

생분해성 지방족 폴리부틸렌 석시네이트 수지를 이용한 자망과 통발용 단일섬유의 방사기술 개발 및 물리적 특성

박성욱* · 배재현 · 임지현 · 차봉진 · 박창두¹ · 양용수 · 안희춘
국립수산과학원 수산공학팀, ¹국립수산과학원 서해수산연구소 어업자원팀

Development and physical properties on the monofilament for gill nets and traps using biodegradable aliphatic polybutylene succinate resin

**Seong-Wook PARK*, Jae-Hyun BAE, Ji-Hyun LIM, Bong-Jin CHA, Chang-Doo PARK¹,
Yong-Su YANG and Heui-Chun AHN**

Fisheries Engineering Team, National Fisheries Research & Development Institute, Busan 619-902, Korea

¹Fisheries Resources Team, West Sea Fisheries Research Institute, NFRDI, Incheon 400-420, Korea

This study was aimed not only to develop the gill net and trap made of biodegradable monofilaments in order to prevent a ghost fishing and to protect marine ecosystem, but also to analyze their spinning process and physical properties. Results showed that the spinning speed of biodegradable polybutylene succinate(PBS) monofilament was estimated to be approximately 100m/min when spinning temperature and cooling water temperature were adjusted at 180°C and 3°C, respectively. The breaking loads of PBS monofilaments were estimated to be 35.3kg/mm² at ϕ 0.2mm, 46.5kg/mm² at ϕ 0.3mm, and 49.7kg/mm² at ϕ 0.4mm in the dry condition, respectively. However, its breaking loads in the wet condition were reduced by 2.4 – 5.5%, compared to those in the dry condition. The knotted strength of PBS monofilament at ϕ 0.2mm was estimated to be 98.6% of PE in the dry condition. The breaking load of PBS monofilament at ϕ 0.3mm was evaluated to be 81.8% of PA, and its softness showed 3 times less than that of PA in the wet condition. The breaking load of PBS monofilament at ϕ 0.4mm was 95.3% of PA, and its softness showed 1.6 times less than that of PA in the wet state. However, the load elastic elongations of two kinds of monofilaments were estimated to be 1% higher than that of PA.

Key words : Biodegradation, Polybutylene succinate, Monofilament, Physical properties

*Corresponding author: swp4283@momaf.go.kr, Tel: 82-51-720-2580, Fax: 82-51-720-2586

서 론

오늘날 수산업에 사용되고 있는 그물 및 로프의 자재는 Polyamide(PA), Polyethylene(PE) 및 Polypropylene(PP) 등 방향족 고분자 합성 물질이 주로 사용되고 있다. 이 물질은 가볍고 질기며 가공성 및 내구성이 우수하여 산업용 소재로부터 일회용 소재에 이르기까지 여러 산업 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 연간 150백만톤 이상씩 소비되고 있다(Okada, 2002). 그러나 이 물질은 연소시 다이옥신 등과 같은 환경호르몬 물질이 배출되며, 매립하여도 장기간 분해되지 않아 토양 오염을 일으키는 것으로 알려져 있다(Ryu and Kim, 1998). 특히, 어업에 사용되는 자망이나 통발은 장시간 바다에 침지시켰다가 양망하는 수동적 어구이기 때문에 자연적 또는 인위적 요인으로 바다에 어구가 유실되어 유령어업을 발생시키며(Tschernij and Larsson, 2003; Ayaz et al., 2006; Brown and Macfadyen, 2007), 또한 수산생물의 산란장 및 서식장에 쌓이거나 인공어초에 걸려 그 기능을 악화시키고 있다. 이는 폐기된 방향족 고분자 합성첨유가 토양이나 해수 중에서 생물체 및 효소작용에 의해 분해되지 않는다는 것이 그 근본원인이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 일환으로 생분해성 고분자 물질의 개발 및 평가에 대한 연구가 국내 · 외에서 진행되고 있다(Kang et al., 1996; Kim et al., 1996; Qiu et al., 2003; Bikiaris et al., 2007). 생분해 고분자 물질은 자연계의 박테리아나 곰팡이와 같은 미생물 작용에 의해 최종적으로 물과 이산화탄소로 분해되며(Okada, 2002), 분해과정에서 생성되는 부산물은 독성을 갖고 있지 않아 의류, 건설, 농업, 의료용 등에서 사용되고 있으나 고가인 점이 단점이다(Lee et al., 2002). 이러한 고분자 물질로는 Polylactic acid(PLA), Polycaprolactone(PCL), Polyhydroxy alkanoate(PHA) 및 Polybutylene succinate(PBS) 등이 있다. PLA 및 PCL은 생분해성이 우수하나 용점이 낮아 고온과 친수성에 약하며, PHA는 용점이 높은 열가소성 수지이지만

가공성이 떨어지고, PBS는 용점이 비교적 높아 가공성이 우수할 뿐 아니라 생분해성이 뛰어난 Polyethylene(PE), Polypropylene(PP)의 대체 수지로 개발되고 있다. 그러나 지금까지 국내 · 외에서 이들 생분해성 고분자 물질을 이용한 수산 자재용 그물실로는 개발되지 않았으며, 근래에 들어 국외에서 유어용 낚시줄로 개발한 바 있으나 상용화는 되지 못하고 있다.

이 연구에서는 어업에서 자망과 통발용으로 사용 빈도가 높은 PA 및 PE 그물감을 생분해로 대체하기 위하여 PBS 수지를 이용하여 monofilament를 연속적으로 방사하기 위한 가공 특성을 최적화 시키는 한편 굵기가 다른 PBS monofilament 3종을 방사하여 각각의 물리적 특성을 분석하고, 기존 자망용 PA와 통발용 PE monofilament의 물리적 특성과 비교하여 그 실용 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료 및 방사

시험에 사용한 시료의 제원은 Table 1과 같다. 시료는 PA, PE 및 PBS 등 3종이며, 2007년 3월에 모두 monofilament로 방사하였다. PA와 PE monofilament는 기존 어업인들이 사용하고 있는 그물감으로 전자는 자망용, 후자는 통발용이다. PA monofilament는 Polyamide resin 75%와 Copolymer 25%를 250°C에서 중합한 후 6:1로 연신하여 방사한 Nylon 6이며, PE monofilament는 Polyethylene resin 95%와 황색 무기안료 5%를 중합하여 5:1로 연신되었다. PBS 수지는 (주)이래화학의 용융 흐름도 지수(melting flower index, MI)의 값이 3.0인 G4560이 사용되었다. PBS monofilament $\phi 0.20\text{mm}$ 는 Polybutylene succinate resin 95%와 녹색 무기안료 5%를 중합하여 통발용으로 방사되었다. PBS monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 및 $\phi 0.40\text{mm}$ 2종은 Polybutylene succinate resin 100%를 사용하여 각각 어류 및 대게 자망용으로 방사되었으며, 방사온도는 180°C였다. PBS는

Table 1. Specification of three kinds of materials used in this experiment

Material	Type	Diameter(mm)	Drawing ratio(%)	Colour
PA	monofilament	0.29±0.01	6.0	white
PA	monofilament	0.41±0.01	6.0	white
PE	monofilament	0.22±0.01	5.0	yellow
PBS	monofilament	0.20±0.04	5.5	green
PBS	monofilament	0.30±0.05	6.2	white
PBS	monofilament	0.40±0.08	6.2	white

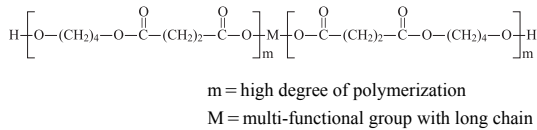


Fig. 1. The molecular structure of PBS polymer.

dicarboxylic acid류로서 succinic acid와 1,4-butanediol을 일정 비율 혼합하여 에스테르화반응과 축중합반응을 거쳐 얻어진 중합물이며, 화학 구조는 Fig. 1과 같다.

실험장치

그물실의 강도, 신장률 및 탄성 신장도 실험은 정속 인장식 장력계(Instron 4204, USA)를 사용하였다. 유연도 측정 장치는 직물의 강연도 시험방법(KSK 0538, 1996)에 준하여 Fig. 2와 같이 제작하였다. 레일의 이동 속도는 0-10mm/sec, 측정값은 0.1sec마다 1/1,000g까지 측정하였다.

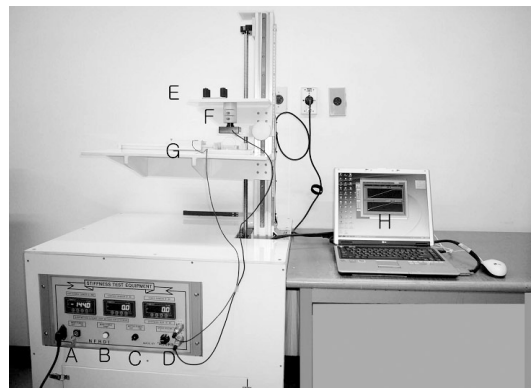


Fig. 2. Apparatus used softness test of fibers.
 A: main power, B: main power lamp, C: motor power,
 D: speed controller, E: fixed plate, F: load sensor,
 G: movable plate, H: computer.

실험 및 분석방법

건시 및 습시 상태에서 그물실의 직선 강도 및 신장률은 KSK 0409(2006), 매듭강도 및 신장률은 KSK 0412(2005) 시험법을 이용하였다. 시험시의 실내온도는 20±2℃, 상대습도는 65±2%였으며, 습시상태의 시험은 시료를 실온에서 24시간 동안 증류수에 침지한 후 측정하였다.

시료의 인장시험은 클램프 간격 400mm, 인장속도 400mm/min로 하였다. 그물실의 직선과 매듭강도는 상, 하 클램프 부근과 매듭이 없는 곳에서 절단된 불량 시료 자료는 기각하였으며, 그물실의 중앙과 매듭에서 절단되는 시료만 20회씩 측정하여 평균하였다.

탄성 신장도는 초기의 시료 길이(L₀)를 측정 한 후 신장률 5-15%에서 0.5%씩 증가시키면서 시험한 후 시료 길이(L₁)를 측정하여 L₀와 L₁의 길이가 서로 상이하기 시작할 때의 강도와 신장률을 시료마다 20회씩 측정하여 평균하였다.

유연도 시험은 지름 4cm의 원통에 시료를 20회 감아서 테이프 양 끝단을 고정시킨 다음 원통에서 벗긴 후 Fig. 2의 유연도계로 측정하였다. 시험은 시료마다 건, 습시에서 각각 20개씩 측정하여 평균하였으며, 압축 속도는 2mm/sec였다.

용융도 시험은 승온 속도 10℃/min로 하여 온도 40-300℃에서 열특성 분석기(Dupontm Q-1000, USA)를 이용하여 측정하였다.

결 과

생분해성 PBS monofilament 1차 그물실은 MI 값이 0.47인 PBS 수지를 이용하여 220℃ 전후에

서 용융 방사되었으며, 토출 즉시 6-8°C의 냉각수에 단시간 침적시키면서 5:1로 연신되었고, 이때의 시료의 강도 및 신장률은 각각 PA의 50%, 120%로써 자망용 그물실로 사용하기에는 미흡하였다. 이를 보완하기 위해 많은 시행착오 끝에 MI 값을 0.47에서 3.0이 되도록 PBS 수지를 새로 중합한 후 방사온도와 냉각수 온도를 각각 180°C, 3°C로 조절하고, 연신비를 6.2:1로 방사하였다. 방사시의 권취 가닥수는 처음 12가닥에서 24가닥으로 작업성능을 향상시켰으며, 이 때의 권취속도는 100m/min였다.

PA, PE 및 PBS monofilament의 건시 중량, 건·습시의 직선 강도 및 신장률은 Table 1에, monofilament를 overhead knot로 매듭하였을 때의 건·습시의 매듭강도 및 신장률은 Table 2에 나타내었다.

Table 1에서 PBS monofilament ϕ 0.20mm를 기준으로 단면적이 각각 2.3배, 4배로 커질 때의 건시 직선강도는 각각 32.0%, 40.8% 강해졌으며, ϕ 0.30에서 0.40mm로 굵어질 때의 직선강도는 6.7% 강해졌다. 그러나 PA monofilament ϕ 0.41mm의 건시 직선강도는 ϕ 0.29mm에 비해 8.8% 약해졌다. PBS, PE 및 PA의 습시 직선강도는 건시보다 각각 2.4-5.4%, 5.2%, 12.8-13.0% 감소하였다. PBS의 건시 신장률은 ϕ 0.20mm를 기준으로 ϕ 0.30, 0.40mm로 커질 때, 각각 26.6%, 48.6% 감소하였으며, ϕ 0.30에서

0.40mm로 굵어질 때의 신장률은 30.0% 감소하였다. 그러나 PA monofilament ϕ 0.41mm의 건시 신장률은 ϕ 0.29mm에 비해 29.7% 증가하였다. 굵기가 유사한 PBS의 건시 신장률은 PE보다 1.4배 좋았으며, PA와 비교할 때는 0.30mm인 경우에는 좋았으나 0.40mm인 경우에는 나빴다. 습시 신장률은 PBS 및 PE인 경우 건시보다 각각 4.8-6.8%, 2.6% 감소하였으나, PA는 건시보다 13.5-28.6% 증가하였다. 건시에 대한 습시의 강도 및 신장률의 감소율은 PBS 및 PE 보다 PA에서 높게 나타났다.

Table 2에서 PBS의 건시 매듭강도는 ϕ 0.20mm를 기준으로 ϕ 0.30, 0.40mm로 커질 때, 각각 19.0%, 8.6% 강해졌으며, ϕ 0.30에서 0.40mm로 굵어질 때의 매듭강도는 8.7% 약해졌다. 또한 PA에서도 ϕ 0.29에서 0.42mm로 굵어질 때의 건시 매듭강도는 7.7% 약해졌다. PBS의 건시 매듭신장률은 ϕ 0.20mm를 기준으로 ϕ 0.30, 0.40mm로 커질 때, 각각 59.8%, 61.4% 감소하였으며, ϕ 0.30에서 0.40mm로 굵어질 때의 신장률은 4.0% 감소하였다. 그러나 PA monofilament ϕ 0.41mm의 건시 매듭신장률은 ϕ 0.29mm에 비해 33.4% 증가하였다. 굵기가 유사한 PBS의 건시 매듭신장률은 PE보다 3.6배 좋았으나 PA 보다는 모두 나빴다. PBS, PE 및 PA의 습시 매듭강도는 건시보다 각각 1.5-2.7%, 6.4%, 4.6-5.8% 감소하였다. 습시 신장률은 PBS 및 PE의 경우 건시와 유사하

Table 1. Line strength and elongation of three kinds of monofilaments in the dry and wet condition

Material	Weight		Breaking strength				Elongation			
	g/m	S.D.	Dry		Wet		Dry		Wet	
			kg/mm ²	S.D.	kg/mm ²	S.D.	%	S.D.	%	S.D.
PA monofilament										
ϕ 0.29 mm	0.076	0.003	63.69	1.19	55.54	2.42	30.39	1.85	39.08	2.84
ϕ 0.41 mm	0.150	0.004	58.08	1.76	50.54	2.73	39.41	3.03	44.72	3.40
PA monofilament										
ϕ 0.22 mm	0.038	0.004	41.97	0.78	39.78	0.57	37.38	2.90	36.29	2.60
PA monofilament										
ϕ 0.20 mm	0.041	0.005	35.26	1.87	33.34	1.22	52.60	4.16	50.04	3.96
ϕ 0.30 mm	0.095	0.005	46.54	1.80	45.42	2.31	38.63	5.42	36.02	8.16
ϕ 0.40 mm	0.159	0.006	49.66	0.69	48.16	0.77	27.03	1.66	25.47	0.77

Table 2. Knot strength and elongation of three kinds of monofilaments in the dry and wet condition

Material	Breaking strength				Elongation			
	Dry		Wet		Dry		Wet	
	kg/mm ²	S.D.	kg/mm ²	S.D.	%	S.D.	%	S.D.
PA monofilament								
ϕ 0.29 mm	54.98	5.18	50.31	2.87	22.32	4.49	30.14	3.53
ϕ 0.41 mm	50.76	5.45	48.41	2.88	29.77	6.92	39.76	4.77
PA monofilament								
ϕ 0.22 mm	34.83	1.89	32.61	1.79	13.60	1.51	13.07	1.78
PA monofilament								
ϕ 0.20 mm	34.33	1.65	32.79	1.44	48.49	6.05	48.69	5.49
ϕ 0.30 mm	40.84	2.10	39.76	1.67	19.49	1.21	19.50	0.76
ϕ 0.40 mm	37.29	1.04	36.76	2.10	18.72	0.31	18.95	0.44

였으나, PA는 33.6 – 35.9% 증가하였다. 어류 자망용으로 방사된 생분해성 PBS monofilament ϕ 0.30mm와 기존 PA monofilament ϕ 0.29mm의 물리적 특성을 비교해 보면, PBS의 매듭강도와 신장률은 PA보다 건사에서 각각 25.7%, 12.7%, 습사에서 각각 21%, 35.3% 낮은 수준으로 나타났다. 갑각류 자망용 PBS monofilament ϕ 0.40mm와 기존 PA monofilament ϕ 0.41mm의 물리적 특성을 비교해 보면, PBS의 매듭강도와 신장률은 PA보다 건사에서 각각 26.5%, 37.1%, 습사에서 각각 24.1%, 52.3% 낮은 수준으로 나타났다. 통발용으로 방사된 생분해성 PBS monofilament ϕ 0.20mm와 기존 PE monofilament ϕ 0.22mm의 물리적 특성을 비교해 보면, 건사에서 PBS의 매듭강도는 PE보다 1.4% 적게 나타났으나, 습에서의 PBS 매듭강도 및 신장률은 PE보다 각각 0.6%, 272.5% 높게 나타났다.

Table 1과 2에서 PBS monofilament ϕ 0.20mm, ϕ 0.30mm 및 ϕ 0.40mm의 건시 매듭강도는 직선강도 보다 각각 2.6%, 12.2%, 24.9%, 습시에서는 각각 1.6%, 12.5%, 23.7% 감소하는 것으로 나타나 굵기가 커질수록 감소율이 증가하는 것으로 나타나 굵기가 커질수록 감소율이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 건시 매듭 신장률은 직선 신장률 보다 각각 7.8%, 49.5%, 30.7%, 습시에서는 각각 2.7%, 46.1%, 25.6% 감소하는 것으로 나타났으며, 굵기와 감소율과의 상관관계는 나타

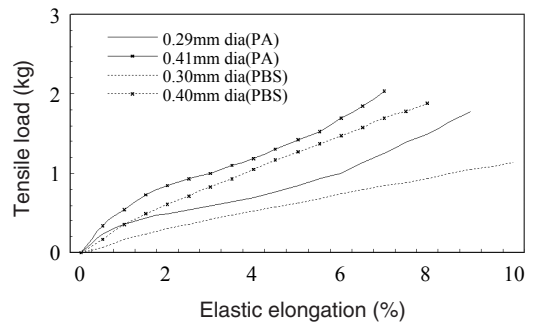


Fig. 3. Load-elastic elongation curve of specimens in the dry condition.

나지 않았다. PE 및 PA의 매듭강도 및 신장률도 PBS와 동일하게 직선강도 보다 감소하는 경향을 보였으며, 굵기와 감소율과의 상관관계는 나타나지 않았다.

기존 자망용으로 사용되고 있는 PA monofilament 2종과 이를 대체하기 위해 방사된 생분해성 PBS monofilament 2종의 탄성 신장도 곡선 및 유연도 곡선을 각각 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 PA monofilament ϕ 0.29mm 및 ϕ 0.41mm의 탄성 신장도는 각각 9%, 7%였으며, 이 때의 하중은 각각 1.8kg, 2.0kg였다. PBS monofilament ϕ 0.30mm 및 ϕ 0.40mm의 탄성 신장도는 각각 10%(1.1kg), 8%(1.9kg)로써 PA monofilament ϕ 0.29mm 및 ϕ 0.41mm 보다 모두 1%씩 큰 경향을 보인 반면, 하중은 각각 0.7kg, 0.1kg 작은 경향을 보였다.

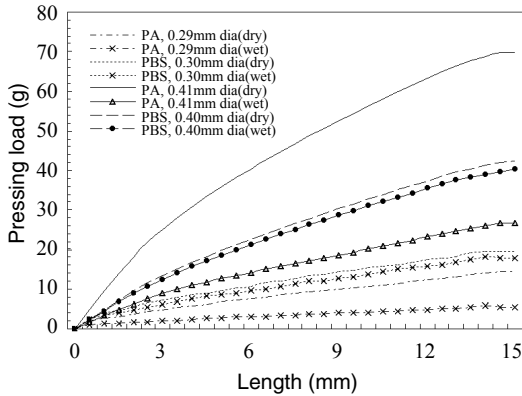


Fig. 4. Softness curve of specimens in the dry and wet condition.

Fig. 4에서 지름 40mm인 시료를 15mm 압축시키는데 걸리는 힘은 압축되는 길이와 비례하여 증가하여 압축된 길이 14.0 - 14.5mm에서 최대치를 보인 후 거의 일정하거나 약간 감소하였다. 이러한 경향은 PBS와 PA가 건·습시에 모두 동일하게 나타났다. 시료의 지름 15mm일 때의 압축 힘을 보면, PBS monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 는 건시 19.4g, 습시 17.8g, PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 는 건시 42.5g, 습시 40.3g으로 건·습시의 유연도 차이가 적었다. PA monofilament $\phi 0.29\text{mm}$ 는 건시 14.2g, 습시 5.6g, PA monofilament $\phi 0.41\text{mm}$ 는 건시 69.6g, 습시 26.5g으로 건·습시의 유연도 차이가 크게 나타났다. 유연도는 자망에서 어획 메카니즘을 결정하는 요인 가운데 하나이므로 그물실의 굵기가 같을 경우, PBS 및 PA의 유연도를 비교하기 위해, 우선 PA monofilament $\phi 0.29\text{mm}$ 및 $\phi 0.41\text{mm}$ 를 각각 $\phi 0.30\text{mm}$ 및 $\phi 0.40\text{mm}$ 되게 단위 면적으로 환산하였을 때의 압축 힘은 전자의 경우 건시 15.2g, 습시 6.0g였으며, 후자는 건시 66.2g, 습시 25.2g으로 계산할 수 있다. 이를 토대로 습시상태에서 PBS monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 및 $\phi 0.40\text{mm}$ 의 유연도는 PA에 비해 각각 3배, 1.6배 정도 적은 것으로 나타났다.

Fig. 5는 PA, PE 및 PBS의 monofilament의 용융도 곡선을 나타낸 것으로, PBS의 용점은 115

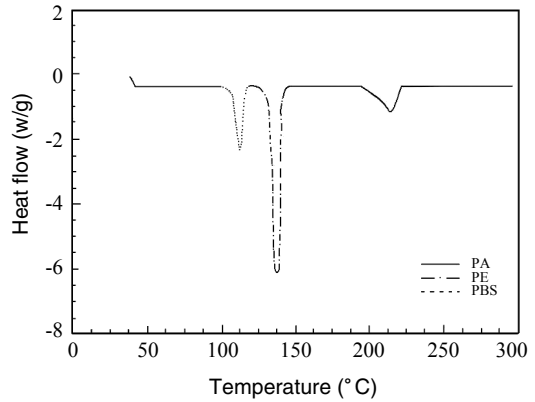


Fig. 5. DSC curve of PA, PE and PBS monofilaments.

°C 전후로써 PE(138°C) 및 PA(212°C)보다 낮게 나타났다.

고찰

자망과 통발은 수중에 부설된 어구를 감시하지 않아도 되고, 적은 인력으로 조업이 가능할 뿐만 아니라 어군이 그다지 밀집되지 않은 경우에도 효과적인 에너지 절약형 어구로 알려져 있다. 그러나 자망과 통발에 요구되는 그물실의 물리적 특성은 서로 다르다. 자망은 수중에서 그물코에 대상 생물이 꽂히도록 한 후 양망기의 마찰력으로 인양한 후 대상 생물을 떼어내면 그물코는 원상태로 회복되는 어구이다. 따라서 자망용 그물실은 유연성과 탄성 신장도가 매우 좋아야 할 뿐만 아니라 강도가 비교적 큰 그물실이 요구되기 때문에 유연도와 강도가 우수하다고 알려진 PA가 주로 사용되고 있다. 이에 비해 통발은 해저 바닥에 부설하여 미끼로 대상생물을 통발 내부로 유인하여 잡는 어구로 대상생물의 입망을 방해받지 않도록 그물감에 움살이 생기지 않도록 견고하게 제작되어야 한다. 따라서 통발용 그물실은 자망용 그물실이 요구하는 유연성보다 내마찰성 더 요구되고 있어 강도가 크면서 가격이 비교적 저렴한 PE가 주로 사용되고 있다. 자망용 그물실의 재질은 1970년대를 기점으로 거의 대부분 면사에서 PA multifilament로 대체

되었으며, 1980년대 들어 와서 PA monofilament 가 혼용되고 있다. 대구, 조기, 돛 등 어류를 대상으로 하는 자망용 그물실은 PA multifilament 210Td/24F×2 또는 PA monofilament ϕ 0.29mm (660Td, 경심 3호)가 주로 사용되고, 대게용 자망 그물실은 PA monofilament ϕ 0.40mm(1,320Td, 경심 6호)가 사용되고 있다(NFRDI, 2002). 통발용 그물실은 PE monofilament ϕ 0.20mm(330Td, 경심 1.5호)를 9-12가닥 연사하여 사용되고 있다. PA와 PE 같은 방향족 고분자 합성섬유는 유체 저항과 수중 중량을 감소시킬 수 있도록 가늘게 방사할 수 있어 어구의 대형화와 조업의 기계화에 기여한 바 크며, 난분해성으로 장기간 사용할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 자망, 통발 어구는 어선과 함께 운용되는 선망이나 예망어구보다 유실될 확률이 높다고 알려져 있다. 따라서 이 연구에서는 일정기간 경과되면 수중의 미생물에 의해 분해되는 자망, 통발용 그물감을 개발하기 위해 생분해성 수지로 알려진 PBS로 자망용 2종, 통발용 1종의 그물실을 방사하였다.

PA와 같은 방향족 고분자 합성섬유의 방사 기술은 1980년대 이후 급속히 발전하여 현재 정착화 단계라고 볼 수 있다. 따라서 PA 및 PE monofilament 실은 기존의 방법대로 250°C에서 방사되었으며, 토출 즉시 10°C내외의 냉각수에 침적시켜 고체화시킨 후 연신과정을 통해 권취되었다. 이 때의 PA 및 PE의 연신비는 각각 6:1, 5:1이었으며, PA 및 PE의 권취속도는 각각 120m/min, 110m/min였다. 그러나 PBS는 근래에 들어 합성되고 있는 지방족 고분자 합성수지로써, 이에 대한 방사기술은 확립되어 있지 않으며, 이 연구에서 처음 시도되고 있다. 1차 시료는 MI 값이 0.47인 PBS 수지를 이용하여 220°C 전후에서 방사되었으며, 토출 즉시 6-8°C의 냉각수에 침적시켜 고체화 시킨 후 5:1로 연신하여 방사되었다. 이 때의 시료의 강도 및 신장률은 각각 PA의 50%, 120%로써 자망·통발용 그물실로 사용하기에는 미흡하다고 사료되었다. 고분

자 섬유는 MI 값이 클수록 유동성이 증가하기 때문에 방사온도를 낮출 수 있으며, 동일한 MI 값을 갖는 수지에서는 방사온도가 증가할수록 강도가 증가하고 신장률은 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 연구에서는 1차 시료의 강도를 보완하기 위해 방사온도의 상승보다는 MI 값을 개선하여 방사하는 것이 타당하다고 사료되었다. 방사온도의 상승은 방사 비용의 증대를 유발할 수 있으나, 수지의 MI 값의 상승은 방사온도를 낮추어 경제적으로 방사할 수 있는 장점을 갖고 있다. 이에 따라 이 연구에서는 MI 값을 0.47에서 3.0이 되도록 PBS 수지를 새로 중합하여 방사온도와 냉각수 온도를 하향 조절하는 대신 연신비를 상승시키는 방안을 채택하였다. 방사온도는 1차 보다 40°C 낮은 180°C로 방사한 후 토출 즉시 3°C내외의 냉각수에 침적시켜 고체화 시킨 후 연신하였다. PBS monofilament ϕ 0.30mm 및 ϕ 0.40mm의 연신비는 6.7:1까지 가능하였으나 지속적 생산을 위해 6.2:1로 연신하였으며, 이때의 권취속도는 100m/min였다. 일반적으로 고분자의 방사온도는 수지의 종류에 따라 다르나 주로 용융점 보다 30-50°C 높은 온도에서 방사되지만 PP인 경우에는 용융점보다 50-100°C 높은 온도에서 방사되고 있다. 방사온도의 상승은 일차적으로 Polymer 용융물의 균질성이 확보되며, 부가적으로 유동성을 상승시킨다. 방사속도는 생산성을 향상시키지만 작업의 안정성 확보를 위해서는 섬유에 따른 방사온도, 균일한 토출과 냉각, 냉각시 체류시간, 마찰의 최소화, 권취기술 등이 수반되어야 한다. 따라서 이러한 제반 요건을 고려할 때, PBS monofilament의 물리적 특성과 방사속도는 향후 방사기술의 개선에 의해 좌우될 것으로 사료된다.

PBS의 용융점에 대해서는 Jin et al.(2000) 115.9°C, Kim et al.(2001) 115.8°C, Cao et al.(2002) 114.4°C, Qiu et al.(2003) 118°C, Nikolic et al.(2003) 115°C, Lim et al.(2005) 120°C, Chrissafis et al.(2005) 112.°C라고 보고한 바 있

다. 이 연구에서도 PBS의 용융점은 상기의 여러 연구 결과와 거의 같은 115°C로 나타났다.

이 연구에서 개발 방사된 PBS monofilament의 직선강도, 매듭강도, 신장률 및 유연도는 건시보다 습사에서 다소 감소하나 그 차이가 적은 것으로 나타났다. 그 원인은 PBS의 수분 흡수율이 작기 때문이라고 사료된다. PBS의 수분 흡수율에 대해서는 Kim et al.(2000)이 1% 미만이라고 보고한 바 있다. 이에 비해 PA의 습시 직선강도는 건시보다 12.8-13.0% 감소하여 그 폭이 PBS보다 컸으며, 신장률은 건시보다 습사에서 13.5-28.6% 증가하는 것으로 나타났다. PA의 이러한 물리적 특성은 Ko et al.(1970)의 결과와도 일치하였다.

지금까지 보고된 PA monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 및 $\phi 0.40\text{mm}$ 의 건시강도를 보면, Kim and Ko(1985)는 각각 55.2kg/mm², 53.5kg/mm², Prado(1990)는 각각 66.5kg/mm², 61.3kg/mm²였으며, Thomas and Hridayanathan(2006)는 전자를 45.2kg/mm²라고 하였으며, 이 연구에서는 각각 63.7kg/mm², 58.1kg/mm²였다. Ko et al.(1970)은 4개 회사의 PA multifilament 210Td/24F 건시강도를 분석한 결과 평균 7.5g/Td이라 보고하였으며, (주)효성에서는 건시강도가 7.0g/Td인 PA multifilament 210Td/24F를 방사하여 시판하고 있다. 이것을 210Td/24F×2 및 210Td/24F×3의 절대 강도로 환산하면 각각 2.9-3.2kg, 4.4-4.7kg이 된다. 또한 Park et al.(2007)은 PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 그물실을 망목 240mm 편망하여 대계를 대상으로 기존의 PA자망과 비교 시험한 결과 어획성능의 유의차가 없었으며, Kint et al.(2003)은 PBS의 비중이 PA 1.14 보다 약간 높은 1.26이라고 보고한 바 있다.

이 연구에서 어류 자망용으로 방사된 생분해성 PBS monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 의 건시 직선강도 46.5kg/mm²(3.3kg)으로 Kim and Ko(1985) 및 Prado(1990)가 보고한 monofilament 강도 보다 적었으나 Ko et al(1970)과 효성산업의 multifilament

210Td/24F×2 및 Thomas and Hridayanathan(2006)가 보고한 monofilament 강도 보다 크게 나타났다. 또한 이 그물실의 탄성 신장도 10%로 PA 9% 보다 1% 더 좋았으나. 습시의 유연도는 PA 보다 3배정도 적었다. 대계 자망용으로 방사된 생분해성 PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 의 건시 직선강도는 49.7kg/mm²(6.2kg)으로 상기 연구 결과의 monofilament 강도보다 적었으나 multifilament 210Td/24F×3의 강도보다 크게 나타났다. PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 의 탄성 신장도는 8.0%로 PA 7%보다 1% 더 좋았으며, 습시의 유연도는 PA 보다 1.6배정도 적었다. 따라서 이 연구에서 자망용으로 방사된 PBS monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 및 $\phi 0.40\text{mm}$ 의 유연도를 개선한다면 실용 가능성이 높을 것으로 사료되며, 이에 대해서는 지속적으로 유연제를 개발하면서 물리적 특성을 개선해 나가야 할 것으로 사료된다.

그리고, 그물 통발용으로 방사된 생분해성 PBS monofilament $\phi 0.20\text{mm}$ 의 물리적 특성을 보면, 건·습시의 직선강도는 각각 PE의 84.0%(35.26kg/mm²), 83.8%(33.34kg/mm²), 건·습시의 매듭강도는 각각 PE의 98.6%(34.33kg/mm²), 100.6%(32.79kg/mm²)로 양자의 강도 차이가 미미하였다. 따라서 PBS는 PE 통발용 대체 그물실로 사용할 수 있을 것으로 사료된다. PBS를 자망, 통발용으로 사용하기 위해서는 무엇보다도 가격이 문제이다. PBS 수지는 PA 및 PE 보다 각각 1.4배, 4.2배 고가이며, 생산성도 PA 및 PE 보다 각각 16.7%, 9.1% 느린 결점을 갖고 있다. 이를 보완하기 위해서는 지속적으로 PBS 가공 공정 기법에 대한 연구개발도 이루어져야 하겠다.

결 론

유령어업을 최소화하고 해양생태계를 보호하기 위하여 미생물에 의해 분해되는 자망과 통발용 그물실을 방사하여 물리적 특성을 분석하였다. 이 연구에서의 방사온도와 냉각수 온도는 각각 180°C, 3°C로 하였고, 생분해성 PBS monofila

ment의 권취속도는 약 100m/min였다. PBS monofilament의 굵기를 $\phi 0.20, 0.30, 0.40\text{mm}$ 하였을 때의 건시 직선강도는 각각 35.3, 46.5, 49.7kg/mm²였고, 습시 직선강도는 건시에 비해 2.4 – 5.5% 감소하였다. PBS monofilament $\phi 0.20\text{mm}$ 의 건시 매듭강도는 PE의 98.6%였다. PBS monofilament $\phi 0.30\text{mm}$ 의 습시 직선강도는 PA의 81.8%였으며, 습시의 유연도는 PA 보다 3배정도 떨어졌다. PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 의 습시 직선강도는 PA의 95.3%였으며, 습시의 유연도는 PA 보다 1.6배정도 떨어졌다. 그러나 이들 2종류 그물실의 탄성회복도는 PA보다 모두 1% 더 높게 나타났다.

사 사

이 연구는 국립수산과학원(생분해성 수산자재의 응용 기술 개발, RP-2007-FE-007)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Ayaz, A., D. Acarli, U. Altinagac, U. Ozekinci, A. Kara and A. Ozen, 2006. Ghost fishing by monofilament and multifilament gillnets in izmir bay, Turkey. Fisheries Research, 79, 267 – 271.
- Bikiaris, D.M., G.Z. Papargiou, D.S. Achilias, E. Pavliodou and A. Stergiou, 2007. Miscibility and enzymatic degradation studies of poly(ϵ -caprolactone)/poly(propylene succinate)blends. European Polymer Journal, article in press, 1 – 13.
- Brown, J. and G. Macfadyen, 2007. Ghost fishing in European waters : impacts and management responses. Marine Policy, 31, 488 – 504.
- Cao, A., T. Okamura, K. Nakayama, Y. Inoue and T. Masuda, 2002. Studies on syntheses and physical properties of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s and poly(butylene succinateco-diethylene glycol succinate)s. Polymer Degradation and Stability, 78, 107 – 117.
- Chrissafis K., K.M. Paraskevopoulos and D. N. Bikiaris, 2005. Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): comparative study. Thermochimica acta, 435, 142 – 150.
- Jin, H.J., B.Y. Lee, M.N. Kim and J.S. Yoon, 2000. Properties and biodegradation of poly(ethylene adipate) and poly((butylene succinate) containing styrene glycol units. European Polymer Journal, 36, 2693 – 2698.
- Kang, H.J., T.W. Park, Y.J. Kim and Y.,R. Lee, 1996. Biodegradable aliphatic polyester(I), synthesis and physical ptoperties of copolyesterethylene. Korean Polymer, 22(4), 682 – 690.
- Kim, D.A. and K.S. Ko, 1985. Fishing gear. Kyo-mun Ltd, Korea, pp. 77.
- Kim. M.N., K.H. Kim, H.J. Jin, J.K. Park and J.S. Yoon, 2001. Biodegradability of ethyl and *n*-octyl branched poly((ethylene adipate) and poly(butylene succinate). European Polymer Journal, 37, 1843 – 1847.
- Kim, S.H., I. J. Chin, J.S. Yoon, K.H. Lee, M.N. Kim and J.S. Jung, 1998. Biodegradation blends of PCL and starch graft derivatives. Polymer(Korean), 22(2), 335 – 343.
- Kim, S.M., S.S. Im and Y.U. Choi, 1996. Preparation and properties of biodegradation starch graft copolymer. Polymer(Korean), 20(6), 949 – 959.
- Kim. Y.J., S.I. Lee and B.Y. Shin, 2000. Mechanical properties, biodegradable and weatherability of poly(butylene succinate)/calcium carbonate composite. Applied chemistry, 4(1), 77 – 80.
- Kint, Darwin P.R., A. Alla, E. Deldret, Josefina L. Campos and M. G. Sebastian, 2003. Synthesis, characterization, and porperties of poly(ethylene terephthalate)/poly(1,4 – butylene succinate) block copolymers. Polymer, 44, 1321 – 1330.
- Ko, K.S., B.T. Kim and K.H. Kang, 1970. Strength tests of imported nylon 6 and its variation after dying. J. Kor. Soc. Fish. Tech., 6, 14 – 22.
- Lee, W.K., J.H. Ryou and C.S. Ha, 2002. Degradation mechanism of biodegradable polymers. polym. Sci. Tech., 13(1), 65 – 74.

- Lim, M.J., J.H. Sim, J.M. Choi and Y.S. Kim, 2005. A study on development of eco-friendly wrap using biodegradable resin. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 16(6), 800 – 808.
- Nikolic, M. S., D. Poleti and J. Djonlagic, 2003. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s. *European Polymer Journal*, 39, 2183 – 2192.
- National Fisheries Research & Development Institute (NFRDI), 2002. Fishing gear of Korea. pp.446 – 568.
- Okada, M., 2002. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 87 – 133.
- Park, S.W., C.D. Park, J.H. Bae and J.H. Lim, 2007. Catching efficiency and development of the biodegradable monofilament gill net for snow crab, *Chionoecetes opilio*. *J. Kor. Soc. Fish. Tech.*, 43(1), 28 – 43.
- Prado, J., 1990. Fisherman's workbook. Fishing news books, Oxford, pp. 13.
- Qiu, Z., M. Komura, T. Ikehara and T. Nishi, 2003. Miscibility and crystallization behavior of biodegradation blends of two aliphatic polysters. poly(butylene succinate) and poly(ϵ caprolactone). *Polymer*, 44, 7749 – 7756.
- Ryu, K.E. and Y.B. Kim, 1998. Biodegradation of polymers. *Polym. Sci. Tech.*, 9(6), 464 – 472.
- Thomas, S.N. and C. Hridayanathan, 2006. The effect of natural sunlight on the strength of polyamide 6 multifilament and monofilament fishing net materials. *Fisheries Research*, 81, 326 – 330.
- Tschernij, V. and P.O. Larsson, 2003. Ghost fishing by lost gill nets in the baltic sea. *Fisheries Research*, 64, 151 – 162.

2007년 9월 3일 접수

2007년 11월 1일 수리