형상변화와 발수코팅 횟수에 따른 오일스네어의 안정성 및 성능 분석

Stability and Performance Analysis of Oil Snares Based on Shape Changes and Number of Water Repellent Coatings

유주영* · 최상선** · 진영민*** · 김광대**** · 이민석***** · 이순홍*****

You, Joo-Young*, Choi, Sang-Seun**, Jin, Young-Min***, Kim, Kwang-Dae****, Lee, Minseok*****, and Lee, Soon-Hong*****

Abstract

Marine pollution is a critical environmental issue that involves high recovery costs when there are oil spills into the sea. As a response, the Korean Coast Guard has added oil snares as a new category of oil adsorbents. In this study, we introduce a hydrophobic polypropylene-based novel semi-circle oil snare with a water repellent coating and studied the applicability of the developed oil snare using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Moreover, the effects of pH and UV were investigated by changing the contact angle of the prepared materials. The water repellent coating was evenly distributed on the surface of the oil snare with a smaller decrease in contact angle under basic conditions compared to that of the non-water repellent treated oil snare. Lastly, our semi-circle oil snare showed nearly 2 times more oil adsorption compared to that of the non-water repellent treated oil snare.

Key words : Oil-snare, Oil Adsorption, Water Repellent Coating, Contact Angle, Oil Spill

요 지

기름유출로 인한 해양오염이 발생하면 확산속도가 빠르고 해양생태계 및 연안환경에 지속적으로 큰 피해를 일으키므로 효과적인 기름유출방제를 위하여 많은 예산이 소모되고 있다. 기름유출방제를 위하여 다양한 화학적/물리적 유흡착 방법이 사용되고 있으며, 해양경찰청은 새로운 유흡착제로 오일스네어를 새 품목으로 추가하였다. 본 연구에서는 발수코팅이 된 소수성 폴리프로필렌계 반원형 오일스네어를 제조하였으며, SEM, EDS, XPS 등 기기분석에 의해 발수코팅층 도입을 확인하였다. pH 변화 및 UV 조사를 통한 접촉각의 변화에 따른 발수코팅층의 안정성이 확보 된 오일스네어 시료는 기존 오일스네어 제품과 흡수량과 흡유량을 비교평가 하였다. 개발된 오일스네어는 SEM, EDS 분석 결과 발수코팅이 표면층에 균일하게 형성된 것으로 판단되었다. 접촉각 변화를 비교평가한 결과는 발수코팅이 되지 않은 오일스네어는 알칼리 조건에서 120 분간 침잠시킨 후의 접촉각은 104°로 큰 폭으로 감소되었으나 발수코팅이 된 오일스네어는 140° 이상으로 접촉각의 하락폭이 적고 안정적이었다. 발수코팅이 된 오일스네어의 흡유량은 11.04 g/g으로 발수코팅이 안된 오일스네어의 흡유량의 2 배 이상이었다.

핵심용어 : 오일스네어, 흡유량, 발수코팅, 접촉각, 기름 유출

*정회원, 안양대학교 환경공학과 연구원(E-mail: yjyh23@naver.com)

Member, Researcher, Department of Environmental Engineering, Anyang University

**안양대학교 환경공학과 연구교수(E-mail: cookie0087@naver.com)

Research professor, Department of Environmental Engineering, Anyang University

***정회원, 안양대학교 환경공학과 연구원(E-mail: kero0mini@kctc.re.kr)

Member, Researcher, Department of Environmental Engineering, Anyang University

****신우산업(주), R&D Center 연구소장(E-mail: kkd0106@gmail.com)

Researcher Director, R&D Center Shinwoo Industry Co., Ltd.

*****신우산업(주), R&D Center 선임연구원(E-mail: alstjr11010@gmail.com)

Senior researcher, R&D Center Shinwoo Industry Co., Ltd.

*****교신저자, 정회원, 안양대학교 환경공학과 교수(Tel: +82-31-467-0965, Fax: +82-31-467-0904, E-mail: leesh@anyang.ac.kr)

Corresponding Author, Member, Professor, Department of Environmental Engineering, Anyang University

1. 서 론

우리나라는 미처리 폐수에 의한 수질오염, 미세먼지 및 휘발성 유기물질에 의한 대기오염, 미처리 무단 폐기물에 의한 오염과 같은 3대 환경오염 문제에 직면하게 되어 정부는 해마다 많은 예산을 지원하여 해결에 노력하고 있다. 그러나 상기의 3대 환경오염보다 예측불가능하고 돌발적 사고에 의해 발생하는 기름유출에 의한 해양오염은 더욱 해결이 어려운 난제이다. 기름유출에 의한 해양오염은 안전항해규칙 미준수와 인위적 요소로 발생이 되는 선박의 충돌 또는 기상 악화에 따른 좌초 등으로 발생된다. Fan et al. (2018)과 Xu et al. (2018) 에 따르면 가정 혹은 공업단지에서의 단순 기름유출에 비해 대량으로 기름유출이 발생되며 확산속도가 빨라 광범위한 해양오염이 발생하므로 초기방제가 중요하다고 하였다. 특히 원유를 전량 수입하여 사용하는 우리나라는 빈번히 발생하는 원유수송 선박의 기름 유출 사고는 피할 수 없는 문제이며, 기름유출 방제를 위하여 많은 예산을 소모하고 있다.

현재 우리나라 해양 유출기름 방제법에 따르면 해양경찰청에서 승인한 자재에 한해서 방제작업이 가능하도록 관리·감독하고 있으며, Duong and Burford (2005)은 방제 방법을 화학적, 생물학적, 물리적 처리방법으로 구분할 수 있다고 하였다. Doshi et al. (2018)은 화학적 처리방법의 경우 유처리제를 이용하여 기름을 작은 입자로 분해하는 것이 주된 메커니즘이라고 판단했다. 하지만 유처리제에 의해서 분해된 기름 미립자들로 인하여 유처리제 살포 지역의 순간 독성이 높아지는 단점으로 인해 사용을 지양하고 있다. Lee et al. (2011)에 따르면 생물학적 처리방법은 기름을 분해하는 미생물 및 효소를 살포하여 기름을 분해하는 메커니즘을 가지고 있다고 하였으며, 상기의 화학적 유처리제 보다는 독성의 우려는 적지만 기름의 분해속도가 7~14일 정도로 길고 기상 및 해양상황에 따라 처리성능의 변화가 큰 단점이 있다. Shin et al. (2010) 및 El-Din et al. (2018)에 따르면 가장 널리 쓰이는 물리적 처리 방법은 방제자재로 오일펜스와 유흡착재를 이용되고 있다고 하였다. 기름 오염 지역에 오일펜스를 전장하여 기름 확산을 방지하고, 유흡착재를 이용한 기름 흡착을 통해 해상에 떠있는 기름을 제거하는 방법이다. 우리나라에서도 대부분의 유출유 방제작업을 독성에 대한 우려가 적고 간단한 유흡착재법을 주로 이용한 물리적 처리방법에 의존하고 있다.

해양경찰청은 물리적 처리방법의 효율을 높이고 방제품목의 다양화를 위해 2017년 해양경찰청 고시를 통해 오일스네어라는 품목을 추가하였다. ITOPF Country & Territory Profiles (2017)에 따르면 오일스네어는 다수의 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)섬유를 다발형태로 만든 방제자재이며, 주 목적은 기름유출사고 주변을 둘러싸 확산을 방지하는 barrier 역할을 한다. 또한 대상 폴리프로필렌 섬유는 화학구

조가 안정적이며, 표면의 낮은 자유에너지로 인해 접착능이 작아 물의 흡수량이 적어 오일스네어에 적합한 물성을 지니기 때문에 오일스네어의 많이 사용되고 있다. 대상 오일스네어는 기존의 유흡착포에 비해 흡유량이 떨어지는 단점을 지니고 있지만 뛰어난 회수능력과 취급이 용이하여 사고현장에서 널리 사용되고 있다.

그러므로 본 연구는 기존의 단순한 오일스네어의 형상을 변화시켜 흡유량을 증가시켰으며, Fig. 1과 같이 발수코팅을 통해 오일스네어 표면에서의 물의 부착 및 흡수량을 감소시키기 위하여 수행하였다. 기기분석을 통해 발수코팅 여부를 확인하였으며, 실제 해양환경을 고려하여 pH 변화 및 자외선 (UV) 조사 조건하에서 소재의 안정성을 분석하였다. 성능평가는 해양경찰청 고시에 게재된 시험항목으로 분석하였다.

Fig. 1. Water Repellent Coating Kinetics Before and After Oil Snare Adsorption

2. 실험방법

2.1 오일스네어 제작 및 형상평가

본 연구는 신우산업에서 개발한 장비를 이용하여 양끝이 막히고 속이 비어있는 반원형태의 오일스네어로 제작하였다. 이와 같은 형상변화를 통해 기존의 형태보다 비표면적이 늘어나고 반원형태로 인해 발생하는 모세관력을 이용하여 더 많은 기름을 가두고자 하였다. 오일스네어의 주 재료는 각각의 밀도가 25 g/m², 40 g/m², 60 g/m²인 도레이사의 폴리프로필렌 부직포를 구매하였다. 시험에 사용된 시편은 발수코팅을 3 회 시행한 오일스네어 한가닥 기준으로 흡수량 및 흡유량을 비교하였다. 신제품인 반원형 시편은 H : W : H = 0.5 cm : 0.5 cm, 0.8 cm : 15 cm, 기존 평판형 시편은 H : W : H = 0.01 cm : 0.5 cm, 0.8 cm : 15 cm으로 각각 제작하여 비교시험을 진행하였으며, 시편의 구조 및 크기는 Fig. 2와 같다. 반원형 오일스네어 시편은 Fig. 3과 같은 방사장치를 자체 제작하여 제조하였다.

Fig. 2. Oil Snare Structure and Size ; (a) semicircle structure, (b) Lithograph structure

Fig. 3. Oil Snare Spinning Equipment

2.2 오일스네어 표준 시편 제작

오일스네어의 표준시편은 해양경찰청에서 고시된 크기로 길이 15 cm, 무게 10 g이다. 이를 토대로 Sample을 제조하여 시험을 진행하였다. 발수코팅이 된 반원형 오일스네어와 기존 평판형 오일스네어 시편의 다발 형상 및 단면 형상을 Fig. 4에 나타내었다.

2.3 발수코팅 방법

발수코팅액은 Fig. 5를 따라 SiO₂ 계를 주원료로 제조하였다. 발수코팅방법은 상온조건하에서 SiO₂ 10 %의 농도로 제조된 1 L의 발수코팅액에 오일스네어를 20 분간 침잠시킨 후 10 분간 건조하였다. 동일과정을 1~3 회 반복 한 후 40 °C에서 2 시간 건조하여 시편을 제조하였다. Table 1에 실험에 사용된 오일스네어 시편의 종류 별 밀도와 발수코팅 횟수를 정리하여 나타내었다. 시편 1~3은 밀도가 25~60 g/m²로 다른 3가지 총체형태의 반원형 오일스네어를 그대로 사용하였다. 기존 시편제품인 시편 7은 물성특성이 비공개이므로 제품형태의 시편을 후처리 없이 그대로 비교평가에 사용하였다.

2.4 기기 분석

밀도에 따른 오일스네어의 표면 관찰을 위해 $\times 50$, $\times 200$,

$\times 500$ 로 된 Scanning electron microscope (SEM, JSM-7500F, JEOL사)을 이용하였으며, 세부적인 원소를 분석하고자 Energy dispersive spectroscopy (EDS)을 통해서 오일스네어 표면에 발수코팅에 의한 C, O, Si 원소분석을 진행하였다. 또한 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo Fisher Scientific, U.K.사)을 이용해 발수코팅 횟수에 따른 오일스네어 표면에 존재하는 원소의 결합에너지 및 강도를 분석하였으며, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, FT-IR 4600, Jasco 사)을 이용하여 오일스네어 표면의 관능기를 분석하였다.

2.5 안정성 평가(pH 및 UV)

각 시편표면의 코팅 안정성을 평가하기 위해 HCl과 NaOH를 이용하여 각각 pH 2와 pH 12 용액을 제조하였으며, 강산 및 강염기 조건에서의 침잠시간에 따른 접착각의 변화를 평가하였다. 산성 및 알칼리 상태는 각 비커에 HCl 용액이나 NaOH를 넣어 제조 후 실온에서 120 분 동안 침잠시키고 접착각의 변화를 Theta Optical Tensiometer model (KSV instruments, Ltd.)로 관찰하였다. UV 시험은 오일스네어 시편을 UV에 노출된 시간에 따른 접착각의 변화를 평가하였다. UV는 G20T8를 사용하여, 파장범위 254 nm, 7.3 W으로 설정하여, 120분 동안 노출 시킨 후 접착각 시험을 진행하였다.

Fig. 4. Oil Snare ; (a) Making semicircle structure of oil snare, (b) Commercial oil snare, (c) Cross section of Making oil snare, (d) Cross section of Commercial oil snare

Fig. 5. Manufacturing Method of Water Repellent Coating Liquid

Table 1. Oil Snare Sample

Sample name	Material	Density (g/m ²)	Water repellent coating number
Sample 1	PP	25	0
Sample 2		40	0
Sample 3		60	0
Sample 4		25	1
Sample 5		25	2
Sample 6		25	3
Sample 7	A company oil snare		

2.6 오일스네어 표준 시편 흡수량 및 흡유량 평가

Korea Coast Guard (2017)에서 고시한 시험 방법에 따라 오일스네어의 흡수량 및 흡유량 성능 평가용 표준시편으로 는 길이 15 cm, 무게 10 g의 Sample을 제조하여 사용하였다. 해양경찰청 고시 기준에 따른 흡수량 시험방법은 20 °C의 증류수 1 L가 담긴 용기의 수표면에 Sample을 띄워 5분간 100 rpm, 진폭 4 cm로 수평으로 강하게 Shaking 하였다. Sample의 정확한 흡수량 측정을 위하여 직경 1 mm의 철망 위에서 5 분간 방치하여 표면에 단순히 부착된 수분을 제거한 후 중량을 측정하였다. 해양경찰청 고시 기준에 따른 흡유량 시험 방법은 Sample을 20 °C의 B중유의 유표면에 띄워 5 분간 정지한 후 직경 1 mm의 철망위에 5 분간 그대로 둔 후 그 중량을 측정하였다. 두 시험 모두 Eqs. (1) and (2)를 통해 Sample의 무게 1 g당의 흡수량 및 흡유량을 산출하였다. 각 시험은 5 회 실시 후 최솟값과 최댓값을 제외한 3 회의 평균값을 적용하여 계산하였다. Sample 1, 4, 5, 6을 통해서 발수코팅에 따른 흡유량 및 흡수량을 평가하였으며, Sample 1과 Sample 4-7의 성능을 비교하여 기존 오일스네어제품과 본 연구에서 제조한 Sample의 성능을 비교하였다.

$$\text{흡수량 (g/g)} = \frac{\text{흡수 후 무게 (g)} - \text{흡수 전 무게 (g)}}{\text{흡수 전 무게 (g)}} \quad (1)$$

$$\text{흡유량 (g/g)} = \frac{\text{흡유 후 무게 (g)} - \text{흡유 전 무게 (g)}}{\text{흡유 전 무게 (g)}} \quad (2)$$

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 형상변화에 의한 흡수량 및 흡유량 분석

형상변화를 통해 오일스네어의 흡수량 및 흡유량을 비교 하였다. 평판형 구조로 사용 시 흡수량 측면에서는 뛰어난 성능을 나타내지만 오일스네어의 주 목적인 흡유량 측면에서 단점을 지니고 있어 이를 해결하고자 반원형으로 만들어 시험을 진행하였다. 그 결과 Fig. 6에서 0.5 평판형 구조 일 때 가장 낮은 결과 값인 0.1 g/g으로 나타났다. 이는 발수코팅을 하여도 소량의 수분이 존재하는데, 비표면적이 상대적으로 큰 반원형 구조에 남아있는 수분에 양이 많아 상대적으로 크게 나타난다고 사료된다. 하지만 Fig. 7에서 2개의 반원형 구조 모두 약 21 g/g으로 평판형 구조에 비해서 약 2배의 차이를 나타냈다. 이는 반원형 구조가 평판형 구조에 비해 비표면적이 넓고 반원형 구조 내부에 빈 공간이 존재하기 때문에, 평판형 구조에 비해 많은 양의 오일을 가둘 수 있어 흡유량이 증가하는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 흡유 성능 측면에서 반원형 구조가 평판형 구조에 비해 유리함을 의미한다. 흡유량 측면에서 평판형 구조가 흡수량 측면에서는 뛰어나지만 오일스네어의 주 목적인 흡유량 측면에서는 반원형 구조가 뛰어나기 때문에

Fig. 6. Amount of Water Absorption According to Structure of Oil Snare

Fig. 7. Amount of Oil Adsorption According to Structure of Oil Snare

Table 2. Amount of Water and Oil Adsorption According to Structure of Oil Snare

Adsorption	Structure			
	Lithograph (0.8 cm)	Semicircle (0.8 cm)	Lithograph (0.5 cm)	Semicircle (0.5 cm)
Water adsorption (g/g)	0.11	0.19	0.1	0.18
Oil adsorption (g/g)	12.39	21.17	11.57	21.85

반원형 구조로 나머지 시험을 진행하였다.

3.2 기기분석

오일스네어의 유류 흡착과정은 PP소재의 총체형태의 가닥으로 구성된 흡착재질 간의 성긴 구조 사이로 유류가 유입된 후에 모관력에 의하여 유류가 흡착재의 내부표면으로 유동하게 된다. 특히 본 연구에서 제조한 Sample 들은 단일 분자층(monomolecular layer)의 성긴 구조로 되어 있다.

이를 Lee (1998)에 따르면 오일스네어 표면에 유입된 유류가 단일분자층 표면을 침투하여 내부공간으로 이동하는 시간이 짧아 투과속도 면에서도 이론적으로는 유리하다고 하였다. 이를 토대로 Fig. 8의 SEM 사진에서 각 Sample의 성긴 구조의 밀도를 비교해 보면 단위면적당 PP 가닥의 밀도가 증가함에 따라서 표면 및 내부밀도가 증가하여 상대적으로 유류 흡착과 저장에 관계되는 내부공간은 작아지게 된다. Smith (1976)에 따르면 내부공간이 작아지면 흡착에 관여하는 가닥 간에 중첩현상이 일어나 상대적 비표면적이 작아지게 되므로 유류 투과속도, 흡착 및 저장 가능면적이 감소하게 된다고 하였다. 그러므로 흡착 및 저장 과정을 통한 제거율은 밀도가 낮아 외부표면 및 내부공간의 크기가 상대적으로 큰 PP 25 g/m² Sample 1이 가장 유리하다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 상기의 이론적 배경을 고려하여 PP 25 g/m² Sample 1을 발수코팅하여 시험을 진행하였다.

Fig. 9에서는 SEM-EDS에 의해 각 Sample 들의 SEM 이미지를 관찰하여 발수코팅 횟수에 따른 O, Si의 함량변화를 나타내었다. SEM 이미지로부터 각 Sample 들은 발수코팅 횟수나 조건에 따라 전체적인 형태가 변하지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 각 Sample들의 표면에서는 작은 알갱이 모양이 관찰되었는데 이는 발수코팅에 의해 표면에 잔존하는 Si원소 알갱이로 사료된다. 특히 Fig. 9g Sample 6의 SEM 이미지에서는 발수코팅에 의해 표면에 잔존하는 Si원소에 기인하는 알갱이가 더 많이 분포된 것을 관찰 할

수 있었으며, 이는 EDS 분석결과와도 일치하였다. 발수코팅이 된 Sample들은 모두 Si원소에 해당하는 peak 값이 증가하여 발수코팅이 되었음을 간접적으로 확인 할 수 있었다. 특히 발수코팅을 3회 실시한 Sample 6에서 Si의 peak 값이 현저하게 증가되었다. 이 후 Sample 6에서 O에 함량이 늘어난다. 이에 대한 결과는 FT-IR에서 관능기에서 나타나는데, 이는 FT-IR에서 Sample 5까지는 O의 단일결합의 주를 이루고 있지만 Sample 6 부터는 O의 단일결합뿐만 아니라 O의 이중결합도 증가하여, 전체적인 O의 함량이 증가했다고 사료된다.

Fig. 10에 SiO₂ 발수제를 이용한 발수코팅 횟수를 0~3회로 변화시킨 오일스네어 4가지 Sample 들의 표면 결합에너지의 변화를 XPS 분석 결과로 비교하여 나타내었다. Sample 1은 코팅 0 회, Sample 4는 코팅 1 회, Sample 5는 코팅 2 회 및 Sample 6은 코팅 3 회를 실시하였다. Fig. 10a에서는 4 가지 Sample 모두 유사한 강도와 결합에너지를 가진 스펙트럼을 보였다. 이는 오일스네어 소재가 C 원소와 H 원소로 이루어진 소수성인 PP이므로 SiO₂로 코팅 시 SiO₂와 C원소의 반응성과 친화성이 낮아 코팅 횟수에 무관하게 C1s의 결합에너지와 강도의 변화에 영향을 끼치지 않았다고 판단된다. Fig. 10b에서의 O1s 스펙트럼은 발수코팅 횟수에 따라서 강도는 변화지 않지만 결합에너지 값은 차이를 보이고 있다. 이는 C원소 보다는 O원소가 PP와의 반응성과 친화성이 좋아 결합에너지가 증가 된 것이다. 한편 Si 2p 값은

Fig. 8. Effect of PP Tangle Layer on Oil Adsorption ; (a) Sample 1 SEM image, (b) Sample 2 SEM image, (c) Sample 3 SEM image

Table 3. Change of Element Content According to SEM-EDS

Element (%)	Sample 1	Sample 4	Sample 5	Sample 6
C (%)	93.8	89.84	89.43	58.34
O (%)	6.2	7.56	7.87	37.76
Si (%)	0	2.6	2.7	3.9

Fig. 9. SEM-EDS Images Showing the Morphology of Oil Snare Samples ; (a) Sample 1 SEM image, (b) Sample 1 corresponding EDS analysis, (c) Sample 4 SEM image, (d) Sample 4 corresponding EDS analysis, (e) Sample 5 SEM image, (f) Sample 5 corresponding EDS analysis, (g) Sample 6 SEM image, (h) Sample 6 corresponding EDS analysis

Fig. 10. XPS Spectra of Oil Snare - Coated SiO_2 ; (a) C1s (b) O1s (c) Si 2p

Fig. 10c에서 보는 바와 같이 발수코팅 횟수에 따라서 점점 증가하였으며, 발수코팅을 하지 않은 Sample 1에서는 Si 2p 값이 보이지 않았다. 발수코팅 횟수에 무관하게 결합력은 낮았으며 이는 PP소재로 구성된 오일스네어 표면에는 결합 에너지가 큰 Cls 나 Ols가 Si에 비해 더 잘 부착된 것으로 판단된다. 그러므로 PP소재로 제조된 오일스네어 표면에 SiO₂를 발수제로 코팅시에는 소재표면의 원소와의 결합력을 높이기 위한 화학적 반응을 이용한 프라이머를 도입하는 등의 개질 공정이 추가되어야 할 것이다. 그러나 결합력을 제외한 도입량은 코팅 횟수에 비례하므로 실용성과 경제성을 확보한 것은 Sample 6으로 판단된다. Yang et al. (2017)의 연구 결과에 따르면 SiO₂의 발수코팅 후의 XPS 스펙트럼과 본 논문에서 XPS와 유사한 형태를 나타내고 있다. 이는 오일스네어에 발수코팅이 균일하게 되었다고 판단된다.

Fig. 11에는 오일스네어 Sample 1, 4, 5, 6의 FT-IR peak를 위에서부터 순서대로 나타내었다. 4가지 Sample 모두 PP소재의 기본 peak 인 C-H에 기인하는 stretching 2800 cm⁻¹에서의 peak로 판단되며, 이는 Jung (2018)에 논문을 통해서 알 수 있다. Sample 4, 5, 6에서는 Si-O-Si에 기인하는 stretching 1050 cm⁻¹ peak가 형성되었는데 이는 발수코팅제의 주 원료인 SiO₂에 의해 형성되었기 때문에 발수코팅을 하지 않은 Sample 1에 비해 peak가 현저하게 나타난 것으로 판단된다. 그러나 Sample 6에서는 다른 Sample에 비해 C=O stretching 1717 cm⁻¹, CH₃Si stretching 1248 cm⁻¹, Symmetric Si-O-Si 724 cm⁻¹에서 peak가 두드러지게 나타났다. 이는 발수코팅 횟수가 증가함에 따라 PP소재 표면에 도입되어 잔존하는 Si 원소 양이 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 Zulfiqar et al. (2016)에 따르면 O원소의 함량이 늘어나면서 C-O 결합보다는 C=O 이중결합이 많아지면서 C=O stretching 1717 cm⁻¹ peak가 형성된다고 하였다.

Fig. 11. FT-IR Spectra of Oil Snare Coated SiO₂

3.3 안정성 평가

Sample 1, 4, 5, 6에 대한 pH 및 UV에 대한 안정성 평가를 진행하였다. 오일스네어는 해수의 상태, 조성 및 해양 환경

등에서의 다양한 사용환경하에서의 안정성이 확보되어야 한다. 실제 해양에 오일이 유출되었을 때 오염지역의 pH가 변화될 수 있으므로 산성과 염기성 조건하에서 평가하였으며, 오일스네어를 장기간 지속적으로 사용 시 태양광선에 의한 성능변화가 일어날 수 있기 때문에 UV 안정성 평가를 진행하였다.

pH에 대한 안정성 평가는 pH 2의 강산 및 pH 12의 강염기 용액 조건에서 침잠시간을 0~120분 까지 변화시키면서 진행한 후 표면 접촉각의 변화 유무로 판단하였다. Figs. 12와 13에서 보는 바와 같이 산성 조건과 염기성 조건에서 접촉각은 모두 감소하는 경향을 나타냈다. 산성 조건에서는 발수코팅하지 않은 Sample 1의 접촉각은 침잠시간의 증가에 따라 초기 140° 이상에서 130° 이상을 유지하였으며, 발수코팅이 된 Sample 4, 5, 6의 접촉각은 초기 160° 정도에서 감소되었으나 150° 이상을 유지하였다. 한편 염기성 조건에서는 발수코팅하지 않은 Sample 1의 접촉각은 초기 140° 이상에서 침잠시간 60 분까지는 130° 이상을 유지하였으나 침잠시간 60 분 이상부터는 현저히 감소하기 시작하여 침잠시간 120 분에서는 접촉각이 100° 부근까지 급격히 감소하였다. 반면에 발수코팅이 된 Sample 4, 5, 6의 접촉각은 초기 160° 정도에서 감소되었으나 150° 이상을 유지하였다.

Fig. 12. Change in Contact Angle with Time at pH 2

Fig. 13. Change in Contact Angle with Time at pH 12

그러므로 pH에 대한 안정성은 발수코팅을 한 Sample 4, 5, 6이 발수코팅을 하지 않은 Sample 1에 비해 뛰어났으며, 특히 내산성에서 큰 안정성을 보였다. 상기 결과로부터 발수코팅을 공정의 도입으로 기존 비발수코팅 제품인 오일스네어에 비해 pH에 안정성을 확보하였다.

Fig. 14에 오일스네어를 UV에 0 ~ 120 분간 노출 한 후의 접촉각의 변화 유무에 의해 성능안정성을 평가하여 나타내었다. 발수코팅을 하지 않은 Sample 1은 UV 노출시간에 따라서 발수코팅 Sample들에 비해 접촉각이 급격히 감소하는 경향을 보였다. 각 Sample의 UV 노출시간 0 분과 120 분 일 때의 접촉각 차이는 Sample 1은 7.57, Sample 4는 2.88°, Sample 5는 4.43°, Sample 6은 5.11°이었다. 발수코팅을 하지 않은 Sample 1에서 UV 노출시간에 따라 가장 큰 접촉각의 변화를 나타냈지만, 발수코팅을 한 Sample 들은 코팅 횟수에 따른 접촉각의 변화가 작았다. 그러므로 UV에 대한 안정성은 발수코팅횟수에 크게 영향을 받지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 14. Change of Contact Angle with UV Application Time

3.4 표준 시편의 흡수량 및 흡유량 평가

본 연구에서 제조한 발수코팅이 안된 Sample 1, 발수코팅이 된 Sample 4, 5, 6과 기존 상용제품인 Sample 7의 흡수량과 흡유량을 비교 평가한 결과를 Figs. 15와 16에 각각 나타내었다. Fig. 15에서 보듯이 흡수량 측면에서는 발수코팅 횟수에 따라 흡수량이 감소하지만 흡유량 측면에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 흡유량 측면에서 비교결과 Sample 1, 4, 5, 6은 발수코팅 유무 및 발수코팅 횟수에 무관하게 흡유량의 차이가 거의 없었다. 그러나 기존 제품인 발수코팅이 안된 Sample 7의 흡유량은 5.27 g/g에 비해 2 배 이상 높은 11.08 g/g으로 흡유량이 증가되었다. 특히 발수코팅이 안된 Sample 1에서도 흡유량을 보였으나 흡수성과 안정성이 낮으므로 실용화에는 한계가 있을 것이다. 그러므로 모든 사용조건과 흡유성을 고려한 오일스네어의 성능은 발수코팅 유무 및 횟수에 크게 영향을 받았다.

Fig. 15. Water Absorption by Each Sample

Fig. 16. Oil Absorption According to Sample

Table 4. Amount of Water and Oil Adsorption According to Sample

Adsorption	Sample				
	1	4	5	6	7
Water adsorption (g/g)	1.01	0.84	0.65	0.49	0.47
Oil adsorption (g/g)	11.16	11.10	10.90	11.08	5.28

4. 결론

본 연구에서는 오일스네어의 기존의 형태인 평판형 구조가 가지는 약점을 보완하는 반원형 구조로 형상화변화를 하였으며, 발수코팅을 통하여 직접 제조한 Sample 및 시판중인 Sample의 비교분석한 결과 안정성 및 흡유성능이 개선되었음을 확인하였다.

- (1) 제조된 오일스네어는 구성하는 가닥이 형상학적으로 반원형의 총체형태이며 균일 발수코팅이 되었음을

SEM, XPS, FT-IR을 이용한 기기분석에 의해 확인하였다.

- (2) 발수코팅이 된 오일스네어의 접촉각을 측정한 결과 염기성 조건하 120 분에서 130° 이상의 접촉각을 유지하였으며, UV 조사시에도 시간에 따른 접촉각의 변화가 거의 없이 안정성을 유지하였다.
- (3) 형상변화와 발수코팅 공정을 도입하여 흡유량을 기존 오일스네어 대비 2 배 이상인 11.08 g/g으로 향상시켰다.
- (4) 후속 연구로 실제 해양 유류유출환경을 모사한 적용실험을 수행 할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부와 한국산업기술진흥협회의 학연 공동 기업부설연구소 연계 후속 연구개발 지원사업으로 수행된 연구결과임(과제번호: 20180114).

References

- Doshi, B., Sillanpää, M., and Kalliola, S. (2018). A review of bio-based materials for oil spill treatment. *Water Research*, Vol. 135, pp. 262-277.
- Duong, H.T., and Burford, R.P. (2006). Effect of foam density, oil viscosity, and temperature on oil sorption behavior of polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, No 1, pp. 360-367.
- El-Din, G., Amer, A.A., Malsh, G., and Hussein, M. (2018). Study on the use of banana peels for oil spill removal. *Alexandria Engineering Journal*, Vol. 57, No. 3, pp. 2061-2068.
- Fan, C., Hsu, C.J., Lin, J.Y., Kuan, Y.K., Yang, C.C., Liu, J.H., et al. (2018). Taiwan's legal framework for marine pollution control and responses to marine oil spills and its implementation on T.S. Taipei cargo shipwreck salvage. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 136, pp. 84-91.
- International Tanker Owners Pollution Federation (ITOPF). (2017). *Country & Territory Profiles*.
- Jung, M.R., Horgen, F.D., Orski, S.V., Rodriguez, V., Beers, K.L., Balazs, G.H., et al. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 127, pp. 704-716.
- Korea Coast Guard. (2017). Notification No. 2017-1.
- Lee, J.W. (1998). *Marine pollution*. Seoul: DongHwa-Technology.
- Lee, Y.H., Lee, J.H., Son, S.J., Lee, D.J., Jung, Y.J., and Kim, H.D. (2011). Structure and oil sorption capacity of kapok fiber [*Ceibapentandra* (L.) Gaertn.]. *Textile Coloration and Finishing*, Vol. 23, No. 3, pp. 210-218.
- Shin, H.S., Yoo, J.H., and Jin, L. (2010). A study on oil absorption rate and oil absorbency of melt-blown nonwoven. *Textile Coloration and Finishing*, Vol. 22, No. 3, pp. 257-263.
- Wardley-Smith, J. (1976). *Control of oil pollution on the sea and inland waters: The effect oil spills on the marine environment and methods of dealing with them*. London: Graham & Trotman.
- Xu, C., Jiao, C., Yao, R., Lin, A., and Jiao, W. (2018). Adsorption and regeneration of expanded graphite modified by CTAB-KBr/H₃PO₄ for marine oil pollution. *Environmental Pollution*, Vol. 233, pp. 194-200.
- Yang, S., Chen, L., Wang, C., Rana, M., and Ma, P.C. (2017). Surface roughness induced superhydrophobicity of graphene foam for oil-water separation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 508, pp. 254-262.
- Zulfiqar, U., Hussain, S.Z., Awais, M., Khan, M. M.J., Hussain, I., Husain, S.W., et al. (2016). In-situ synthesis of bi-modal hydrophobic silica nanoparticles for oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 508, pp. 301-308.

Received	January 18, 2019
Revised	January 28, 2019
Accepted	February 28, 2019