

GOVP1200505972

최 종
연구보고서

시설원에 하우스용 기능성 특수 비닐
제조기술 개발에 관한 연구

Studies on Development of Functional
Greenhouse Films

부 경 대 학 교

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “시설원에 하우스용 기능성 특수 비닐 제조기술 개발” 과제 (제 1 세부 과제 “무적성과 방무성 비닐의 개발에 관한 연구”, 제 2세부 과제 “내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐 개발에 관한 연구” 제 3세부 과제 “보온기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구”)의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 8 월 9 일

주관연구기관명 : 부 경 대 학 교

총괄연구책임자 : 강 영 수

세부연구책임자 : 문 성 두

세부연구책임자 : 박 찬 영

연 구 원 : 이 돈 근

연 구 원 : 박 지 현

연 구 원 : 김 성 우

연 구 원 : 신 수 자 외 6 명

협동연구기관명 : 삼영폴리테크

협동연구책임자 : 이 영 민

요 약 문

I. 제 목

시설원에 하우스용 기능성 특수 비닐 제조기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 제1세부과제에서 친수성표면개질을 통한 무적성비닐의 제조기술을 개발하여 하우스 비닐 표면의 소수성에 의해 맺힌 물방울에 의한 광투과량 저하, 난방효율 저하, 물방울에 의한 볼록렌즈 현상에 의한 작물생육, 성장저하, 결실불량, 병해충 발생을 억제하고, 하우스내의 생성된 안개분자인 H_3O^+ 이온을 음이온 전하활성제에 의해 중성인 물분자(H_2O)로 전환시키는 방무비닐을 개발하고자 한다. 제2세부과제에서는 자외선 흡수, quenching, 라디칼 스캐빈저 등의 첨가에 의한 장수성, 내후성, 내구성을 가진 비닐을 개발하고, 작물성장에 유해한 자외선을 성장촉진기능을 하는 가시광선과 적외선으로 전환시키는 작물성장촉진 비닐을 개발하고자 한다. 제3세부과제에서는 태양광의 투과량 증가에 의한 보온과 함께 지면에서 복사된 방열(IR)을 하우스 외부로의 유출을 막는 보온비닐을 연구하고자 한다. 제 3차 년도에는 이러한 연구결과 확보된 기술을 바탕으로 일신화학의 박광익 연구실장과 광폭 농업용 필름의 시제품 생산을 통한 대량생산공정 확보와 부산원예시험자의 권준국 박사팀과의 공동연구로 비닐하우스에 사용된 현장적용실기기술을 개발하여 최적의 조건을 갖춘 농업용 비닐생산을 실현하고자 한다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구개발의 제1세부과제에서 친수기능 부여를 위하여 비닐수지와와의 사용성이 우수한 무적제를 다가알콜 지방산, 에스터 에텔렌 옥사이드, 다가알콜 지방산 계면활성제 등을 사용하며, 또한 C=C결합에 grafting 할수 있는 maleic anhydride 유도체를 표면에 grafting으로 공유 결합시켜서 가수분해에 의해 carboxylic acid 작용기를 생성시킴으로써 값싸고 무적성이 뛰어난 비닐을 제작하고자 하였다. 본 연구의 제 2세부 과제에서는 내후성(장수성)과 작물성장 촉진 기능 비닐의 제조기술 개발을 위하여 자외선 흡수제, quencher, 라디칼 스캐빈저 성능 검

사와 여러 가지 화학발광 첨가제의 성능검사를 거쳐 내후성 마스터 배치 제조 및 혼합기술을 확보하였다. 그리고 자체 개발한 화학발광 물질을 첨가하여 마스터 배치를 제조 하여 내후성 (장수성)과 작물성장 촉진 기능이 뛰어난 비닐을 제작하고자 하였다. 본 연구의 제 3세부 과제에서는 보온기능을 가진 비닐의 개발을 위하여 보온제 filler물질을 자체 개발하여 마스터 배치를 제조하여 보온기능이 뛰어난 비닐을 제작하였으며 이를 적외선 (근 , 원 포함)분광광도계로 방사열(IR)흡수기능을 평가하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 과제를 수행하며 연구도중 도출된 결과로 6건의 국내 학술 발표를 하였으며, 연구 결과를 바탕으로 나노입자를 비닐레진에 분산시켜 시설 농가의 비닐하우스용 마스터배치 뿐만 아니라 대량 생산에 의한 하우스용 비닐의 생산에 직접 활용할 수 있음을 증명했고, 기존의 고분자와 계면활성제를 이용한 CdS와 CdSe 나노입자 합성법 대신 sodium oleate와 autoclave를 이용한 고온고압법을 고안하여 이들 반도체 나노입자의 대량 생산을 위한 토대를 마련했고 또한, 첨가제인 UV 안정제의 효능도 확인하였다. 또한 기존에 사용되고 있는 마이크로 크기의 보온제가 가지고 있는 한계점들을 해결하고자 나노크기의 보온제, 특히 중점적으로 SiO₂ 입자를 제조하여 실란커플링제로 표면처리한 후 EVA수지에 처방함으로써 적외선 흡수능이 높고, 분산성이 좋으며, 피복소재와 보온성 filler간의 상용성의 극대화로 인해 우수한 투명성 및 기계적 물성저하가 일어나지 않는 나노기술을 이용한 우수한 적외선 흡수제 및 농업용 필름을 제조하여, 2중량%의 극소량의 보온제만을 수지에 처방하여도 수지에 고르게 분산됨을 확인하였고 기계적인 물성에는 전혀 저하를 일으키지 않는 기계적 물성 또한 우수함을 확인하였다. 3차년도에는 주관 기관에서 확보한 기술을 참여기업인 삼영폴리테크에서 대형 마스터배치를 생산하여 농가에 보급함으로써 시설농가의 생산성 향상 및 효과 증대 등에 의한 에너지 절약으로 생산원가 절감을 기할 수 있을 것으로 보인다. 또한, 수지산업이나 플라스틱산업에의 응용으로 건축소재, 자동차 등의 소재산업에의 응용도 활용 가능하다.

SUMMARY

(영문 요약문)

The polymer films are used for agriculture and cultivation of flowers. But these plastic films have the hydrophobic surface because of the fact that they contain short branches of unsaturated hydrocarbon in polymer chains. The damage of crops is caused by water droplets formed on hydrophobic inner surface of these plastic films when the temperature suddenly falls during night in winter. So this hydrophobic inner surface should be modified into hydrophilic inner surface of greenhouse films by free radical grafting of polyethylene (PE) with maleic anhydride (MA) has used tert-butyl peroxybenzoate, benzoyl peroxide (BPO) and 2,2'-azo-bisisobutyronitrile (AIBN) as initiator. The efficiency of grafting was studied with different kinds of initiators, reaction temperature and reaction time. The microstructure of surface of modified polymer film has been characterized by Fourier transfer infrared (FT-IR) spectroscopy, high-resolution nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analysis (TGA), water contact angle and surface free energy analysis. And I prepared the composite containing the polyethylene grafted with maleic anhydride and evaluated the physical properties of these composites.

The longevity of a film such as PVA, LDPE is reduced by a degradation of the double bonds of C=O and C=C in the polyolefine films by ultraviolet (UV). As a result, the physical properties of the films are changed and the quantity of light transmission of the films decreases. This is suppressed by doping wavelength modifying nanoparticles into the films. Absorption, fluorescence, X-ray diffraction and transmission electron microscopy were employed for characterization.

A visible and infrared light promote the growth of crops. The materials such as CdS, CdSe, ZnS, ZnS:Mn²⁺ and ZnO inorganic nanoparticles have a chemical photoluminescence. Sodium oleate has been used as effective stabilizers for the synthesized nanoparticles by thermal treatment using autoclave method.

Photoluminescence of the synthesized nanoparticles showed wavelength modification into visible region when excited at UV wavelength. When sunlight transmit greenhouse films which contain homogeneously dispersed these nanoparticles, UV light which gives damage to the growth of crops was absorbed, and visible and infrared lights needed for the growth of crops were emitted.

One of the functions of agricultural greenhouse films is the absorbing ability of radiated energy which has wavelength from 700 nm to 1400 nm during night. The heat insulating film should keep up the temperature of greenhouse inside by absorbing the radiating heat and limiting it being radiated to outside because it can reduce temperature difference between daytime and nighttime in order to prevent cold-weather damage and keep temperature stable. In this research, to improve the heat insulating property, SiO₂ nanoparticles as inorganic insulating filler were prepared from sodium metasilicate by emulsion method in reverse micelle. Al₂O₃, MgO, and CaO nanoparticles were also prepared. Surface modifications of synthesized insulating nanoparticles were accomplished with oleic acid and MPS (mercaptopropyl trimethoxysilane) to maximize homogeneous distribution and compatibility between obtained insulating nanoparticles and EVA(ethylene vinylacetate). Finally heat insulating films were prepared with MPS coated-insulating nanoparticles at the ratio of 2 wt% and EVA. The insulating capacity could be tested by IR spectroscopy and light transmission could be observed by UV-vis spectroscopy. The mechanical properties such as tensile strength, elongation, impact strength, tear strength, clarity and haze(%) were also studied.

CONTENTS

(영 문 목 차)

Chapter 1. Scheme of research

Part 1. Purpose of research

Part 2. Necessity of research

Part 3. Range of research

Chapter 2. Domestic and abroad technological status

Part 1. Domestic and abroad technological status and problems

Part 2. Effect of research on domestic and abroad technological status

Part 3. The future prospect

Chapter 3. Research contents and results

Part 1. Research on "preparation of hydrophilic and anti-fogging film"

Part 2. Research on "preparation of the greenhouse films for hastening the growth of plants"

Part 3. Research on preparation of heat insulating film

Chapter 4. The attainment grade of goals and contribution to related realm

Part 1. Research on "preparation of hydrophilic and anti-fogging film"

Part 2. Research on "preparation of the greenhouse films for hastening the growth of plants"

Part 3. Research on preparation of heat insulating film

Chapter 5. Plan for application of research outcome

Part 1. Necessity of additional research

Part 2. Application of research outcome to related research

Part 3. Propulsive plan for industrialization

Chapter 6. The collected abroad technological information during research

process

Chapter 7. References

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

- 제 1 절 연구개발의 목적
- 제 2 절 연구개발의 필요성
- 제 3 절 연구개발의 범위

제 2 장 국내외 기술개발 현황

- 제 1 절 국내·외 관련기술의 현황과 문제점
- 제 2 절 연구결과가 기술개발현황에서 차지하는 위치
- 제 3 절 앞으로의 전망

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

- 제 1 절 제 1 세부과제 : 무적성과 방무성 비닐 개발에 관한 연구
- 제 2 절 제 2 세부과제 : 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐 개발에 관한 연구
- 제 3 절 제 3 세부과제 : 보온기능을 가진 비닐 개발에 관한 연구

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

- 제 1 절 무적기능과 방무기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구
 - 1. 연구개발결과 및 목표달성도
 - 2. 관련분야의 기술발전예의 기여
- 제 2 절 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐 개발에 관한 연구
 - 1. 연구개발결과 및 목표달성도
 - 2. 관련분야의 기술발전예의 기여
- 제 3 절 보온기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구
 - 1. 연구개발결과 및 목표달성도
 - 2. 관련분야의 기술발전예의 기여

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

제 2 절 타연구에의 응용

제 3 절 기업화 추진방안을 기술

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보
관련없음

제 7 장 참고문헌

제 1 절 무적성과 방무성 비닐 개발에 관한 연구

제 2 절 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐 개발에 관한 연구

제 3 절 보온기능을 가진 비닐 개발에 관한 연구

제 4 절 플라스틱하우스 피복필름 시험결과

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

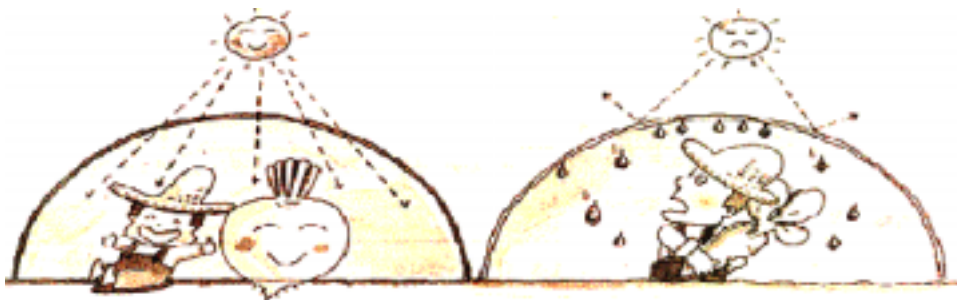
본 연구는 제1세부과제에서 친수성 표면개질을 통한 무적성 비닐의 제조기술을 개발하여 하우스 비닐 표면의 소수성에 의해 맺힌 물방울에 의한 광투과량 저하, 난방효율 저하, 물방울에 의한 볼록렌즈 현상에 의한 작물생육, 성장저하, 결실불량, 병해충 발생을 억제하고, 하우스내의 생성된 안개분자인 H_3O^+ 이온을 음이온 전하 활성제에 의해 중성인 물분자(H_2O)로 전환시키는 방무 비닐을 개발하고자 한다. 제2세부과제에서는 자외선 흡수, quenching, 라디칼 스캐빈저 등의 첨가에 의한 장수성, 내후성, 내구성을 가진 비닐을 개발하고, 작물성장에 유해한 자외선을 성장촉진기능을 하는 가시광선과 적외선으로 전환시키는 작물성장촉진 비닐을 개발하고자 한다. 제3세부과제에서는 태양광의 투과량 증가에 의한 보온과 함께 지면에서 복사된 방열(IR)을 하우스 외부로의 유출을 막는 보온비닐을 연구하고자 한다. 제3차년도에는 이러한 연구결과 확보된 기술을 바탕으로 일산화학의 박광익 연구실장과 광폭 농업용 필름의 시제품생산을 통한 대량생산공정 확보와 부산원 예시협자의 권준국 박사팀과의 공동연구로 비닐하우스에 사용된 현장적용실기기술을 개발하여 최적의 조건을 갖춘 농업용 비닐생산을 실현하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 필요성

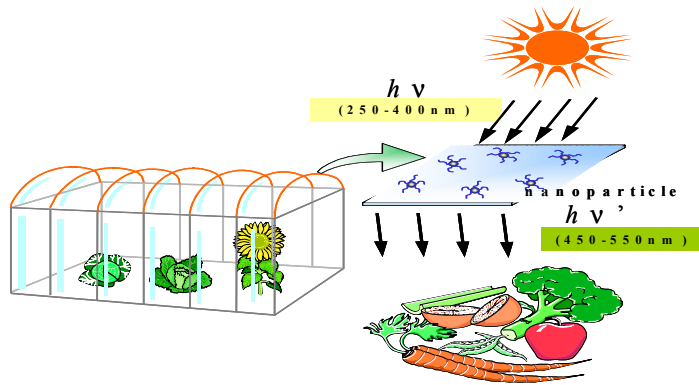
최근 국민들의 체위가 전반적으로 향상되고 소득의 향상으로 인해 이에 따른 식생활의 패턴추세가 고급식품 등의 소비로 확산되고 있으며 이러한 소비형태는 언일정한 철에 생산된 작물, 채소, 과일, 특수작물 등으로 국한된 것이 아니고 1년 내로 걸쳐 수요가 진작되고 이에 따라서 농사의 소득형태도 점점 고부가가치와 고수익성 쪽으로 치우치고 있다. 또 국토의 70%이상이 농사가 불가능한 야산으로 구성되어 있는 우리나라로서, 그리고 유희농한지가 대부분인 동절기 농토의 효과적인 이용과 필수적으로 동반되는 단위 면적당 생산량의 증대는 농가의 소득형태를 전체적으로 향상시켜 농촌경제 성장에 크게 기여를 할 것이다.

원예 및 화훼단지에서 사용되는 비닐하우스의 경우 현재 많은 문제점을 안고 있다. 그 중에서 중요한 문제점의 하나가, 고분자 필름 재료가 가진 특성으로 인하여 지표면과 작물 등에서 생성되는 수분들과 접촉하였을 때 하우스와 터널 등의 장점을 감소시키는 물방울이 비닐 재료의 표면에 붙어 본래의 효과를 내지 못하는 결과가 생긴다. 이는 표면이 소수성을 띄고 있기 때문이다. 따라서 수분이 응축되었을 때 필름의 투명도가 현격히 저하되어 태양광의 투과량이 감소하여 작물의

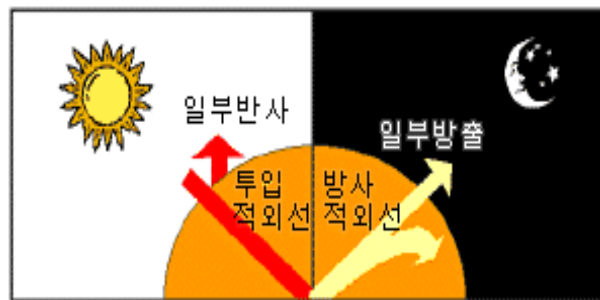
성장에 피해를 입히고, 물방울이 흘러내리지 않고 맺혀 있음으로 인해서 생기는 투과 광에 의한 태양광의 돋보기현상이 생긴다. 이러한 광돋보기 현상은 광의 산란에 의한 광투과도를 저하시키는 물론 투과되는 태양광의 볼록렌즈 현상에 의해 투과 광을 하우스내의 식물에 초점을 형성함이 저하 될 뿐 아니라 맺힌 물방울이 꽃등에 낙하하면 결실불량이 되고, 병해발생, 작물생육에 지장을 초래하여 심한 경우에는 말라죽는 결과도 생긴다. 태양광의 투과를 저해하는 다른 하나의 요인은 일교차가 심한 특히 일출 시나 일몰시 지역적 특성이 있는 경우의 기온이 급강하지 하우스 터널내부의 안개형성이다. 안개는 대기중의 불안정한 형태의 H_3O^+ 인데, 이러한 활성의 분자를 음이온 첨가에 의한 억제하는 방무필름의 제조가 필수적인 연구과제 중의 하나이다.



태양 광을 구성하는 자외선 영역(290~400 nm)의 광은 폴리머 내에 존재하는 촉매 잔사, C=O, C=C 등의 분해로 인하여 폴리머의 광분해를 유발한다. 이러한 자외선에 의한 필름의 내후성은 필름사용기간을 단축시킬 뿐 만 아니라. 농업용 필름의 시설하우스에서의 기능저하로 생산량의 감소를 가져온다. 이러한 내후성의 개량을 자외선 안정제의 사용으로 함으로써 농업생산량의 증가를 기할 수 있다. 뿐만 아니라 작물성장을 저해하는 자외선을 흡수하여 작물성질을 촉진하는 가시광선이나 적외선으로 전환하는 기능성 화합물을 도핑 함으로써 필름의 성능을 향상시켜 수확량의 증가를 기할 수 있다.



또한 태양광의 투과에 의한 보온과 함께 투과된 태양광의 지면에서의 복사된 방사열(IR)을 하우스외부로 방출을 막음으로써 보온효과를 가지는 보온 필름의 개발이 작물의 성장에 필요한 조건중의 하나이다. 특히 주간 태양 광에 의한 복사된 방사열(IR)을 막아서 야간에 보온효과를 지니게 함은 작물 성장에 필수적인 하나의 조건이다.



여러 가지 하우스용 기능성특수비닐의 제조를 제1세부과제에서는 표면의 친수성 개질을 통한 무적성과 안개방지를 위한 방무성 비닐을 연구개발하고 제2세부과제에서는 비닐의 장수성 기능을 가진 내후성과 작물의 성장촉진기능을 가진 성장촉진 비닐을 개발하고 제3세부과제에서는 지면의 방사열(IR)의 방출을 억제하는 복합기능을 같이 가진 3중막 비닐의 개발을 수행하고자 한다. 주관기관에서 연구개발된 기술을 바탕으로 참여기업인 삼영 폴리테크와 일신화학에 시제품생산을 의뢰하여 또한 생산된 시제품으로 부산원예시험장의 권준국 박사팀과 공동연구를 통하여 10여평의 비닐하우스를 설치하여 현장적용실기기술을 개발하고자 한다. 또한 이러한 과제를 3년동안 수행하는 동안 세부과제 책임자와 일신화학 박광익 연구실장, 부산원예시험장의 권준국 박사, 대진화학의 윤열 연구실장, 현대석유화학

의 김병주 부장 등과의 협조 및 자문을 통하여 생산기술 및 현장적용에 관한 것까지의 폭넓은 의견을 교류하여 연구개발 목표를 원활히 달성코자 한다.

1. 기술적 측면

제1세부과제에서의 비닐표면의 친수성개질을 통한 무적성비닐과 하우스내의 안개 분자인 H_3O^+ 을 중성화하는 방무성비닐의 개발이다. 표면친수성은 현재까지 황산, 크롬산혼액, 광망간산칼륨을 사용하여 표면가수분해를 통한 액상화학처리법, 기체 분자, 자외선, 방사선조사에 의한 산화가교반응을 통한 기상(산화)처리법, 코로나방 전법, 플라즈마 처리법 등으로 연구되어 low density polyethylene(LDPE), linear low density polyethylene(LLDPE), ethyl vinyl acetate(EVA)의 표면개질에 사용되고 있다. 본 과제에서는 이러한 화학적 방법

의 단점인 고가의 장치비용을 극복하고 표면 친수기능 부여를 위하여 비닐수지와 의 상용성이 우수한 무적제를 다가알콜 지방산 에스테르에틸렌 옥사이드, 다가알콜 지방산 계면활성제 등을 사용하며, 또한 C=C결합에 grafting 할 수 있는 maleic anhydride 유도체를 표면에 grafting으로 공유결합시켜서 가수분해에 의해 carboxylic acid 작용기를 생성시킴으로써 값싸고 무적성이 뛰어난 비닐제작을 기하고자 한다. 또한, 심한 기온 일교차에 의한 하우스내부에서 생성된 안개에 의한 광에너지 차단을 막기 위한 방무성비닐을 개발하고자 한다. 방무성 비닐은 기존의 무적효과를 극대화시켜주는 활성제를 첨가하여 음이온 전하를 상승시켜 안개인 H_3O^+ 이온을 생성 억제한다.

제2세부과제에서는 자외선에 의한 C=O, C=C결합의 분해를 방지하기 위하여 자외선 흡수제, 높은 에너지의 들뜬 상태의 에너지를 빼앗아 낮은 안정한 상태로 되돌아가게하는 Ni화합물 quencher첨가, 라디칼생성을 억제하는 hindered amine light stabilizer(HALS)의 첨가 등으로 자외선과 열에 의해 필름의 분해를 억제함으로써 내구성, 내후성을 향상시킨 장수성과 작물에 피해를 주는 태양광의 자외선을 흡수 차단하여 작물성장에 이로운 가시광선과 적외선으로 전환하여 방출하는 화학발광 물질(인광, 형광)인 terphenyl, pyrene, anthracene유도체, CdS, CdSe 등의 무기 나노입자를 첨가하여 작물성장 촉진 비닐을 제조하고자 한다.

제3세부과제에서는 지면에서 방출되는 방사열(IR)을 비닐외부의 방출을 차단하는 보온재filler(SiO_2 , CaO, MgO, Al_2O_3 , Na_2CO_3 , 하이드로실 탈사이드)의 나노입자를 계면활성제로 코팅하여 필름에 혼합하거나, 보온성이 뛰어난 EVA의 구성비를 높임으로써 보온기능성을 가진 비닐을 제조하고자 한다.

2. 경제·산업적 측면

비닐의 표면개질에 의한 친수성표면의 무적성, 방무성, 내후성, 작물성장촉진, 보

온성 등을 값싼 화학적 공정에 의해 생산기술을 확보하면 농촌 원예농가의 비닐 하우스용 비닐의 품질개량에 의한 농업 생산력 증가를 기할 뿐만 아니라 기타 고분자수지나 플라스틱 소재 등의 표면개질을 통한 부가가치 향상으로 수입대체, 수출 증대 등의 산업적 파급효과를 가질 수 있다. 특히 97년 현재 사용되고 있는 농촌의 비닐 하우스용 비닐이 100,000 ton 규모의 2600억원을 상회하는 규모이다. 또한 전 세계의 플라스틱 제품 소모량은 연간 약 1억 ton 국내의 경우 700만 ton에 해당한다. 이러한 대량의 비닐이나 플라스틱 제품의 개질에 의한 품질향상은 산업 경쟁력의 향상으로 국가경제에 큰 도움을 줄 것이 확실하다.

3. 사회·문화적 측면

새로운 값싼 방법에 의한 기능성 비닐의 개발로 인한 농업생산력 향상으로 고부가가치 특용작물재배 및 종묘에 대한 길을 열어줄 수 있고 나아가 해외 시작으로의 특용작물 수출을 꾀할 수 있어 원예농가의 농민 사기를 진작시킬 수 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

각 세부과제의 연차별 연구개발내용 및 범위는 다음과 같다.

제1세부과제 : 무적성과 방무성 비닐의 개발에 관한 연구

제1차년도 : 무적성, 방무성 계면활성제의 합성 및 마스터배치 제조

비닐표면의 무적성 부여는 친수성기의 존재여부와 동일량 사용시의 표면장력값이 물과 가까운 분자일수록 무적성은 우수하다.

가. polyoxyethylene alkylphenyl ether 합성 및 구조분석

alkylphenol과 ethylene oxide와의 중합반응에 의해서 합성, 분리하여 IR과 NMR로 구조분석한다.

나. polyoxyethylene alkylether 합성 및 구조분석

알콜과 ethylene oxide와의 중합반응으로 합성, 분리정제하고 IR과 NMR로 구조분석한다.

다. polyoxyethylene fatty acid ester 합성 및 구조분석

alkyl carboxylic acid 와 ethylene oxide와의 반응으로 합성하고 IR과 NMR로 구조분석한다.

라. polyoxyethylene, polypropylene glycol ether합성 및 구조분석

ethylene, methyl ethylene oxide, ethylene oxide와의 3중합반응에 의해서 합성, 분리정제하여 IR과 NMR로 구조분석한다.

- 마. sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester 합성 및 구조분석
ethylene oxide, formaldehyde, sorbitan 등과의 가교중합반응으로 합성하여 분리정제하고 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 사. polyoxyethylene alkyl amine ether, fatty acid di-ethylene amide, polyoxyethylene lanolin alcohol ether, polyoxyethylene lanolin fatty acid ester 합성
alkylamine, alkylamide, alkylalcohol, alkylcarboxylic acid와 ethylene oxide와의 각각의 중합반응으로 합성, 분리정제하여 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 아. 계면활성제의 물성평가 및 마스터배치 제조
합성 및 정제된 계면활성제의 친수성은 표면장력측정으로 수행하여 비교평가하고, LDPE, LLDPE, EVA와의 혼합에 의해 마스터배치를 제조한다.
- 자. 방부제용 불소 계면활성제 검색
fluorinated alkyl carboxylic acid 스크린 및 구조분석을 IR과 NMR로 수행한다.

2차년도 : maleic anhydride의 비닐표면 grafting에 의한 친수성 표면개질 : 비닐표면의 C=C결합에 대한 maleic anhydride유도체의 grafting에 의한 공유결합형성과 anhydride기의 염기나 물에 의한 개환 반응으로 친수성 -COOH 작용기 생성을 통하여 친수성비닐을 제조한다. 또한 F-생성을 촉진하는 불소화산을 첨가제로 사용하여 마스터 배치와 방부비닐을 제작하여 대진화학에서 생산되는 마스터 배치와 비교하고 일신화학에서 생산되는 방부비닐과 비교한다.

- 가. maleic anhydride 유도체의 grafting
maleic anhydride 유도체의 AIBN, NBS와 같은 라디칼 개시제와 함께 비닐표면에서 광이나 열방응시키며 C=C결합에 대한 첨가반응으로 grafting이 일어난다.
- 나. anhydride ring의 개환반응
grafting된 maleic anhydride에 염기나 물을 반응시키면 anhydride ring의 개환에 의해 2개의 carboxylic acid작용기가 생성되어서 친수성의 표면개질이 일어난다.
- 다. 표면물성평가
grafting과 개환반응의 시간, 농도, pH, 온도에 따른 친수성의 정도를 물에 대한 접촉각 측정으로 평가한다. 최고 접촉각 값에 대한 조건의 최적

값을 알아낸다. 그리고 이러한 표면물성의 지속성을 시험하기 위해 온도와 pH 등의 외부 조건을 가혹하게 유지하면서 기존의 대진화학 및 일산화학의 제품과 비교 평가한다.

마. 불소 알킬산의 첨가에 의한 방무성 비닐 마스터배치 제조

불소를 함유한 fluorinated alkylcarboxylic acid를 LDPE, LLDPE, EVA 레진에 첨가하여 마스터배치를 제조하여 방무성 비닐을 제조한다.

바. 불소를 첨가하여 제조된 방무성 비닐 마스터배치와 대진화학에서 생산되는 방무성 마스터배치와 비교하고 제조된 방무성 비닐은 일산화학에서 제조된 방무성 비닐과 비교한다.

3차년도 : 기능성 마스터배치 첨가에 의한 친수성 및 방무성 비닐제조 및 제2, 제3세부과제와의 복합화에 의한 다기능성 비닐 제조

가. 제1차년도와 제2차년도에서 연구개발 된 친수성 계면활성제, 표면친수성, 방무제의 fluorinated alkylcarboxylic acid 등을 LDPE, LLDPE, EVA 등의 비닐수지와 혼합에 의해 만들어진 마스터배치로 3중막 비닐을 제조한다.

또한, 제1세부과제에서 개발된 무적성 및 방무성 비닐을 제2세부과제에서 개발된 내후성, 성장촉진 기능성 비닐과 제3세부과제에서 개발된 보온성 비닐과의 복합화에 의해 다기능성 복합 3중막 비닐의 제조 기술을 확보하여 일산화학 연구실에 의뢰하여 시제품을 생산하고, 부산원예시험장의 권준국 박사팀과의 공동연구를 통하여 현장적용실기기술을 개발코자한다.

나. 평가

무적성 평가는 무적성 비닐의 물에 대한 접촉각을 측정하여 20°이하의 접촉각을 갖는 값이 우수하다고 할 수 있으며, 방무성은 비닐하우스 모형 안에 물을 넣고 드라이 아이스를 투입하면서 형성되는 안개에 의해 약 5분 후 육안으로 방무효과를 평가한다.

제2세부과제 : 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐의 제조기술 개발

제 1 차년도

비닐의 내후성(장수성)은 대부분 광에 의한 C=C, C=O 결합의 분해에 의해서 감소되며 또한 분해결과 물리적 성질이 저하되며 광투과도도 크

게 저해된다. 이러한 현상은 원인광인 자외선의 흡수, quenching, 중간 라디칼의 스캐빈저 사용 등으로 막거나, 감소시킬 수 있다. 또한 작물 성장에 유해한 자외선을 흡수하여 작물 성장에 이로운 가시광선이나 적외선(IR)으로 전환하는 화학 발광 화합물을 도핑하여 개발할 수 있다.

가. 내후성(장수성) 비닐의 개발

자외선 안정제로 자외선 흡수제인 benzotriazoles, hydroxy benzophenones, quencher인 Ni화합물, 라디칼 스캐빈저인 hindered amin light stabilizer(1차, 2차 alkylphenyl amine류)를 LDPE, LLDPE, EVA 수지에 첨가하여 마스 배치를 만든다. 제조된 마스터배치를 혼합하여 (5~10%) 내후성 비닐을 압출하여 제조한다.

나. 작물성장 촉진 비닐의 제조

작물의 성장에는 직접적으로 엽록소의 클로로필이 흡수하는 400~800 nm 정도의 가시광선이 유효하며 보온효과가 좋은 적외선(800 nm 이상)도 유용하다. 그러나 250~400 nm 정도의 자외선은 작물의 생명유지와 관계되는 핵단백질과 핵산(DNA)등의 파괴를 일으킨다. 이러한 이유로 유해한 자외선을 흡수하여 이로운 가시광선이나 적외선으로 전환할 수 있는 화학발광 물질인 terphenyl, pyrene, anthracene 유도체와 CdS, CdSe, ZnO, 나노무기입자와 그들과의 복합체를 첨가하여 작물성장 촉진 비닐을 제조한다.

제 2 차년도

제조된 내후성(장수성) 비닐의 성능평가는 선택된 파장의 자외선(250~400 nm)의 조사를 직접하여서 UV-vis 영역에서 흡수스펙트럼을 얻어서 자외선 흡수능을 평가하고, 분해정도나 메카니즘을 밝힌다. 또한 화학발광에 의한 광전환 효율을 자외선 조사에 의한 화학발광 스펙트럼으로 분석한다. 1차년도의 연구에 의해 CdS와 CdSe는 발광효율은 좋지만 가격이 비싸기 때문에 2차년에는 가격 경쟁력이 우수하며서 발광효율이 큰 ZnO, ZnS, ZnS:Mn²⁺ 등을 이용하여 기존의 유기물을 이용한 제품들과 성능을 비교 분석한다.

가. 내후성 평가

UV-vis 분광광도계로 흡수스펙트럼을 분석하여 흡수능을 분석하고, quenching에 의한 효능은 Ni 화합물 첨가시와 비첨가시의 스펙트럼 비교로 연구한다. 또한 라디칼 스캐빈저 효능은 생성된 라디칼의 구조와 안정성을 ESR(전자 자기공명 분광계)의 스펙트럼 분석과 적분밀도로 연구한다.

나. 작물성장 촉진 효율 연구

제조된 비닐의 흡수스펙트럼을 분석하여 자외선 영역의 광감소정도와 화학발광(chemical luminescence)스펙트럼을 분석을 하여 발광되는 광의 성분 및 세기를 일산화학에서 생산되는 기능성 비닐과 비교분석 한다.

제 3 차년도

제3차년도에서는 내후성(장수성)과 작물성장촉진 기능을 가진 복합비닐을 각각의 마스터배치 혼합에 의하여 제조하고, 제1세부과제와 제3세부과제에서 제조된 무적성, 방무성, 보온성 마스터배치와의 혼합에 의한 복합기능 비닐을 일산화학에 의뢰하여 시제품을 제작하고 부산원예시험자의 권준국 박사팀과 공동연구를 통하여 10평의 비닐온실에서 적용하여 작물성장 및 기타효과에 대한 현장적용기술을 확보하고자 한다.

● 평가.

UV-vis, 화학발광, IR(근, 원적외선 포함)스펙트럼분석으로 자외선 흡수, 가시광선, 적외선 발광 효율을 평가한다.

제3세부과제 : 보온기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구

하우스용 비닐의 기능 중의 하나는 주간에는 광투과도를 높여서 하우스내로의 광투과에 의한 보온기능을 증가시키는 것과 야간에는 투과된 광에 의한 지면에서의 방출되는 방사열(IR)을 하우스외부로의 방출을 차단하는 기능을 가지게 하는 것이다. 이러한 보온기능을 보온재 filler를 비닐레진에 첨가하여 제조할 수 있다.

제 1 차년도

보온재 filler(SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , 하이드로실 탈사이드)등의 무기나노입자와 계면활성제와의 표면코팅에 의한 복합체 형성으로 복합체 레진 마스터배치를 제조하여 비닐을 제조하고 복합레진에서의 보온성이 상대적으로 우수한 EVA의 비율을 높인다.

가. 보온재의 비교선택

SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , 하이드로실 탈사이드 등 보온기능(열차단) 나노입자의 상대적 성능을 적외선 스펙트럼(800~1400nm) 측정으로 비교하여 적외선 흡수가 높은 화합물을 선정한다.

나. 보온재와 계면활성제와의 복합체 형성

무기나노입자의 표면에 계면활성제(특히 음이온성)로 표면코팅을 하여서 마스터배치 제조시의 고른 분포를 가지게 한다.

다. 복합체 평가

무기 보온재 입자의 표면전하(zeta potential) 및 IR스펙트럼분석에 의한 코팅정도와 TEM에 의한 무기입자의 분산능을 평가한다.

제 2 차년도

보온재 filler에 의한 마스터배치를 제조하고 마스터배치의 보온성능을 평가한다.

가. 보온재 마스터 배치 제조

선택된 filler/계면활성제와 비닐레진(LDPE, LLDPE, EVA)과의 혼합에 의해 마스터 배치를 제조한다.

나. 마스터배치 성능평가

지면 방사열 차단에 의한 보온기능인 800~1400 nm 영역의 적외선에 대한 흡수차단 정도를 적외선분광광도계(원, 근적외선 포함)스펙트럼으로 평가한다.

다. 보온재 필러의 첨가량에 따른 물성 변화 연구

기존의 마이크로미터 크기의 보온재 filler를 구입하여 첨가량에 따른 인장강도, 찢김강도, 광투과도, 적외선 흡수 정도를 본 연구에서 제조한 filler/계면활성제 복합체의 첨가량에 따른 물성과 비교 분석한다.

라. 비닐수지의 성분비 변화에 의한 보온기능 보강

보온기능이 상대적으로 우수한 EVA를 내구성과 광안정성이 저하되지 않은 5~10%비율 내에서 증가시켜서 보온기능을 적외선 분광스펙트럼으로 비교, 분석하고 일신화학에서 생산되는 기능성 비닐과 비교 연구한다.

제 3 차년도

제3차년도에서는 제조된 보온기능 마스터배치를 비닐레진과의 혼합에 의해 보온기능성 비닐의 제조기술을 확보하고 제1세부과제와 제2세부과제에서 개발된 무적, 방무, 내후(장수), 성장촉진 기능과의 조화에 의한 복합기능 비닐을 제조하여 성능평가를 통한 복합기능비닐제조 기술을 확보한다. 이러한 결과를 바탕으로 일신화학에 시제품생산을 의뢰하여, 그것으로 부산원예시험장의 권준국 박사팀과 공동연구를 통하여 10평의 비닐하우스에 적용하여 현장실기기술 및 시험

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내·외 관련기술의 현황과 문제점

현재 플라스틱이나 고분자표면에 대한 표면개질을 통한 소수성 표면을 친수성으로 개질하는 방법은 현재까지 electron beam이나 ion beam등의 주사에 의한 corona treatment, plasma treatment 등의 물리적인 방법과 친수성 물질에 의한 코팅 등의 KIST의 고석근 박사팀과 화학연구소의 이해방 박사에게 의해 진행되고 있으며 화학적 방법에 의한 방법은 부경대학교의 본 연구책임자의 연구실에서 진행되고 있다. 또한 외국의 경우 microelectronics 소재로서의 고분자나 수지 및 고분자 박막의 표면개질에 관한 연구가 주로 진행되고 있는데 이러한 연구는 미국의 IBM Almaden 연구소의 John F. Rabolt 박사팀, Univ. of California(Davis)의 Pieter Stoeve박사팀, 일본 RIKEN연구소의 Imamoto Sasabe 박사팀에 의해 진행되고 있다.

이러한 기존 연구자들의 대부분은 고분자 박막이나 플라스틱 및 수지의 표면개질을 목표로 물리적인 방법에 의해 수행하고 있다. 이런 물리적 방법에 의한 친수성 표면개질은 ion beam이나 electron beam, 또는 plasma 장치 등 고가의 장비를 필요로 하며 고부가가치의 전자소재 등의 응용을 목적으로 하고 있다. 이러한 고비용 방법을 농업용 비닐에 적용할 경우 가격상승 요인이 너무 크고, 또한 표면개질 후의 표면손상에 의해 기계적 안정성 및 내구성저하, 광산란 등에 의한 광투광도저하 등의 부작용을 초래 할 수 있다.

방무성이나 보온기능을 가진 비닐, 내후성(장수성), 성장촉진기능을 가진 기능성 비닐의 연구는 국내·외적으로 전혀 보고 된 바가 없다. 내구성이나 내후성기능을 위한 비닐의 수지를 LDPE, LLDPE에서 EVA로의 성분비조절에 의한 기능성 향상은 현대석유화학에서 농업용 비닐의 마스터배치를 연구개발 중에 있다.

제 2 절 연구결과가 기술개발현황에서 차지하는 위치

현재 기존의 무적제는 무적성 계면활성제를 고분자 필름등과 혼련하는 방법으로 사용수지와 상용성이 좋지 못하여 열과 빛에 의해 고분자 필름 표면으로 용출되어 백화(bleeding)현상이 일어난다. 이로 인하여 필름 자체가 불투명해지며 태양광이 불균일하게 투과되는 한계점을 가진다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 본 과제에서는 강한 친수성기를 가지고 있는 무수말레산(maleic anhydride)을 고분

자 주쇄에 grafting 중합시켜 무수말레산이 보유한 강한 친수성을 나타낼 수 있고 지속성이 아주 우수하며 고온성과 저온성 및 초기성도 함께 보유 할 수 있는 무적제를 개발 하였다.

본 과제에서 보온기능성 필름은 기존의 마이크로 크기의 보온재의 한계점을 극복하기 위해 나노기술을 도입하여 20 ~ 30 nm의 크기를 가지며 단분 산 된 구형의 보온재 입자(SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO)들을 성공적으로 합성하였고, 보온재와 수지와의 상용성 및 균일혼합능을 극대화하기위해 실란커플링제(mercaptopropyl trimethoxysilane)로 표면코팅하여 기존의 보온기능성 필름의 기계적 물성에 비하여 월등히 우수한 기계적 물성을 확보하였고 보온성(적외선 흡수율), 광투과율 등 전반적으로 시판되고 있는 보온필름에 비해 우수하였다.

제 3 절 앞으로 전망

우리나라 농업은 주곡자급의 달성 등 큰 성과에도 불구하고 생산성 향상을 위한 구조개선 투자의 미흡으로 산업으로서의 경쟁력 약화와 농촌인구의 감소와 노동력의 노령화, 부녀화에 따른 일손 부족과 WTO체제 출범이후 농산물 수입자유화 진전 등에 따라 대내외적으로 어려운 상황에 처해 있다. 이에 따라 정부에서는 농업을 경쟁력, 자생력 있는 산업으로 육성하기 위해 농업 여건변화를 긍정적으로 추진하고 있다. 그리하여 자본·기술집약적이며, 늘어나는 고품질 수요에 부응할 수 있는 채소, 과수, 화훼 등 원예산업, 특히 시설원예분야가 성장 잠재력을 갖춘 농업의 주요분야로 대두되고 있다. 우리나라의 농업도 당당한 산업의 한 분야로 종래의 수세적 자세에서 공세적 수출농업으로 전환하기 위해서는 시설원예산업의 현대화가 필수적인 과제라 하겠다. 친수성으로의 표면개질을 통한 무적성, 안개의 생성을 억제하는 방무성, 토양표면에서의 복사열에 의한 방사열(IR)을 차단함으로써 가지는 보온성, 자외선, 광을 흡수, quenching, 라디칼 스캐빈저 등의 도핑에 의한 내후성과 내구성확보, 작물성장에 해를 끼치는 자외선을 작물성장을 촉진시키는 작물성장 촉진성 등으로 다 기능성 비닐의 제조기술을 확보가능하다. 이러한 효과로 인해 농업 생산력 향상, 해외시장으로의 농산물 수출에 힘을 실어줄 수 있다. 뿐만 아니라, 플라스틱이나 수지 등의 화학적 표면개질을 통한 파급효과를 가져올 수 있다. 뿐만 아니라, 플라스틱이나 수지 등의 화학적 표면개질을 통한 파급효과를 가져올 수 있어서 이 분야의 산업 경쟁력 확보에 긍정적인 영향을 줄 것으로 전망된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절

제1세부과제 : 무적성과 방무성 비닐의 개발에 관한 연구

제 1 차년도

무적성, 방무성 계면활성제의 합성 및 마스터배치 제조

- 가. polyoxyethylene alkylphenyl ether 합성 및 구조분석 : alkylphenol과 ethylene oxide와의 중합반응에 의해서 합성, 분리하여 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 나. polyoxyethylene alkylether 합성 및 구조분석 : 알콜과 ethylene oxide와의 중합반응으로 합성, 분리정제하고 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 다. polyoxyethylene fatty acid ester 합성 및 구조분석 : alkyl carboxylic acid 와 ethylene oxide와의 반응으로 합성하고 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 라. polyoxyethylene, polypropylene glycol ether 합성 및 구조분석 : ethylene, methyl ethylene oxide, ethylene oxide와의 3중합반응에 의해서 합성, 분리정제하여 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 마. sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester 합성 및 구조분석 : ethylene oxide, formaldehyde, sorbitan 등과의 가교중합반응으로 합성하여 분리정제하고 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 사. polyoxyethylene alkyl amine ether, fatty acid di-ethylene amide, polyoxyethylene lanolin alcohol ether, polyoxyethylene lanolin fatty acid ester 합성 alkylamine, alkylamide, alkylalcohol, alkylcarboxylic acid와 ethylene oxide와의 각각의 중합반응으로 합성, 분리정제하여 IR과 NMR로 구조분석한다.
- 아. 계면활성제의 물성평가 및 마스터배치 제조 : 합성 및 정제된 계면활성제의 친수성은 표면장력측정으로 수행하여 비교평가하고, LDPE, LLDPE, EVA와의 혼합에 의해 마스터배치를 제조한다.
- 자. 방무제용 불소 계면활성제 검색 : fluorinated alkyl carboxylic acid 스크린 및 구조분석을 IR과 NMR로 수행한다.

제 2 차년도

Maleic anhydride의 비닐표면 grafting에 의한 친수성 표면개질 : 비닐표면의 C=C결합에 대한 maleic anhydride유도체의 grafting에 의한 공유결합형성과 anhydride기의 염기나 물에 의한 개환 반응으로 친수성 -COOH 작용기 생성을 통하여 친수성비닐을 제조한다. 또한 F-생성을 촉진하는 불소화산을 첨가제로 사용하여 방무비닐을 제작

가. maleic anhydride 유도체의 grafting

maleic anhydride 유도체의 AIBN, NBS와 같은 라디칼 개시제와 함께 비닐표면에서 광이나 열방응시키며 C=C결합에 대한 첨가반응으로 grafting이 일어난다.

나. anhydride ring의 개환반응

grafting된 maleic anhydride에 염기나 물을 반응시키면 anhydride ring의 개환에 의해 2개의 carboxylic acid작용기가 생성되어서 친수성의 표면개질이 일어난다.

다. 표면물성평가

grafting과 개환반응의 시간, 농도, pH, 온도에 따른 친수성의 정도를 물에 대한 접촉각 측정으로 평가한다. 최고 접촉각 값에 대한 조건의 최적값을 알아낸다.

마. 불소화 알킬산의 첨가에 의한 방무성 비닐 마스터배치 제조

불소를 함유한 fluorinated alkylcarboxylic acid를 LDPE, LLDPE, EVA 레진에 첨가하여 마스터배치를 제조하여 방무성 비닐을 제조한다.

제 3 차년도

기능성 마스터배치 첨가에 의한 친수성 및 방무성 비닐제조 및 제2, 제3세부과제와의 복합화에 의한 다기능성 비닐 제조

가. 제1차년도와 제2차년도에서 연구개발 된 친수성 계면활성제, 표면친수성, 방무제의 fluorinated alkylcarboxylic acid 등을 LDPE, LLDPE, EVA 등의 비닐수지와와의 혼합에 의해 만들어진 마스터배치로 3중막 비닐을 제조한다.

또한, 제1세부과제에서 개발된 무적성 및 방무성 비닐을 제2세부과제에서 개발된 내후성, 성장촉진 기능성 비닐과 제3세부과제에서 개발된 보온성 비닐과의 복합화에 의해 다기능성 복합 3중막 비닐의 제조 기술을 확보하여 일신화학 연구실에 의뢰하여 시제품을 생산하고, 부산원예시험장의 권준국 박사팀과의 공동연구를 통하여 현장적용실기기술을 개발코자한다.

나. 평가

무적성 평가는 무적성 비닐의 물에 대한 접촉각을 측정하여 20°이하의 접촉각을 갖는 값이 우수하다고 할 수 있으며, 방무성은 비닐하우스 모형 안에 물을 넣고 드라이 아이스를 투입하면서 형성되는 안개에 의해 약 5분 후 육안으로 방무효과를 평가한다.

1. 기본이론

가, 무적성과 방무성이란?

농업용 필름에서는 열가소성 수지중 폴리올레핀 계열인 poly vinyl chloride (PVC), poly ethyl vinyl acetate(EVA), low density polyethylene(LDPE), liner low density polyethylene(LLDPE)이 농업용 비닐하우스에 주로 사용되며 PVC는 주로 일본에서 많이 사용되나 공해문제로 인해 점차 그 수요는 줄고 있어 EVA, LDPE, LLDPE가 주로 사용된다. 이러한 고분자 소재는 소수성을 나타내는 탄소 사슬이 거의 주성분을 이루기 때문에 수분에 노출되면 쉽게 물방울을 형성한다. 이는 태양의 일조량을 방해할 뿐 아니라 빛의 굴절에 의해 태양광의 투과량을 떨어뜨린다. 또한 일정한 크기 이상의 물방울은 작물위로 떨어져 작물의 품질을 저하시키며 작물에 병이 생기기 쉽다. 이러한 문제점을 나타내는 소수성을 친수성으로 바꾸어 필름 표면에 맺힌 물방울을 흘러내리게 함으로서 태양의 투과량을 증대시키고 최상의 상품을 조기에 다수확을 위해 무적성이 필요한 것이다. 그리고 방무성은 한 겨울에 일교차가 심한 특히 일출시나 일몰시 지역적 특성이 있는 경우 기온이 급강하시 하우스 터널 내부에 안개가 생겨 광에너지 차단으로 인하여 작물이 병들고 냉해를 입게되어 작물에 필요한 영양소(엽록체 생성 호르몬)를 빼앗겨 작물성장의 저해 요인이 된다. 이러한 안개를 이루는 대기 중의 불안정한 수분을 흡착하여 제거하는 특성을 지닌 것이 방무제이고 그러한 성질을 방무성이라 한다. 안개는 대기중의 불안정한 형태의 H_3O^+ 인데, 이러한 활성의 분자를 음이온 첨가에 의해 안개를 억제하는 방무필름의 제조가 필수적인 연구과제 중의 하나이다. 표면친수성은 현재까지 황산, 크롬산혼액, 광망간산칼륨을 사용하여 표면가수분해를 통한 액상화학처리법, 기체분자, 자외선, 방사선조사에 의한 산화가 교반을 통한 기상(산화)처리법, 코로나방전법, 플라즈마 처리법 등으로 연구되어 low density polyethylene(LDPE), linear low density polyethylene(LLDPE), ethyl vinyl acetate(EVA)의 표면개질에 사용되고 있다. 본 연구에서는 이러한 화학적 방법의 단점인 고가의 장치비용을 극복하고 표면 친수기능 부여를 위하여 비닐수지와 상용성이 우수한 무적제인 maleic anhydride 유도체를 polyolefin backbone의 C=C결합에 grafting 하여 화학적으로 공유결합시켜서 가수분해에 의해 carboxylic acid 작용기를 생성시킴으로써 값싸고 무적성이 뛰어난 비닐하우스를 제작하고자 한다. 그리고 방무성 비닐은 기존의 무적효과를 극대화시켜주는 불소

계 계면활성제를 첨가하여 음이온 전하를 상승시켜 안개인 분자인 H_3O^+ 이온을 생성 억제할수 있는 비닐하우스를 제작하고자 한다. 이러한 무적제와 방무제를 합성하여 FT-IR스펙트럼, ^{13}C NMR(Nuclear Magnetic Resonance), TGA(Thermal Gravimetry Analyzer) 등으로 구조분석을 하였으며 물에대한 접촉각과 접촉각을 이용한 표면에너지, 제조된 무적제와 방무제 마스터배치의 광투과도 등으로 그것들의 물성을 분석하였다.

나, 무적성과 방무성을 나타내는 약품의 구조, 특성 및 효과

일반적으로 무적제의 종류로는 다가 알코올, 지방산 에스테르계(글리세롤과 솔비탄계)가 사용된다. 이러한 무적제는 보통 기능에 따라 여러 가지를 혼합하여 사용하고 있는 실정이다. 분자쇄의 길이가 긴 지방산일수록 고온성과 지속성이 높고, 반대로 길이가 짧은 지방산은 초기성과 저온성이 좋다. 그리고 현재 알려진 방무성을 나타내는 중요한 물질은 불소이며 방무제는 이러한 불소계 유기 화합물이 주를 이룬다.

다, 무적제인 무수말레산(maleic anhydride)의 graft중합

앞서 언급한 기존의 무적제는 한가지로는 무적제로서의 기능을 충족시키기에 부족하여 시중에 판매되는 제품의 경우 4~6가지 이상의 무적성 계면활성제를 복합하여 사용하고 있다. 그림 2와 같이 무수말레산의 graft중합된 고분자 주쇄를 하우스용 필름의 원료로 사용하면 무수말레산이 보유한 강한 친수성을 나타낼 수 있으며 graft중합으로 고분자 주쇄에 결합되어 있으므로 지속성이 아주 우수하게 나타나며, 고온성과 저온성 및 초기성도 함께 보유 할 수 있다.

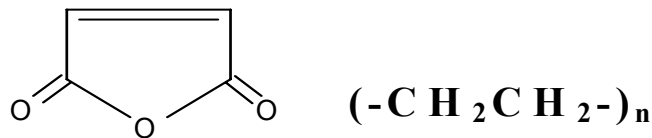


그림 1. 무수말레산 (Maleic anhydride) (좌) 폴리에틸렌 (PE) (우)

라, 방무제 (tetrafluorophthalic anhydride)와 불소계 계면활성제(fluorinated surfactant)의 graft중합

안개를 이루는 대기중의 불안정한 수분을 흡착하여 제거하는 특성을 지닌 방무성의 성질을 지닌 방무제로는 불소를 함유하고 있는 불소계 유기 화합물인 tetrafluorophthalic anhydride 와 불소계 계면활성제(fluorinated surfactant)를 사용하였다.

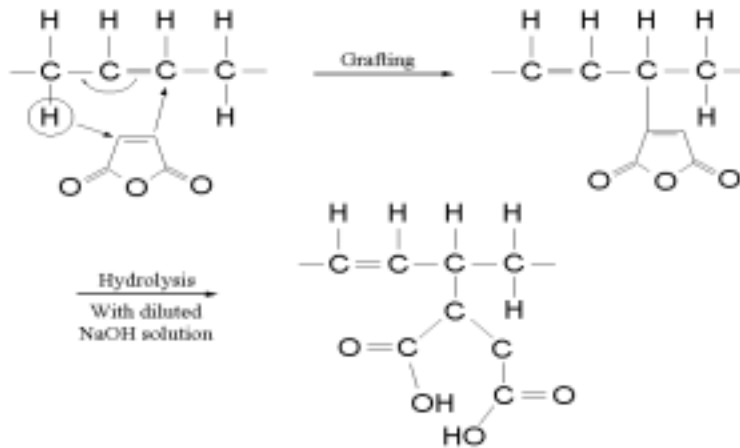


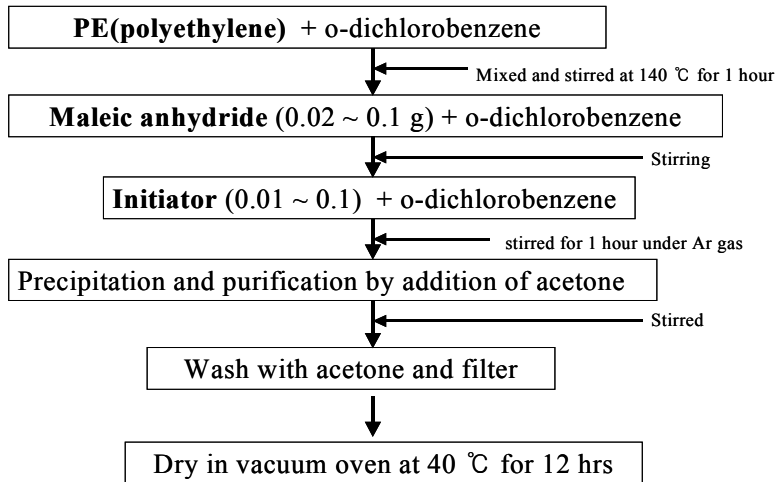
그림 2. 무수말레산의 고분자 주쇄에 grafting 중합 메카니즘

2. 무적제와 방무제의 합성방법

가. 무적제(Hydrophilic agent)의 합성

1), 무적제인 maleic anhydride의 polyethylene에의 graft중합

강한 친수성기가 존재하는 무수말레인산(maleic anhydride)을 고분자의 주쇄에 도입하여 친수성을 증가시켜 연구 목적에 부합하는 친수성을 가진 농업용 필름을 제조한다. 합성 방법은 농업용 필름으로 사용되는 poly ethylene고분자 50 g과 무수말레산을 각각의 비율(1.58 g 3 mol% 혹은 2.63 g 5 mol%)로 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고 dichlorobenzene 용매에 140 °C의 온도를 가열하여 팽윤 시킨다. 개시제는 tert-Butyl peroxybenzoate, Benzoyl peroxide, 그리고 2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN)등을 사용하여 1시간 동안 아르곤 가스하에서 교반 하였으며 합성 뒤 여과한 뒤 결과물을 80 °C의 증류수 500 ml를 두세 번에 나누어 세척하였으며 최종합성물은 500 ml 둥근바닥 플라스크에 넣어서 진공상태를 이용하여 vacuum oven에서 12시간 건조시킨다.



2), 무수말레산의 polyethylene에의 graft중합도의 측정

중합도는 합성 후 80 °C의 증류수로 충분히 수세한 뒤 이 증류수의 부피를 재고 0.1 M NaOH로 중화 적정하여 반응하지 못한 무수말레산의 양을 알아내었다

3), 무적성능 측정을 위하여 물에 대한 접촉각(Contact angle)측정

일정한 크기의 물방울(80 μ l)을 적하시킨뒤 확대경을 통하여 물방울과 측정하고자 하는 표면과의 물방울이 이루는 접촉각을 다음의 그림 3 처럼 측정한다.

접촉각(θ)은 고체/액체/증기 또는 기체/액체/액체 계면에서의 접촉지점에서의 tangent 접선시의 각도이며, 이는 표면장력 값에 의존한다. 이렇게 측정된 접촉각의 크기를 통하여 친수성의 크기를 측정할 수 있다. 접촉각이 클수록 소수성이 강하며 작을수록 친수성이 강함을 의미한다.

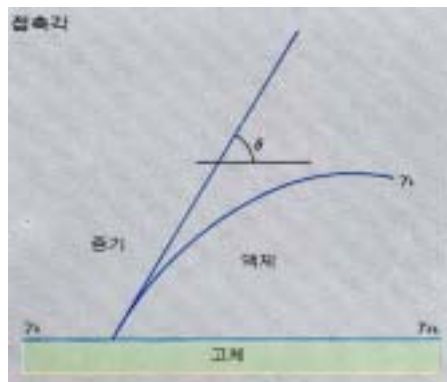


그림 3. 접촉각 측정의 예제

4), 여러 가지 무적제를 이용한 무적성능 측정

일반적으로 무적제로 사용되는 계면활성제는 다가 알코올, 지방산 에스테르계(글리세롤과 솔비탄계)등이며, 본 과제에서는 이들의 대표적인 물성을 나타내는 hexadecanol, polyethylene glycol, lauric acid, poly ethylene(2) cetyl ether(Brij® 52)를 사용하여 비교제품을 제작하여 앞서 제조한 무수말레산을 graft중합시킨 제품과의 비교 성능을 알아보고자 한다.

가), Polyvinyl acetate(PVA)를 base resin으로 사용하여 필름제조

농업용 필름으로 사용되는 base resin 제품의 경우 고온 고압에서 마스터 배치를 제조한 뒤 다시 기능성 마스터 배치와 base resin 마스터 배치를 혼합하여 기능성 농업용 필름을 제조하고 있다. 이러한 시제품 제작 이전에 각각의 무적제의 비교 물성을 얻어내고자 쉽게 필름으로 제조 가능하며 화학적 구조가 다음의 그림3에서 보여지듯 농업용 비닐하우스용 base resin으로 사용되는 EVA와 비슷한 polyvinyl acetate를 base resin으로 사용하여 여러 가지 무적제를 사용한 필름을 제조하였다.

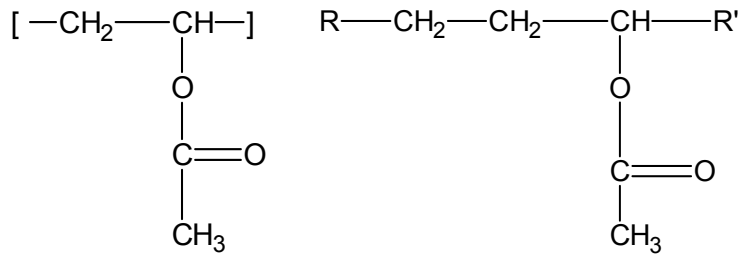


그림 4. poly vinyl acetate(좌)와 EVA(우)의 화학적 구조.

나), Polyvinyl acetate를 이용한 필름제조 방법

Polyvinyl acetate 50 g을 (무적제의 함유량에 따라 g수를 조절한다. 예를 들면 2wt%의 경우 49 g의 base resin에 1 g의 무적제를 넣는다) 아세톤 50 ml에 넣은 뒤 1시간동안 교반시켜 팽윤, 분산시킨다. Hexadecanol, polyethylene glycol, lauric acid, Brij®52를 각각의 무계비 (0.5 g 1 wt%, 1.5 g 3 wt%, 2.5 g 5 wt%, 5 g 10 wt%)로 투여한 뒤 3시간동안 교반하여 충분히 blending된 후 여과 후 건조하여 시료를 준비한다. 최종 시료는 80℃에서 압연하여 필름으로 제조한다.

다), 접촉각의 측정

앞서의 실험에서 언급한 방법으로 여러 가지 무적제의 무적 성능을 비교하기 위하여 접촉각을 측정하였다. 비교 자료용 시료는 hexadecanol, polyethylene glycol, lauric acid, Brij®52를 poly vinyl acetate에 blending한 것이다.

나. 방무제(Anti-fogging agent)의 합성

1) 방무제인 tetrafluorophthalic anhydride의 polyethylene에 graft중합 합성방법
합성 방법은 농업용 필름으로 사용되는 polyethylene고분자 50 g과 xylene 200 ml를 이구 둥근바닥플라스크에 넣고 120 °C로 가열하여 팽윤시킨다. Dropwise에 tetrafluorophthalic anhydride를 각각의 비율(1.58 g 3 wt% 혹은 2.63 g 5 wt%)과 개시제를 혼합하여 한방울씩 떨어뜨리 아르곤 가스하에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후 합성 결과물을 80 °C의 증류수 500 ml를 두세 번에 나누어 세척한 다음 여과하여 최종합성물은 진공상태를 이용하여 건조시킨다.

2) 불소계 계면활성제 (FSO-100)을 사용한 방무제 합성
불소를 함유한 불소계 계면활성제를 LDPE, LLDPE, EVA레진에 첨하여 마스터배치를 제조하여 방무성 비닐을 제조한다.

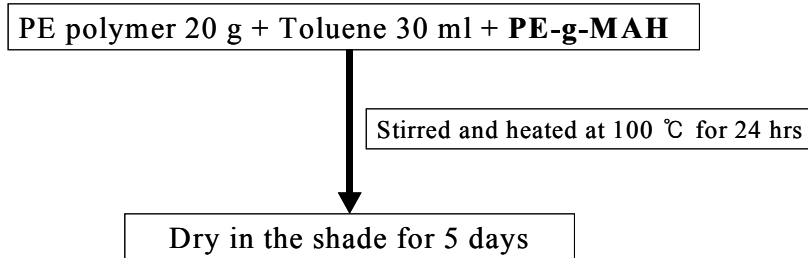
3) Tetrafluorophthalic anhydride poly ethylene에의 graft중합 여부의 분석
구조 분석으로는 FT-IR , SEM-EDS등으로 graft중합 여부를 판단하였으며 Contact angle 로는 graft중합의 성능을 확인 하였다. 그리고 XPS로 tetrafluorophthalic anhydride가 Polyethylene에 graft중합을 양적으로 분석 하였다.

다. 시제품 제작을 위한 마스터 배치(Master Batch)제조

현재의 농업용 비닐하우스 제품은 먼저 기능성 마스터 배치를 제조하여 반제품 형태로 제품을 생산한 뒤 다시 이 마스터 배치를 이용하여 원하는 목적에 부합하는 농업용 필름을 제작하고 있다. 이렇듯 시제품을 제작하기 위해서는 마스터 배치의 제조가 필요하다. 이러한 마스터 배치의 제조에는 앞서 언급한 base resin으로 사용되는 LDPE를 가지고 동일한 조건하에서 각각의 무적제의 성능을 비교하기 위하여 앞서 실험한 무수말레산이 graft중합된 LDPE 마스터 배치와 hexadecanol, polyethylene glycol, lauric acid, Brij®52등의 여러 가지 무적제를 각각 blending하여 제조한 마스터 배치를 제조하였다. 마스터 배치는 LDPE를 base resin으로 사용하고 LDPE에 5 wt%로 무적제를 첨가하였다. 이는 무수말레산이 graft중합된 5 wt%의 LDPE와 다른 무적제가 첨가된 LDPE와의 조건을 같이 하기 위함이다.

1), Master Batch의 제조 방법

95 g의 LDPE을 톨루엔 100 ml에 넣고 100 °C에서 교반시켜서 팽윤시킨다. 1시간 교반시킨뒤 무적제를 5 g 넣은 뒤 같은 온도로 계속 24시간 교반시켜준다. 톨루엔이 증발하도록 12시간동안 가열건조후 완전 건조가 되도록 3일간 자연건조 시킨다.



2), Master Batch의 접촉각 측정

위의 방법으로 제조된 각각의 마스터 배치는 80 °C로 가열한뒤 6톤의 압력으로 압연시켜서 필름으로 만들고 만든 필름을 접촉각 측정기를 통하여 접촉각을 측정한다.

3. 무적제와 방무제의 합성 결과

가. 방무제와 무적제의 화학적 분석방법을 이용한 구조 분석

1), 폴리에틸렌의 FT-IR 스펙트럼

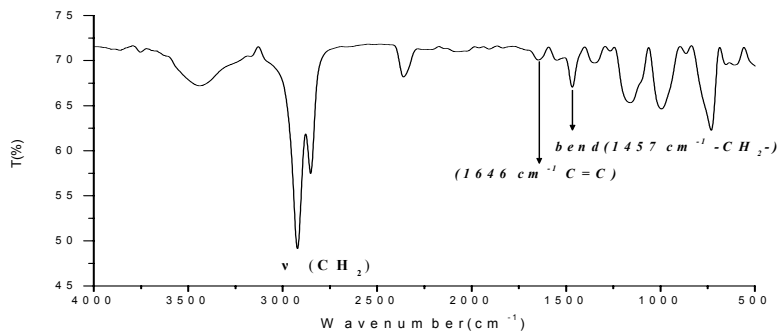


그림 5 폴리에틸렌의 FT-IR 스펙트럼

2), 여러 가지 무적제와 무수말레산이 grafting된 무적제 FT-IR 스펙트럼

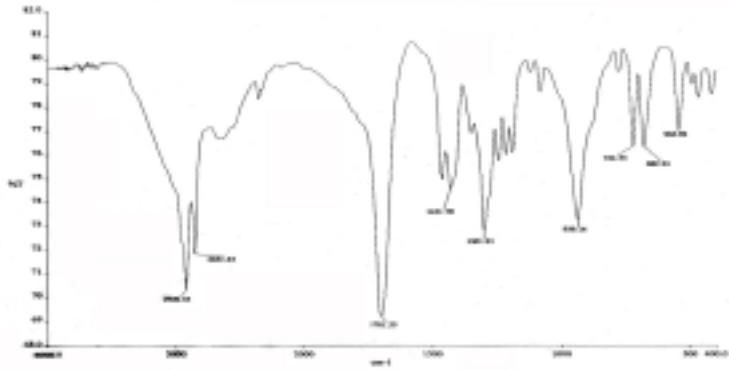


그림 6. lauric acid의 FT-IR spectrum

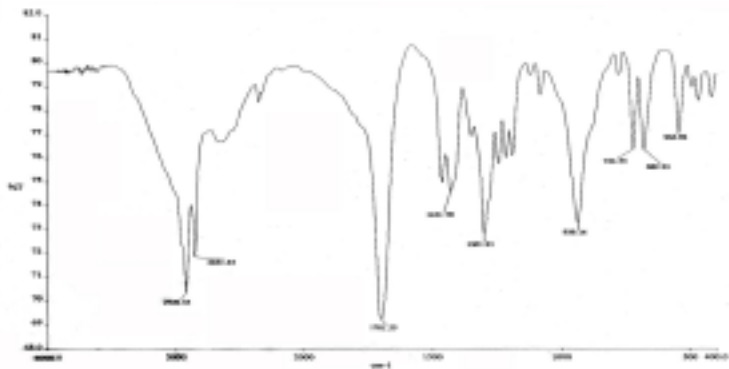


그림 7. polyoxyethylenelauric acid의 FT-IR spectrum

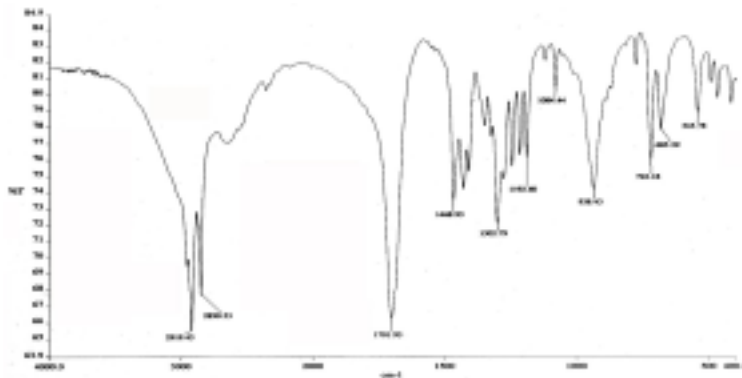


그림 8. fluorinated alkyl fatty acid의 FT-IR spectrum

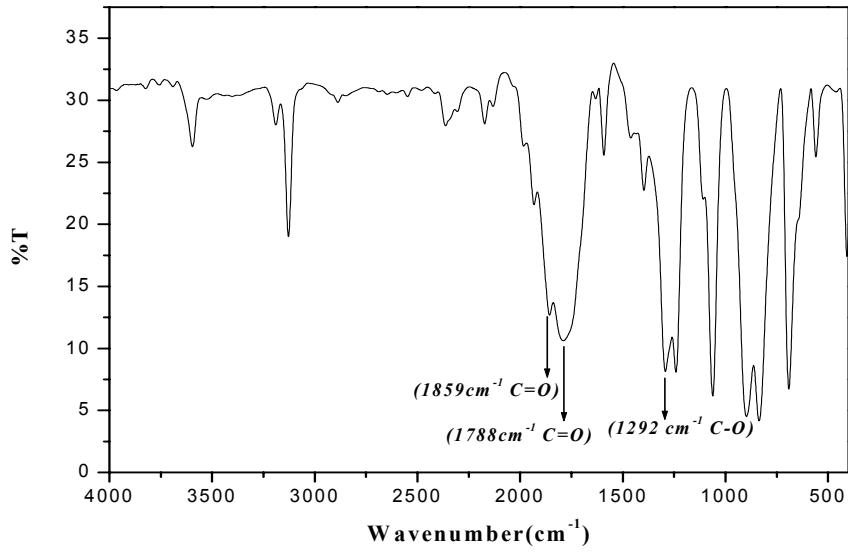


그림 9. 무수말레산(maleic anhydride)의 FT-IR spectrum

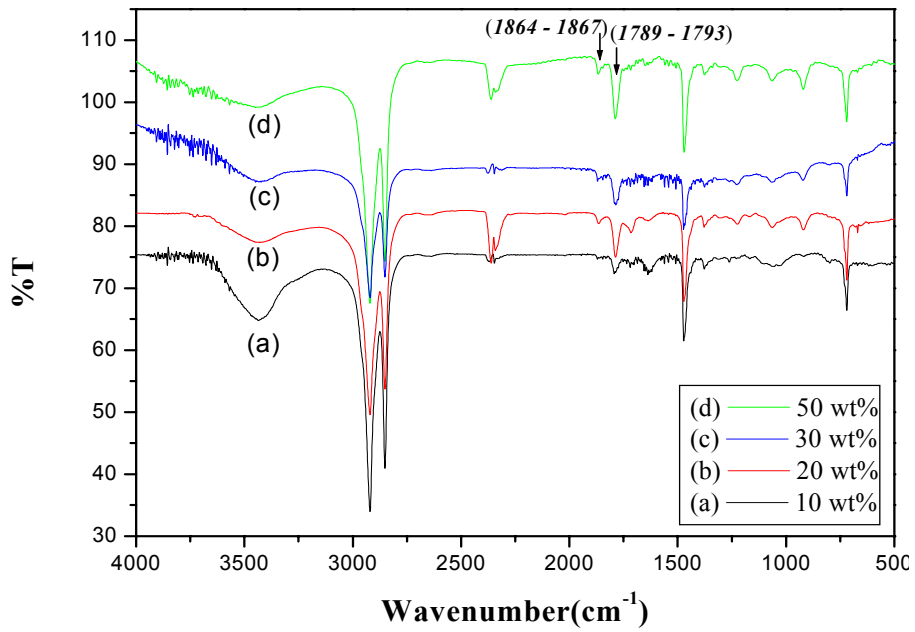


그림 10, 투입량에 따른 무수말레산이 폴리에틸렌에 grafting 된 FT-IR spectrum

그림 10의 FT-IR 스펙트럼에서 보여지듯이 무수말레산이 graft중합된 Polyethylene의 FT-IR 스펙트럼은 Polyethylene고분자 주쇄에는 C-C결합이 주로 존재하는 것과 다르게 무수말레산의 특징을 나타내는 C-O, C=O결합이 존재함을 확인 할 수 있었다.

3), 방부제와 방부제가 폴리 에틸렌에 grafting된 FT-IR 스펙트럼

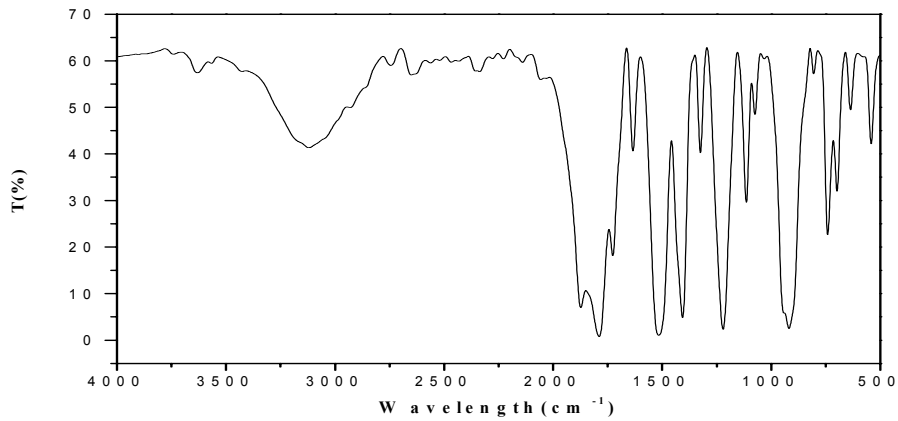


그림 11. tetrafluorophthalic anhydride의 FT-IR spectrum

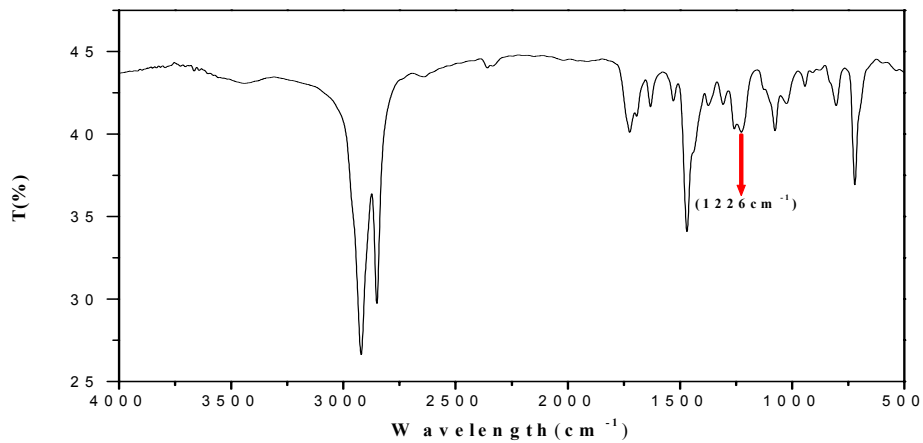


그림 12. tetrafluorophthalic anhydride grafting 중합된 PE의 FT-IR 스펙트럼

그림 11은 방무제인 tetrafluorophthalic anhydride의 FT-IR spectrum이며 그림 12은 방무제인 tetrafluorophthalic anhydride가 polyethylene에 graft 중합된 FT-IR spectrum이다. 그림 12의 1226 cm^{-1} 에서의 tetrafluorophthalic anhydride의 fluoro의 특징 peak이 나타나는 것으로 보아 tetrafluorophthalic anhydride가 Polyethylene에 grafting 된 것을 알수 있다.

4) 폴리에틸렌에 무수말레인산이 grafting된 무적제의 ^{13}C NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

그림 13은 폴리에틸렌에 무수말레인산이 grafting된 무적제의 ^{13}C NMR의 스펙트럼이다. 본 실험의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 JNM-ECP 400 spectrometer를 사용하였다. 샘플 175 mg를 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_2 에 용해 시켜 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다. 그림 11의 스펙트럼에서 보듯이 24 ppm에서 메틸렌 카본 β 와 $-\text{COOR}$ 이 결합된 것을 볼 수 있다. 이 NMR 스펙트럼으로 인하여 폴리에틸렌과 무수말레산이 화학적으로 결합된것을 볼 수 있다.

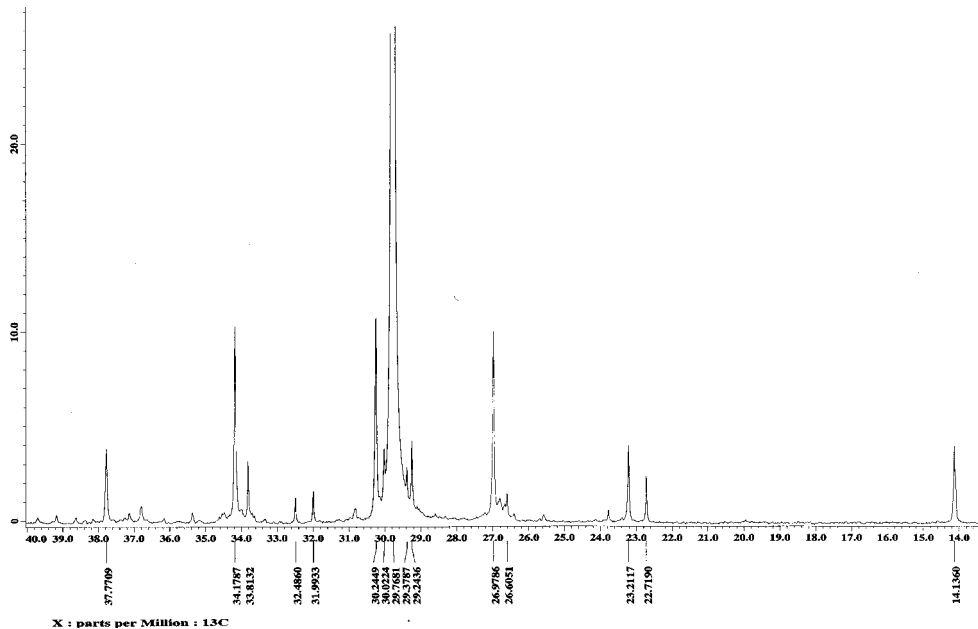


그림 13. 폴리에틸렌에 무수말레인산이 grafting된 무적제의 ^{13}C NMR

5) 폴리에틸렌에 무수말레인산이 grafting된 무적제의 TGA (Thermogravimetric analysis)

열 중량 측정 분석은 온도와 시간에 따른 중량의 변화를 측정하는 분석방법이다. 그림 14은 폴리에틸렌에 무수말레산이 grafting된 무적제의 TGA 스펙트럼이다.

본 TGA 스펙트럼은 샘플 28.206 mg을 공기중 0 °C에서 700 °C까지 1분당 10 °C씩 온도를 증가시키며 10번 측정하였다. (a) 스펙트럼은 순수한 폴리에틸렌의 TGA 그래프이고 (b) 스펙트럼은 무수말레산이 폴리에틸렌에 grafting된 TGA 그래프이다. 순수한 폴리에틸렌의 무게 감소가 367 °C에서 일어나는 반면 무수말레산이 폴리에틸렌에 grafting된 무적제의 무게감소는 290.4 °C에서 일어나고 있다. 이 결과로 인해 무수말레산이 폴리에틸렌에 grafting된 것을 알 수 있다.

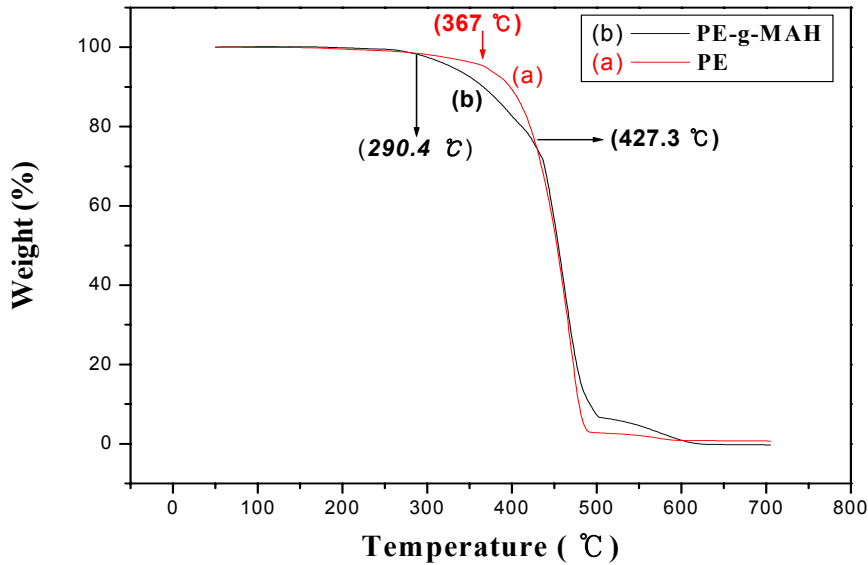


그림 14. 폴리에틸렌에 무수말레인산이 grafting된 무적제의 TGA

6) 방무제(tetrafluorophthalic anhydride)가 graft된 polyethylene의 SEM-EDS

그림 15는 무적제인 tetrafluorophthalic anhydride가 polyethylene에 graft중합 여부를 SEM-EDS로 분석한 것이다. 이 그래프에서 무적제인 tetrafluorophthalic anhydride의 fluoro 분자가 polyethylene에 graft중합의 여부를 알 수 있다. 하지만 중합된 양이 아주 적어서 양적 분석은 이 그래프로는 분석할 수 없었다.

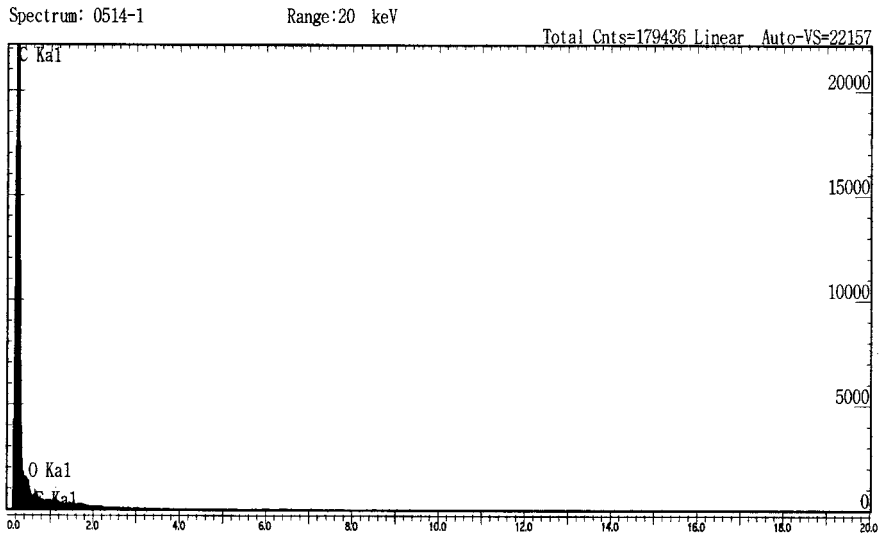


그림 15. tetrafluorophthalic anhydride graf중합된 PE의 SEM-EDS

7) 방부제(tetrafluorophthalic anhydride)가 graft된 polyethylene의 XPS

그림 16에서는 무적제인 tetrafluorophthalic anhydride 가 polyethylene에 graft중합 여부 와 양적 분석을 XPS로 분석한 것 이다. 이 그래프에 의하여 tetrafluorophthalic anhydride의 fluoro 분자가 전체 양의 4.5%를 차지하고 있는 것을 알 수 있다.

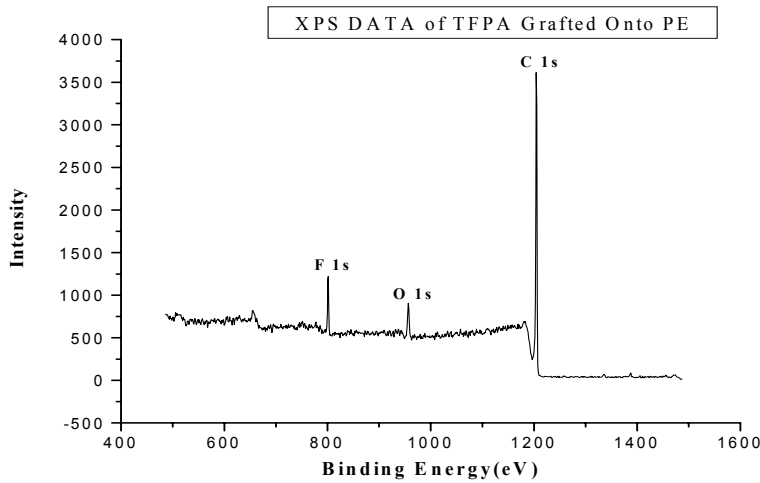


그림 16. tetrafluorophthalic anhydride grafting중합된 PE의 XPS

가, 개시제의 종류와 반응온도에 따른 중합도의 차이

합성시 개시제의 종류와 반응온도 등에 따라 차이가 있었으며 반응온도는 120℃ 일때와 Benzoyl peroxide를 개시제로 사용했을 때가 가장 좋은 결과를 얻었다. 무수말레산을 과량투입하여 얻은 최고 graft중합도는 5 wt%이다.

개시제의 종류	반응온도 (°C)	합성시 투여된 무수말레산의 양 (wt%)	graft중합된 무수말레산의 양(wt%)
tert-Butyl peroxybenzoate	120	3	0.58
	130	3	1.03
Benzoyl peroxide	100	3	0.68
	120	3	0.90
		5	1.28
AIBN	100	3	1.08

표 1. 개시제의 종류와 반응온도 차이에 따른 중합 결과

나, 방부제와 무적제가 graft중합된 poly ethylene 결과물의 접촉각 측정 각각의 농업용 비닐 하우스로 사용되는 base resin인 LDPE, LLDPE, EVA의 접촉각과 무수말레산이 graft중합된 LDPE base resin의 접촉각측정 결과는 다음의 표 2 와 같다.

순수한 폴리에틸렌의 경우 74 °의 접촉각을 갖는 반면 5 wt%의 무수말레산이 그래프트 된 폴리에틸렌의 경우 54 °의 접촉각을 가진다. 고분자 필름중 가장 높은 접촉각을 가지는 필름은 LLDPE로 83 °의 접촉각을 가지고 가장 낮은 접촉각을 가지는 무적제의 종류로는 5 wt%의 무수말레산이 그래프트 된 LLDPE이고 그것의 접촉각은 52 ° 였다.

시료의 종류	접촉각 (°)
Polyethylene	74°
1 wt% 무수말레산이 graft중합된 PE	74°
3 wt% 무수말레산이 graft중합된 PE	64°
5wt% 무수말무수말레산이 graft중합된 PE	54°
LDPE (Low Density Polyethylene)	80°
1wt% 무수말레산이 graft중합된 LDPE	79°
3wt% 무수말무수말레산이 graft중합된 LDPE	72°
5wt% 무수말무수말레산이 graft중합된 LDPE	56°
LLDPE (Linear Low Density Polyethylene)	83°
1wt% 무수말레산이 graft중합된 LLDPE	73°
3wt% 무수말레산이 graft중합된 LLDPE	71°
5wt% 무수말레산이 graft중합된 LLDPE	52°

표 2. 무수말레산의 첨가량과 폴레올레핀 종류에 따른 접촉각



그림 17. 폴리에틸렌의 접촉각 그림 18. 5 wt% 무수말레산이 grafting된 PE 접촉각

다, 무수말레산의 첨가량에 따른 접촉각변화

표 4는 무수말레산의 첨가량에 따른 접촉각 변화의 결과이다. 순수한 폴리에틸렌의 접촉각은 74 °인 반면 무수말레산이 30 wt% 첨가했을때의 접촉각은 25 °로 크게 감소한 것을 볼수 있었다. 반면 과량이라고 생각되는 50 wt%의 무수말레산을 첨가했을의 접촉각은 45 °로 증가 하는 것을 볼 수 있었다. 그러므로 무수말레산의 투입량은 30 wt%가 최적이라고 결정하고 이렇게 합성되어진 무적제를 사용하여 마스터 배치를 제조하였다

Sample	Contact angle(°)
PE	74°
PE grafted with 1 wt% MAH	68°
PE grafted with 3 wt% MAH	56°
PE grafted with 5 wt% MAH	54°
PE grafted with 10 wt% MAH	52°
PE grafted with 20 wt% MAH	43°
PE grafted with 30 wt% MAH	25°
PE grafted with 50 wt% MAH	45°

표 4. 무수말레인산의 첨가량에 따른 접촉각

라. 무수말레인산의 첨가량에 따라 grafting 된 폴리에틸렌의 표면에너지

표 5는 무수말레산의 첨가량에 따라 grafting 된 폴리에틸렌의 표면에너지의 결과이다. sessil drop법을 이용하여, 공기중에서 물과 methylene iodide에 대한 필름표면 접촉각을 측정하여 물과 methylene iodide의 표면장력값과 측정된 접촉각들을 적용하여 Owen's 방정식에 의해 필름의 표면 자유 에너지값 (Υ_s) 및 각 성분값 (Υ_s^d , Υ_s^p)을 계산하였다.

$$1 + \cos\theta = 2/\Upsilon_s\{(\Upsilon_s^d \cdot \Upsilon_l^d)^{1/2} + (\Upsilon_s^p \cdot \Upsilon_l^p)^{1/2}\}$$

$$\text{여기서, } \Upsilon_s = \Upsilon_s^d + \Upsilon_s^p$$

Υ : 표면 장력

θ : 두액체의 접촉각

d : dispersion, p: polar

표 5에서 보여주듯 가장 높은 접촉각을 가진 폴리에틸렌의 경우 낮은 표면 에너지인 36.6 dyne/cm 가지는 것을 볼 수 있다. 이것은 폴리에틸렌의 표면이 소수성을 띠는 것을 알 수 있다. 반면 가장 낮은 접촉각을 가진 무수말레산이 30 wt%

가 폴리에틸렌에 grafting된 무적제의 경우 가장 높은 표면에너지 68 dyne/cm를 갖는 것을 볼 수 있다. 이것은 무수말레산이 grafting된 무적제의 경우 표면이 친수성을 띠는 것을 잘 보여주고 있다.

Sample	γ_s^d (dyne/cm)	γ_s^p (dyne/cm)	γ (dyne/cm)
PE	17.1	19.5	36.6
PE grafted with 1 wt% MAH	19.2	21.9	41.1
PE grafted with 3 wt% MAH	21.2	24.3	48.5
PE grafted with 5 wt% MAH	28.5	32.7	61.2
PE grafted with 10 wt% MAH	22.03	25.10	48.9
PE grafted with 20 wt% MAH	22.75	26.11	56.0
PE grafted with 30 wt% MAH	31.6	36.4	68.0
PE grafted with 50 wt% MAH	23.5	27.0	50.5

표 5. 무수말레산의 첨가량에 따른 표면에너지

마, 여러 가지 무적제를 이용한 무적성능 측정

Hexadecanol, polyethylene glycol, Lauric acid, poly ethylene(2) cetyl ether(Brij®52)를 사용하여 비교제품을 제작하여 앞서 제조한 무수말레산을 graft중합시킨 제품과의 비교 성능을 알아보려고 한다. base resin은 LDPE를 사용하여 제작한 시료이며, base resin의 접촉각은 80 °이다.

무적제의 종류 \ 중량비	중량비			
	1 wt%	3 wt%	5 wt%	10 wt%
Hexadecanol	80°	73°	68°	61°
Polyethylene glycol	79°	74°	69°	62°
Lauric acid	74°	72°	64°	53°
Brij®52	79°	72°	66°	58°
무수말레산	68°	56°	54°	52°

표 6. 무적제의 종류와 중량비에 따른 접촉각의 변화

바. 시제품 제작을 위한 마스터 배치(M/B)제조

1) 제작한 위한 마스터 배치(M/B) 이미지

앞서 설명하였듯이 base resin은 LDPE(MI: 0.5 g/10min, density: 0.926 g/cm³,

VA 함량 1.8%)를 사용하고, 각각의 무적제를 30 wt%를 사용하였다.

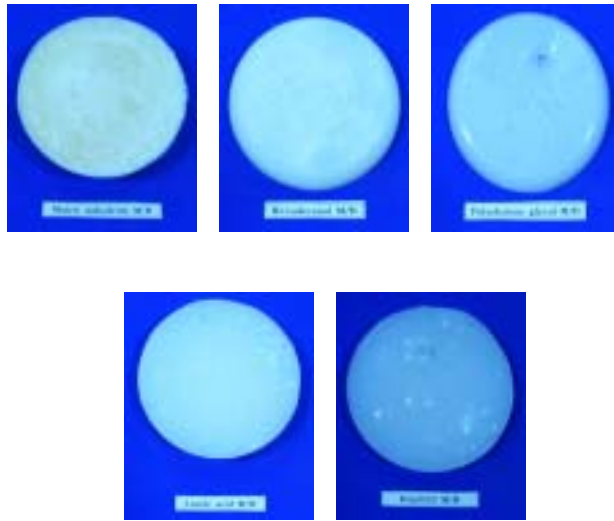


그림 19. 여러 가지 무적제로 제조한 마스터 배치(M/B) 이미지

2) 제조된 마스터 배치의 접촉각 측정

제조된 마스터 배치를 80 °C로 가열한 뒤 6 ton의 압력으로 압연하여 필름을 제조하여 접촉각 측정기를 통하여 접촉각을 측정하였다. 이러한 마스터 배치는 농업용 필름 형태(50 μm)보다 고유물성의 발현이 어려워 농업용 필름 형태보다 접촉각이 높게 나타나고 있으면 고유의 접촉각은 농업용 필름으로 최종 제품화하여 측정하였다.

무적제의 종류	무수말레산	Hexadecanol	Polyethylene glycol	Lauric acid	Brij®52
접촉각	31°	56°	49°	44°	60°

표 7. 제조된 마스터 배치의 접촉각

4. 필름제조

가. 무적층과 방무층의 선택

일반적으로 BROWN FILM을 성형할때는 BUBBLE 내부에 일정량의 공기를 주입시켜 BUR(Blow Up Ratio)을 조정된 상태에서 BUBBLE 외부에서 냉각공기를 공급하여 용융수지를 냉각한다. 이때 BUBBLE 내부에서는 공기가 정체되어 있기 때

문에 높은 온도가 형성되게 되며 BUBBLE 외부에서는 냉각공기가 계속 공급되기 때문에 자연히 필름 내면과 외면의 냉각속도가 차이가 난다. 즉, 필름외면이 내면에 비해 급냉되어 고분자 결정격자가 적어지게 되고 경정화도가 떨어지며 이 현상이 필름 내부의 무적제가 표면으로의 이행이 쉽게 하는 요인을 부여하므로 필름 제조시 BUBBLE 외측면을 무적층이 되도록 첨가제를 처방해야 하며 비닐하우스 설치시에도 외측면이 HOUSE안쪽으로 향하게 해야 한다.

농업용 3중 필름 성형시 필름의 각층의 기능을 극대화시키고 즉, 무적층, 보온층, 장수층, 각각의 기능을 극대화시키고 필름 물성을 향상시킬 수 있는 방법에 있어서 수지 선정층면에서 고찰한 결과 필름 성형시의 외층을 무적층으로 선택해야 하며 무적층과 보온층에 사용하는 수지는 VA함량이 높은 수지를 무적층에 적용해야한다. 그리고 무적층과 보온층에는 LLDPE를 블렌딩하여 사용하지 말고 (무적성이 저하) 무적제 함량은 최종 필름 내부에 1.7% 이상의 무적제가 처방되어야 무적성능이 문제점이 없다는 것을 알수 있다.

나. 필름제조

EVA 수지 100중량부당 15중량부의 무적제 입자를 그림 20 의 Buss-Kneader를 사용하여 잘 혼련 시킨 뒤, 이축 압출기와 펠렛타이저를 이용하여 펠렛화하여 마스터배치를 제조한 후 그림 21의 관상형 블로우법(Blow Film Extruder)으로 Blown Film으로 제조하였다. Bubble 내부에 일정량의 공기를 주입시켜 BUR(Blow Up Ratio)을 조정 한 상태에서 Bubble 외부에서 냉각공기를 공급하여 용융수지를 냉각한다. 이때 Bubble 내부에서는 공기가 정체되어 있기 때문에 높은 온도가 형성되게 되며 Bubble 외부에서는 냉각 공기가 계속 공급되기 때문에 자연히 필름내면과 외면의 냉각속도의 차이로 필름이 제조된다. 공기 주입속도를 적절히 조정해서 60 μm 두께의 필름을 제조하였다.



그림 20. Kneader and Extruder



그림 21. Blow Film Extruder

5. 필름의 물성

가, 제조된 무적성 필름과 방무성 필름을 광학현미경을 이용한 표면 분석



그림 22. PE 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 PE film 표면(우)

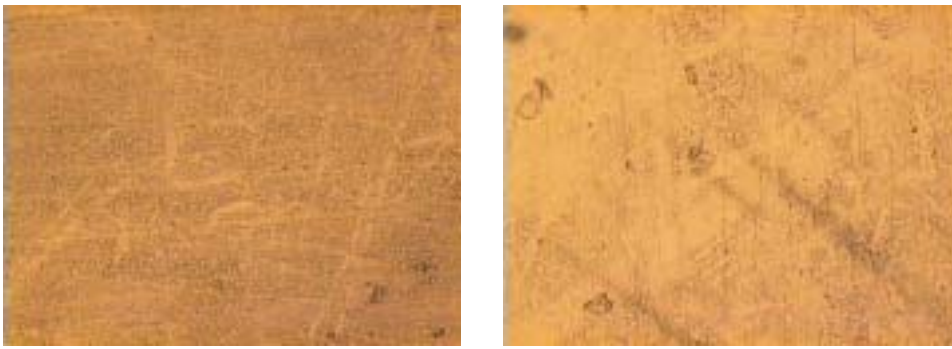


그림 23. EVA 3중 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 EVA 3중 필름 표면(우)

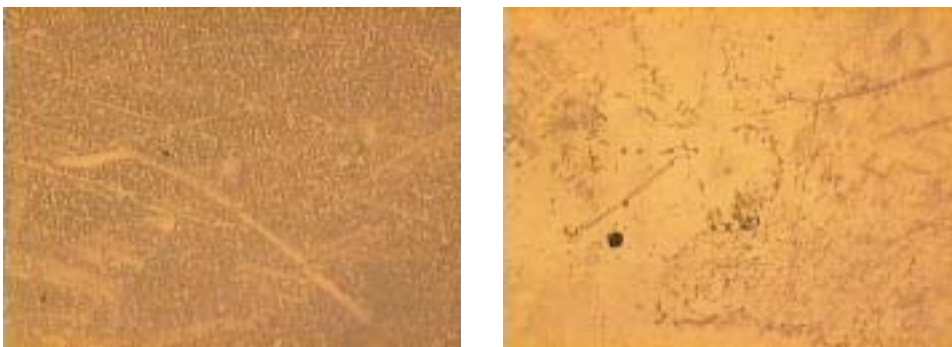


그림 24. 시중에서 판매되고 있는 무적 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 시중에서 판매되고 있는 무적 필름 표면(우)

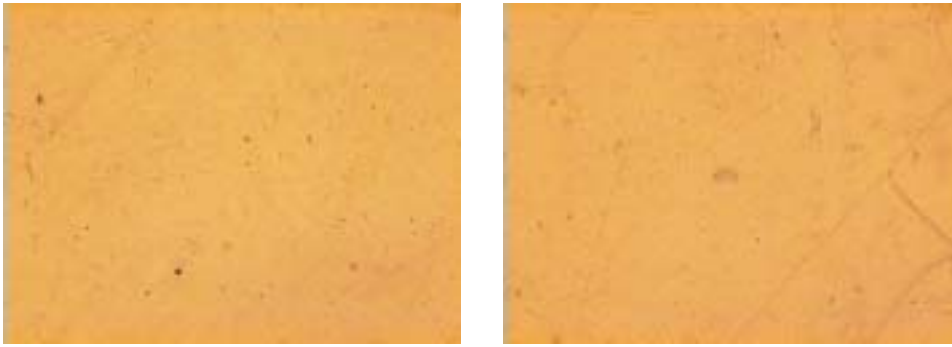


그림 25. 제조된 무적 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 제조된 무적 필름 표면(우)

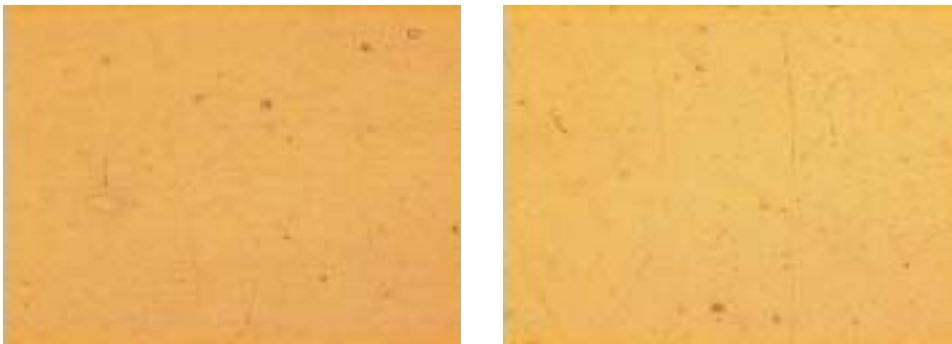


그림 26. 제조된 방무 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 제조된 방무 필름 표면(우)

본 그림은 무적필름과 방무필름 표면에 분산된 정도를 광학현미경을 이용하여 표면을 분석할 수 있었다. 그림 22는 순수한 폴리에틸렌 표면과 24 시간 UV 조사 후 폴리에틸렌 표면의 광학 현미경 이미지이며 그림 23은 EVA 3중 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 EVA 3중 필름 표면(우) 광학현미경 이미지이며 그림 24은 시중에서 판매되고 있는 무적필름(좌) 과 24 시간 UV 조사 후 판매되고 있는 무적필름(우) 광학현미경 이미지 이다. 그리고 그림 25는 본 연구에서 직접 제조된 무적 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 제조된 무적 필름 표면(우) 광학현미경 이미지 이고 그림 26 는 제조된 방무 필름 표면(좌)과 24 시간 UV 조사 후 제조된 방무 필름 표면(우) 광학현미경 이미지이다.

위 그림에서 볼 수 있듯이 EVA 3중 필름과 판매되어지고 있는 무적필름의 경우 표면의 분산성이 좋지 않고 무적제와 같은 약품들이 고르게 분산되어 있지 않을

것을 볼 수 있고 24 시간간 UV 조사 후에도 표면의 분산성 정도와 표면의 깨끗한 정도가 좋지 않음을 볼 수 있다. 하지만 본 연구에서 제조되어진 무적필름과 방무필름의 경우 표면의 분산성 정도가 좋고 표면이 아주 깨끗하며 24 시간 UV 조사 후에도 표면의 변화가 거의 없는 것으로 보아 광투과도가 아주 높을 것으로 예상되었다.

나 제조된 무적필름과 방무필름을 UV-vis 스펙트럼에 의한 광투과율 측정
아래 그림은 본 연구에서 제조되어진 무적필름과 방무필름의 광투과도를 UV-vis 스펙트럼을 사용하여 광투과율을 측정하였다. 그림 27은 UV 조사 시간에 따른 본 연구에서 제조된 무적필름의 광투과율 변화이고 그림 28은 UV 조사 시간에 따른 본 연구에서 제조된 방무필름의 광투과율 변화 스펙트럼이다. 그리고 그림 29은 UV 조사 시간에 따른 EVA 3중 필름과 시중에서 판매되고 있는 필름과 제조되어진 무적필름과 방무필름의 광투과율을 비교한 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 보듯이 제조되어진 무적필름과 방무필름은 UV 조사 전과 UV 조사 24 시간 후 광투과율은 거의 변화가 없는 것을 볼 수 있고 작물성장에 유익한 200 ~ 700 nm에서 80% 이상의 아주 좋은 광투과도를 갖는 것을 볼 수 있었다. 그리고 그림 26에서 보여지듯이 EVA 3중 필름과 시중에서 판매 되는 무적필름의 경우 UV 조사 24 시간 후에는 본 연구에서 제조된 무적필름과 방무필름보다 광투과율이 확실하게 떨어 지는 것을 볼 수 있다. 이는 EVA 3중 필름과 시중에서 판매 되는 무적필름 내의 무적제들이 UV 빛과 열에 의해서 표면으로 용출되어 나옴에 따라 표면의 투과율이 떨어지는 것으로 판단 된다.

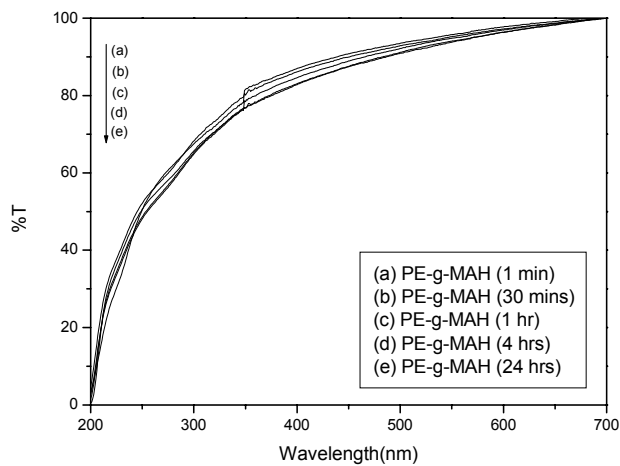


그림 27. UV 조사 시간에 따른 제조된 무적필름의 광투과도 변화

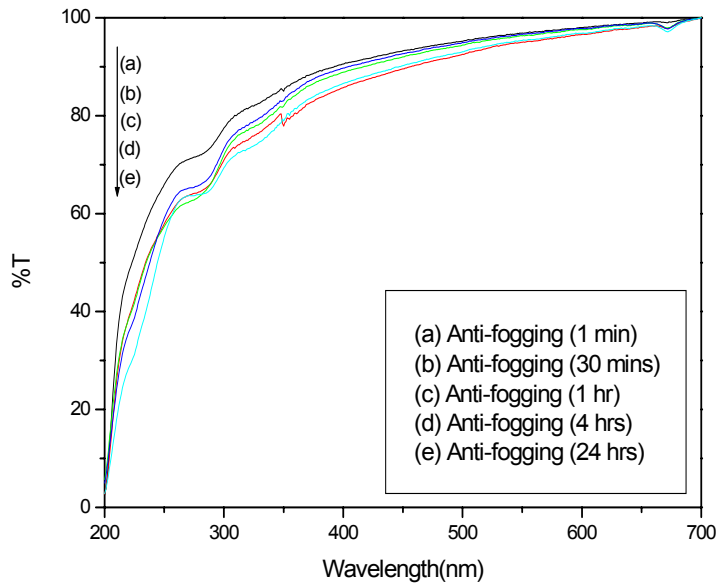


그림 28. UV 조사 시간에 따른 제조된 방무필름의 광투과도 변화

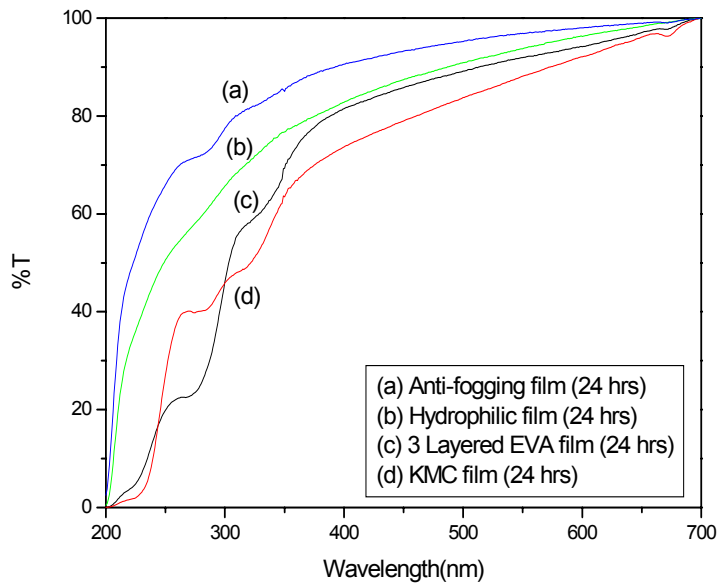


그림 29. UV 조사 시간에 따른 필름들의 광투과도 비교 변화

다, 제조된 무적필름과 방무필름의 접촉각

다음 그림들은 제조되어진 무적필름과 방무필름 표면의 접촉각 이미지이다.

앞서 설명 하였듯이 고분자가 소수성일 경우 물과의 접촉각이 크며 친수성일 경우 물과의 접촉각은 작다. 일반적으로 친수성과 소수성은 고분자 구성성분 및 형태에 의존한다. 즉 고분자가 극성 작용기(carbonyl, ester, hydroxyl)들로 구성되어 있으면 친수성 (hydrophilic)의 성질을 띄고, 비극성작용기(hydrocarbon)들로 이루어진 것은 소수성 (hydrophobic)을 나타낸다.

그림 30의 왼쪽 그림은 폴리에틸렌 물에 대한 접촉각 이미지(좌) 이며 오른쪽 그림은 EVA 3중 필름(우)의 이미지 이다. 그리고 그림 28의 왼쪽 이미지는 시중에서 판매되는 무적필름(좌) 이고 오른쪽 이미지는 본 연구에서 제조된 무적필름(우)의 접촉각 이미지이다. 각각 필름의 물에 대한 접촉각을 측정 해본 결과 순수한 폴리 에틸렌의 경우 물에 대한 접촉각은 74 ° 이며 EVA 3중 필름의 물에 대한 접촉각은 55.9 ° 였다. 그리고 시중에서 판매되고 있는 무적필름의 물에 대한 접촉각은 47.5 ° 였고 본 연구에서 제조된 무적필름의 물에 대한 접촉각은 31 °의 가장 낮은 수치의 접촉각의 값이 측정 되었다. 이는 시중에서 판매되고 있는 무적필름보다 훨씬 낮은 접촉각을 가지며 이는 아주 우수한 무적성을 가진 필름이라고 판단된다.



그림 30. PE 필름의 접촉각 이미지(좌) EVA 3중 필름(우)

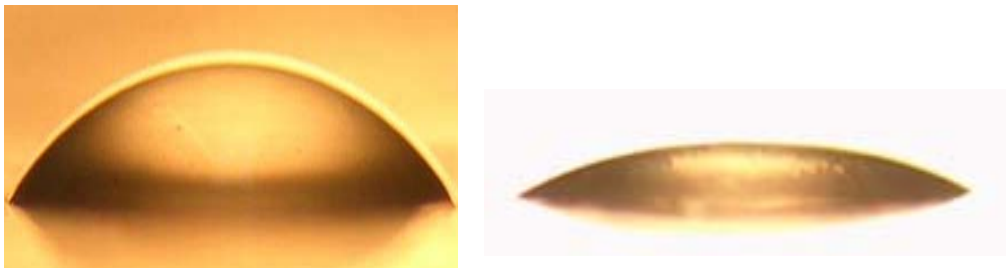


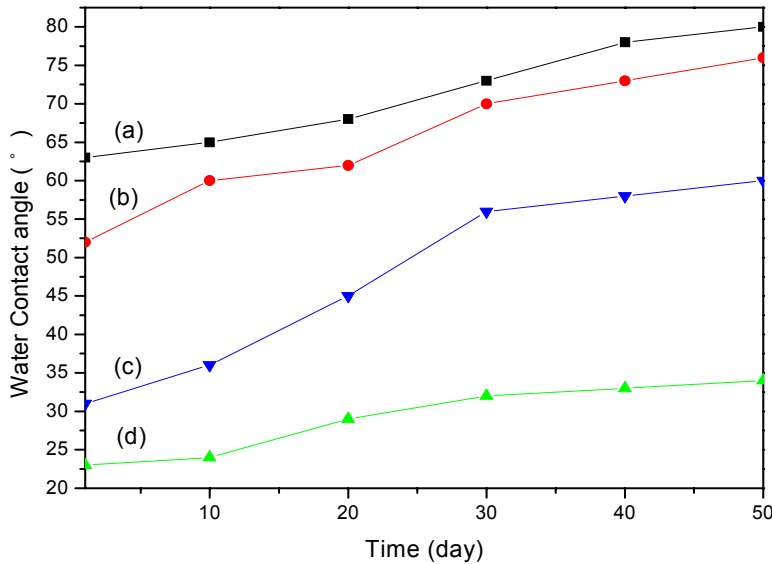
그림 31. 시중에서 판매되는 무적필름(좌) 제조된 무적필름(우)

라, 시간에 따른 필름들의 접촉각 변화

다음은 시간에 따른 여러 가지 필름들의 접촉각 변화이다.

다음은 각각의 필름들을 50 일 동안 태양이 내려찍는 옥외에 방치한 후 측정한 접촉각의 변화이다.

그림 32의 (a) 그래프는 EVA 3중 필름의 접촉각 변화 그래프이고 (b) 그래프는 시중에서 판매되고 있는 무적필름의 접촉각변화이다. 그리고 (c) 그래프는 제조된 방무 필름의 접촉각 변화이며 (d) 그래프는 제조된 무적필름의 접촉각 변화 그래프이다. 각 그래프에서 보여 지듯이 시중에서 판매되는 무적필름의 경우 열과 빛에 의해 처음 보다 50 일후의 물에 대한 접촉각은 큰 편으로 증가 한 반면 본 연구에서 제조된 무적 필름의 경우 접촉각의 수치는 큰 편으로 증가되지 않은 것을 볼수 있다. 이는 시중에서 판매되는 무적필름의 경우 무적제 계면활성제를 사용하여 고분자 레진과 블렌딩하여 무적필름의 제조하지만 본 연구에서 제조된 필름은 무적제 계면활성제가 아닌 고분자에 직접 강한 친수성을 띌 수 있는 무수말레산 유도체를 grafting 함으로써 화학적 결합으로 인한 이유인 것으로 보인다.



(a) EVA 3중 필름

(b) 시중에서 판매되고 있는 무적필름

(c) 제조된 방무 필름

(d) 제조된 무적필름

그림 32. 시간에 따른 필름들의 접촉각 변화

마. 기계적 물성 측정

표 8 은 한국플라스틱표준(안) 중 농업용 EVA 3중 필름필름에 관한 규정이다. 따라서 본 연구에 의해 제조된 무적성 필름이 위의 규정을 만족하는지 확인한다.

시험항목	호칭두께(m)				적용조항
	0.060	0.070	0.080	0.100	
겉모양	사용상 유해하지 않은 장소가 10개 이하일 것				6.3
인장강도 (kgf/cm ²)	180 이상	180 이상	180 이상	200 이상	6.5
신장율 (%)	280이상	300 이상	400 이상	400 이상	6.5
인열강도 (kgf/cm)	50이상	60 이상	60 이상	70 이상	6.6
헤이즈 (%)	25 이하				6.9

표 8. 한국플라스틱표준(안) (3중 EVA 필름)

샘플	두께 (μ m)	인장강도 (180 kgf/cm ²)		신장율 (280%)		인열강도 (50 kgf/cm)		HAZE (%)		충격강도 (kgf/cm)
		TD	MD	TD	MD	TD	MD	Gloss	HAZE	
1	60	247	240	823	379	147	116	92.3	10.8	130
2	60	255	251	691	510	125	107	92.3	3.4	160

샘플 1 : 제조된 무적필름 (EVA/1.5% Hydrophilic agent)

샘플 2 : 제조된 방무필름 (EVA/3% Anti-fogging agent)

표 9. 기계적 물성 측정 값.

표 9 의 모든 필름의 기계적 성질 및 탁도는 표 8 의 규정을 만족하는 수준이었다. 인장강도를 보면 한국플라스틱표준(안)의 3중 EVA 필름의 경우 180 kgf/cm² 이상의 수치를 만족하며 신장율은 280% 이상 인열강도는 50 kgf/cm 탁도는 25% 이하의 값을 만족하면 된다. 본 연구에서 제조된 무적필름과 방무필름의 기계적 물성은 표 9에 나타내었다. 본 연구에서 제조된 무적필름과 방무필름의 인장강도는 약 240 kgf/cm² 이상으로 TD/MD의 균형도 우수하였다. 그리고 한국플라스틱표준(안)의 3중 EVA 필름 신장율은 280% 이상이며 본 연구에서 제조된 무적필름과 방무필름의 신장율은 표준수치 보다 훨씬 높은 것을 볼 수 있었다. 표 8의 한국플라스틱표준(안)의 3중 EVA 필름의 인열강도의 값은 50 kgf/cm 이상으로 이 수치 역시 본 연구에서 제조된 무적필름과 방무필름의 인열강도가 훨씬 높은 수치를 갖는 것을 볼 수 있었다.

바. 방무성 측정방법

본 연구에서 제조된 방무필름을 사용하여 방무성을 측정 하였다. 본 실험은 본 연구에서 제조된 방무성 필름과 시중에서 사용하고 있는 EVA 3중 필름내 안개가 없어지는 정도를 시간의 경과에 따라 측정 하였다. 안개의 공급 조건은 드라이 아이스 9.35 g을 물 500 ml내에 투입한 후 공급된 안개 90 % 제거되는데 소요되는 시간 (T_1), 완전히 제거되는데 소요되는 시간 (T_2) 순으로 측정 하였다. 그리고 T_1 과 T_2 의 합을 T_3 로 나타 내었다. 아래의 표에서 보듯이 본 연구에서 제조한 방무필름이 시중에서 사용되고 있는 EVA 3중 필름보다 안개의 형성을 억제 한다는 것을 보여 주고 있다. 아래의 실험 결과는 실험중에서 발생할 수 있는 오차(필름 내부에 유입되는 안개의 양과 온도가 일정)가 무시된 결과이나 그 차이가 아주 미세한 것으로 간주 하여 종합하였다.

	T_1	T_2	$T_3 (=T_1+T_2)$
제조된 방무필름	4분 7초	8분 16초	12분 23초
EVA 3중 필름	7분 35초	12분 52초	19분 27초

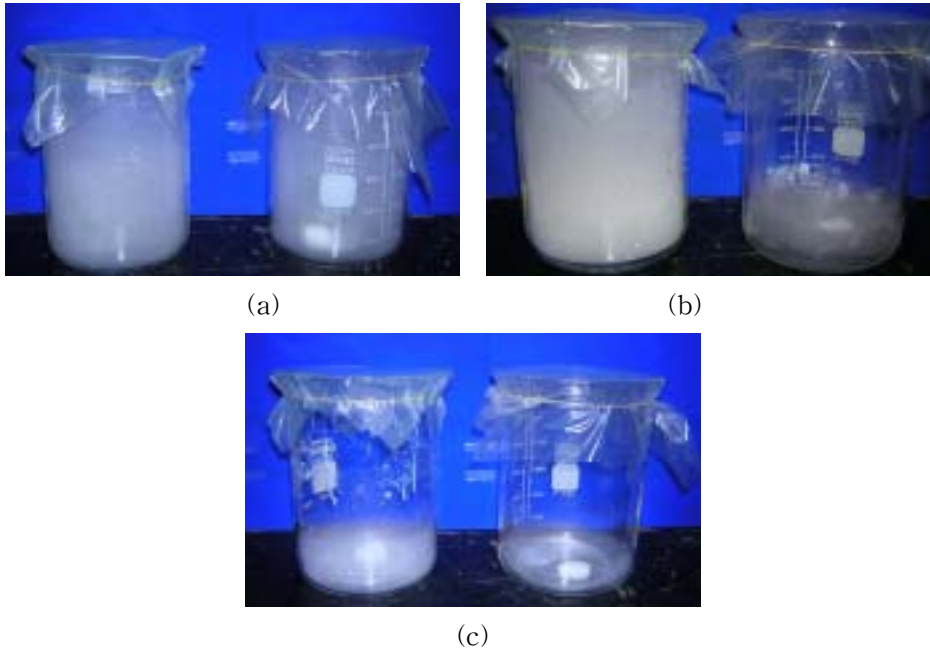


그림 33. 방무필름을 사용한 방무성 평가 (a) 안개 투입 직후 (b) 안개 90% 제거 (c) 안개 100% 제거

제 2 절

제2세부과제 : 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐의 제조기술 개발

제 1 차년도

비닐의 내후성(장수성)은 대부분 광에 의한 C=C, C=O 결합의 분해에 의해서 감소되며 또한 분해결과 물리적 성질이 저하되며 광투과도도 크게 저하된다. 이러한 현상은 원인광인 자외선의 흡수, quenching, 중간 라디칼의 스캐빈저 사용 등으로 막거나, 감소시킬 수 있다. 또한 작물성장에 유해한 자외선을 흡수하여 작물성장에 이로운 가시광선이나 적외선(IR)으로 전환하는 화학 발광 화합물을 도핑하여 개발할 수 있다.

가. 내후성(장수성) 비닐의 개발

자외선 안정제로 자외선 흡수제인 benzotriazoles, hydroxy benzophenones, quencher인 Ni화합물, 라디칼 스캐빈저인 hindered amin light stabilizer(1차, 2차 alkylphenyl amine류)를 LDPE, LLDPE, EVA수지에 첨가하여 마스 배치를 만든다. 제조된 마스터배치를 혼합하여 (5~10%) 내후성 비닐을 압출하여 제조한다.

나. 작물성장 촉진 비닐의 제조

작물의 성장에는 직접적으로 엽록소의 클로로필이 흡수하는 400~800 nm 정도의 가시광선이 유효하며 보온효과가 좋은 적외선(800 nm이상)도 유용하다. 그러나 250~400 nm 정도의 자외선은 작물의 생명유지와 관계되는 핵단백질과 핵산(DNA)등의 파괴를 일으킨다. 이러한 이유로 유해한 자외선을 흡수하여 이로운 가시광선이나 적외선으로 전환할수 있는 화학발광 물질인 terphenyl, pyrene, anthracene 유도체와 CdS, CdSe, ZnO, 나노무기입자와 그들과의 복합체를 첨가하여 작물성장 촉진 비닐을 제조한다.

제 2 차년도

제조된 내후성(장수성) 비닐의 성능평가는 선택된 파장의 자외선(250~400 nm)의 조사를 직접하여서 UV-vis 영역에서 흡수스펙트럼을 얻어서 자외선 흡수능을 평가하고, 분해정도나 메카니즘을 밝힌다. 또한 화학발광에 의한 광전환 효율을 자외선 조사에 의한 화학발광 스펙트럼으로 분석한다. 1차년도의 연구에 의해 CdS와 CdSe는 발광효율은 좋지만 가격이 비싸기 때문에 2차년에는 가격 경쟁력이 우수하며서 발광효율이 큰 ZnO, ZnS, ZnS:Mn²⁺ 등을 이용하여 기존의 유기물을 이용한 제품들과 성능을 비교 분석한다.

가. 내후성 평가

UV-vis 분광광도계로 흡수스펙트럼을 분석하여 흡수능을 분석하고, quenching에 의한 효능은 Ni 화합물 첨가시와 비첨가시의 스펙트럼 비교로 연구한다. 또한 라디칼 스캐빈저 효능은 생성된 라디칼의 구조와 안정성을 ESR(전자 자기 공명 분광계)의 스펙트럼 분석과 적분밀도로 연구한다.

나. 작물성장 촉진 효율 연구

제조된 비닐의 흡수스펙트럼을 분석하여 자외선 영역의 광감소정도와 화학발광(chemical luminescence)스펙트럼을 분석을 하여 발광되는 광의 성분 및 세기를 일산화탄소에서 생산되는 기능성 비닐과 비교분석 한다.

제 3 차년도

제3차년도에서는 내후성(장수성)과 작물성장촉진 기능을 가진 복합비닐을 각각의 마스터배치 혼합에 의하여 제조하고, 제1세부과제와 제3세부과제에서 제조된 무적성, 방무성, 보온성 마스터배치와의 혼합에 의한 복합기능 비닐을 일산화탄소에 의뢰하여 시제품을 제작하고 부산원예시험자의 권준국 박사팀과 공동연구를 통하여 10평의 비닐온실에서 적용하여 작물성장 및 기타효과에 대한 현장적용기술을 확보하고자 한다.

1. 기본이론

280 nm 이하의 자외선은 핵산과 단백질 등 생체에 중요한 구성성분을 파괴하는 작용이 있어서, 생물전반에 치명적인 장애를 주지만, 이들 대부분은 대기권의 오존층에 의하여 흡수되기 때문에 지표면에는 거의 도달하지 않는다. 그래서 시설 내에서는 태양광 중에서 280~400 nm의 자외선이 영향을 미치는 것이다. 자외선의 제거는 특정해충의 침입을 방지하기도 하고, 사상균의 포자형성을 억제하여 병 발생을 경감하는 등의 효과도 있으므로 시설재배 시 자외선의 차단이 매우 중요하다. 그리고 가시광선은 잎의 가장 중요한 생리작용인 광합성에 관여하고 있는데, 광합성은 엽록체에 포함된 엽록소(클로로핀)와 엽황소(카로티노이드) 등의 색소가 수광체가 되어 광합성의 주된 역할을 수행하며, 이러한 광합성색소의 흡수스펙트럼을 보면, 엽록소a는 420 nm (청색)부근과 660 nm (적색)부근에서 흡수대가 나타난다. 그러므로 비닐하우스용 필름에 작물 성장에 악영향을 끼치는 자외선을 청색과 적색 광으로 바꿔서 내놓는 물질을 도핑하면 작물의 성장을 촉진시킬 수 있는 필름을 제조할 수 있다. 현재 유기 형광체는 이미 사용되어 지고 있지만 이러한 유기형광체는 UV에 의해 분해되어 효율이 낮아지는 단점이 있다. 그래서 본 과제에서는 UV에 의해 분해되지 않고, 가시광은 모두 투과하고 자외선을 잘 차단하며 청색 발광을 하는 ZnS와 ZnO 나노입자와 적색 부근의 발광을 하는 CdS,

CdSe, ZnS:Mn²⁺를 합성하여 레진에 도핑하여 UV 흡수, 발광, 필름의 투과도 등을 측정하여 하우스용 필름에 응용할 수 있는지를 연구했다. 비닐의 내후성(장수성)은 대부분 광에 의한 C=C, C=O 결합의 분해에 의해서 감소되며 또한 분해결과 물리적 성질이 저하되며 광투과도도 크게 저하된다. 이러한 현상은 원인광인 자외선의 흡수, quenching, 중간 라디칼의 스캐빈저 사용 등으로 막거나, 감소시킬 수 있다. 또한 작물성장에 유해한 자외선을 흡수하여 작물성장에 이로운 가시광선이나 적외선(IR)으로 전환하는 화학 발광 화합물을 도핑하여 개발할 수 있다.

2. LDPE (low density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene) resin과 각종 첨가제 혼성 필름 제조

LDPE 7 g과 LLDPE 3 g, 톨루엔 100 ml을 500 ml 비커에 넣고 80 °C에서 열중탕한다. LDPE와 LLDPE resin이 다 녹으면 2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone UV 안정제 0.005 g을 아세톤 또는 톨루엔 2 ml에 녹인 용액을 첨가하여 가열하며 고르게 분산되도록 잘 저어준다. 분산된 용액을 약 50 °C에서 서서히 건조시키면 UV 안정제가 혼합된 LDPE, LLDPE 마스터 배치가 얻어진다. 이렇게 얻어진 마스터 배치를 이용해 80 °C에서 6톤의 압력으로 압연시켜서 UV 안정제의 UV-vis 흡수스펙트럼, 형성된 LDPE, LLDPE/UV 안정제 혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 광투과도 스펙트럼 등을 측정하여 장수성 필름에 관해 연구했다.

가. LDPE, LLDPE/UV 안정제(2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone) 혼성 필름 제조 실험결과

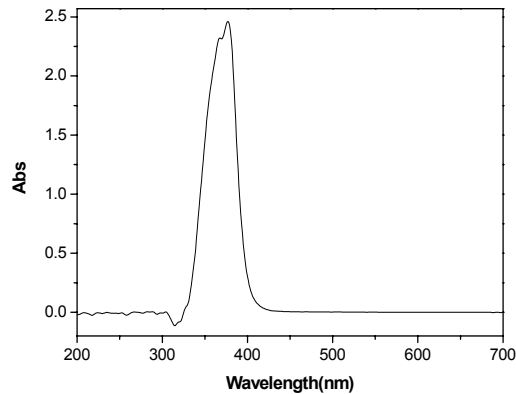


그림 1. UV 안정제(2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone)의 UV-vis 흡수스펙트럼

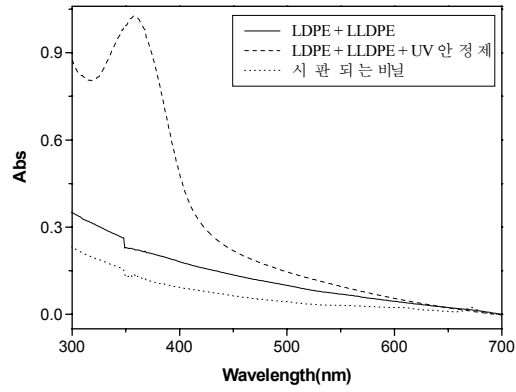


그림 2. LDPE, LLDPE/UV 안정제 혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼

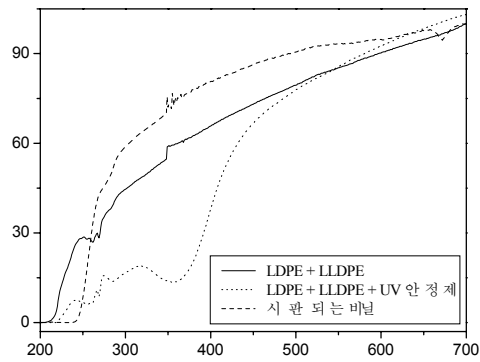


그림 3. LDPE, LLDPE/UV 안정제 혼성 필름의 광투과도 스펙트럼

구분	과장 영역 (nm)	비율 (%)
적외선(IR) 영역	780 ~ 1,400 nm	약 53%
가시광선(visible) 영역	400 ~ 780 nm	약 43%
자외선(UV) 영역	290 ~ 400 nm	약 4~6%

표 1. 지표면에 도달하는 빛의 분포도 (290~1,400 nm)

태양광 중 실제 지표면에 도달하는 빛의 영역은 약 290 ~ 1,400 nm로 위와 같은 분포를 가진다. 이 중 폴리에틸렌 수지의 분해를 일으키는 빛은 자외선(UV ; Ultraviolet) 영역(290 ~ 400 nm)의 빛으로, 주로 polymer 내에 존재하는 촉매잔사 및 C=C 이중결합, 카보닐기(C=O)에 의해 분해가 유발된다. polymer 분해는 실제 UV 빛에서만 일어나는 것이 아니며, 옥외 노출시 받은 빛이 전환된 열에 의해 그 분해가 가속화된다. 분해결과 나타나는 현상은 필름의 물리적 성질이 크게 저하 될 뿐만 아니라 광학적 특성도 크게 떨어진다. 일반적으로 농업용 필름 용도에 사용되고 있는 LDPE, LLDPE, EVA의 경우, 옥외 노출시 평균 수명도 약 4~6개월 정도에 지나지 않으나 최근 비닐 하우스 용도로 요구되는 필름의 평균 수명은 약 1~3년 정도까지 요구하고 있다. 이러한 조건을 만족시키기 위해서는 UV 안정제 사용이 필수적이다.

상업적으로 많이 이용되고 있는 UV 안정제인 2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone은 UV 빛이 polymer에 도달하기 전에 먼저 흡수하여 무해한 열로 방출시킨다. 이러한 UV 안정제를 사용하여 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정해 본 결과, 자외선 영역 300 ~ 400 nm의 빛을 강하게 흡수하는 것을 알 수 있었다. UV 안정제를 장수층에 이용되는 LDPE와 LLDPE를 혼합한 수지에 첨가하여 마스터 배치를 만들어 필름형태로 제작하였다. 일산화학에서 시판되는 비닐과 LDPE, LLDPE만 혼합한 비닐과 비교했을 때, UV 안정제를 첨가한 수지의 경우 작물성장에 유해한 자외선 영역의 빛을 흡수하는 것을 볼 수 있었다. 또한 LDPE, LLDPE/UV 안정제 혼성필름은 자외선 영역(300~400 nm)의 빛을 흡수하여 이 부분의 투과가 감소했으며, 작물 성장에 유리한 가시광 영역(400~800 nm)의 빛은 85%이상 투과하였음을 알 수 있다.

3. Polyvinyl acetate(PVA) resin과 각종 첨가제 혼성 필름 제조

PVA 16 g을 아세톤 50 ml에 녹여 PVA solution을 만들고 UV 안정제 또는 0.001 g을 아세톤 1 ml에 분산시킨 용액과 잘 섞어서 편평한 틀 위에 넣어 약 70°C에서 건조시키면 투명한 PVA 나노혼성 필름이 얻어진다. 이렇게 얻어진 필름의 PVA/UV 안정제 혼성 필름의 UV-vis 흡수스펙트럼과 광투과도 등을 측정하여 장수성 필름에 관해 연구했다.

가. PVA/UV 안정제(2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone) 혼성 필름 제조 실험결과

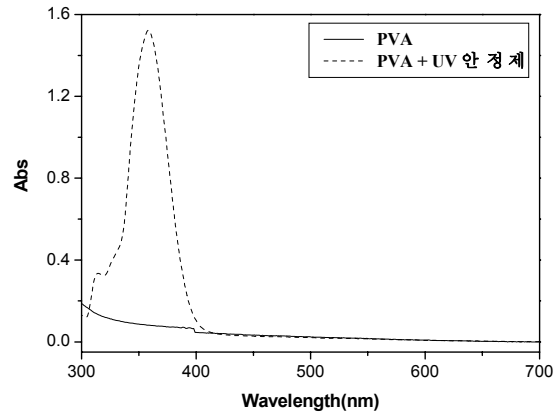


그림 4. PVA/UV 안정제 혼성 필름의 UV-vis 흡수스펙트럼

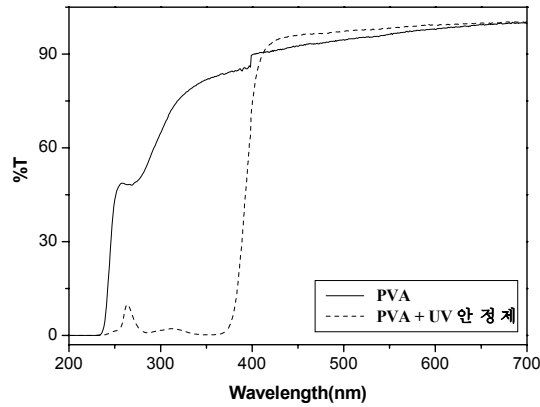


그림 5. PVA/UV 안정제 혼성 필름의 광투과도 스펙트럼

PVA/UV 안정제 혼성필름도 앞의 필름과 마찬가지로 자외선 영역(300~400 nm)의 유해한 빛을 흡수하여 이 부분의 투과가 현저히 감소했으며, 작물 성장에 유리한 가시광 영역(400~800 nm)의 빛은 90%이상 투과한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 작물 성장에 유해한 자외선 영역의 빛은 UV 안정제에 의해 흡수차단 되었음을 알 수 있다. 혼합한 첨가제의 농도가 진할수록 자외선 영역의 흡수는 증가하나 필름의 투명성이 떨어져 광투과도가 감소함을 알 수 있다.

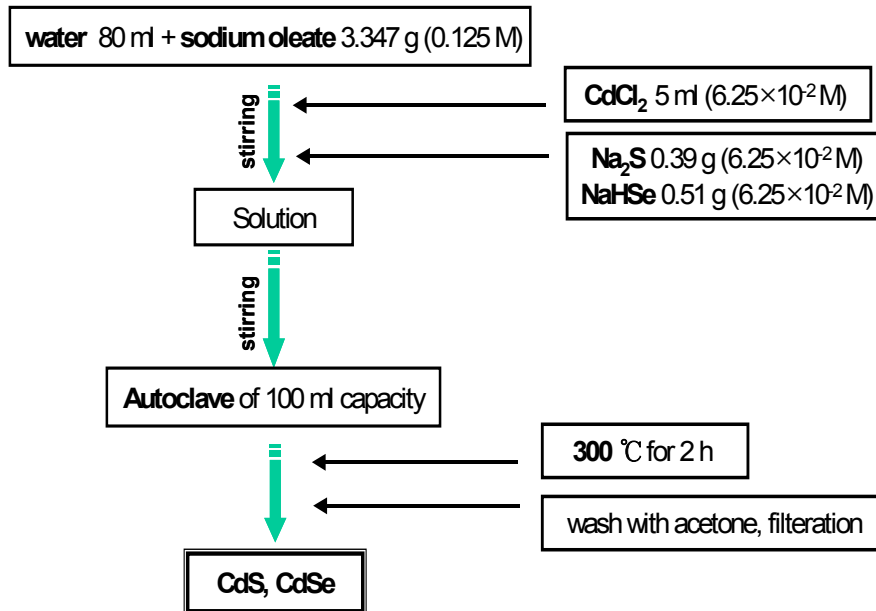
4. 광과장전환 나노입자의 합성 및 분석

가. CdS 나노입자 합성

물 100 ml에 sodium oleate 5.32 g을 더하여 잘 섞은 뒤 CdCl_2 2 g(8.7×10^{-3} mol)을 넣어 20분 정도 교반한다. 시료가 용액 속에서 완전히 분산되고 나면, Na_2S 0.67 g(8.7×10^{-3} mol)을 더하여 1시간 정도 교반시킨다. 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 50 °C씩 온도를 증가하여 300 °C까지 가열한다. 완전히 식힌 뒤, 용액을 꺼내어 아세톤에 용해하여 감압여과시켜 CdS powder를 얻는다.

나. CdSe 나노입자 합성

물 100 ml에 sodium oleate 5.32 g을 더하여 잘 섞은 뒤 CdCl_2 2 g(8.7×10^{-3} mol)을 넣어 20분정도 교반한다. 시료가 용액 속에서 완전히 분산되고 나면, NaHS 0.67 g(8.7×10^{-3} mol)을 더하여 1시간 정도 교반 시킨다. 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 50 °C씩 온도를 증가하여 300 °C까지 가열한다. 완전히 식힌 뒤, 용액을 꺼내어 아세톤에 용해하여 감압여과시켜 CdSe powder를 얻는다.



다. 합성된 CdS 나노입자의 분석

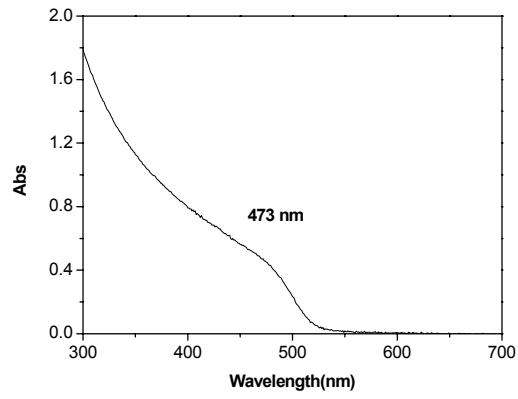


그림 6. CdS 나노입자의 UV 흡수 스펙트럼

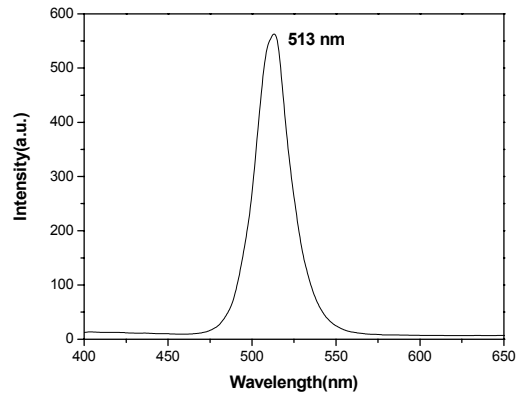


그림 7. CdS 나노입자의 PL 발광 스펙트럼

라. 합성된 CdSe 나노입자의 분석

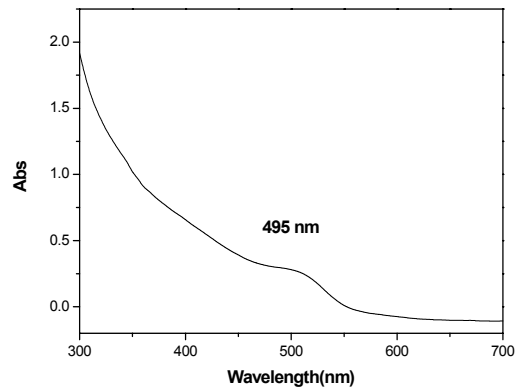


그림 8. CdSe 나노입자의 UV 흡수 스펙트럼

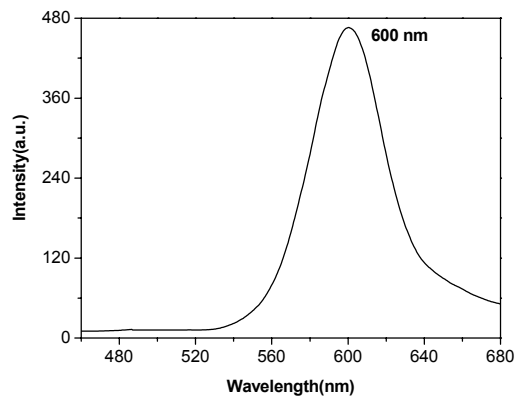


그림 9. CdSe 나노입자의 PL 발광 스펙트럼

합성되어진 CdS, CdSe 나노입자의 각각 UV-vis 스펙트럼과 PL 발광 스펙트럼으로부터 CdS 나노입자는 λ_{max} 가 473 nm, CdSe 나노입자는 λ_{max} 가 495 nm에 해당하는 파장을 흡수하여 CdS는 513 nm, CdSe는 600 nm의 500 nm 이상의 식물에 유리한 파장을 내놓는 것을 알 수 있다.

마. UV 조사에 의한 나노입자의 발광 사진

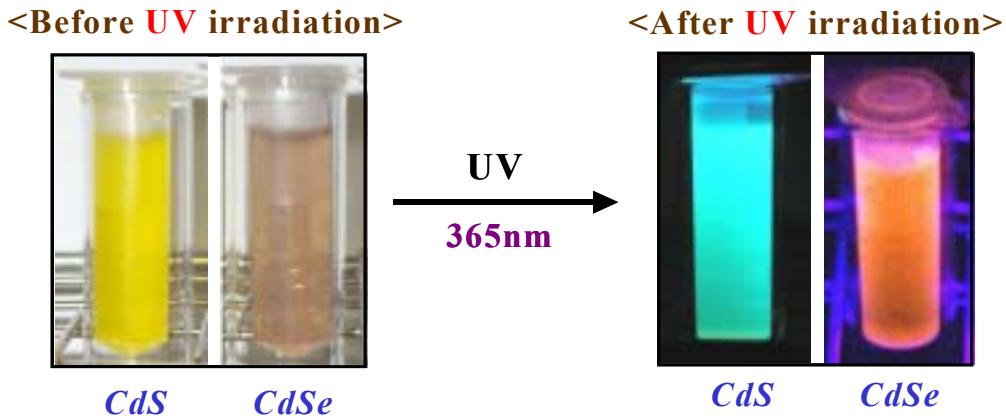


그림 10. UV 조사에 의한 CdS(좌), CdSe(우) 나노입자의 발광 사진

Wavelength (nm)	Color
340 – 400	below UV wavelength
400 – 430	violet
430 – 500	blue
500 – 560	green
560 – 620	yellow – orange
620 – 700	orange – red
Above 700	above IR wavelength

표2. 340-700 nm 사이의 파장범위에서 파장에 따른 wavelength color

그림 10은 합성한 CdS, CdSe 무기 나노입자에 365 nm의 UV lamp 빛을 직접 조사하여 나타난 발광 현상을 디지털 카메라로 촬영한 사진이다. 위에 나타난 그림 10에서 CdS, CdSe 나노입자에 자외선 빛을 조사하면 녹색과 붉은색을 나타낸다. 이 색은 표2 에서 보는 바와 같이 각각 430~500 nm와 600~700 nm에서 나타나는 색으로 CdS, CdSe 나노입자들이 자외선 영역의 빛을 받아 광합성에 유용한 가시광으로 변환하여 방출함을 알 수 있다.

바. 나노입자의 전자 현미경(TEM) 사진

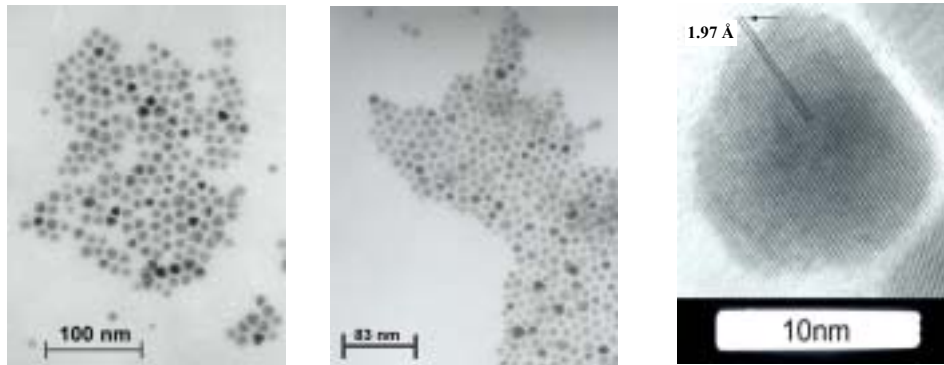


그림 11. 합성한 CdS 나노입자의 TEM 사진 : 입자 사이즈 = 10-12 nm

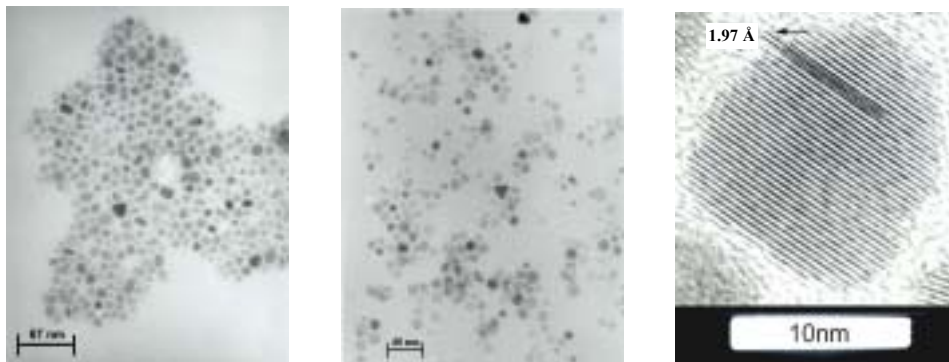


그림 12. 합성한 CdSe 나노입자의 TEM 사진 : 입자 사이즈:12-15 nm

그림 11과 그림 12는 합성된 무기 나노입자인 CdS, CdSe의 전자 현미경 사진으로 CdS 나노입자는 직경이 10~12 nm, CdSe 나노입자는 12~15 nm 잘 합성되었음을 알 수 있다.

사. 합성된 나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼

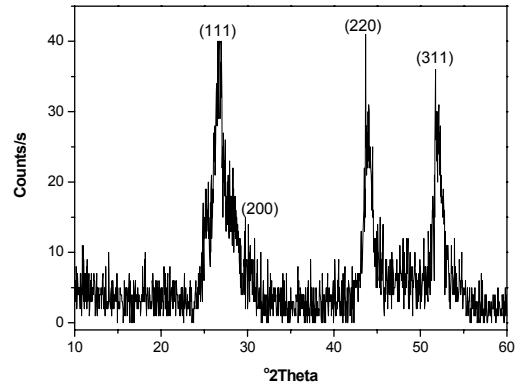


그림 13. CdS 나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼

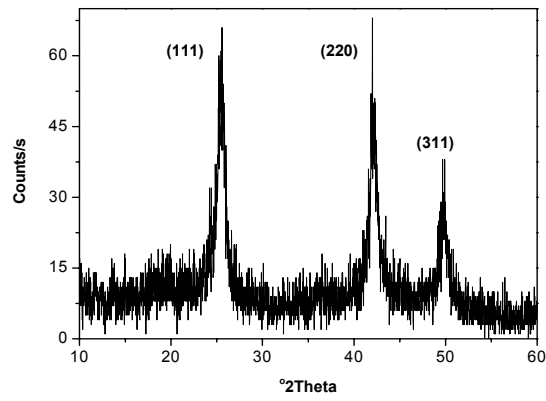
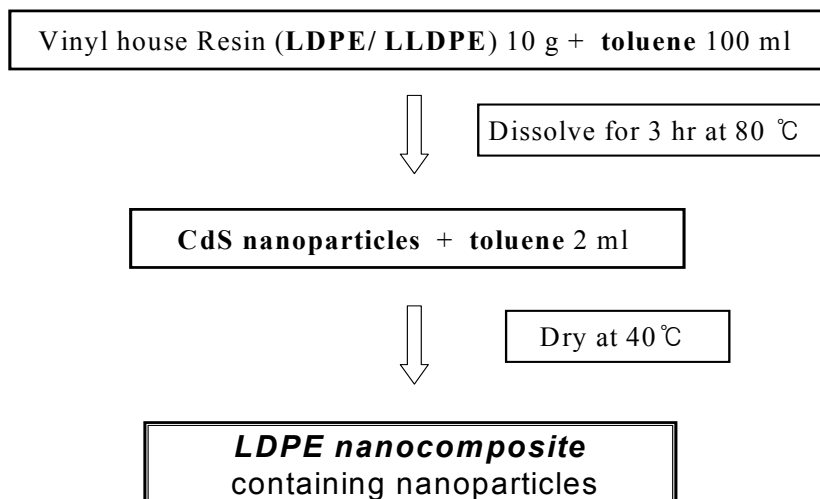


그림 14. CdSe 나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼

그림 13, 그림 14는 물질의 결정구조를 알아내는 X-선 회절 분석한 스펙트럼으로 합성된 CdS와 CdSe 무기 나노입자들이 둘 다 비슷한 구조로 합성되었음을 나타낸다.

5. LDPE (low density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene) resin과 나노입자 마스터배치 제조 및 분산성 분석

가. 나노입자 마스터배치 제조방법



LDPE 7 g과 LLDPE 3 g, 톨루엔 100 ml을 500 ml 비커에 넣고 80 °C에서 열중탕한다. LDPE와 LLDPE resin이 다 녹으면 CdS 0.005 g을 아세톤 또는 톨루엔 2 ml에 녹인 용액을 첨가하여 가열하며 고르게 분산되도록 잘 저어준다. 분산된 용액을 약 50 °C에서 서서히 건조시키면 UV 안정제가 혼합된 LDPE, LLDPE 마스터 배치가 얻어진다. 이렇게 얻어진 마스터 배치를 이용해 80 °C에서 6톤의 압력으로 압연시켜서 형성된 필름을 UV-vis 흡수스펙트럼, 광투과도, PL 발광 스펙트럼 등을 측정하여 성장 촉진 필름에 관해 연구했다.

나. CdS, CdSe 나노입자의 농도에 따른 LDPE/LLDPE 나노혼성 마스터배치 제조 방법

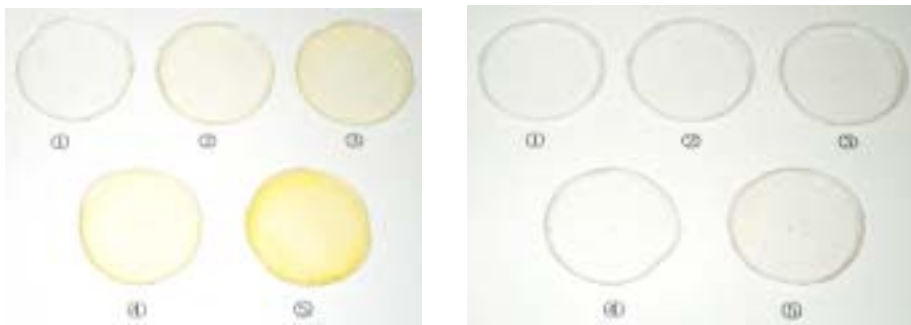
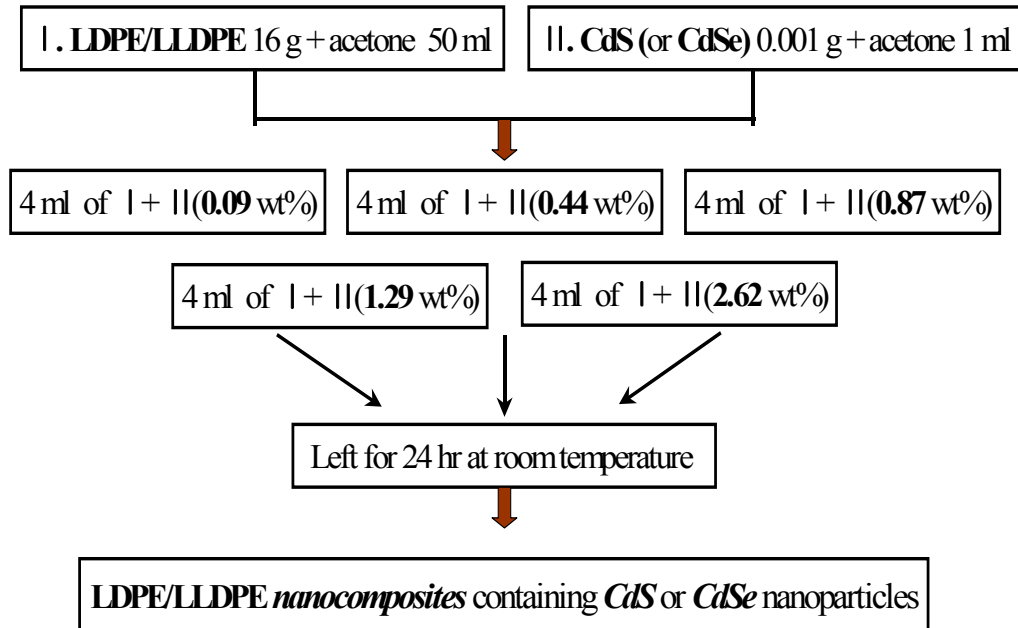


그림 15. CdS(좌), CdSe(우) 나노입자의 농도에 따른 (① 0.09 wt% ② 0.44 wt% ③ 0.87 wt% ④ 1.29 wt% ⑤ 2.62 wt%) LDPE/LLDPE 나노혼성 필름

다. 나노입자(CdS, CdSe)가 첨가된 마스터배치의 광학현미경 사진

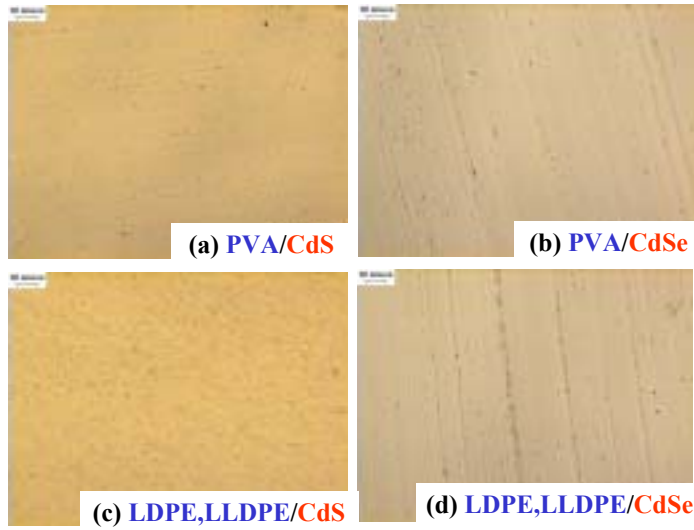


그림 16. (a)PVA/CdS, (b)PVA/CdS, (c)LDPE,LLDPE/CdS, (d)LDPE,LLDPE/CdSe 혼성 필름의 광학현미경 사진

그림 16에서는 PVA에 합성한 CdS와 CdSe 나노입자를 첨가하여 만들어진 필름의 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 16의 경우는 PVA 수지에 각각의 나노입자들이 고르게 잘 분산되어 있음을 보여주고 있으며, LDPE/LLDPE에 첨가된 CdS와 CdSe의 경우도 마찬가지로 수지에 나노입자가 잘 분산되어 있음을 확인 할 수 있다.

라. LDPE, LLDPE/CdS 나노입자 혼성 필름 제조 실험결과

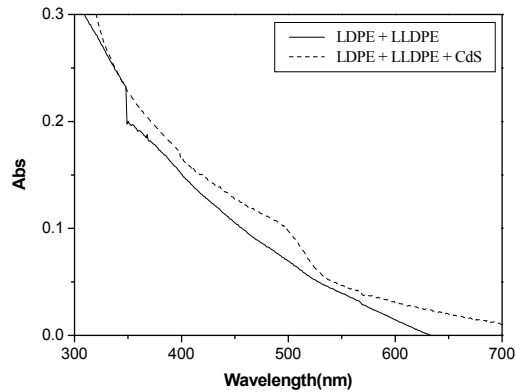


그림 17. LDPE, LLDPE/CdS 혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼

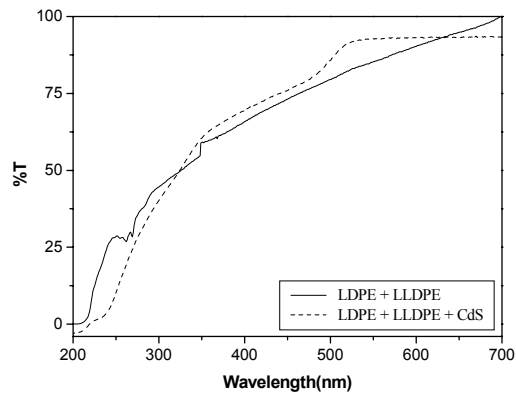


그림 18. LDPE, LLDPE/CdS 혼성 필름의 광투과도 스펙트럼

CdS 나노입자의 경우, 유해한 자외선을 흡수하여 500 nm 이상의 이로운 가시광선으로 전환할 수 있다. 위에서 나타낸 그림을 통해서 CdS 나노입자를 첨가한 LDPE, LLDPE 비닐의 경우도 300~400 nm의 자외선 영역의 빛을 흡수하여 이 부분의 투과가 감소함을 볼 수 있었다.

마. LDPE/LLDPE + 나노입자 마스터배치의 기능성 분석

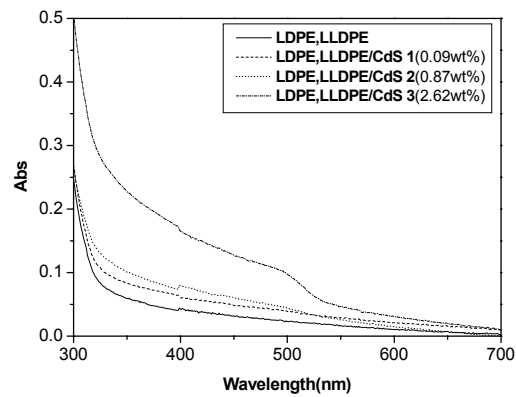


그림 19. LDPE/LLDPE + CdS 나노혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼

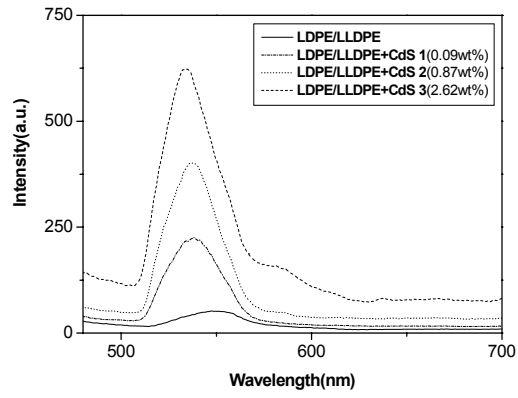


그림 20. LDPE/LLDPE + CdS 나노혼성 필름의 PL 발광 스펙트럼

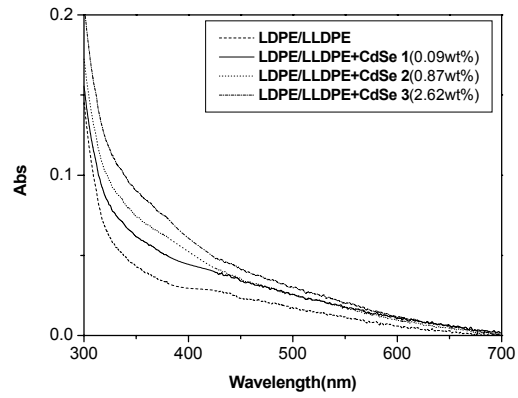


그림 21. LDPE/LLDPE + CdSe 나노혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼

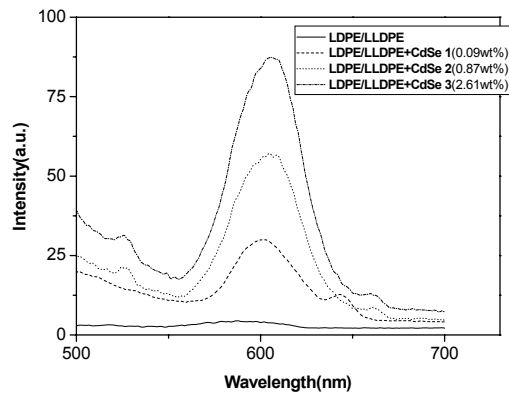


그림 22. LDPE/LLDPE + CdSe 나노혼성 필름의 PL 발광 스펙트럼

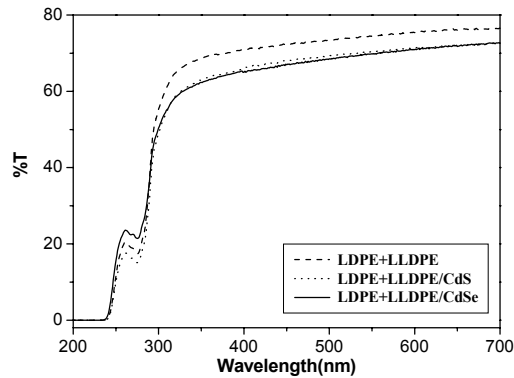


그림 23. LDPE/LLDPE + CdS, CdSe 나노혼성 필름의 광투과도 스펙트럼

혼합한 나노입자의 농도가 진할수록 PL 발광은 증가하나 필름의 투명성이 떨어지고, UV-vis 흡수 스펙트럼으로부터 무기 나노입자의 농도가 증가할수록 400 nm 이하의 자외선 흡수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 농도가 진해질수록 필름의 광투과도가 떨어지는 것을 알 수 있다. LDPE, LLDPE/반도체 나노입자 혼성필름은 나노입자의 농도가 진해질수록 나노입자들이 자외선 영역(250~400 nm)의 빛을 흡수하여 이 부분의 투과가 감소했으며, 작물 성장에 유리한 가시광 영역(400~800 nm)의 빛은 85%이상 투과했으며, 작물 성장에 유해한 자외선 영역의 빛은 CdS 또는 CdSe 무기 나노입자에 의해 흡수차단 되었다. 또한 400 nm 이하의 자외선 영역을 흡수하여 가시광 영역인 540 nm 파장의 빛을 내놓으며, CdSe

는 600 nm 파장의 빛을 내어놓아 작물성장촉진 필름으로 응용 가능성을 알 수 있었다.

6. Polyvinyl acetate(PVA) resin과 혼성 필름 제조

PVA 16 g을 아세톤 50 ml에 녹여 PVA solution을 만들고 Anthracene 0.001 g을 아세톤 1 ml에 분산시킨 용액과 잘 섞어서 편평한 틀 위에 넣어 약 70 °C에서 건조시키면 투명한 PVA/Anthracene 나노혼성 필름이 얻어진다. 이렇게 얻어진 필름의 PVA/UV 안정제 혼성 필름의 UV-vis 흡수스펙트럼과 광투과도 등을 측정하여 작물 성장촉진 필름에 관해 연구했다.

가. PVA/Anthracene 혼성 필름 제조 실험결과

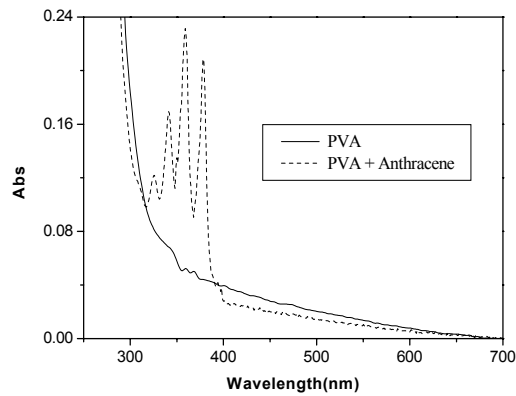


그림 24. PVA/Anthracene 혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼

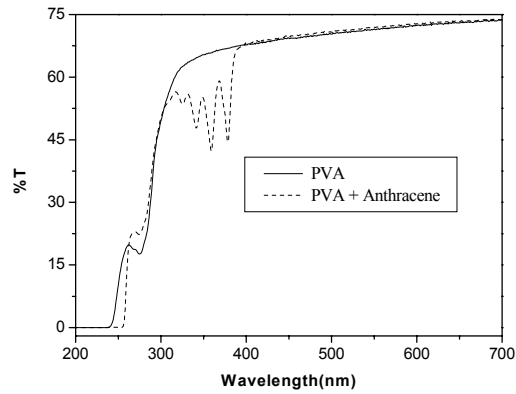


그림 25. PVA/Anthracene 혼성 필름의 광투과도 스펙트럼

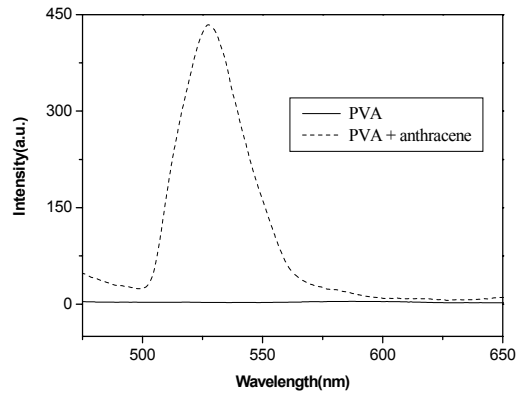


그림 26. PVA/Anthracene 혼성 필름의 PL 발광 스펙트럼

유해한 자외선을 흡수하여 작물 성장에 이로운 가시광선이나 적외선으로 방출하여 전환하는 화학발광물질인 anthracene의 경우, PVA 수지에 첨가하여 혼성필름으로 제조하여 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정한 결과, 300 ~ 400 nm 영역의 자외선을 강하게 흡수하며 이 부분의 투과가 감소함을 확인 할 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 400 nm 이하의 자외선 영역을 흡수하여 가시광 영역인 540 nm 파장의 빛을 내놓으며 작물 성장 촉진 필름으로 응용 가능성을 알 수 있었다.

7. 기본이론

기존의 피복재는 PC, PVA, PE+PVA 등의 합성수지에 자외선·적외선 차단색소, 방무성 코팅제, 내구성 증진제, 광산란용 불활성 미립자 등을 첨가하여 마스터 배치를 제조하고 이것을 원재료로 사용하여 광기능성 및 온도 조절용 특수필름을 제조하였다. 이러한 필름은 자외선의 고에너지에 의해 내부 분자결합이 파괴되어 물리적 성질이 저하되고 또한 주변 대기에 포함된 산소 등의 라디칼 발생기에 의해 열화가 촉진되어 필름의 내구성이 크게 저하된다. 그리고 기능성 부여를 위하여 첨가된 여러 첨가물들은 직사광 등의 외부 조건에 노출된 상태에서는 시간에 따라 기능성 필름이 초기에 가졌던 기능들을 상실하게 된다. 이에 반해 여러 가지 첨가제와 합성한 CdS, CdSe, ZnS, ZnS:Mn²⁺ 등의 반도체 나노입자를 첨가하면 기존의 기술에 비해 성능이 훨씬 우수하며 특성을 지속적으로 유지할 수 있는 우수한 피복소재의 생산이 가능하다.

280 nm 이하의 자외선은 핵산과 단백질 등 생체에 중요한 구성성분을 파괴하는 작용이 있어서, 생물 전반에 치명적인 장애를 주지만, 이들 대부분은 대기권의 오존층에 의하여 흡수되기 때문에 지표면에는 거의 도달하지 않는다. 그래서 시설 내에서는 태양광 중에서 280~400 nm의 자외선이 영향을 미치는 것이다. 자외선의 제거는 특정해충의 침입을 방지하기도 하고, 사상균의 포자형성을 억제하여 병발생을 경감하는 등의 효과도 있으므로 시설재배 시 자외선의 차단이 매우 중요하다. 그리고 가시광선은 잎의 가장 중요한 생리작용인 광합성에 관여하고 있는데, 광합성은 엽록체에 포함된 엽록소(클로로필)와 엽황소(카로티노이드) 등의 색소가 수광체가 되어 광합성의 주된 역할을 수행하며, 이러한 광합성색소의 흡수스펙트럼을 보면, 엽록소는 420 nm (청색)부근과 660 nm (적색)부근에서 흡수대가 나타난다. 그러므로 비닐하우스용 필름에 작물 생장에 악영향을 끼치는 자외선을 청색과 적색 광으로 바꿔서 내놓는 물질을 도핑하면 작물의 성장을 촉진시킬 수 있는 필름을 제조할 수 있다. 현재 유기 형광체는 이미 사용되어 지고 있지만 이러한 유기형광체는 UV에 의해 분해되어 효율이 낮아지는 단점이 있다. 그래서 본 과제에서는 UV에 의해 분해되지 않고, 가시광은 모두 투과하고 자외선을 잘 차단하며 청색 발광을 하는 ZnS와 ZnO 나노입자와 적색 부근의 발광을 하는 CdS, CdSe, ZnS:Mn²⁺를 합성하여 레진에 도핑하여 UV 흡수, 발광, 필름의 투과도 등을 측정하여 하우스용 필름에 응용할 수 있는지를 연구했다. 제조된 내후성(장수성) 비닐의 성능평가는 선택된 파장의 자외선(250~400 nm)의 조사를 직접하여 UV-vis 영역에서 흡수스펙트럼을 얻어서 자외선 흡수능을 평가하고, 분해정도나 메카니즘을 밝힌다. 또한 화학발광에 의한 광전환 효율을 자외선 조사에 의한 화학발광 스펙트럼으로 분석한다. 1차년도 연구에 의해 CdS와 CdSe는 발광효율은 좋지만 가격이 비싸기 때문에 2차년에는 가격 경쟁력이 우수하면서 발광효율

이 큰 ZnO, ZnS, ZnS:Mn²⁺ 등을 이용하여 기존의 유기물을 이용한 제품들과 성능을 비교 분석한다.

8. Ni 화합물 첨가시와 비첨가시의 스펙트럼 비교

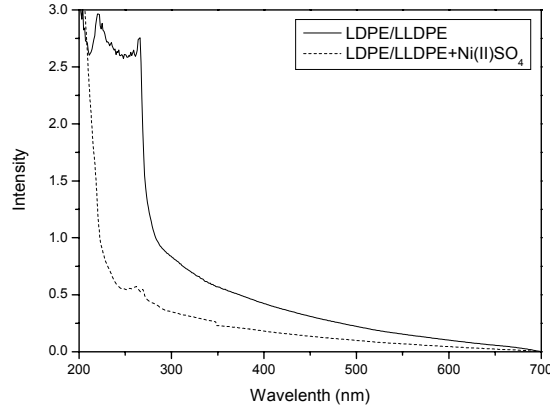


그림 27. Ni 화합물 첨가시와 비첨가시의 UV-vis 스펙트럼

Quencher의 역할은 폴리머가 UV 빛을 받으면 라디칼로 분해되기 전에 에너지가 높은 상태인 들뜬 상태를 거치는데 이때 들뜬 상태의 에너지를 빼앗아 폴리머가 에너지가 낮은 안정한 상태로 되돌아가게 하는 것으로 Ni(II)화합물이 주로 사용된다. 그림의 UV-vis 스펙트럼에서 보듯이 LDPE/LLDPE 수지에 Ni(II) 화합물 첨가하여 합성한 마스터 배치의 자외선 흡수력이 LDPE/LLDPE 수지의 자외선 영역 흡수력보다 뛰어난 것을 알 수 있다.

9. UV안정제에 의한 산화방지 효과 연구 실험결과

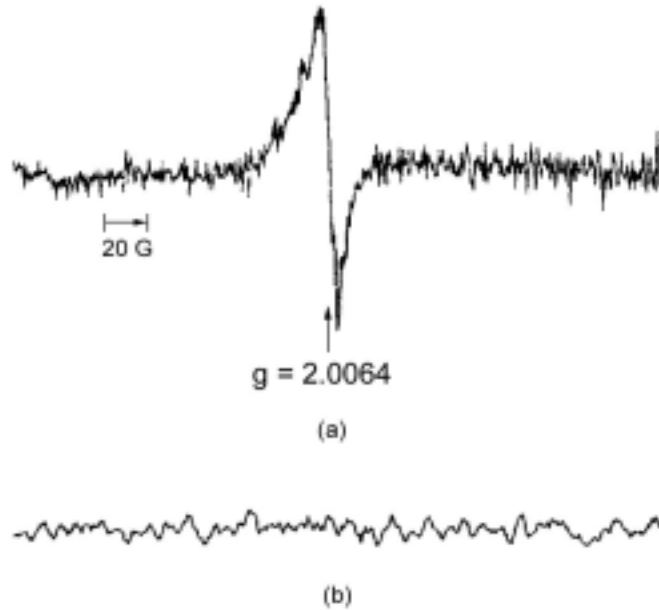


그림 28. 77K에서 농업용 필름의 Xe 램프조사에 의해 생성되는 라디칼의 ESR 스펙트럼 (a)과 UV안정제를 첨가한 농업용 필름의 ESR 스펙트럼

그림 28 (a)는 액체질소 온도 (77 K)에서 Xe 램프를 30 분 조사한 후의 농업용 필름의 ESR 스펙트럼으로 $g=2.0064$ 를 갖는 알킬 라디칼이 생성됨을 알 수 있다. 즉 이 라디칼에 의해 농업용 필름이 분해되거나 수명을 다해 원래 농업용 필름이 가지고 있는 각종 물리화학적 물성을 잃게 된다. 이를 방지하기 위해 UV 안정제인 2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone를 첨가한 후 같은 방법으로 ESR 스펙트럼을 측정했을 때 그림 28 (b)와 같이 라디칼에 의한 스펙트럼을 관찰할 수 없었다. 이는 UV-vis의 결과와 같이 2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenone가 첨가됨으로써 농업용 필름에서 대부분의 UV 빛을 polymer에 도달하기 전에 먼저 흡수하여 무해한 열로 방출시키고 또한 생성된 라디칼을 없애는 역할을 하여 농업용 필름이 라디칼에 의해 분해되는 것을 막아 장시간 사용이 가능한 장수기능을 나타낼 수 있다.

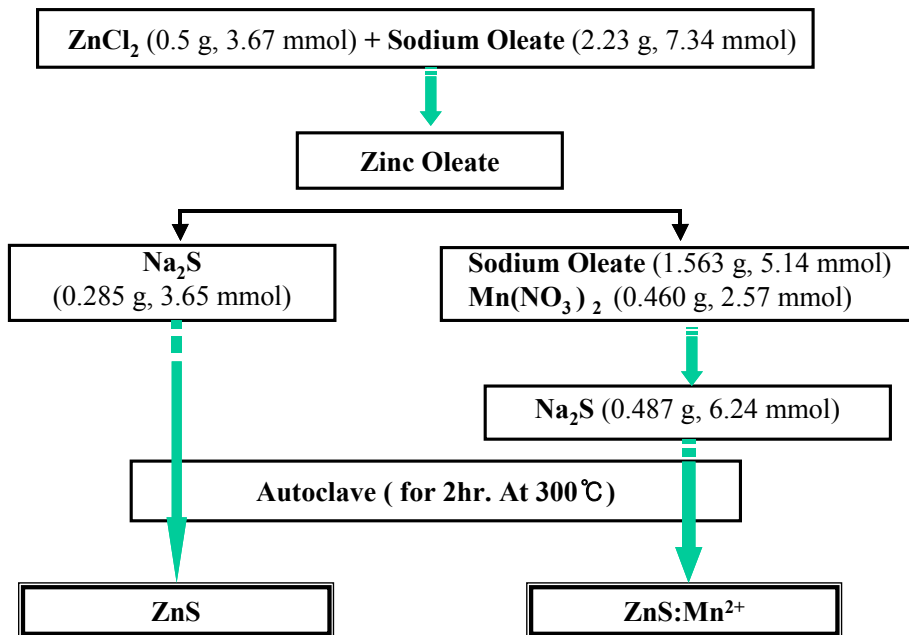
10. 광과장전환 나노입자의 합성 및 분석

가. ZnS 나노입자 합성

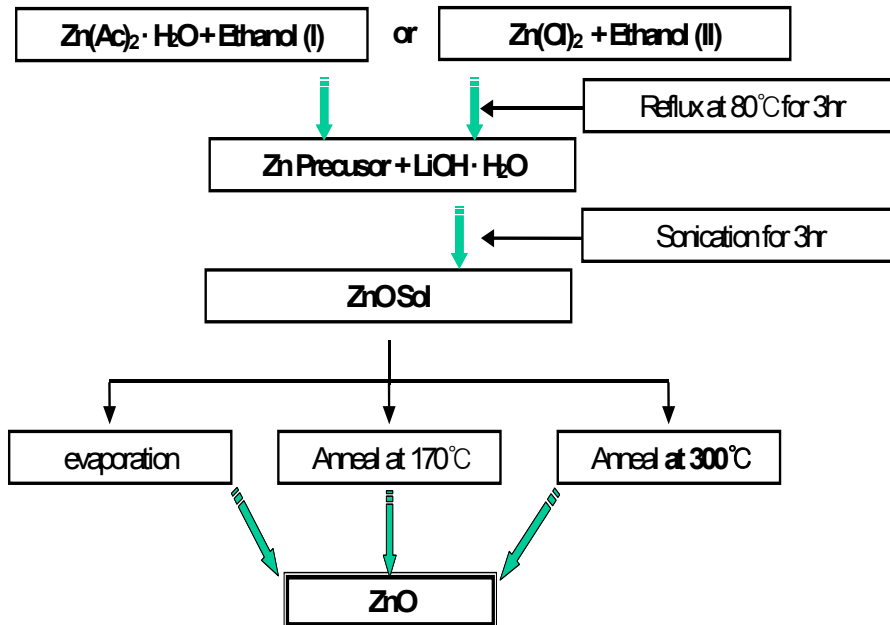
물 100 ml에 sodium oleate 5 g(3.76×10^{-3} mol)을 더하여 잘 섞은 뒤 ZnCl_2 2.23 g(7.34×10^{-3} mol)을 넣어 20분 정도 교반한다. 시료가 용액 속에서 완전히 분산되고 나면, Na_2S 0.285 g(3.65×10^{-3} mol)을 더하여 1시간 정도 교반 시킨다. 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 50 °C씩 온도를 증가하여 300 °C까지 가열한다. 완전히 식힌 뒤, 용액을 꺼내어 아세톤에 용해하여 감압여과시켜 ZnS powder를 얻는다.

나. $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 나노입자 합성

물 100 ml에 sodium oleate 5 g(3.76×10^{-3} mol)을 더하여 잘 섞은 뒤 ZnCl_2 2.23 g(7.34×10^{-3} mol)을 넣어 20분정도 교반한다. 시료가 용액 속에서 완전히 분산되고 나면, sodium oleate 1.563 g(5.14×10^{-3} mol)과 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0.460 g(3.76×10^{-3} mol) Na_2S 0.487 g(6.24×10^{-3} mol)을 더하여 1시간 정도 교반 시킨다. 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 50 °C씩 온도를 증가하여 300 °C까지 가열한다. 완전히 식힌 뒤, 용액을 꺼내어 아세톤에 용해하여 감압여과시켜 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ powder를 얻는다.



다. Zinc Acetate로부터의 ZnO 나노입자(I) 합성
 에탄올 50 ml에 Zinc Acetate 1.098 g (5×10^{-3} mol)를 완전히 녹인 후 80 °C에서 3시간 동안 교반한 후 상온으로 냉각시킨다. 그 뒤 LiOH · H₂O 0.052 g (1.2567×10^{-3} mol)을 넣어 10분간 sonication한다.



라. 합성된 ZnS 나노입자의 분석

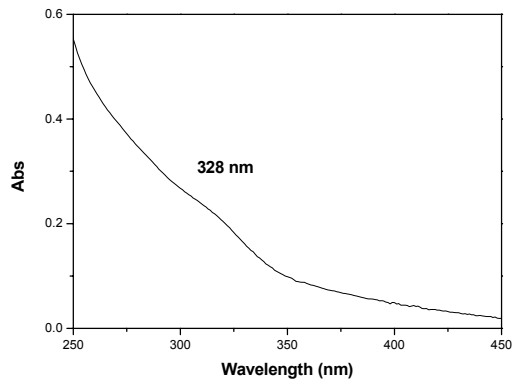


그림 29. ZnS 나노입자의 UV 흡수 스펙트럼

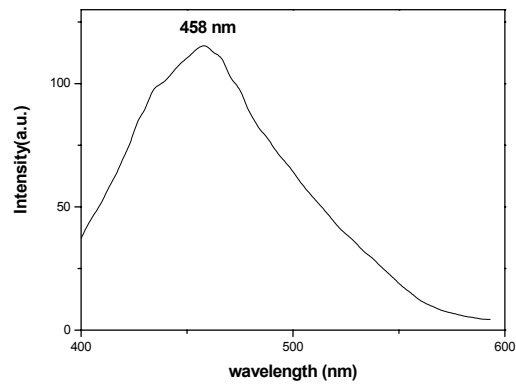


그림 30. ZnS 나노입자의 PL 발광 스펙트럼

마. 합성된 ZnS:Mn²⁺ 나노입자의 분석

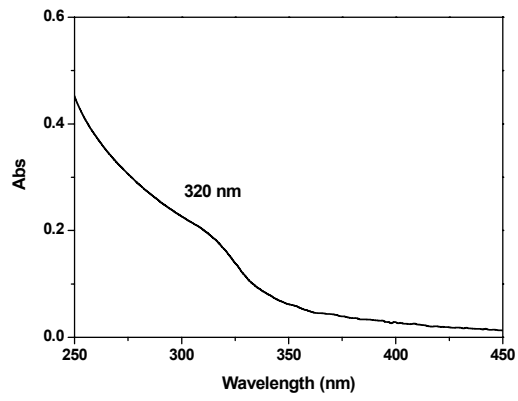


그림 31. ZnS:Mn²⁺ 나노입자의 UV 흡수 스펙트럼

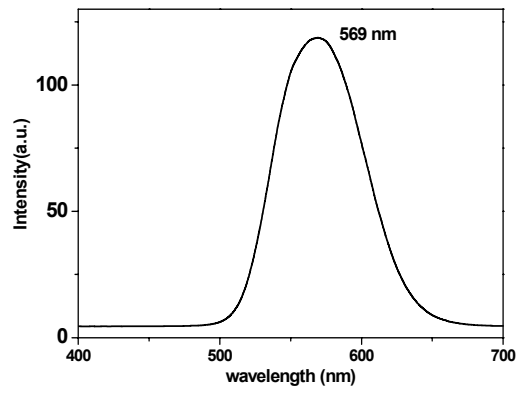


그림 32. ZnS:Mn²⁺ 나노입자의 PL 발광 스펙트럼

바. 합성된 ZnO 나노입자의 분석

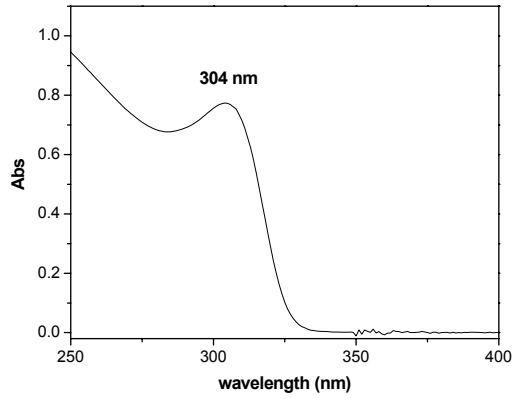


그림 33. ZnO 나노입자의 UV 흡수 스펙트럼

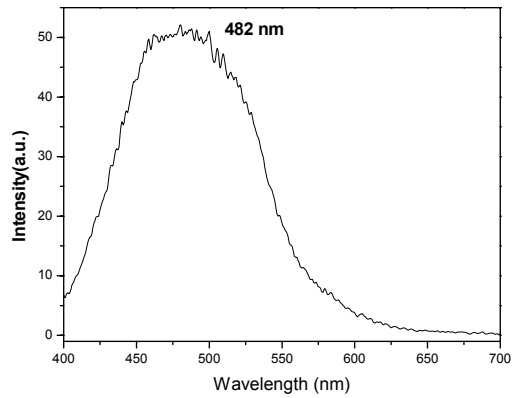


그림 34. ZnO 나노입자의 PL 발광 스펙트럼

UV-vis 스펙트럼과 PL 발광 스펙트럼으로부터 ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO 나노입자는 400 nm 이하의 유해한 자외선을 흡수하여 450 nm 이상의 이로운 가시광선으로 전환할 수 있다. 위에서 나타낸 그림 와 을 통해서 250~400 nm의 자외선 영역의 빛을 흡수하는 것을 알 수 있다. ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO 나노입자의 경우, UV 흡수 λ_{max} 가 328 nm, 320 nm, 304 nm이며, ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO는 가시광 영역 각각 λ_{max} 가 458 nm, 569 nm, 482 nm 인 가시광선 영역의 빛을 내놓았다.

사. UV 조사에 의한 나노입자의 발광 사진

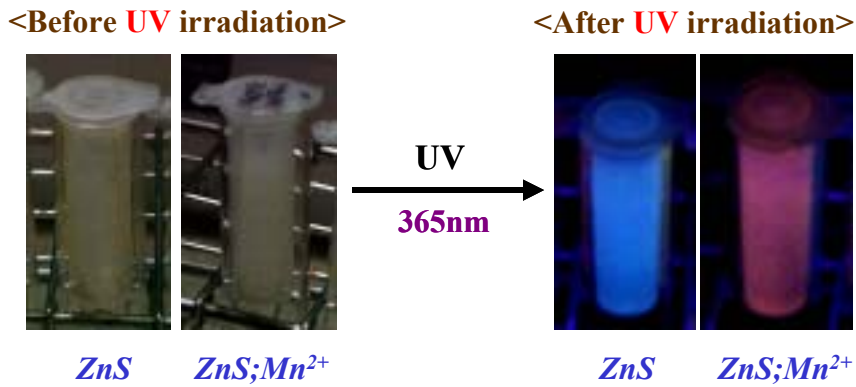


그림 35. UV 조사에 의한 ZnS(좌), ZnS:Mn²⁺(우) 나노입자의 발광 사진

그림 35는 합성한 ZnS, ZnS:Mn²⁺ 무기 나노입자에 365 nm의 UV 빛을 직접 조사하여 나타난 발광 현상을 디지털 카메라로 촬영한 사진이다. 위에 나타난 그림 35에서 ZnS와 ZnS:Mn²⁺ 나노입자에 자외선 빛을 조사하면 파랑색과 붉은색을 나타낸다. 이 색은 각각 430~500 nm와 600~700 nm에서 나타나는 색으로 ZnS와 ZnS:Mn²⁺ 나노입자들이 자외선 영역의 빛을 받아 광합성에 유용한 가시광으로 변환하여 방출함을 알 수 있다.

아. 나노입자의 전자 현미경(TEM) 사진

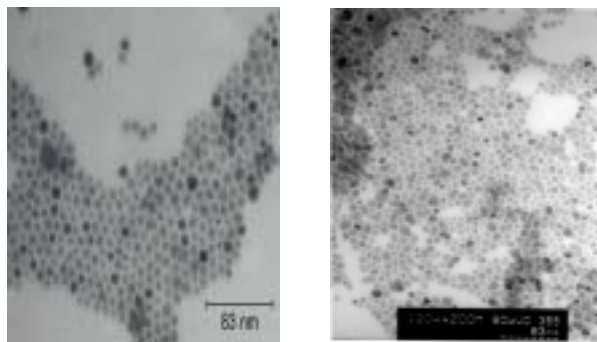


그림 36. ZnS Particle size = 10.5 nm

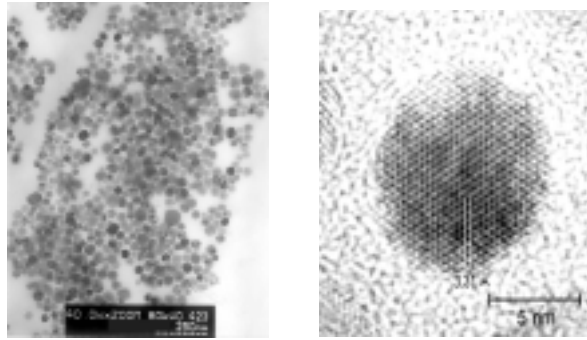


그림 37. ZnS:Mn²⁺ Particle size = 10-30 nm

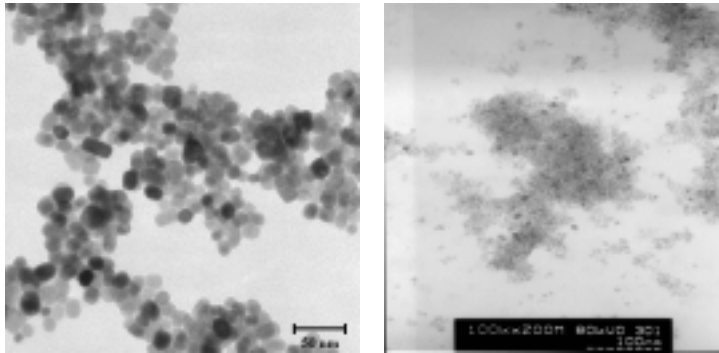


그림 38. ZnO Particle size = 6.5 nm

그림 36, 37, 38은 합성된 무기 나노입자인 ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO의 전자 현미경 사진으로 ZnS는 10.5 nm, ZnS:Mn²⁺는 10-30 nm, ZnO는 6.5 nm로 입자 모두 둥근 모양으로 잘 합성되었음을 알 수 있다.

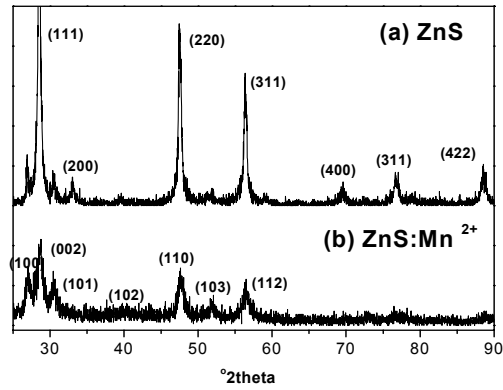


그림 39. ZnS, ZnS:Mn²⁺ 나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼

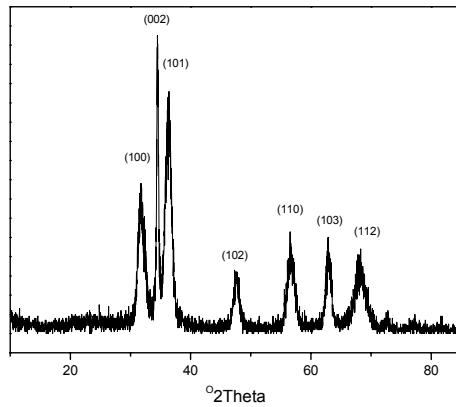


그림 40. ZnO 나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼

그림 39, 그림 40은 물질의 결정구조를 알아내는 X-선 회절 분석한 스펙트럼으로 합성된 ZnS, ZnS:Mn²⁺ 무기 나노입자들이 둘 다 비슷한 구조로 합성되었음을 나타낸다.

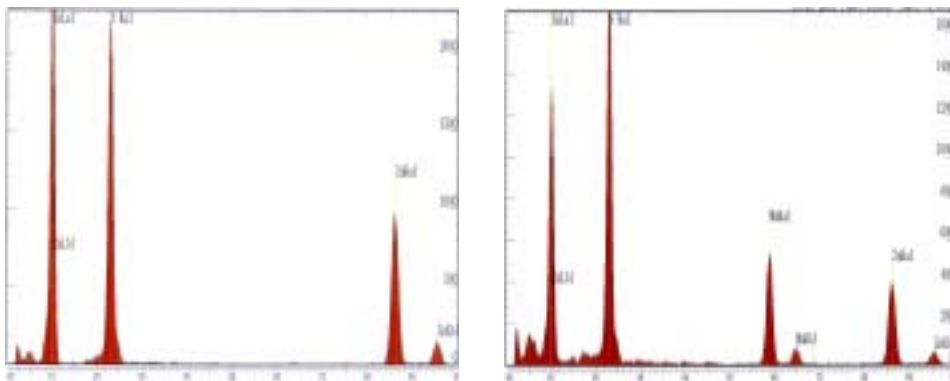


그림 41. ZnS, ZnS:Mn²⁺ 나노입자의 Energy Dispersive X-ray

그림 41은 합성된 무기 나노입자인 ZnS와 ZnS:Mn²⁺의 EDX 스펙트럼으로 시료의 화학적 성분과 양을 분석하는 장비이다. 이 스펙트럼으로부터 Zn과 S의 원소 비율(%)이 46.54 : 53.46로 거의 1:1에 가깝고, Zn과 Mn을 합친 양과 S의 원소비율(%)이 51.24 : 48.76으로 거의 1:1로 ZnS에 Mn이 doping 되었음을 알 수 있다.

11. 비닐하우스용 수지 (PVA, LDPE)와 나노입자 (CdS, ZnS:Mn²⁺) 혼성필름의 발광 스펙트럼

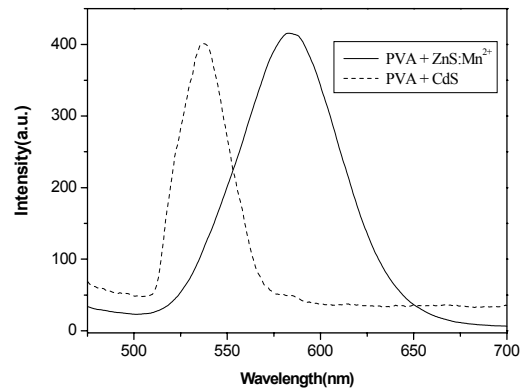


그림 42. PVA/CdS, ZnS:Mn²⁺ 나노혼성 필름의 발광 스펙트럼

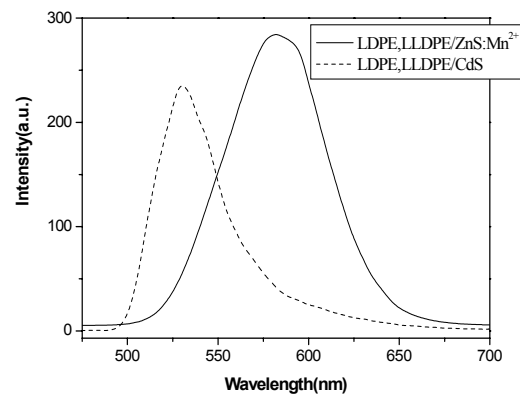


그림 43. LDPE/CdS, ZnS:Mn²⁺ 나노혼성 필름의 발광 스펙트럼

그림 42, 43에서는 일반적으로 이용되고 있는 비닐하우스용 수지에 합성한 나노입자를 혼합하여 필름으로 제작한 것을 photoluminescence를 이용하여 발광 스펙트럼을 관찰한 것이다. 365 nm의 여기파장(excitation wavelength)인 자외선을 합성한 CdS, ZnS:Mn²⁺ 나노입자가 흡수하여 각각 광합성에 유용한 가시광선 영역인 540, 580 nm의 파장으로 변환하여 방출하는 것을 알 수 있다. 이렇게 방출된 가시광선 영역의 빛으로 인해 자외선에 의한 식물의 성장 피해를 막을 수 있을 뿐만 아니라 수지의 C=C 결합의 파괴로 인한 비닐의 수명연장을 기대할 수도 있다. 또한 각종 비닐하우스용 수지에 첨가된 CdSe와 ZnS 나노입자에서도 유사한 결과를 얻었다.

12. 하우스용 필름제조과정



Kneader and Extruder



Blow Film Extruder

그림 44. 마스터배치 펠렛형과 필름제조과정에 사용된 장치



그림 45. 펠렛형의 나노입자 혼성 마스터 배치 제조 과정

LDPE, LLDPE 수지 7:3비율로 전체 수지의 5% 광전환 나노입자를 Buss-Kneader를 사용하여 잘 혼합시킨다. 이축 압출기와 펠렛타이저를 이용하여 펠렛화하여 마스터배치를 제조한 후 블로우법(Blow Film Extruder)으로 Blown Film으로 제조하였다. Bubble 내부에 일정량의 공기를 주입시켜 BUR(Blow Up Ratio)을 조정된 상태에서 Bubble 외부에서 냉각공기를 공급하여 용융수지를 냉각한다. 이때 Bubble 내부에서는 공기가 정체되어 있기 때문에 높은 온도가 형성되

게 되며 Bubble 외부에서는 냉각 공기가 계속 공급되기 때문에 자연히 필름내면과 외면의 냉각속도의 차이로 필름이 제조된다. 공기 주입속도를 적절히 조정해서 60 μm 두께의 필름을 제조하였다. 또한 ZnS:Mn²⁺ 입자의 필름도 위와 같은 방법으로 제조하였다.

13. 광전환 나노입자 혼성 필름의 기계적 물성 측정

시험 항목	호칭두께 (mm)				적용조항
	0.060	0.070	0.080	0.100	
결모양	사용상 유해하지 않은 장소가 10개 이하일 것.				6.3
인장강도 (kgf/cm ²)	170 이상	170 이상	170 이상	180 이상	6.5
신장률 (%)	300 이상	300 이상	350 이상	350 이상	6.5
인열강도 (kgf/cm)	70 이상	70 이상	70 이상	75 이상	6.6
헤이즈 (%)	30 이하				6.9

표 3. 한국플라스틱표준(안)

표 3은 한국플라스틱표준(안) 중 농업용 장수 필름에 관한 규정이다. 따라서 본 연구에 의해 제조된 광전환성 나노입자 혼성 필름이 위의 규정을 만족하는지 확인한다.

	두께 (μm)	인장강도 (kgf/cm^2)		신장율 (%)		인열강도 (kgf/cm)		HAZE (%)		충격강도 (kgf/cm)
		TD	MD	TD	MD	TD	MD	Clarity	Haze	
LDPE	.	270	320	600	300	300	450	84	6.8	소
CdS	70	197	254	722	307	112	104	92.1	10.8	138
ZnS:Mn ²⁺	70	197	220	708	252	126	115	91.7	14.1	144

표 4. 광전환 나노입자 혼성 필름의 기계적 물성

표 3 한국플라스틱표준과 비교하였을 때 인장강도, 신장율, 인열강도, 탁도 모든 면에서 만족하는 값을 확인할 수 있었다. 표4의 광전환 나노입자 혼성 필름의 기계적 물성에서 인장강도는 LDPE에 LDPE값이 못미치지만 표 3의 인장강도 값과 비교하였을 때 더 우수함을 알 수 있고 신장율면에서는 LDPE값에 만족스러운 결과를 얻었다. 인열강도 또한 LDPE의 인열강도 값에는 미치지 못하지만 표 3 규정에 따르면 우수함을 알 수 있다. 탁도와 투명성 또한 양호함을 알 수 있다.

14. 광전환 나노입자를 함유한 작물성장 촉진 필름의 광학현미경사진을 통한 광전환 나노입자의 분산성 분석 및 광조사에 따른 표면 변화 분석

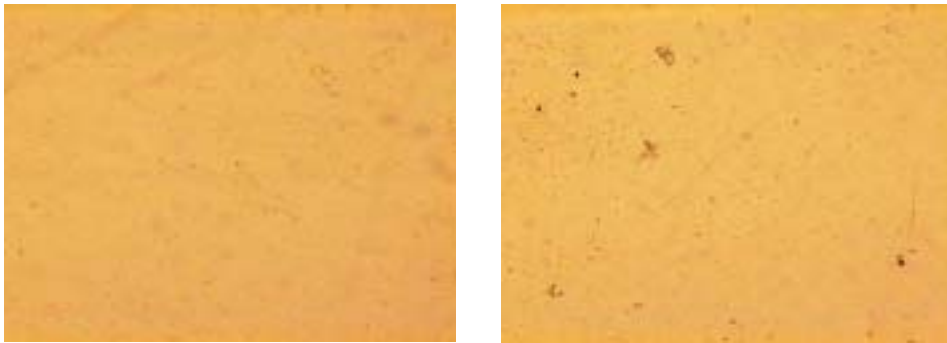


그림 46. Xe램프 광조사 전 CdS(좌) ZnS:Mn²⁺(우)

그림 46은 광전환 나노입자를 분산시킨 마스터배치로부터 나노입자 혼성 필름 얻어낸 뒤 CdS와 ZnS:Mn²⁺ 필름의 표면을 관찰하기 위하여 광학 전자 현미경을 이

용하여 얻어낸 이미지들이다. 나노입자 CdS와 ZnS:Mn²⁺가 뭉침없이 고르게 분산되어있는 것을 관찰할 수 있으며 표면이 고른 것을 알 수 있다.

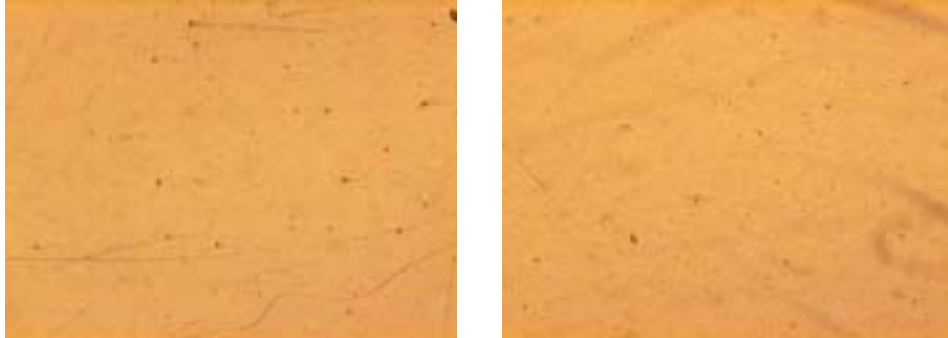


그림 47. Xe 램프 1시간 광조사 후 CdS(좌) ZnS:Mn²⁺(우)

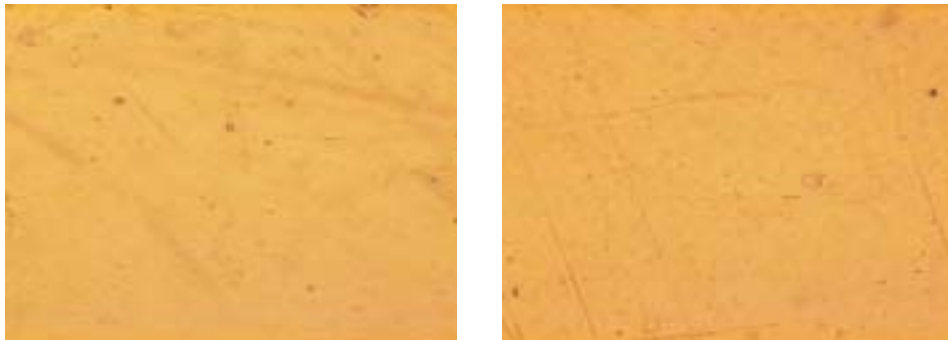


그림 48. Xe 램프 24시간 광조사 후 CdS(좌) ZnS:Mn²⁺(우)

그림 47과 그림 48은 태양열과 UV에 노출됨을 가정하여 Xe 램프 하에서 각각 1시간과 24시간동안 광조사를 한 후 광학 현미경으로 얻은 이미지들이다. CdS와 ZnS:Mn²⁺ 필름은 24시간 광조사후에도 표면에 변화가 없음을 알 수 있다.

15. 광전환 나노입자 혼성필름의 분석

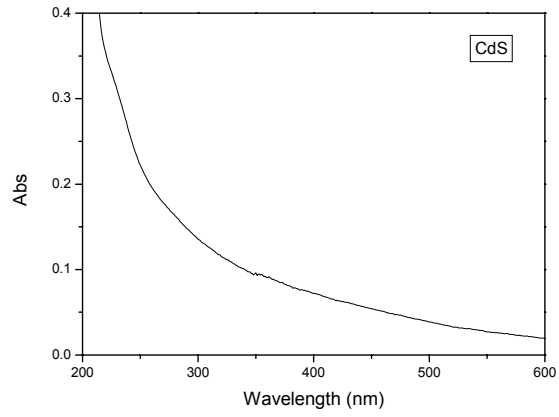


그림 49. CdS 나노입자 혼성필름의 UV 흡수 스펙트럼

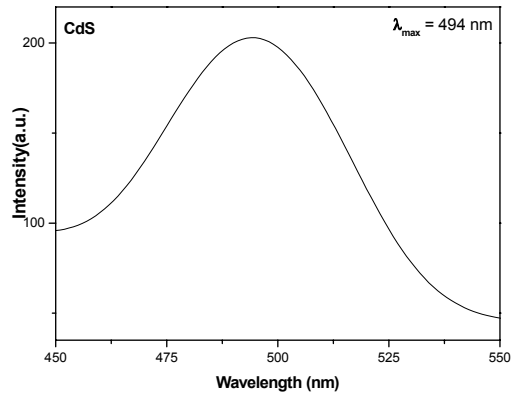


그림 50. CdS 나노입자 혼성필름의 PL 발광 스펙트럼

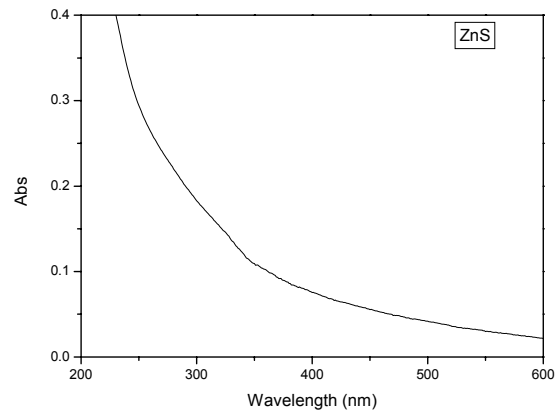


그림 51. ZnS:Mn²⁺ 나노입자 혼성필름의 UV 흡수 스펙트럼

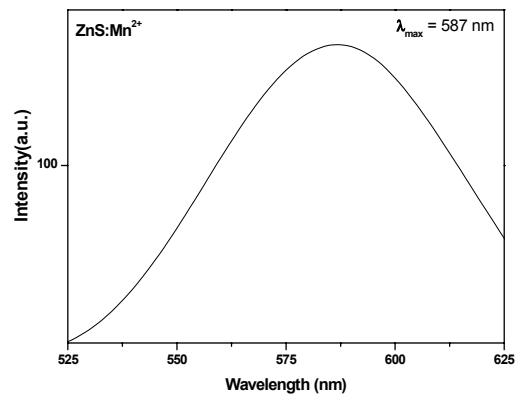


그림 52. ZnS:Mn²⁺ 나노입자 혼성필름의 PL 발광 스펙트럼

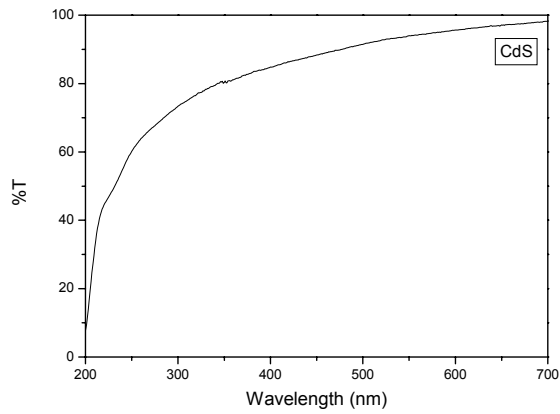


그림 53. CdS 나노입자 혼성필름의 광투과도

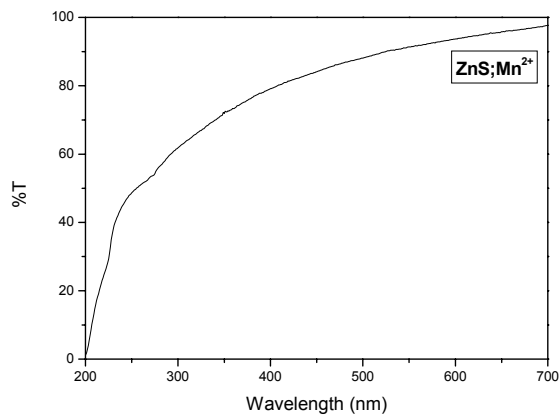


그림 54. ZnS:Mn²⁺ 나노입자 혼성필름의 광투과도

합성되어진 CdS, ZnS:Mn²⁺ 나노입자 혼성필름을 제조 후 각각 UV-vis 스펙트럼과 PL 발광 스펙트럼을 측정하였다. 나노입자 UV-vis 스펙트럼에서와 비슷한 결과를 얻어내었다. 해당하는 파장을 흡수하여 CdS는 494 nm, ZnS:Mn²⁺는 587 nm의 500 nm 이상의 식물에 유리한 파장을 내놓는 것을 알 수 있다. 또한 광투과도 역시 400 nm 이상의 파장대에서는 80%이상의 투과율을 보여주고 있어 광투과도가 높은 것을 확인할 수 있다.

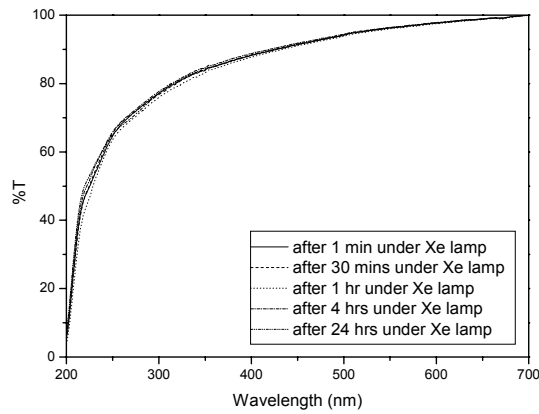


그림 55. 광조사에 따른 CdS 나노입자 혼성필름의 광투과도

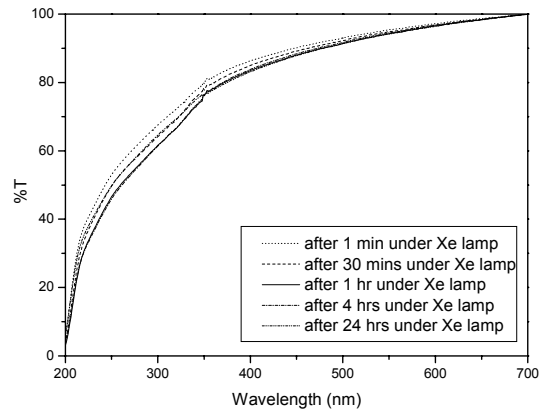


그림 56. 광조사에 따른 ZnS:Mn²⁺ 나노입자 혼성필름의 광투과도

그림 55와 그림 56은 태양열과 UV에 노출됨을 가정하여 Xe 램프 하에서 CdS와 ZnS:Mn²⁺ 나노입자 혼성필름을 각각 1분, 30분, 1시간, 4시간과 24시간에 걸쳐 광조사를 한 후 광투과도 스펙트럼을 얻었다. CdS와 ZnS:Mn²⁺ 나노입자 필름은 24시간 광조사후에도 광투과율은 400 nm 이상의 파장대에서 80%이상을 유지하며 변화가 없음을 알 수 있다.

제 3 절

제3세부과제 : 보온기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구

하우스용 비닐의 기능 중의 하나는 주간에는 광투과도를 높여서 하우스내로의 광투과에 의한 보온기능을 증가시키는 것과 야간에는 투과된 광에 의한 지면에서의 방출되는 방사열(IR)을 하우스외부로의 방출을 차단하는 기능을 가지게 하는 것이다. 이러한 보온기능을 보온재 filler를 비닐레진에 첨가하여 제조할 수 있다.

제 1 차년도

보온재 filler(SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , 하이드로실 탈사이드)등의 무기나노입자와 계면활성제와의 표면코팅에 의한 복합체 형성으로 복합체 레진 마스터배치를 제조하여 비닐을 제조하고 복합레진에서의 보온성이 상대적으로 우수한 EVA의 비율을 높인다.

가. 보온재의 비교선택

SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , 하이드로실 탈사이드 등 보온기능(열차단) 나노입자의 상대적 성능을 적외선 스펙트럼(800~1400 nm) 측정으로 비교하여 적외선 흡수가 높은 화합물을 선정한다.

나. 보온재와 계면활성제와의 복합체 형성

무기나노입자의 표면에 계면활성제(특히 음이온성)로 표면코팅을 하여서 마스터배치 제조시의 고른 분포를 가지게 한다.

다. 복합체 평가

무기 보온재 입자의 표면전하(zeta potential) 및 IR스펙트럼분석에 의한 코팅정도와 TEM에 의한 무기입자의 분산능을 평가한다.

제 2 차년도

보온재 filler에 의한 마스터배치를 제조하고 마스터배치의 보온성능을 평가한다.

가. 보온재 마스터 배치 제조

선택된 filler/계면활성제와 비닐레진(LDPE, LLDPE, EVA)과의 혼합에 의해 마스터 배치를 제조한다.

나. 마스터배치 성능평가

지면 방사열 차단에 의한 보온기능인 800~1400 nm 영역의 적외선에 대한 흡수차단 정도를 적외선분광광도계(원, 근적외선 포함)스펙트럼으로

평가한다.

다. 보온재 필러의 첨가량에 따른 물성 변화 연구

기존의 마이크로미터 크기의 보온재 filler를 구입하여 첨가량에 따른 인장강도, 찢김강도, 광투과도, 적외선 흡수 정도를 본 연구에서 제조한 filler/계면활성제 복합체의 첨가량에 따른 물성과 비교 분석한다.

라. 비닐수지의 성분비 변화에 의한 보온기능 보장

보온기능이 상대적으로 우수한 EVA를 내구성과 광안정성이 저하되지 않은 5~10%비율 내에서 증가시켜서 보온기능을 적외선 분광스펙트럼으로 비교, 분석하고 일신화학에서 생산되는 기능성 비닐과 비교 연구한다.

제 3 차년도

제3차년도에서는 제조된 보온기능 마스터배치를 비닐레진과의 혼합에 의해 보온기능성 비닐의 제조기술을 확보하고 제1세부과제와 제2세부과제에서 개발된 무적, 방무, 내후(장수), 성장촉진 기능과의 조화에 의한 복합기능 비닐을 제조하여 성능평가를 통한 복합기능비닐제조 기술을 확보한다. 이러한 결과를 바탕으로 일신화학에 시제품생산을 의뢰하여, 그것으로 부산원예시험장의 권준국 박사팀과 공동연구를 통하여 10평의 비닐하우스에 적용하여 현장실기기술 및 시험을 실시하고자 한다.

1. 기본이론 및 연구수행체계

우리나라의 기후는 사계절이 뚜렷하고, 연교차가 심하여 비닐하우스는 자연적으로 겨울철에 보온관리와 광 투과율 위주로 발달하였고 이러한 이용상의 특성 때문에 피복자재는 여러 가지 특성 가운데 보온성이 강조되었다. 농가에서는 보온성을 극대화하기 위하여 2중, 3중 피복은 물론이고 비용이 많이 드는 가운데배나 수막재배 혹은 수평커튼이나 터널까지 설치하기에 이르러 다중피복에서는 광 투과율이 상당히 떨어지고 또한 하우스 안의 다습한 공기가 비닐을 경계로 바깥의 찬 공기와 만나면서 생기는 물방울도 투과율은 물론 하우스 내 기온을 떨어뜨린다. 이런 이유로 PVC 피복자재에 버금가는 보온력이 극대화된 필름의 개발이 필요하다. 하우스용 비닐의 기능 중의 하나는 주간에는 광투과도를 높여서 하우스 내로의 광투과에 의한 보온기능을 증가시키는 것과 야간에는 투과된 광에 의한 지면에서의 방출되는 $7 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 영역의 방사열(IR)을 하우스외부로의 방출을 차단하는 기능을 가지게 하는 것이다. 현재 상업적으로 널리 쓰이고 있는 보온성 피복자재로는 보온성이 가장 우수한 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(아세트산비닐 함유량 : 10 ~ 15 wt%) 또는 아세트산비닐이 소량 함유된 LDPE가 사용되고 있고, 보온성 filler로는 현재까지 제시된 보온재 중에서 가장 넓은 영역에서 흡광도를 나타내며

뛰어난 분산성과 투명도를 가지는 하이드로탈사이트, 또는 폴리비닐클로라이드에 버금가는 넓은 원적외선 영역에서 흡광도를 나타내는 실리카계(SiO_2)분말체가 주로 사용되고 있고 필요에 따라 Al_2O_3 , CaO 와 MgO 분말체를 첨가하기도 한다. 하지만 현재 사용되고 있는 보온성 filler인 하이드로탈사이트와 SiO_2 분말체에 여러 한계점이 있음에도 불구하고 이를 간과한 채 사용하고 있다. 하이드로탈사이트는 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA)와 병행하여 사용하여야만 원적외선 전체 영역에서 흡광도를 나타내며, 적외선 흡수능이 우수하지 않아 처방 함량이 30 ~ 40 wt%로 높아져 가격이 높아지는 단점이 있고, SiO_2 분말체의 경우 1 μm 에서 크기는 10 μm 크기의 입자를 상업적으로 구입하여 처방하는 수준이므로 투명도 및 분산성에 문제가 있다. 또한 이들 보온 filler와 피복소재간의 상용성과 분산안정성 등의 문제는 고려되지 않고 보온성 필름을 제조하고 있는 실정이어서 보온성 filler의 처방으로 보온성은 충족되지만 기계적인 물성은 저하시키게 된다. 따라서 본 연구는 보온성이 가장 우수한 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(아세트산비닐 함유량 : 12 wt%)를 수지로 하였고, 보온성 filler로는 폴리비닐클로라이드에 버금가는 넓은 원적외선 영역에서 흡광도를 나타내는 실리카계(SiO_2)분말체를 기존에 사용되고 있는 마이크로 크기가 아닌 나노크기(20 ~ 30 nm)수준에서 합성하였으며, 또한 Al_2O_3 , CaO 와 MgO 나노입자를 합성하고, EVA와의 상용성, 분산안정성과 투명도의 저하 및 기계적 물성저하 등의 문제점을 해결하기 위해 계면활성제(oleic acid) 및 실란커플링제(Mercaptopropyl trimethoxysilane)로 표면처리하였다. 표면처리된 나노크기의 보온재 입자를 EVA 수지에 고르게 분산시켜 보온기능성 필름을 제조하게 되면 나노입자의 특성중 하나인 높은 비표면적에 의해 1 ~ 3 wt%의 극소량만으로도 기존의 마이크로입자의 10 ~ 30 wt%에 버금가는 특성을 발휘하여 경제적인 이점도 얻을 수 있다. 합성한 보온성 무기나노입자의 결정구조는 X-선 회절분석(XRD)으로 확인하였고, 투과전자현미경(TEM)으로 입자의 크기와 입자모양, 분산성을 연구하였으며, 푸리에변환 적외선분광(FT-IR) 스펙트럼으로 표면에서의 변화를 관찰하였다. 이렇게 합성한 표면개질 된 보온성 나노입자를 LDPE나 LLDPE에 비하여 보온성이 상대적으로 우수한 EVA에 첨가하여 EVA/보온성 나노입자의 마스터배치를 제조하여 보온성 필름으로 제조하였다. 이렇게 제조된 보온기능성 필름으로 최종적인 목표인 광투과율과 방사열 흡수율을 측정하였고 기계적 물성도 확인하였다. 광투과율은 UV-vis spectrophotometer로 행하였고, 방사열 흡수율은 적외선 분광분석장치(FT-IR)로 측정하였다. 또한 제조한 보온기능성 필름으로 부산원예시험장의 권준국 박사팀과 공동연구를 통하여 10평의 비닐하우스에 적용하여 현장실기기술 및 시험을 실시하였다.

2. SiO₂ 나노입자의 합성 및 분석

2-1 SiO₂ 나노입자의 합성

가. 실험에 사용된 물질 및 분석기기

1) sodium metasilicate (Na₂O·SiO₂·9H₂O)

규산소다(sodium silicate)의 한 종류로 Na₂O와 SiO₂의 몰비가 1:1인 백색의 powder이다. Aldrich사에서 구입하였다.

2) HCl

sodium metasilicate의 SiO₂에 붙어있는 Na를 제거하기 위해 Aldrich사의 HCl이 사용되었다.

3) cyclohexane

reverse micelle을 만들기 위한 소수성 용매로 사용되었다.

4) polyoxyethylene nonylphenol ether (NP-5)

W/O (water in oil)의 용매에서 reverse micelle을 만들기 위한 계면활성제로 사용되었다.

5) acetone

SiO₂ 나노입자가 합성되고 나서 그 겉을 둘러싸고 있는 NP-5를 제거하기 위해 사용되었다.

6) X-선 회절분석(XRD)

Philips사의 Xpert-MPD를 사용하였다.

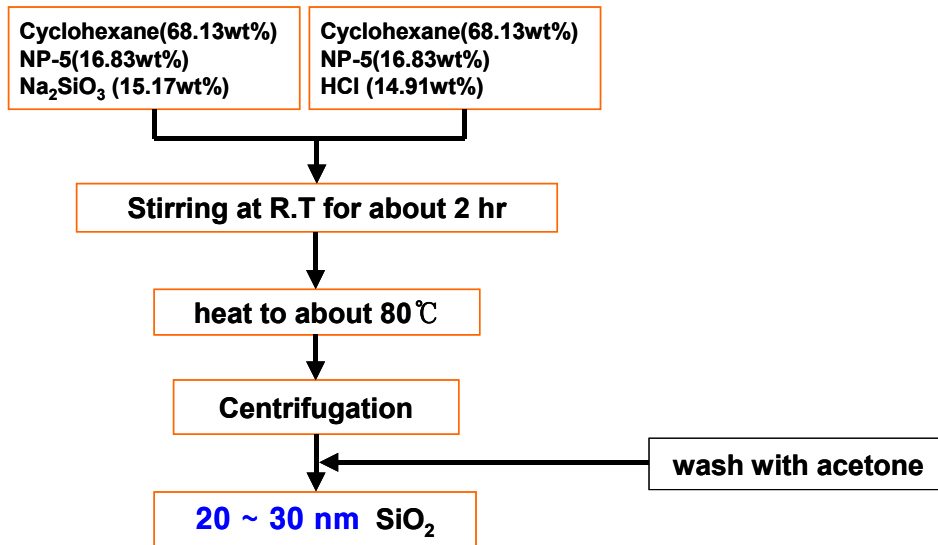
7) 적외선 분광 분석장치(FT-IR)

PERKIN ELMER사의 SPECTRUM 2000으로 측정하였다.

8) 투과전자현미경(TEM)

Jeol사의 JEM-2010으로 측정하였다.

나. 합성방법



격렬한 교반을 행하면서 cyclohexane 용매에 NP-5를 첨가한다. 임계미셀농도(CMC) 이상이 되면 NP-5가 열역학적으로, 표면에너지를 최소화 할 수 있는 구형의 micelle을 형성하는데 소수성의 cyclohexane 용매에서는 NP-5의 소수성의 긴 탄소사슬이 용매 쪽으로 즉 바깥으로 향하고 친수성 머리 부분은 안쪽으로 모이는 형태인 reverse micelle을 형성한다. NP-5 계면활성제들이 reverse micelle을 형성할 수 있도록 6시간 이상 충분히 교반 시킨 후 reverse micelle 용액을 제조한다. 두 가지의 reverse micelle 용액을 제조한 후 한쪽에는 SiO₂ 나노입자의 precursor인 sodium metasilicate를, 다른 용액에는 HCl을 첨가하여 충분히 교반 시키면 sodium metasilicate와 HCl이 각각의 reverse micelle 용액 속에서 친수성의 머리부분에 위치하게 된다. HCl이 친수성 머리부분에 위치한 reverse micelle 용액을 sodium metasilicate가 친수성 머리부분에 위치한 reverse micelle 용액에 첨가하면 두 micelle 용액이 부딪히게 되는데 이때 두 micelle이 각각 구형을 유지하는 것보다는 micelle의 계면활성제가 재배열하여 두 micelle이 합쳐진 하나의 구형의 micelle을 형성하는 것이 표면에너지를 줄여 열역학적으로 안정하게 된다. 따라서 sodium metasilicate의 micelle과 HCl의 micelle이 부딪혀 계면활성제의 재배열에 의해 하나의 micelle로 합쳐지고 이 micelle 안에서 sodium metasilicate의 Na⁺가 HCl의 H⁺에 의해 치환되고 Si-O-Si 결합이 생성되고 입자가 성장한다. 반응 후 micelle을 제거하기 위해 acetone으로 세척하고 원심분리 하여 나노입자를 포집 하였다. 결과적으로 20 ~ 30 nm의 SiO₂ 나노입자를 합성하였다.

1-2 합성된 SiO₂ 나노입자의 분석

가. X-선 회절분석(XRD)에 의한 결정구조 확인

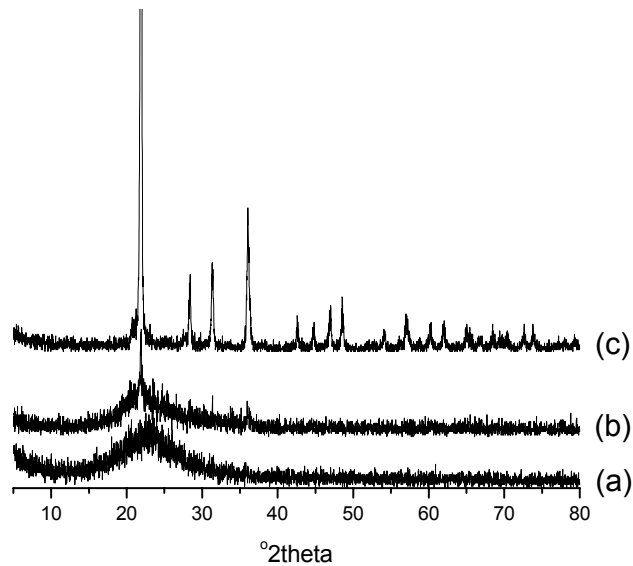


그림 1. SiO₂ 나노입자의 열처리 온도에 따른 X-ray diffractograms a)800 °C b)1000 °C c)1200 °C

위의 방법으로 합성된 SiO₂ 나노입자를 열처리 하지 않고 얻은 XRD pattern을 분석한 결과, 특징적인 peak은 나타나지 않았다. 즉, 결정성을 띄지 않는 무정형의 입자였으나 1200 °C 이상의 고온에서 열처리 한 후에는 SiO₂ 입자들이 결정성을 띠며 α -cristonalite로 완전히 상전이하였고 SiO₂ 입자의 전형적인 peak들을 보여주었다. 이로써 XRD data를 통해 Si-O-Si 결합이 성공적으로 형성되어 SiO₂ 나노입자가 합성되었음을 확인하였다.

나. 적외선 분광(FT-IR 스펙트럼)분석

sodium metasilicate로부터 합성한 SiO₂ 나노입자를 열처리 하지 않고 적외선 분광 분석을 행하였다. 3500 cm⁻¹ 부근에서의 폭넓고 강한 흡수밴드와 803 cm⁻¹ 에서의 흡수밴드는 SiO₂ 나노입자의 합성과정 중 형성되는 SiO₂ 나노입자 표면에 존재하는 OH⁻기에 의한 Si-OH 진동을 나타낸다. 1050 ~ 1200 cm⁻¹ 부근에서의 폭넓고 강한 흡수밴드와 461 cm⁻¹ 에서의 흡수밴드는 Si-O(-Si)의 진동에 의해 나타나는 peak이다. 즉, 적외선 분광 분석을 통하여 sodium metasilicate로부터 SiO₂ 나노입자가 성공적으로 형성되었음을 확인하였다.

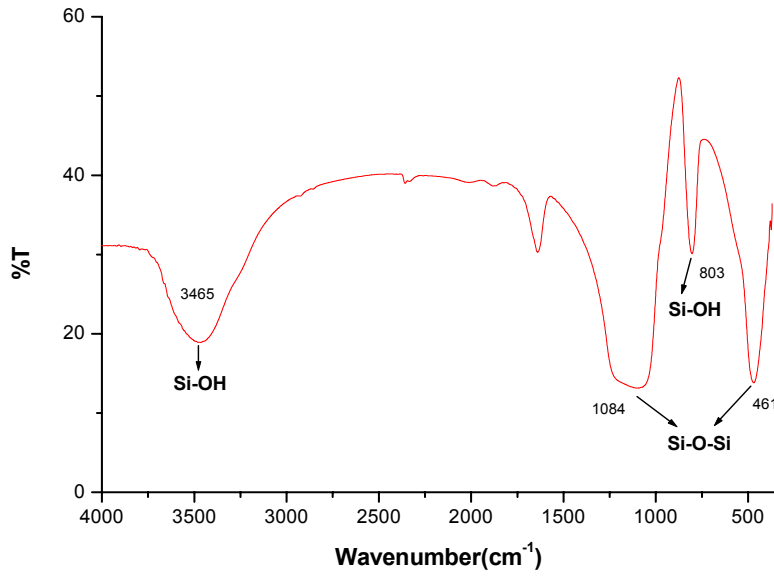


그림 2. SiO₂ 나노입자의 적외선 분광스펙트럼

다. TEM(Transmission Electron Microscopy)을 통한 입자크기 및 입자 분산성 확인

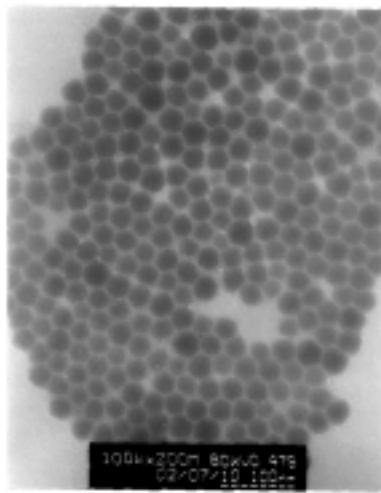


그림 3. SiO₂ 나노입자의 TEM image

합성된 SiO₂ 나노입자를 투과전자현미경을 이용하여 입자크기 및 분산성을 확인하였다. reverse micelle 안에서 합성이 이루어졌으므로, micelle의 영향으로 입자크기가 20 ~ 30 nm로 고르고 응집되지 않은 단 분산된 구형의 나노입자가 합성되었음을 확인하였다.

3. Al₂O₃ 나노입자의 합성 및 분석

3-1 Al₂O₃ 나노입자의 합성

가. 실험에 사용된 물질 및 분석기기

1) *sec*-butanol

용매로서 사용되었다.

2) aluminium *sec*-butylate

Al₂O₃ 나노입자의 precursor로서 사용되었다.

3) distilled water

가수분해를 위해 사용되었다.

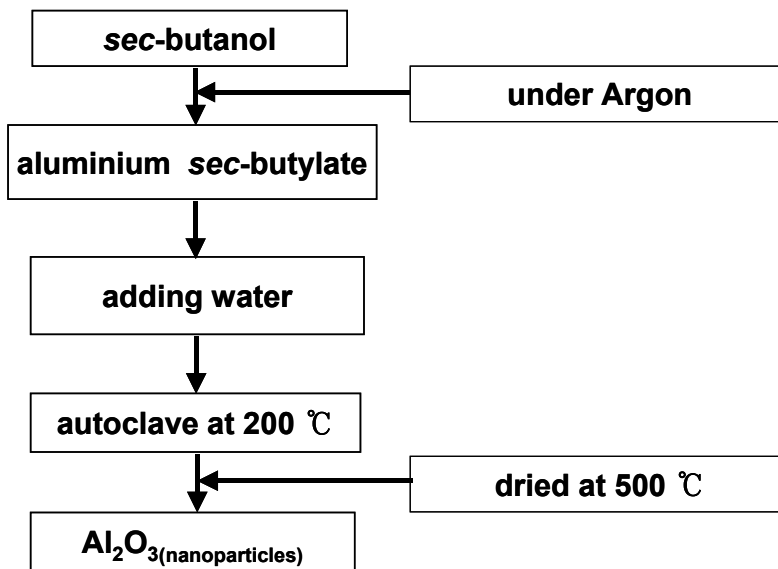
4) X-선 회절분석(XRD)

Philips사의 Xpert-MPD를 사용하였다.

5) 투과전자현미경(TEM)

Jeol사의 JEM-2010으로 측정하였다.

나. 합성방법



sec-butanol 100 mL에 0.1 mol의 aluminium *sec*-butylate를 혼합하고 격렬하게 교반 시킨다. 여기에 4 mL의 증류수를 30분동안 한 방울씩 떨어뜨린다. 이 용액을 아르곤 가스를 불어넣어 주면서 실온에서 6시간 동안 교반시키면 우유와 같은 aluminum hydroxide gel 용액이 만들어지는데, 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 50 °C씩 온도를 증가하여 200 °C까지 가열하면 aluminum hydroxide gel이 침전된다. 이 용액을 후 식힌 다음 건조시킨 powder를 650 °C 진공상태에서 12시간 동안 열처리하여 Al₂O₃ 나노입자를 제조했다.

3-2 합성된 Al₂O₃ 나노입자의 분석

가. X-선 회절분석(XRD)에 의한 결정구조 확인

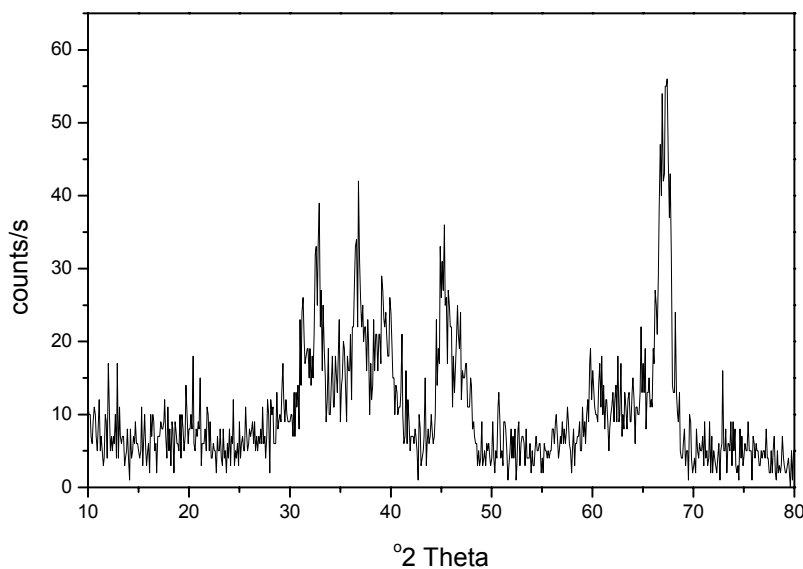


그림 4. Al₂O₃ 나노입자의 X-선 회절스펙트럼

합성된 Al₂O₃ 나노입자의 결정구조는 JCPDS card number 03-0914와 일치하였으며 결정구조는 hexagonal 구조이다. Al₂O₃ 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

나. TEM(Transmission Electron Microscopy)을 통한 입자크기 및 입자 분산성 확인

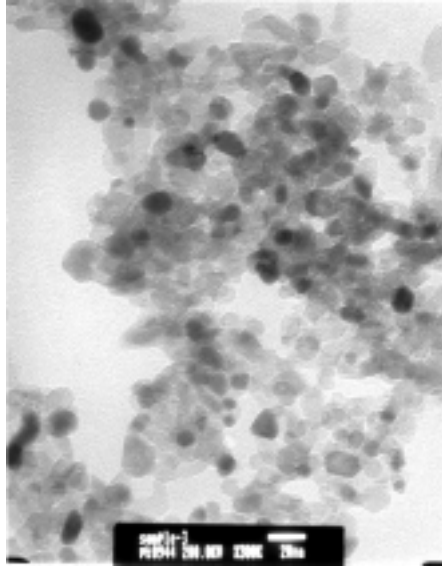


그림 5. Al_2O_3 나노입자의 TEM image

합성된 Al_2O_3 나노입자를 투과전자현미경을 이용하여 입자크기 및 분산성을 확인하였다. 타원형의 단 분산된 입자임을 확인하였고 입자크기는 10 ~ 20 nm로 측정되었다.

4. CaO 나노입자의 합성 및 분석

4-1 CaO 나노입자의 합성

가. 실험에 사용된 물질 및 분석기기

1) methanol

용매로서 사용되었다.

2) Ca, metal turnings

CaO 나노입자의 precursor로서 사용되었다.

3) distilled water

가수분해를 위해 사용되었다.

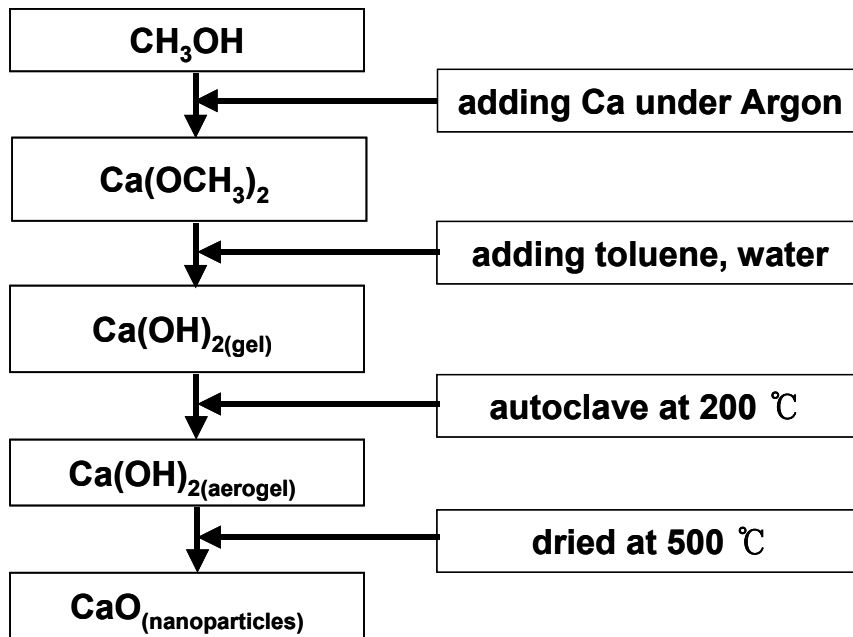
4) X-선 회절분석(XRD)

Philips사의 Xpert-MPD를 사용하였다.

5) 투과전자현미경(TEM)

Jeol사의 JEM-2010으로 측정하였다.

나. 합성방법



CaO 나노입자는 에탄올 100 mL에 Ca 0.1 mol의 입자를 아르곤 분위기에서 넣어준 후 300 mL의 톨루엔을 추가로 넣고 4 mL의 증류수를 30분동안 한방울씩 떨어뜨려 아르곤 가스를 불어넣어 주면서 실온에서 6시간 동안 교반시켜 주면 우유와 같은 용액이 만들어지는데, 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 씩 온도를 증가하여 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열한다. 완전히 식힌 다음에 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 진공상태에서 12시간 동안 두면 CaO의 입자가 합성된다.

4-2 합성된 CaO 나노입자의 분석

가. X-선 회절분석(XRD)에 의한 결정구조 확인

합성된 CaO 나노입자의 결정구조는 JCPDS card number 77-2376과 일치하였으며 CaO 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

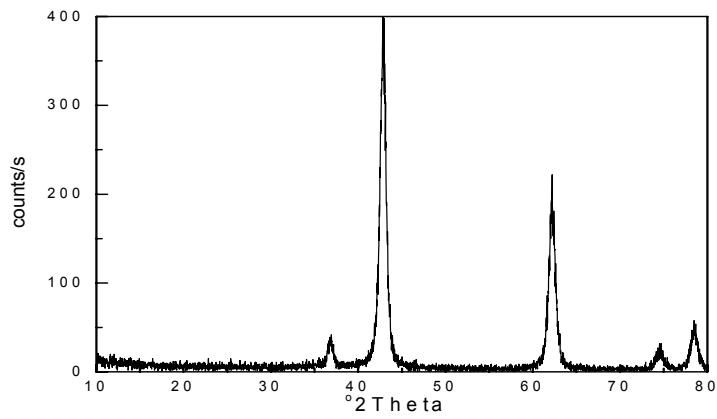


그림 6. CaO 나노입자의 X-선 회절스펙트럼

나. TEM(Transmission Electron Microscopy)을 통한 입자크기 및 입자 분산성 확인

입자크기가 10 ~ 20 nm인 구형의 단 분산된 나노입자가 합성되었음을 확인하였다.

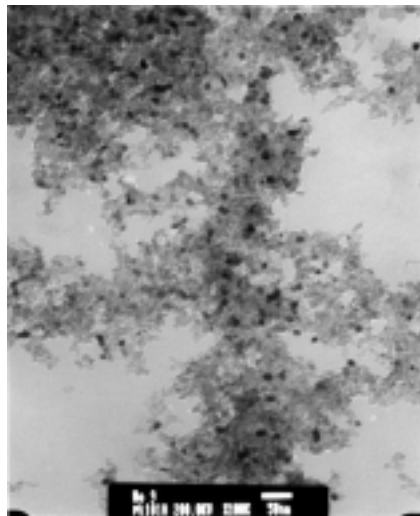


그림 7. CaO 나노입자의 TEM image

5. MgO 나노입자의 합성 및 분석

5-1 MgO 나노입자의 합성

가. 실험에 사용된 물질 및 분석기기

1) methanol

용매로서 사용되었다.

2) Mg, metal turnings

MgO 나노입자의 precursor로서 사용되었다.

3) distilled water

가수분해를 위해 사용되었다.

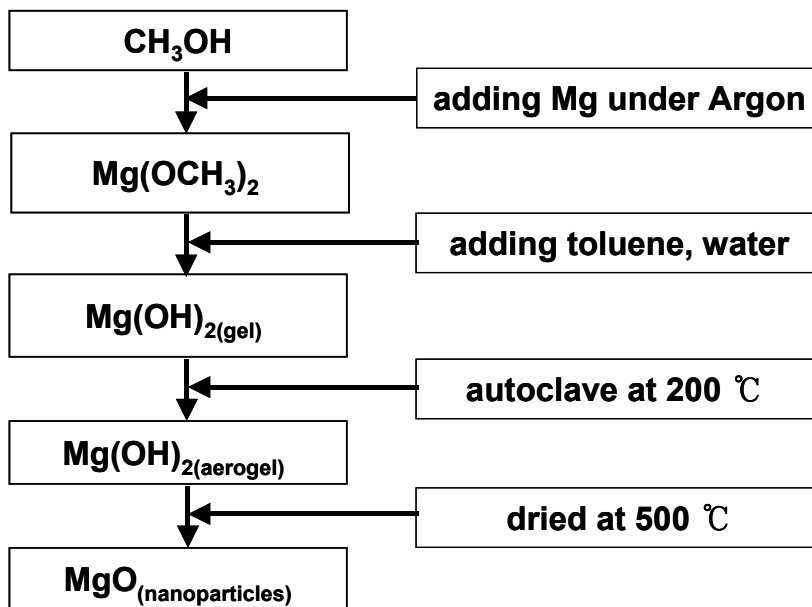
4) X-선 회절분석(XRD)

Philips사의 Xpert-MPD를 사용하였다.

5) 투과전자현미경(TEM)

Jeol사의 JEM-2010으로 측정하였다.

나. 합성방법



MgO 나노입자는 에탄올 100 mL에 Mg 0.1 mol의 입자를 아르곤 분위기에서 넣어준 후 300 mL의 톨루엔을 추가로 넣고 4 mL의 증류수를 30분동안 한방울씩 떨어뜨려 아르곤 가스를 불어넣어 주면서 실온에서 6시간 동안 교반시켜 주면 우유와 같은 용액이 만들어지는데, 이 용액을 autoclave에 넣어 30분당 50 °C씩 온도를 증가하여 200 °C까지 가열한다. 완전히 식힌 다음에 650 °C 진공상태에서 12시간 동안 두면 MgO의 입자가 합성된다.

5-2 합성된 MgO 나노입자의 분석

가. X-선 회절분석(XRD)에 의한 결정구조 확인

합성된 MgO 나노입자의 결정구조는 JCPDS card number 77-2364와 일치하였으며 MgO 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

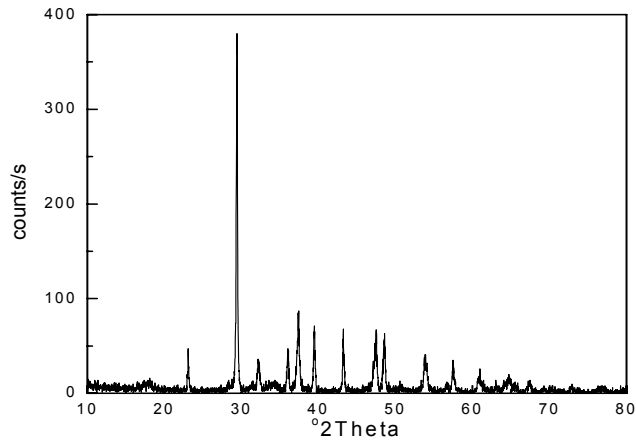


그림 8. MgO 나노입자의 X-선 회절스펙트럼

나. TEM(Transmission Electron Microscopy)을 통한 입자크기 및 입자 분산성 확인

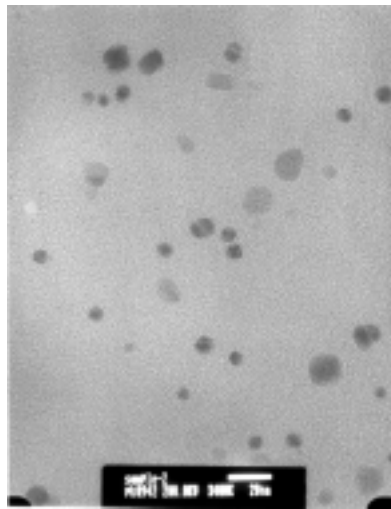


그림 9. MgO 나노입자의 TEM

image

입자크기가 5 ~ 20 nm인 구형의 단 분산된 나노입자가 합성되었음을 확인하였다.

6. 적외선 분광스펙트럼에 의한 보온성 나노입자의 적외선 흡수율

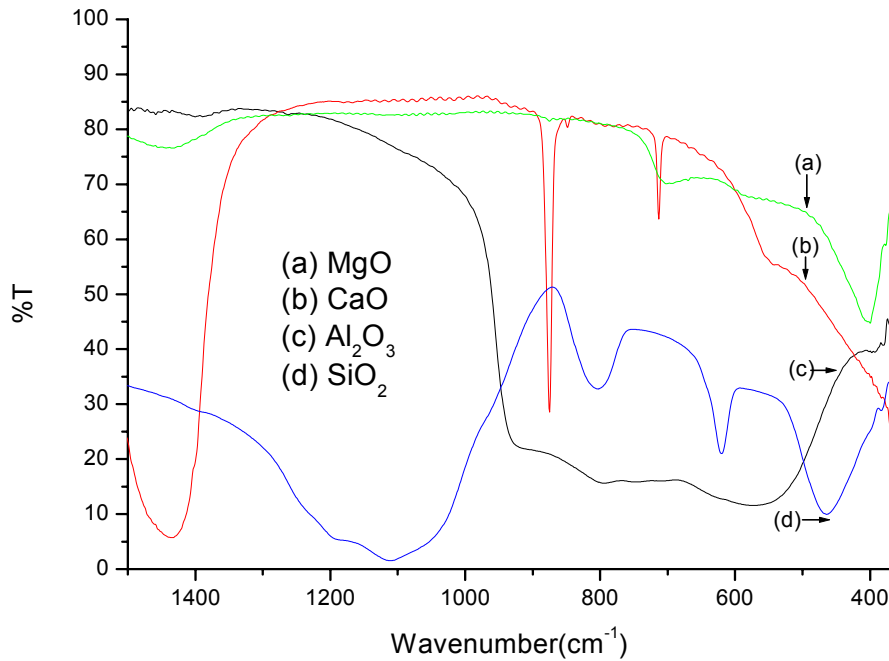


그림 10. 보온성 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼

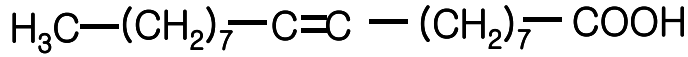
적외선 흡수능은 적외선 분광 분석기(PERKIN ELMER사 SPECTRUM 2000)로 야간에 지면에서의 방출되는 7 μm ~ 10 μm 영역의 방사열(IR)에 해당하는 700 ~ 1400 cm^{-1} 의 파수영역에서 적외선 흡수능을 확인하였다. MgO와 CaO 나노입자는 적외선 흡수율이 저조하여 보온재로는 부적합하였고, Al₂O₃와 SiO₂ 나노입자의 경우는 보온재로 사용될 수 있을 만큼 확실한 흡수 peak이 관찰되었다. Al₂O₃ 나노입자는 700 ~ 900 cm^{-1} 의 파수영역에서만 적외선을 흡수하여 적외선 평균흡수율이 50% 미만인 반면, SiO₂ 나노입자는 700 ~ 1400 cm^{-1} 의 전 영역에서 적외선을 흡수하였으며 평균흡수율은 약 60% 정도로 가장 우수한 보온 무기입자로 적합하였다.

7. 보온성 나노입자의 표면개질

7-1 계면활성제(oleic acid)의 표면코팅에 의한 보온성 나노입자의 표면개질

가. 실험에 사용된 물질 및 분석기기

1) oleic acid



표면 개질제로서 $-(\text{CH}_2)_7-$ 의 소수성 탄소사슬을 갖는 Junsei사의 oleic acid를 사용하였다.

2) 보온성 나노입자

앞선 방법에서 합성된 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 와 MgO 나노입자를 사용하였다.

3) ethanol

용매로서 ethanol이 사용되었다.

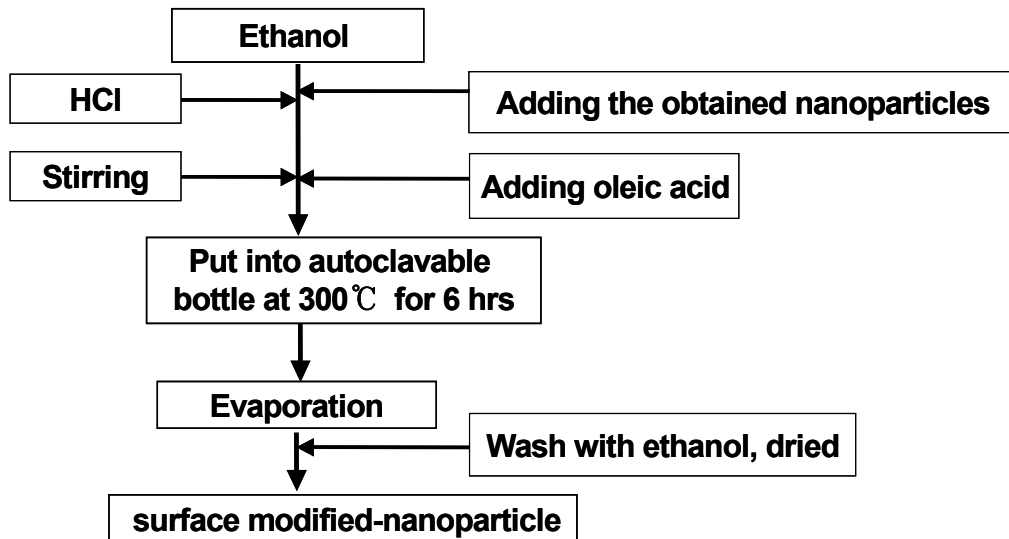
4) 적외선 분광 분석장치(FT-IR)

PERKIN ELMER사의 SPECTRUM 2000으로 측정하였다.

5) 열 중량 측정 분석장치(TGA)

Perkin-elmer사의 TGA 7을 사용하였다.

나. 표면개질 방법



ethanol 용매에 앞선 실험에서 합성한 보온성 나노입자를 완전히 녹인다. 반응용액을 격렬히 교반 시키면서 oleic acid를 부가한다. 2시간 동안 반응용액을 교반시킨 후 고온, 고압의 상태를 유지시키기 위해 autoclave에 옮긴다. 반응용액을

300 °C에서 6시간 동안 유지시킨 후 용매를 완전히 증발시킨다. 얻어진 분말을 3회 이상 ethanol로 세척한 후 건조시킨다. 결국 표면 개질제로서 oleic acid를 사용하여 친수성의 보온성 나노입자 표면을 oleic acid의 $-(CH_2)_7-$ 의 소수성 탄소체인 SiO_2 -oleate, Al_2O_3 -oleate, CaO -oleate와 MgO -oleate 나노입자를 얻었다.

다. 표면개질 된 보온성 나노입자의 구조분석

1) 적외선 분광 분석(FTIR)

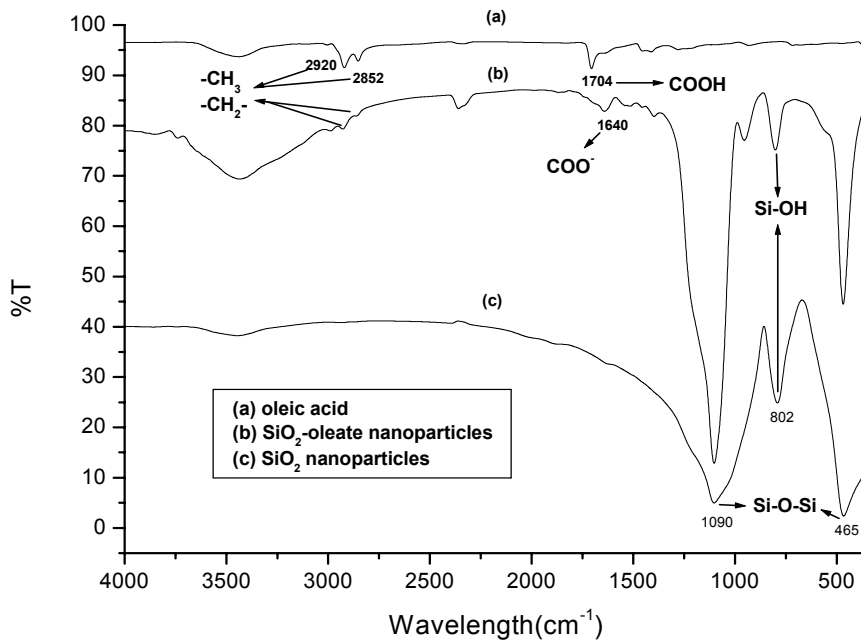


그림 11. oleic acid로 코팅된 SiO_2 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼

친수성 표면을 갖는 SiO_2 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼과 친수성의 표면을 소수성으로 개질 시킨 SiO_2 -oleate 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼을 비교하면 SiO_2 나노입자에서 Si-OH의 친수성에 기인해서 나타나는 피크의 강도가 SiO_2 -oleate 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼에서 감소하였고 상대적으로 Si-O-Si의 피크의 강도가 증가하였다. 또한 oleic acid의 적외선 분광 스펙트럼에서 1704 cm^{-1} 부근에서 나타나는 COOH의 피크가 SiO_2 -oleate 나노입자의 스펙

트럼에서는 사라지고 대신 1640 cm^{-1} 부근에서 COO^- 의 피크가 나타났다. 그리고 2900 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2-$ 의 피크가 나타났다. 이것으로 보아 oleic acid가 친수성의 SiO_2 나노입자와의 화학결합으로 인해 친수성의 SiO_2 나노입자의 표면이 $-(\text{CH}_2)_7-$ 의 소수성 체인으로 개질되었음을 확인하였다.

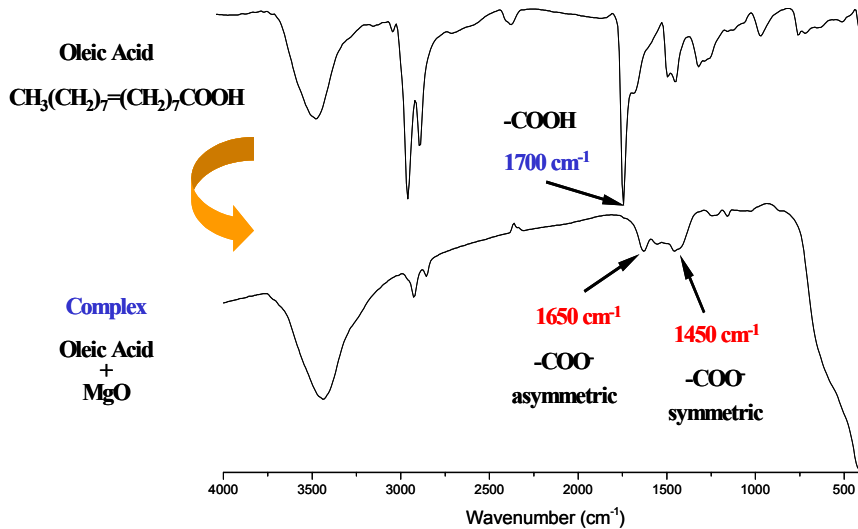


그림 12. oleic acid로 코팅된 MgO 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼

Oleic acid 내에 존재하는 $-\text{COOH}$ 기의 1700 cm^{-1} peak가 감소하였고, 반면에 $-\text{COO}-$ 기의 1450 cm^{-1} 근처의 peak(symmetric bending)와 1650 cm^{-1} 근처의 peak(asymmetric bending)가 생기는 것으로 무기나노입자와 계면활성제의 $\text{RCOO}-$ 기의 결합에 의한 복합체의 형성을 확인할 수 있었다.

2) 열 중량 측정 분석(Thermogravimetric Analysis)

열 중량 측정 분석은 온도와 시간에 따른 중량의 변화를 측정하는 분석방법으로서 SiO_2 나노입자는 고온에서도 손실분이 없고 코팅된 유기물 인 oleate만 손실됨에 따라 중량이 변한다. 본 실험에서는 SiO_2 나노입자의 표면에 코팅되어 있는 oleate를 태움으로써 코팅된 oleate의 중량비를 밝혀내기 위해 열 중량 측정 분석을 행하였다. 열 중량 측정 분석은 산소 조건에서 1분당 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 씩 승온 시켰으며 $50\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 중량의 변화를 측정하였다. 아래그림은 oleic acid로 코팅된 SiO_2 나노입자의 열 중량 측정 분석의 그래프이다. $50\text{ }^\circ\text{C} \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서의 중량 손실은 시료 표면에 흡착된 H_2O 와 CO_2 의 손실분에 해당한다. $250\text{ }^\circ\text{C} \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 중량이 급격하게 손실하였는데 이 손실분이 SiO_2 나노입자의

표면에 코팅되어 있는 oleate에 해당한다. 그래프에 따르면 손실분은 약 3.7%정도로 관측되었으며 즉 SiO₂ 나노입자의 표면에 oleate가 3.7% 중량비로 코팅되었다는 결론을 열 중량 측정 분석으로 얻을 수 있다.

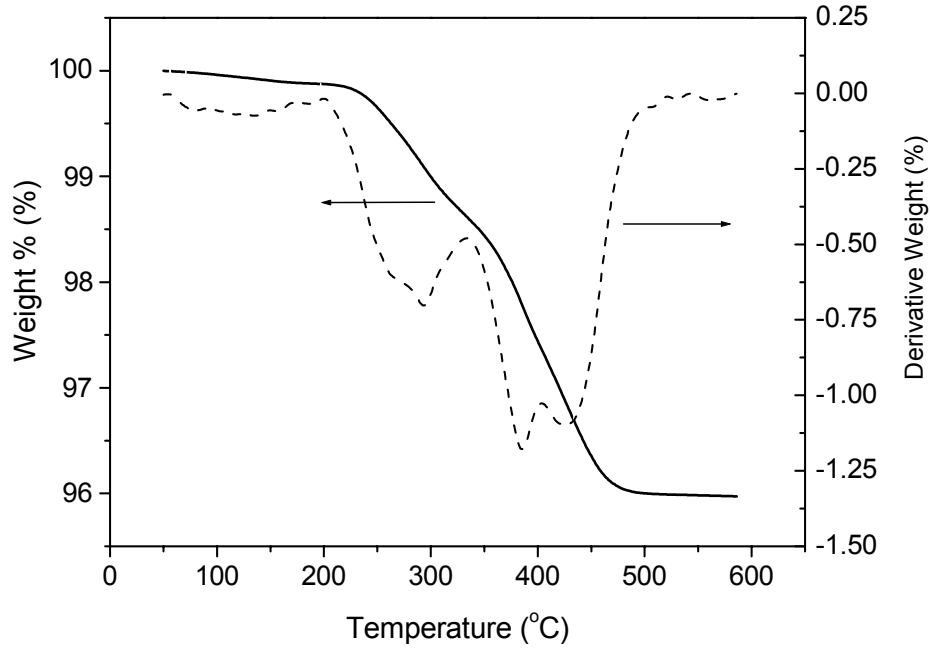
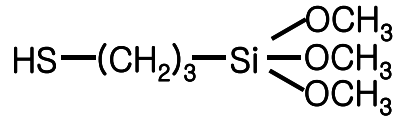


그림 13. oleic acid로 코팅된 SiO₂ 나노입자의 TGA 그래프

7-2 실란커플링제(mercaptopropyl trimethoxysilane)의 표면코팅에 의한 보온성 나노입자의 표면개질

가. 실험에 사용된 물질 및 분석기기

1) MPS(mercaptopropyltrimethoxysilane)



silane coupling agent의 한 종류인 MPS를 사용하여 SiO₂ 나노입자의 친수성 표면을 소수성으로 개질시킬 뿐만 아니라 SiO₂ 나노입자와 EVA간의 상용성 및 상호작용을 극대화 시켰다.

2) 보온성 나노입자

앞선 방법에서 합성된 SiO₂, Al₂O₃, CaO와 MgO 나노입자를 사용하였다.

3) ethanol

용매로서 ethanol이 사용되었다.

4) H₂O

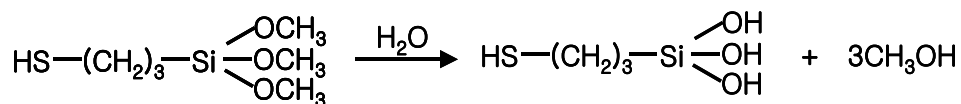
MPS의 가수분해를 일으키기 위해 사용되었다.

5) ammonia solution

MPS의 가수분해를 일으키기 위한 basic condition을 가능하게 하기 위해 사용되었다.

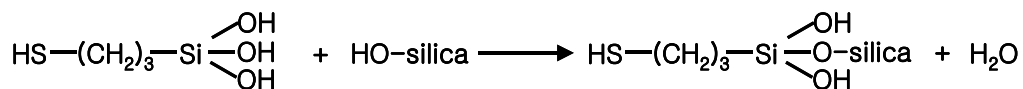
나. MPS 코팅과정

1) MPS의 가수분해



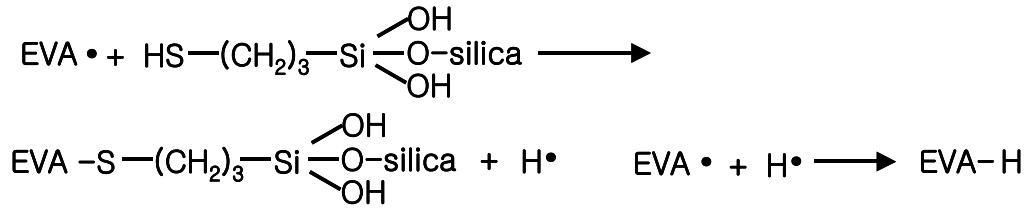
MPS는 basic condition 하에서 H₂O에 의해 가수분해된다.

2) SiO₂ 나노입자와 반응



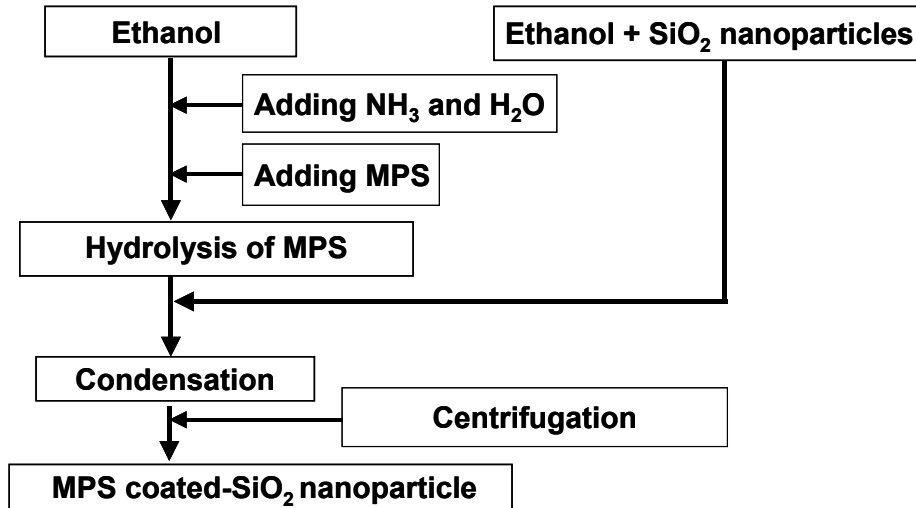
가수분해된 MPS와 SiO₂ 나노입자와 반응하여 친수성이 소수성으로 개질된다.

3) EVA와 반응



MPS의 -S-에 의해 MPS와 SiO₂ 나노입자의 상호작용이 증가한다.

다. 실험방법



ethanol 용매에 ammonia solution과 H₂O를 부가한 후 교반 시켜서 잘 분산시킨다. 이 용액에 MPS를 부가하면 가수분해가 일어난다. TEOS, sodium metasilicate와 sodium silicate의 세 가지 precursor로 합성한 친수성 표면을 갖는 SiO₂ 나노입자를 ethanol에 잘 분산시킨 후 MPS의 가수분해가 일어난 반응용액에 부가한다. 상온에서 12시간 동안 교반 시키는 동안 가수분해된 MPS와 SiO₂ 나노입자와 반응하여 친수성이 소수성으로 개질된다. 12시간 후 15000 rpm에서 1시간동안 용액을 원심분리하고 침전물은 ethanol로 3회 이상 세척하고 MPS 코팅된 SiO₂ 나노입자를 건조한다.

라. 표면개질 된 보온성 나노입자의 구조분석

1) 적외선 분광 분석(FTIR)

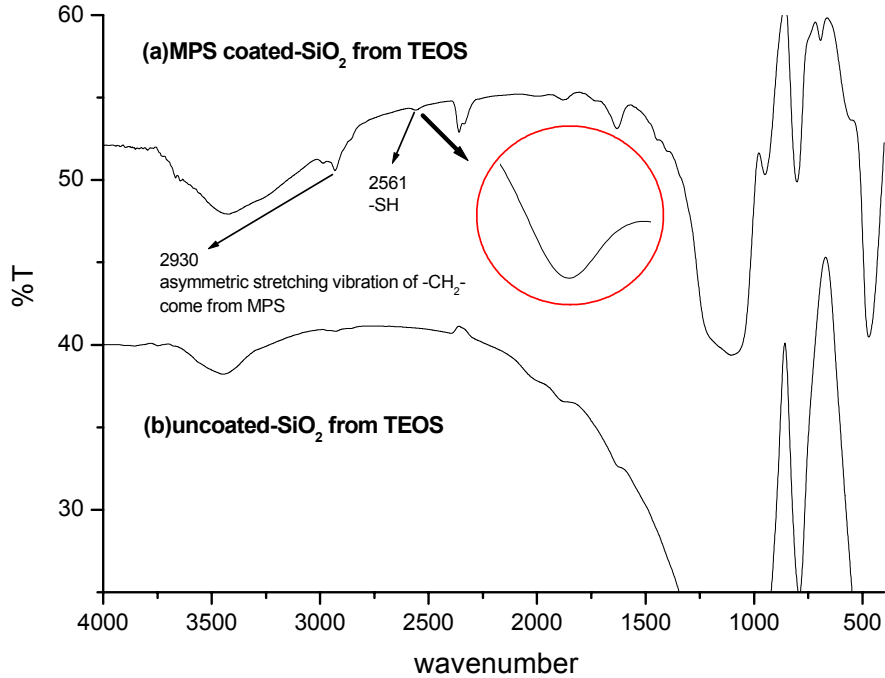


그림 14. MPS 코팅된 SiO₂ 나노입자의 적외선 분광 스펙트럼

MPS로 코팅하기 전의 SiO₂ 나노입자의 스펙트럼에 비해 MPS로 코팅한 SiO₂ 나노입자의 스펙트럼에서는 새로운 피크들이 발견되었다. 우선 MPS로 코팅되었다는 명백한 증거가 될 수 있는 피크인 -SH 피크가 2561 cm⁻¹에서 발견되었다. 그리고 MPS가 코팅되었다고 확정지을 수 있는 또 하나의 피크인 -CH₂-의 피크가 2930 cm⁻¹에서 나타났다. 이 두 가지 피크로 인해 MPS가 SiO₂ 나노입자의 표면에 성공적으로 코팅되었다고 결론 내릴 수 있다.

8. 보온성 나노입자를 함유하는 EVA 마스터배치 제조

가. 실험에 사용된 물질

1) 표면개질 된 보온성 나노입자

Oleic acid와 실란커플링제(MPS)로 표면개질 된 보온성 나노입자(SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO)가 사용되었다.

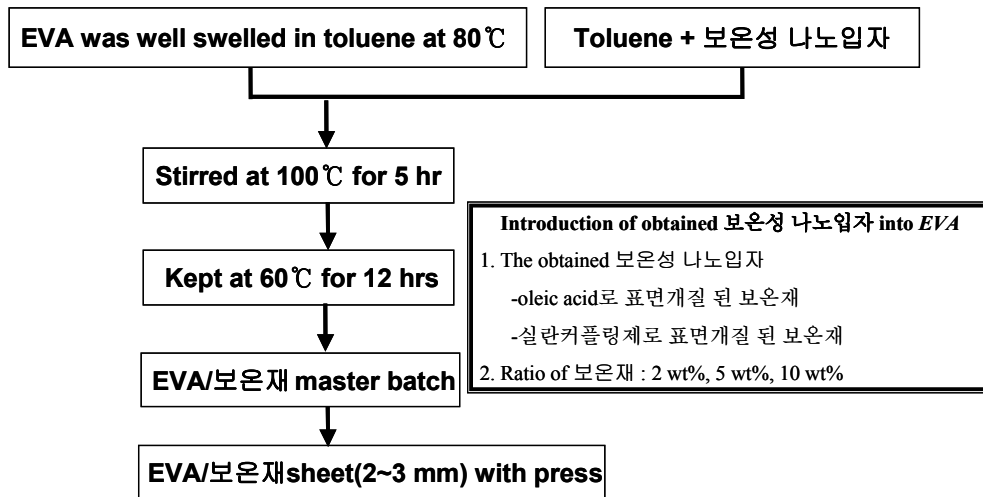
2) EVA

보온성 농업용필름으로 가장 많이 쓰이고 있는 EVA의 VA 함량이 12%인 현대석유화학(주)의 EF443(밀도 0.932 g/cm^3 (ASTM D1505), 용융흐름지수 1.1 g/10분 (ASTM D 1238))을 사용하였다.

3) toluene

EVA를 팽윤(swelling)시키기 위해 사용되었다.

나. 실험방법



마스터배치를 단순히 EVA와 보온성 나노입자 분말을 혼련시켜서 손쉽게 제조할 수 있으나 실험실에서 소량으로 생산하기에는 부적합하다. 따라서 2차년도 에서는 팽윤시킨 EVA에 보온성 나노입자를 녹인 용액을 부가한 후 용매를 증발시키면서 교반시켰다. 마스터배치를 만드는 과정에서 용매를 완전히 증발시켜야 되므로 장 시간 고온으로 유지시켜야 할 필요가 있다. 따라서 실리콘 오일 bath를 이용하였다. 실리콘 오일 bath를 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지시킨다. 톨루엔 100 ml에 EVA 30 g을 부가한 후 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지된 오일 bath에서 잘 팽윤 될 때까지 교반한다. Oleic acid와

실란커플링제(MPS)로 표면개질 된 보온성 나노입자를 각 각 톨루엔에 녹인 후 자외선세척기(sonicator)로 완전히 분산시킨 후, 팽윤 된 EVA용액에 부가한다. 톨루엔이 완전히 증발 될 때까지 실리콘 오일 bath를 80 °C로 유지시키며 교반한다. 톨루엔이 증발해서 EVA용액의 점도가 커지면 더 이상 교반할 수 없는 상태가 되는데 이때 온도를 서서히 내려서 마스터배치를 건조 시킨다. 여분의 톨루엔을 진공 오븐에서 2일 동안 완전히 제거시킨다. 이렇게 얻어진 마스터배치를 hot press 를 이용하여 120 °C에서 5분간 압착한 후 두께가 약 2 mm인 sheet 형태로 만들었으며 서서히 냉각하였다.

다. 결과

1) Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)에 의한 조성분석

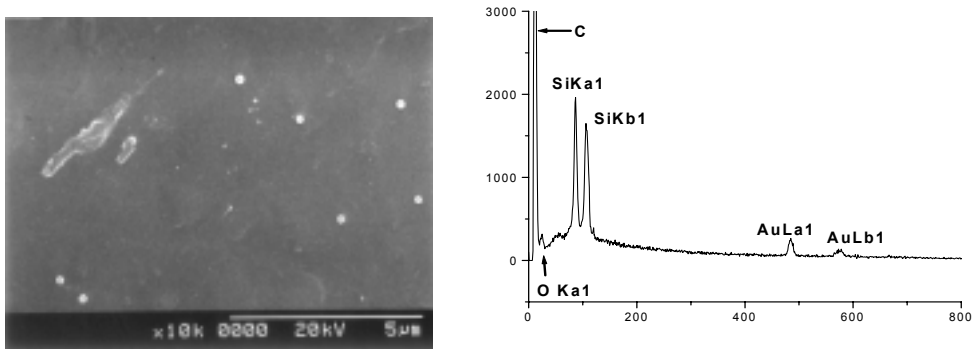


그림 15. 마스터배치의 절단면을 관측한 SEM 사진과 EDS 분석

VA 함량이 12%인 EVA와 oleic acid로 표면개질 된 SiO_2 를 2 wt% 비로 마스터 배치를 제조한 후 그 절단면을 SEM 사진으로 관측하면서, 입자가 보이지 않는 깨끗한 곳을 찾아서 EDS 분석을 행하였다. 표면에서는 SiO_2 -oleate 나노입자가 보이지 않았지만 EDS 원소분석에 의하면 Si와 O가 원소비로 약 3 : 7로 관측되었다. 즉 마스터배치의 내부에 SiO_2 -oleate 입자가 분산되어 있음을 확인하였다. EDS 원소분석에서 탄소와 백금의 수치는 무시하였다. 왜냐하면 탄소는 대기 중에서 흡착되었을 가능성이 높아 정확한 값이 아니기 때문에 무시하였고, 백금은 SEM 관측을 위한 coating으로 인한 수치이므로 제외시켰다.

Element	Weight%	Atomic%
O	56.85	69.81
Si	43.15	30.19
C	inaccuracy	inaccuracy

(표 1). EDS 원소분석 수치

2) Oleic acid로 표면개질 된 보온재를 함유한 EVA 마스터배치 sheet의 광학사진을 통한 보온성 나노입자의 EVA로의 분산성 분석



그림 16. EVA without 보온재 나노입자



그림 17. EVA/SiO₂-oleate(2 wt%)



그림 18. EVA/SiO₂-oleate(5 wt%)



그림 19. EVA/SiO₂-oleate(10 wt%)

2 wt%의 낮은 혼합비에서조차도 SiO₂-oleate 나노입자들이 EVA에 균일하게 분산되어있지 않고 부분적으로 응집체를 형성하였고, 5 wt%와 10 wt%의 혼합비에서는 대부분의 입자들이 응집되어서 EVA에 고루 분산되지 못하고 과량의 입자들이 EVA 내에서 뭉쳐져 덩어리를 형성했다. 즉 보온재 입자들을 oleic acid로

표면개질 시켜 친수성의 입자표면을 소수성으로 개질은 시켰지만, EVA와의 상용성에는 큰 영향을 주지 못한 것으로 판단된다. 결과적으로 oleic acid의 코팅으로 보온재의 분산안정성과 균일혼합능을 만족시키기에는 한계가 있었다.

3) 실란커플링제(MPS)로 표면개질 된 보온재를 함유한 EVA 마스터배치 sheet의 광학사진을 통한 보온성 나노입자의 EVA로의 분산성 분석



그림 20. EVA without 보온재 나노입자



그림 21. EVA/SiO₂-MPS(2 wt%)



그림 22. EVA/SiO₂-MPS(5 wt%)



그림 23. EVA/SiO₂-MPS(10 wt%)

EVA/SiO₂-MPS는 합성한 SiO₂ 나노입자를 MPS로 코팅한 후 EVA와 혼합하여 제조한 마스터배치를 뜻한다. EVA 단독의 sheet 사진은 거의 투명한 색이었지만 백색의 SiO₂ 나노입자가 혼합됨에 따라 마스터배치의 sheet도 균일하게 흰색을 띠었다. oleic acid로 코팅한 보온성 나노입자로 제조한 마스터배치는 보온성 나노입자가 EVA에 균일하게 분산되지 않아서 덩어리 졌으나 그와는 달리 MPS로 코팅한 후 EVA와 혼합하여 제조한 마스터배치들은 2 wt%에서는 응집되거나 SiO₂ 나노입자 만으로 덩어리진 것들이 전혀 눈에 띄지 않았고 5 wt%에서도 응집된 입자들이 거의 눈에 띄지 않았다. 하지만 10 wt%에서는 응집된 입자들이

여러 군데서 관찰되었다. 이는 EVA 100중량부에 대해 SiO₂ 나노입자가 5 wt%까지는 응집되지 않고 균일하게 분산되지만 그 이상의 wt%에서는 SiO₂ 나노입자들이 응집되기 시작한다는 것을 보여준다. 즉 10 wt%는 SiO₂ 나노입자들이 균일하게 EVA내로 분산되기에는 높은 비율이었다. 결과적으로 실란커플링제(MPS)의 코팅으로 인해 보온성 나노입자와 EVA간의 상용성과 상호작용을 극대화하여 5 wt% 이하의 혼합비에서는 보온성 나노입자가 EVA내로 균일하게 분산되었고, 2 wt%의 혼합비로 제조한 마스터배치에서는 보온성 나노입자가 전혀 응집되지 않았다.

4) EVA/MgO-oleate 마스터 배치의 단면 광학현미경 사진



그림 24. EVA sheet 단면 광학현미경 사진



그림 25. MgO/EVA 마스터 배치 단면 광학현미경 사진

Oleic acid/MgO 나노입자 복합체가 EVA 고분자 레진에서 잘 분산되는 지를 알아보기 위해 EVA와 EVA/MgO(2 wt%) 마스터 배치의 단면을 현미경으로 관찰한 그림이다. 이 그림에서 EVA/MgO 마스터 배치의 단면이 EVA 단면과 마찬가지로 전혀 입자들이 뭉쳐있지 않고 잘 퍼져 있음을 알 수 있다. 즉 oleic acid로 표면개질 된 보온성 나노입자인 경우에도 2 wt%의 극소량이 EVA에 함유될 때는 분산성에 큰 문제는 없었다.

5) 보온성 및 광투과율 측정

EVA/MgO-oleate 마스터 배치의 보온성과 투명성을 시험하기 위해 근적외선 흡수 스펙트럼과 광투과도를 측정했다.

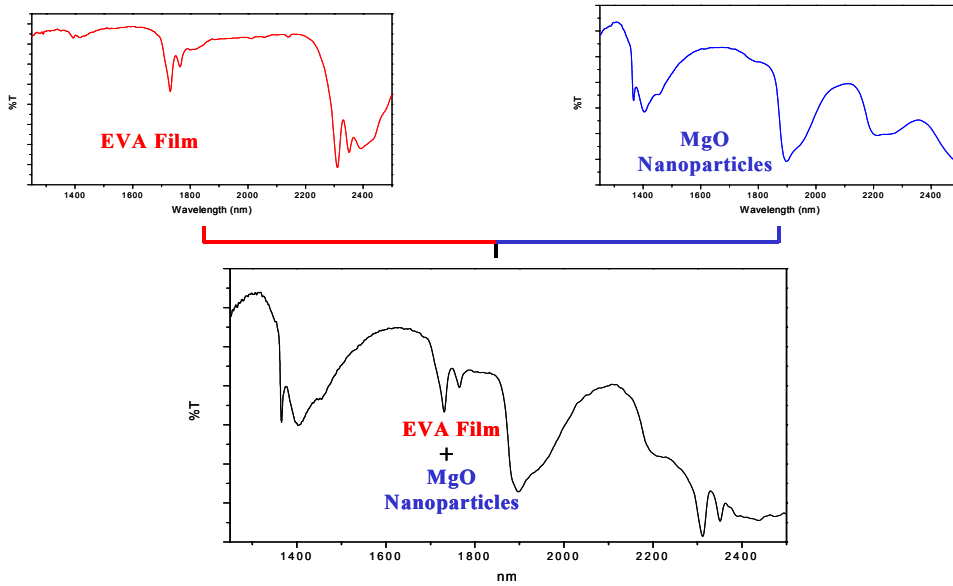


그림 26. MgO/EVA 무기나노입자 혼성 마스터배치의 근적외선 흡수 스펙트럼

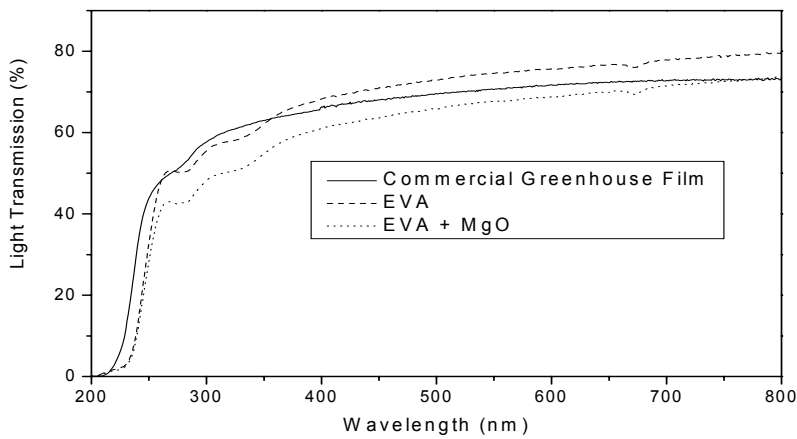


그림 27. EVA, MgO/EVA의 광투과율 스펙트럼

EVA/보온재 무기나노입자 혼성 마스터배치의 근적외선 흡수 스펙트럼으로 800~4000 cm^{-1} 에서 흡수밴드가 나타났으며, 이는 방사열(근적외선) 흡수가 EVA 필

름에 비해 흡수 밴드만큼 증가함을 알 수 있고, 흡수밴드의 적분값을 통해 40%이상의 근적외선 흡수가 증가함을 확인하였다.

9. 제조된 보온기능 마스터배치를 비닐레진과의 혼합에 의해 보온기능성 비닐의 제조

가. 실험에 사용된 물질

1) 표면개질 된 보온성 나노입자

실란커플링제(MPS)로 표면개질 된 보온성 나노입자(SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO)가 2 wt%의 함량으로 EVA 수지에 혼합되었다.

2) EVA

보온성 농업용필름으로 가장 많이 쓰이고 있는 EVA의 VA 함량이 12%인 현대석유화학(주)의 EF443(밀도 0.932 g/cm³(ASTM D1505), 용융흐름지수 1.1 g/10분(ASTM D 1238))을 사용하였다.

나. 필름제조방법

EVA 수지 100중량부당 2중량부의 보온성 나노입자를 Buss-Kneader를 사용하여 잘 혼련 시킨 뒤, 이축 압출기와 펠렛타이저를 이용하여 펠렛화하여 마스터배치를 제조한 후 관상형 블로우법(Blow Film Extruder)으로 Blown Film으로 제조하였다. Bubble 내부에 일정량의 공기를 주입시켜 BUR(Blow Up Ratio)을 조정할 상태에서 Bubble 외부에서 냉각공기를 공급하여 용융수지를 냉각한다. 이때 Bubble 내부에서는 공기가 정체되어 있기 때문에 높은 온도가 형성되게 되며 Bubble 외부에서는 냉각 공기가 계속 공급되기 때문에 자연히 필름내면과 외면의 냉각속도의 차이로 필름이 제조된다. 공기 주입속도를 적절히 조정해서 60 μm 두께의 필름을 제조하였다. 또한 마이크로 크기의 보온성 입자와의 특성을 비교하기 위해 1 ~ 5 μm 크기를 가지는 SiO_2 입자의 필름도 위와 같은 방법으로 제조하였다.



그림 28. Kneader and Extruder



그림 29. Blow Film Extruder

다. 실란커플링제(MPS)로 표면개질 된 보온재를 함유한 EVA 보온기능성 필름의 광학현미경사진을 통한 보온성 나노입자의 분산성 분석



그림 30. EVA film



그림 31. EVA/Al₂O₃-MPS film



그림 32. EVA/CaO-MPS film



그림 33. EVA/MgO-MPS film



그림 34. EVA/SiO₂-MPS(nano) film



그림 35. EVA/SiO₂-MPS(micro) film

보온성 나노입자의 EVA 수지에 대한 분산성 및 균일혼합능을 분석하기 위해 제조된 보온기능성 필름의 표면을 광학현미경으로 관찰하였다. TEM 사진에서 가장 뛰어난 분산성을 보인 SiO₂ 와 MgO 나노입자를 함유한 보온기능성 필름에서는 20 ~ 30 nm의 크기를 가지는 나노입자들이 수지에 골고루 분산되고 전혀 응집이 되지 않아 2 wt%의 극소량으로도 수지에 고루 퍼져 충분한 보온성능을 나타낼 수 있는데 비하여 Al₂O₃와 CaO 나노입자를 함유한 보온기능성 필름에서는 부분적으로 응집체가 관찰되었으며, 마이크로 크기의 SiO₂를 함유한 보온기능성 필름에서는 1 ~ 5 μm의 마이크로 입자들이 수지의 전 영역에 고루 분산되지 않고 큰 응집체를 형성하여 필름 전반에 걸쳐 균일한 적외선 흡수능을 보이기는 제약이 있었다. 결론적으로 실란커플링제(MPS)로 표면개질 된 SiO₂ 와 MgO 나노입자가 EVA 수지로의 가장 뛰어난 분산성을 보였고 2 wt%의 함유량으로도 수지에 고루 분산되었다.

라. 기계적 물성 측정

(표 2) 한국플라스틱표준(안)

시험 항목	호칭두께 (mm)				적용조항
	0.060	0.070	0.080		
겉모양	사용상 유해하지 않은 장소가 10개 이하일 것.				6.3
인장강도 (kgf/cm ²)	130 이상	140 이상	140 이상	150 이상	6.5
신장률 (%)	200 이상	200 이상	200 이상	250 이상	6.5
인열강도 (kgf/cm)	40 이상	50 이상	50 이상	60 이상	6.6
헤이즈 (%)	25 이하				6.9

표 2 는 한국플라스틱표준(안) 중 보온성 농업용 필름에 관한 규정이다. 따라서 본 연구에 의해 제조된 보온성 필름이 위의 규정을 만족하는지 확인한다.

(표 3) 기계적 물성 측정값

	두께 (μm)	인 장 강 도 (kgf/cm^2)		신 장 율 (%)		인 열 강 도 (kgf/cm)		HAZE (%)		충격강도 (kgf/cm)
		TD	MD	TD	MD	TD	MD	Clarity	Haze	
EVA(EF-443)	60	270	250	600	300	160	130		3.4	
EVA/MgO-MPS film	60	206	219	662	354	122	105	91.5	9.5	157
EVA/ Al_2O_3 -MPS film	60	163	226	588	296	144	117	91.6	8.7	122
EVA/CaO-MPS film	60	220	245	746	423	132	113	91.4	8.3	156
EVA/ SiO_2 -MPS(nano) film	60	272	236	658	513	118	93	92.5	10.6	170
EVA/ SiO_2 -MPS(nano) film	60	285	294	695	406	115	96	93.3	7.1	163

표 2의 모든 필름의 기계적 성질 및 탁도는 표 2의 규정을 만족하는 수준이었다. 보온성 나노입자의 적외선 흡수능이 SiO_2 나노입자가 가장 뛰어났고, 제조한 보온기능성 필름의 광학현미경에 의한 표면분석에서도 SiO_2 를 함유한 필름이 가장 분산성이 우수했으므로 EVA/ SiO_2 -MPS 필름에 초점을 두겠다. 인장강도를 보면 EVA/ SiO_2 -MPS(nano) 필름은 EF 443 보다도 더 우수한 값을 나타냈으며 TD/MD의 균형도 우수하였고, EVA/ SiO_2 -MPS(micro) 필름은 EF 443과 비견되는 값을 가졌다. 신장률에서는 EVA/ SiO_2 -MPS(nano) 필름과 EVA/ SiO_2 -MPS(micro) 필름 모두가 EF 443 보다 뛰어난 값을 보였다. 이는 2중량%의 극소량의 보온재를 처방하였기에 기계적 물성의 저하가 일어나지 않았으며 그 값이 오히려 증가한 것은 실란커플링제(MPS)에 의해 보온재와 수지간의 상용성과 상호작용이 극대화됨에 기인한다고 볼 수 있다. 인열강도에서는 EF 443이 가장 높은 수치를 보였지만 EVA/ SiO_2 -MPS(nano) 필름과 EVA/ SiO_2 -MPS(micro) 필름이 나타낸 값들도 표 1의 규정에는 상당히 웃도는 값으로 이 역시 우수하다 본다. 투명도 및 탁도에서는 보온재의 처방에 의해 탁도 수치의 증가가 EVA/ SiO_2 -MPS(nano) 필름에 비해 EVA/ SiO_2 -MPS(micro) 필름의 것이 큰 폭으로 증가하였다. 이는 광

학현미경사진에서도 확인 하였듯이 분산성이 더 뛰어난 나노입자를 함유한 보온성 필름 EVA/SiO₂-MPS(nano)가 탁도 수치에서 우위를 보였다. 즉 결론적으로 보온성 필름 EVA/SiO₂-MPS(nano)는 EF 443에 비해 기계적 물성의 저하가 미비하였으며 실란커플링제에 의한 표면개질로 오히려 인장강도, 신장률에서 증가를 보였고 2 wt%의 소량으로도 수지에 골고루 분산 되 투명성과 탁도도 양호하였다.

마. UV-vis 스펙트럼에 의한 광투과율 측정

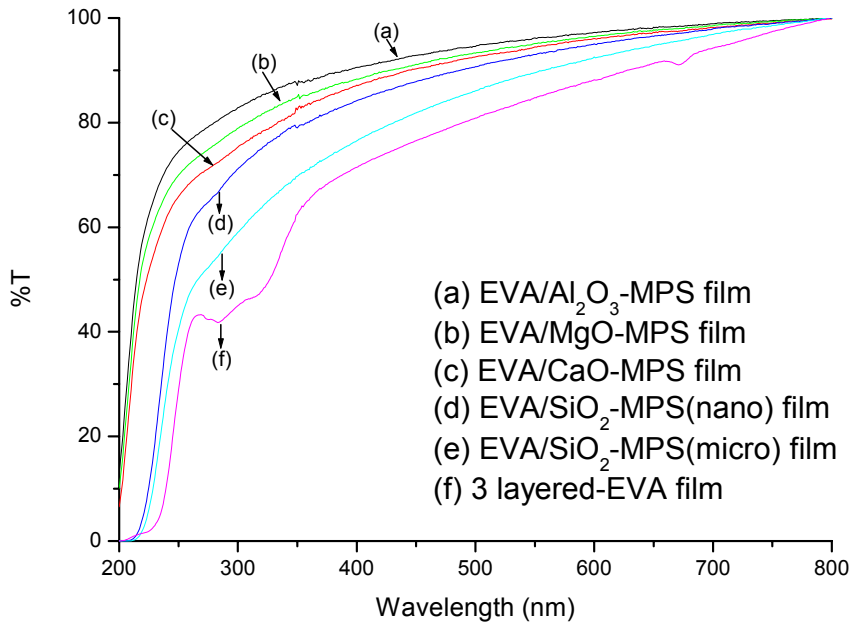


그림 36. 보온기능성 필름의 광투과율 스펙트럼

보온성의 기능이외에 비닐하우스용 필름으로서 갖추어야 할 필수적인 성질은 낮 동안에 태양광을 잘 투과시켜야 한다는 것이다. 따라서 보온성 나노입자가 EVA 레진에 혼합됨에 따라 보온성의 기능성을 주는 것 이외에 태양광을 80% 이상 투과시키는 성질을 만족시켜야한다.

제조한 보온성 마스터배치와 상업적으로 시판되고 있는 EVA 삼중필름을 UV-vis 분광분석기를 이용하여 광투과율을 측정한 결과, 작물성장에 이로운 400 nm ~ 700 nm 영역에서 시판되고 있는 EVA 삼중필름의 경우에는 광투과율이 70% 이하로 떨어졌지만, 제조한 보온기능성 필름의 경우에는 EVA/Al₂O₃-MPS, EVA/MgO-MPS, EVA/CaO-MPS, EVA/SiO₂-MPS(nano) 및 EVA/SiO₂-MPS (micro) 필름 모두가 EVA 삼중필름보다 광투과율이 우수하였으며 특히 400 nm

~ 700 nm 영역에서 광투과율이 80% 이상임을 확인하였다. SiO₂를 함유한 필름이 Al₂O₃, CaO, MgO를 함유한 필름보다 광투과율이 다소 떨어지는 이유는 보온성 기능을 나타내기 위해 700 ~ 1400 nm의 광을 흡수해야 함으로 당연한 결과라 보고 당초 예상한 수치인 80% 이상의 광투과율은 확인하였다.

바. 적외선 분광스펙트럼에 의한 보온성 측정

제조한 보온기능성 필름의 광투과율 측정결과 80% 이상으로 우수하였으며 따라서 낮 동안에 태양광을 흡수하는 성질도 우수할 것이다. 낮 동안에 흡수된 태양광과 열이 밤 동안에 7 μm ~ 10 μm의 적외선영역으로 방사열을 방출한다. 결론적으로 보온성의 기능성을 가지기 위해서는 밤 동안에 7 μm ~ 10 μm 영역의 적외선을 흡수해야한다. 적외선 흡수능은 적외선 분광 분석기(PERKIN ELMER사 SPECTRUM 2000)로 야간에 지면에서의 방출되는 7 μm ~ 10 μm 영역의 방사열(IR)에 해당하는 700 ~ 1400 cm⁻¹의 파수영역에서 적외선 흡수능을 확인하였다. 아래 그래프에서 (a) => (f)로 적외선 흡수능이 증가하는 순서로 나열하였다. 적외선 흡수능은 EVA/MgO-MPS film < EVA/CaO-MPS film < EVA/Al₂O₃-MPS film < EVA 삼중film < EVA/SiO₂-MPS(micro) film < EVA/SiO₂-MPS(nano) film 순서로 증가했다. 시판되는 EVA 삼중필름의 적외선 흡수율이 45%임에 반해 EVA/SiO₂-MPS(micro) film은 55%, EVA/SiO₂-MPS(nano) film은 60%로 본 연구에 의해 제조된 보온기능성 필름인 EVA/SiO₂-MPS(nano) 필름이 시판되고 있는 EVA 삼중필름보다 15%의 우수한 적외선 흡수능을 보였다. 시판되는 EVA 삼중필름의 보온재 함량이 20 ~ 40 wt%인데 반해 본 연구에서 제조된 EVA/SiO₂-MPS(nano) 필름은 나노기술을 도입하여 보온재의 함유량이 2 wt%의 극소량으로도 표면개질을 통한 균일 혼합에 의해 수지에 고루 분산시켰으며 시판되고 있는 보온필름 이상의 보온성을 부여하였다.

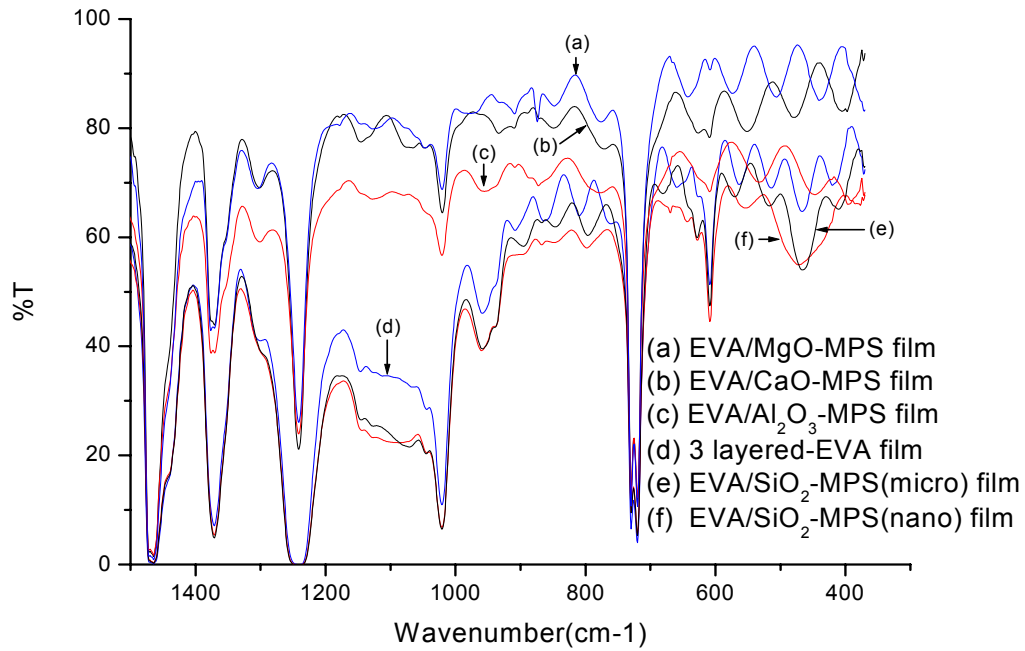


그림 37. 보온기능성 필름의 적외선 분광 스펙트럼

(표 4) 보온성 및 광투과율 요약

구분	EVA 삼중필름	EVA/SiO ₂ -MPS(nano) film	EVA/SiO ₂ -MPS(micro) film
탁도 (%)	30	7.1	10.6
광투과율% (0.3 ~ 0.8 μm)	80 % 미만	80 % 이상	약 80 %
보온성 (원적외선 평균투과율% 9 ~ 13 μm)	55 %	40 %	45 %

표 4의 수치는 표 3의 탁도값과 그림 36, 37을 근거하여 작성하였다. 표 4에 의하면 탁도가 가장 높은 EVA 삼중필름이 광투과율이 80% 미만으로 가장 나빴고 다음으로 EVA/SiO₂-MPS(micro) 필름이 약 80%의 광투과율을 보였으며 탁도가 가장 우수한 EVA/SiO₂-MPS(nano) 필름이 광투과율에서도 가장 뛰어난 수치로 80

% 이상의 광투과율을 보였다. 보온성에 관해서는 일반적으로 원적외선 투과율이 낮을수록 보온성이 좋은데 그 이유는 해가지고 온실내의 지면에서 낮 동안 받은 복사에너지가 적외선 형태로 방출되기 때문에 적게 투과시킬수록 온실내의 기온을 유지하는데 유리하기 때문이다. 즉 **본 연구에서 제조한 EVA/SiO₂-MPS(nano) 필름이** 시판되고 있는 EVA 삼중필름 및 EVA/SiO₂-MPS(micro) 필름보다도 더욱 우수한 보온성을 나타냄을 40%의 원적외선 투과율을 보임으로써 확인하였다. 결론적으로 본 연구에서 제조한 SiO₂ 나노입자를 처방한 보온기능성 필름 EVA/SiO₂-MPS(nano)가 시판되고 있는 EVA 삼중필름과 SiO₂ 마이크로 입자를 함유한 보온기능성 필름 EVA/SiO₂-MPS(micro) 및 EVA/Al₂O₃-MPS, EVA/CaO-MPS, EVA/MgO-MPS 필름보다도 탁도, 광투과율 및 보온성(적외선 흡수능)에 있어서 전반적으로 우수한 성능을 보임을 확인하였다.

10. 현장실기기술 및 시험

수지로의 분산성, 기계적 물성, 광투과율 및 보온성(적외선 흡수능)에서 가장 우수한 특성을 가지는 EVA/SiO₂-MPS (2 wt%)의 보온기능성 필름으로 원예시험장에 비닐하우스를 설치하여 작물성장실험을 행하였다.

제 4절 플라스틱하우스 피복필름 시험결과

1. 서언

국내 원예작물의 재배시설은 거의 대부분이 플라스틱필름 하우스이며 그 면적은 10년 전에 비해 2배 이상 증가되어 2002년 현재 51,873 ha에 이르고 있다(농림부, 2003). 현재 플라스틱필름 하우스의 피복재로는 PE(polyethylene)를 중심으로 한 연질필름이 대부분이며 그 중 PE와 EVA(ethylene vinyl acetate)가 전체의 90% 이상을 차지하고 있다. 특히 PE 필름은 수명이 짧고 보온력이 떨어지는 등의 문제점이 있으나 광선 투과율이 높고 먼지가 적게 부착되며 가격이 싸다는 장점 때문에 국내외적으로 가장 많이 이용되고 있다(Kwon, 1992; Geola 등, 1999).

일반적으로 태양광선은 자외선, 가시광선, 적외선으로 분포되어 있으며 하우스의 피복재 표면을 투과하면서 반사되거나 흡수됨으로써 광량이 감소하게 된다. 피복재의 광과장별 투과특성은 피복재의 성능을 결정하는 중요한 요인이며, 특히 광합성 유효광(PAR, 400-700 nm)은 작물의 생육과 가장 관련이 깊으며 이 광의 투과율이 높은 것이 바람직하다(Baille, 1999; 島地, 1998; Botand and Braak, 1995; Waaijens, 1984). 한편 자외선은 작물의 형태형성이나 색소발현에 영향을 미치며, 적외선은 열 차단, 장파방사 투과율 등 보온성과 관계가 있다(島地, 1998). 이러한 시설내로 투과되는 광선의 양과 질은 피복재의 종류나 특성에 의해 크게 달라지게 되며, 이것이 시설내의 기온이나 습도 등의 환경요인은 물론 나아가서 식물의 크기나 형태 등 생육과 생산성에 중요한 영향을 미친다(Baille, 1999; Cockshull, 1992; Athanasios and Kiuming, 1997). 또한 피복재의 광투과율이 높고 장파투과가 적으면 낮동안에 시설내 토양으로의 태양에너지의 축열량이 많아지게 된다(鴨田, 1998; Wang 등, 1999).

그리고 하우스피복용 필름은 광 투과특성 뿐만 아니라 보온성, 방적성 및 방무성 등과 인장력, 신축성, 충격저항성 등의 기계적 특성이 우수한 것이 요구된다. 구조적 혹은 기계적으로 좋은 특성을 지닌 필름은 폭우나 강풍 등 기상재해나 외부의 압력과 충격에 강해짐으로써 수명이 오래 지속되어 비용을 줄일 수 있게 한다(島地, 1998; Briassoulis *et al.*, 1997b).

최근 국내의 플라스틱하우스의 피복재에는 PE나 EVA의 등의 기본소재에 좋은 특성을 지닌 다른 수지를 혼합하여 필름의 기능을 향상시킨 필름들이 개발되어 시설재배농가에 보급되고 있는 실정이다. 본 연구는 일반적으로 이용되는 EVA필름과 비교하여 몇 가지 기능성 필름의 광학적 특성과 작물재배효과를 비교, 검토하여 플라스틱필름 하우스용 피복재의 연구의 기초 자료를 제시하는 데 있다. 본 실험은 부산 원예시험 연구원의 권준국 박사팀의 협조로 이루어졌다.

2. 재료 및 방법

시험재료로는 시설원예농가에서 가장 보편적으로 이용하는 삼중 EVA필름과 CdS필름, ZnS:Mn²⁺필름, 무적필름, 방무필름, EVA/SiO₂-MPS필름 등 6종을 이용하였다. 실험 하우스는 2004년 5월 초순에 폭 1.5 m, 길이 3.0 m, 높이 1.8 m 크기로 6동을 설치하였고, 양 측면에 환기가 가능하도록 환기 개폐기를 부착하고 하우스 내부에 온도센서와 개폐 controller를 설치하여 하우스 내부기온이 상승하거나 하강할 경우 자동으로 개폐되도록 하였다.

시험작물로는 오이, 멜론, 토마토 등을 2004년 5월 27일에 대형 포트(직경 25 cm, 높이 35 cm)에 심어서 하우스 1개 동당 5주씩 넣어서 재배하였다. 관수는 3-4일 간격으로, 시비는 플라스틱 통에 양액비료를 일정한 농도로 혼합하여 생육 상태를 감안하여 4-5일 간격으로 포트당 균일하게 실시하였다. 작물은 플라스틱 끈을 하우스 위의 파이프에 매달아 줄기를 유인하여 재배하였다. 토마토는 4화방까지 재배하여 과실을 수확하고 그 상부는 적심하였다. 그리고 병해충을 방제하기 위해 월 2-3회 살균제와 살충제를 혼합하여 살포하였다.

필름의 분광투과특성과 광투과율은 LI-1800 spectroradiometer(LI-COR Inc., 300- 1,100 nm)를 이용, 파장간격을 1 nm별로 설정하여 피복 후 10일경에 측정하였다. 측정은 시설 내 지면으로부터 1m 높이의 수평상태에서 12:00~13:00에 필름 별로 1회씩 측정한 다음 3회 반복 실시하여 평균하였다. 하우스내의 기온은 서머커플 온도센서를 Datalogger에 연결하여 10분 간격으로 저장되게 조절하여 연속적으로 측정하였다.

작물에 대한 반응은 오이, 멜론의 초장, 엽수, 경경 등과 토마토의 과실 수량 및 당도 등을 조사하였다.



그림 1. 실험하우스 전경



그림 2. 하우스 환기를 위한 controller



그림 3. 하우스 내 환경측정용 datalogger



그림 4. spectroradiometer



그림 5. 작물재배 광경 1



그림 5. 작물재배 광경 2



그림 5. 작물재배 광경 3

3. 주요 연구결과

가. 분광투과특성

피복재 필름의 분광투과 특성을 보면 대조구의 EVA필름에 비해 5종의 필름이 자외선, 가시광선 및 적외선 영역 모두 투과율이 높게 나타났다(그림 1, 2, 3, 4). 그 중 무적필름이 자외선, 가시광선 및 적외선 영역의 광투과율이 가장 높았으며, 다음으로 EVA/SiO₂-MPS필름과 ZnS:Mn²⁺ 필름이 높은 경향이였다. 이는 필름의 외관적인 투명도에 기인한 것으로 판단된다.

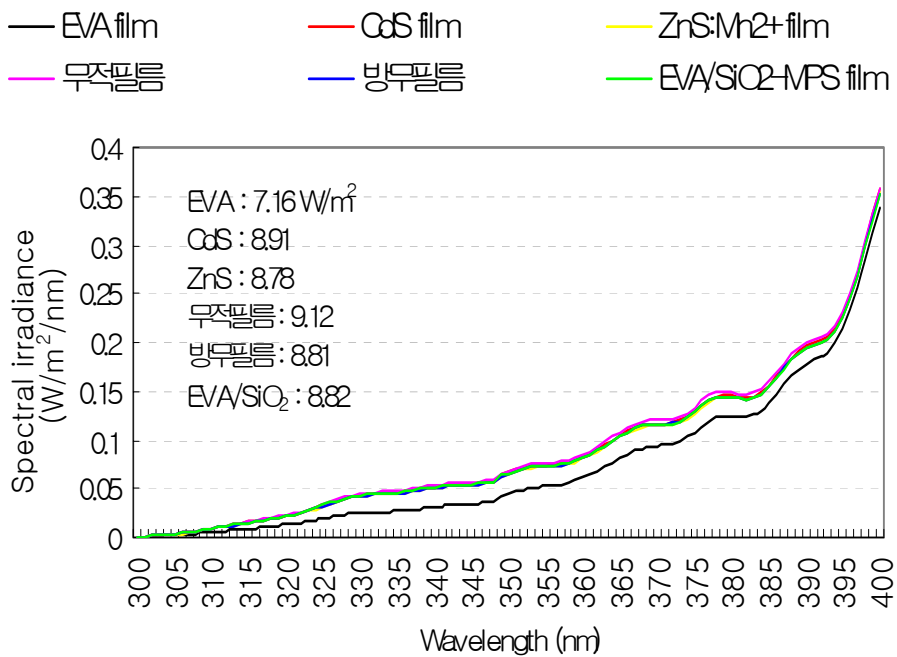


그림 1. 자외선 영역(300-400 nm)의 분광 투과특성

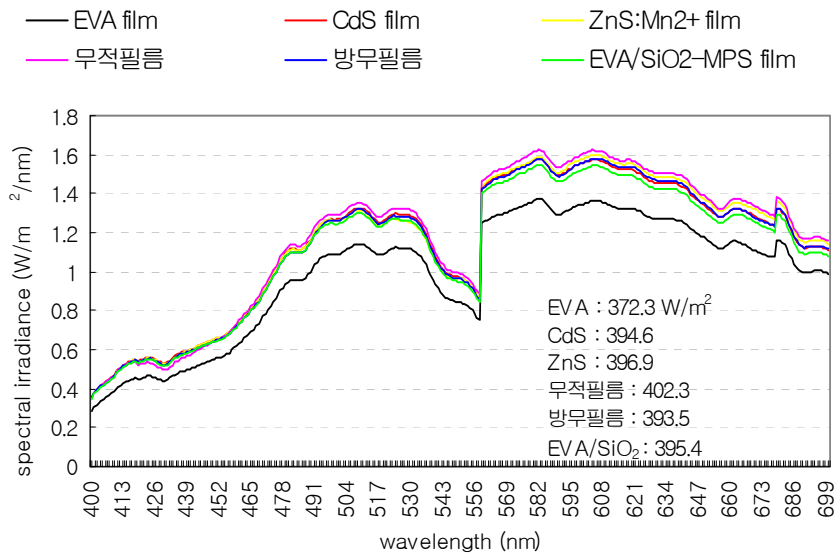


그림 2. 가시광선 영역(400-700 nm)의 분광 투과특성

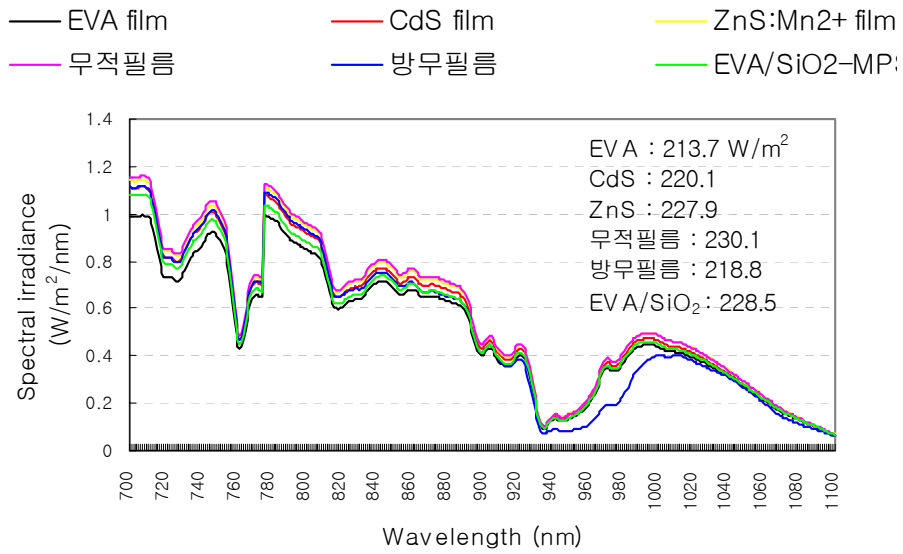


그림 3. 적외선 영역(700-1100 nm)의 분광 투과특성

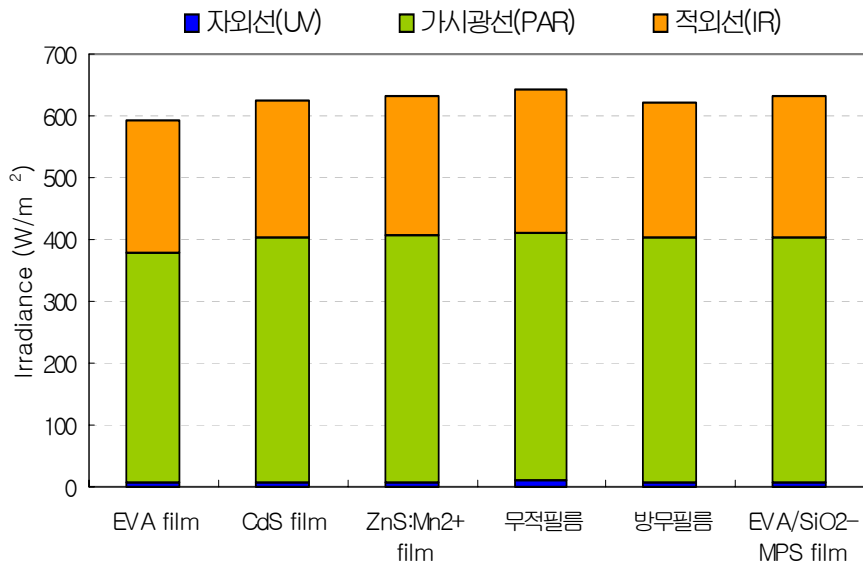


그림 4. 자외선, 가시광선 및 적외선의 광투과량

나. 광투과율

피복재의 광투과율도 분광투과 특성에 비례하여 대조구의 EVA피름에 비해 5종의 필름이 높게 나타났다(그림 5). 필름 간에는 무적필름이 90.5%로서 가장 높았는데 대비구의 EVA필름에 비해 7% 높았다. 다음으로는 EVA/ SiO₂-MPS필름 89.9%, ZnS:Mn²⁺ 필름 89.3%, 방무필름 87.8%, CdS필름 87.7% 순이었다.

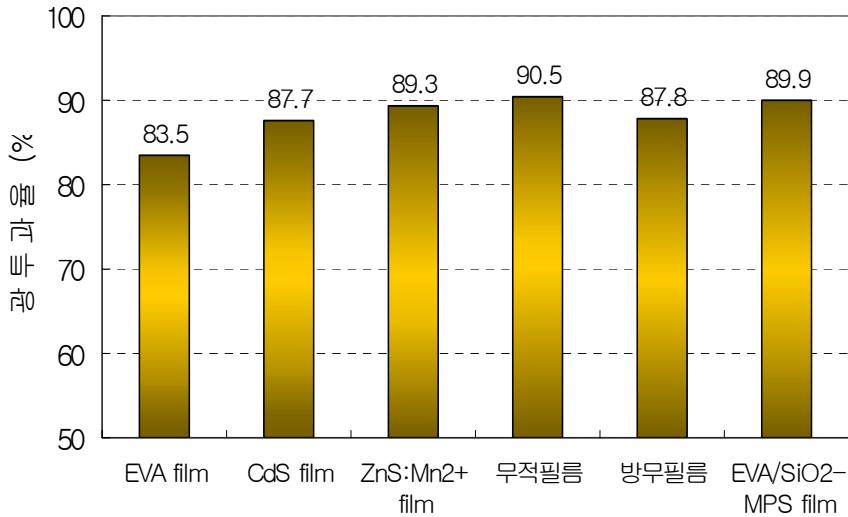


그림 5. 피복재 필름별 광투과율

다. 하우스내 기온

그림 6은 피복필름의 종류별 하우스 내 일간 기온변화를 나타낸 것이다. 주간 기온은 실험기간중의 외기온이 높게 유지된 관계로 필름 간에 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 그러나 저온기에는 광투과율 차이에 따른 투입 일사량에 비례하여 하우스 내 기온이 높아질 것으로 예상된다. 한편 야간 기온은 외기온과 비슷하였으며 필름 간에도 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

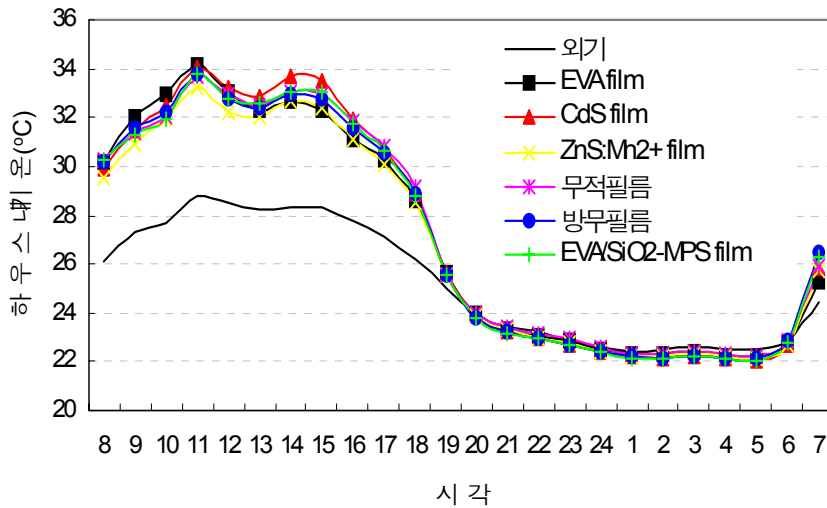


그림 6. 피복재별 하우스내의 기온변화

* 측정기간 : '04. 6.20-7.20

라. 재배작물의 생육, 수량 및 품질

멜론 작물은 다소 높은 온도에 잘 자라는 작물로 광투과율이 높은 필름을 피복한 하우스에서 생육이 다소 촉진되었다. 관행의 EVA 필름에 비해 CdS 필름과 EVA/SiO₂-MPS 필름 및 무적필름에서 초장과 엽수가 다소 길고 많았다(그림 7). 이러한 생육의 경향은 일조량이 적고 외기온이 낮은 겨울철에는 필름의 광학적 특성에 의해 차이가 뚜렷하게 나타날 것으로 판단되나 본 실험이 외기온이 높은 다소 높은 시기에 수행된 관계로 차이가 크지 않았다.

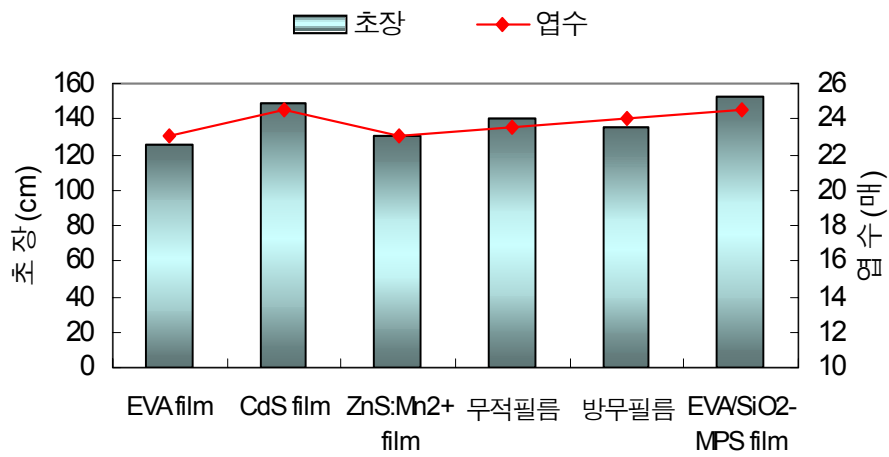


그림 7. 멜론의 초장 및 엽수

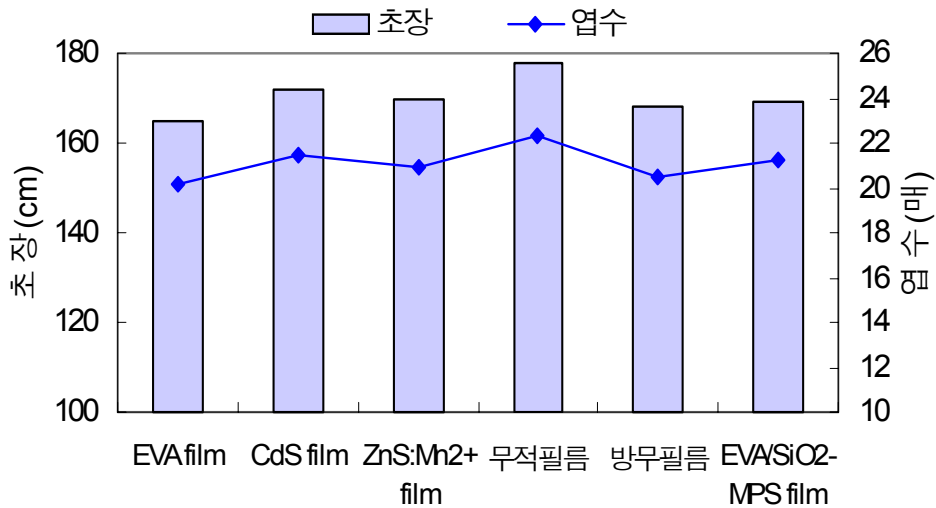


그림 8. 오이의 초장 및 엽수

오이의 생육도 멜론과 비슷한 경향을 보였는데 관행의 EVA 필름에 비해 5종의 필름을 피복한 하우스에서 재배한 오이의 초장과 엽수가 다소 길고 많았다(그림 8). 특히 무적필름과 CdS 필름이 가장 우수하였다. 이러한 경향 또한 일조량이 적고 외기온이 낮은 겨울철에는 필름 간의 광학적 특성에 의해 뚜렷할 것으로 예상된다.

그림 9는 토마토의 과실 수와 무게를 나타낸 것으로 오이의 생육과 마찬가지로 무적필름과 CdS필름에서 과실 수와 무게가 많고 무거웠다. 그러나 기타 필름 간에는 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

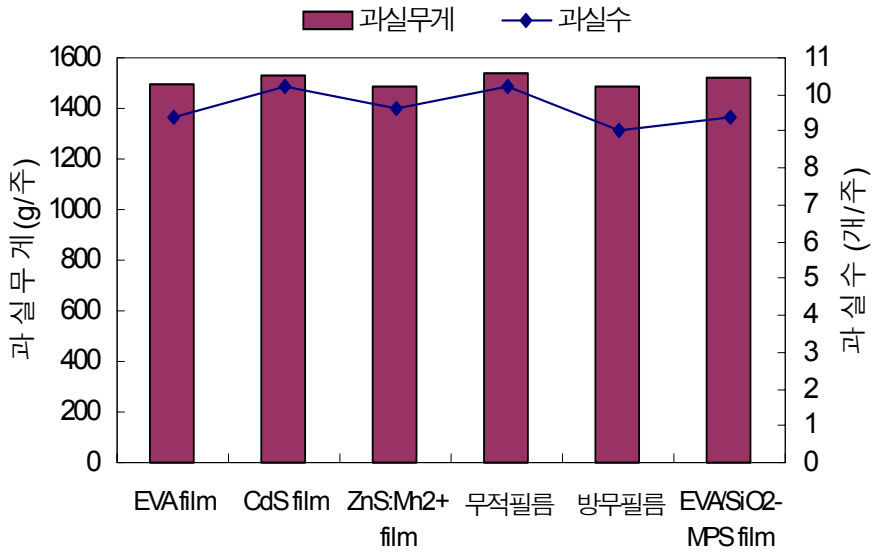


그림 9. 토마토의 수확 과실 수 및 무게

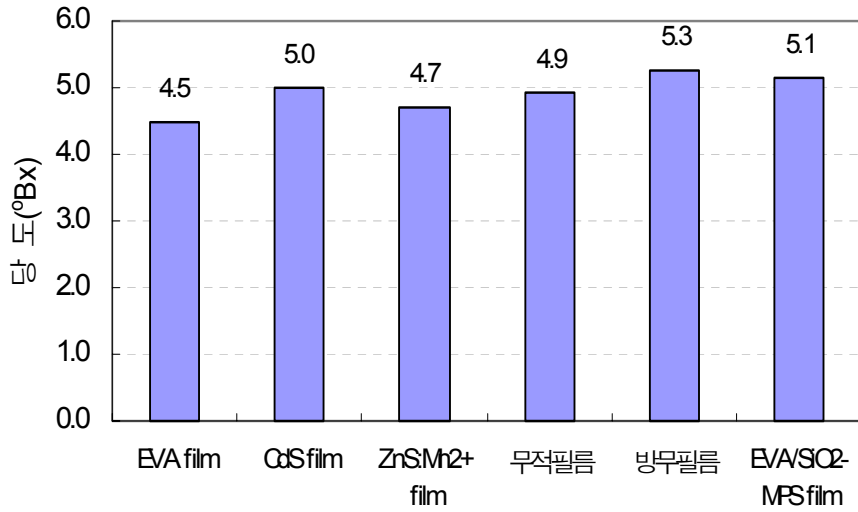


그림 10. 토마토의 당도

토마토의 당도는 본 실험이 고온기에 이루어진 관계로 과실내에 당 축적량이 전반적으로 적었다. 단지 EVA필름에 비해 방무필름이 0.8°Bx , EVA/ SiO_2 -MPS 필름이 0.6°Bx , CdS필름이 0.5°Bx 각각 높았다(그림 10). 이러한 결과 또한 과실내에 당 축적량이 많은 저온기재배일 경우 차이가 나타날 것이나 본 실험에서는 유의적인 차이를 보이지 않았다.

4. 결과 및 고찰

본 실험에 이용된 플라스틱하우스 피복필름의 광투과성은 대비구의 삼중 EVA 필름에 비해 자외선, 가시광선 및 적외선 영역 모두 높았다. 특히 무적필름은 광투과율이 90.5%로 가장 높았고 나머지 필름들도 대비구의 EVA필름에 비해 4-6% 높은 경향이였다. 오이와 멜론의 생육 및 토마토의 과실 수량은 EVA필름에 비해 다소 우수하였으나 고온기에 재배된 관계로 필름의 광학적 특성의 영향보다는 기온의 영향이 더 크게 작용되었기 때문에 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 그러나 이러한 결과는 일조량이 적고 외기온이 낮은 겨울철에는 필름 간의 광학적 특성에 의해 뚜렷하게 차이를 보일 것으로 판단된다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 무적기능과 방무기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구

1. 연구개발결과 및 목표달성도

	연구개발목표	연구개발결과 및 목표달성도
1 차 년 도	<p>가. 무적제와 방무제 계면활성제의 합성</p> <p>나. 합성된 무적제와 방무제의 구조분석</p> <p>다. 여러 가지 무적제와 방무제를 사용하여 마스터배치 제조</p>	<p>가. 합성된 무적제와 방무제 계면활성제의 구조 분석</p> <p>- FT-IR : 합성된 무적제와 방무제의 구조분석</p> <p>나. 합성된 무적제와 방무제 계면활성제를 사용하여 마스터 배치 제조</p> <p>- 접촉각 : 각각의 고분자 마스터배치의 물에 대한 접촉각으로 물성 평가</p> <p>다. 여러가지 무적제를 사용하여 마스터 배치 제조</p> <p>-Hexadecanol, Polyehylene glycol, Lauric acid, Brij®52사용하여 마스터 배치 제조</p> <p>- 접촉각 : 각각의 제조된 마스터배치의 물에 대한 접촉각으로 물성 평가</p>
		완벽하게 목표달성
2 차 년 도	<p>가. 무수말레산(maleic anhydride)의 비닐표면 grafting에 의한 친수성 표면개질</p>	<p>가. 무수말레산의 grafting 여부확인</p> <p>-FT-IR 분석 : 무적제인 무수말레산과 고분자간의 화학적 결합으로 인한 구조분석 확인</p> <p>-NMR : 고분자 주쇄와 무수말레산 간의 공유결합형성 확인</p> <p>-TGA : 무적제인 무수말레산과 고분자간의 화학적 결합으로 인한 구조분석</p>

2 차 년 도	<p>나. 불소 알킬산의 첨가에 의한 방무성 비닐 마스터배치 제조</p> <p>다. 표면물성평가</p> <p>라. 무적성 확보 및 평가 (물에 대한 접촉각 20°이하)</p> <p>마. 방무성 확보 및 평가(하우스내에서 물을 보관하여 드라이 아이스에 의한 5분후 안개형성 여부 확인)</p>	<p>나. 무적성 확보 및 평가</p> <p>-접촉각 : 합성된 무적제와 방무제의 물에 대한 접촉각측정</p> <p>-표면에너지 계산 : 측정된 접촉각을 사용하여 표면에너지 계산</p>
		완벽하게 목표달성
3 차 년 도	<p>가. 무적성 비닐제조</p> <p>나. 방무성 비닐제조</p> <p>다. 제조된 비닐의 기계적 물성평가</p> <p>라. 부산원예시험장에서 현장적용실기 기술 개발</p> <p>마. 다기능성 복합 3중막 비닐의 제조</p>	<p>가. 무적성 비닐제조</p> <p>- EVA(현대석유화학(주) EF 443) 수지 100중량부당 15중량부의 무적제 입자를 투입하여 비닐을 제조</p> <p>나. 방무성 비닐제조</p> <p>- EVA(현대석유화학(주) EF 443) 수지 100중량부당 3중량부의 방무제 입자를 투입하여 비닐을 제조</p> <p>다. 제조된 비닐의 기계적 물성평가</p> <p>- 인장강도, 신장율, 인열강도, 탁도등을 측정 : 한국플라스틱 표준안에 근거하여 제조한 비닐이 우수한 성능을 입증</p> <p>- 광투과율 : uv-vis 스펙트럼을 사용하여 제조된 비닐의 광투과율을 측정한 결과 작물생장에 유익한 200 ~ 700 nm 에서 80% 이상의 아주 좋은 광투과율을 가짐</p> <p>라. 부산원예시험장에서 현장적용실기 기술 개발</p> <p>-제조된 무적제비닐과 방무제비닐을 사용하여 부산원예시험장에서 현장실험 적용</p>
		완벽하게 목표달성

2. 관련분야의 기술발전예의 기여도

표면친수성은 현재까지 황산, 크롬산혼액, 광망간산칼륨을 사용하여 표면가수분해를 통한 액상화학처리법, 기체분자, 자외선, 방사선조사에 의한 산화가교반응을 통한 기상(산화)처리법, 코로나방전법, 플라즈마 처리법 등으로 연구되어 low density polyethylene(LDPE), linear low density polyethylene(LLDPE), ethyl vinyl acetate(EVA)의 표면개질에 사용되고 있다.

그리고 현재 무적제 필름에 가장 많이 사용되고 있는 방법은 친수성 계면활성제와 고분자 필름(PVC, PE)등과 혼련하는 방법이 있다. 일반적으로 무적제의 종류로는 다가 알코올, 지방산 에스테르계(글리세롤과 솔비탄계)가 사용된다. 이러한 무적제는 보통 기능에 따라 여러 가지를 혼합하여 사용하고 있는 실정이다. 분자쇄의 길이가 긴 지방산일수록 고온성과 지속성이 높고, 반대로 길이가 짧은 지방산은 초기성과 저온성이 좋다. 이는 사용수지와 무적제 계면활성제와의 상용성이 좋지 못하여 태양광이나 태양열로 인해 무적성 계면활성제가 필름 표면으로 용출되므로 이로 인하여 백화현상이 일어나 고분자 필름표면이 불투명해지는 문제점을 초래하게 된다. 이렇게 불투명해진 고분자 필름은 태양광이 불균일하게 투과되어 본래의 의도였던 무적효과가 소실된다. 즉 이 혼합형 무적필름의 경우 정도에 따라서 백화현상은 필수불가결하게 동반되어 무적성능이 20 ~ 45일 밖에 지속되지 못하며 이 무적제의 방출되는 속도가 주위의 환경에 매우 민감하기 때문에 진정한 의미로서의 무적고분자 필름이라고 말하기는 어렵다. 즉, 이 계면활성제가 물의 표면장력을 저하시켜 물방울을 확대시키는 역할을 한다. 앞서 언급한 기존의 무적제는 한 가지로는 무적제로서의 기능을 충족시키기에 부족하여 시중에 판매되는 제품의 경우 4~6가지 이상의 무적성 계면활성제를 복합하여 사용하고 있다. 본 연구에서는 이러한 화학적 방법의 단점인 고가의 장치비용을 극복하고 아울러 장기간 사용이 가능한 표면 친수기능 부여를 위하여 비닐수지와 상용성이 우수하며, 또한 C=C결합에 grafting 할 수 있는 maleic anhydride 유도체를 고분자 표면에 grafting으로 공유결합시켜서 가수분해에 의해 carboxylic acid 작용기를 생성시킴으로써 값싸고 무적성이 뛰어난 농업용 비닐을 제작하였다.

이와 같은 방법으로 제조 되어진 무적제를 사용하여 무적성 필름을 제조하고 이 무적성 필름 표면의 접촉각은 30 ° 이하의 수치를 가지며 필름표면 자유에너지는 60 dyne/cm를 갖도록 제작하였다. 그리고 이렇게 제조된 필름의 광투과율은 식물 성장에 유익한 200 ~ 700 nm에서 80% 이상의 아주 좋은 광투과율을 가지는 것을 볼 수 있었다.

본 연구개발을 통하여 저가의 고 지속성을 가진 무수말레산이 grafting 된 복합

기능성 필름이 개발된다면 필름을 수시로 교체함에 따른 인건비 및 재료비를 획기적으로 절감하게 되어 약화되어가고 있는 농업경쟁력을 높일 수 있다. 또한 농업에서 발생하는 폐기물의 대부분을 차지하고 있는 비닐하우스용 필름의 수명을 극대화함으로써 폐기물은 50% 수준으로 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 일반적으로 기능성 부여제의 첨가가 어려운 것으로 알려진 포장용 폴리프로필렌(Polypropylene) 필름에도 무적 기능성을 부여하면 식품보존기간 연장 및 신선도 유지로 상품가치를 높일 수 있는 고 내열 필름을 제조 할 수 있을 것이다.

제 2 절 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐 개발에 관한연구

1. 연구개발결과 및 목표달성도

	연구개발목표	연구개발결과 및 목표달성도
1 차 년 도	<p>가. 내후성(장수성) 비닐의 개발 -자외선 안정제로 자외선 흡수제를 LDPE, LLDPE, EVA수지에 첨가하여 마스터 배치 제조 -제조된 마스터배치를 혼합하여 내후성 비닐을 압출하여 제조</p> <p>나. 작물성장 촉진 비닐의 제조 -유해한 자외선을 흡수하여 이로온 가시광선이나 적외선으로 전환할 수 있는 화학발광 물질인 anthracene 유도체와 CdS, CdSe, 나노무기입자와 그들과의 복합체를 첨가하여 작물성장 촉진 비닐을 제조</p>	<p>-2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenoneUV안정제/LDPE, LLDPE 혼성 필름 제조 · UV-vis 흡수스펙트럼:자외선 영역 300 ~ 400 nm의 빛 흡수확인 · 광투과도 스펙트럼:400 nm 이상의 파장영역에서 85%이상의 투과율 확인</p> <p>2,2,4,4-tetrahydroxybenzophenoneUV안정제()/PVA 혼성 필름 제조 · UV-vis 흡수스펙트럼:자외선 영역 300 ~ 400 nm의 빛 흡수확인 · 광투과도 스펙트럼:400 nm 이상의 파장영역에서 90%이상의 투과율 확인</p> <p>-광과장전환 나노입자의 합성 및 분석 CdS 나노입자 · UV 흡수 스펙트럼: 473 nm · PL 발광 스펙트럼: 513 nm CdSe 나노입자 · UV 흡수 스펙트럼: 495 nm · PL 발광 스펙트럼: 600nm</p> <p>-나노입자의 전자 현미경(TEM) 사진 · 합성한 CdS, CdSe나노입자의 TEM 사진 : 각각 입자 사이즈 = 10-12 nm, 12-15 nm -CdS CdSe나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼 · CdS와 CdSe 무기 나노입자들이 둘 다 비슷한 구조로 합성확인</p>

		<p>-나노입자(CdS, CdSe)가 첨가된 마스터배치의 광학현미경 사진</p> <ul style="list-style-type: none"> · CdS와 CdSe의 경우도 마찬가지로 수지에 나노입자가 잘 분산되어져 있음을 확인 <p>-LDPE/LLDPE + 나노입자 마스터배치의 기능성 분석</p> <ul style="list-style-type: none"> · 나노혼성 필름의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 광투과도, PL 발광스펙트럼, -작물 성장에 유해한 자외선 영역의 빛은 CdS, CdSe에 의해 흡수차단 가시광 영역(400~800 nm)의 빛은 85%이상 투과 <p style="text-align: center;">수정후 달성</p>
2 차 년 도	<p>가. 내후성 평가</p> <p>-quenching에 의한 효능은 Ni 화합물 첨가시와 비첨가시의 스펙트럼 비교 연구</p> <p>-라디칼 스캐빈저 효능:생성된 라디칼의 구조와 안정성을 ESR(전자 자기공명 분광계)의 스펙트럼 분석</p> <p>나. 작물성장 촉진 효율 연구</p> <p>-제조된 비닐의 UV-vis 흡수스펙트럼을 분석하여 자외선 영역의 광감소 정도와 화학발광(chemical luminescence)스펙트럼을 분석을 하여 발광되는 광의 성분 및 세기</p>	<p>-Ni 화합물 첨가시와 비첨가시의 스펙트럼 비교: 400 nm 이하의 파장영역에서 자외선 흡수 2배 이상 확인</p> <p>-UV안정제에 의한 산화방지 효과 연구</p> <p>ESR스펙트럼 결과 UV-안정제의 라디칼 생성 억제 효과 확인</p> <p>-광과장전환 나노입자의 합성 및 분석</p> <p>ZnS 나노입자 합성</p> <ul style="list-style-type: none"> · UV 흡수 스펙트럼: 328 nm · PL 발광 스펙트럼: 458 nm <p>ZnS:Mn²⁺ 나노입자 합성</p> <ul style="list-style-type: none"> · UV 흡수 스펙트럼: 320 nm · PL 발광 스펙트럼: 569 nm <p>Zinc Acetate로부터의 ZnO 나노입자합성</p> <ul style="list-style-type: none"> · UV 흡수 스펙트럼: 304 nm · PL 발광 스펙트럼: 482 nm

		<p>-합성한 ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO 나노입자의 TEM 사진 : 각각 입자 사이즈 = 10.5 nm, 10-30 nm, 6.5 nm</p> <p>-ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO 나노입자의 X-ray 회절 스펙트럼: ZnS, ZnS:Mn²⁺ 무기 나노입자들이 둘 다 비슷한 구조로 합성확인</p> <p>-비닐하우스용 수지 (PVA, LDPE)와 나노입자 (CdS, ZnS:Mn²⁺) 혼성필름의 발광 스펙트럼:365 nm의 CdS, ZnS:Mn²⁺ 나노입자가 흡수하여 각각 광합성에 유용한 가시광 영역인 540, 580 nm의 파장으로 변환확인</p>
		달성
3 차 년 도	<p>가. 광전환 나노입자 혼성비닐 제조나. 부산원예시험장에서 현장적용실기기술 개발</p> <p>다. 다기능성 복합 3중막 비닐의 제조</p> <p>· 복합 기능에 의한 시너지 효과 평가</p>	<p>-광전환 나노입자(CdS, ZnS:Mn²⁺)를 LDPE, LLDPE 수지를 펠렛형의 마스터배치를 제조하여 최종비닐에 보온재의 함유량이 5 wt%의 광전환 필름제조</p> <p>-제조된 필름의 물성테스트</p> <p>· 투명성 및 탁도 : 한국플라스틱표준과 비교하였을 때 15이하로 월등히 우수</p> <p>인장강도 신장율 인열강도 :만족하는 값을 얻었음.</p> <p>· CdS와 ZnS:Mn²⁺ 필름의 광학현미경 사진: 24시간 광조사 후에도 표면에 변화가 없음 관찰</p> <p>· CdS와 ZnS:Mn²⁺ 필름의 UV 흡수 스펙트럼, PL스펙트럼: 500 nm 이상의 가시광선 영역의 빛으로 발광함을 확인</p> <p>· 광투과율 : 모든 광전환 필름의 광투과율이 80% 이상이었음을 확인하였고 24시간 광조사후에도 80%이상의 광투과율 유지</p>
		3중막 비닐제조를 제외, 목표달성

2. 관련분야의 기술발전예의 기여도

대기권의 오존층에 의하여 흡수되어지는 280 nm이하의 생물에 유해한 자외선을 제외한 280~400 nm 자외선 영역은 시설 내에 가장 큰 영향을 미친다. 또한 이러한 자외선은 하우스용 필름의 C=C, C=O 결합의 분해를 유발시켜 결국 필름 내부 분자결합이 파괴되어 물리적 성질이 저하되고 주변 대기에 포함된 산소 등의 라디칼 발생기에 의해 열화가 촉진되어 하우스용 필름의 내후성을 떨어뜨리는 결과를 초래한다. 이러한 자외선이 유발시키는 문제점은 280 ~ 400 nm 자외선 파장영역을 가시광선영역으로 바꾸어주는 물질을 도핑함으로써 개선되어질 수 있다. 또한 이 가시광선은 식물의 잎에 중요한 생리작용인 광합성에 관여하며 식물의 엽록소 a의 흡수대 420 nm부근과 660 nm 부근의 파장대로 광전환 시킴으로써 작물 성장을 촉진시키는 역할을 하게된다. 현재 광전환을 위하여 유기형광체가 사용되어지고 있지만 이 유기물질은 UV에 의해 분해되어지므로 수명이 짧다.

따라서 본 과제에서는 가시광선은 모두 투과하며 420 nm부근의 청색 발광과 660 nm 부근의 적색 발광을 하는 CdS, CdSe, ZnS, ZnS:Mn²⁺, ZnO 나노입자들을 Autoclave 법으로 합성하여 LDPE, LLDPE 수지에 도핑하여 하우스 필름에의 응용에 기하여 나노입자의 첨가로 기존의 기술에 비해 성능이 훨씬 우수하며 광전환 특성을 지속적으로 유지할 수 있는 우수한 기술을 개발하였다. 또한 UV-vis 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼으로 자외선에서 가시광선으로의 광전환을 확인하고 광투과도 스펙트럼을 측정하여 가시광선 영역의 빛을 모두 통과시키는지 확인하였다.

제 3 절 보온기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구

1. 연구개발결과 및 목표달성도

	연구개발목표	연구개발결과 및 목표달성도
1 차 년 도	<p>가. 보온재의 합성 및 비교선택 -SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, 하이드로실 탈사이드 등 보온기능(열차단) 나노입자의 상대적 성능을 적외선 스펙트럼(800~1400 nm) 측정으로 비교하여 적외선 흡수가 높은 화합물을 선정한다.</p> <p>-방사열(IR) 흡수율 30% 이상 증가</p> <p>나. 보온재와 계면활성제와의 복합체 형성</p> <p>다. 복합체 평가</p> <p>- 무기 보온재 입자의 표면전하(zeta potential) 및 IR스펙트럼분석에 의한 코팅정도와 TEM에 의한 무기입자의 분산능을 평가한다.</p>	<p>가. 에너지 절약 효과를 가진 보온기능성 나노입자 제조기술 확보</p> <p>-XRD 분석 : 결정구조를 확인</p> <p>-TEM 분석 : 입자크기 10 nm ~ 30 nm 의 응집되지 않고 단 분산된 입자를 유지</p> <p>-적외선 분광분석으로 SiO₂ 나노입자가 약 60%의 적외선 흡수율을 나타내 보온재로 사용되기에 가장 적합함을 확인</p> <p>나. 무기나노입자의 표면에 계면활성제 및 실란커플링제로 표면코팅을 하여 마스터배치 제조시의 균일혼합능 부여</p> <p>다. 복합체 평가</p> <p>-FT-IR 분석 : 화학결합에 의한 성공적인 표면코팅확인</p> <p>-TGA : SiO₂ 나노입자의 표면에 oleate 가 3.7 % 중량비로 코팅되었음을 확인</p>
		완벽하게 목표달성

	연구개발목표	연구개발결과 및 목표달성도
2 년	<p>가. 보온재 마스터 배치 제조 나. 마스터배치 성능평가</p> <p>-기존의 마이크로미터 크기의 보온재 filler를 구입하여 첨가량에 따른 인장강도, 찢김강도, 광투과도, 적외선 흡수 정도를 본 연구에서 제조한 filler/계면활성제 복합체의 첨가량에 따른 물성과 비교 분석한다.</p> <p>다. 비닐수지의 성분비 변화에 의한 보온기능 보장</p> <p>-보온기능이 상대적으로 우수한 EVA를 내구성과 광안정성이 저하되지 않은 5~10%비율 내에서 증가시켜서 보온기능을 적외선 분광스펙트럼으로 비교, 분석하고 일신화학에서 생산되는 기능성 비닐과 비교 연구한다.</p>	<p>가. 표면개질 된 보온재와 EVA 수지와와의 혼합에 의해 마스터 배치를 제조</p> <p>나. 마스터배치의 성능평가</p> <p>-마스터배치 절단면의 SEM 사진관찰과 광학현미경을 이용한 표면관찰로 보온재의 분산성을 연구한 결과 MPS로 코팅한 SiO₂ 나노입자를 2wt%의 혼합비로 제조한 마스터배치가 가장 우수하였다.</p> <p>-광투과율과 적외선 흡수율이 우수함을 확인하였다.</p> <p>다. 비닐수지의 성분비 변화에 의한 보온기능 보장</p> <p>-보온필름에는 LDPE, LLDPE등의 수지를 혼합하지 않고 EVA 수지만으로 제조하는 것이 가장 물성이 뛰어나므로 당초계획을 수정하여 VA 함량이 12%인 EVA(현대석유화학(주) EF 443)를 채택하여 마스터배치를 제조</p>
		수정 후 목표달성

	연구개발목표	연구개발결과 및 목표달성도
3 차 년 도	<p>가. 보온성 비닐 제조 나. 부산원예시험장에서 현장 적용실기기술 개발 다. 다기능성 복합 3중막 비닐의 제조</p>	<p>가. 보온재 나노입자(SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3)를 실란커플링제로 표면개질 한 후 펠렛형의 마스터배치를 제조하여 최종비닐에 보온재의 함유량이 2 wt%가 되도록 EVA 수지와 마스터배치를 혼합하여 보온필름제조</p> <p>-기계적 물성 : SiO_2 나노입자를 함유한 보온필름인 경우 기계적 물성의 저하가 일어나지 않았다.</p> <p>-투명성 및 탁도 : SiO_2 나노입자를 함유한 보온필름인 경우 투명성이 가장 우수하였고 탁도수치 또한 7.6%로 가장 우수하였다.</p> <p>-광투과율 : 제조된 모든 보온재 필름의 광투과율이 80% 이상이였음을 확인하였고 이는 시판되는 보온필름보다 10% 이상 우수한 수치이다.</p> <p>-보온성(적외선 흡수율) : Al_2O_3, MgO, CaO를 함유한 보온필름은 시판되는 보온필름보다 보온성이 떨어졌으며, SiO_2 나노입자를 함유한 보온필름은 시판되는 보온필름보다 15% 정도로 적외선 흡수율이 우수하였다.</p> <p>나. 기계적 물성, 분산성, 광투과율 및 적외선 흡수율이 가장 우수한 EVA/SiO_2-MPS(nano) 필름으로 부산원예시험장에 비닐하우스를 설치하여 작물 성장시험을 실시하였다.</p>
		3중막 비닐제조를 제외, 목표달성

2. 관련분야의 기술발전예의 기여도

현재 상업적으로 널리 쓰이고 있는 보온성 피복소재로는 보온성이 가장 우수한 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(아세트산비닐 함유량 : 10 ~ 15 중량%) 또는 아세트산비닐이 소량 함유된 LDPE가 사용되고 있고, 보온성 filler로는 현재까지 제시된 보온재 중에서 가장 넓은 영역에서 흡광도를 나타내며 뛰어난 분산성과 투명도를 가지는 하이드로탈사이트, 또는 폴리비닐클로라이드에 버금가는 넓은 원적외선 영역에서 흡광도를 나타내는 실리카계(SiO_2)분말체가 주로 사용되고 있고 필요에 따라 Al_2O_3 , CaO 와 MgO 분말체를 첨가하기도 한다. 하지만 현재 사용되고 있는 보온성 filler인 하이드로탈사이트와 SiO_2 분말체에 여러 한계점이 있음에도 불구하고 이를 간과 한 채 사용하고 있다. 하이드로탈사이트는 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA)와 병행하여 사용하여야만 원적외선 전체 영역에서 흡광도를 나타내며, 적외선 흡수능이 우수하지 않아 처방 함량이 20 ~ 40 중량%로 높아져 가격이 높아지는 단점이 있고, SiO_2 분말체의 경우 1 μm 에서 크기는 10 μm 크기의 입자를 상업적으로 구입하여 처방하는 수준이므로 투명도 및 분산성에 문제가 있다. 또한 이들 보온 filler와 피복소재간의 상용성과 분산안정성 등의 문제는 고려되지 않고 보온성 필름을 제조하고 있는 실정이어서 보온성 filler의 처방으로 보온성은 충족되지만 투명성과 기계적인 물성은 저하시키게 된다.

본 과제에서 보온기능성 필름은 기존의 마이크로 크기의 보온재의 한계점을 극복하기 위해 나노기술을 도입하여 20 ~ 30 nm의 크기를 가지며 단분 산 된 구형의 보온재 입자(SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO)들을 성공적으로 합성하였고, 보온재와 수지와의 상용성 및 균일혼합능을 극대화하기 위해 실란커플링제(mercaptopropyl trimethoxysilane)로 표면코팅하여 기존의 보온기능성 필름의 기계적 물성에 비하여 월등히 우수한 기계적 물성을 확보하였고 보온성(적외선 흡수율), 광투과율 등 전반적으로 시판되고 있는 보온필름에 비해 우수하였다. 즉 농업용 필름제조에 국내 최초로 나노기술을 도입하여 보온재의 함유량이 2 wt%의 극소량으로도 표면 개질을 통한 균일 혼합에 의해 수지에 고루 분산시켰으며 시판되고 있는 보온필름 이상의 광투과율 및 보온성을 부여하였다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 추가연구의 필요성

본 실험에 이용된 플라스틱하우스 피복필름의 광투과성은 삼중 EVA필름에 비해 자외선, 가시광선 및 적외선 영역 모두 높았다. 하지만 작물생육실험을 고온기에 재배한 관계로 필름의 광학적 특성의 영향보다는 기온의 영향이 다소 작용되었을 것으로 사려된다. 그러므로 이러한 작물생장의 실험은 일조량이 적고 외기온이 낮은 겨울철에는 필름 간의 광학적 특성에 의해 뚜렷하게 차이를 보일 것으로 판단된다.

제 2 절 타연구에의 응용

저가의 고 지속성을 가진 무수말레산이 grafting 된 복합 기능성 필름과 더불어 일반적으로 기능성 부여제의 첨가가 어려운 것으로 알려진 포장용 폴리프로필렌 (Polypropylene) 필름에도 무적 기능성을 부여하면 식품보존기간 연장 및 신선도 유지로 상품가치를 높일 수 있는 고 내열 필름을 제조 할 수 있을 것이다.

제 3 절 기업화 추진방안을 기술

현대 석유화학, 삼영 폴리테크, 일신화학 등과 협의하여 현재 출원중인 3건의 특허가 등록되면 사업화를 위한 구체적인 협약을 통하여 기업화를 추진할 예정이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술
정보

관련없음

제 7 장 참고문헌

제 1 절 무적성과 방무성 비닐의 개발에 관한 연구

- 1) Nerin, C.; Tornes, A. R.; Domeno, C.; Cacho, J. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 4009 (1996)
- 2) Papierink, S. K.; Gan, J. A.; Yates, S. R. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1213 (1999)
- 3) Utamapanya, S.; Klabund, K. J.; Schlup, J. R. *Chem. Mater.* **3**, 175 (1991)
- 4) Coran, A. I.; Patel, R.P.; *Rubber Chem. Technol.* **56**, 1045 (1983)
- 5) Sain, M. M.; Kokta, B. V.; *Adv. Polym. Technol.* **12**, 167 (1993)
- 6) Vijayalakshmi, N. S.; Murthy, S. A. N.; *J. Appl. Poly. Sci.* **44** 1377 (1992)
- 7) Keisha, B. W.; Dwight, W. S.; Douglas, E. H.; *Langmuir* **19** 585 (2003)
- 8) Gaylord, N. G; Koo, J. Y.; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **19** 107 (1981)
- 9) Trivedi, B. C.; Culberaton, B. M.; Chapter 11, Maleic Anhydride: Plenum, New York, 1982
- 10) Owens, D. K.; Wendt, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1741 (1969)
- 11) Kaelble, D. H.; *J. Adhesion*, **2** 50 (1970)
- 12) C. Mao : W.B. Zhao : A.P. Zhu : J. Shen : S.C. Lin, "A photochemical method for the surface modification of poly(vinyl chloride) with O-butyrylchitosan to improve blood compatibility" *Process Biochemistry*, 2004, **39**, 1151.
- 13) Zauresh S.Nurkeeva : A.-S. Abdel Aal : Anatoliy I.Kupchishin : Vitaliy V. Khutoryanskiy : Grigoriy A.Mun : Aida G.Beksyrgaeva, "Radiation grafting from binary monomer mixtures.II.Vinyl ether of monoethanolamine and N-vinylpyrrolidone" *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **68**, 793.
- 14) S. Hassanpour, "Radiation grafting of styrene and acrylonitrile to cellulose and polyethylene" *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, **55**, 41.

제 2 절 내후성(장수성)과 작물성장 촉진기능 비닐 개발 에 관한 연구

- 1) R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, 416.
- 2) Aggth A. Bol and andries Meijerink, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 10197.
- 3) Chunming Jin, Jiaqi Yu, Lingdongg Sun, Kai Dou, Shanggong Hou, Jialong Zhao, Yimin chen, and Shihua huang, *J. Luminescence*, **1996**, 66 & 67, 315.
- 4) Wei Chen, Ramaswami Sammynaiken, and Yining Huang, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 88, 5188.
- 5) M. Nyman, K. Jenkins, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, and E. N. Duesler, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 914.
- 6) Hua Yang, Zichen Wang, Lizhu Song, Muyu Zhao, Yimin Chen, Kai Dou, Jiaqi Yu, and Li Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **1997**, 47, 249.
- 7) A. A. Bol and A. Meijerink, *Phys. Rev. B*, **1998**, 85, R15997.
- 8) N. Murase, R. Jagannathan, Y. Kanematsu, M. Watanabe, A. Kurita, K. Hirata, T. Yazawa and T. Kushida, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 754.
- 9) Koshravi, A. A., Kundu, M., Kuruvilla, B. A., Shekhawat, G. S., Gupta, R. P, Sharma, A. K., Vyas, P. D., Kulkarni S. K., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2506.
- 10) Y. Wang and N. Herron, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 525.
- 11) A.D. Yoffe, *Adv. Phys.*, **1993**, 42, 173.
- 12) K. Sooklal, B. S. Cullum, S. M. Angel and C. J. Murphy, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 4551
- 13) R. J. Ban.; G. W. Wen.; J. Y. Lin.; H. X. Jiang.; C. M. Sor, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67(6)
- 14) Shu H.Y.; Yong S.W.; Jian Y.; Zhao H.H.; Yi X.; Yi T.; Xian M.L. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2309.
- 15) Dmitri V. T.; Stephan H.; Andrey L. R.; Andreas K.; Markus H.; Horst W. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2260
- 16) Nikolai G.; Dmitri V. T.; Andrey L. R.; Alexander E.; Horst W. *Nano Letters*, **2002**, 2, 803
- 17) Nikolai G.; Igor L. R.; Gleb B. S.; Horst W.; Andrey L. R. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 879

제 3 절 보온기능을 가진 비닐의 개발에 관한 연구

- 1) K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada, *Colloids and Surfaces*, Vol 50, 321-339(1990).
- 2) W. Stober, A. Find and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol 26, 62(1968).
- 3) K. Kandori, K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol 122, 78(1988).
- 4) J. H. Fendler, *Chem. Rev.*, Vol 87, 877(1987).
- 5) M. L. Hair and C. P. Tripp, *Fine Particles Science and Technology*, 209-224(1996).
- 6) CH. Kaiser, M. Hanson, H. Giesche J. Kinkel and K. K. Unger, *Fine Particles Science and Technology*, 71-84(1996).
- 7) F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *Colloids and Surfaces*, Vol 69, 105-115(1992).
- 8) F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *Colloids and Surfaces*, Vol 154,69, 311-326(1999).
- 9) F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *Journal of Colloid and interface Science*, Vol 211, 210-220(1999)
- 10) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, *Adv. Mater*, Vol 12, No 10, 693(2000).
- 11) F. More, A. Kilian and L. Reinfart, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol 129, 93(1991).
- 12) W. T. Minehan and G. L. Messing, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol 121, 375-382(1990).
- 13) A. Walcarius, M. Etienne, and J. Bessiere, *Chem. Mater*, Vol 43, 2757(12002).
- 14) D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev*, Vol 94, 1431(1995).
- 15) C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, *J. Mater. Chem*, Vol 9, 35(1995).
- 16) A. Corma, *Chem. Rev*, Vol 97, 2373(1997).
- 17) K. Moller, and T. Bein, *Chem. Mater*, Vol 10, 2950(1998).
- 18) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen and B. F. Chmelka, *Chem. Mater*, Vol 10, 467(1998).
- 19) R. J. P. Corriu, and C. Hoarau, A. mehdi, C. Reye, *Can. J. Chem*, 71(2000).

- 20) Z. Yaping, Z. Ying and N. Rongchang, *Materials Letters*, Vol 57, 2940(2003).
- 21) S. J. Park and K. S. Cho, *J. Journal of Colloid and interface Science*, Vol 267, 86(2003).
- 22) F. Schwertfeger D. Frank and M. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol 225, 24(1998).
- 23) C. Nerin, A. R. Tormes, C. Domeno and J. Cacho, *Agric. Food Chem.* Vol 44, 12(1996)
- 24) S. Utampanya, K. J. Klabunde, and J. R. Schlup, *Chem. Mater.* Vol 3, 175(1991)
- 25) A. Yoshida, *Adv. Chem. Ser*, Vol 234, 51(1994)
- 26) Y. Mizushima and M. Hori, *Non-Cryst. Solids*, Vol 167, 1(1994)
- 27) S. K. Papiernik, J. Gan, J. A. Knuteson and S. R. Yates, *Environ. Sci. Technol*, Vol 33, 8(1999)

제 4절 플라스틱하우스 피복필름 시험결과

- 1) Athanasios, P. and H. Xiuming. 1997. Effects of three greenhouse cover materials on tomato growth, productivity and energy use. *Scientia Horticulturae* 70:165 -178.
- 2) Baille, A. 1999. Greenhouse structure and equipment for improving crop production in mild winter climates. *Acta horticulturae* No. 491:37-48.
- 3) Briassoulis, D., D. Waaijenberg, J. Gratraud, and B. von Eslner. 1997a. Mechanical properties of covering materials for greenhouse; part 1, general overview. *J. agric. Engng Res.* 67:81-96.
- 4) Briassoulis, D., D. Waaijenberg, J. Gratraud, and B. von Eslner. 1997b. Mechanical properties of covering materials for greenhouse; part 2, Quality assessment. *J. agric. Engng Res.* 67: 171-217.
- 5) Geoola, F., B. Cakmak, Y. Kashti, and E. Ulusoy. 1999. Outdoor testing of agricultural cladding materials. *Acta Horticulturae* 486:48-54.
- 6) Kwon J.K., Y.H. Choi, D.K Park, J.H. Lee, Y.C. Um, and J.C. Park. 2001. Optical and Physical properties of covering materials for plastic greenhouse. *J.*

Bio-Environment Control 10(3):141-147.

- 7) Kwon, Y.S. 1992. Vegetable production in plastic film house in Korea. FFTC bulletin No. 347, p.1-12.
- 8) Reuveni, R., M. Raviv, and R. Bar. 1989. Sporulation of *Botrytis cinerea* as affected by photoselective polyethylene sheets and filters. *Ann. appl. Biol* 115:417-424.
- 9) Waaijenberg, D. 1984. Research on plastic greenhouse cladding materials. *Acta Horticulturæ* 154:57-64.
- 10) Wang, S., J.G. Pieters, and J. Deltour. 1999. Studies on radiometric, thermal and climatic properties of a new greenhouse covering material. *Acta Horticulturæ* 486: 48-54.
- 11) Yeheskel Antignus, Shlomo Cohen, Neta Mor, Yoel Masika, and Moshe Lapidot. 1996. The effect of UN-blocking greenhouse covers on insects and insect-borne virus diseases. *Israel. Plasticulture* 112:15-20.
- 12) 鴨田福也. 1998. 施設園藝ハンドブック-機能性被覆資材の種類と利用, 園藝情報センター, 東京. p. 84-89.
- 13) 島地英夫. 1998. 施設園藝ハンドブック-プラスチックフィルム, 園藝情報センター, 東京. p. 64-73.
- 14) 농림부. 온실설치현황. 2003. internet (http://www.maf.go.kr/agriinfo_2000).