

319102  
-02

보안 과제( ), 일반 과제( O ) / 공개( O ), 비공개( ), 발간등록번호( O )

농축산자재산업화기술개발사업 2021년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-003482-01

미세먼지 부착을 방지할 수  
있는 기능성 장기성 필름

# 미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름

2021.04.21.

2021

주관연구기관 / (주)삼동산업  
협동연구기관 / 일신화학공업(주)  
한국생산기술연구원

농림식품기술기획평가원  
농림축산식품부

농림축산식품부  
농림식품기술기획평가원

# 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름 개발”(개발기간 : 2019. 8. 30 ~ 2020. 12. 31) 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021. 1. 31.

주관연구기관명 : (주)삼동산업  
참여기관명 : 일신화학공업(주)  
참여기관명 : 한국생산기술연구원

정 병 조  
정 철 수  
이 낙 규



주관연구책임자 : 송하정  
참여기관책임자 : 박광억  
참여기관책임자 : 이찬민

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

## 보고서 요약서

과제고유번호	319102-2	해 당 단 계 연 구 기 간	2020. 1. 1. ~ 2020. 12. 31	단 계 구 분	2020. 1. 1 ~ 2020. 12. 31 / 2019. 8. 1 ~ 2020. 12. 31
연구사업명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	농축산자재산업화기술개발사업			
연구과제명	대 과 제 명				
	세부 과제명	미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름개발			
연구책임자	송 하 정	해당단계 참여연구원 수	총: 39명 내부: 39명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부: 297,000 천원 민간: 100,000 천원 계: 397,000 천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 39명 내부: 39명 외부: 명	총 연구개발비	정부: 647,000 천원 민간: 217,000 천원 계: 864,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	(주)삼동산업 기술연구소			참여기업명 일신화학공업(주) 한국생산기술연구원	
위탁연구	연구기관명 : 일신화학공업			연구책임자 : 박광익	
	연구기관명 : 한국생산기술연구원			연구책임자 : 이찬민	

※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및	
-------------------	--

사유	
----	--

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 ·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기탁 번호											

국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설· 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약

본 연구의 목적은 미세먼지 기능의 복합체 또는 코팅필름을 개발하여 미세먼지의 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름의 개발로서 대전방지 기능과 내오염 기능을 보유한 장기성 농업용 PO 필름의 개발이다.

- 장기성 PO 코팅필름 개발을 위한 소재선정 및 층비 확정
- 소폭형 기기를 활용한 소재선정 및 Pilot test 실시
- 5층형 기기의 소재 층비 구성 최적화 완성
- 내오염제 함량별 내오염성 성능비교 완료
- 내오염성 필름을 이용한 노상시험결과에 따른 검증 완료
- 내오염 기능이 부여된 장기성 PO 필름 시제품 제작
- 고객 농가의 평가 진행
- 기술이전 실시권을 통한 양산 상업화

본 연구 성과에 따른 기대효과 및 향후 활용계획으로는 국내 유적 및 내오염성 기능을 농업용 하우스 필름에 적용하여 생산성 향상 및 매출을 달성한다.

국내에서 생산되는 장기성 농업용 그린하우스 필름은 그 원료를 대부분 일본에서 수입하여 사용하는데 이에 대한 수입 대체 효과가 가능함.

기술개발을 통한 원가절감 효과를 기대하며, 이를 통하여 가격 경쟁력 확보로 국내 판매와 함께 중앙아시아 및 중동 등에 해외수출 가능

보고서 면수

<요약문>

<p>연구의 목적 및 내용</p>	<p>1. 연구목적 미세먼지 기능의 복합체 또는 코팅필름을 개발하여 미세 먼지의 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름의 개발이다. 요구되는 정량적인 목표는 내오염 기능의 복합체 또는 코팅용 필름의 개발로 물 접촉각 74° 이하, 대전 방지 표면저항값 10<sup>10</sup> Ω·cm 이하 및 내오염 기능이 4년 이상인 장기성 농업용 PO 필름의 개발이다.</p> <p>2. 연구의 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 장기성 PO 코팅필름 개발을 위한 소재 및 층비 최적화</li> <li>- 내오염기능 도입 필름코팅을 위한 공정설비 구축 및 최적화</li> <li>- 내오염 첨가형 소재 M/B 기술 및 compounding 기술개발</li> <li>- 실리카 표면개질을 통한 유무기 오염방지제 기술</li> <li>- 내오염 필름의 시제품 제조 및 노상시험 평가 성능검사</li> <li>- 내오염 첨가제의 그린하우스 필름의 조성 최적화</li> <li>- 내오염 코팅제의 코팅조건 최적화 및 성능평가</li> <li>- 대전방지제 최적조성 확보 및 첨가제 최적화</li> </ul>				
<p>연구개발성과</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 장기성 PO 코팅필름 개발을 위한 소재선정 및 층비확정 적용</li> <li>- 소폭형 기기를 활용한 소재선정 및 pilot test 실시</li> <li>- 5층형 기기의 소재 층비구성 최적화 완성</li> <li>- 내오염제 함량별 내오염성 성능비교 완료</li> <li>- 내오염성 필름을 이용한 노상시험결과에 따른 검증 완료</li> <li>- 내오염기능이 부여된 장기성 PO 필름 시제품 제작</li> <li>- 고객 농가의 평가 진행</li> <li>- 기술이전 실시권을 통한 양산 상업화</li> </ul>				
<p>연구개발성과의 활용계획 (기대효과)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 국내 유적 및 내오염성 기능물질의 농업용 하우스 필름에 적용하여 생산성의 향상을 달성하고 매출을 달성한다.</li> <li>- 국내에서 생산되는 장기성 농업용 그린하우스 필름은 그 원료를 대부분 일본에서 수입하여 사용하는데 이에 대한 수입 대체 효과 가능함</li> <li>- 기술개발을 통한 원가절감 효과를 기대하며 이를 통하여 가격 경쟁력 확보로 국내판매와 함께 중앙아시아 및 중동 등에 해외수출 가능</li> </ul>				
<p>국문핵심어 (5개 이내)</p>	<p>온실용 피복재</p>	<p>장기성 PO 코팅필름</p>	<p>내오염성</p>	<p>시설농업</p>	<p>미세먼지</p>
<p>영문핵심어 (5개 이내)</p>	<p>Green house covering</p>	<p>Long-term PO coated film</p>	<p>Anti-pollution</p>	<p>Protected agriculture</p>	<p>Particulate matter</p>

## < 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요 .....	6
2. 연구수행 내용 및 결과 .....	8
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 .....	127
4. 연구결과의 활용 계획 등 .....	129
붙임. 참고 문헌 .....	129

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 1-1. 연구개발 목적

미세먼지 기능의 복합체 또는 코팅필름을 구현하여 미세 먼지의 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름의 개발을 그 목적으로 한다. 요구되는 정량적인 목표는 내오염 기능의 복합체 또는 코팅용 필름의 개발로 물 접촉각  $74^\circ$  이하, 대전 방지 표면저항값  $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$  이하 및 내오염 기능이 4년 이상인 장기성 농업용 PO 필름을 개발하는 것을 그 목적으로 한다.

## 1-2. 연구개발의 필요성

- 최근 석유물질 소비 증가로 인한 질소산화물로부터 생성되는 미세먼지가 크게 증가하는 추세임.
- 농작물 경작지에서 일어나는 먼지 및 미세먼지들은 농업용 하우스 필름에 부착하여, 투과되는 광량을 줄여 농작물의 생육에 지장을 줌.
- 특히 농업용 하우스에 농작물 재배는 겨울부터 봄에 주로 이루어지며, 건조한 날씨로 인해 흙, 먼지, 황사, 생활먼지 및 미세먼지 등이 필름 표면에 부착되어, 농작물로 전해지는 광투과량이 줄어드는 문제가 발생함.
- 주변의 먼지 및 오염물질로부터 내오염 특성을 가져 지속적인 투과성 확보가 가능한 그린하우스 외피 필름 개발이 필요함.
  - √ 내오염 성능을 나타내는 수지 복합화 또는 코팅 방법의 농업용 그린하우스 필름 개발
  - √ 내오염 성능의 복합화 소재 개발 및 농업용 그린하우스 필름 제조
  - √ 내오염 성능 시험 방법 개발 및 노상 시험
  - √ 내오염 성능의 그린하우스 필름의 주요 특성으로 물 접촉각  $74^\circ$  이상 및 대전방지 표면 저항값  $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$  이하, 내오염 장기성 4년 이상의 특성을 갖고, 가시광 투과율 91%이상 (또는 전광선 (330~1,100 nm) 투과율 93% 이상) 이상의 투명성 및 보온성 확보

## 1-3. 연구개발 범위

연구개발의 범위는 내오염 성능을 나타내는 수지복합화 또는 코팅방법의 농업용 그린하우스 필름의 개발

가. 최종목표 : 미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름 개발

- 내오염 기능의 복합체 또는 코팅 필름 개발 : 물 접촉각  $74^\circ$  이하, 대전방지 표면 저항값  $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$  이하 및 내오염 기능의 4년 이상 장기성 필름 개발
- 제논-아크(WX-a) 광원에 의한 축진 내후성(500시간) 후, 물리/화학적 변화 탐색 및 공인시험성적서 발급

- 가시광투과율 91% 이상 및 전광선투과율(330~1,100 nm) 93% 이상의 투명성 및 보온성을 갖는 그린하우스용 필름 개발

나. 세부목표

- 그린하우스용 미세먼지 부착 방지 외층 적용을 위한 대전 방지 효과 및 Anti-dust 기능성 필름 개발
  - √ 실리카 기반의 유무기 코팅 또는 복합 첨가제 제조와 이를 활용한 그린하우스용 장기성 필름 개발
  - √ 물 접촉각  $74^{\circ}$  이하의 특성을 갖는 필름 개발
  - √  $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  에 적합한 미세먼지 부착 방지 필름 개발
  - √ 대전방지 표면 저항값  $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  이하 및 내오염 기능의 4년 이상 장기성 필름 개발
  - √ 가시광투과율 91% 이상 및 전광선투과율(330~1,100 nm) 93% 이상의 투명성 및 보온성을 갖는 그린하우스용 필름 개발
  - √ 4년 이상의 성능 발현을 통한 장기성 필름 개발



## 제 2 장 연구수행 내용 및 결과

### 제 1 절 주관기관 (삼동산업) 연구내용

#### 1. 1차년도 개발

##### 가. 연구개발 내용

- 장기성 PO 코팅필름 개발 위한 소재 및 층비 최적화
  - . Polyolefin계 EVA와 Metallocene Polyethylene의 특성 비교를 통해 소재 선정
  - . 5층 기기 특성 파악 최적의 소재 층비 구성 최적화
- 중동 사막지역(UAE) 적용 내오염성 및 내후성이 강화된 필름 개발
  - . 내오염제 함량별 내오염성 비교
  - . 필름 두께별 내후성 비교

##### 나. 연구개발 결과

- 소폭기기 활용 소재 선정 Pilot Test 결과
  - . 농업용 필름에서 요구되는 중요 특성 중 내구성, 보온성, 투명성 및 기계적 물성 등에 영향을 주는 소재의 특성을 파악하기 위해 각 소재별로 실험을 실시함.
  - . EVA는 내후성, 보온성 및 투명성에 영향을 많이 주고 있어 VA 함량별로 구분하여 실험을 진행하였으며, m-LLDPE는 투명성 및 기계적 물성에 영향을 주고 있어 MI 및 밀도별로 실험함.
  - . 가공 기기제원

구분	Type	압출기	다이	에어링	1차 Roll 폭	Z-Holder	압출량
제원	3층 Blown	Φ65mm*3	Φ500mm	800mm	3,300mm	2,500mm	200kg/hr

표. 1 가공 기기 제원

##### . EVA VA함량별(9~15wt%) Test 조건 및 결과

구분	온도(℃)										압출부하 (A)
	C1	C2	C3	C4	AD	155	D1	D2	D3	D4	
내층	135	140	150	155	160	155	160	160	160	160	46.3
중층	135	140	150	155	160	155					46.5
외층	135	140	150	155	160	155					46.2

표. 2 Test 조건 및 결과

시험항목		Sample		EVA 9wt%	EVA 12wt%	EVA 15wt%	비고
		규격 (μm x cm)		80 x 150			
두께	최대 (μm)			79	84	83	필름의 개구성을 위해 내층에 A/B제를 동일한 함량(0.2wt%)을 처방함.
	최소 (μm)			67	73	71	
	평균 (μm)			73	78	76	
물성	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	MD		380	330	320	
		TD		340	330	320	
	신장율 (%)	MD		880	790	790	
		TD		680	700	710	
	인열강도 (kg/cm)	MD		132	128	121	
		TD		115	113	110	
HAZE (%)				5.5	4.0	3.5	

→ 상기 평가 결과, EVA의 VA함량이 증가할수록 기계적 물성은 떨어지나 광학 특성이 우수하게 나타나므로 가능한 VA함량이 높은 제품으로 선정하였으며, 기계적 물성은 제품의 MI를 하향하여 보완함이 가능 하다고 판단됨.

→ 이의 내후성 및 보온성은 PE보다는 우수하여 평가를 실시하지 않았으며, 가공성 및 기계적 물성 저하를 방지하기 위해 사용 시 PE와의 Blending 비율 조정이 필요함.

· m-PE MI 및 밀도별(3종) Test 조건 및 결과

구분	온도(°C)										압출부하 (A)
	C1	C2	C3	C4	AD	155	D1	D2	D3	D4	
내층	155	170	180	185	190	185	185	185	185	185	46.3
중층	155	170	180	185	190	185					46.5
외층	155	170	180	185	190	185					46.2

시험항목		Sample		m-PE (1.0MI,0.918)	m-PE (1.5MI,0.915)	m-PE (2.0MI,0.913)	비고
		규격 (μm x cm)		80 x 150			
두께	최대 (μm)			83	81	82	필름의 개구성을 위해 내층에 A/B제를 동일한 함량(0.2wt%)을 처방함.
	최소 (μm)			70	73	71	
	평균 (μm)			77	76	76	
물성	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	MD		340	400	360	
		TD		360	440	390	
	신장율 (%)	MD		600	640	650	
		TD		770	750	780	
	인열강도 (kg/cm)	MD		119	124	118	
		TD		139	147	141	
HAZE (%)				5.8	5.0	4.1	

→ 상기 평가 결과, m-PE의 MI가 1.5와 밀도 0.915 제품이 기계적 물성에서 우수하게 나타나 동 제품을 선정하였으나, m-PE의 MI와 밀도가 동일하더라도

제조 공정상의 차이에 의해 물성에 차이가 있어 사용 시 2개 이상의 제품을 Blending하여 물성을 극대화할 필요가 있음.

- 5층 기기의 소재 층비 구성 최적화

- . 선정된 소재의 다양성을 최대한 활용하기 위해 필름 제조 설비가 다층화 되어 가고 있으며 최근에는 5층 기기의 사용이 증대되고 있음.
- . 층이 다층화 되면서 층비 구성이 매우 중요한데 각 층의 압출기 성능에 따라 그 비율이 정해지며 일반적으로는 동일한 층비 구성을 하고 있음.
- . 각 층에 적용되는 배합비는 농업용 특성상 다양한 기능성을 부여하기 위해 서로 다르게 구성되며 각 층의 소재 밀도가 배합비에 따라 결정되어 층비 변화를 확인하기 위한 실험을 진행함.
- . 가공 기기 제원

구분	Type	압출기	다이	1차 Roll폭	와인더	압출량
제원	5층 Blown	φ 100mm*2 φ 90/100mm*3	φ 1,600mm	6,300mm	5,000mm	950kg/hr

. 층비 최적화 Test 조건 및 결과

구분	압출기 온도(°C)														다이온도(°C)
	C1	C2	C3	C4	C5	SC	AD	J	C11	C21	C31	SC	SD	J	D1~D11
내층	160	165	170	175	180	185	190	185	-	-	-	-	-	-	195
중층1	160	165	170	-	-	-	175	170	160	165	170	170	175	170	
중층2	160	165	170	-	-	-	175	170	160	165	170	170	175	170	
중층3	160	165	170	-	-	-	175	170	160	165	170	170	175	170	
외층	160	165	170	175	175	180	185	180	-	-	-	-	-	-	

구분	층비 (%)	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	토출량 (kg/hr)	모터전류1 (A)	모터전류2 (A)	수지압1 (Mpa)	수지압2 (Mpa)	스크류 회전수1 (rpm)	스크류 회전수2 (rpm)
내층	20	0.918	152.8	162.1	-	32.7	-	32.00	-
중층1	20	0.968	161.1	92.6	46.5	3.9	21.7	51.59	61.39
중층2	20	0.926	154.1	120.1	62.4	5.4	38.7	46.87	57.18
중층3	20	0.968	161.1	94.0	45.8	4.3	20.8	51.51	60.27
외층	20	0.937	155.9	159.3	-	30.0	-	32.99	-

그림 3. 5층 코팅 필름 층비 구조분석

→ 상기 평가 및 분석 결과, 각 층 밀도를 입력하여 압출 시 각 층의 층비가 다르게 나타났으며, 동일한 층비를 얻기 위해서는 각 층의 밀도를 동일하게 입력 적용해야 가능함을 확인함.

- 내오염제 함량별 내오염성 비교

- . 농업용 하우스의 내오염성 요구는 유적성을 강조하는 동아시아와는 달리 건조한 기후의 중동 및 중앙아시아 등에서 요구되는 특성으로 입수된 내오염제(K사 제품)를 사용하여 함량별로 내오염성 비교 실험함.

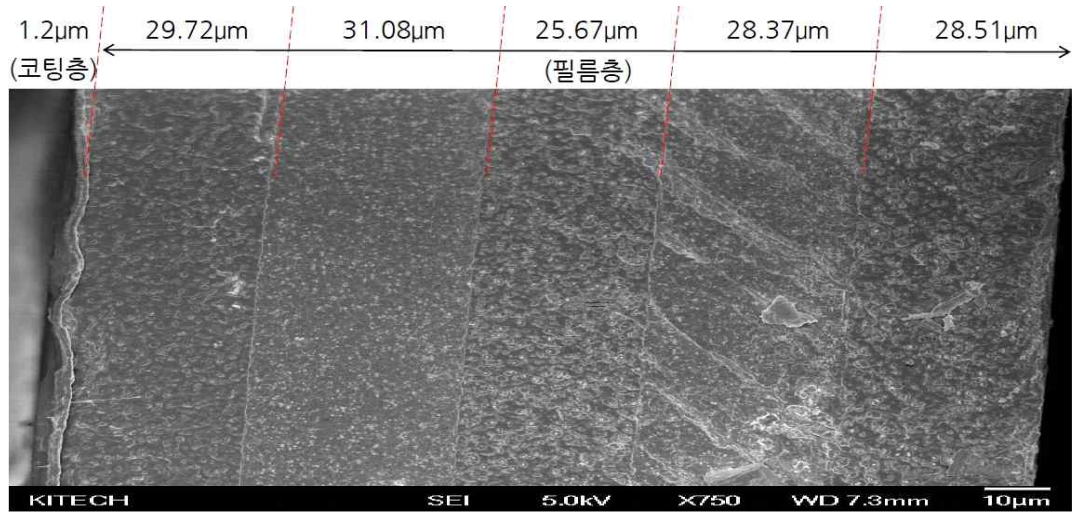


그림 1. 5층 구조 단면

. 가공 기기 제원

구분	Type	압출기	다이	에어링	1차 Roll 폭	Z-Holder	압출량
제원	3층 Blown	φ65mm*3	φ500mm	800mm	3,300mm	2,500mm	200kg/hr

. 내오염제 함량별(내층만 0~5wt% 처방) Test 조건 및 결과

구분	온도(°C)										압출부하 (A)
	C1	C2	C3	C4	AD	155	D1	D2	D3	D4	
내층	155	170	180	185	190	185	185	185	185	185	65.7
중층	155	170	180	185	190	185					60.5
외층	155	170	180	185	190	185					61.2

Sample 시험항목		내오염제 함량						비고	
		0wt%	1wt%	2wt%	3wt%	4wt%	5wt%		
규 격 (µm x cm)		100 x 150						내오염성은 협동기관인 생기연에서 평가 (접촉각 및 표면저항값 )	
물 성	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	MD	415	405	335	365	330		350
		TD	450	415	380	375	350		345
	신장율 (%)	MD	840	820	710	740	690		680
		TD	970	930	860	780	770		740
	인열강도 (kg/cm)	MD	140	130	130	135	130		130
		TD	145	140	145	135	140		135
HAZE (%)		8.0	8.3	10.7	11.5	14.2	16.7		

→ 상기 평가 결과, 내오염제의 함량이 증가함에 따라 기계적 물성 및 광학특성이 저하됨을 확인하였으며, 저하된 물성치는 소재 선정 및 Blending 비율로 보완하면서 평가 중인 내오염성 결과를 참조하여 적정한 함량 선정 예정임.

- 필름 두께별 내후성 비교

. 농업용 하우스에서 유적성과 함께 중요 시 되는 특성 중 하나인 내후성을 강화

하기위해서는 다양화된 내후제를 조합하여 사용하고 있으나 모래바람이 많은 중동 등 사막 기후에서는 비교적 두께가 두꺼운 필름을 사용하고 있어 필름 두께별 내후성 비교와 당사 기기에서의 두꺼운 두께 생산 가능성을 확인하기 위해 실험을 진행함.

. 가공 기기 제원

구분	Type	압출기	다이	1차 Roll폭	와인더	압출량
제원	5층 Blown	Φ100mm*2 Φ90/100mm*3	Φ1,600mm	6,300mm	5,000mm	950kg/hr

. 필름 두께별 내후성 비교 Test 조건 및 결과

구분	압출기 온도(°C)														다이온도(°C)
	C1	C2	C3	C4	C5	SC	AD	J	C11	C21	C31	SC	SD	J	
내층	160	165	170	175	180	185	190	185	-	-	-	-	-	-	195
중층1	160	165	170	-	-	-	175	170	160	165	170	170	175	170	
중층2	160	165	170	-	-	-	175	170	160	165	170	170	175	170	
중층3	160	165	170	-	-	-	175	170	160	165	170	170	175	170	
외층	160	165	170	175	175	180	185	180	-	-	-	-	-	-	

구분	충비 (%)	밀도 (g/cm³)	토출량 (kg/hr)	모터전류1 (A)	모터전류2 (A)	수지압1 (Mpa)	수지압2 (Mpa)	스크류 회전수1 (rpm)	스크류 회전수2 (rpm)
내층	20	0.950	190	167.0	-	32.6	-	38.22	-
중층1	20	0.950	190	113.2	56.4	6.1	28.5	56.85	63.10
중층2	20	0.950	190	114.0	55.6	5.4	26.8	55.47	61.25
중층3	20	0.950	190	113.3	55.0	5.9	27.3	57.02	63.29
외층	20	0.950	190	138.0	-	27.8	-	41.96	-

Sample 시험항목				두께 100μm	두께 120μm	두께 150μm	두께 180μm	비고
		규격 (μm x cm)		100 x 500	120 x 500	150 x 500	180 x 500	
물성	인장강도 (kg/cm²)	MD		310	310	320	330	내후성은 자체 기기 활용 평가 중 (UV-Con)
		TD		300	320	330	340	
	신장율 (%)	MD		690	720	830	870	
		TD		730	750	910	940	
	인열강도 (kg/cm)	MD		110	112	117	120	
		TD		118	120	120	122	
HAZE (%)			8.5	9.2	11.3	12.5		

→ 상기 평가 결과, 필름 두께가 증가함에 따라 기계적 물성은 향상되나 광학특성은 저하됨을 확인하였으며, 평가 중인 내후성 결과를 참조하여 적절한 두께 선정

예정임.

→ 현재까지는 두께를 150 $\mu$ m까지 생산하여 판매하였으나 당사 기기에서 두께상향이 가능한 바 향후에는 유럽 및 중동지역에서 많이 사용되는 200 $\mu$ m의 두께도 생산 예정임.

## 2. 2차년도 개발진행 (삼동산업)

### (1) 내오염성 필름을 이용한 노상 시험 실시 및 성능평가

내오염성 개선을 위하여 선정된 5층 구조의 필름을 이용하여 내오염성 첨가제를 포함한 농업용 필름을 제작하였다. 이를 기존의 양산중인 제품과 비교평가를 하기 위하여 자체 노지 pilot용 비닐하우스를 제작하였다. 상기 자체 제작된 비닐하우스의 내외면에 시험 생산된 시제품의 유적성 및 내오염성 평가 실시를 실시하였다. 그림 2는 본 노지(field) 시험에 사용된 비닐하우스의 현장 사진이다.



그림 2. 자체 노지평가를 위한 pilot 용 비닐하우스 설치사진

상기의 노지 설치된 pilot 평가용 비닐하우스에 적용된 내오염성 (anti dust) 첨가제는 K 社의 033\*\*\*L 내오염성 첨가제를 함량별로 그 양을 변화시켜서 배합하여 제작하였다. 제작된 필름의 규격은 100  $\mu$ m 두께로 1000mm 폭으로 제작을 하였다. 적용하는 함량의 변경은 상대비교를 위한 무첨가에서부터 1, 2, 3, 4, 5% 까지 내오염 첨가제의 양을 변화시키며 제작하였으며 이에 대한 장기신뢰성 평가의 일환으로 UV 평가를 진행하였다.

평가의 정확도와 환경의 신뢰성을 확보하기 위하여 미니형 비닐하우스의 각 시간별 온도변화와 습도를 사전에 측정하여 동일한 조건으로 유적 및 타오름 현상을 평가할 수 있도록 하였다. 사전에 환경 안정성을 위한 측정 전의 각 설치 그린하우스의 온도와 습도 변화폭은 그림에 나타난 바와 같이 동일한 조건하에서 평가가 진행 되었다. 각 2종의 샘플평가는 주기적으로 유적현상 및 외면의 오염성을 평가하였으며 이는 육안으로 평가를 진행하였다. (그림 3)

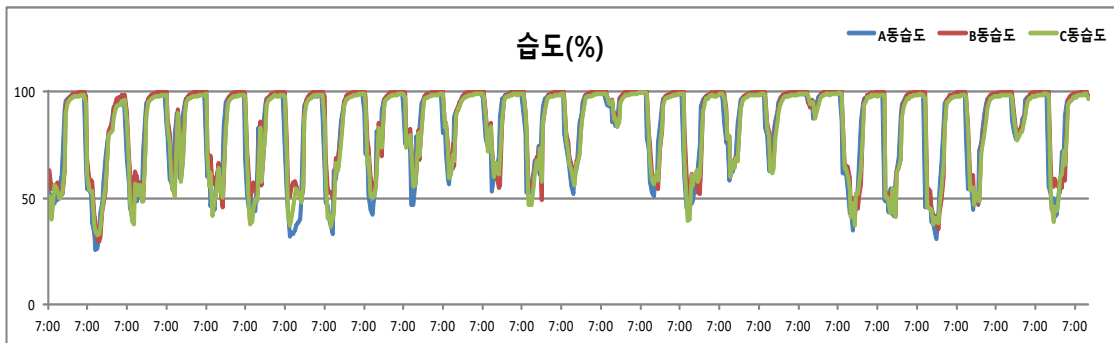
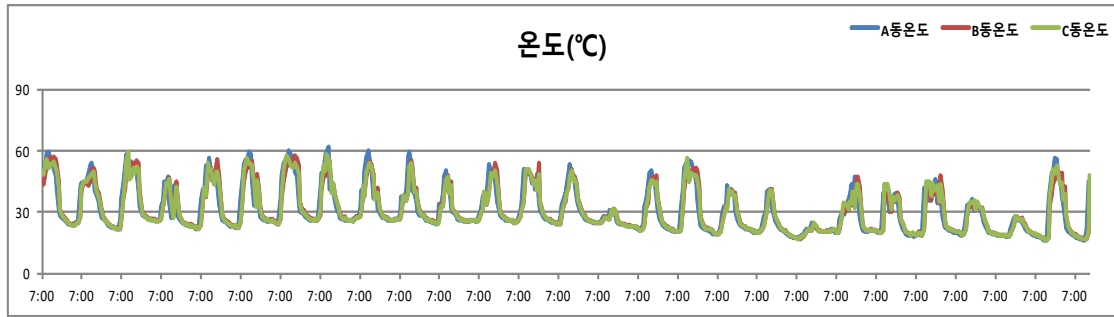


그림 3. 비교평가의 조건 최적화를 위한 온습도 측정결과

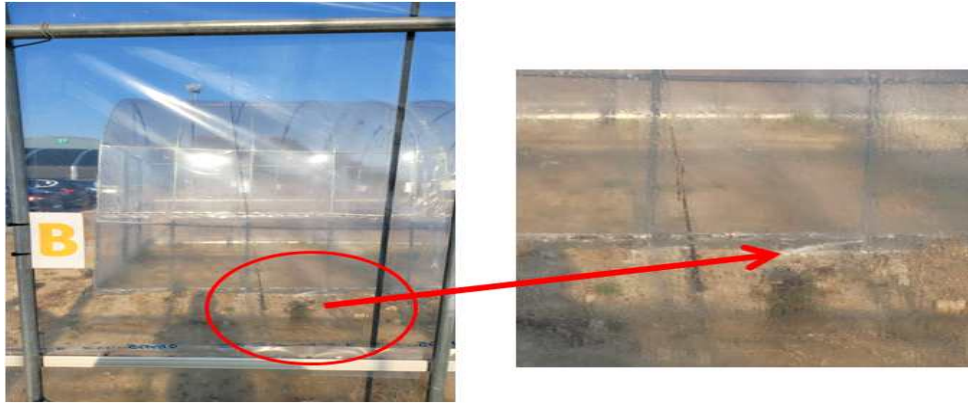
배합비 변화에 따라서 사내 pilot 평가 노지실험을 진행한 결과 두가지 평가를 진행하였다. 첫 번째는 내오염성 첨가제를 처방한 장기성 PO 필름과 처방하지 않은 기존의 샘플의 비닐하우스 노지실험 결과 외면의 오염성과 오염물 개선에 관한 육안검사를 실시하였다. 그 결과 내오염성 첨가제를 처방한 PO필름의 경우 내오염성에 대한 개선결과를 얻을 수 있었고 그 결과 사진을 그림 4. 에 나타내었다.



(a) 오염방지제 미처방 기존제품      (b) 오염방지 첨가제를 처방한 제품

그림 4. 내오염방지제 처방한 필름과 처방하지 않은 필름의 오염성 외관평가

오염성의 평가와 더불어 비닐하우스 내면의 유적특성과 수분의 타오름 현상을 측정하여 제품의 장기 신뢰성을 확인하여 보았다. 필드에 설치된 비닐하우스의 내부에 일정하게 수분을 유지시킨 상태에 일주일 단위로 내부 표면의 유적특성 및 수분의 타오름 현상을 추적하여 전체 표면적대비 유적현상의 퍼짐성을 평가하여 상대적인 비교평가를 진행하였다. 그 결과 내오염성의 비교와는 무관하게 내면의 유적특성은 비교적 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 그 비교평가 사진은 그림 5. 에 도식화 하였다.



(a) 오염방지제 미처방 기존제품 (미세한 유적특성)



(b) 오염방지 첨가제를 처방한 제품

그림 5 오염 방지제 처리 유무에 따른 유적 및 타오름 현상 시험 결과

## (2) PO 내오염 첨가제 함량별 자외선 평가 결과

상기의 결과에 따르면 내오염성 첨가제의 적용에 따라 외면 오염성 개선효과를 확인할 수 있었으나 이에 따른 부작용 및 기타 영향에 따른 장기 신뢰성 평가가 필요하다. 그러므로 장기 내후성 평가의 일환으로 자외선 노출실험을 진행하여 일정 시간동안 UV 촉진 가속실험에 대한 내성을 알아보았다. 측정조건은 UV 조사강도가  $0.75 \text{ W/m}^2$ , 온도는  $60^\circ\text{C}$  조건하에서 노출하여 보았고 적용 변수는 내오염 첨가제의 분산농도를 변화시키면서 그 변화량에 대한 자외선 내성에 대한 외관검사, 인장강도와 신장율 등을 측정하여 보았다. 자외선의 파장대역은 UV-A



인 340 nm 파장대역에서 UV 노광시간을 초기부터 500 시간, 800 시간, 1000 시간 이상으로 시간을 변화시켜 UV에 의한 열화 황변과 내후성 변화를 측정하여 촉진 내후성 평가를 완료하였다. 이를 바탕으로 자외선에 대한 장기 내후성 평가를 진행하였으며 추세선에 의한 기계적인 강도의 50% 반감기를 추정하여 신뢰성 기준을 평가하였다. 물리적인 특성으로는 시효시간 (aging time)에 따라서 각각의 인장력과 신장률을 측정하였다. 그리고 초기 값에 따른 각 내오염방지 수지의 첨가량의 변화와 비례한 강도의 반감기로 그 신뢰수준을 판정하였다. 각각 인장강도와 연신율의 평가결과와 반감기 추세선 변화는 그림 6과 그림 7에 도식화 하였다.

항목	초기	500h	800h	1000h	1100h
기존	415	295	240	260 (63%)	152
1%	400	270	230	200 (49%)	130
2%	335	250	220	155 (46%)	130
3%	365	260	200	125 (34%)	
4%	330	240	190	130 (39%)	
5%	350	250	160	130 (37%)	

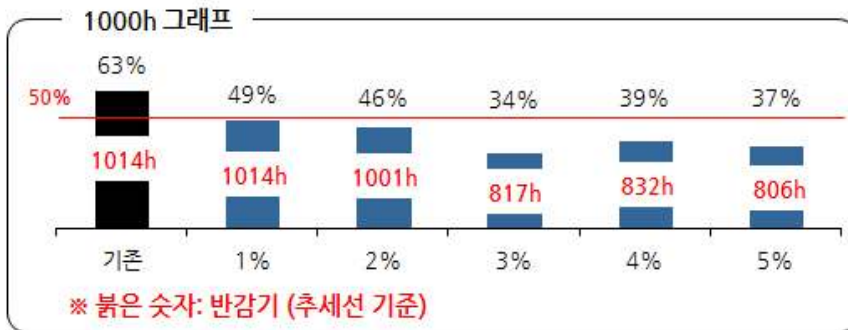


그림 6 오염방지제 함량에 따른 UV 내후성 변화 (인장강도)

항목	초기	500h	800h	1000h	1100h
기존	845	805	700	770 (91%)	440
1%	825	760	735	665 (81%)	110
2%	715	760	720	545 (76%)	60
3%	745	735	610	140 (19%)	
4%	690	685	605	70 (10%)	
5%	685	770	460	20 (3%)	

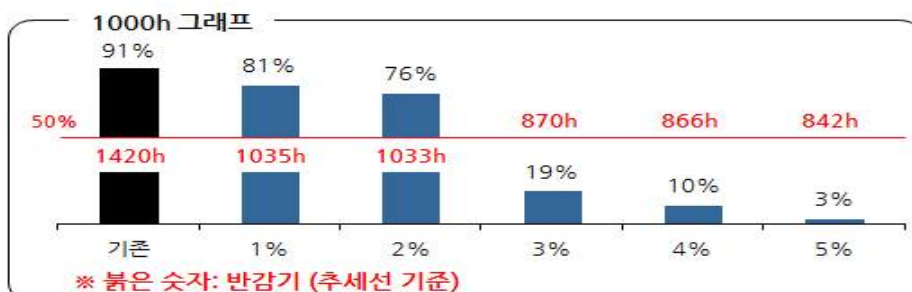


그림 7 오염방지제 함량에 따른 UV 내후성 변화 (신장율변화)

평가 결과 오염방지제의 효과는 투입양에 따라서 비례하지만 그 내후성은 첨가량에 비례하여 감소하는 경향이 있다. 오염방지제를 2% 처방한 경우 자외선 조사시간의 반감기는 1000시간 자외선에 대한 장기신뢰성을 확보한 것으로 판단이 된다. 자외선 촉진시험결과에서 1000시간 UV 조사후 50% 이상의 인장강도와 신장율 보존성은 노지 설치후의 5년 이상 장기안정성을 확보한 결과이다.

상기의 자외선 노광시험을 통하여 일정한 강도의 UV를 초기 상태부터 1000시간 이상의 가혹조건 하에서 노출시킨 후 물리적인 특성을 평가하였다. 측정된 물리적 특성은 인장력과 연신율을 측정하여 보았다. 이는 자외선 광특성에 의한 광가수분해 정도를 평가하는 촉진가속시험이다. 그 결과 자외선 노출후 약 1000시간 까지 초기의 내구성에 대한 50% 이상의 인장력과 연신율을 유지하는 것으로 나타났다. 이는 농업용 장기성 필름의 일반적인 사용 연한이 2~3년을 감안하여 보면 5년 이상의 사용 life time 으로 확보된 것으로 추정할 수 있다. 사용 연한을 약 2배 정도연장 사용이 가능한 것으로 추정이 된다. 그러므로 장기 신뢰성을 확보한 경제성을 보유하고 있다고 할 수 있다.

위와 같이 aging test를 거치므로 인하여 본 사업의 과제 성과의 물성을 확보한 장기내후성 물성을 확보한 제품에 대한 수요는 지속적으로 요구되는 추세이다. 시장의 요구사항과 기술의 추세에 관한 사항으로는 시설원예의 재배기술의 발전함에 따라 농업용 연질필름의 기능성 및 유적성이 가장 중요한 기능으로 인식되고 필름의 수명과 유적성(물방울 흐름성) 기능이 오래 지속되는 기술이 개발되는데 이는 첨가제를 레진과 함께 공압출시키는 방법에서 액상의 유적제를 필름 표면에 코팅하는 기법이 도입되게 되어 농업용 기술에는 첨가형과 코팅형으로 나누어진다. 이 과정에서 필름의 기능성은 필름의 투광성, 내후성, 보온성, 방무성 등 시설 내부환경에 영향을 미치는 복합적인 기능을 발휘한다.

우리나라의 시설원예 재배면적은 52,418 ha (2018년)이며 그 중 비닐하우스 면적은 51,997ha로써 전체 시설재배 면적의 99.2%를 차지하고 있고 우리나라 농업용 필름 시장은 2018년을 넘어서면서 수입산 PO 코팅필름의 영향으로 중심으로 급속한 변화를 겪고 있다. 그러므로 본 사업에서 개발된 장기신뢰성과 기능성을 확보한 미세먼지 부착을 개선한 본 사업으로 확보된 고기능성 농업용 장기필름의 수요와 추세는 지속될 것으로 사려된다.

(3) 내오염필름의 시제품 제조

본 연구과제를 통하여 개발한 오염방지제 처방된 농업용 PO 필름을 pilot 라인을 통하여 제조하여 보았다. 그림 8은 본 평가용 샘플을 제조한 압출설비이다. 제조 기준은 기존의 삼동산업 제품인 카메코트 제품에 내오염성을 개선하고 물리적인 평가특성을 높이기 위한 조성비를 선정하였다. 그 조성변화로는 내오염제를 1.5% 처방하여 기존의 광산란형 PO 필름인 카메코트 제품에 적용하였다. 공정 조성에 따른 배합비는 표 ( )에 나타난 배합비에 의하여 제조하였다.

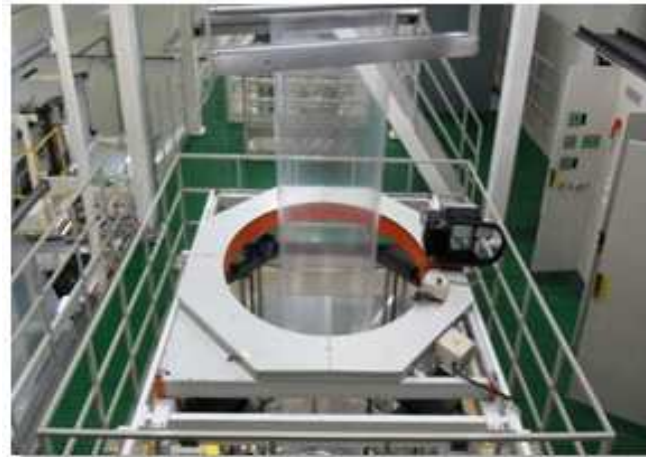


그림 8 샘플 및 pilot 시험을 위한 blown 압출기

본 공정 조건은 1차년도 5 layer 기기의 공정 최적화과정을 통하여 안정화된 층비와 그 조액비를 적용하였다. 층비의 다층화로 인하여 층별 구성이 매우 중요한데 각 층은 압출기의 구성성능에 따라 그 물성이 변화하여 특성에 지대한 영향을 미친다.

양산 시제품에 사용된 가공 압출기기의 제원은 표 3과 같다. 압출기의 압출량은 시간당 785 kg 의 토출량을 보이고 분당 9m의 속도로 압출이 되어진다. 최종 양산에 적용한 압출기 조건은 다음의 표 3 과 같다.

층구분	밀도	토출량	모터전류	수지압력	압출스크류 회전수
내층(20%)	0.92	150	162.1	32.7	32.00
중1(20%)	0.98	160	92.6	3.9	51.59
중2(20%)	0.95	154	120.1	5.4	46.87
중3(20%)	0.97	161	94.0	4.3	51.51
외층(20%)	0.94	155	159.3	30.0	32.99

표 3 최종 양산에 적용된 압출기 공정조건

D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
195(196)	195(198)	195(195)	195(195)	195(209)	195(206)	190(190)	195(208)

표 4 공정중 다이스 온도

필름전폭	버블가이드			에어링			
	설정(mm)	설정(mm)	간격(mm)	높이(mm)	Inlet(%)	Outlet(%)	잠금설정(%)
4650	4660	8	250	55	63.4	50	18.9

표 5 압출기 공정의 IBC조건

상기 조건은 1차년도 공정 최적화과정 중에 안정화한 공정을 이용한 시뮬레이션을 통하여 정립되어진 공정조건이다.

#### (4) 기초 물성평가 결과

##### - 투명성 및 기계적인 물성 평가

본 사업을 위한 내오염제의 함량이 증가함에 따른 기계적인 물성의 변화, 즉 물성의 하락 및 광학적인 특성이 저하됨을 확인할 수 있었다. 이를 기반으로 전체적인 물성의 변화와 기준 스펙범위를 벗어나지 않는 수준에서 내오염제의 첨가 함량이 1 내지 1.5wt% 를 사용할 경우 노지평가 및 상품화가 가능한 것으로 결론을 내려 표 6과 같이 최적화 물성을 측정하였다.

Sample		내오염제 무첨가	내오염제 1 wt%	내오염제 1.5 wt%	비고
시험항목	규격 (µm x cm)				
물 성	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	MD	415	400	337
		TD	450	420	387
	신장율 (%)	MD	840	832	873
		TD	970	950	940
	인열강도 (kg/cm)	MD	140	134	123
		TD	145	140	129
	HAZE (%)		8.0	8.4	11.8
	투과도 (%)		92.43	91.10	91.98

표 6 최적화 내오염성 PO 필름의 물리적인 특성 측정 비교

#### (5) 농가 선정 하우스에서의 내오염성 평가 진행

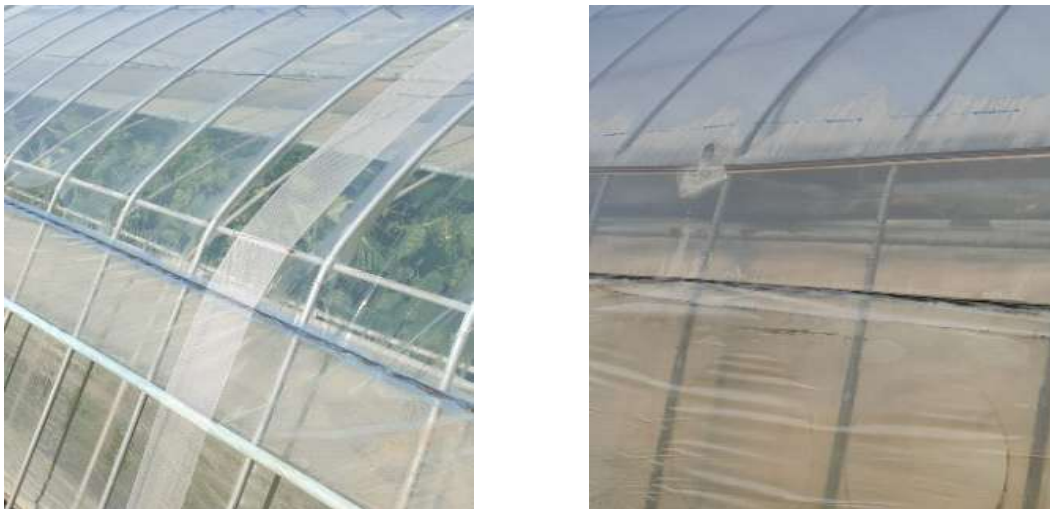
사내 pilot 비닐하우스를 설치하여 무적현상과 내오염성 장기 신뢰성을 평가한 결과를 바탕으로 내오염성 최적화 조성을 확보할 수 있었다. 이 첨가제 최적화 조성을 배합비로 하여 제조한 장기성 PO 필름(카메코트)을 당사의 고객사인 관련 비닐하우스 농가에 하우스에 설치하여 외부 오염원에 대한 내구성 신뢰성에 대하여 육안검사와 상대 비교시험을 진행하였다. 평가 항목은 내오염성 첨가제가 포함된 제품과 기존에 사용하던 첨가제가 사용되지 않은 제품을 고객 농가에 설치한 후 육안검사를 실시하였고 그 결과 내오염성 첨가제를 사용한 제품의 경우가 현저하게 오염방지 특성을 보유하고 있었다. 그림 7은 실제 농가의 노지평가를 실시한 논산

의 한 비닐하우스의 설치된 사진이다.



그림 7. 고객 농가의 노지평가를 위한 논산의 비닐하우스 전경

상기의 고객 농가의 비닐하우스에 각각 2동에 내오염제 처방한 카메코트 PO 필름과 처방하지 않은 PO 필름을 이용하여 설치를 하였다. 그 결과 그림 8 에 나타난 사진과 같이 내오염제 처리가 된 비닐하우스의 표면 내오염성 물성의 변화가 나타남을 확인할 수 있었다.



(a) 내오염 첨가제 포함 현상

(b) 기존 장수성 PO 필름 설치

그림 8 내오염제 처리된 PO 필름과 기존의 PO 필름의 고객 농가평가 결과

표면의 오염성 측면에서는 표면개질을 위하여 친수성을 소수성 처리를 하여 표면에 오염물이 적체된 경우 표면의 상이한 접촉각변화로 인하여 표면 내오염 특성의 변화를 확인할 수 있었다. 이에 더불어 내면의 수분에 의한 유적특성과 수분의 타오름 현상에 대한 평가를 진행하여 보았다.

## (6) 시제품 제작

상기의 내오염성 첨가제를 첨가하여 최적화된 조성을 이용하여 내오염 성능이 강화된 장기성 농업용 PO 필름을 제작하여 보았다. 이를 바탕으로 사내 pilot 평가 실험을 거쳐 고객 농가에 노지평가를 진행하였다. 본 노지 평가에 진행하기 위하여 광폭의 PO 필름을 제작하여 시제품 규격으로 제작을 진행하였다. 당사의 농업용 장수성 PO 필름으로 카메코트 제품의 제품개선 형식으로 진행을 하였으며 제작된 시제품은 그림 9에 제품의 포장 및 출하용 BOX를 준비하였다. 이는 현재 노지 평가가 진행 중이며 본 사업이 마무리 된 2021년도 5월에 상품으로 출시될 예정이다.



그림 9 장수성 PO 필름의 포장 및 제품BOX

## (7) 시제품 개발 제품에 대한 코팅제 기술이전 계약체결

본 사업은 농업용 장수성 PO 필름의 기술사업화를 위하여 농업용 필름 표면의 장기내후성 증진을 위하여 소수성 실리카 표면처리를 통하여 내오염 성능을 확보한 기술을 접목하였다. 이에 삼동산업은 상기의 소수성 실리카 코팅제 기술의 기술이전을 통하여 양산제품 생산과 국산화 기술의 확보를 하였다. 전국의 고객 농가의 비닐하우스 외피에 적층하게 되는 장수성 PO 필름을 양산하기 위한 소수성 기술이전에 대한 이전계약서를 그림 10에 나타내었다. 기술이전에 대한 적용기술을 요약하면 삼동산업의 독점적 통상 실시권으로 미세먼지가 농업용 PO 필름에 부착하여 오염이 진행이 되면 농작물 등의 생육 및 성장에 지대한 영향을 주므로 표면 오염을 제거하는 표면처리 기술이다. 원소재인 PE chip을 제조하는 공정 중 고분자 공중합체 대전방지제와 실리카 나노파티클을 분산하여 대전 방지효과 및 소수성 특성을 이용하여 오염성을 방지하는 기술이다.

## 기술이전계약서

한국생산기술연구원(이하 '갑'이라 함)과 ㈜삼동산업(이하 '을'이라 함)는 다음과 같이 기술이전계약을 체결한다.

제1조(기본사항) '갑'이 '을'에게 이전하는 기술에 관한 기본사항은 다음과 같다.

기술의 명칭	미세먼지 부착방지 그린하우스용 PO필름 조성물 및 제조 기술			
계약기간	2021. 1. 1. ~ 2030. 12. 31.			
기술책임자	소속부서	청정기술연구소 친환경융합소재연구부문	성명	이찬민
기술의 형태	지식재산권 실시권 허여			

제2조(이전기술의 내용) '갑'은 '을'에게 아래의 기술을 이전한다.

① 지식재산권

번호	지식재산권 출원번호	권리의 명칭	실시 형태	실시 범위
1	10-2020-0151138 (2020.11.12.)	필름 코팅용 조성물 및 코팅 방법	독점적 통상 실시권	대한 민국

제3조(실시 대가) '을'은 '갑'에게 다음과 같이 기술료를 지급한다.

정액 기술료	납부기한	공급가액	부가세	합 계
	2021.1.15.	₩20,000,000 (금이천만원정)	₩2,000,000 (금이백만원정)	₩22,000,000 (금이천이백만원정)
	소 계	₩20,000,000 (금이천만원정)	₩2,000,000 (금이백만원정)	₩22,000,000 (금이천이백만원정)

그림 10 사업의 상업화를 위한 통상실시권 기술이전 계약서

## 제 2 절 협동기관 (일신화학공업) 연구내용

### 1. 1차년도 개발

#### (1) 내오염성에 적합한 소재 선정

- 매우 얇은 압출 성형이 가능하고 가공성이 쉬우며, 뛰어난 전기적 특성 갖는 영구 대전 소재 검토 및 선정

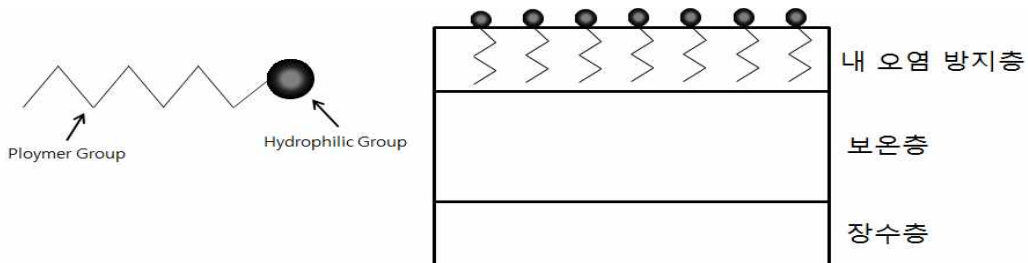


그림 11. 내오염 첨가형 소재 화학구조 및 필름 내오염층 구조

구분	제조사	Melt Flow Rate (g/10min)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	형태
영구 대전 소재	I사	3.5	0.89	고체
	S사	2.0	0.88	고체
	P사	20.0	0.87	고체

- 선정된 소재 최적화된 Compounding 및 M/B개발
  - . Compounding 혼합공정 방식 적합성 검토 및 안정화 기술 확보(니더방식, 수퍼믹서 및 직접 압출기에 투입)
  - . M/B 제조공정 검토 및 안정화 기술확보(싱글압출기, 투원압출기 및 부스니더 압출기)



(가압니더)



(부스니더)

그림 12. 가압니더 및 부스니더 생산 Line

- Pilot 설비 규모 보온층과 내오염층 층간간섭 규명에 따른 두께편차 제어기술 개발
  - . 보온층 과 내오염층과의 층간 간섭정도 및 두께편차 제어가능성 평가
  - . 내오염성 소재 함량 및 내오염층 층간비율에 따른 미세먼지 부착 정도 성능평가

## (2) 연구개발 결과

- 가공성 평가를 통한 영구 대전소재 선정

### . 평가방법

- ① 제조사별 대전 소재와 PE(폴리에틸렌)를 블렌딩한 후 평가
- ② 부스니더(압출기내부 ; 수냉, 외부 ; 열매체) 온도조건에 따른 압출상태 평가
- ③ 스크류 RPM에 따른 토출량 압출조건 평가
  - X : 압출나뭇, △: 압출보통, ○: 압출양호, ◎: 압출 매우좋음
- ④ M/B 가공성능 평가
  - 용융 혼련성 : 용융상태, 스트랜드 형성상태로 평가
  - 압출성 : 스크류 RPM에 대한 압출부하 전압측정 평가
  - 컷팅성 : 컷팅단면 형상(등근모양), 마스터배치 입경균일도 평가
- ⑤ 가공성 : 생산량/시간, 생산속도 평가



. 평가결과

구분	I사	S사	P사
용융 혼련성	◎	○	◎
압출성	◎	○	○
컷팅성	○	○	△
가공성	◎	○	○

※ 평가 기준 : Good ◎(85이상) - ○(85~75) - △(75~50) - X(50이하) Bad

- 대전소재 M/B 가공, 작업성 평가

구분	가압니더	부스니더		
	140℃	140℃	160℃	180℃
니더반죽성/용융혼련성	△	△	◎	◎
압출성	△	○	○	○
컷팅성	X	△	○	○
가공성	△	○	◎	◎

- 대전 소재 Compounding 가공성 평가

. 가압니더, 부스니더 실험결과

점검사항/TEST기계	TEST 가압니더방식	TEST 부스니더방식
점착소재 혼련, 용융 방법	가압(6kgf), 가온(140℃) 상태에서 헨셀믹서 사용함	부스스크류내회전, 전후운동의 배럴핀 사용함.
스크류 L/D	16	12(100mm)
압출량	300Kg/HR	500Kg/HR
생산성(Ton/1일)	6Ton	10Ton
압출가공온도	140℃(헨셀믹서), 스팀 160℃(단축스크류)	160℃(부스니더) 니더안(수냉)/밖열매체
첨가제 분산 및 균일성	±5%	±2%
마스터배치 흑점	3개/kg이하	1개/kg이하
Frays, Anomails	3개/kg이하	1개/kg이하
마스터배치 외관	흰색	밝은 흰색

- 대전 소재 M/B 평가기계, 온도에 따른 결과

구분	가압니더	부스니더
120℃	X	X
140℃	△	○~△
160℃	-	○
180℃	-	○

- . 부스니더, 가압니더에서 가공온도120℃에서는 압출상태 불량함
- . 가압니더는 헨셀믹서 온도가 스팀을 사용되어 140℃ 이상 올리지 못함
- . 가압니더는 반죽 덩어리를 휘다로 넣는 공정에서 반죽이 끈적거리 달라붙어 털딩 되지 않음
- . 부스니더는 가공온도 160℃ 이상에서 M/B 컴파운딩 가공 상태 양호함

## 2. 2차년도 개발 진행 결과 (일산화학공업)

### 2.1. 내오염성에 적합한 소재 선정

대전방지제는 크게 두가지로 나누게 되며, Migration Type인 일반 대전방지제와 Migration이 되지 않는 연구대전방지제가 있다. 일반 대전방지는 필름표면으로 Migration되어 대전방지성이 부여되어 미세먼지 부착 방지 보다는 대전방지제가 점착제 역할을 하여 부착이 된다.

폴리머형 연구 대전방지제는 일반 대전방지제 Migration이 되지 않아 미세먼지 부착 방지에 효과적으로 판단되며, 다음과 같이 폴리머형 연구대전방지제 선정하였다.

제조사	Density (g/cm <sup>3</sup> )	MI (g/10min)	Melting Point(°C)	물질명
I사	0.98	3	107	Polyether-polyolefin block copolymer
S사	-	10	161	Polyether-polyolefin block copolymer

선정된 소재의 내오염성 정도를 평가하기 위해 LLDPE(Density:0.916, MI:0.5)와 폴리머형 연구 대전방지제 함량별로 Dry Blending하여 Mono Layer Blown 압출기에서 필름성형 및 내 오염정도를 평가하였다.







#### 가. 평가방법

##### ○ 내오염성 :

하우스 필름은 기온차에 의해 아침에는 내오염층 필름표면에 이슬이 존재한다. 이러한 현장 조건과 동일하게 Lad에서 평가하기 위해 다음과 같이 내오염성 평가를 하였다.

- 1) 챔버내에 필름을 세로방향으로 거치시켜 일정량의 미세먼지(ISO12103-12, PTI사 A1)를 분사시켜 필름을 오염
- 2) 오염된 필름을 Haze mater를 이용하여 광 투과도 측정
- 3) 미세먼지가 이슬에 씻겨져 내려가는 정도를 파악하기 위해 1)과 같은 조건으로 필름을 오염 시킨 후 미스트 분무기를 이용하여 일정량, 일정거리의 물을 분사시킨 후 건조
- 4) 건조 후 Haze mater를 이용하여 광 투과도를 측정

. 평가결과

배합비		필름 작업성	내오염성 정도 (내오염 평가방법 1)~2) /3)~4))	표면저항 ( $\Omega$ .cm)
LLDPE	100%	○		$10^{13}$
LLDPE	90%	○		$10^{11}$
LLDPE	80%	○		$10^{11}$
LLDPE	70%	△		$10^{11} \sim 10^{10}$
LLDPE	60%	X	-	-
LLDPE	90%	○		$10^{12}$
LLDPE	80%	△		$10^{12} \sim 10^{11}$
LLDPE	70%	X	-	-
LLDPE	60%	X	-	-

◎(아주양호) - ○(양호)- △(보통) - X(불량)

그림 13 필름작업성 및 내오염성 평가 결과

내오염성에 적합한 소재 선정에서는 2종의 폴리머형 영구 대전방지제를 함량별로 필름 작업성 관찰 및 내오염층 표면 내오염성 정도 및 표면저항을 평가하였다. I사 10~20% 필름 작업성이 양호하였으나, 30%는 필름 작업성이 원할 치 않았으며, 40%는 필름 형성이 되지 않았다.

I사 10~20%는 내오염성 효과는 미비하였지만, 30%에서는 내오염성 효과를 보였다. 하지만, 필름 위치별로 표면저항 값에서 편차가 발생되어, I사의 필름 작업 시 균일성이 떨어지는 것으로 확인되었다. S사는 10%는 작업성이 양호하였으나, 20%는 필름 작업성이 원할 치 않았으며, 30~40%는 필름 형성이 되지 않았다. 2종의 소재를 검토한 결과 S사보다는 I사가 내오염성 및 필름 작업성에서는 우수하였다.

내오염성 정도 평가과정에서 미스트 분무기로 분사시킨 후 건조과정에서 대부분 물방울들이 내오염층 필름표면에 쫓겨 내려가지 않고 맺혀있어 건조 후 남아있는 미세먼지들이 존재하였다. 내오염층 필름표면에 존재하는 미세먼지와 물방울들이 잘 쫓겨 내려가지 않는 부분을 해결하기 위해서는 표면에 친수성 개질이 필요한 것으로 판단된다.

## 2.2. 내오염성 첨가형 소재 M/B(Master Batch) 기술 및 Compounding 기술개발

내오염층 필름 표면의 친수성으로 개질시키기 위해 친수기를 갖는 무기물을 첨가하는게 가장 이상적으로 판단되며, 필름의 전광선투과율에 영향을 미치지 않는 흠드 실리카를 선정하였다. 흠드 실리카는 비표면적이 작을수록 친수성 개질은 극대화되는 반면, 흠드 실리카들 끼리 응집이 심한 문제점이 발생된다. 흠드 실리카들끼리 응집에 대한 부분을 해결하기 위해서는 분산제인 구형 실리카를 첨가하는 방법이 있다. 하지만 구형 실리카는 필름의 전광선 투과율에 큰 영향을 미치게 된다

이러한 문제점을 해소시키기 위해 비표면적 90~300m<sup>2</sup>/g중 200m<sup>2</sup>/g인 흠드 실리카를 선정하였다. 본 기술개발에서는 선정된 폴리머형 영구 대전방지제 I사의 내오염성 성능을 극대화하기위해 추가적으로 친수성 개질제인 흠드 실리카와 분산제인 구형 실리카를 일원화한 M/B의 가공 Compounding연구, 압출성, M/B의 혼련성, 컷팅성등의 작업성이 향상된 내오염성 M/B Compounding 개발을 평가 하였다.

### 가. 내오염성 M/B Compounding가공 소재 재료

구분	Density (g/cm <sup>3</sup> )	MI (g/10min)	Melting Point(°C)	비 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	파티클 사이즈(um)
LLDPE	0.916	0.5	109	-	-
I사 연구대전방지제	0.98	3	107	-	-
흠드 실리카	-	-	-	200	-
구형 실리카	-	-	-	-	4~5

### 나. 폴리머형 영구대전방제 가공성 평가

#### 가) 평가방법

- ① LLDPE에 폴리머형 영구대전방지제를 다른 비율로 첨가
- ② 폴리머형 영구대전방지제를 LLDPE 중량 대비 10~30% 혼합

- ③ 부스니더(압출기내부;수냉, 외부;열매체) 온도조건에 따른 압출상태 평가
- ④ 스크류 RPM에 따른 토출량 압출조건 평가
  - X : 압출나쁨, △: 압출보통, ○: 압출양호, ◎: 압출 매우 좋음
- ⑤ M/B 가공성능평가
  - 용융, 혼련성: 용융상태, 스트랜드 형성상태로 평가
  - 압출성 : 스크류 RPM에 대한 압출부하 전압측정평가
  - 컷팅성 : 컷팅단면형상(둥근모양), 마스터배치 입경균일도 평가
- ⑥ 가공성 : 생산량/시간, 생산속도평가



그림 14 가압니더(반바리 믹서)내 혼련,용융 / 가압니더 압출가공TEST사진

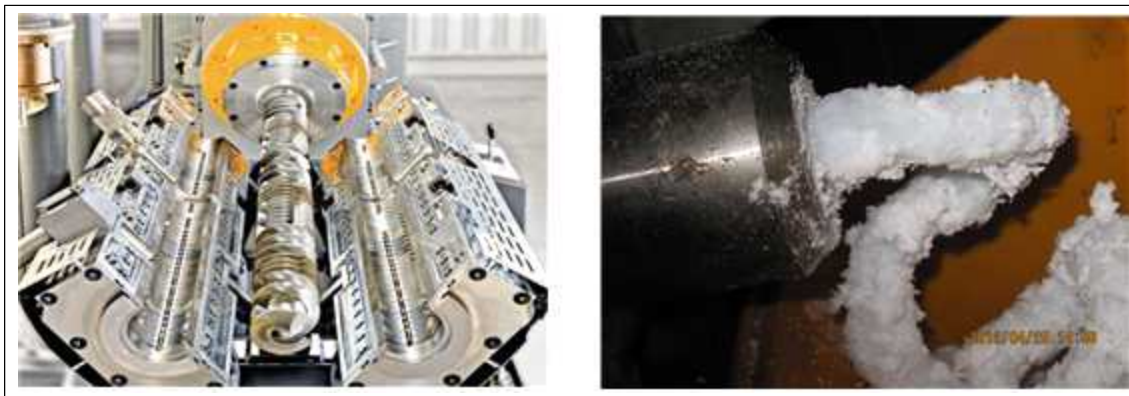


그림 15 부스니더내 혼련,용융(스크류내형성) / 부스니더 압출가공TEST사진

구분	평가 1	평가 2	평가 3
I사 연구대전방지제	10%	20%	30%
120℃	X	X	X
140℃	○	○	○
160℃	◎	◎	◎
180℃	◎	◎	◎

◎(아주양호) - ○(양호)- △(보통) - X(불량)

나) 평가결과

구분	평가 1	평가 2	평가 3
I사 연구대전방지제	10%	20%	30%
M/B 가공성	온도(℃)	160	160
	용융, 혼련성	◎	◎
	압출성	◎	◎
	컷팅성	◎	◎
	가공성	◎	◎
내오염성	필름 작업성	◎	◎
	표면저항 (Ω.cm)	10 <sup>11</sup>	10 <sup>10</sup>

◎(아주양호) - ○(양호)- △(보통) - X(불량)

- I사 연구대전방지제 함량별 M/B의 용융, 혼련성, 압출, 컷팅, 가공성이 전반적으로 양호한 것으로 확인
- I사 연구대전방지제 30%에서 가공성이 떨어지는 것으로 확인
- M/B Compounding 가공을 통하여 I사 연구대전방지제의 균일성이 확보된 것으로 확인되었으며, 표면저항 성능 또한 향상된 것으로 확인

다. 연구대전 방지제 + 흠드실리카 가공성 평가

가) 평가방법

폴리머형 연구대전방지제 첨가를 20%로 고정하고 구형실리카는 각각 0.3, 0.5%로 흠드 실리카는 각각 1, 3, 5%씩 함량비율을 조정하여 M/B 가공성능 평가

구분	비교 1	비교 2	평가 1	평가 2	평가 3	평가 4	평가 5	평가 6
LLDPE	100	80	78.7	76.7	74.7	78.5	76.5	74.5
I사 연구대전방지제	0	20	20	20	20	20	20	20
흙드 실리카	0	0	1	3	5	1	3	5
구형 실리카	0	0	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
총합계	100	100	100	100	100	100	100	100

나) 평가결과

1) M/B 가공성

구분	평가 1	평가 2	평가 3	평가 4	평가 5	평가 6
용융혼련성	◎	◎	○	◎	○	○
압출성	◎	○	○	◎	○	△
컷팅성	○	○	△	○	△	△
가공성	◎	○	○	◎	○	△

◎(아주양호) - ○(양호)- △(보통) - X(불량)

2) 가압니더, 부스니더 실험결과

점검사항/TEST기계	TEST 가압니더방식	TEST 부스니더방식
점착소재 혼련, 용융방법	가압(6kgf), 가온(140℃) 상태에서 헨셀믹서사용함	부스스크류내회전, 전후운동의 배럴핀사용함.
스크류 L/D	16	12(100mm)
압출량	300Kg/HR	500Kg/HR
생산성(Ton/1일)	6Ton	10Ton
압출가공온도	140℃(헨셀믹서), 스팀 160℃(단축스크류)	160℃(부스니더) 니더안(수냉)/밖열매체
첨가제 분산, 균일성	±5%	±2%
마스터배치혹점	3개/kg이하	1개/kg이하
Frays, Anomails	3개/kg이하	1개/kg이하
마스터배치 외관	흰색	밝은흰색

3) 내오염성 M/B 평가기계, 온도에 따른 결과

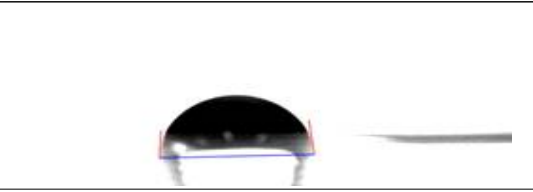
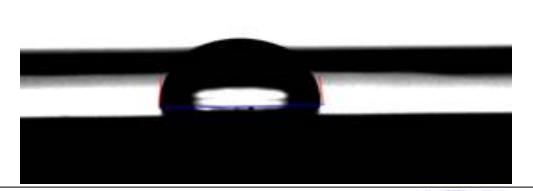
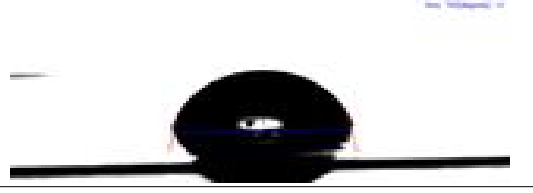
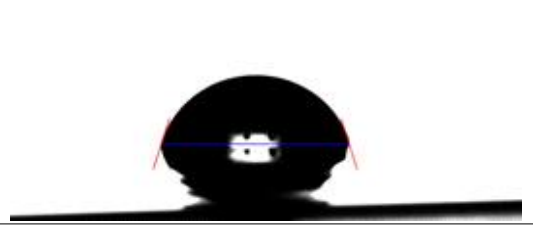
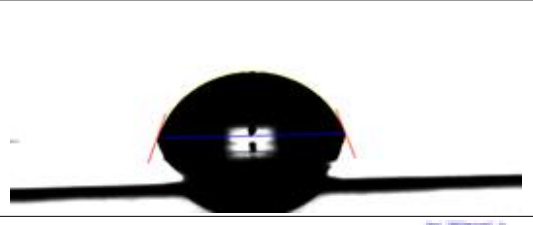
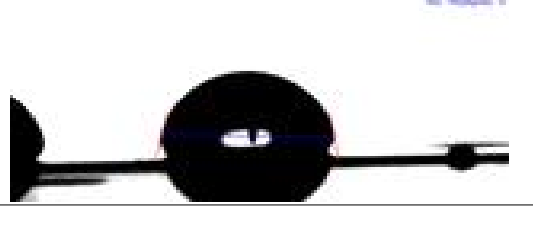
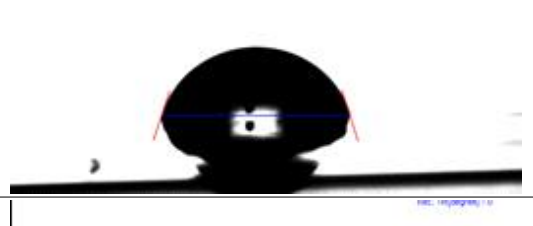
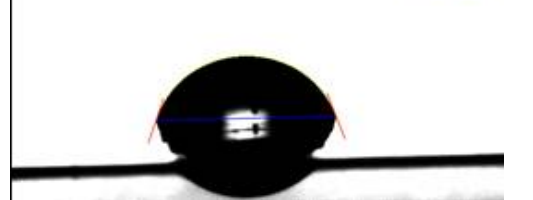
구분	가압니더	가압니더	부스니더	부스니더
	평가 1	평가 2	평가 1	평가 2
120℃	X	X	X	X
140℃	△	△	○	○~△
160℃	-	-	○	○
180℃	-	-	○	○

◎(아주양호) - ○(양호)- △(보통) - X(불량)

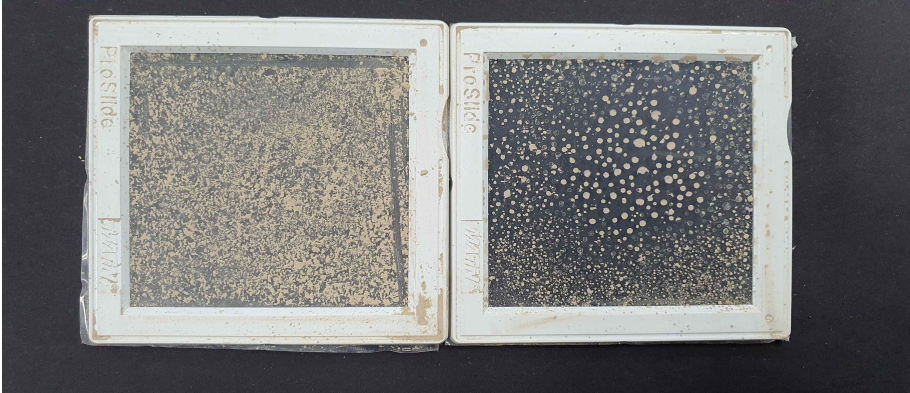

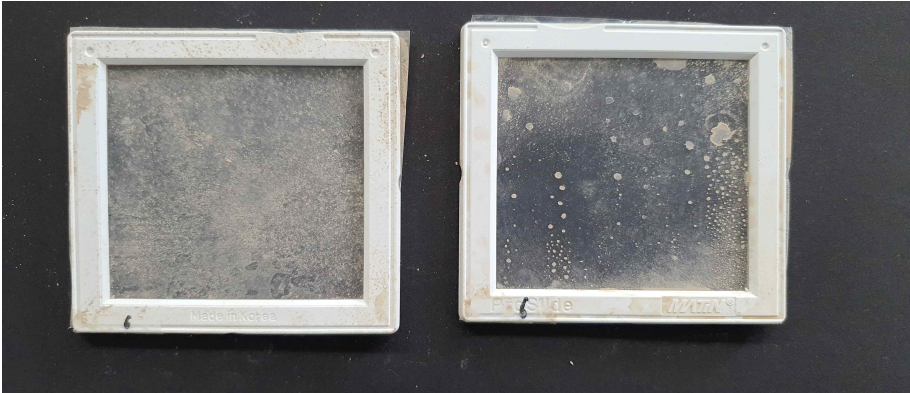

- 부스니더, 가압니더에서 가공온도120℃에서는 압출상태 불량함
- 가압니더는 헨셀믹서 온도가 스팀을 사용되어 140℃이상 올리지 못함
- 가압니더는 반죽 덩어리를 휘다로 넣는 공정에서 반죽이 끈적거려 달라붙어 털딩 되지 않음
- 부스니더는 가공온도 160℃ 이상에서 M/B Compounding 가공 상태가 양호함



4) 내오염성 평가 (그림 16)

배합비	필름 작업성	표면 물 접촉각 (°)	표면저항 ( $\Omega$ .cm)
비교1	◎		84.58 $10^{13}$
비교 2 (Dry Blending)	○		84.21 $10^{11}$
평가 1	◎		81.37 $10^{10}$
평가 2	◎		73.62 $10^{10}$
평가 3	△		70.46 $10^{10}$
평가 4	○		80.56 $10^{10}$
평가 5	△		73.25 $10^{10}$
평가 6	△		71.10 $10^{11}$

◎(아주양호) - ○(양호) - △(보통) - X(불량)

구분	<p style="text-align: center;">내오염성 정도 (내오염 평가방법 1~2 / 3~4)</p>
비교1	
비교 2 (Dry Blending)	
평가 1	
평가 2	





구분	내오염성 정도 (내오염 평가방법 1~2) / (3~4))
평가 3	
평가 4	
평가 5	
평가 6	

그림 16 필름 작업성과 오염성 평가 결과

- 흡드 실리카 함량이 증가될수록 친수성이 극대화되어 내오염성이 효과가 있는 것으로 확인
- 구형실리카 0.1% 첨가 시 흡드 실리카 응집이 발생하는 현상을 보이며, 구형 실리카 0.3% 첨가 시 흡드 실리카가 분산이 된 것으로 확인

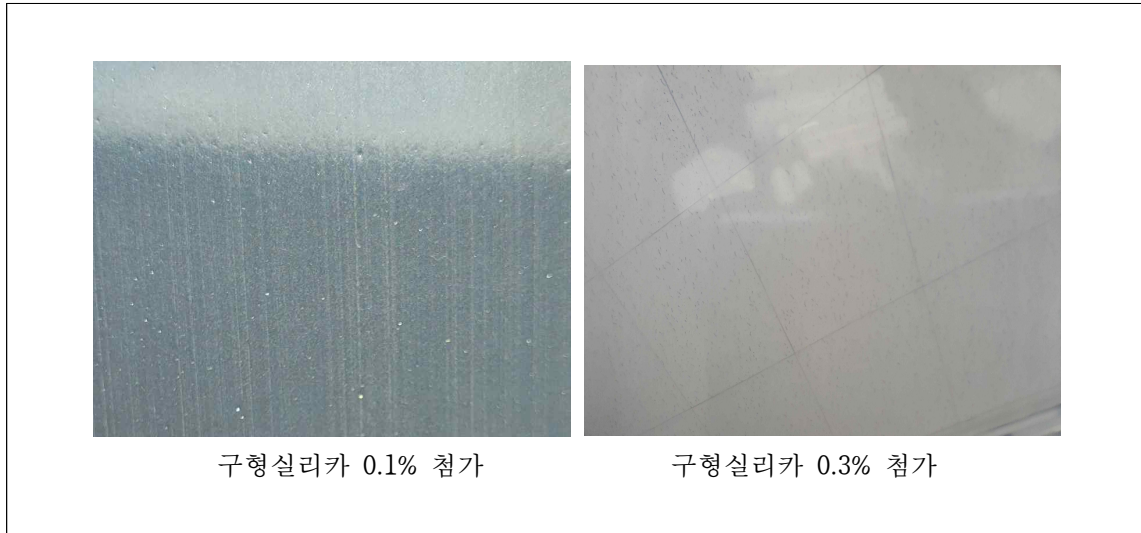


그림 17 흡드 실리카 응집현상

#### 라. 보온층과 내오염 층간 내오염성 성능 제어기술 개발

##### 가) Resin Test

Film의 기본 물성을 위하여 LLDPE를 Base Resin으로 하여 압출 성형하였으며, 내오염성의 특성을 부여하기 위해 내오염층과 보온층간 제어 기술개발을 진행하였으며, 각 Layer간 최적의 압출 공정을 개발하고자 하였다.

내오염성 M/B는 Compounding성과 합성효율이 높은 평가2를 선정하였다.

##### 1) Layer간 압출비 기술개발

###### ㉞ Machine Spec

- ① Die Size : 280mm
- ② Air ring : 280mm
- ③ Type : Blown, Turn Table(Three Layer)
- ④ Pressure : In - 5.5ton/day  
Middle -5.5ton/day  
Out - 5.5ton/day
- ⑤ Screw : In - 65mm  
Middle - 65mm  
Out - 65mm
- ⑥ Maker : PLACO. Co.,Ltd

㉔ Layer간 압출비 평가

구분	내오염층 (%)	보온층 (%)	유적층 (%)
Test 1	20	50	30
Test 2	20	40	40
Test 3	30	30	40
Test 4	30	40	30
Test 5	30	50	20

2) Temperature 설정

㉕ 내오염층 Layer

구분	Unit	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Cylinder 1	℃	84	89	90	90	91
Cylinder 2	℃	186	190	184	185	185
Cylinder 3	℃	192	195	190	190	190
Cylinder 4	℃	195	214	195	195	195
Adapter	℃	202	223	205	203	201
Joint	℃	192	2214	194	195	194
R.P.M	-	35.3	35.4	35.0	35.3	35.3
Melt Temp	℃	210	214	216	201	196
Melt Pressure	-	30.9	33.7	38.6	33.5	31.4

㉖ 보온층 Layer

구분	Unit	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Cylinder 1	℃	185	180	185	180	180
Cylinder 2	℃	196	186	190	185	185
Cylinder 3	℃	210	198	208	205	203
Adapter	℃	223	220	231	225	220
Joint	℃	210	210	216	215	215
CF	℃	213	210	229	215	215
Die 1	℃	214	215	227	217	215
Die 2	℃	217	216	223	215	215
Die 3	℃	229	225	226	220	220
R.P.M	km	53.6	53.6	53.6	53.6	53.7
Melt Temp	℃	163	160	162	164	164
Melt Pressure	-	34.8	33.8	36.8	36.6	36.2

㉔ 유적층 Layer

구 분	Unit	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
Cylinder 0	℃	89	90	90	90	90
Cylinder 1	℃	174	175	180	180	180
Cylinder 2	℃	179	180	185	185	184
Cylinder 3	℃	182	185	191	190	190
Adapter	℃	196	192	196	195	194
Joint	℃	182	187	189	189	190
R.P.M	km	35.4	35.5	36.8	35.9	36.0
Ampere	V	185	185	191	192	192
Melt Temp	℃	32.7	32.4	34.2	33.6	33.5

3) 평가결과

구 분	외 관	가 공 성	작 업 성	Blocking성
Test 1	△	○	△	○
Test 2	○	○	○	△
Test 3	△	○	○	○
Test 4	○	◎	◎	○
Test 5	○	○	○	△

◎(아주양호) - ○(양호)- △(보통) - X(불량)


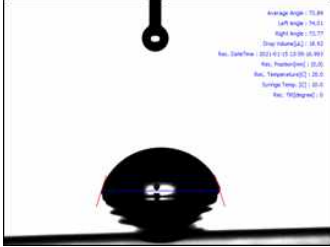

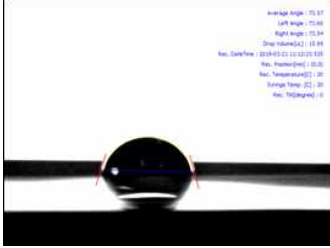



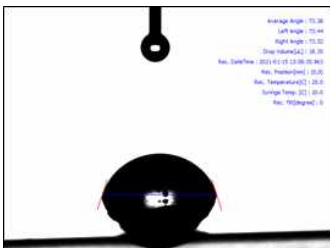

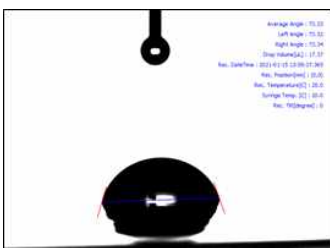
구분	내오염성 정도 (내오염 평가방법 1)~2) / 3)~4))	표면 물 접촉각 (°)
Test 1		 <p style="text-align: center;">73.89</p>
Test 2		 <p style="text-align: center;">73.57</p>
Test 3		 <p style="text-align: center;">73.44</p>
Test 4		 <p style="text-align: center;">73.38</p>
Test 5		 <p style="text-align: center;">73.33</p>

그림 18 보온층과 내오염층간의 접촉각시험

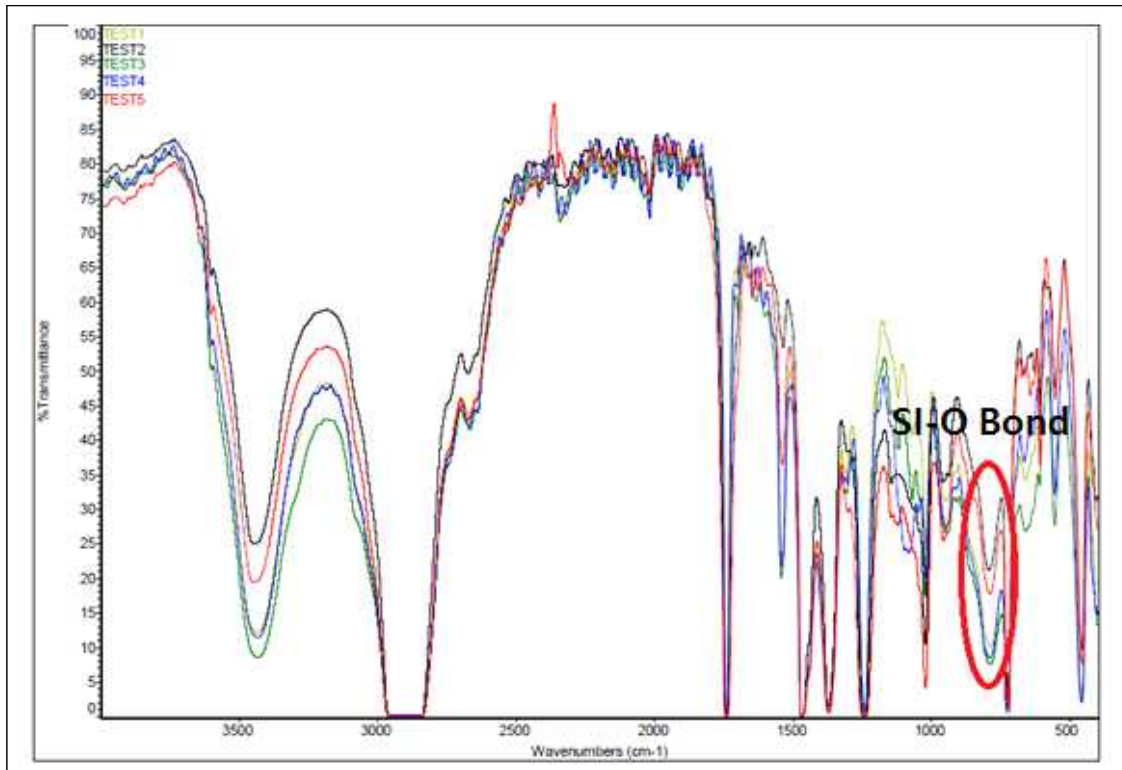


그림 19 내오염층 층간비별(실리카 함량) FT-IR

흙드 실리카는 800cm-1 부근에서 SI-O Bond 흡수를 보이며, 흙드 실리카 함량에 의해 Trans 차이를 보였다.

- Layer간 압출비 평가를 통하여 보유설비에 가장 적합한 층간 압출비 선정 완료
- 선정 된 압출비(30:40:30)로 보온층과 내오염 층간 간섭이 없는 최적의 가공조건 개발
- Blown Type의 설비를 감안한 Pressure Speed 선정 완료

### 2. 3 결론

#### 가) 내오염성에 적합한 소재 선정

- ① 전기적 특성 및 내오염성 특성을 갖는 영구대전 소재검토 및 평가
- ② 내오염성의 효과는 확보 하였으나, 하우스 필름은 아침에 기온 차에 의해 내오염층 표면에 이슬이 맺혀 표면에 존재하는 미세먼지들이 씻겨 내려가는 것을 묘사하기 위해 평가진행
- ③ 평가진행 결과 내오염층에 잔존한 미세먼지가 물방울에 씻겨 내려가지 않고 물방울이 건조 된 후 얼룩으로 발생
- ④ 내오염층에 친수성 개질이 필요한 것으로 판단

#### 나) M/B 제조공정 검토 및 안정화 기술확보

- ① 선정된 영구대전방지제 혹은 선정된 영구대전방지제+ 친수기를 갖는 무기물의



M/B의 M/B의 가공 Compounding연구, 압출성, M/B의 혼련성, 컷팅성 등의  
작업성이 향상된 내오염성 M/B Compounding 개발평가 진행

- ② 가압니더, 부스니더를 통한 Compounding 혼합공정 방식 적합성 검토 및 안정화  
기술 확보

다) 가공기술을 통한 보온층과 내오염층과의 층간 간섭 및 두께편차 제어 기술개발

- ① 내오염층, 보온층, 유적층 층간 비율을 통한 층간간섭이 없는 두께편차 제어  
기술확보
- ② 내오염층(30%), 보온층(40%), 유적층(30%) 층간 최적화된 가공조건 선정 및  
기술확보

라) 현장평가

- ① 개발품과 시제품 내 오염성을 비교하기 위해서 사용자를 선정하여 피복을 진행  
하였으며, 시제품 대비 개발품이 내 오염성에 효과가 있는 것으로 사용자  
의견을 전달 받았다.

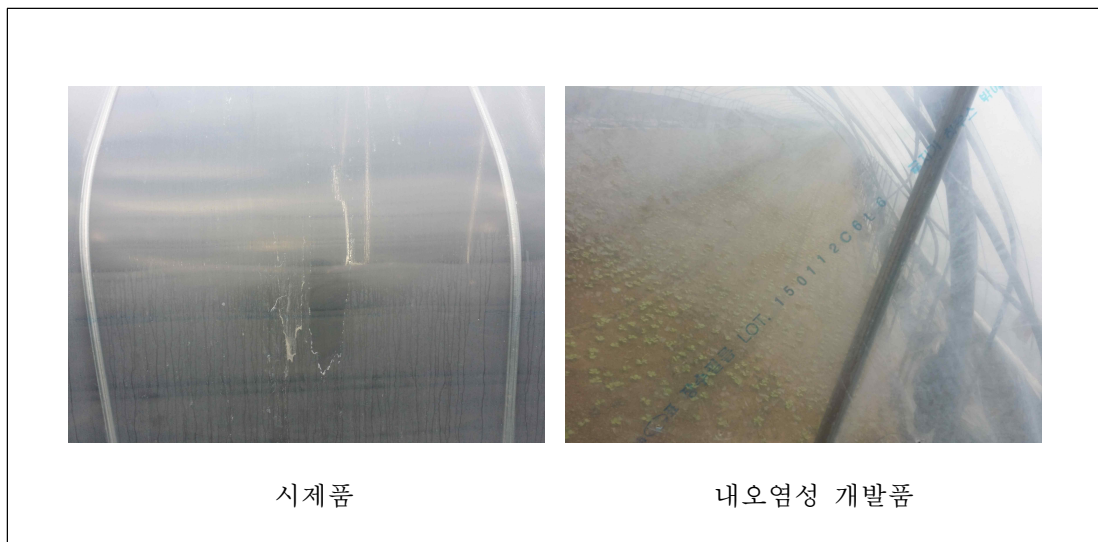


그림 20 내오염성 개발품, 시제품 필름 피복 이미지

### 제 3 절 협력 기관 (한국생산기술연구원)

#### 1. 1차년도 연구개발 내용 (한국생산기술연구원)

##### (1) 필름 표면 개질을 위한 친수성 실리카 코팅 기술 개발

- 그린하우스용 필름은 다량의 알킬 그룹에 의해 필름 표면 및 내부가 강한 소수성을 가짐. 이에 필름 표면에 높은 표면저항에 의해 미세먼지나 오염물에 부착이 쉬우며 소수성 성질에 의해 부착된 오염물이 외부의 자극(바람, 빗물 등)에 의해 탈착이 어려운 문제를 가짐.
- 소수성을 가지는 그린하우스용 필름에 친수성을 부여하기 위해서는 크게 필름의 고유 성질을 친수성으로 바꾸거나 또는 필름의 성능발현이 필요한 특정 부분만 개질하는 방법이 있음.
- 고유의 성질을 변환하기 위해서는 고분자의 사출성형과정에서 다른 친수성 고분자와 블렌딩을 해주거나 composite 물질을 첨가하여 분산된 형태로 소재 자체의 성질 개선이 가능함.
- 필름의 특정 부위만 개질하는 방법은 외적에너지(빛, 플라즈마, 오존 등)에 의해 표면에 여러 작용기 형성을 통한 개질 방법이 있으나 자극에 반응할 작용기가 부족한 알킬 주쇄의 그린하우스 필름의 경우 적절하지 않음.
- 필름의 특정 표면에 친수성을 부여하기 위해서는 코팅 기술이 공정이 단순하며 제어가 쉬워 경제적임.
- 친수성 코팅은 무기 또는 유기 소재를 용액상에 녹이거나 분산 후 substrate에 도포하여 건조하는 방법을 이용함.
- 친수성 무기 소재의 경우  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , phosphate기반 물질 등이 주로 사용되고 있으며 나노사이즈의 파티클 형태로 코팅이 주로 이루어지고 있으며 높은 표면적을 가지고 파티클이나 파우더의 표면에서 친수성을 강하게 가진다는 특징을 가짐.
- 특히  $SiO_2$  기반 nanoparticle이 주로 사용되고 있는데 silica의 우수한 투과도와 개질의 용이성, 가격경쟁력의 우수함 등의 장점을 가짐.
- 친수성 유기소재 코팅의 경우 고분자 주쇄나 측쇄가 다량의 친수성 작용기(-OH,  $-NH_2$ , -COOH 등)를 가지고 있어 물과의 친수성을 높이는 방식을 이용함.
- 하지만 가교가 되어 있지 않은 경우 물에 용해성이 좋아 물에 녹아나와 내구성이 떨어진다는 단점을 가지며, 가교 시에도 팽윤 등에 의해 제품으로서 투과도가 감소하는 문제가 있음.

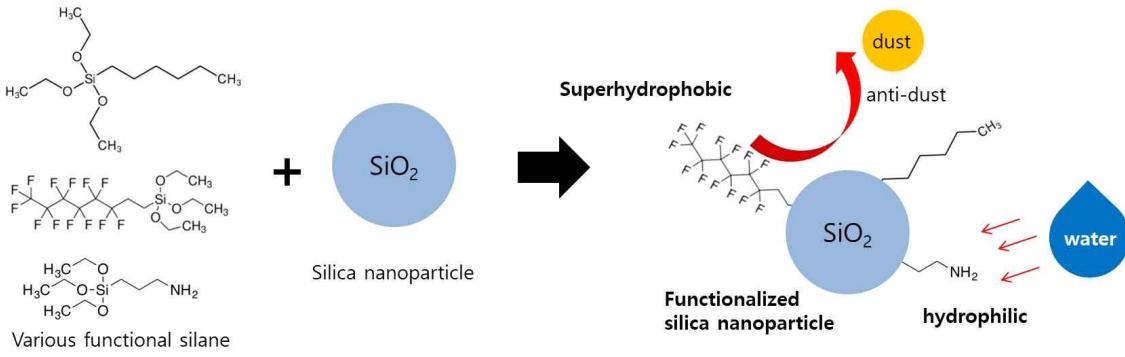


그림 21. 여러 종류의 실란 개질을 통한 실리카 나노파티클의 기능성 부여

- 보통의 순수한 실리카 나노파티클은 표면의 -OH기를 다량 함유하고 있음. 이는 silane기와 반응성이 높아 실리카 나노파티클 개질을 쉽게 할 수 있음. 이를 이용하여 기능성 실리카 나노파티클 제조 및 다양한 분야에 응용이 가능함.
- 친수성 실리카 나노파티클은 표면에 -OH, -NH<sub>2</sub>, PEG(poly ethylene glycol)을 가지게 하여 물과의 친수성을 높여줌.
- 하지만 알킬기 기반의 그린하우스 필름과의 화학결합 가능한 부위가 적어 코팅 후 쉽게 탈착 되거나 물과 접촉 시 코팅의 기능을 잃는 문제가 있음.
- 이에 실리카와 substrate 간의 부착 및 화학결합이 용이하며 내구성을 향상시켜줄 접착제를 필요로 함.

(가) 친수성 실리카 나노파티클 / 애멀전 코팅액 제조 및 합성

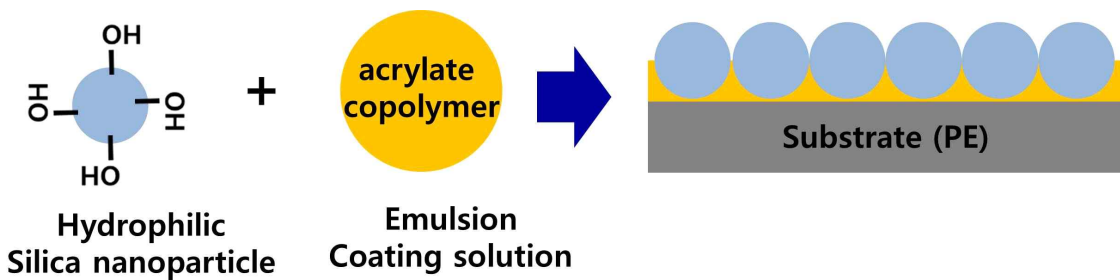


그림 22. 친수성 실리카 나노파티클/ 애멀전 코팅액을 이용한 친수성 코팅 모식도

- 친수성이 우수한 실리카 나노파티클과 애멀전 고분자 접착제를 이용하여 쉽게 친수성 부여가 가능하며 경제성이 우수한 코팅액을 제조하였음.
- 실리카 나노파티클과 애멀전 코팅액의 안정적인 분산성 및 코팅의 품질 향상을 위해 여러 계면활성제 및 첨가제를 같이 첨가하였음.

- 실리카 나노파티클은 표면에 다량의 -OH기를 가지는 Evonik사의 Aerosil-200 제품을 구매하여 사용하였음. 구매한 나노파티클은 염화규소 화합물을 고온의 불꽃에서 수소 및 산소와 반응하며 생성한 흠드(Fumed) 실리카 나노파티클을 사용하였으며 평균 사이즈는 12 nm 정도로 고운 파우더 형태인 제품을 별다른 개질 없이 사용하였음.
- 순수한 실리카 나노파티클은 소수성인 그린하우스 필름과 화학적 결합이 어려워 외부의 자극(힘, 수분등)에 의해 쉽게 탈착 됨. 내구성 향상을 위해서 고분자 접착제를 사용할 필요가 있음.
- 순수한 고분자 용액의 경우 실리카의 분산성이 떨어지며 제조 및 공정 상 산업적 응용에 한계가 있음.
- 반면 애멀전 고분자 중합체는 생산 및 응용에 유리하며 계면활성제에 의해 안정적 분산성을 가지며 실리카 나노파티클과 잘 섞일 수 있음.
- 접착제로 사용된 고분자는 애멀전 중합을 이용하여 제조 되었으며 접착의 용이성 및 코팅성 향상을 위해 아크릴 모노머를 이용하여 자유라디칼 공중합으로 유리전이온도 조절을 하였음.
- 고분자 중합에 사용된 모노머는 Butyl methacrylate와 butyl acrylate를 사용하였으며 계면활성제로는 sodium lauryl sulfate를 사용하였으며, 개시제로 potassium persulfate를 이용하였음. 반응은 75도에서 4시간정도 반응하여 8 wt%의 애멀전 코팅액을 얻었음.
- 애멀전 코팅액의 고분자 sphere의 평균 사이즈가 96 nm이며 유리전이온도는 6도 정도였음. 한달이 넘도록 우수한 분산성을 보이며 실리카 용액과 분산 시에도 안정적인 분산상을 유지함.
- 실리카 나노파티클을 물과 에탄올 5:5 용액에 1 wt% 정도 첨가하며 분산제를 0.05wt%정도 첨가하여 실리카 분산액을 얻고 애멀전 용액을 1 wt% 정도 추가하고 초음파 처리기로 처리하여 실리카 나노파티클/ 애멀전 코팅액을 얻음.
- 코팅액은 코로나 처리된 그린하우스 필름 위에 바코터를 이용하여 코팅하였으며 용매가 다 날아가는 1분정도 시간을 건조하여 친수성 코팅이 된 필름을 얻었음.

(나) 친수성 코팅에 의한 그린하우스 필름의 성질 및 특성 분석

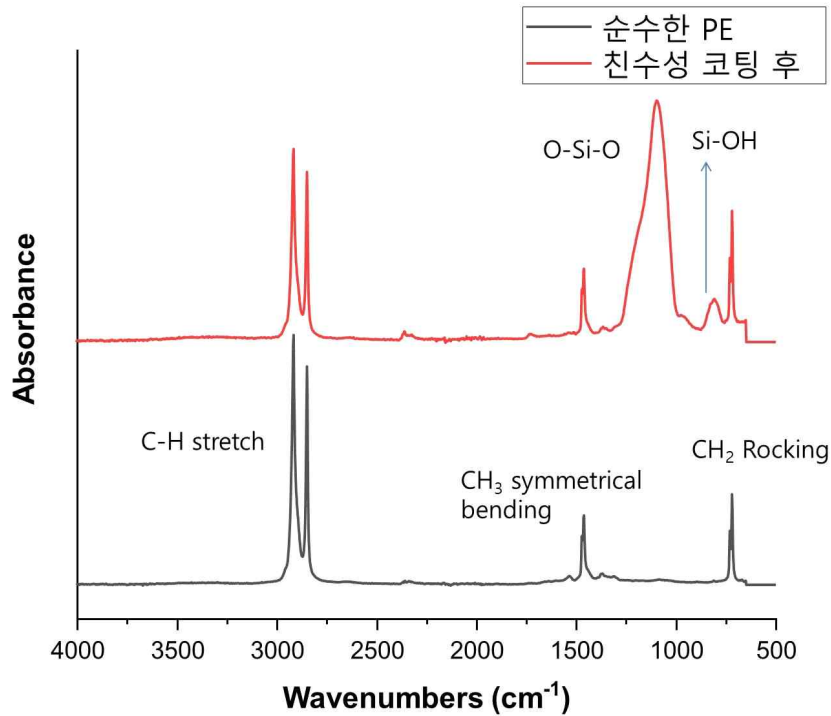


그림 23. FT-IR로 분석한 PE 필름의 코팅 전 후 peak

- 친수성 코팅이 된 그린하우스 필름과 순수한 그린하우스 필름의 표면을 FT-IR의 ATR 모드로 분석 함.
- 실험에 사용된 그린하우스 필름은 순수한 polyethylene (PE)으로 다른 주용 작용기가 관찰되지 않았음.
- 친수성 코팅이 된 필름의 경우 Silica 코팅에 의해 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-Si-O bending에 의한 피크와 800  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 Si-OH bending에 의한 IR 피크가 관찰되었음.
- 3500 $\text{cm}^{-1}$  에서 약하게 -OH의 피크가 관찰이 되지만 그래프 상으로는 두드러지지 않는 않음.
- FT-IR을 ATR모드로 측정 시 1~2  $\mu\text{m}$ 를 투과하여 측정하게 되는데 실리카 코팅층의 두께가 1  $\mu\text{m}$ 보다 얇아서 코팅층 뒤에 PE 필름까지 측정이 됨.
- 이로 인해 실리카 나노파티클 표면에 있는 -OH기는 두드러지게 보이지 않으며 SiO<sub>2</sub>와 PE 필름이 주로 측정이 된 것으로 추측 됨.

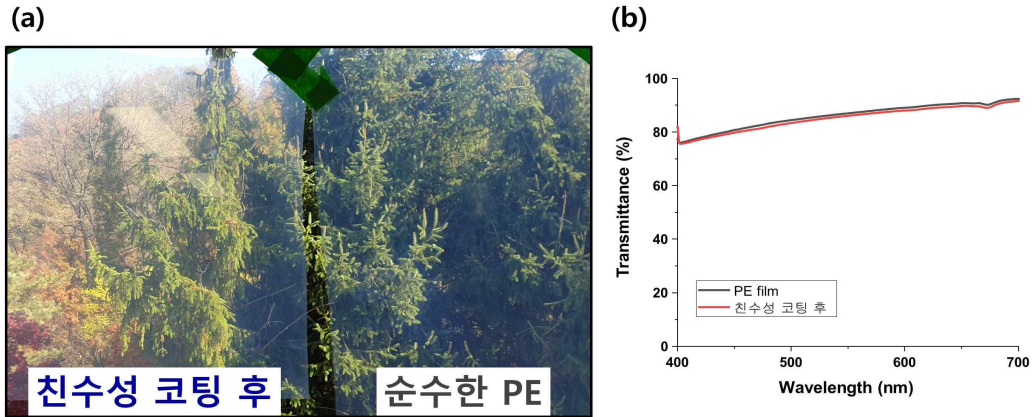


그림 24. 코팅 전후 PE 필름의 (a) 투과 비교 사진 및 (b) UV-vis spectroscopy로 측정된 투과도 그래프

- 친수성 코팅 시 코팅 된 면에 dewetting이나 침전이 되는 현상이 없이 균일한 코팅층을 얻었으며 코팅액을 건조 후 고형분이 응집되어 불균일한 오염 또한 발견되지 않았음.
- 코팅 시 실리카의 사이즈가 가시광선 보다 작은 12nm로 육안상 큰 변화를 보이지 않았음. 따라서 코팅액이 건조과정에서 균일하게 부착이 되며 코팅액으로서 문제가 없는걸 확인함.
- 친수성 코팅 전후 필름의 정량적 투과도를 측정하기 위해 UV-vis spectroscopy를 측정하였음.
- UV-vis spectroscopy의 reference는 공기중 순수한 상태를 측정하였으며 각각의 필름에 대한 투과도를 측정함.
- 그린하우스용 PE 필름의 투과도는 가시광역영역에서 80~90%의 투과도를 나타냄을 확인하였으며 필름의 사출과정에서 결정형성에 의해 투과도의 저하가 생기는 걸로 유추 됨.
- 실리카 코팅 후 필름의 투과도 또한 별다른 변화 없이 유사한 투과도를 나타냄을 확인 하였으며 산란도가 순수한 PE는 26%에서 코팅 후 27%로 별다른 변화가 없음을 확인 함.

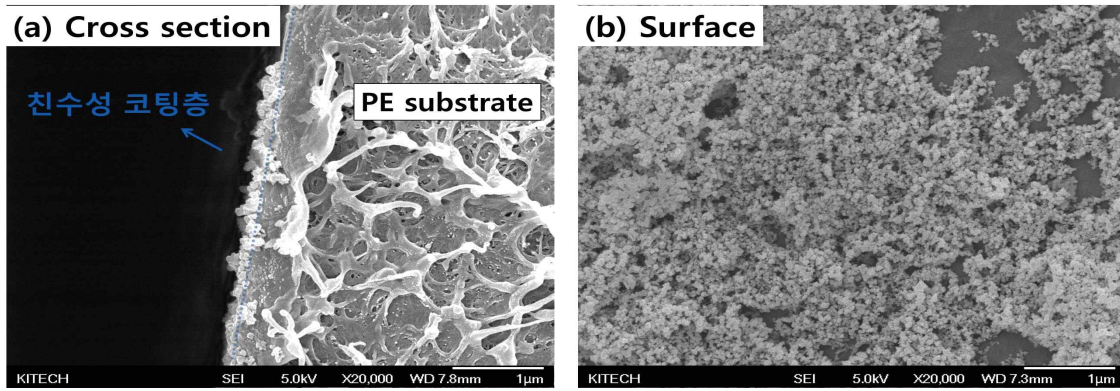


그림 25. FE-SEM으로 측정된 친수성 코팅 모습 (a)단면, (b) 표면

- FE-SEM을 이용하여 코팅된 PE 필름의 형상을 관찰하였음. 코팅된 시료의 단면과 표면을 관찰하였으며 단면을 관찰하기 위해 액체질소를 이용하여 Freeze-fracture 방법으로 단면 시료를 확보 함.
- 코팅층의 단면에 실리카 나노파티클 코팅이 균일하게 붙어있는 것을 확인 하였으며 코팅의 두께가 파티클 3~5 개 정도의 층으로 되어 있음을 확인 함.
- 이를 통해 코팅액의 두께가 36~70 nm정도로 되어 있으며 PE와의 접착성을 가짐을 알 수 있음.
- 또한 코팅된 실리카의 형상이 크게 응집되지 않고 균일하게 퍼져 있음을 통해 코팅액 내의 실리카 분산이 잘되어 있으며 애멀전을 첨가 후에도 안정적으로 코팅액을 형성 했음을 유추 가능함.

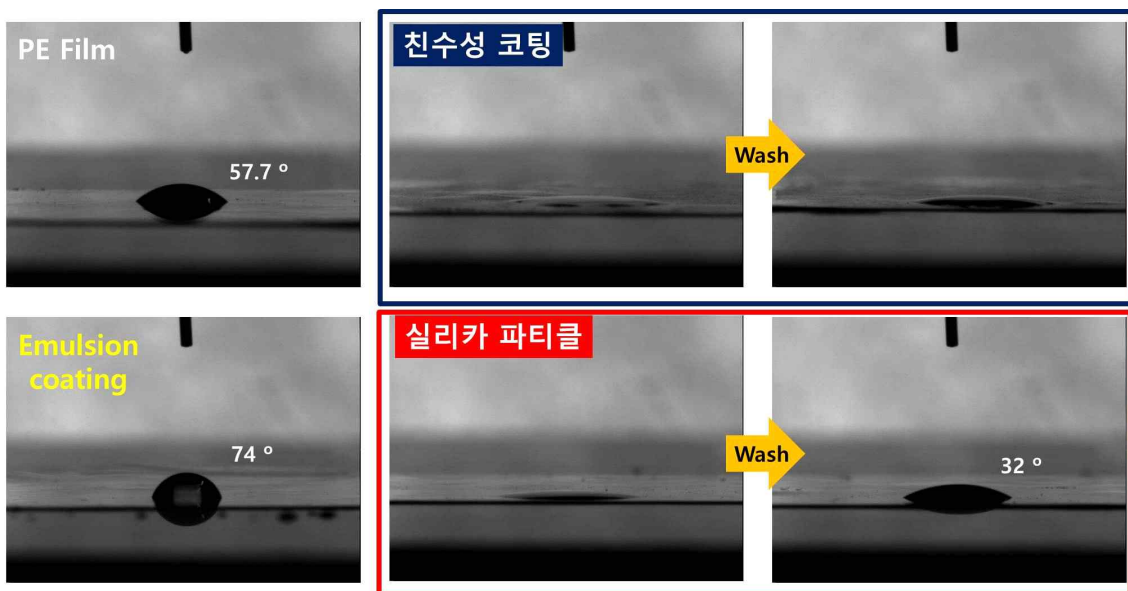


그림 26. 접촉각 측정기를 이용한 static water droplet의 형상 및 contact angle

- 물에 대한 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기를 사용하였음. 균일한 크기의 물방울을 시료의 표면에 놓아준 직후의 접촉각을 측정하였음.
- 실험에 사용한 그린하우스용 PE필름의 경우 접촉각이 60도 가까이로 확인 됨. 종래의 순수한 PE의 경우 접촉각이 90도 가까이 되지만 실험에 사용한 그린하우스용 PE의 경우 코팅을 용이하게 하기 위하여 코로나 처리가 되어 있어 접촉각이 60도 이하임.
- 친수성 코팅액에 사용된 애멀전으로만 코팅을 한 경우 표면에 다량의 alkyl 그룹이 존재하게 되며 이로 인해 접촉각이 74도 정도로 코로나 처리된 PE보다 높게 관측 됨.
- 애멀전 코팅은 소수성을 띠어 물과 접촉 시 녹아나오지 않으며 실리카의 부착을 도와 줄 수 있음을 확인 함.
- 실리카/애멀전 코팅액으로 친수성 코팅을 한 PE 필름의 경우 처음 접촉각 측정 시 초친수성인 5도 이하의 접촉각을 나타내었음.
- 또한 흐르는 물에 5분 가량 씻어준 후에도 그 기능을 유지하며 초친수성을 나타냄을 확인 함.
- 기존의 친수성 코팅에서 애멀전 중합액을 제외 한 순수한 실리카 용액만 코팅 시에도 초친수성을 나타내며 실리카에 의해 초친수성이 발현됨을 확인함.
- 반면 흐르는 물에 씻어줄 시 실리카 파티클이 쉽게 씻겨 나가며 접촉각이 32도 정도로 증가 되는 걸 확인 함.
- 이에 애멀전 중합액은 실리카의 부착을 유지하는데 중요한 역할을 하며 코팅 후에는 성능 발현에 영향을 주지 않는 것을 확인함.



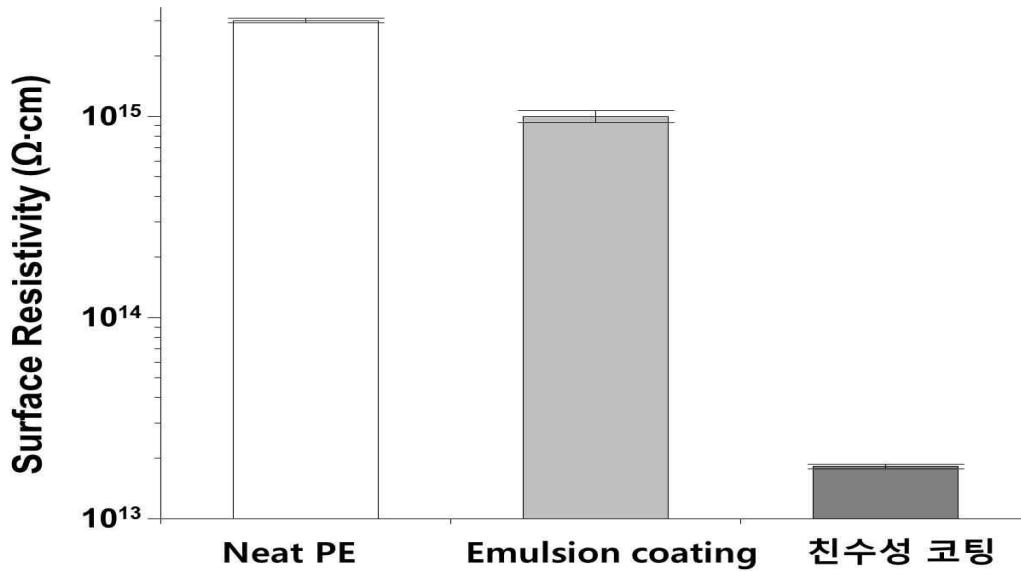


그림 27. 코팅 전후의 표면저항값

- 표면저항측정기를 이용하여 코팅전후의 필름들의 표면저항값을 측정함. 그린하우스에 이용되는 필름소재와 같은 경우 기존에 높은 표면저항을 가지고 부도체로 존재 함.
- 따라서 대기중에 오염물이나 미세먼지와 접촉 시 정전기적 인력에 의해 부착이 쉬운 형태를 가짐.
- 대전성이 없는 알킬 기반의 고분자 물질의 경우 일반적인 저항 측정 장비로는 저항 측정이 어려움. 부도체에 강제로 전기적 흐름을 주기 위해서 고전압 저항측정 장비를 필요로 함.
- 기존의 PE 소재와 같은 경우  $\sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 높은 표면저항을 가짐. 그린하우스용 필름과 같은 경우도 비슷한 표면저항을 나타내며 코로나 처리로 인해 표면에 존재하는 미량의 -OH나 -COOH기등에 의해 표면저항값이 약간 낮아진 걸로 보임.
- PE 필름 위에 친수성 코팅이 없이 애멀전 코팅을 한 경우 앞서 보여준 결과와 같이 소수성을 가짐. 표면저항값 또한 약간 감소하는 경향을 보였음.
- 이는 애멀전 코팅 내에 에스터 작용기들이 영향을 준걸로 보임.
- 친수성 코팅을 한 경우 표면저항값이 순수한 PE 필름에 비해 100배 이상 감소하였음. 실리카 파티클이 층을 형성하여 약간의 대전성 증가 효과를 보이는 걸로 추측됨.
- 표면저항을 더 낮추기 위해서는 코팅액에 계면활성제나 친수성 고분자를 소량 추가하는 방법이 효과가 있을 걸로 사료 됨.

(2). 표면 친수화 및 대전방지 PE / silica blending 소재 개발

- 미세먼지 부착 방지를 위한 그린하우스용 필름을 위해 그린하우스용 필름의 표층이나 고유의 필름 소재자체에 기능성을 부여하는 소재 기술에 대해 연구를 하였음.
- 미세먼지 부착을 방지하기 위해서는 필름이 대전방지 효과를 가져 먼지의 부착성을 감소시켜야 하며 물과의 접촉각을 높여 부착되어 있는 먼지가 물에 잘 쓸려 내려 갈수 있는 기술이 필요함.
- 대부분의 고분자물질은 부도체로서 공기중의 수분 흡수력이 거의 없고 절연저항이 매우 높아 표면에서 발생하는 정전기를 흘려보내지 못하고 축적하는 성질을 가짐.
- 따라서 공기중 미세먼지나 오염물이 정전기적 인력에 의해 부착되기 쉬우며 제거에 어려움을 가지게 함.
- 이는 야외에서 농작물을 지켜주는 그린하우스 표면에서도 쉽게 일어나며 여러 장애요소가 됨.

표 7. 표면 고유 저항에 따른 대전 특성

표면고유저항	대전현상	목적
$10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상	대전하 축적됨	절연
$10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$	대전함	전해 방지
$10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$	대전 후 감소	먼지 방지
$10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$	대전하지 않음	대전 방지
$10^7 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	대전하지 않음	전도성 부가

- 정전기 장애를 방지하기 위해서는 고분자의 전기 특성을 제어할 필요가 있음. 특히 표면고유 저항을 낮춰주어 정전기의 축적을 방지 할 필요가 있음.
- 보통 대전을 방지하기 위해서는 표면저항을  $10^{12} \Omega$  이하로 유지 할 필요가 있으며 종래의 그린하우스용 PE 필름과 같은 경우  $10^{17} \Omega$  이상의 표면저항을 가져 이를 낮추는 기술이 필요함.
- 플라스틱 소재에 대전방지 효과를 부여하기 위해서는 주로 도전성 물질 처리 또는 대전방지제 첨가가 쓰이고 있음.
- 도전성 물질 처리의 경우 앞서 친수성 코팅 연구와 같이 대전을 방해하게 전류가 흐를 수 있는 물질을 표면에 도포 및 코팅하는 방법을 주로 쓰고 있음.

- 대전방지제 첨가는 소재 자체에 대전 방지제를 직접 첨가하는 방식을 이용함.
- 도전성 물질 코팅의 경우 가공 시 바로 효과가 발현되며 플라스틱 소재 표면에 처리하므로 소재의 특성을 크게 신경을 안 써도 된다는 장점이 있으나 제품의 생산과정 중 코팅처리 과정이 추가로 필요하며 외부의 자극에 의해 점점 성능이 저하되는 내구성 문제가 있음.
- 대전방지제 내부 첨가의 경우 코팅과 반대로 첨가 시 고유 소재의 열적 유동 및 계면의 영향을 고려해야 되며 첨가 후 일정 시간이 지난 후 효과가 발현된다는 단점이 있음.
- 하지만 사출성형 과정에서 바로 첨가가 가능하여 작업적 유리함이 있으며 대전방지 효과가 반영구적이라는 장점을 가지고 있음.
- 따라서 장기적으로 외부에서 사용되는 그린하우스용 소재의 경우 대전방지제 첨가가 가장 큰 효과가 기대되며 현재 국내 생산 공정 상 유리함.
- 대전방지제로는 전류가 흐르거나 수분과 친할 수 있는 다양한 소재가 사용 가능함. 예로 전도성 무기물(전도성 carbon, metal powder), 전도성 고분자 와 같이 전류가 흐르는 물질을 첨가하거나 또는 친수성 부분과 소수성 부분이 구분되게 한 분자로 존재하는 계면활성제와 같은 물질을 첨가하여 수분의 흡착을 유도하여 대전을 방지하는 방법이 있음.
- 전도성 물질을 첨가하는 경우 전기적 전도성을 부여하여 정전을 방지하는 방법으로 전기가 통하는 모든 물질이 가능함.
- 하지만 고분자 수지에 골고루 분산이 가능하여야 하며 첨가 후에도 서로 간에 접촉이 되어 있어야 효과가 극대화 된다는 어려움이 있음.
- 또한 첨가량에 따라 제품의 색이나 물성에 큰 변화가 생길 수 있으며 가격대가 높은 물질들이 주를 이룬다는 단점을 가지고 있음.
- 계면활성제의 경우 친수성과 소수성 부위가 서로 대조되는 구조를 가지고 있어 여러 오염물 제거나 화학반응에서 다양하게 쓰이고 있음.
- 수분이나 용액상에서는 서로 다른 액체들의 계면에 존재하며 micelle과 같은 구조를 유지하는데 도움을 주지만 고분자 사출성형과정에서 계면활성제를 첨가 시 보통 소수성인 고분자 내에서 소수성 부위에 의해 골고루 분산이 되는데 도움이 되며 사출 후 고분자의 표면 밖으로 친수성 부위가 이동하려는 경향을 가짐.
- 우리가 주로 사용하는 계면활성제의 경우 대전방지효과를 기대할 수는 있으나 사출성형 시 150도가 넘어가는 고온을 거치며 성질이 변하거나 물질이 파괴되는 현상이 나타날 수 있음.

- 이에 PE와 같은 열가소성 소재는 서로 다른 성질의 모노머를 양쪽에 가지는 블록(block) 공중합체 고분자를 많이 이용함.
- 블록 공중합체는 소수성을 가지는 PE, PP, styrene등과 친수성을 가지는 PEG, PEO, PVA등을 블록 공중합하여 계면활성제와 유사한 구조의 고분자를 합성하여 사용하며 “고분자 공중합체 대전방지제” 라고 칭함.

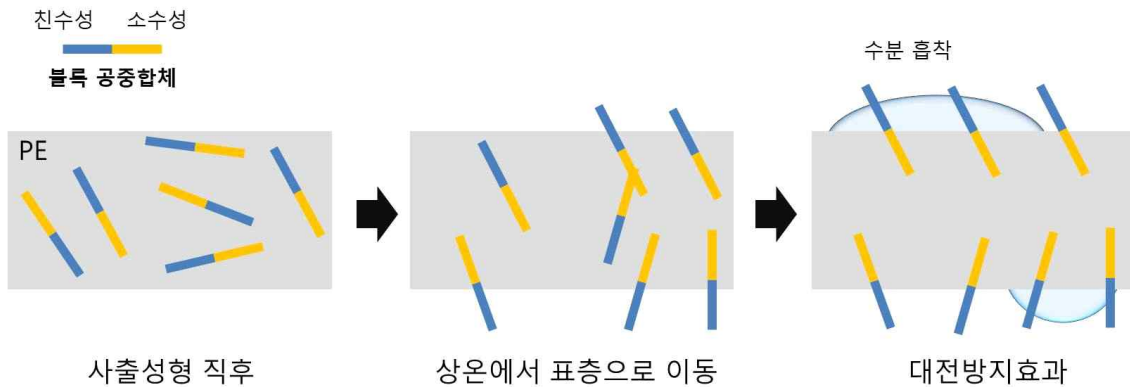


그림 28. 고분자 블록 공중합체 대전방지제의 열가소성 수지 내에서의 성능 발현 메커니즘

- 고분자 공중합체 대전방지제는 사출성형과정에서 쉽게 블렌딩이 가능하여 공정이 쉽으며 반영구적이라는 장점이 있으나 계면활성제와 같이 시간이 지남에 따라 성능이 발현되며 현재 국외에서 주로 수입을 하고 있으며 특히 일본에서 국내시장에 많은 점유율을 가지고 있어 국산화 시급함.
- 고분자 공중합체 대전방지제는 주고분자의 사출성형 과정에서 소수성 부위에 의해 쉽게 분산 및 혼합이 되며 30 wt%이상의 고함량도 첨가가 가능함.
- 골고루 섞인 공중합체는 상온에서 수분에 의해 표면으로 이동하려는 성질을 가짐.
- 보통의 PE나 PP같은 열가소성 소재의 경우 유리전이온도가 영하로 상온에서도 비결정성 영역이 유동적이며 이로 인해 내부의 공중합체가 표층으로 이동이 쉬움.
- 따라서 시간이 지남에 따라 표층으로 이동된 친수성 부위에 의해 대전방지 효과가 발현되며 물에 대한 우수한 내구성을 가지며 표층의 공중합체의 손실이 발생하더라도 내부의 대전방지제가 지속적으로 외부로 이동이 가능하여 반영구적 대전방지효과를 가질 수 있음.

(가) 대전방지제 및 실리카 첨가를 통한 미세먼지 방지 낮은 표면저항 및 접착각 그린하우스 소재 제작

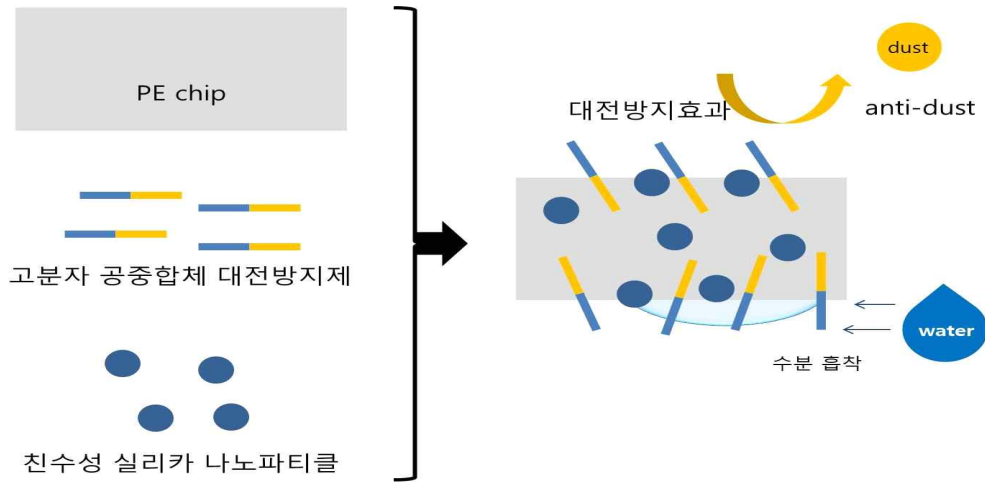


그림 29. 대전방지 및 낮은 접착각 그린하우스용 필름 소재 개발 모식도

- 미세먼지 부착 방지를 위해 고분자 블록공중합체 대전방지제로 정전기력을 낮추며 실리카 나노파티클을 통해 표면에 수분과의 접착각을 낮춰 먼지가 잘 씻기는 장기기능발현 소재를 개발함.
- 고분자 블록공중합체 대전방지제는 Sanyo chemical(일본)의 Pelectron PVL 제품을 사용하였으며 약간 노란색의 pellet 형태였음. 제품은 PP-b-PEO의 형태로 PE의 사출성형 시 1~30 wt%의 범위로 첨가가 가능함.
- 실리카 나노파티클은 표면에 다량의 -OH기를 가지는 Evonik사의 Aerosil-200 제품을 구매하여 사용하였음. 구매한 나노파티클은 염화규소 화합물을 고온의 불꽃에서 수소 및 산소와 반응하며 생성한 흡드(Fumed) 실리카 나노파티클을 사용하였으며 평균 사이즈는 12 nm 정도로 고온 파우더 형태인 제품을 별다른 개질 없이 사용하였음.
- PE는 롯데케미칼의 chip 형태의 샘플을 받아 사용했으며 평균분자량 100,000이고 사출가공온도는 160도로 사출성형기를 사용하여 다른 물질과 혼합 및 사출하여 실험하였음.
- 고분자 블록공중합체 대전방지제는 5,10,15,20 wt%로 첨가하여 블렌딩하였으며, 실리카 나노파티클은 3~5 wt%로 첨가하여 대전방지효과와 접착각을 확인하였음.

(나) 대전방지제 및 친수성 실리카 첨가에 따른 그린하우스 소재 특성분석

- 대전방지제가 약간의 노란색을 띄고 있음. 따라서 대전방지제를 넣어줌에 따라 육안적으로 약간의 변색이 보임. 대전방지제는 5,10,15,20 wt%로 첨가하였으며 첨가시에는 dual screw extruder를 사용하였음.

- 대전방지제가 증가함에 따라 연성이 더 증가하는 것을 확인하였으며 이는 대전방지제가 용점이 130도 부근으로 매트릭스인 PE의 160도에 비하여 낮아서 나타나는 현상임.
- PE와 대전방지제 블렌딩 시 변색 문제와 물성의 변화를 조절 할 수 있는 대전방지제에 대한 추후 연구가 필요함.

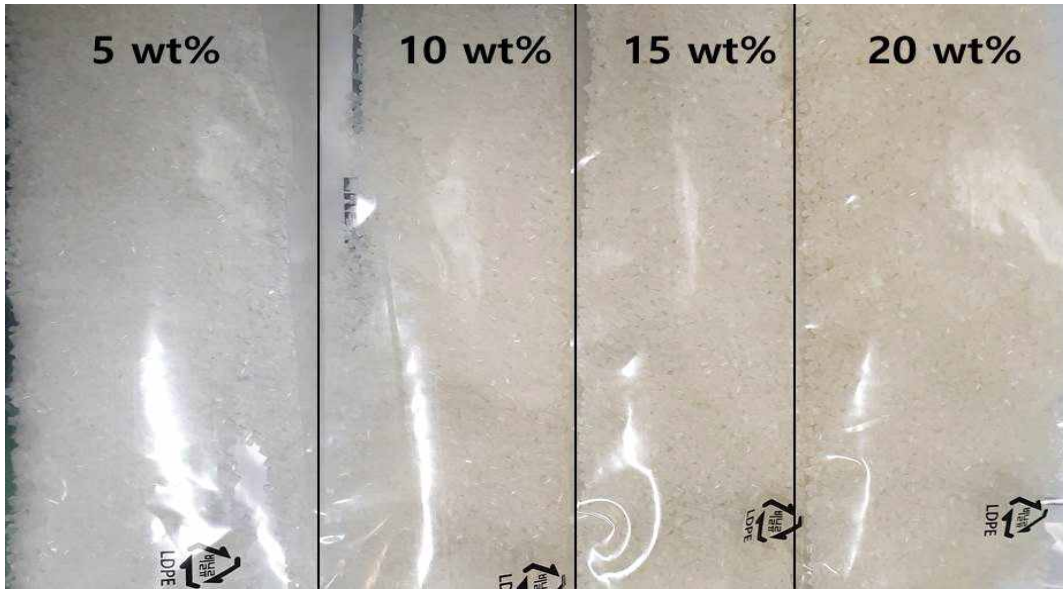


그림 30. 고분자 블록공중합체 대전방지제 함량에 따른 PE pellet의 색 변화

- 대전방지제의 함량에 따른 접촉각의 변화와 실리카 함량에 따른 접촉각의 변화 그리고 실리카와 대전방지제를 합쳤을 때의 접촉각 및 표면저항값을 측정하였음.
- 접촉각 및 표면저항 측정을 위한 시료는 사출성형기에서 혼합된 pellet을 hot press에 눌러 균일한 두께의 film을 얻어 사용함. 시료의 두께는 0.1 mm정도로 180도에서 10분내에 제작하여 사용하였으며 시료 제작 후 공기중에서 하루정도 방치 후 실험에 사용함.
- 물에 대한 접촉각을 측정하기 위하여 접촉각 측정기를 사용하였음. 균일한 크기의 물방울을 시료의 표면에 놓아준 직후의 접촉각을 측정하였음.
- 대전방지제의 친수성 부분인 PEO(polyethylene oxide)는 ether형태로 고분자 내에서 외부로 이동하려는 성질을 가짐. 선행연구 결과에 따르면 시간이 지날수록 이동하는 대전방지제가 증가하며 대전방지효과가 증가함.

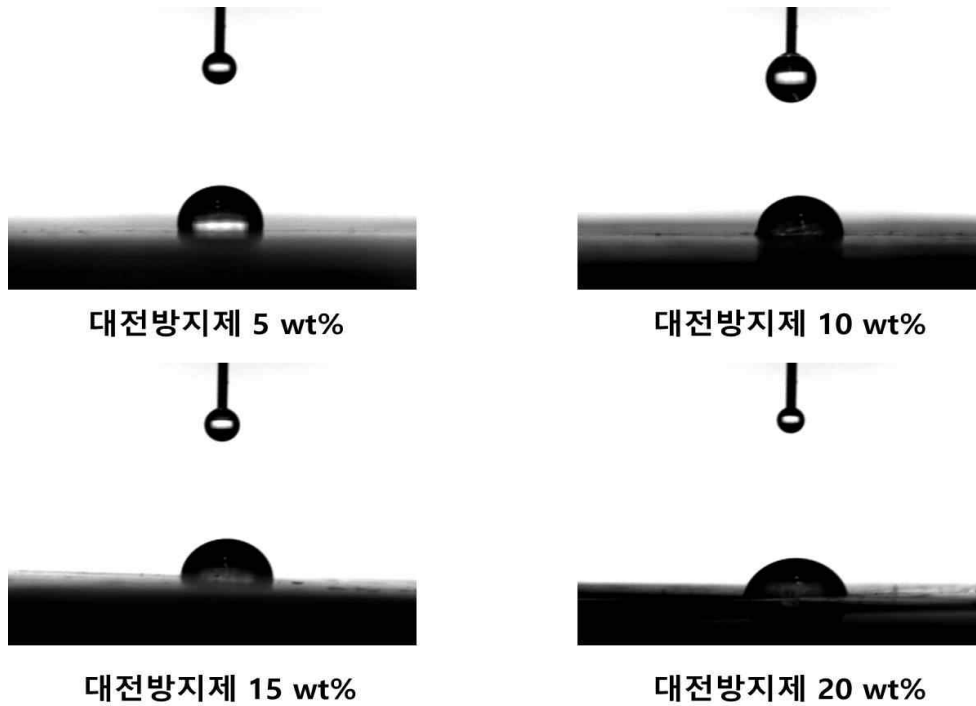


그림 31. PE에 대전방지제 첨가 함량에 따른 static water droplet 사진

- 대전방지제를 PE에 첨가함에 따라서 접촉각의 변화가 생김을 관찰함. 물과 접촉 시 일반적인 PE에 비하여 친화도를 나타냄을 확인함.
- 물방울을 내려놓은 후 시간이 지남에 따라 접촉면이 넓어지며 접촉각이 낮아지는 것을 관찰함.
- 대전방지제의 함량이 증가함에 따라서 접촉각이 낮아지게 되는데 이는 대전방지제의 양이 증가할수록 표면에 분포하는 대전방지제의 양이 많아지고 대전방지제는 ether 작용기를 가지고 있어 물과의 친화도가 형성이 가능함을 확인함.

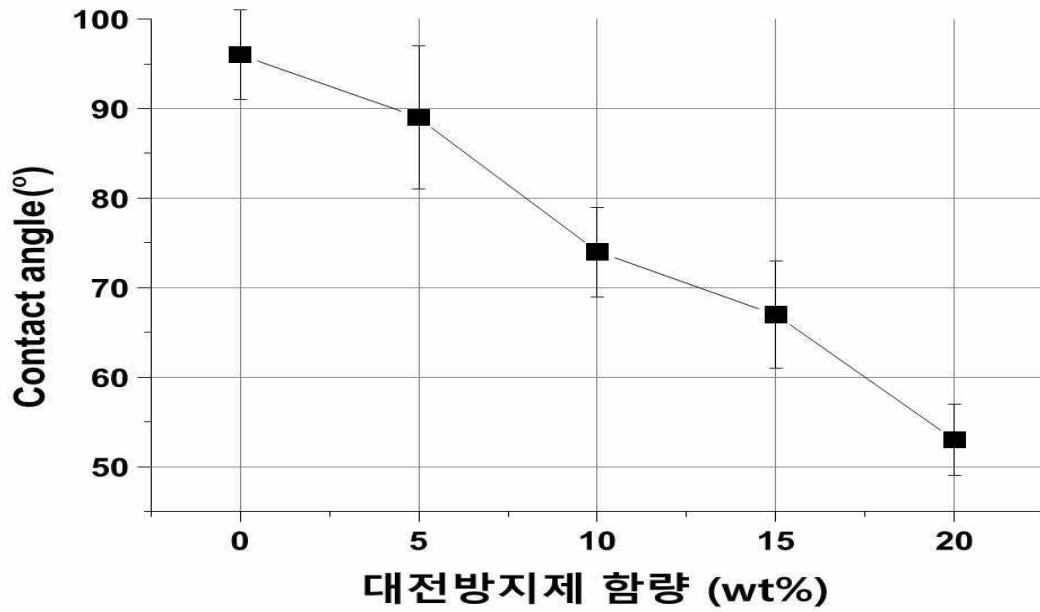


그림 32. 대전방지제 함량에 따른 contact angle(접촉각) 그래프

- 대전방지제 함량이 증가함에 따라 정량적으로 접촉각이 낮아지는 것을 확인함. 순수한 PE와 같은 경우 90도가 넘는 높은 소수성을 가지며 이는 종래의 연구결과와 동일 함.
- 대전방지제를 첨가함에 따라 선형적으로 접촉각이 감소하며 20wt%를 첨가 시 평균 53도 정도의 접촉각을 가지며 물과 친화도가 향상된 것을 확인 함.
- 접촉각은 접촉각 측정기를 사용하였으며 평균 10번의 접촉각을 측정하여 평균 및 오차를 나타낸 것임.

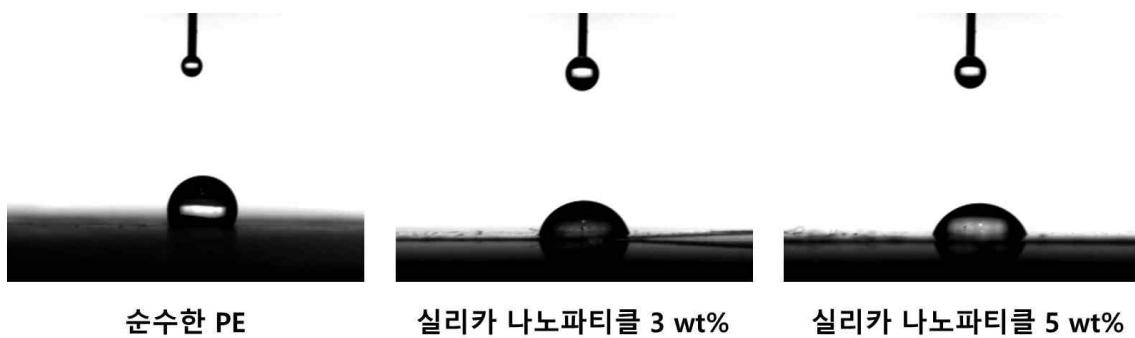


그림 33. 실리카 나노파티클 첨가에 따른 static water droplet 사진

- 실리카 나노파티클을 PE와 혼합 시 1~5 wt%로 첨가하였음. 5wt%가 넘어갈 시 사출기 상에서 혼합이 어려움.
- 사출된 필라멘트를 pellet 형태로 변환 후 hot press를 이용하여 film을 얻어 실험에 사용함.



- 실리카 나노파티클이 첨가됨에 따라 필름이 약간 탁해지는 것을 확인하였으며 물성이 brittle해지는 현상을 관찰함.

- 실리카 나노파티클 함량이 증가함에 따라 접촉각이 낮아지는 것을 확인하였으며 시간이 지나도 대전방지제와 달리 물이 넓게 퍼지는 현상이 적은 것을 관찰함.

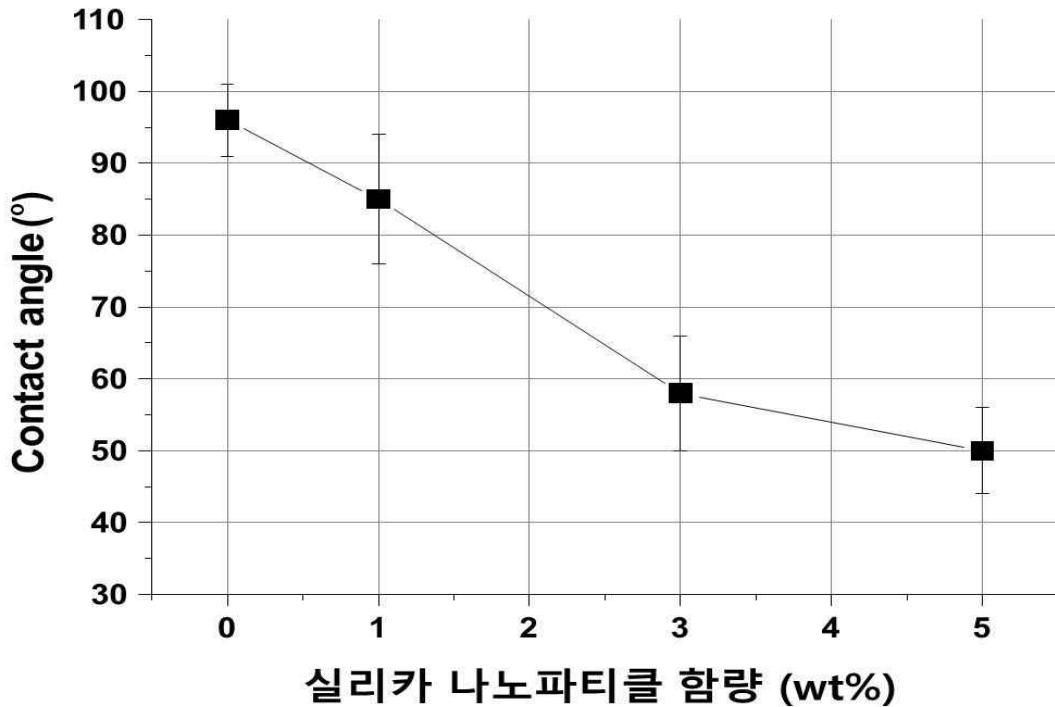


그림 34. 실리카 나노파티클 함량에 따른 contact angle(접촉각) 그래프

- 실리카 나노파티클을 첨가 함에 따라서 선형적으로 접촉각이 감소하는 것을 확인함. 이를 통해 실리카 나노파티클의 첨가량이 증가 할수록 표면에 존재하는 실리카의 양이 증가함을 유추할 수 있음.

- 앞선 실리카 나노파티클을 이용한 친수성 코팅과 달리 실리카의 효과가 감소하는데 이는 코팅은 표면에 직접적으로 층을 형성하여 물과의 친화도를 유지하기 쉬운 반면 PE소재와 혼합 시 내부에 갇혀있는 실리카도 많아서 생기는 현상이라 생각 됨.



그림 35. 첨가제에 따른 static water droplet 사진

- 대전방지제와 실리카 나노파티클을 동시에 첨가하여 블렌딩 시 혼합이 단독으로 할 때보다 잘되는 것을 확인 함. 이는 대전방지제의 용점이 낮아서 실리카의 분산 및 혼합이 더 쉬워져서 생기는 현상으로 추측 됨.

- 대전방지제 20wt%와 실리카 나노파티클 5wt% 그리고 두 첨가제를 동시에 첨가한 경우 모두 접촉각이 비슷하게 나왔으며 대전방지제와 실리카 중 접촉각을 낮추는데 더 유리한 요인인지 찾아낼 필요가 있음.

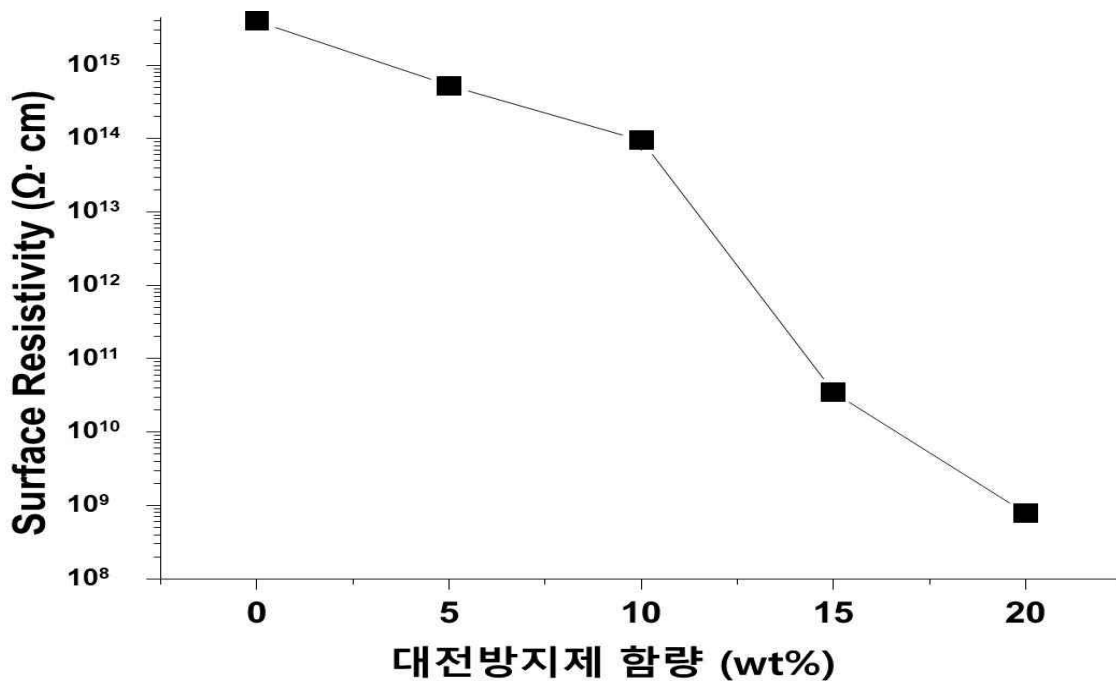


그림 36. 대전방지제 함량에 따른 표면저항값의 변화

- 대전방지제는 표면에 수분을 흡수하여 정전기력을 낮춰주는 역할을 함. 이에 표면저항값을 측정하여 대전방지 효과를 분석하였음.

- 대전방지제를 PE와 혼합하여 그 함량이 증가할수록 표면저항값이 감소하는 것을 확인함. 순수한 PE와 같은 경우 매우 높은 표면저항을 가지며 완전한 부도체의 특성을 가짐.
- 대전방지제가 15 wt%이상 첨가 시 미세먼지의 부착을 방지할 수 있을 정도로 대전방지 효과를 가짐을 확인 함.

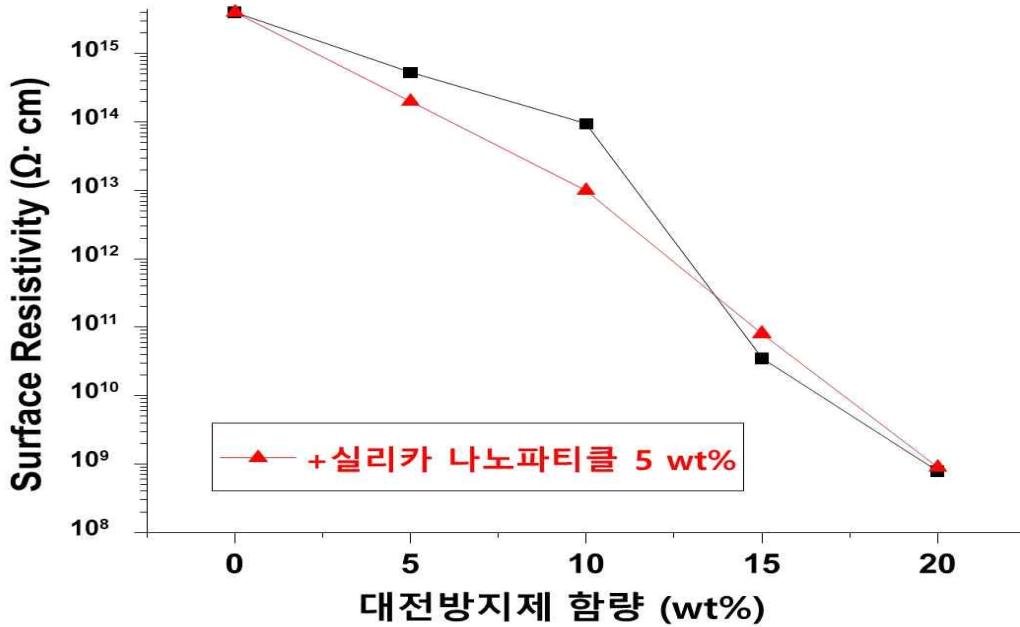


그림 37. 실리카 나노파티클 추가 시 표면저항값 변화 그래프

- 실리카 나노파티클을 대전방지제와 같이 혼합하여 표면저항값을 측정하였음. 그 결과 실리카 나노파티클의 첨가 유무는 표면저항값의 변화와 상관관계를 보이지 않는걸 확인 함.
- 실리카 나노파티클은 PE 내부에 많이 존재할 것으로 예상되며 실리카 간에 접촉점이 매우 적어 표면저항값에는 영향을 주기 어렵다고 추측되며 실리카 나노파티클보다 대전방지제의 효과가 지배적인 것을 확인.

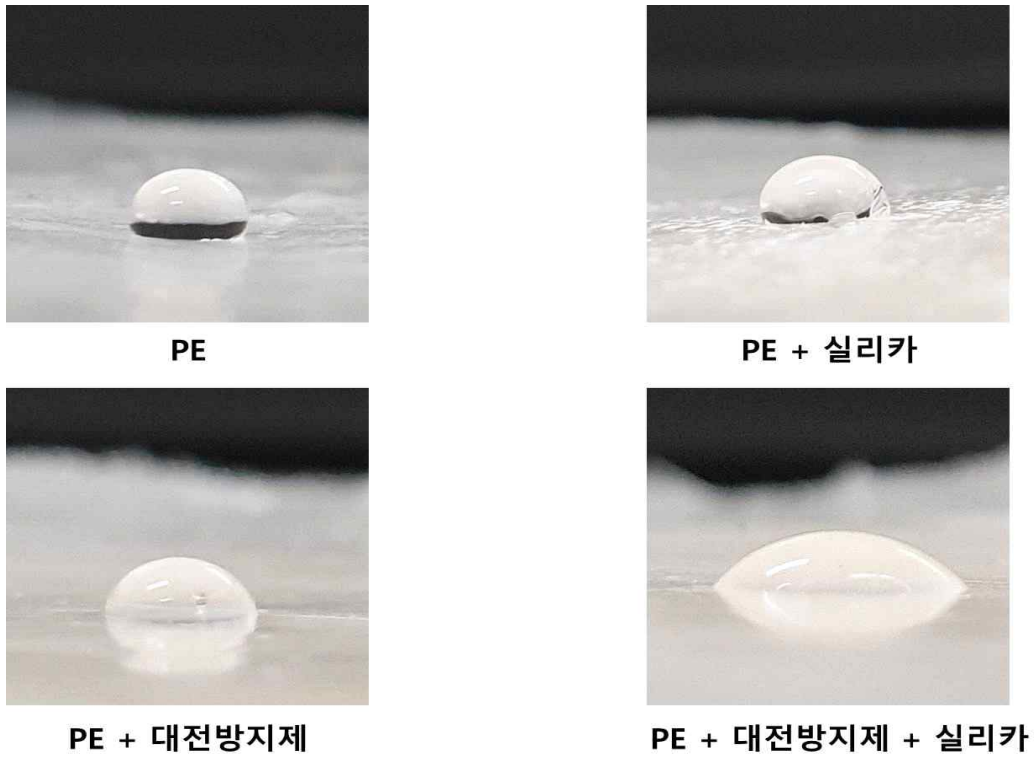


그림 38. 여러 조건의 필름의 물방울 형상

- 순수한 PE는 높은 접촉각과 표면저항을 가져 미세먼지의 부착이 쉬우며 탈착 또한 어려워 농작물 제배 시 사용에 제한이 생길 수 있음.
- 이에 대전방지제나 실리카를 첨가 시 접촉각이 낮아지며 물방울이 먼지를 머금고 충분히 흐를 수 있음을 확인하였으나 실리카 단독으로는 대전방지 효과가 떨어짐을 확인.
- 고분자 공중합체 대전방지제는 반영구적으로 소재에 대전방지효과를 부여하며 표면저항을  $10^6$  배 만큼 감소 시킬 수 있음을 확인.
- 국내 미세먼지 방지 필름 소재 개발을 위해서는 표면저항을 낮추며 친수성을 더 높일 수 있는 고분자 대전방지제의 국산화 및 기술 확보가 필요함.

## 나. 2차년도 연구개발 내용

### (1) 대전방지제 / silica particle composite을 적용한 미세먼지 부착방지 필름 제조 기술개발

#### (가) 대전방지제 종류에 따른 특성 분석

- 그린하우스에 사용되는 PO(polyolefin) 필름은 주로 PE(polyethylene)으로 LDPE나 LLDPE등의 조합으로 구성 됨
- PE 소재는 고분자 사슬이 탄화수소인 알킬(alkyl)기로 구성되어 있어 탄소와 수소 이외에 별다른 작용기가 없음
- 과량의 알킬기는 수분과의 친화도가 낮아 정전기 축적현상이 있으며, 과량의 정전기 축적은 오염물의 부착을 유도 함
- 이에 PE 필름의 정전기 축적현상을 방지하기 위해서는 필름의 표면에 수분과의 친화도를 증가시키는 공정을 필요로 함
- PE필름 표면에 대전방지 효과를 부여하는 방법으로는 크게 필름 표면 코팅 공정과 대전방지제를 첨가하는 공정이 있음
- 코팅 공정은 친수성 작용기나 정전기 축적이 낮은 소재를 표면에 도포 하여 수분막 형성 또는 오염물 부착 방지 효과를 가질 수 있음
- PO필름 표면에 코팅을 이용할 시 우수한 광택도와 고기능성을 발현 할 수 있음
- 반면 코팅공정을 위한 필름의 사출성형 이후 추가적인 공정설비를 필요로 하며, 공정의 단가가 올라가는 단점이 있음
- 또한 blowing extruder를 통해 사출된 필름은 두 겹이 겹친 상태로 공급유통이 되며 공정성 향상을 위해 사출된 필름의 외부만 코팅하는 방식이 주로 이용되고 있음
- 따라서 고기능성 발현 및 경제적 이윤을 고려한 공정방식을 선정이 필요함
- 그린하우스 PO필름은 다층구조(multi-layer) 형성을 통해 층별로 기능을 달리하여 고기능성을 가지는 필름을 제작함
- 그린하우스 PO필름 사출 공정성 향상, 표면의 코팅성 향상 및 블로킹(blocking) 향상을 위하여 소량의 계면활성제(Surfactant)를 첨가하여 사용되고 있음

- 초기의 그린하우스는 유무적 효과(anti-dripping)를 부여하기 위하여 계면활성제를 첨가하여 그린하우스 내부에 물방울의 적가 현상을 방지하였음
- 이에 그린하우스의 외부에 계면활성제 첨가에 따른 친수화 공정 및 대전방지 효과를 분석하고자 함
- 계면활성제는 분자 내에 친수성 작용기와 소수성 작용기를 동시에 가지고 있는 화합물임
- 계면활성제는 서로 다른 상(interface)들 사이에 위치하여 표면장력(interfacial tension)에 관여하여 계면의 안정성을 제어 함
- 계면활성제의 친수성 부분은 수분과의 친화도가 강하여 필름 표면에 존재 시 물과의 인력에 의해 수분을 끌어당길 수 있음
- 표면에 수분분자를 포집 시 분자간의 수분의 이동 또는 수분막 형성에 의해 전도성을 가지게 됨
- PO필름 표면에 축적 된 정전기는 계면활성제에 의해 포집된 수분을 매개로 전도되어 제거가 가능함
- 또한 계면활성제의 소수성 부분은 소수성인 필름 쪽에 위치하며 수분이나 외력에 대한 내구성을 부여 가능함
- 이에 계면활성제를 대전방지제(antistatic agent)로 이용 가능하며 관련 영향 인자에 대한 연구가 필요 함
- 그린하우스는 사출성형과정에서 계면활성제를 첨가 시 압출기 내의 고온고압 환경에서 PO고분자 matrix 사이에 혼합이 되며 분산이 되게 됨
- 압출기에서 사출이 완료 된 계면활성제 첨가 PO 소재 내부에는 계면활성제가 분산되어 있어 표면보다 내부에 과량이 존재 함
- PO필름은 영하의 유리전이온도를 가지고 있으며 이는 상온에서 고분자의 비결정영역이 매우 활발히 움직이고 있음
- 낮은 유리전이온도로 인해 PO필름 내 첨가제는 유동성을 가지고 있음
- 특히 분자량 5000 이하로 낮은 분자들의 경우 PO고분자 사슬 사이를 미끄러져 소재 내부에서 공기층 표면으로 이동이 활발히 일어남
- PO필름 내의 계면활성제는 친수성과 소수성 작용기를 동시에 가지고 있어 공기층으로 이동하며 친수성 부분이 공기층의 수분에 의해 외부로 향하게 배향됨

- 이러한 계면활성제 같은 첨가제가 고분자 matrix 내에서 표면으로 이동하는 현상을 분자이동 (migration)이라 함
- 분자 이동은 온도, 습도, 외력 등과 같은 주변의 환경에 따라 속도가 달라지며 PO필름은 일주일에서 2 주 정도의 숙성 시간을 가진 후 유통 될 수 있음
- 계면활성제는 크게 이온성과 비이온성으로 나눌 수 있으며, 이온성 계면활성제는 양극을 띄는 Cationic, 음극을 띄는 Anionic 그리고 양이온과 음이온을 동시에 가지는 Amphoteric(Zwitterionic) 계면활성제로 나눌 수 있음

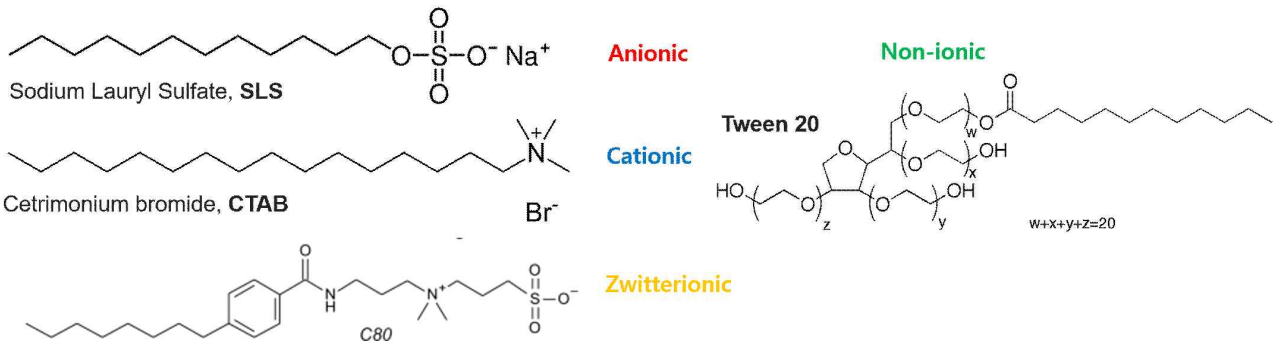


그림 39 . 실험에 사용 된 대표적인 계면활성제의 종류와 화학구조식

- 계면활성제는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 것으로 그림19과 같은 종류를 사용하였으며 PO필름의 압출 성형 및 blowing 장비를 통해 필름의 형태로 시료를 얻어 분석하였음
- 필름의 사출성형 시 PO chip 대비 5 wt%로 첨가하였으며, 첨가 전에 PO chip과 첨가제를 잘 혼합 시켜 준 후 투입하였음
- 압출성형기는 dual-screw를 가지는 압출기를 이용하였으며 계면활성제가 첨가된 PO를 chip의 형태로 얻어 준 후 blowing extruder를 이용하여 film을 제작하였음
- 필름의 두께는 50  $\mu\text{m}$ 로 사출 직후와 일주일 숙성 후 샘플을 분석하였음
- 사출 직후 필름의 형상을 관찰하여 계면활성제의 첨가에 따른 혼합성 및 분산성을 확인 함
- 사출직후 필름 표면은 SLS를 첨가한 샘플을 제외하고는 모두 양호한 광투과도와 광택을 보여 주었음

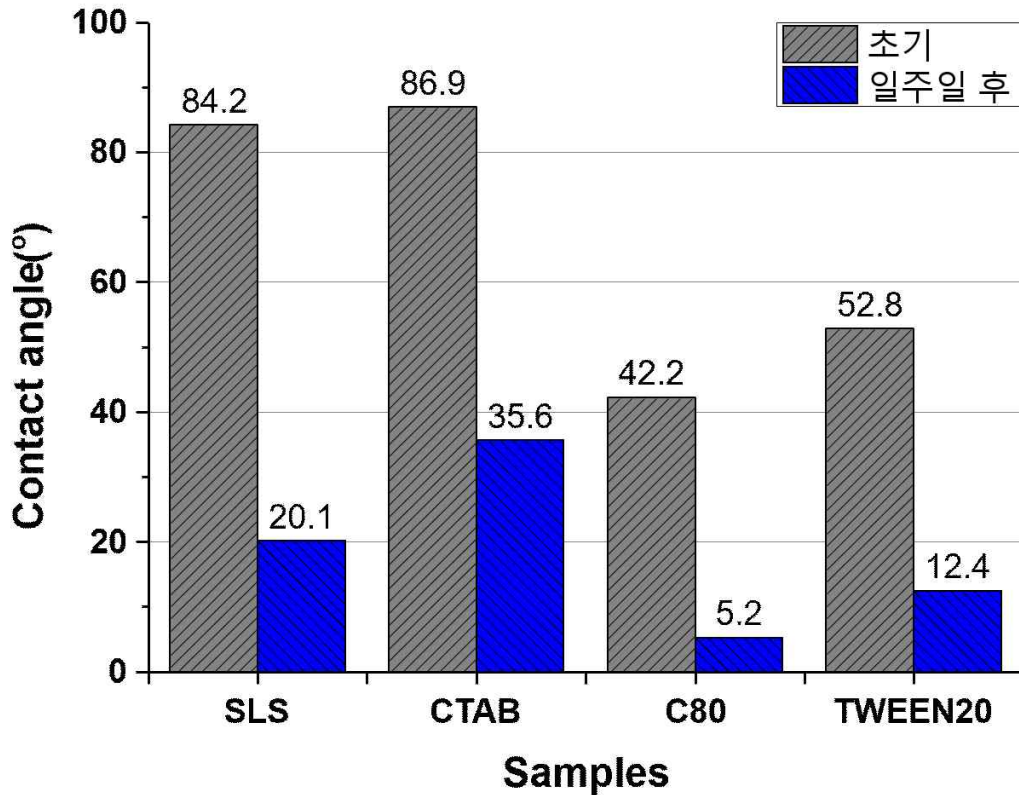


그림 40 . 계면활성제 5wt% 첨가 시 PO필름의 초기 및 일주일 이후 접촉각 그래프

- 접촉각 측정을 통해 필름 표면의 친수화도를 측정하였음
- 접촉각 측정 기기는 필름 표면에 정량의 물방울 적가하여 표면과 물방울의 각도를 측정하는 방식으로 접촉각이 낮을수록 표면과 물이 친하여 친수화도가 높음을 알 수 있음
- 계면활성제를 첨가한 PO필름의 접촉각을 측정결과 초기의 접촉각은 SLS와 CTAB같이 양이온 음이온을 각각 하나씩 가지고 있는 경우 접촉각이 일반 PO필름과 유사하게 높은 것을 알 수 있음
- C80과 같이 Zwitterionic을 가지는 계면활성제를 첨가한 경우 50° 이하의 접촉각을 가지며 친수화도 되어 있는 표면을 처음부터 보여줌
- 비이온성 계면활성제의 경우 60° 이하의 접촉각을 보이며 친수화도가 증가하였음
- PO필름 내의 계면활성제는 분자량이 낮으며 PO필름의 낮은 유리전이온도에 의해 유동성을 가지며 수분이 존재하는 공기층 즉 필름의 표면쪽으로 이동(migration)함
- 따라서 시간이 지남에 따라 표면에 계면활성제양이 증가하며 친수화도가 변함



- 시료를 사출직후 1주일간 상온의 대기중에 방치 후 접촉각을 다시 측정하였음
- 상온 25 ℃에서 상대습도가 30%인 환경에서 보관 하였음
- 1 주일 직후 측정한 접촉각을 보면 전체적으로 접촉각이 감소하였음을 확인 함
- 이를 통해 PO필름 내의 계면활성제가 활발히 표면으로 이동할 수 있음을 확인
- 특히 Zwitterionic을 가지는 C80을 첨가한 경우 접촉각이 5.2도로 초친수화 되어 있었음
- 필름 표면에 친수화도는 Zwitterionic, 비이온성, 음이온, 양이온 순으로 증가함을 확인 하였음
- Zwitterionic 계면활성제는 양이온과 음이온을 동시에 가지고 있으므로, 물에 대한 친화도가 가장 우수한 경로로 추측함

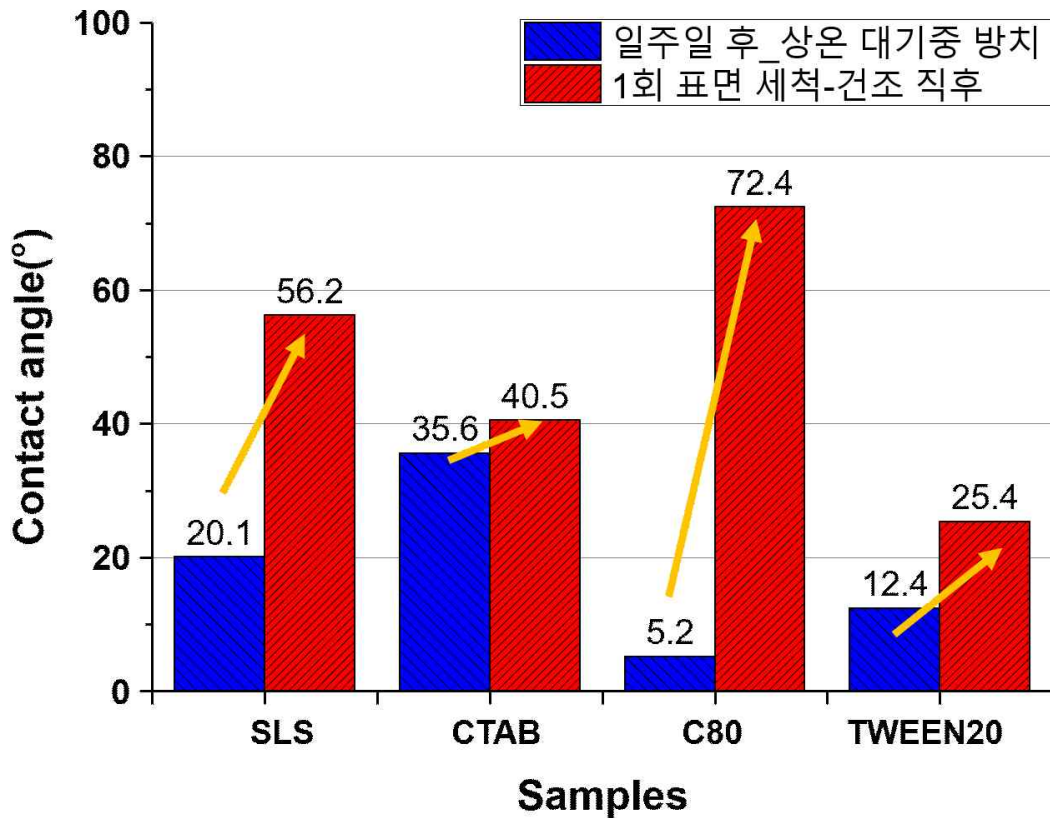


그림 41 . 계면활성제 종류에 따른 일주일 후 세정전후 접촉각 그래프

**C80 (Zwitterionic surfactant)**

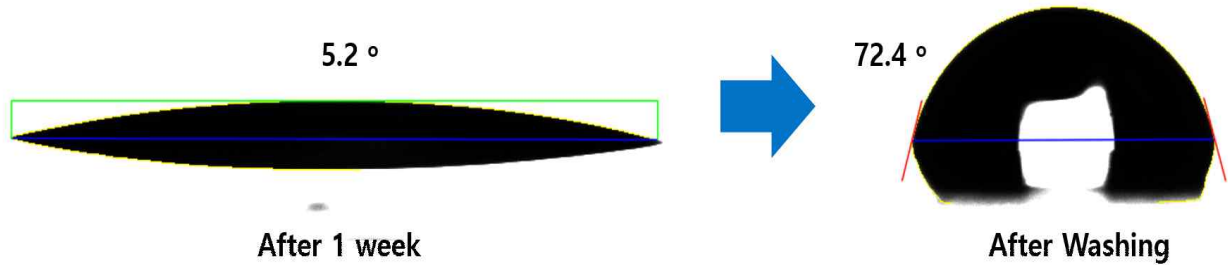


그림 42 . 양친매성 계면활성제를 첨가한 PO필름의 일주일 방치 후 접촉각과 세정건조 후 접촉각 사진

- 계면활성제의 필름 표면에서 내구성을 알아보기 위해 세척 후 접촉각을 측정함
- 그린하우스의 외피는 내부의 농작물 보호하며 비나 눈과 같은 대기환경에서 내구성을 가져야 됨
- 1주일간 상온에서 보관 중인 시료를 흐르는 물에 5분정도 씻겨 낸 후 상온에서 건조한 후 시료의 접촉각을 측정하였음
- 모든 샘플이 세척 직후 기존의 접촉각보다 증가하는 것을 확인 함
- 특히 일주일 상온에서 방치 후 가장 낮은 접촉각을 가지던 Zwitterionic의 C80 시료는 초친수에서 소수성으로 변하며 표면의 계면활성제가 거의 모두 탈착된 것을 확인 하였음
- 반면 양이온성인 CTAB와 비이온성인 TWEEN20의 경우는 접촉각의 변화가 별로 크지 않음을 확인 하였음
- 이에 계면활성제를 첨가하여 표면을 친수화를 시킬 경우 양이온성이나 비이온성 계면활성제가 유리함을 확인 하였음

표 8. 표면 고유 저항에 따른 대전 특성

표면고유저항	대전현상	목적
$10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상	대전하 축적됨	절연
$10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$	대전함	전해 방지
$10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$	대전 후 감쇠	먼지 방지
$10^8 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$	대전하지 않음	대전 방지
$10^7 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$	대전하지 않음	전도성 부가

- 정전기 장애를 방지하기 위해서는 고분자의 전기 특성을 제어할 필요가 있음. 특히 표면고유저항을 낮춰주어 정전기의 축적을 방지 할 필요가 있음

- 보통 대전을 방지하기 위해서는 표면저항을  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 유지 할 필요가 있으며 종래의 그린하우스용 PE 필름과 같은 경우  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 표면저항을 가져 이를 낮추는 기술이 필요 함

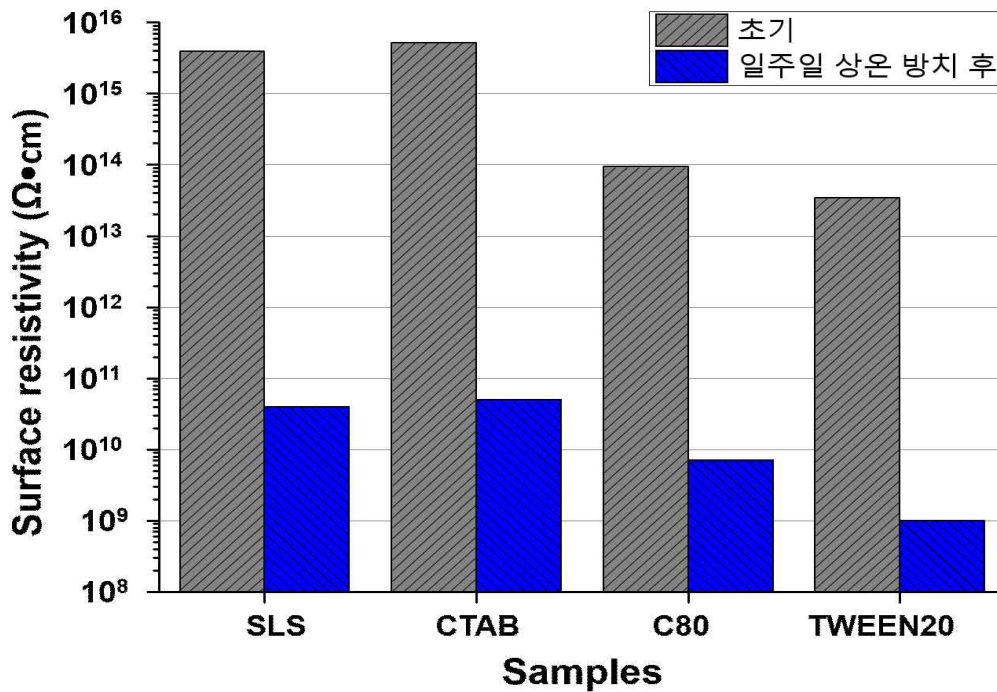


그림 43 . 계면활성제의 종류에 따른 초기와 일주일 후 표면저항값 그래프

- 계면활성제를 넣은 PO필름의 대전방지효과를 분석하기 위해 고저항 표면 저항측정기를 사용하여 표면저항값을 측정하였음
- 표면저항값이 낮을수록 대전하지 않고 정전기의 축적을 방지할 수 있으며 대전도가 낮을수록 공기중에 먼지의 부착을 방지할 수 있음
- 일반적인 PO 필름은  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  이상의 높은 표면저항값을 가지고 있어 정전기의 축적
- 사출 직후 표면저항값을 보면 계면활성제의 종류에 상관없이 높은대전성 확인함
- 이를 1주일간 상온의 대기환경에서 방치 후 표면저항값을 측정함
- 모든 계면활성제를 첨가한 필름의 표면저항값이  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 감소하였음
- 특히 TWEEN20의 경우  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 가장 낮은 표면저항값을 나타냈음

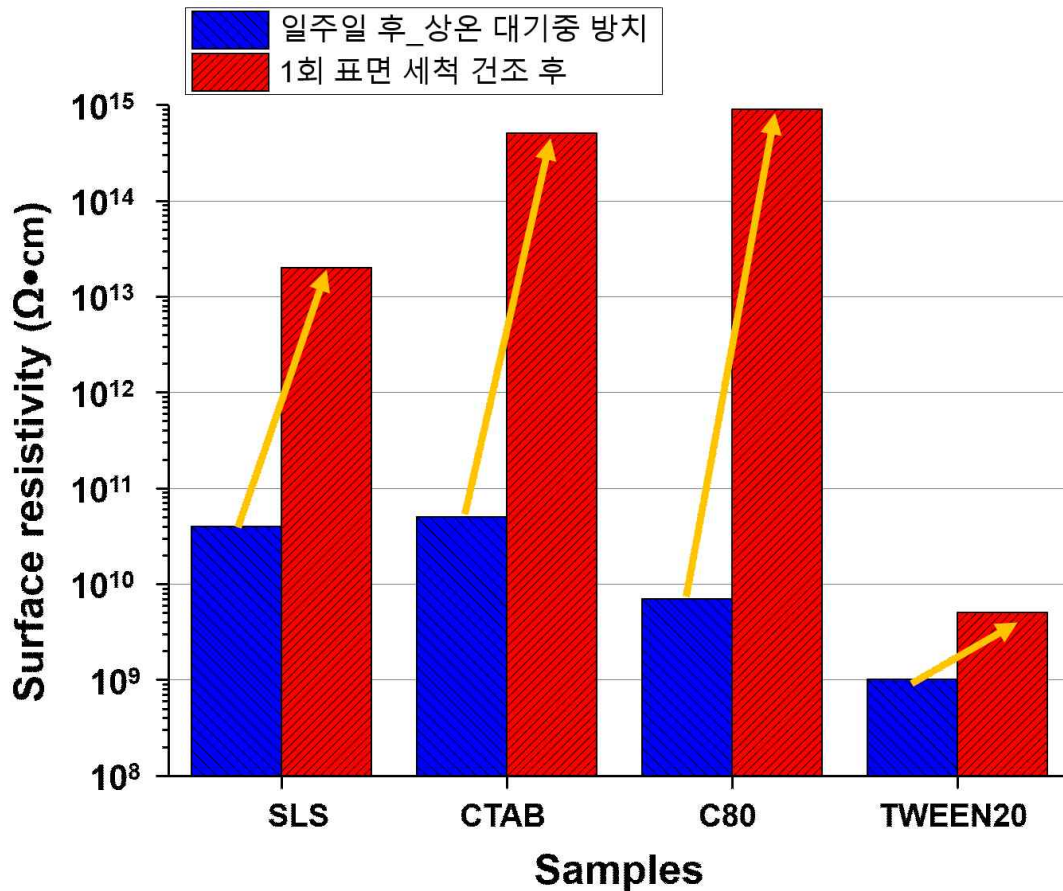


그림 44 . 계면활성제의 종류에 따른 일주일 후 세정 전후 표면저항값 변화 그래프

- 계면활성제의 필름 표면에서 내구성을 알아보기 위해 세척 후 접촉각을 측정함
- 그린하우스의 외피는 내부의 농작물 보호하며 비나 눈과 같은 대기환경에서 내구성을 가져야 됨
- 1주일간 상온에서 대기중인 시료를 흐르는 물에 5분정도 씻겨 낸 후 상온에서 건조한 후 시료의 표면 저항값을 측정하였음
- 모든 샘플이 세척 직후 기존의 표면저항값보다 증가하는 것을 확인 함
- 이온성 계면활성제의 경우 모두 절연성을 떨 정도로 표면저항값이 증가하여 비나 눈이 오는 환경에서 대전방지효과를 상실함을 확인
- 비이온성 계면활성제인 TWEEN20의 경우 세척 직후에도 표면저항값이 10<sup>10</sup> Ω · cm 이하로 대전방지 효과를 보임
- 결과적으로 계면활성제를 첨가하여 필름의 대전방지효과를 확인 한 결과 비이온성 계면활성제가 접촉

각과 표면저항값 모두 준수하며 세척내구성을 가지며 상업적 이용에 적절함을 확인

- 이온성을 가질 경우 수분과의 친화도는 우수하지만 물과의 접촉시 쉽게 씻겨 나와 기능을 잃으며 대전방지제로서의 역할에 어려움이 있음
- 비이온성을 가지는 계면활성제의 경우 PO 소재와 혼합시 분산성이 우수하며 수분에 대한 적절한 친화도를 가지며 수분에 대한 내구성이 이온성보다 우수하여 더 오래 내구성을 가지며 대전방지효과를 보여 줄 수 있음

#### (나) PO필름 내 분산성 향상을 위한 실리카 파티클 표면개질

- 실리카 파티클은 여러 산업군에서 다양하게 응용이 되고 있는 소재임
- 실리카 파티클은 SiO<sub>2</sub> 화학구조로 열, 광, 수분등에 대한 내구성이 강하며 구조제어가 유리한 소재임
- 실리카 파티클의 표면은 보통 -OH 작용기를 가지고 있어 개질에 유리하며 수분에 대한 높은 분산도를 가짐
- 실리카 파티클은 300 nm 이하의 사이즈를 가질 경우 우수한 광투과도를 가지며 여러 산업적 응용에 유리함
- 나노 단위의 실리카 파티클을 고분자 matrix에 분산 시 컴포지트가 고분자사슬간의 접합점이 되어 물성의 향상이 가능함
- 실리카 파티클은 기체차단성 또한 우수하여 필름에 첨가 시 기체투과도를 낮춰줄 수 있음
- 하지만 실리카 파티클의 고분자 내 분산안정성을 향상 시키기 위해서는 실리카 파티클 표면의 소수화나 작용기 개질이 필요
- 일반적으로 PO소재 내에 나노컴포지트의 분산 시 친수성 표면을 가지는 물질의 경우 분산성이 저하되는 문제가 있음

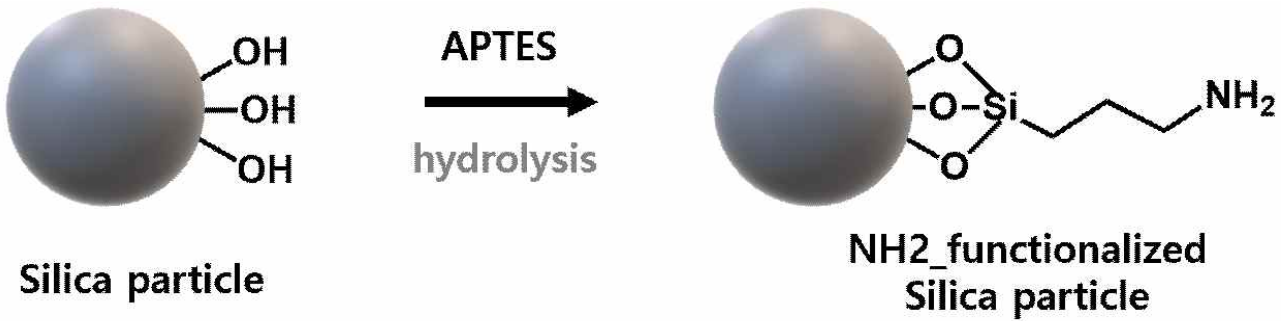


그림 45 . PO필름 내 분산성 향상을 위한 실리카 파티클 표면 개질 모식도

- 이에 실리카의 표면을 적절히 소수화하여 분산안정성을 높이면서도 친수화 성질을 가지는 실리카 파티클 표면 개질 기술을 개발함
- 실리카 표면의 다량의 -OH는 silane과 coupling 반응이 유리함
- 실리카 나노파티클은 표면에 다량의 -OH기를 가지는 Evonik사의 Aerosil-200 제품을 구매하여 사용하였음. 구매한 나노파티클은 염화규소 화합물을 고온의 불꽃에서 수소 및 산소와 반응하며 생성한 흙드(Fumed) 실리카 나노파티클을 사용하였음
- 친환경적인 실리카 표면 개질을 위하여 수분상에서의 개질 방법을 이용하였음

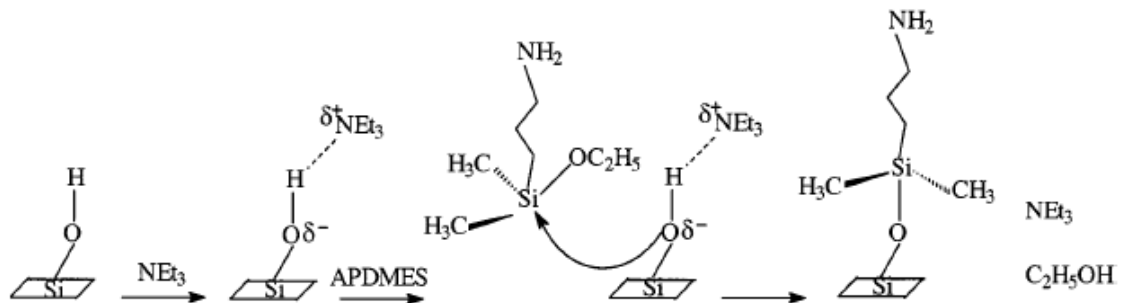


그림 46 . 실리카와 실란의 에스터화 반응을 위한 아민 교환 에스터화 촉매 적용 메커니즘

- 적량의 실리카 파티클을 물에 EDA(ethylene diamine) 0.5 wt%대비로 혼합하여 준 후 APTES((3-Aminopropyl)triethoxysilane)을 적량 투입하여 반응을 진행 하였음
- 반응온도는 70 °C로 4시간 정도 반응을 진행하였음
- 반응이 완료 된 실리카 파티클은 오븐에 건조하여 고품질의 실리카 파우더를 얻었으며 이를 실험에 사용하였음
- 실리카 파티클의 APTES에 의한 표면 개질 분석을 위해 IR을 이용한 화학작용기 분석을 함

- 적외선 분광분석 장비는 시료에 적외선을 조사 시켜 투과, 반사 되는 적외선을 분석하여 시료에 존재하는 작용기를 분석할 수 있음

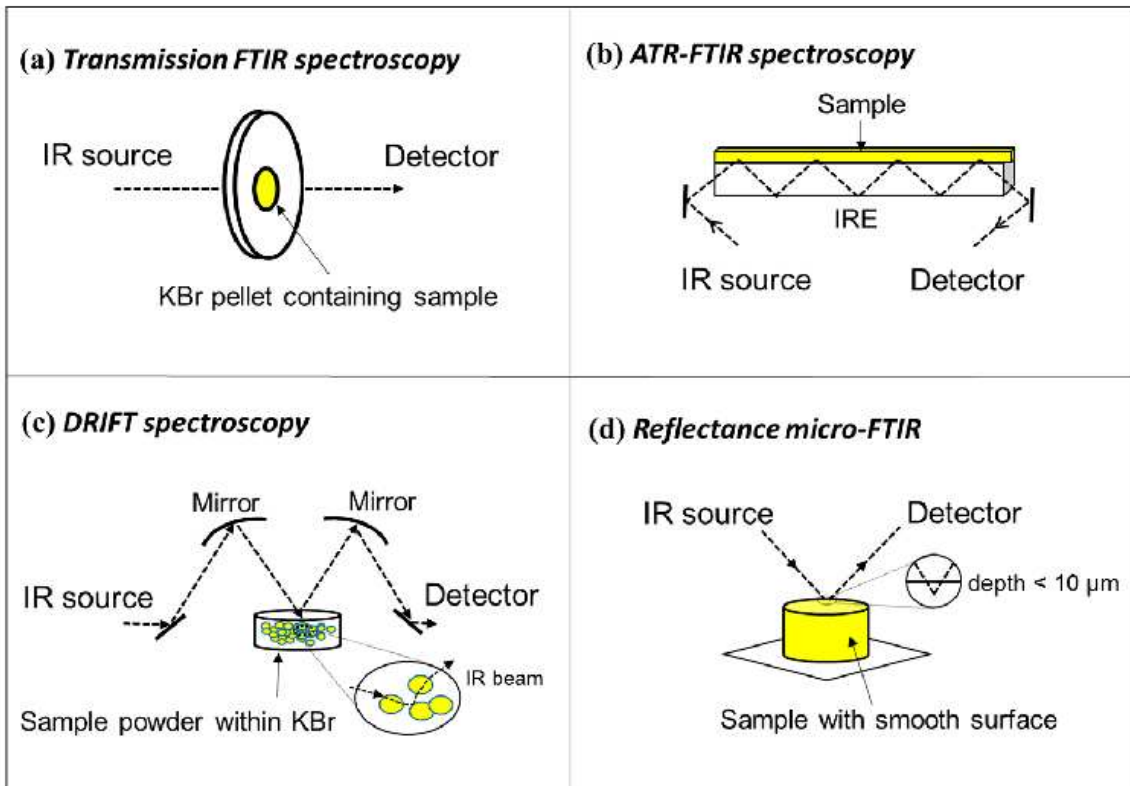


그림 47. 다양한 적외선 분광분석 측정 장비 모식도

- 일반적으로 투과모드(Transmission)나 ATR(attenuated total reflectance)모드가 주로 사용됨
- 파티클의 경우 내부와 외부의 작용기를 다르게 합성하는 경우가 많으며 이는 광선을 조사 시 내부와 외부표면 구분 없이 투과되거나 반사가 됨
- 파티클의 표면 작용기를 분석하기 위해서는 drift(diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) FTIR 장비가 유리함
- drift-FTIR은 시료에 직접 적외선을 조사하지 않고 반사광을 이용하며 시료의 표면에서 산란반사하며 흡수되는 적외선의 양을 측정함
- 개질된 실리카 파티클 표면의 작용기는 일반적인 투과나 ATR모드의 FT-IR 기기로는 측정이 어려움
- 따라서 실리카 파티클의 표면을 개질할 경우 표면의 작용기의 분석을 위해서는 drift-spectroscopy 분석을 이용함

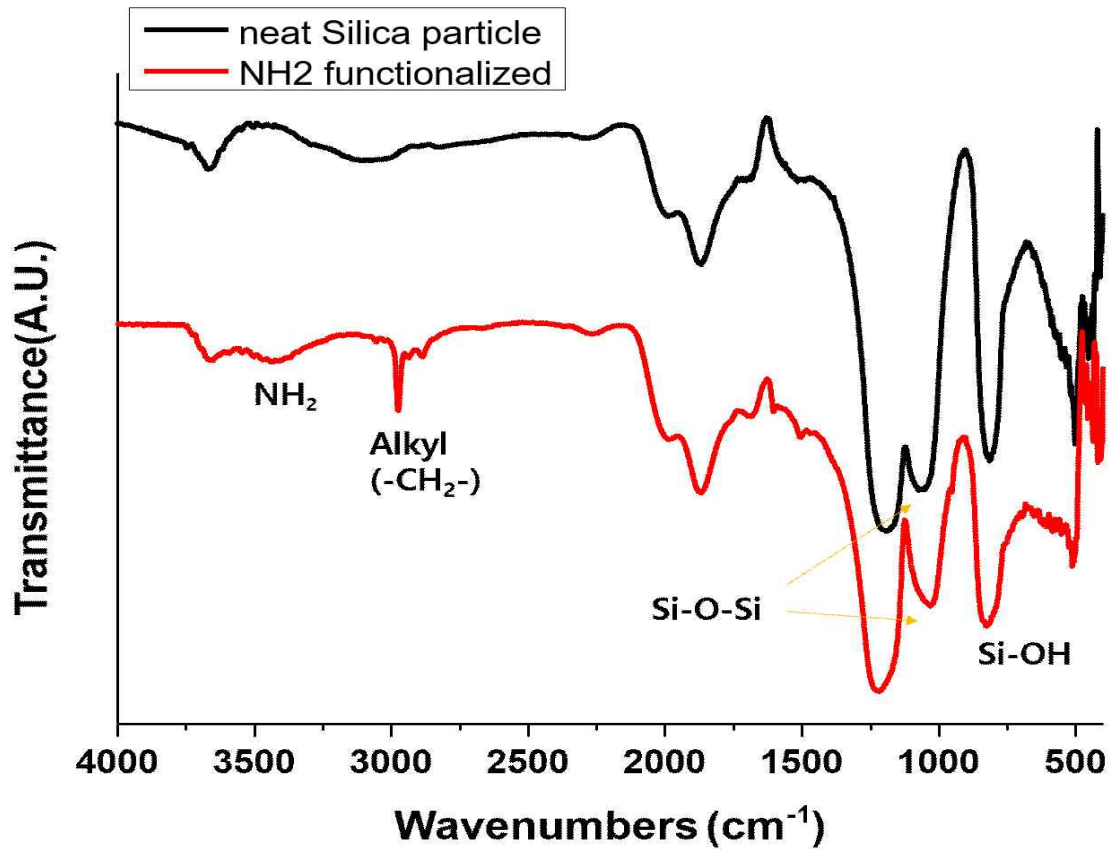
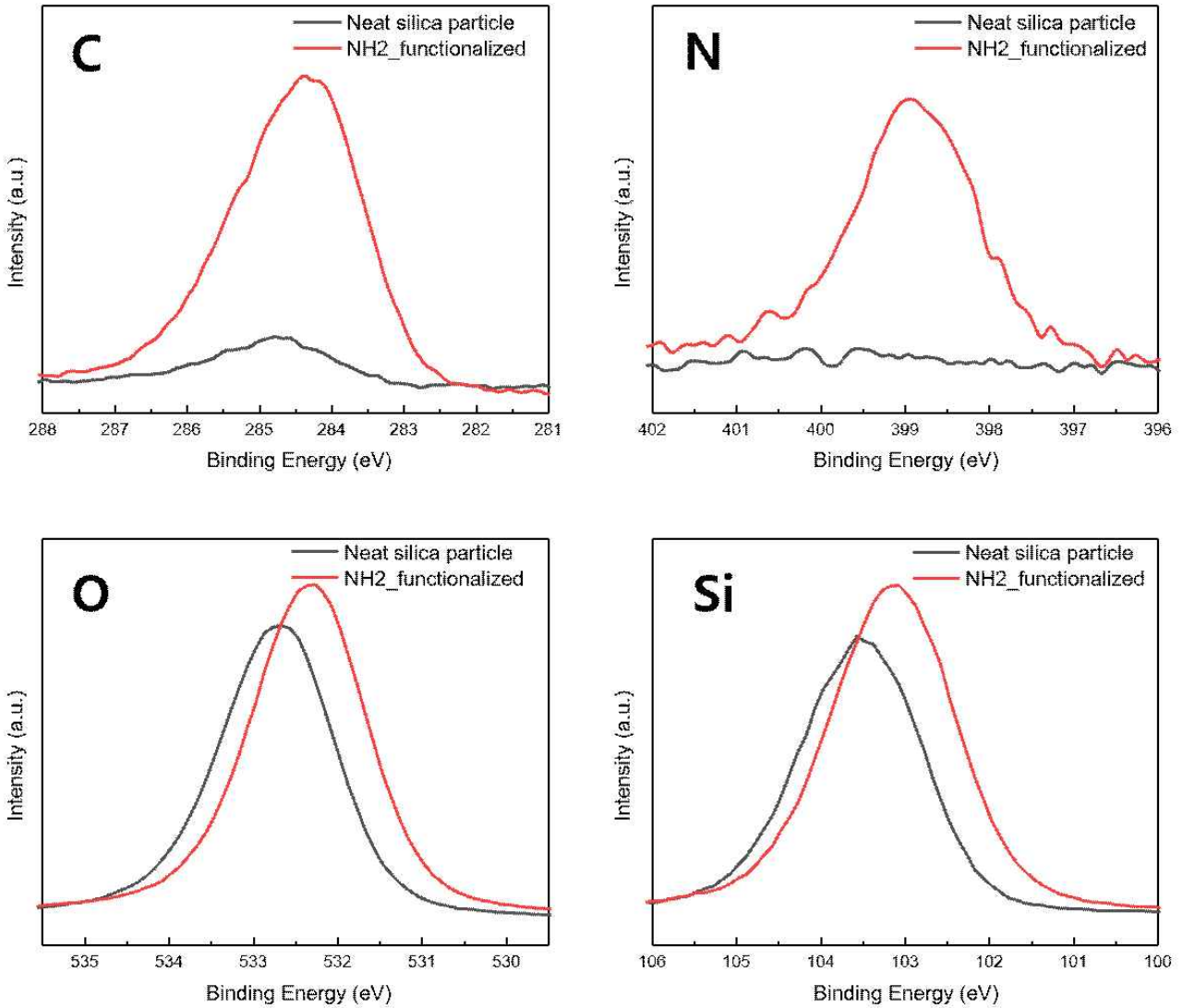


그림 48 . DRIFTS 적외선 분광분석을 이용해 측정된 개질전후 실리카 파티클 적외선 투과도 그래프

- 실리카 파티클의 개질 전후의 적외선 투과도를 측정하여 작용기의 변화를 정성분석 함
- 개질전 실리카 파티클은 1050  $\text{cm}^{-1}$ 와 790  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 Si-O에 의한 작용기 피크를 확인 할 수 있음
- 또한 3000~3600  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 -OH에 의한 피크를 확인 할 수 있으며 수소결합에 의한 broad한 OH작용기 피크와 수소결합이 없는 sharp한 피크를 확인함
- APTES 가수분해를 통해 표면을 개질 한 실리카 파티클의 경우 개질전과 같이 1050  $\text{cm}^{-1}$ 과 790  $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 Si-O 피크가 유사하게 존재하는 것을 확인 할 수 있음
- 또한 3300 부근에서 NH<sub>2</sub>에 의한 작용기 피크를 관찰 할 수 있었음
- 2900  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 alkyl 작용기에 의한 피크가 같이 관찰이 되는데 이는 실리카 파티클 표면에 아민 작용기를 부여주며 silane에 존재하는 탄화수소가 동시에 붙어서 생성되는 피크임
- drift spectroscopy 분석을 통해 개질전과 개질 후 실리카 파티클의 표면 작용기를 분석하였음



- 개질 전 실리카 파티클 표면에는 별다른 작용기 없이 -OH 작용기에 의한 피크를 관찰할 수 있음
- 개질 후 실리카 파티클 표면에는 개질에 사용된 APTES의 아민과 알킬기가 존재하며 표면에 개질이 이루어졌음을 확인 함



Sample name	Atomic %			
	Si	O	C	N
Neat silica particle	37.12	59.35	3.52	-
NH2_functionalized	32.65	48.41	17.00	1.94

그림 49 . XPS를 통해 분석한 개질 전후의 실리카 파티클 원소 그래프와 원소 조성비

- 실리카 파티클 표면의 개질전후의 분자구조에 대한 분석을 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 장비를 이용한 표면 분석을 함
- XPS는 X-ray을 시료 표면에 조사하여 시료의 표면에서 방출되는 전자를 분석하는 장비로 원자의 하전 상태나 결합상태에 따라 다른 에너지의 파장을 측정할 수 있음
- 개질 전 후의 실리카 파티클의 탄소, 질소, 산소, 그리고 규소 원자의 결합에너지를 측정하였음
- 개질 전 실리카 파티클의 표면을 XPS로 분석 하면 산소와 규소가 주를 이루며 약간의 탄소 피크가 관찰이 되었음
- 개질 후 실리카 파티클은 질소와 탄소의 원자가 증가하였으며 원소의 조성비가 변화하였음을 확인 함
- 이를 통해 실리카 파티클을 개질 전에는 질소가 없이 OH작용기가 주를 이루며 구성되어 있는 반면 실리카 파티클을 APTES로 개질 한 후에는 실란에 아민작용기와 탄소작용기에 의해 피크가 발생하며 질소를 함유하는 표면을 가지게 됨을 확인함
- 적외선분광분석과 X선 분광분석을 통해 실리카 파티클의 표면이 APTES에 의해 개질이 잘 되었음을 확인 함

(다) 개질된 실리카 파티클 첨가에 따른 PO필름의 특성 분석

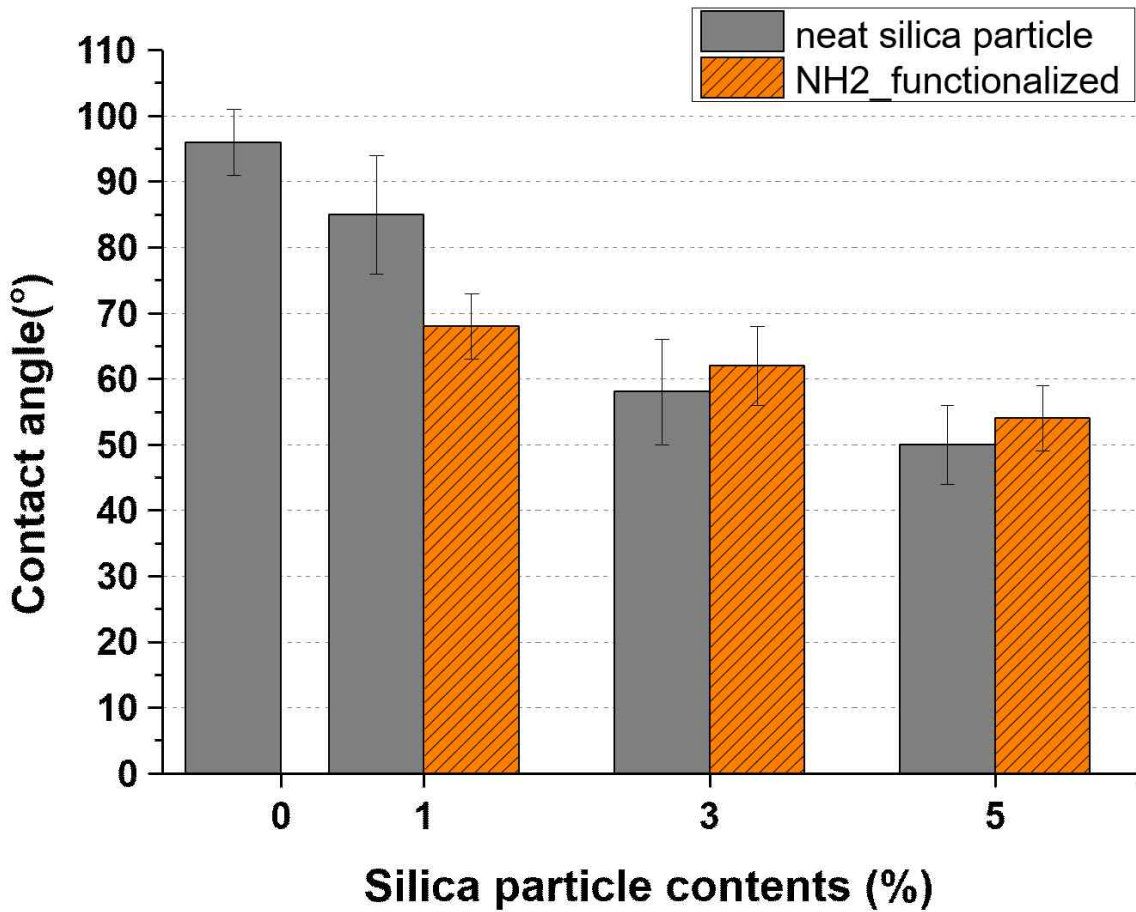


그림 50 . 실리카 파티클 함량에 따른 개질 전후의 접촉각 그래프

- 개질 전 후 실리카 파티클을 PO필름에 첨가 시 친수화도를 측정하기 위해 접촉각 측정 기기를 분석하였음
- PO필름의 표면이 외부에서 오염물에 의해 부착이 일어날 경우 친수화된 표면에 의해 비나 수분에 의해 오염물이 쉽게 흘러내려가기 위해서는 표면에 친수화가 일어날 필요가 있음
- 실리카 파티클은 건조오븐에서 70 ℃로 하루정도 보관한 후 사용하였음
- 실리카 파티클과 PO chip을 잘 혼합한 후 extruder를 이용하여 혼합 및 chip형태로 얻어준 후 이를 blowing extruder를 이용하여 필름형태로 얻어서 시험분석 함
- 실리카 파티클을 첨가 전 PO필름의 물 접촉각은 96° 로 소수성의 형태를 가지고 있음
- 일반 OH기가 다량 존재하는 실리카 파티클을 첨가 시 첨가해주는 양이 증가할수록 친수도가 증가하였음

- 5 wt% 이상 첨가 시 물접촉각이 50° 이하로 감소하여 친수화 된 표면을 가짐
- 아민으로 표면 개질 된 실리카 파티클은 기존의 OH 작용기 보다 친수화도가 낮아져 PO소재와 사출성형 과정에서 혼합 및 분산성이 증가함
- 따라서 친수화도는 다소 낮아질 수 있으나 PO필름에 골고루 분산 될 가능성이 높음
- 개질된 실리카 파티클을 PO필름에 분산 시킨 후 함량에 따른 접촉각 결과를 보면 기존의 PO필름 대비 접촉각이 낮아져 70° 이하의 접촉각을 가짐
- 함량이 증가함에 따라 접촉각 또한 감소하나 5wt% 이상에서도 50° 이하의 표면을 가지기 어려움
- 이는 개질 전 실리카 파티클의 표면 보다 친수화도가 떨어져 발생한 원인임
- 실리카 파티클의 표면 작용기에 따라 접촉각의 감소율이 달라지며 아민 작용기의 실리카 파티클은 접촉각이 50° 이하로 감소하는데 한계를 가짐

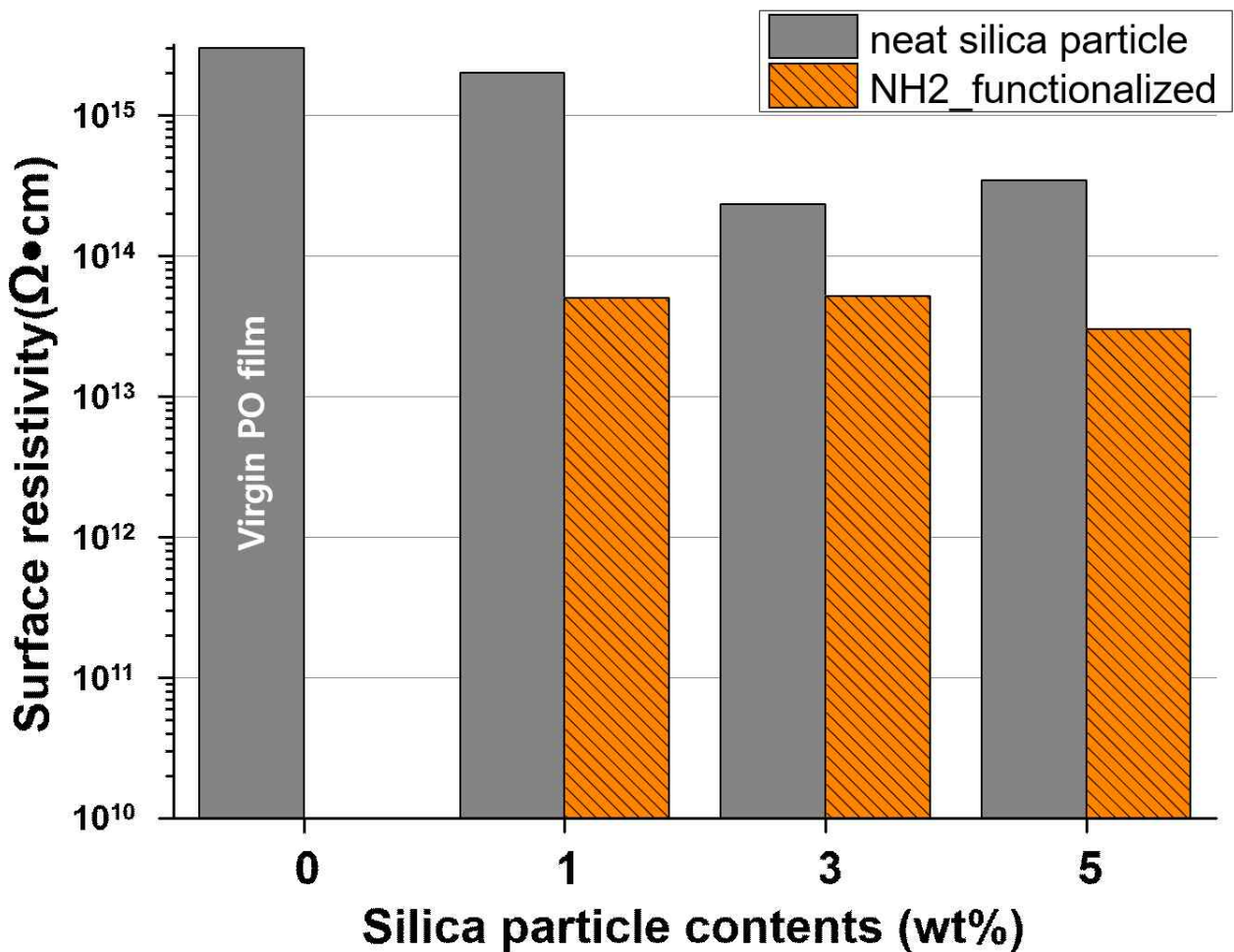


그림 51 . 개질 전후 실리카 파티클 첨가량에 따른 표면저항값 그래프

- 실리카 파티클을 PO필름에 첨가함에 따라 표면저항값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 고저항 표면 저항 측정기를 이용하여 실리카 파티클의 함량에 따른 표면저항값을 측정함
- 개질 전 후의 실리카 파티클을 첨가함에 따라 표면 저항값이 다소 감소하였음
- 개질 전 실리카 파티클은 첨가량이 증가하여도  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 감소 되지 않았으며 절연성을 가지고 정전기 축적 방지에 사용하기는 어려움을 가짐
- 아민작용기로 표면 개질 된 실리카 파티클의 경우 표면저항값이 모두  $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 낮아졌음
- 하지만 이를 대전방지제로 이용하기에는 한계가 있으며 실리카 파티클만으로는 PO필름 표면에 대전방지효과를 부여할 수 없음

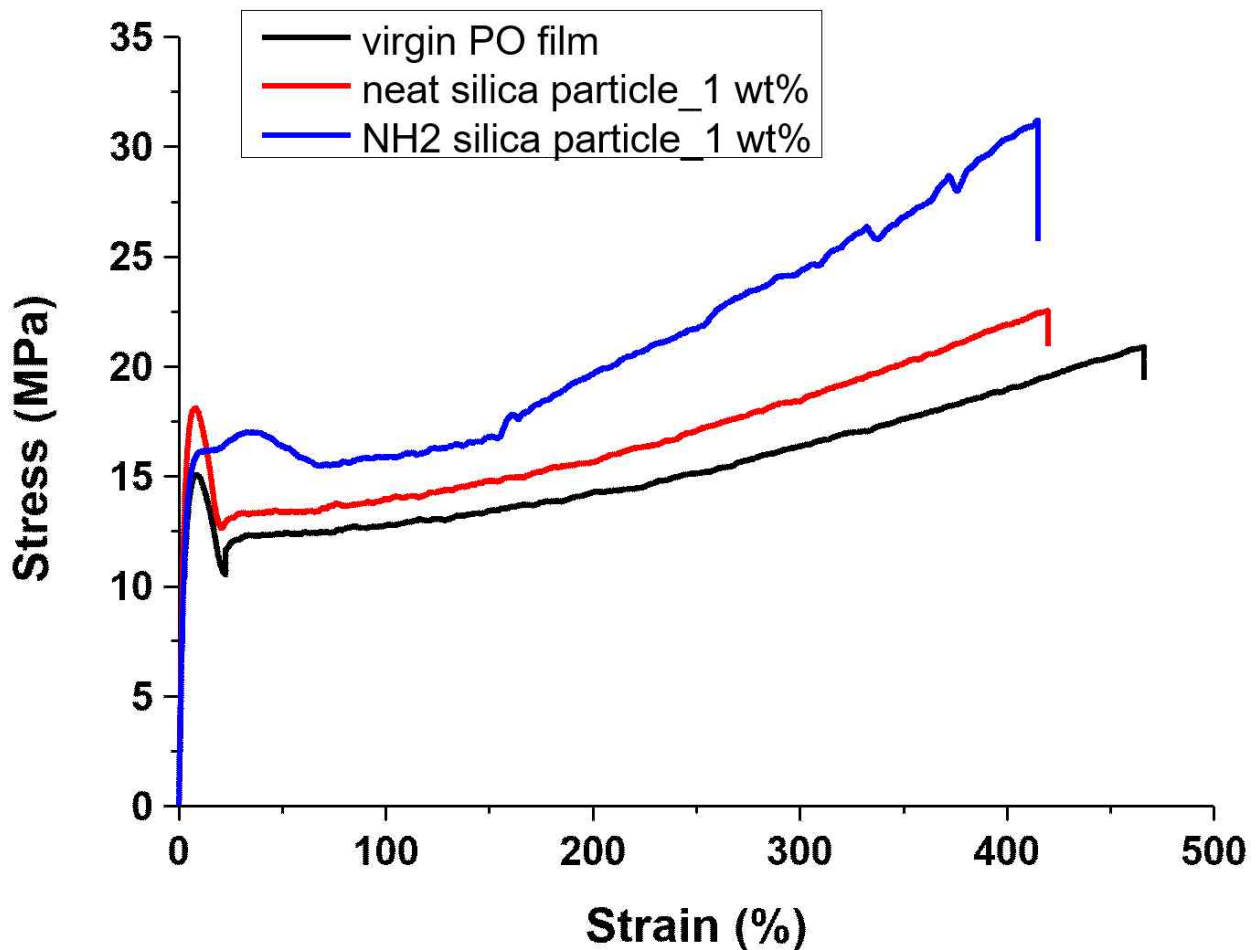


그림 52 . 개질 전후 실리카 파티클 1 wt% 첨가 후 PO필름의 인장강도 시험 그래프

- 실리카 파티클의 첨가에 따른 PO필름의 물성에 미치는 영향을 UTM 장비를 이용하여 분석하였음
- 실리카 파티클과 같은 나노단위의 컴포지트는 고분자 matrix에 분산 시 물성을 향상 시키는 효과를 가

지고 있음

- 나노 컴파지트는 고분자 사슬 간에 엉킴점 역할을 하여 순수한 고분자 물질들 보다 외력에 대한 저항력을 증가 시켜 응력을 향상 시킬 수 있음
- 일반적인 PO필름은 400%이상의 신장률을 가지며 20 MPa 이하의 응력을 가짐
- 개질 전후의 실리카 파티클을 1 wt%로 첨가하였을 경우 기존의 PO필름에 비해 응력이 증가하는 것을 확인 함
- 특히 아민작용기로 개질된 실리카 파티클의 경우 응력이 기존 대비 150% 증가하는 것을 확인 함
- 이는 기존의 실리카 파티클 대비 분산도가 증가하여 외력에 대해 더 골고루 힘이 분산되며 외력에 대해 힘이 증가한걸로 예상됨

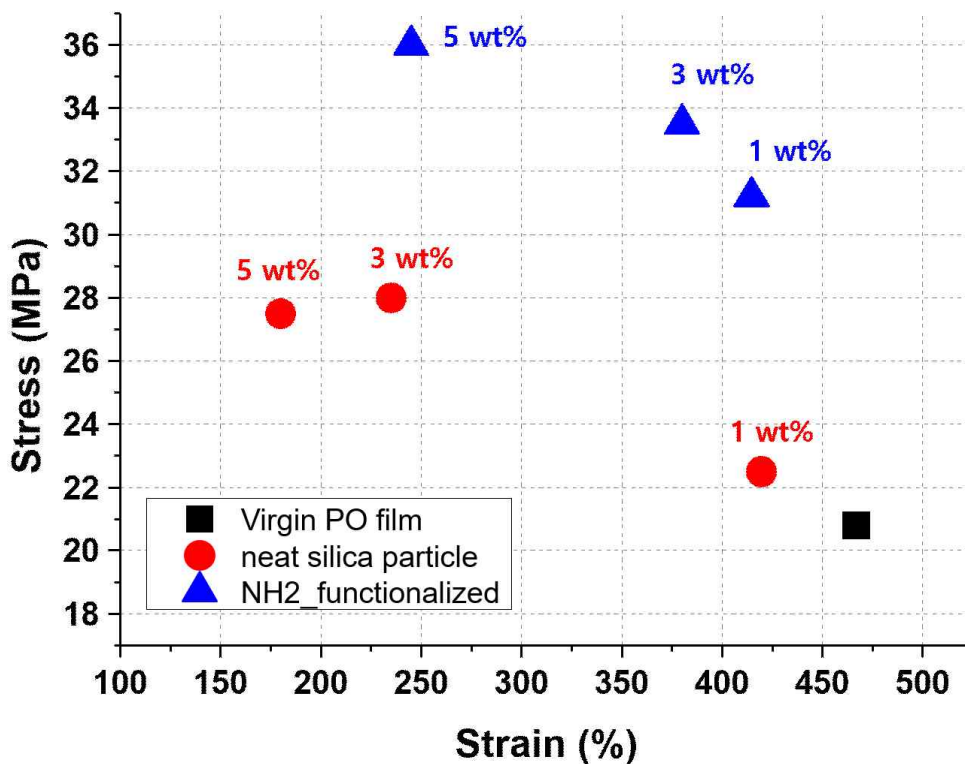


그림 53 . 개질 전후 실리카 파티클의 첨가량에 따른 PO필름의 인장강도-신장률 변화 그래프

- UTM으로 측정된 물성 분석 결과를 실리카 첨가 함량 별로 분석하였음
- 실리카 파티클의 함량이 증가함에 따라 개질 전후 모든 시료의 응력이 증가 하였으며 신장률이 다소 감소하였음

- 개질전 실리카 파티클을 3 wt%이상 첨가 시 신장율이 250%이하로 감소하였으며 이로 인해 제품에 사용에 부적절함을 확인
- 개질후 실리카 파티클은 3 wt%이하로 첨가 시 신장율이 350% 이상으로 제품에 사용이 적절하며 응력이 기존 PO필름 대비 150%이상 증가 하였음
- 반면 5 wt%이상 사용 시 신장율이 250%이하로 감소하며 그린하우스 필름에 적용 하기에 한계가 있음
- 개질 전 실리카 파티클에 비해 개질 후 실리카 파티클을 첨가 시 응력이 100% 가까이 증가하며 이는 표면에 친수화도가 감소한 개질 후 실리카 파티클이 PO matrix 내에 분산성이 우수함을 확인
- 개질 전 실리카 파티클보다 개질 후 실리카 파티클을 사용시 분산성이 좋아지며 이로 인해 접촉각과 표면저항값이 더 낮아지며 물성은 더 우수해지는 것을 확인함
- 개질된 실리카 파티클을 3 wt%이하로 첨가 시 그린하우스 필름의 물성을 상승 시키며 표면의 친수화도를 상승 시킬 수 있음

#### (라) 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 PO필름 특성 분석

- 대전방지제는 친수성과 소수성을 동시에 가지는 계면활성제 형태의 분자구조가 유리함
- 친수성 고분자나 화합물의 경우 초기에는 대전방지 효과를 보이나 수분에 의해 쉽게 제거가 되며 수분에 의한 팽윤 및 용해의 문제를 가지고 있음
- 계면활성제는 앞서 살펴본거와 같이 이온성과 비이온성을 가지고 있는 종류가 있으며 작용기에 따라 수분과의 친화성 및 PO필름 내에서 표면저항값에 영향을 줄 수 있음
- 비이온성 작용기를 가지는 계면활성제가 PO필름에 첨가 시 가장 좋은 효과를 보일 수 있으며 비이온성 작용기인 ether 형태가 가장 응용하기 유리함
- 대전방지제는 계면활성제의 형태의 분자량을 키운 고분자형 대전방지제가 있음
- 고분자 공중합체 대전방지제는 친수성을 띄는 사슬과 소수성을 가지는 사슬이 서로 block 공중합되어 있는 형태로 계면활성제와 같이 필름의 표면으로 migration 되어 소수성 필름의 표면을 친수화 및 수분의 포집에 의한 정전기 방지 효과를 부여 할 수 있음
- 고분자 공중합체 대전방지제는 계면활성제보다 사슬의 길이가 길어 더 높은 세척내구성과 장기적인 내구성을 가질 것을 기대 할 수 있음

- 또한 고분자 형태로 인해 사출성형 과정에서 PO 고분자와 혼합성이 좋아 필름 내에 20 wt%이상의 첨가가 가능하며 더 우수한 효과가 발현되기를 기대 가능 함
- 이에 기존의 계면활성제와 고분자 공중합체 대전방지제의 세척 내구성에 대한 친수화도와 표면저항값을 비교 하였음

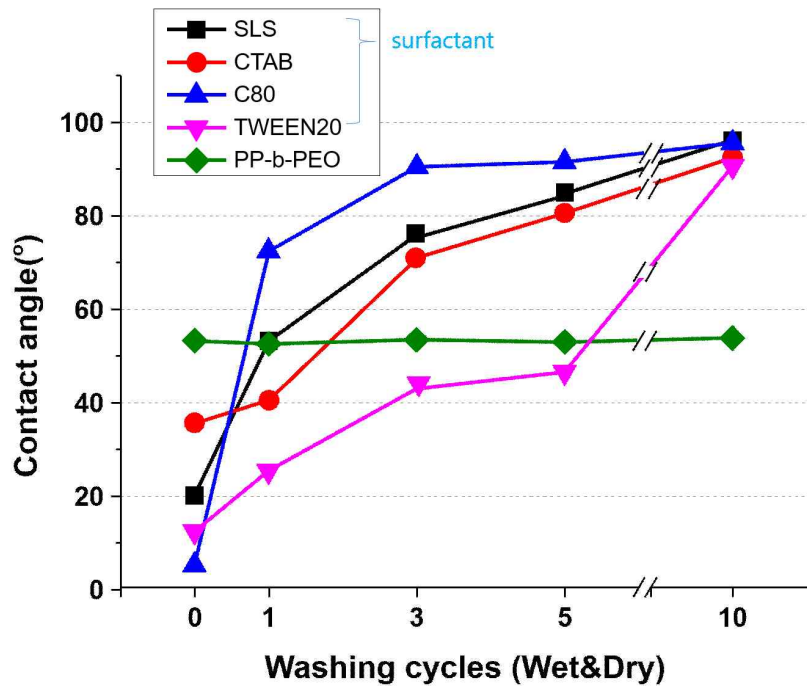


그림 54. 계면활성제와 고분자 대전방지제의 세척횟수에 따른 접촉각 변화 그래프

- 계면활성제는 사출 직후 표면보다 내부에 더 많이 분산되어 있으며 이는 시간이 지남에 따라 수분이 있는 공기쪽 계면으로 migration 되며 표면을 친수화 시키게 됨
- 이는 고분자 공중합체 대전방지제 또한 유사한 성질을 가지므로 일주일 동안 상온의 대기중에 방치 후 표면의 특성을 분석
- 고분자 공중합체 대전방지제는 PO 대비 20 wt% 첨가한 후 시료를 사용하여 비교
- 계면활성제와 고분자 공중합체 대전방지제의 일주일 후 접촉각을 보면 모든 계면활성제가 고분자 공중합체 대전방지제 보다 접촉각이 낮으며 친수화가 더 되어 있음을 확인
- 이를 흐르는 물에 씻고 건조하고의 과정을 반복하며 세척 횟수에 따른 접촉각의 변화를 측정함
- 계면활성제는 세척 횟수가 증가 함에 따라 종류에 상관 없이 접촉각이 증가하였음



- 3회 세척 이후에는 비이온성 계면활성제인 TWEEN20을 제외한 이온성 계면활성제는 모두 70도 이하의 접촉각을 가지며 표면이 소수화 되었음을 확인 함
- TWEEN20은 세척에 대한 내구성이 5회까지는 우수하였으나 10회 세척 이후 표면의 친수화 성질을 상실하였음
- 고분자 공중합체 대전방지제의 경우 초기 접촉각이 다른 계면활성제와 비교하여 낮았으나 60도 이하로 친수화 되어 있음
- 고분자공중합체 대전방지제는 세척을 10회 이상 하였을 경우 초기와 유사한 접촉각을 가지며 세척 내구성이 가장 뛰어나며 그린하우스 PO필름에 적용 시 장기적 효과를 기대 할 수 있음

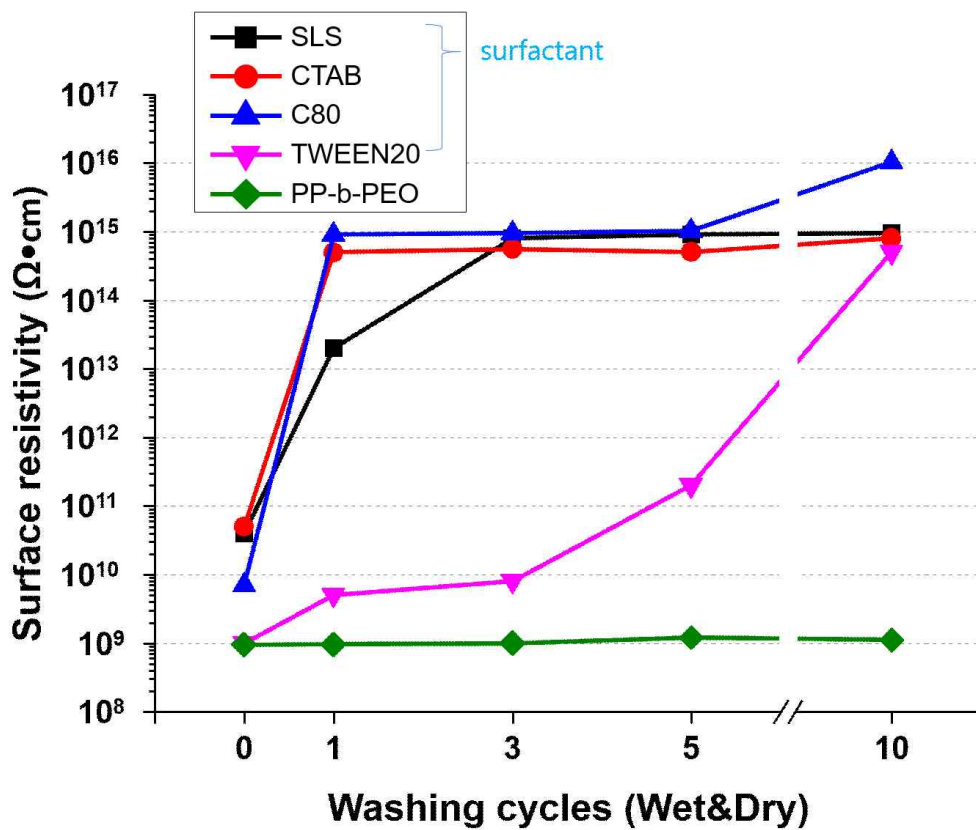


그림 55 . 계면활성제와 고분자 대전방지제의 세척횟수에 따른 표면저항값 변화 그래프

- 계면활성제는 사출 직후 표면보다 내부에 더 많이 분산되어 있으며 이는 시간이 지남에 따라 수분이 있는 공기쪽 계면으로 migration 되며 표면을 친수화 시키게 됨
- 이는 고분자 공중합체 대전방지제 또한 유사한 성질을 가지므로 일주일 동안 상온의 대기중에 방치 후 표면의 특성을 분석
- 고분자 공중합체 대전방지제는 PO 대비 20 wt% 첨가한 후 시료를 사용하여 비교

- 계면활성제와 고분자 공중합체 대전방지제 모두 일주일 이후 표면저항값이  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  이하로 대전방지 효과를 보임
- 특히 비이온성 계면활성제인 TWEEN20과 고분자 공중합체 대전방지제는  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  근처로 정전기 방지 효과가 우수함
- 이온성 계면활성제는 모두 1회 세척 이후  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  이상으로 표면저항값이 증가하며 대전방지성을 잃고 절연 성질을 가짐
- 비이온성 계면활성제의 경우 3회 세척까지는 대전방지제로서의 성능을 보이나 5회 이후 표면의 물질이 모두 씻겨 나가 대전방지제로서의 기능을 상실
- 고분자 공중합체 대전방지제의 경우 세척을 10회 이상 실행하였을 경우에도  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  이하의 표면저항값을 보이며 세척 내구성이 가지는 것을 확인

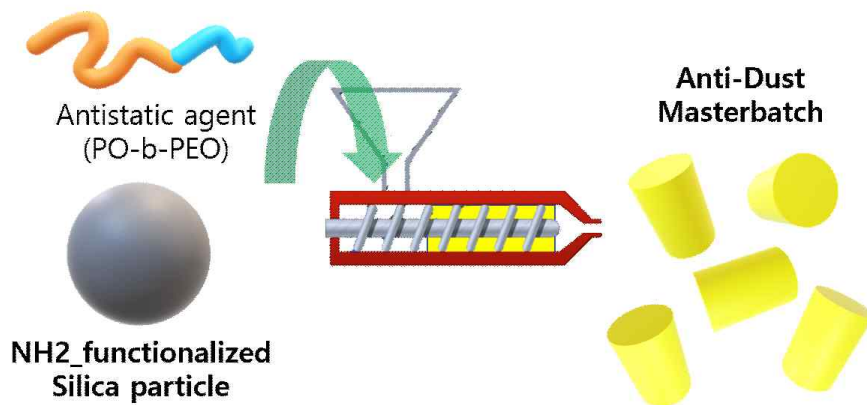


그림 56 . 미세먼지 부착방지 마스터 배치 제조 모식도



그림 57 . 대전방지제, 실리카 파티클 그리고 미세먼지 부착방지 마스터배치 사진

- 미세먼지 부착방지 필름은 표면저항값이  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 낮아 정전기의 축적을 방지 하여 오염물의 부착을 방지하며 친수성 표면을 가져 오염된 표면이 수분에 의해 쉽게 오염물 탈착 및 세척 기능을 가져야 함
- 이에 표면저항값을 낮추며 세척내구성이 우수한 대전방지제와 PO필름의 물성 개선 및 표면 morphology를 제어 할 수 있는 아민 작용기로 개질 된 실리카 파티클을 이용하여 PO필름에 미세먼지 부착방지 및 자기세척성을 부여 하려 함
- PO필름 사출성형 공정에 첨가제를 부여 할 때 생산성 향상 및 사용의 편리함을 위하여 주로 마스터배치(masterbatch) 형태의 첨가제를 사용함
- 마스터배치는 첨가가 될 물질 및 matrix소재와 혼합성이 우수한 열가소성 고분자를 바탕으로 사용
- 고분자 공중합체 대전방지제는 고분자 물질로 PO필름과의 혼합성이 우수하며 마스터배치의 matrix로 사용이 가능함
- 고분자 공중합체 대전방지제를 바탕으로 5 wt%의 개질된 실리카 파티클을 첨가하여 extruder 내에서 혼합 및 방사하여 마스터배치 칩(chip)을 제작

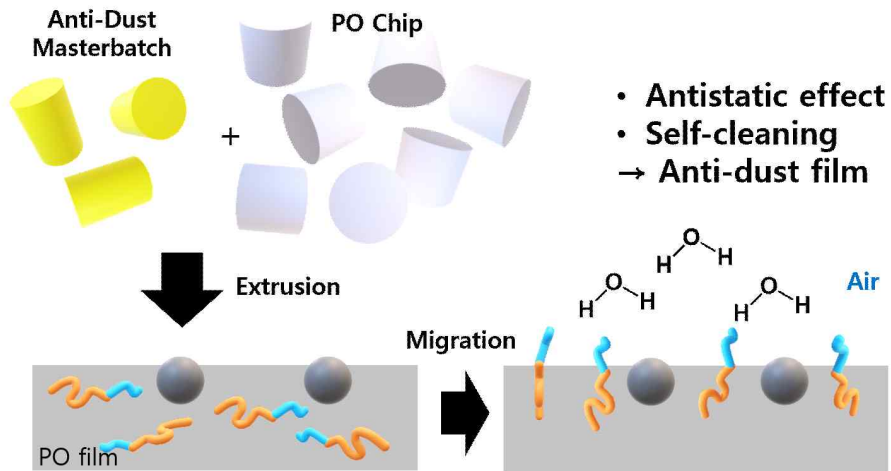


그림 58 . 미세먼지 부착방지 필름 제조 및 필름 내 분자이동(migration) 모식도

- 마스터배치는 PO 고분자 chip에 20wt%를 혼합한 후 extruder를 이용하여 고온고압 환경에서 첨가제와의 혼합 및 방사하여 미세먼지 부착방지 필름용 chip을 제작함
- 미세먼지 부착방지 필름은 blowing extruder를 이용하여 500 μm이하 두께의 필름을 제작하여 시험분석에 사용함
- 제작된 필름은 내부에 고분자 공중합체 대전방지제와 개질된 실리카 파티클을 포함하고 있음
- 내부의 고분자 공중합체 대전방지제는 시간이 지남에 따라 PO필름의 낮은 유리전이온도로 인해 수분이 있는 필름 표면 부근으로 migration되며 대전방지효과 및 친수화 됨
- 고분자 공중합체 대전방지제와 실리카 파티클은 친수화도와 표면저항값을 개선하여 미세먼지 부착방지 효과를 부여 할 수 있음

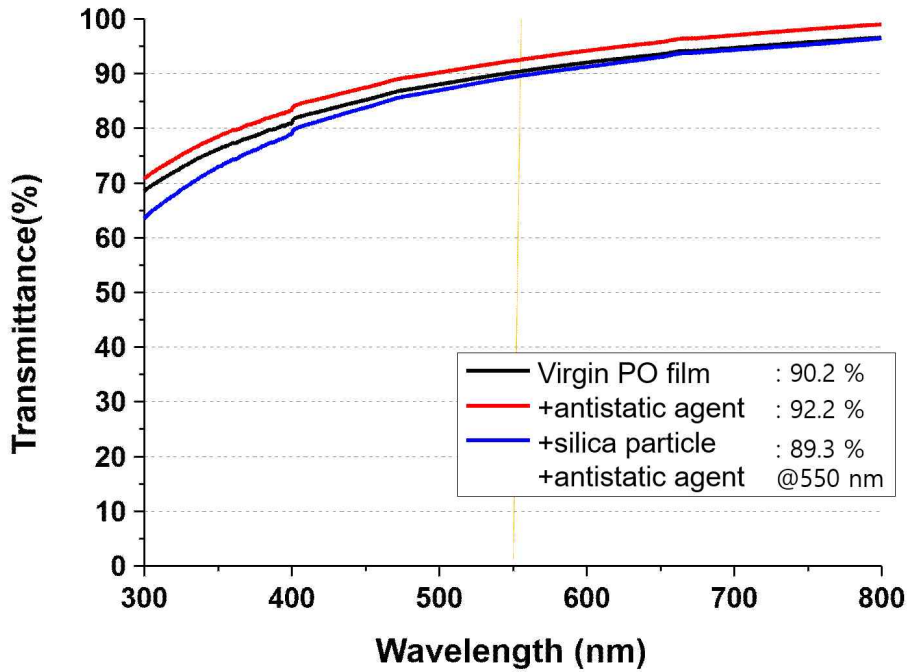


그림 59 . UV-vis spectrometer로 측정한 PO필름과 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 광투과도 그래프

- 그린하우스는 필름 내부에 농작물을 재배하며 외부와의 환경 차단을 통해 식물의 성장을 촉진 할 수 있는 환경을 형성하는 것이 중요함
- 그린하우스 내 식물의 성장을 위해서는 적절한 온도와 습도가 중요하며 특히 식물의 성장의 주요 에너지원인 적절한 광원이 매우 중요
- 식물의 광합성 및 성장을 위해서는 가시광선이 중요하며 자외선은 식물의 세포 파괴 및 적외선은 온도와 상관관계를 가짐
- 그린하우스 PO필름은 식물의 생장에 중요한 가시광선 투과율이 우수할수록 유리함
- 그린하우스 PO필름의 광투과율을 측정하기 위하여 UV-vis spectrometer를 이용하여 가시광선영역의 투과율을 측정함
- 일반적으로 사용되고 있는 PO필름 내에 첨가제를 첨가함에 따라 광투과도의 경향이 달라졌음
- 일반 PO필름은 550 nm에서 광투과율이 90.2%이며 가시광선 영역에서는 전체적으로 80%이상의 광투과율을 가지며 400 nm 이하인 자외선 영역에서는 투과도가 감소하였음
- 식물의 성장을 위해서는 가시광선 영역이 필요하며, 자외선은 식물의 성장 억제 및 세포 파괴를 일으키므로 광투과율이 낮을수록 좋음

- 기존의 PO필름에 대전방지제를 첨가하였을 경우 기존 필름 대비 광투과율이 92.2%로 2% 가량 증가하였음
- 광투과율이 증가한 이유는 기존의 PO필름 대비 광투과도가 우수한 고분자 공중합체 대전방지제와 혼합에 의해 전체적인 광투과율이 증가 됨
- 대전방지제와 실리카 파티클을 동시에 넣어줄 경우 광투과율이 기존 PO필름 대비 89.3%로 1% 가량 감소하였음
- 이는 실리카 파티클이 첨가되며 반사 및 산란성을 증가 시켜 광투과도가 낮아진 걸로 추측됨
- 하지만 80%이상의 광투과율에서는 식물의 성장에 필요한 광원이 충분하며 실제 옥외 그린하우스에서는 그린하우스 내피의 김서림, 물방울 맺힘 또는 외부의 오염물 부착에 의한 광투과율 감소가 더 큰 영향을 줌
- 따라서 기존의 PO필름과 미세먼지 부착방지를 위해 첨가한 첨가제에 의한 광투과율은 그린하우스용으로 사용 시 저해 요인인 없음

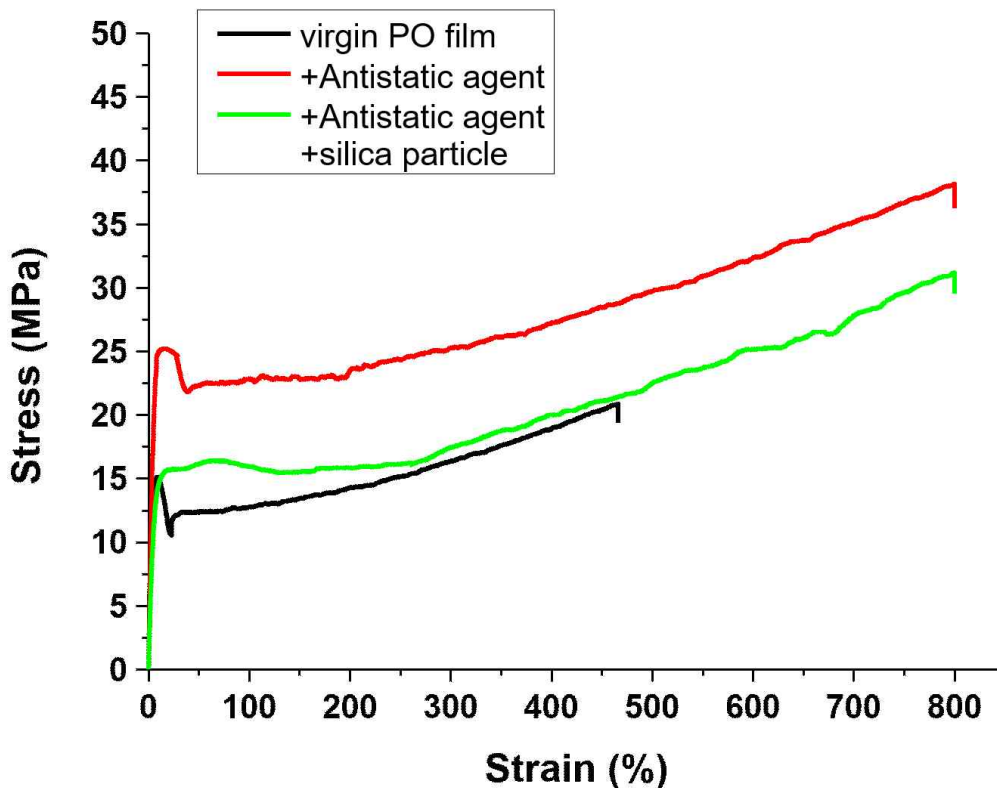


그림 60 . UTM으로 측정된 PO필름과 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 SS곡선 그래프

- 미세먼지 부착 방지를 위한 첨가제에 따른 물성 분석을 위해 UTM 장비를 이용한 인장강도 및 신장률

을 측정함

- 고분자 공중합체 대전방지제는 기존의 PO필름에 비해 유리전이온도 및 용점이 낮아 용융사출과정에서 열적 성질의 변화가 생김
- 기존의 PO필름은 450%이상 신장되며 20 MPa 이하의 물성을 가짐
- 대전방지제를 첨가할 시 기존 PO필름 대비 신장율이 2배 가까이 증가하며 인장강도 또한 2배 가까이 증가하였음
- 이는 첨가한 20 wt% 정도의 대전방지제가 고분자 형태로 PO필름과 혼합성이 좋으며 PO 대비 열적 유동온도가 낮으며 PO고분자 matrix 내에서 컴포지트 역할을 하여 물성이 증가한 걸로 사료됨
- 대전방지제 이외에 1wt%의 실리카 파티클이 더 첨가 될 시 기존 PO필름 대비 2배 가까이 신장율이 증가하며 인장강도는 150%정도 상승 함
- 선행연구에서는 실리카 파티클을 넣어줄 경우 나노 컴포지트의 역할을 하여 PO필름의 물성을 증가시켜주는 것을 확인 하였음
- 대전방지제와 실리카 파티클을 동시에 사용 시 대전방지제만 사용했을 때 보다 물성이 낮아지는 이유는 대전방지제와 실리카 파티클이 동시에 나노 컴포지트 역할을 하며 과량의 접점에 의해 물성의 저하가 발생한다 생각 됨
- 하지만 대전방지제와 실리카 파티클 모두 넣어줄 경우 기존 PO필름 대비 신장율이 2배 가까이 증가하며 미세먼지 부착방지 등 여러 장점을 가지게 됨

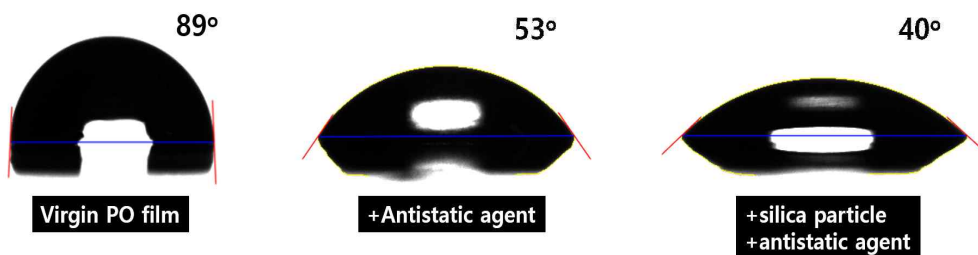


그림 61. PO필름과 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 표면에 수분 접촉각 사진

- 접촉각 측정을 통해 필름 표면의 친수화도를 측정하였음
- 접촉각 측정 기기는 필름 표면에 정량의 물방울 적가하여 표면과 물방울의 각도를 측정하는 방식으로 접촉각이 낮을수록 표면이 물과 친하여 친수화도가 높음을 알 수 있음

- 기존의 PO필름은 89° 이상의 높은 접촉각을 가지고 있어 물과의 친화성이 떨어짐
- 이는 PO필름의 주쇄인 알킬기에 의해 물과의 인력이 작용하기 힘들며 이로 인해 물분자들 간의 친화성이 증가하여 표면장력이 증가하고 이로 인해 물이 표면에 젖지 않으려 함
- 대전방지제를 첨가할 경우 접촉각이 53°로 낮아지게 되는데 이는 친수와 소수 성질을 동시에 가지는 대전방지제가 표면에 친수화 성질을 부여해 주어 나타나는 현상임
- 또한 실리카 파티클을 첨가 시 기존의 대전방지제만 첨가한 필름 보다 13° 정도 접촉각이 낮아지게 되는데 이는 실리카 파티클의 첨가에 따른 표면에 morphology의 변화에 의해 발생하는 것으로 사료됨
- 대전방지제만 사용시에도 접촉각이 낮아지지만 실리카 파티클을 동시에 사용 할 경우 더욱 접촉각을 낮출 수 있음

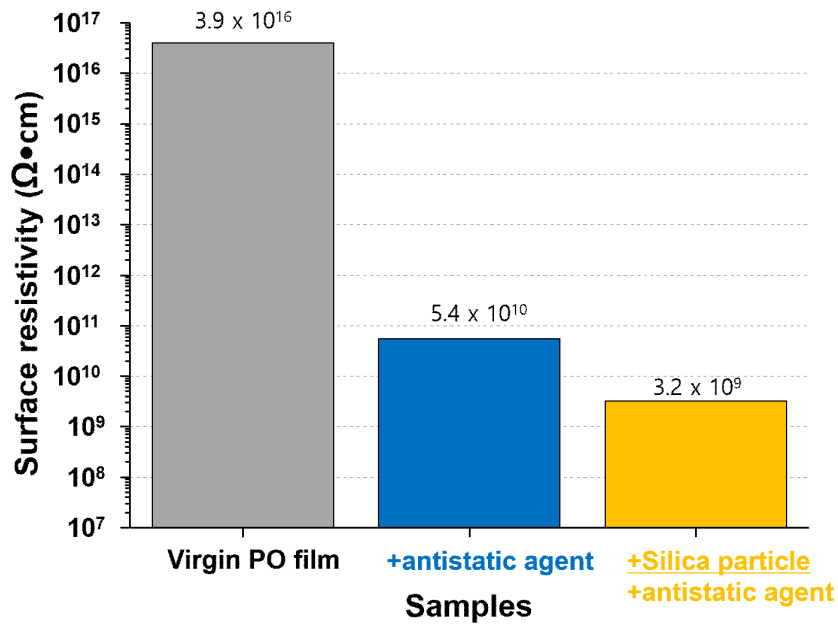


그림 62. PO필름과 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 표면저항값

- 미세먼지 부착을 방지하기 위해서는 표면에 대전성이 낮아 정전기의 축적을 방지해야 됨
- 고분자 소재는 주로 소수성 화합물로 되어 있어서 표면저항값이  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  이상으로 매우 높음
- 정전기 방지 및 먼지의 부착방지를 위해서는 표면저항값이  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  이하 여야 함
- 표면저항값은 고저항 표면저항 측정기를 이용하여 측정하였음



- 기존의 PO필름의 경우 표면저항값이  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 매우 높은 대전성을 가짐
- 대전방지제를 20 wt% 첨가하였을 경우 표면저항값이  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  부근으로 낮아지며 절연을 방지하여 먼지의 부착을 방지 할 수 있음
- 대전방지제 이외에 실리카 파티클을 첨가 시 표면저항값이  $10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$  부근으로 더욱 감소하여 대전방지성능을 향상 시키며 미세먼지의 부착방지 효과를 상승 시킬 수 있음

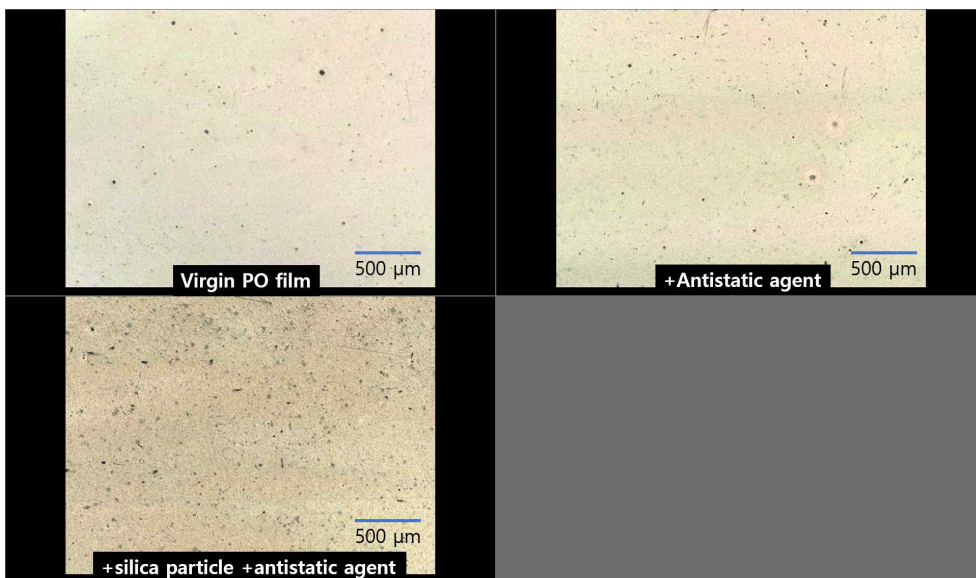


그림 63 . 3D profiler로 관찰한 광학레이저 현미경 영상 사진

- 필름 표면에 형상 관찰과 표면거칠기 분석을 위해 3D profiler를 이용하여 필름 시료의 표면을 분석하였음
- 3D profiler를 이용하여 필름 표면을 관찰 시 광학 및 레이저 영상을 통해 시료의 거칠기와 표면의 단차를 알 수 있음
- 이를 통해 표면에 거칠기를 정량적으로 측정이 가능하며 표면의 거칠기와 친수성 또는 유적성을 분석이 가능함
- 광학 및 레이저 영상을 관찰 시 육안으로는 구분이 어려운 필름 표면의 거칠기와 표면상을 알 수 있음
- 일반적인 PO필름은 광학적으로 평평한 평면을 가지고 있으며 별다른 오염물이 없는 것을 알 수 있음
- 대전방지제를 20 wt% 첨가하였을 경우 광학적으로는 기존의 PO필름과 크게 차이가 없음

- 실리카 파티클을 1 wt% 첨가 시 표면이 기존의 PO필름과 달리 거칠어지며 요철부위가 많이 생긴 것을 확인
- 이는 실리카 파티클을 첨가 시 표면에 요철에 변화가 생겼을 것을 예측 가능 함

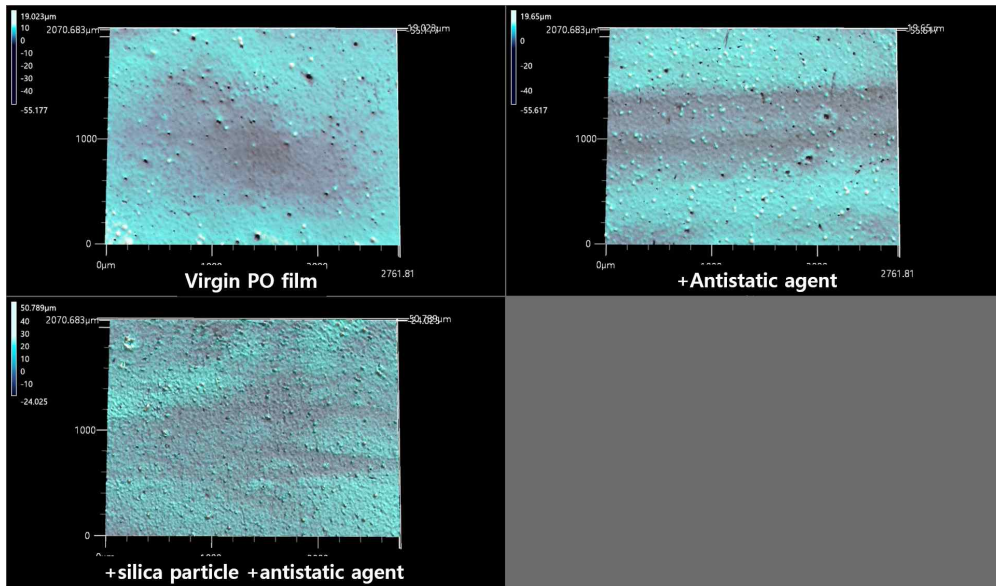


그림 64 . 3D profiler로 관찰한 3D image 사진

- 광학 및 레이저 영상의 이미지를 3D로 이미징하면 시료 표면의 요철을 더 확실하게 알 수 있음
- 3D 이미지로 시료표면의 거친 정도와 요철을 확인 할 수 있으며 요철의 높이 차에 따라 색상의 차이를 가져 오는 정도 차이가 나는 지 알 수 있음
- 기존 PO필름에 대전방지제를 첨가 시 광학영상으로는 보이지 않던 요철이 존재하는 것을 확인 함
- 또한 실리카 파티클을 넣어줄 경우 거칠기가 증가하며 요철의 단차 또한 증가한 것을 확인 함

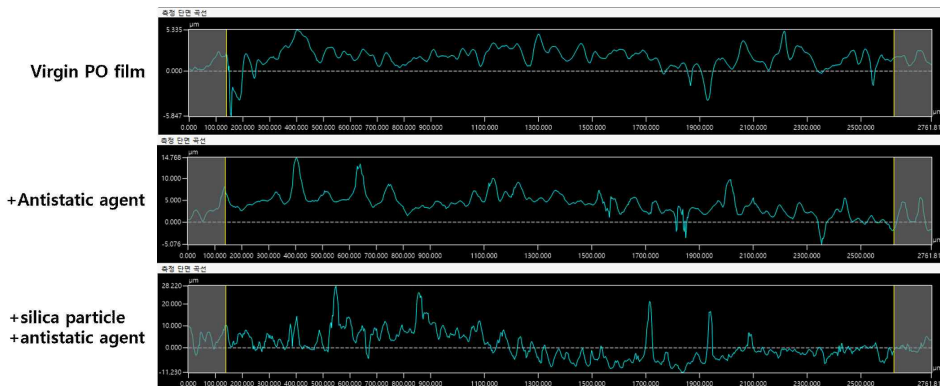


그림 65 . PO필름과 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 필름의 측면 단면 곡선

- 3D image를 통해 표면의 측면 단면 곡선을 분석이 가능함
- 측면 단면 곡선의 형태를 통해 거칠기의 차이점과 단차를 알 수 있음
- 기존의 PO필름의 경우 측면 단면 곡선이 다른 시료와 유사하게 거칠어 보이나 단면 곡선의 높낮이가 5 μm 이내로 낮은 것을 알 수 있음
- 이러한 PO필름의 높이 단차는 blowing 사출성형 시 공기층에서 식는 과정이나 접합되어 롤러에 말리는 부분 등에서 발생이 가능한 정도의 높이 차이
- 대전방지제를 넣어준 경우 기존의 PO필름과 유사한 단차의 측면 단차를 가지나 요철이 큰 부분이 더 증가하는 것을 확인 함
- 요철의 높낮이 차의 증가로 인해 거칠기에 변화가 생겼음을 예상 가능함
- 대전방지제 이외에 실리카 파티클을 첨가하였을 경우 측면 곡선이 더 조밀하게 굴곡을 가지게 됨
- 또한 요철의 높낮이 차가 증가하며 더욱 거친 표면을 가지게 됨을 알 수 있음
- 이는 실리카 파티클이 표면의 거칠기에 영향을 주며 이로 인해 다양한 물성에 영향을 줄 수 있음

Sample name	평균거칠기(Rz)
Virgin PO film	11.18 μm
+ antistatic agent	19.84 μm
+Silica particle +antistatic agent	39.45 μm

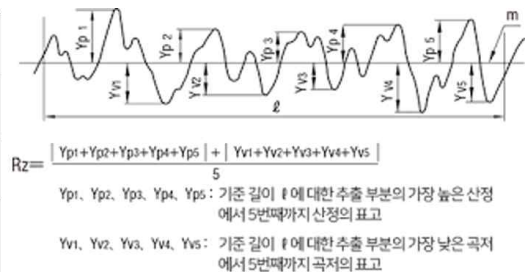


그림 66 . PO필름과 대전방지제 및 실리카 파티클 첨가에 따른 평균거칠기값

- 측면 단면 곡선의 높낮이의 평균을 계산하여 평균거칠기를 구할 수 있음
- 십점평균조도(Rz)는 위와 아래 곡선의 산술평균에 의한 평균거칠기로 곡선의 위아래의 평균길이가 유사함
- 광학 영상과 3D 이미지로 요철의 분포가 시료에 따라 달라지는 것처럼 평균거칠기 또한 시료에 따라 달라짐
- 대전방지제를 첨가한 시료의 경우 기존 PO필름에 비해 2배 가까이 요철의 높낮이가 커진 것을 알 수 있음

- 또한 실리카 파티클을 첨가할 경우 요철의 길이가 4배 가까이 증가 하여 표면적이 가장 넓은 것을 확인 함
- 표면적과 친수성의 상관관계를 보면 표면적이 증가 할수록 친수화도가 증가하는 경향이 있음
- 선행 연구 결과들과 같이 실리카 파티클과 대전방지제를 첨가하여 준 PO필름이 가장 넓은 표면적을 가지고 있으며 이로 인해 친수화도인 접촉각이 가장 낮게 측정됨
- 또한 필름 표면을 물이 흐르는 성질인 유적 특성은 소재의 친수화도 보다는 소재 표면의 거칠기와 더 깊은 관련이 있음
- 소재가 친수화가 강하여 초친수성이라 하더라도 물방울이 표면에 퍼지는 성질은 강하지만 중력 방향으로 흐르는데 있어서는 오히려 방해가 됨
- 표면적이 넓을수록 물이 흐르는데 유리하며 이는 미세먼지나 오염물이 필름 표면에서 잘 씻겨나가기 유리함
- 대전방지제를 사용하여 친수화를 시키거나 표면저항을 낮추는 것 보다 실리카 파티클을 같이 첨가하여 주므로서 더욱 효과를 극대화 시켜 줄 수 있음

## (2) 필름 표면의 미세먼지 제거를 위한 양소성(amphiphobic) 코팅 기술 개발

- 그린하우스용 필름의 고유 성질을 변환하기 위해 친수성 고분자의 블렌딩 및 사출성형을 통해 필름 표면의 성질을 개선하는 연구와 표면코팅을 통해 미세먼지를 효과적으로 제거하는 방법을 모색함.
- 미세먼지는 탄소성분(유기탄소, 원소탄소), 이온성분(황산염, 질산염, 암모늄) 등 대부분 소수성 물질로 구성되어 있으며, 소수성 표면을 갖는 그린하우스 필름에 쉽게 부착하고 빗물 등 외부 환경에 의한 탈착에 어려움이 있음.
- 필름 표면에 코팅을 고려할 때, 미세먼지를 효과적으로 탈착시키기 위해 친수성 또는 소수성의 성질을 갖는 것이 유리함.
- 또한, 빗물 등이 미세먼지를 효과적으로 제거하기 위해서는 물의 높은 접촉각을 부여하는 방법도 사용하며, 이것은 표면에 소수성을 증가시켜 제공하고 있음.
- 즉, 미세먼지가 표면으로부터 쉽게 탈착하기 위해 표면에 소수성, 소수성 등 양소성의 성질을 부여하는 것이 유리 할 것으로 판단.

- 양소성 성질을 부여하기 위한 방법으로 가장 많이 사용되는 불소폴리머는 내후성, 내구성, 내열성 등 다양한 장점으로 인해 많은 연구개발이 진행되고 있음.
- 양소성 불소폴리머 코팅 중 Perfluorooctanoic acid (PFOA) 등 C8이상의 장쇄불소폴리머의 경우 대사과정에서 인체에 축적되고, 그로인해 여러 악영향을 미치기 때문에 규제대상으로 선정되었음.
- 이에 본 과제에서는 환경 유해한 장쇄불소폴리머의 사용을 억제하고 C4이하의 단쇄불소폴리머로 대체하여 연구개발을 진행함.
- 단쇄불소폴리머 코팅은 기판에 개질 하거나, 유기 또는 무기 입자 표면에 부여하여 최대한의 성능 발현과 최소한의 사용으로 가격경쟁력을 개선 시킴.
- 유기 입자는 고유한 특성인 유리전이온도 등 유동성을 컨트롤 할 수 있는 인자가 존재하며 필름 표면의 투과도 및 내구성, 내젖음성 등 다양한 장점을 갖고 있음
- 또한 다양한 특성과 시너지 효과를 기대할 수 있는 코어-셸 구조의 합성이 비교적 간단하여 필름 코팅 시 다각화 된 연구개발의 가능성을 갖고 있음.
- 이에 단쇄불소폴리머가 함유 된 코어-셸 구조의 유기 입자를 합성하여 그린하우스 필름 표면에 코팅용으로 적용함.

(가) 양소성 코어-셸 나노파티클/ 에멀전 코팅액 제조 및 합성

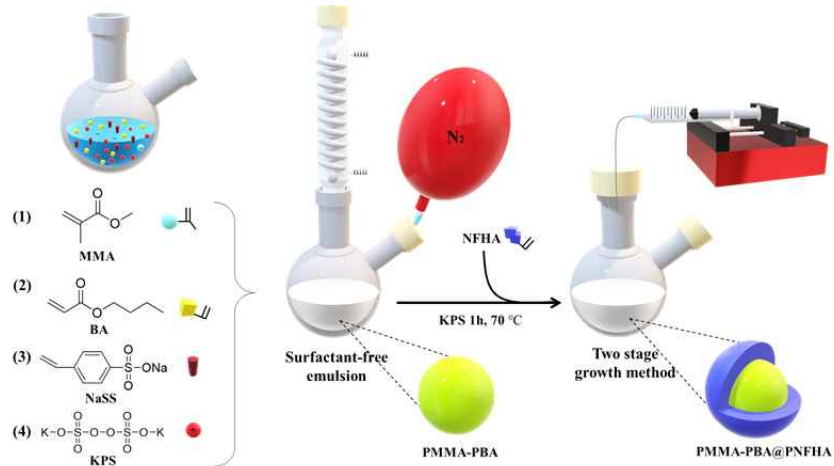


그림 67. 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액 합성 모식도

- 유리전이온도 등 유동성을 제어하여 코팅 내구성, 투명성 그리고 양소성 특성을 부여 할 수 있는 것으로 나타남.
- 유리전이온도가 상반 된 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA,  $T_g=105^{\circ}C$ )와 폴리부틸아크릴레이트 (PBA,  $T_g=-54^{\circ}C$ )를 코어로 사용하여 다양한 유리전이온도를 갖는 입자를 합성 하였음.
- 다양한 유리전이온도를 갖는 코어의 표면에 저탄소 불소폴리머인 폴리노나플루오르헥실아크릴레이트 (PNFHA)를 셸로 도입하여 불소폴리머의 함량을 최소화 하며 성능을 최대한 발현할 수 있는 환경을 조성해 줌.
- MMA와 BA를 비율별로 250ml 플라스크에 정제수와 함께 넣고 반응형 계면활성제인 NaSS를 넣어 반응액을 준비 한 뒤, 교반 아래  $70^{\circ}C$ 로 승온 시켜주었으며, 이때 플라스크에는 냉각 순환 컨테이너, 온도계, 질소 공급 장치를 설치해주었음.
- 개시제 포타슘 펄설페이트(KPS)를 반응액에 투입시켜 주어 입자의 합성을 유도하였고, 개시제의 투입이 완료된 후  $70^{\circ}C$ 에서 2시간 동안 반응시켜 중합도가 80%를 달성하였을 때 NFHA 셸 용액을 실린지 펌프를(NE300) 통해 0.5ml/s의 속도로 1시간에 걸쳐 투입하여 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액을 얻었음.
- 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전을 에탄올 용액에 10wt%로 희석시켜 30분동안 교반기를 통해 혼합하여 주었음.
- 혼합액은 코로나 처리된 그린하우스 필름 위에 바코터를 사용하여 코팅하였으며 모든 샘플

은 실온 (25° C)에서 1시간 동안 건조하여 양소성 코팅이 된 필름을 얻었음.

## 2) 양소성 코팅에 의한 그린하우스 필름의 성질 및 특성 분석

Name	core diameter [nm]	CSNPs diameter [nm]	Shell vol. percent [%]	PDI	ζ [mV]
R1 P(MMA <sub>8</sub> BA <sub>2</sub> )	80.12 ± 7	101.5 ± 6	21.06	0.15 ± 0.1	-65 ± 2
R2 P(MMA <sub>6</sub> BA <sub>4</sub> )	75.8 ± 6	97.5 ± 8	22.25	0.11 ± 0.08	-67 ± 2
R3 P(MMA <sub>4</sub> BA <sub>6</sub> )	72.9 ± 5	93.8 ± 7	22.28	0.12 ± 0.1	-62 ± 2
R4 P(MMA <sub>2</sub> BA <sub>8</sub> )	67.5 ± 7	86.5 ± 8	21.19	0.13 ± 0.07	-63 ± 2

그림 68. 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액 기본 특성

- 에멀전 코팅액 입자의 기본 특성 중 입경, 입자 분포도, 분산 안정성을 Zeta-sizer nanoZS를 사용하여 분석 함.
- 에멀전 코팅액의 평균 입경은 MMA와 BA의 함량 또는 입자가 갖고 있는 유리전이온도에 의해 101.5 nm ~ 86.5 nm 로 다양하게 나오며, 입자 분포도는 0.11 ~ 0.15로 균일한 입자를 갖는 것으로 분석 됨.
- 또한, 제타포텐셜( ζ ) 분석 결과 샘플 모두에서 입자가 우수한 분산안정성을 갖는 것을 알 수 있으며, 일반적으로 제타포텐셜 값이 ±40 에서 ±60을 안정성을 갖는 것으로 간주하며 ±60 이상의 값을 우수한 안정성으로 정의 함.
- 입자사이즈가 감소하는 현상의 경우 BA 단량체 비율의 증가로 에멀전 내의 극성과 친수성이 감소하고 표면 활성 올리고머의 중합 핵 형성을 방해하며 그 결과로 BA 함량 증가로 인해 입자 사이즈가 감소하는 현상을 보임.

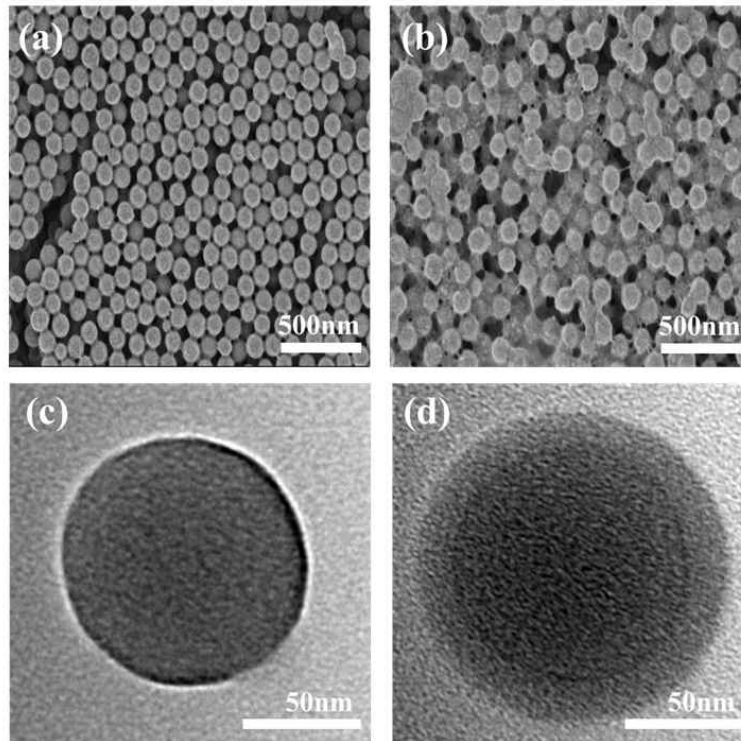


그림 69. (a) 코팅 된 코어의 SEM 이미지, (b) 코팅 된 코어-셸의 SEM 이미지 (c) 코팅 된 코어의 TEM 이미지, (d) 코팅 된 코어-셸의 TEM 이미지

- 위 그림은 MMA와 BA로 이루어진 구형의 코어 라텍스 입자와 PNFHA 셸을 도입한 코어-셸 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액의 SEM 및 TEM 분석 이미지 임.
- PNFHA는 two stage emulsion polymerization을 통해 코어 라텍스 입자의 표면에 합성되어 셸로 존재하게 됨.
- 모든 나노 입자는 표면에 셸이 코팅 되며 입자 사이와 필름을 연결해주는 바인더 역할을 함.
- 코어만을 분석한 TEM 이미지의 경우 입자가 검은 색으로만 나타나며, MMA와 BA가 한가지의 상으로 합성이 충분히 이루어진 것을 확인 할 수 있음.
- 한편 코어-셸로 이루어진 TEM 이미지의 경우 코어-셸 구조가 뚜렷하게 관찰 되며, 일반적으로 연구 보고 된 코어-셸 복합 입자와 유사한 형태를 나타내는 것을 관찰 할 수 있음



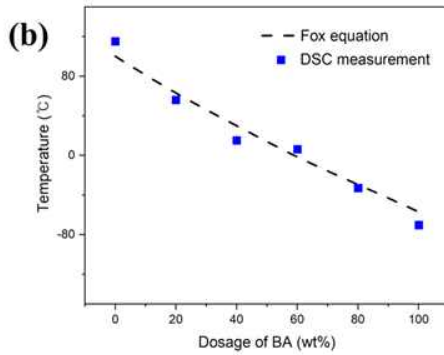
(a) FOX equation :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g1}} + \frac{M_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{M_i}{T_{gi}}$$

MMA mole = 0.0399 ..... ①  
 BA mole = 0.0468 ..... ②  
 Total mole = 0.0867 ..... ③  
 $M_{MMA} = 0.04602$  ..... ④  
 $M_{BA} = 0.05398$  ..... ⑤

$$\frac{1}{T_g} = \frac{④}{373.15} + \frac{⑤}{224.15} = \text{????}$$

MMA:BA=8:2 T<sub>g</sub> = 59.63°C  
 MMA:BA=6:4 T<sub>g</sub> = 24.76°C  
 MMA:BA=4:6 T<sub>g</sub> = -6.57°C  
 MMA:BA=2:8 T<sub>g</sub> = -34.30°C



(c)

Nanoparticles	DSC Tg (°C)	Fox equation Tg(°C)
R1 P(MMABA) <sub>82</sub>	55.81 ± 3	59.63
R2 P(MMABA) <sub>64</sub>	26.4 ± 2	24.76
R3 P(MMABA) <sub>46</sub>	-6.69 ± 2	-6.57
R4 P(MMABA) <sub>82</sub>	-33.17 ± 5	-34.30

그림 70. Fox 방정식 (a)을 사용한 Tg 계산, DSC 측정 및 fox 방정식 계산 비교 코어 재료 (b) 및 표 (c)의 Tg

- 유리전이온도는 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액의 코팅 내구성 및 양소성 특성에 영향을 미칠 것으로 판단 됨.
- 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액의 유리전이온도를 분석하기 위해 이론적인 분석 값이 Fox 방정식과 DSC를 통해 분석 함.
- 코어를 구성하는 폴리머 중 PMMA는 약 105° C의 유리전이온도를 갖으며 PBA는 약 -54° C의 유리전이 온도를 갖기 때문에 BA 함량이 증가할수록 유리전이온도가 낮아지는 것을 알 수 있음.
- Fox 방정식으로 구한 유리전이온도 값과 DSC 분석을 통해 얻은 유리전이온도는 유사한 값을 갖는 것으로 분석 되며, DSC 분석의 경우 코어 나노입자는 하나의 유리전이온도만을 나타내며 MMA와 BA 사이의 우수한 중합성을 보여 줌.
- BA 함량이 20 wt%에 해당하는 샘플 R1의 경우 Fox 방정식 값은 59.63° C로 DSC 분석 값 55.81° C와 3.82° C의 오차 범위를 보였으며, 각각 R2는 24.76° C와 26.4° C로 오차 범위 1.62° C, R3는 -6.57과 -6.69° C로 0.12° C, R4는 -34.30° C와 -33.17° C로 1.13° C로 분석 됨.

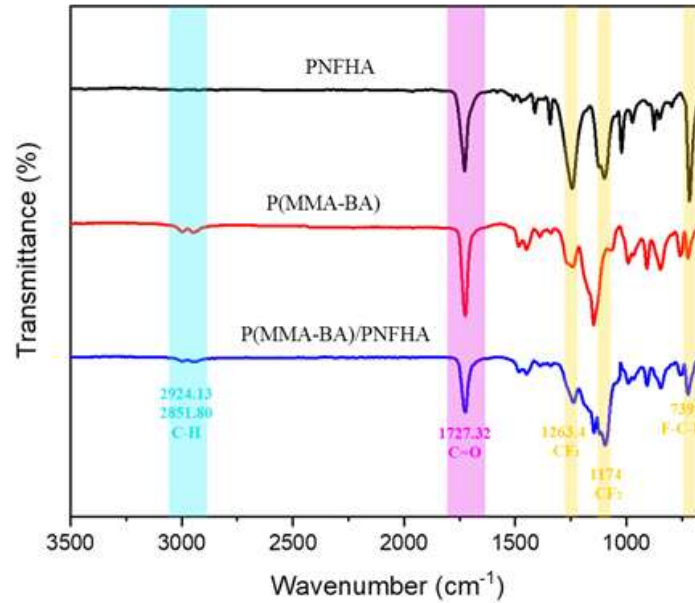


그림 71. FT-IR로 분석한 양소성 코어-셸  
나노파티클/에멀전 코팅액

- 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액으로 코팅 된 그린하우스 필름의 표면을 FT-IR의 ATR 모드로 분석 함.
- 셸에 해당하는 PNFHA와 코어에 해당하는 P(MMA-BA) 그리고 제조 된 코어-셸 나노파티클을 각각 측정 함.
- PNFHA의 경우  $1263\text{ cm}^{-1}$  과  $1174\text{ cm}^{-1}$  그리고  $739\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 탄소와 불소 결합에 대한 피크가 뚜렷하게 나타나며 P(MMA-BA) 코어는 C-H 피크가  $2924\text{ cm}^{-1}$ ,  $2951\text{ cm}^{-1}$ 에서 뚜렷하게 나타난다. 코어-셸이 합성된 P(MMA-BA)/PNFHA의 측정 결과 PNFHA와 P(MMA-BA)의 특정 피크가 모두 결합 되어 있는 것을 분석 됨.

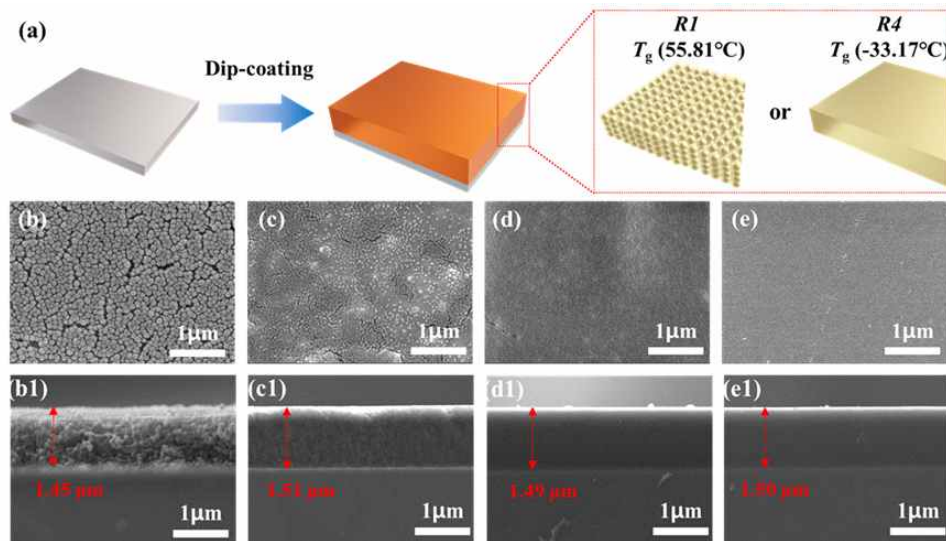


그림 72. 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액의 코팅 모식도(a)와 코팅 표면 및 코팅 단면 SEM 이미지

- DSC와 fox 방정식을 통해 분석된 유리전이온도를 코팅했을 때 발생하는 표면 형태의 변화를 분석하기 위해 SEM 분석을 진행 함.
- 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액은 먼저 그린하우스용 필름에 바코터를 사용하여 다양한 유리전이온도를 갖는 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액의 코팅층을 얻음.
- 위 그림 (a)의 모식도에서 볼 수 있듯이 코팅층의 입자 형상은 유리전이온도에 따라 결정되며, 코팅 표면의 유리전이온도가 높은 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액은 유리전이온도 이하의 온도에서 건조 되기 때문에 구형의 입자 형태를 유지 함.
- (b) SEM 이미지의 경우 코어가 갖는 유리전이온도 이하의 건조온도에서 코팅이 진행되기 때문에 입자의 형상이 유지 되는 것을 볼 수 있으며, (c) ~ (e)로 코팅이 진행 될수록 건조온도가 코어가 갖고 있는 유리전이온도보다 높아져 입자의 형태를 잃어 가는 것을 순차적으로 분석 됨.
- (e) SEM 이미지의 경우 유리전이온도가 실온보다 월등히 낮아 입자의 형태는 모두 잃어버리게 되고 표면이 완전히 매끄러운 형태를 가짐.
- 모든 코팅 샘플은 약 1.50um 의 일정한 코팅 두께를 갖는 것으로 분석 됨.

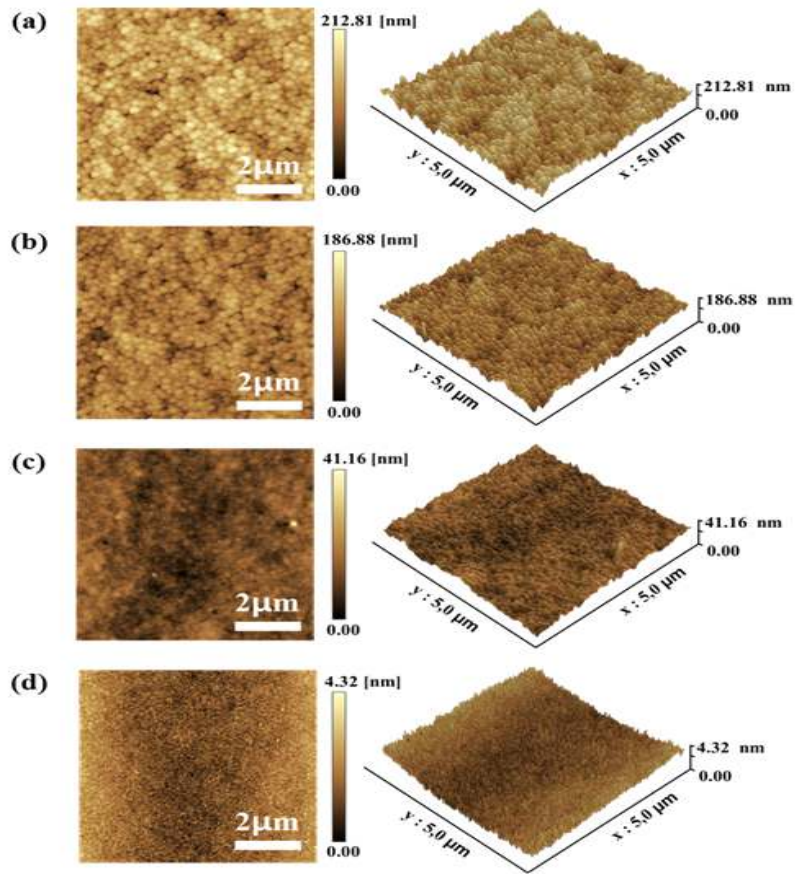


그림 73. 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅액의 유리 전이온도에 따른 코팅 AFM 이미지

- 유리전이온도에 따른 코팅표면의 거칠기와 형태를 특성화하기 위해 AFM 분석을 수행 함.
- 위 그림은 다양한 유리전인온도를 갖는 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅의 2D와 3D AFM 이미지와 거칠기를 보여 줌.
- 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅의 RMS 거칠기는  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 의 면적에 대해 분석되었으며 각각 212.81nm, 186.88nm, 41.16nm 그리고 4.32nm로 분석 됨.
- 다양한 양소성 코어-셸 나노파티클/에멀전 코팅의 거칠기는 유리전이온도가 증가함에 따라 명확하게 증가하는 것으로 분석 됨.
- 표면 조도는 표면 구조의 습윤성과 밀접한 관련이 있는 것으로 알려 졌으며, 표면 조도를 높이고 습윤성 방지에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 연구 되고 있음.
- 유리전이온도가 높은 샘플 (a)의 경우 코팅 시 입자의 형태를 유지하고 있으며 거칠기 높아 입자 사이의 공간이 많아 접촉각이 높은 상태를 보여줄 수 있지만, 공간이 내구성에 악영향을 미칠 수 있음.

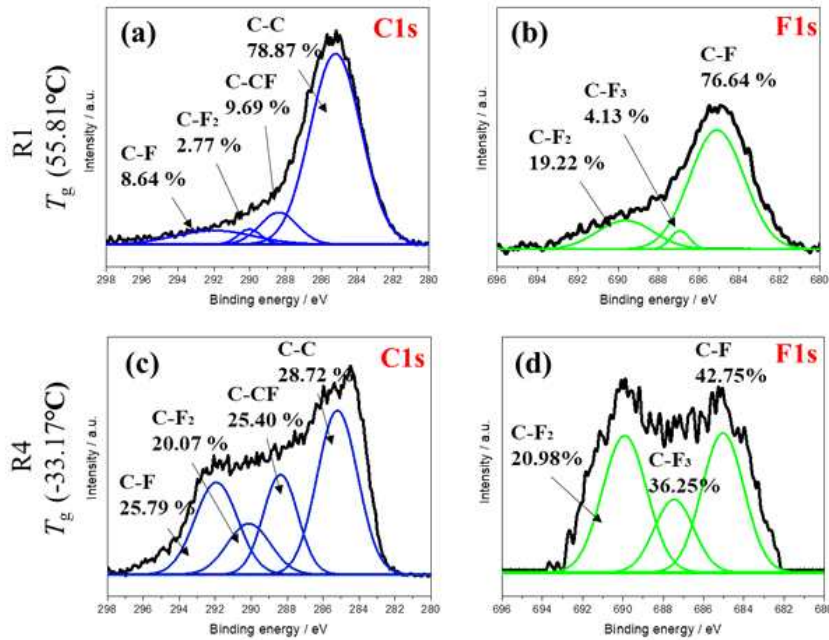


그림 74. 유리전이온도 55.81° C의 XPS 그래프 (a) C1s, (b) F1s와 유리전이온도 -33.17° C의 XPS 그래프 (c) C1s, (b) F1s

- 건조가 실온에서 발생할 때, 유리전이온도가 높은 샘플의 경우 유리전이온도에 먼저 도달한 셸층의 이동성을 제공 할 수 있지만 코어는 유동성이 생기지 않음.
- 셸은 입자 사이의 상호작용과 필름에 정착 할 수 있는 역할을 하며, 유리전이온도가 높은 샘플은 양소성 코어-셸 나노파티클의 표면에 소수성으로 점유 될 수 있고, 표면에 셸 비율이 적어지는 결과를 초래 함.
- 코어의 유리전이온도가 셸보다 낮을 때 코어의 유동성은 셸보다 우수하여 양소성 코어-셸 나노파티클 코어가 셸보다 유동성이 높기 때문에 표면보다 필름쪽으로 위치할 가능성이 있어 셸이 표면에 위치하며 양소성 표면을 기대할 수 있음.
- XPS 분석을 실시하여 코팅 표면의 원소결합을 분석하여 표면에 위치한 원소의 비율을 확인 함.
- 유리전이온도가 55.81° C 의 샘플의 경우 코팅 표면에 C1s 스펙트럼은 대부분 C-C bond이고 일부 C-F, C-CF이며 C-F<sub>2</sub> 결합은 거의 없음을 보여줌.
- 유리전이온도가 -33.17° C 의 샘플의 경우 코팅 표면의 C1s 스펙트럼은 C-F, C-CF 및 많은 C-F<sub>2</sub>결합의 증가로 나타남.

- 유리전이온도 55.81° C와 비교하여 유리전이온도가 -33.17° C 코팅 표면은 실온에서 건조된 후 수많은 불소 원자와 결합이 존재함.

- C1s peak에서 C-C peak의 감소는 셸 층이 표면에 지배적이라고 해석할 수 있으며, Fls 스펙트럼의 불소 원자 또한 -33.17° C에서 코팅표면에 셸의 존재를 증명 할 수 있음.

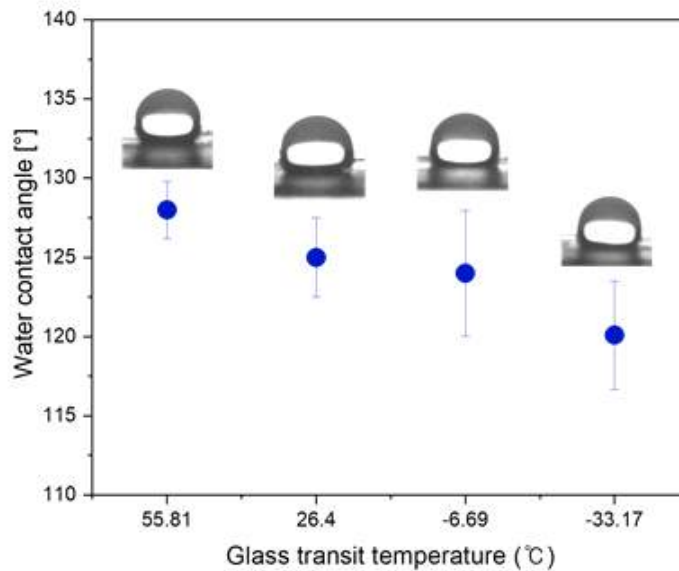


그림 75. 유리전이온도에 따른 물 접촉각 측정

- 물 접촉각은 유리전이온도가 감소함에 따라 감소하며, 이 현상은 높은 유리전이온도를 가진 나노 입자 코팅이 거칠기에 비례하여 표면 에너지를 감소시키고 결과적으로 물방울에 대한 물 접촉각을 증가시키는 표면으로 이어질 수 있음.

- 물 접촉각은 샘플 당 10회 씩 측정한 평균값을 구했으며, 유리전이온도가 높아 물 접촉각이 우수한 샘플의 경우 140 ~ 128° 의 접촉각을 갖는 것으로 분석 됨.

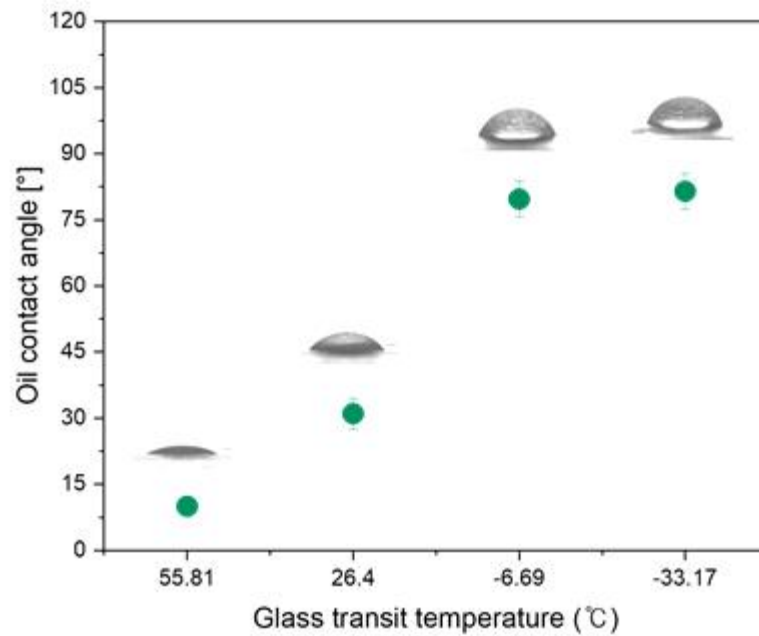


그림 76. 유리전이온도에 따른 오일 접촉각 측정

- 소수성 액체 인 오일 (n-Hexadecane)의 경우 유리전이온도가 증가할수록 코팅 표면의 오일 접촉각이 눈에 띄게 감소하는 것으로 분석 됨.
- 유리전이온도가 55.81° C 인 경우 완전히 표면에 습윤되는 현상이 발생하는 반면 -33.17° C 의 유리전이온도를 갖는 코팅 샘플에서는 오일 접촉각이 크게 증가 함.
- 이 거동은 유리전이온도가 높을 때 소수성 코어가 표면을 지배하게 되는 현상과 관련이 있으며 소수성 코어는 오일과 친화적이므로 오일이 표면에 쉽게 스며들게 함.
- 오일로 사용한 n-hexadecane은 물보다 표면 장력이 현저히 낮아 액적을 유지하는데 필요한 표면에너지가 더 낮기를 요구 함.
- 유리전이온도가 낮은 코어의 경우 불소폴리머로 구성된 셸 층이 표면에 위치하게 되며 낮은 표면 에너지를 보유할 수 있고 물과 기름 모두에서 우수한 접촉각을 보여 줌.
- 표면 에너지 분석 값에서도 코어의 유리전이온도가 감소할 때 표면에너지는 낮아지며 이것은 낮은 표면에너지를 갖는 불소폴리머 셸 층이 표면에 위치하는 것에 대한 명백한 증거로 작용 함.

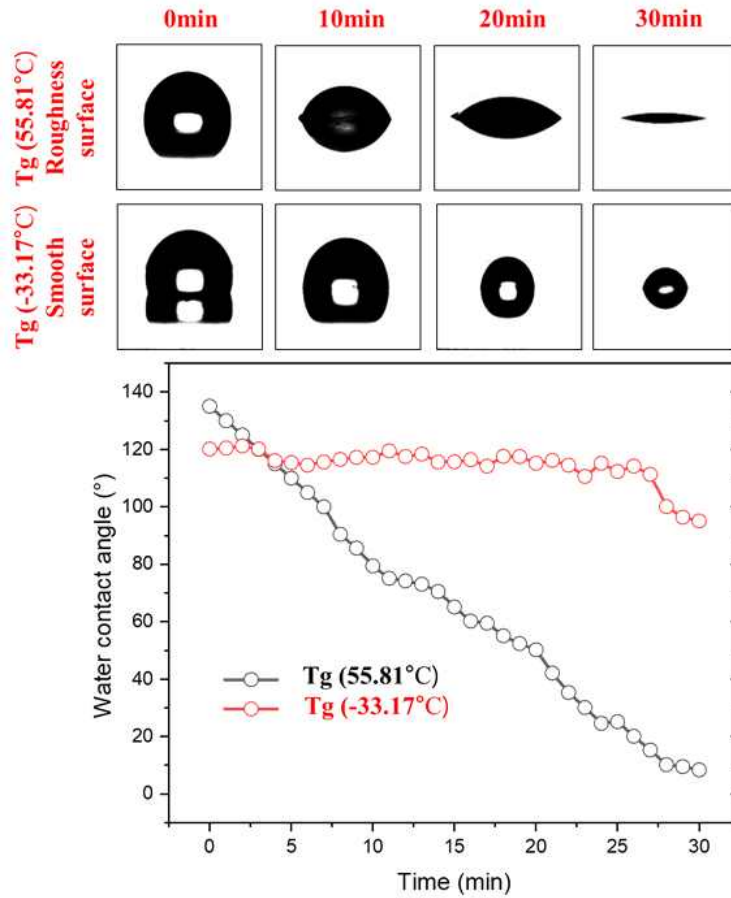


그림 77. 시간 의존적 평가에 따른 물 접촉각 측정

- Roughness 표면을 갖는 코팅 (유리전이온도 55.81° C)과 smooth 표면을 갖는 코팅(유리전이 온도 -33.17° C)의 습윤 안정성을 분석하기 위해 표면에 물 5uL을 배치하고 실험실 조건 (온도 21° C, 습도 51%)에서 시간에 따른 접촉각 변화 실험을 수행 함.
- 시간 의존적 평가에 따르면 roughness 표면은 물방울이 시간 경과에 따라 점차 구형의 형태를 잃고 표면에 젖어 들며 접촉각이 감소 함.
- smooth 표면의 경우 물방울이 시간 경과에 따라 증발의 발생으로 물방울의 크기는 작아지지만 접촉각의 감소를 보이지 않음.
- 또한, 위 그림의 그래프는 시간 경과에 따른 물방울의 명백한 접촉각의 변화를 보여 줌.
- Roughness 표면에서 물방울의 접촉각은 0분에서 137° 로 측정 되지만, 20분 후 40° 로 지속적으로 감소하고 30분 후에는 거의 0° 로 표면에 완전히 젖어 듦.
- Smooth 표면에서는 접촉각은 처음 0분에서 roughness 표면보다 비교적 낮은 120° 로 측정



되지만, 5분이 경과하는 시점에서 roughness 표면보다 높은 접촉각을 유지하는 것을 확인 할 수 있음.

- 30분 후 물방울은 완전히 증발할 때까지 표면에 젖어 들지 않고 접촉각을 유지 함.

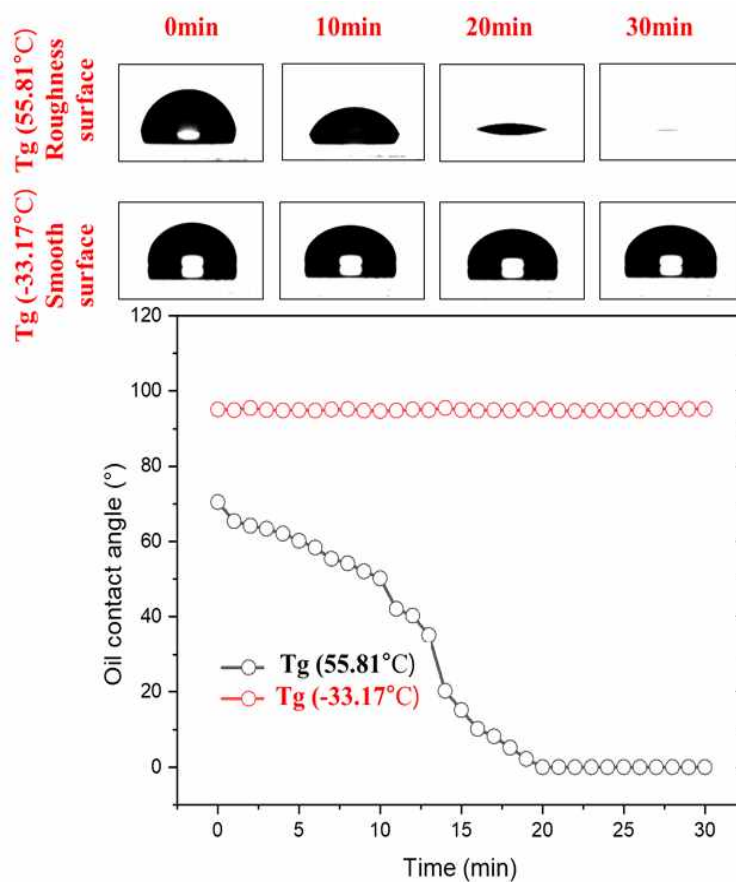


그림 78. 시간 의존적 평가에 따른 오일 접촉각 측정

- 시간 의존적 평가의 표면 젖음성에 관한 현상은 오일 접촉각에서 더욱 두드러지게 나타 남.
- Roughness 표면에서는 오일 접촉각이 시간 경과에 따라 급속도로 구형의 형태를 잃고 표면에 젖어드는 현상을 보여 줌.
- Smooth 표면의 오일 접촉각은 시간의 경과에도 불구하고 현상을 유지하는 것을 확인할 수 있음.
- 상온에서 증발하지 않는 오일의 경우 크기가 그대로 유지하는 상태에 있음.
- 위 그림의 그래프는 시간 경과에 따른 오일 방울의 명백한 접촉각의 변화를 보여 줌.

- Roughness 표면의 오일 방울은 처음 0분에서 72°의 접촉각을 보여주지만 시간 경과하는 동안 빠르게 구형 모양을 잃고 표면에 젖어 듬.
- 10분을 지남으로 급격하게 표면에 젖어들며 20분 후부터는 거의 0°로 오일 방울이 완전히 젖어 듬.
- Smooth 표면의 오일 방울은 시간 경과에 따라 30분 후에도 여전히 0분에서의 접촉각 94°와 비슷한 값을 유지 함.
- 상온에서 증발하지 않아 오일 방울의 크기와 형태를 그대로 유지하며 표면에 내젖음성 성능이 나타 남.

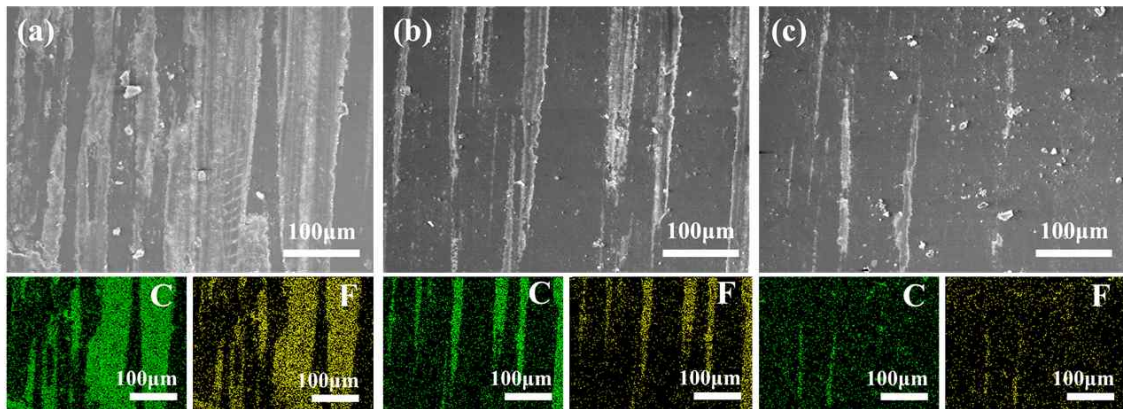


그림 79. 필름에 코팅 된 roughness 표면의 마모 테스트와 EDS 분석 이미지 (a) 10회 마모 (b) 20회 마모 (c) 30회 마모

- 마모 테스트는 칫솔의 brush를 사용하여 각각 1~30 회까지 진행 함.
- 마모 테스트를 진행하면 필름 표면에 코팅 된 코팅층의 박리를 분석하기 위해 EDS를 사용하여 C와 F의 탄소 분석을 진행 함.
- 위 그림에서 볼 수 있듯이 마모가 일어나는 동안 표면의 코팅이 박리되는 것을 알 수 있으며 불안정한 코팅 상태가 얻어 졌다는 것을 알 수 있음.
- 코팅 표면을 일정한 속도로 brush로부터 문지르기 시작했을 때 코팅을 대표하는 C와 F의 함량이 감소 함.
- 코팅 표면의 필름이 기계적으로 파괴되고 코팅의 안정적인 상태가 붕괴되었음을 나타 냄.

- 코어 입자가 구형으로 존재하는 roughness 표면의 경우 셸이 기관과 코어를 연결하는 바인더 역할을 수행하지만, 셸의 함량이 한정적이고 코어 사이의 공공이 존재하기 때문에 외부 충격에 의해 기계적 강도에 취약 함.

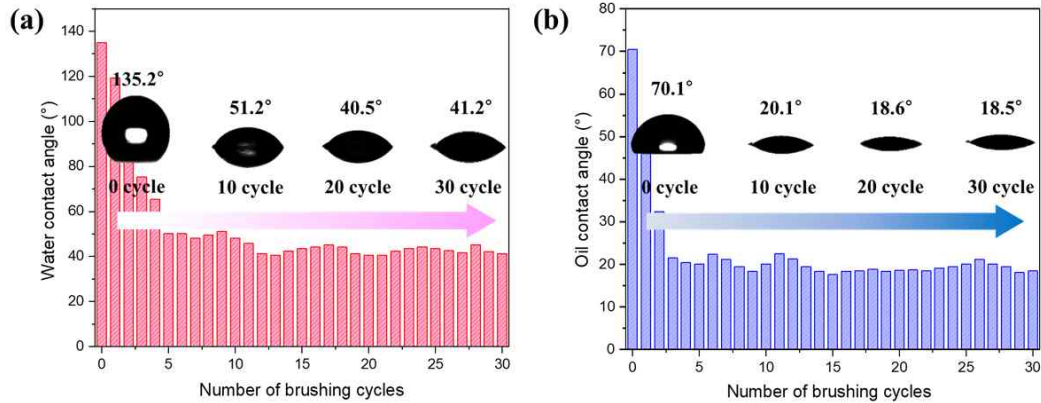


그림 80. roughness 표면의 마모 횟수와 물에 대한 접촉각(a), 오일에 대한 접촉각(b)

- 위 그림의 (a) 그래프는 물에 대한 접촉각의 관계를 보여 줌.
- 마모 전 물 접촉각은 135° 로 나타내며 마모가 진행될수록 물 접촉각은 급격히 줄어 듦.
- 마모 횟수가 5회에 도달 했을 때, 물 접촉각은 54° 로 줄어들며 이것은 roughness 표면이 마모에 의한 기계적 강도가 취약해 표면에 필름이 노출되기 때문임.
- 마모 횟수가 10회에서 30회까지 필름이 완전히 노출 되며 필름이 갖고 있는 물 접촉각 값을 보임.
- 위 그림의 (b) 그래프는 오일에 대한 접촉각의 관계를 보여 줌.
- 마모 횟수와 오일 접촉각 분석 결과 마모 횟수가 진행 될수록 오일 접촉각 수치는 급격히 낮아지며, 마모 4회에서 필름이 갖고 있는 오일 접촉각 값을 보이고 30회까지 유지됨.
- 오일에서 더 빠른 접촉각 감소는 오일이 갖고 있는 표면 장력이 물보다 현저히 낮기 때문이며, 필름 표면은 기본적으로 소수성을 갖기 때문에 오일이 쉽게 퍼지는 현상을 보임.

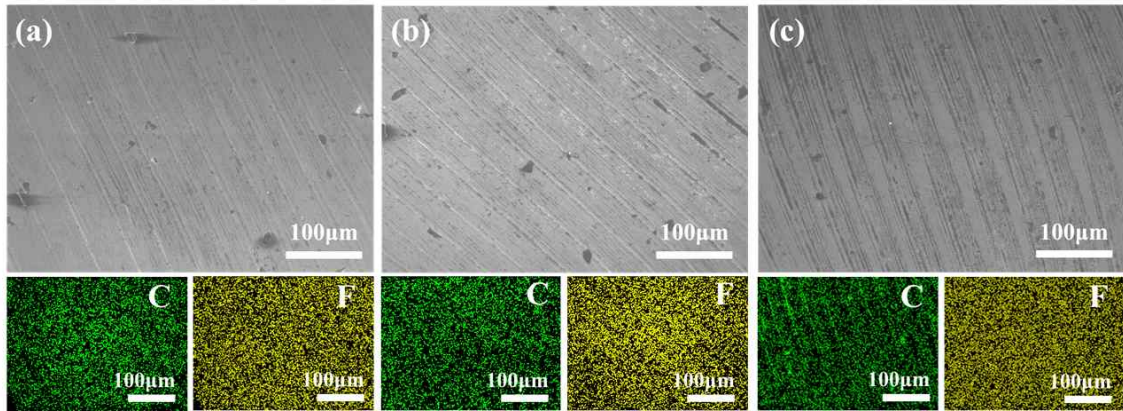


그림 81. 필름에 코팅 된 smooth 표면의 마모 테스트와 EDS 분석 이미지 (a) 10회 마모 (b) 20회 마모 (c) 30회 마모

- smooth 표면의 마모 부식 테스트의 경우 높은 기계적 강도를 갖는 것으로 분석 됨.
- 마찬가지로 마모 테스트는 1~30회로 동일하게 진행 되며 EDS 이미지는 각각 각각 10회 (a) 20회(b) 그리고 30회 (c) 로 나타 남.
- EDS 분석을 통해 마모 부식 횟수가 증가하는 동안 C와 F 원소 분석을 실시함.
- EDS 이미지 분석 결과 마모 부식 횟수가 증가함에도 불구하고 코팅 표면에 코팅층이 박리 되지 않고 유지하는 것으로 보임.
- 원소 분석에서도 C와 F가 roughness 표면처럼 이탈하지 않고 표면에 잘 부착 돼 있는 것을 확인 할 수 있음.
- 이런 거동의 이유는 smooth 표면의 높은 어닐링 온도로 인해 코어와 셸이 충분한 유동성을 갖기 때문임.
- 충분한 유동성으로 인해 입자 사이의 공공이 사라지고 입자간의 정교한 구조로 코팅이 진행 됨
- 결과적으로 필름과의 높은 접착력과 기계적 강도를 갖게 됨.

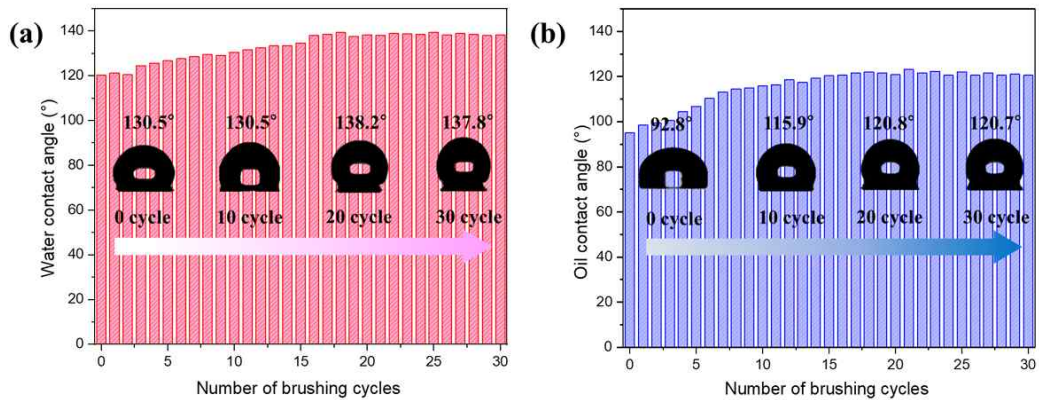


그림 82. smooth 표면의 마모 횟수와 물에 대한 접촉각(a), 오일에 대한 접촉각(b)

- 위 그림의 (a) 그래프는 오일에 대한 접촉각의 관계를 보여 줌.
- roughness 표면의 경우 마모 횟수 증가가 물 접촉각의 저하를 일으키지만 smooth 표면의 경우 마모 횟수가 증가할수록 접촉각이 상승 하는 것으로 분석됨.
- 마모 횟수가 점점 증가하며 15회를 기점으로 접촉각은 일정한 수치를 보이며 수평이 되는 것을 확인할 수 있음.
- 마모 전 물 접촉각이 120° 인 것에 반해 마모 20회에서 138.2° 큰 폭으로 상승 하였다
- 마모 전 접촉각이 94° 에 그치는데 반해 마모가 진행될수록 접촉각은 상승하고 마모 횟수가 20회를 기점으로 120.8° 까지 크게 상승하며 20회 이후 접촉각은 큰 상승 없이 수평을 유지 함.
- 이런 현상은 마모 부식을 통해 코팅 표면에 거칠기가 상승한 것이 원인 일 수 있음.
- 마모 횟수가 증가할수록 표면에 스크레치가 증가하고 그로 인해 smooth 표면의 미세 구조가 굴곡이 심해짐.
- smooth 표면은 우수한 기계적 강도를 갖기 때문에 마모 테스트에서 쉽게 박리 되지 않고 표면에 스크레치만 발생함.
- roughness 표면과 달리 표면에 거칠기가 상승하고 물과 오일에 대해 접촉각이 크게 증가함.

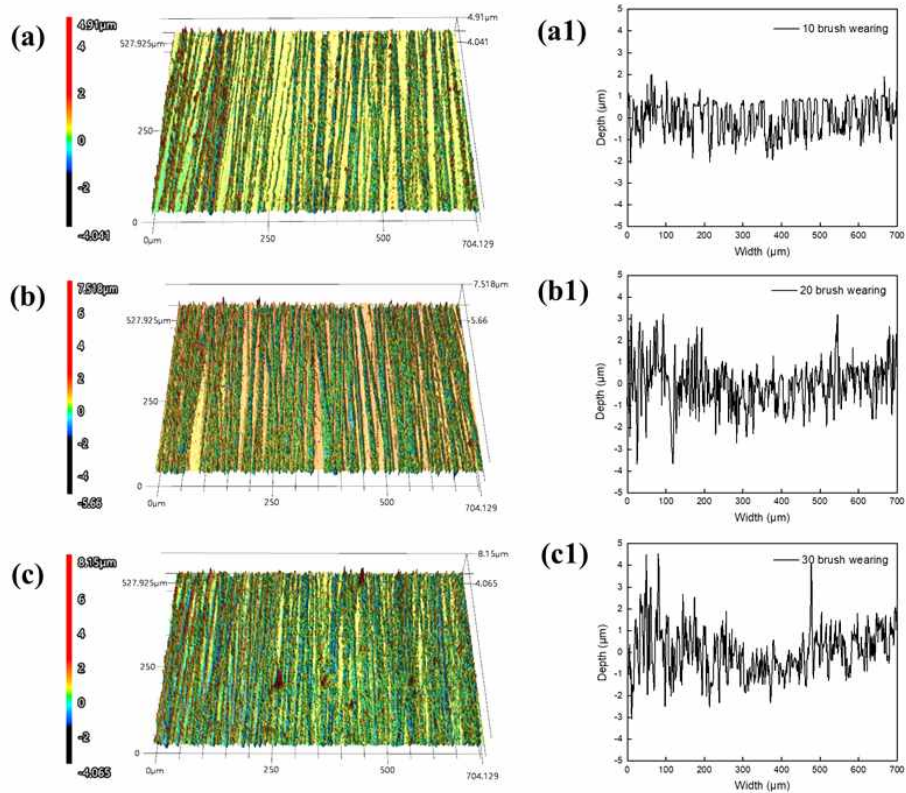


그림 83. smooth 표면의 (a) 10회 마모 (b) 20회 마모 (c) 30회 마모의 3D 현미경 분석과 거칠기

- 위 그림에서 볼 수 있듯이 smooth 표면의 마모 트랙 표면은 뚜렷한 코팅 박리 없이 상대적으로 거칠고 스크래치 자국으로 가득 차 있음.
- 스크래치 흔적은 10회에서 30회로 갈수록 전체 마모 트랙 표면에 증가 함.
- 거칠기는 10회에서 20회로 마모 횟수가 증가할수록 꾸준히 거칠거 지며 30회 에서는 20회에 비해 거칠기가 소폭 감소하지만 미세한 스크래치가 더 많이 발생함.
- 이것은 smooth 표면의 마모가 진행될수록 거칠어지며 접촉각이 증가하는 것을 나타 냄.
- 20회 이상에서 거칠기가 증가하지 않아 접촉각이 수평 및 소폭 하락하는 것으로 분석되며 마찰 후 새로 마모 된 표면은 거칠기가 상승하는 smooth 표면의 표면 에너지가 낮아 짐.

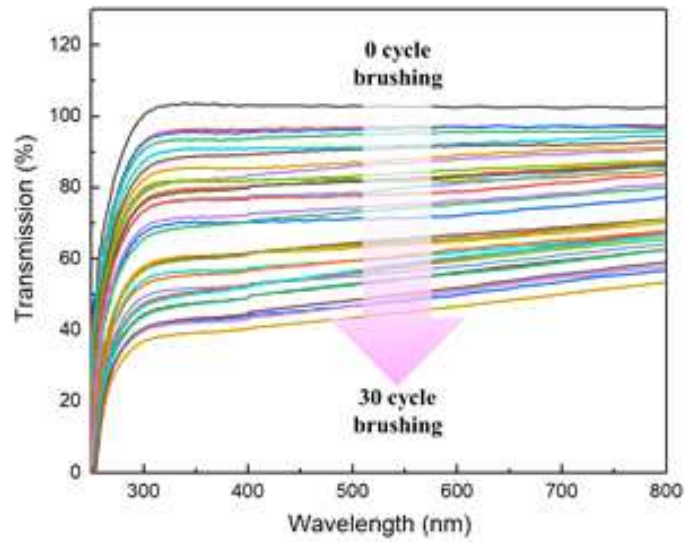


그림 84. 마모 횟수 증가와 투과도 그래프

- 마모 횟수와 비례하며 1~30회까지 UV-vis를 통해 투과도를 분석 함.
- 마모 횟수가 증가할수록 코팅 필름의 투과도가 지속적으로 감소하는 현상을 보임.
- 마모 횟수가 진행될수록 표면 거칠기의 증가로 인해 빛이 산란되며 나타나는 현상으로 판단

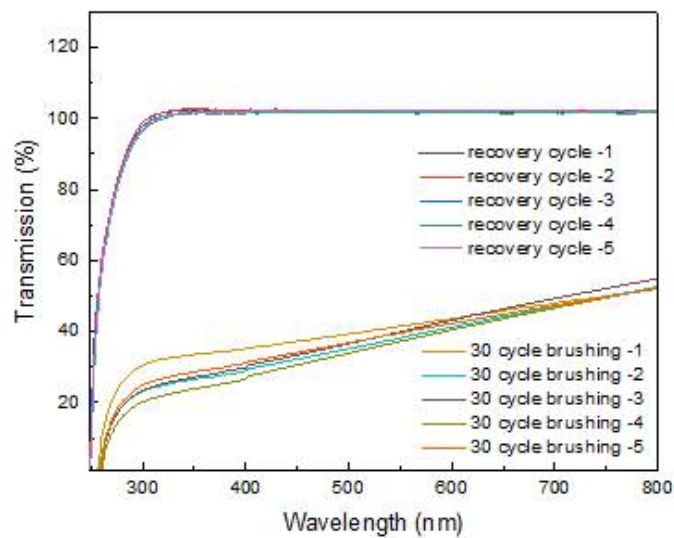


그림 85. 마모와 회복 사이클 그래프

- 거칠기의 상승으로 접촉각이 상승하지만 코팅 표면의 투과도가 낮아지는 현상은 어닐링을 통해 회복 함.
- 마모 횟수가 30회에서 가장 낮은 투과도를 보이지만 어닐링 하면 표면의 거칠기가 낮아지며 다시 투명해짐.
- 어닐링이 발생하면 코어-셸 입자는 부여 된 열로 스크래치 근처의 폴리머가 유리전이온도 이상에 도달 함.
- 필름에 유동성을 부여 할 수 있으므로 폴리머 사슬이 틈새를 채우고 마모 표면을 평평하게 만듦.
- 그 결과 빛의 산란이 줄어들어 다시 투명하게 됨.
- 마모 횟수와 어닐링의 가역적인 회복 사이클을 알아보기 위해 투과도를 분석 함.
- 마모 횟수를 30회 진행시켜 투과도를 측정하고 어닐링하여 투과도를 측정 함.
- 5번의 회복 가역성 분석 결과 회복이 진행될수록 투과도의 하락이 발생하지 않음.
- 가역적인 회복 흐름은 코어-셸 입자의 유동성을 부여하여 스크래치 표면에서 이동 및 재분배 할 수 있음.
- 회복 된 코팅 표면을 보장 할 수 있으며 접촉각의 감소로 이어짐.
- 마모가 발생하면 잃어버린 접촉각 특성이 향상되며 물과 오일 모두에서 높은 접촉각으로 복원 됨.
- 접촉각은 어닐링과 마모를 진행하는 5회 동안 꾸준히 유지되며 내젓음성 속성을 잃지 않음.



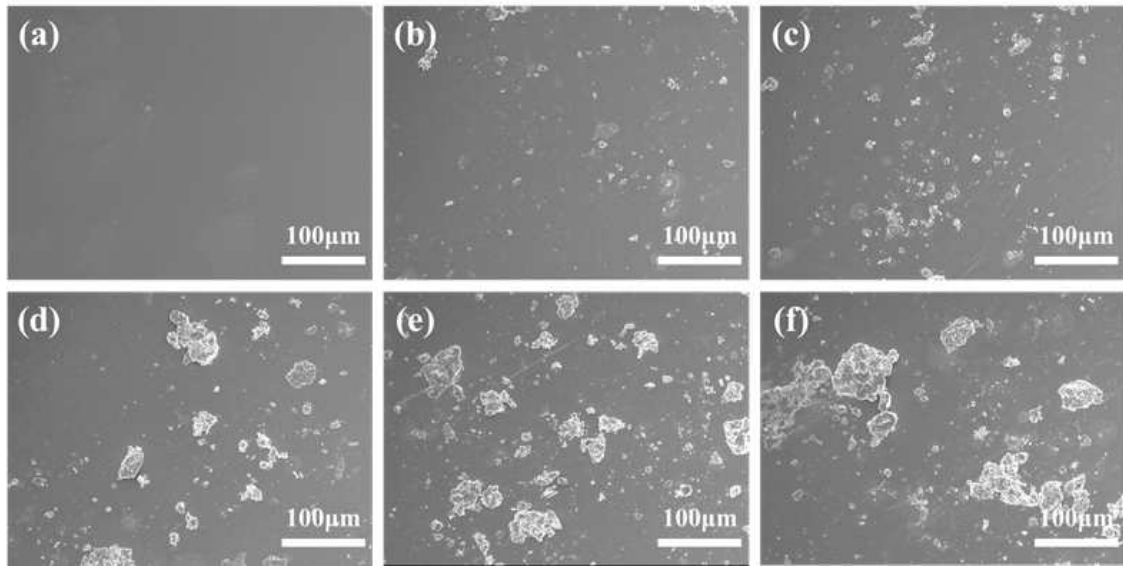


그림 86. 코팅 표면 (a) 과 회복 사이클 1회 (b) 2회 (c) 3회 (d) 4회 (e) 5회 (f)의 SEM 이미지

- 마모와 회복 5회 사이클 중에 UV-vis를 통한 투과도의 감소는 보이지 않음.
- 마모와 회복 사이클 동안 SEM을 통해 표면 이미지를 관찰 함.
- 마모 후 어닐링을 통해 회복할 경우 표면에 벌크형식의 코팅층이 발견 됨.
- 회복 사이클이 진행할수록 잔여 벌크 코팅층이 증가하며 장기 사이클에서 투과도의 영향을 미칠 것으로 판단 됨.

(3) 미세먼지 부착 방지 성능 분석

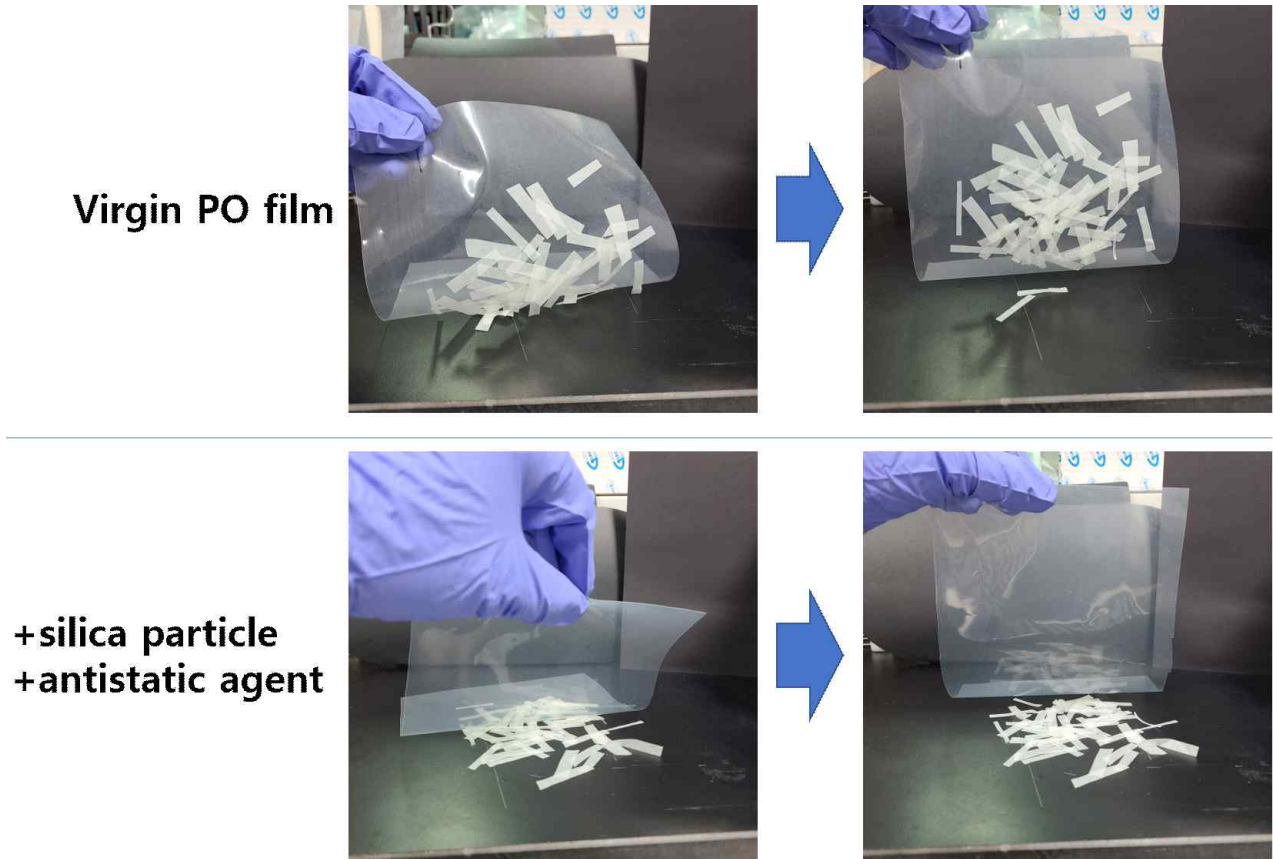


그림 87 . 대전 된 종이의 필름에 따른 정전기적 인력을 보여주는 사진

- 그린하우스에 사용되는 PO필름은 알킬기로 구성되어 있어 별다른 친수성 작용기를 가지고 있지 않음
- 이로 인해 필름 표면이 대전될 시 정전기의 축적이 발생 함
- 정전기의 축적이 발생하면 음이온이나 양이온으로 대전되어 있는 여러 물질과의 접착력이 증가 함
- 대기중에 떠다니는 오염물이나 미세먼지는 이온을 띄고 있어서 대전되어 있는 표면에 접근 시 정전기적 인력에 의해 오염물이 부착하기 유리함
- 이는 대전되어 있는 필름 표면에 이온성을 띄는 종이를 가져다 되면 알 수 있는데 대전되어 있는 일반적인 PO필름은 종이 매우 쉽게 붙으며 필름끼리도 서로 잘 붙으려 하는 성질이 있는 것을 알 수 있음
- 반면 실리카 파티클과 대전방지제를 첨가한 미세먼지 부착 방지용 PO필름의 경우 대전되어 있는 종이를 가져 되더라도 인력이 발생하지 않음
- 이는 PO필름 표면에 대전방지제와 실리카 파티클에 의해 친수화 되며 정전기 축적을 방지하고 이로

인해 표면에 정전기적 인력이 생성 되지 않았음을 확인 함

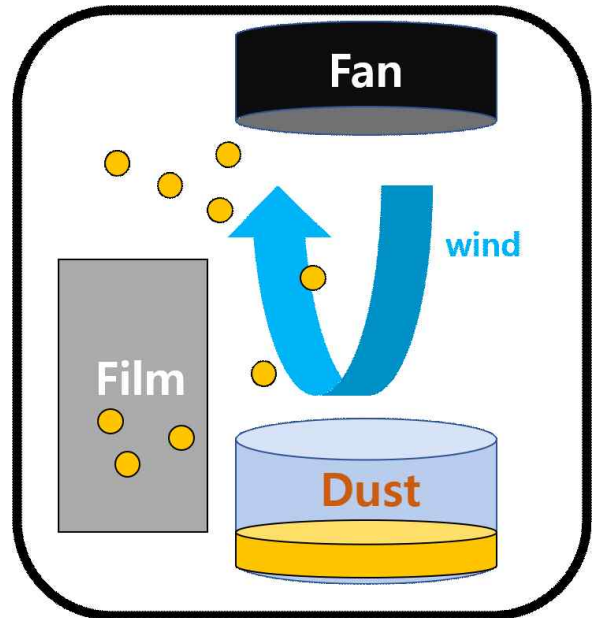
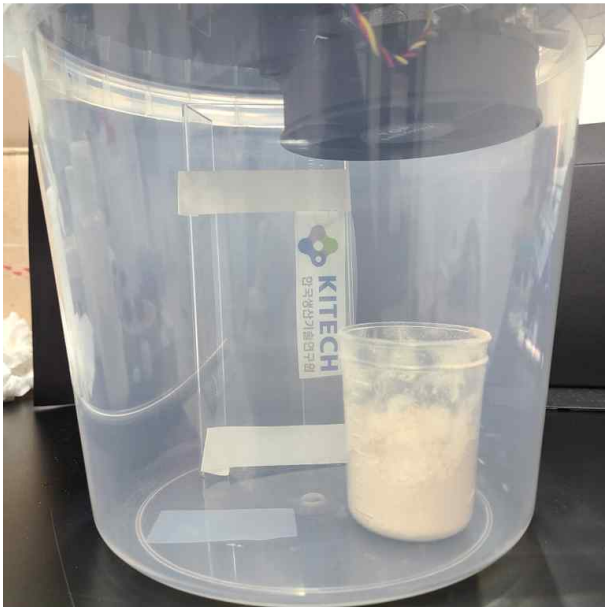


그림 88 . 필름 표면에 미세먼지 부착 시험 장비 사진 및 모식도

- 미세먼지의 부착성을 시험하기 위해 외부에서 미세먼지가 부착되는 상황을 가속화 하는 시험을 진행 함
- 외부 환경에서 미세먼지는 공기중에 부유하며 정전기적 인력을 가진 물질과 접촉시 부착이 되며 퇴적이 되어 쌓이게 됨
- 이를 재현하기 위하여 닫힌 환경하에 미세먼지가 쌓여있는 dish에 Fan으로 바람을 불어 넣어 부유하는 미세먼지를 만들어 줌
- 부유하는 미세먼지는 내부의 대류현상에 의해 필름을 지나며 균일하게 쌓이게 됨
- 이는 실제 미세먼지가 쌓이는 환경 보다 가혹한 환경으로 미세먼지가 장기적으로 쌓인 환경과 유사한 가속 실험임
- 미세먼지 시료는 10  $\mu\text{m}$  사이즈의 시험용 dust를 사용하였음

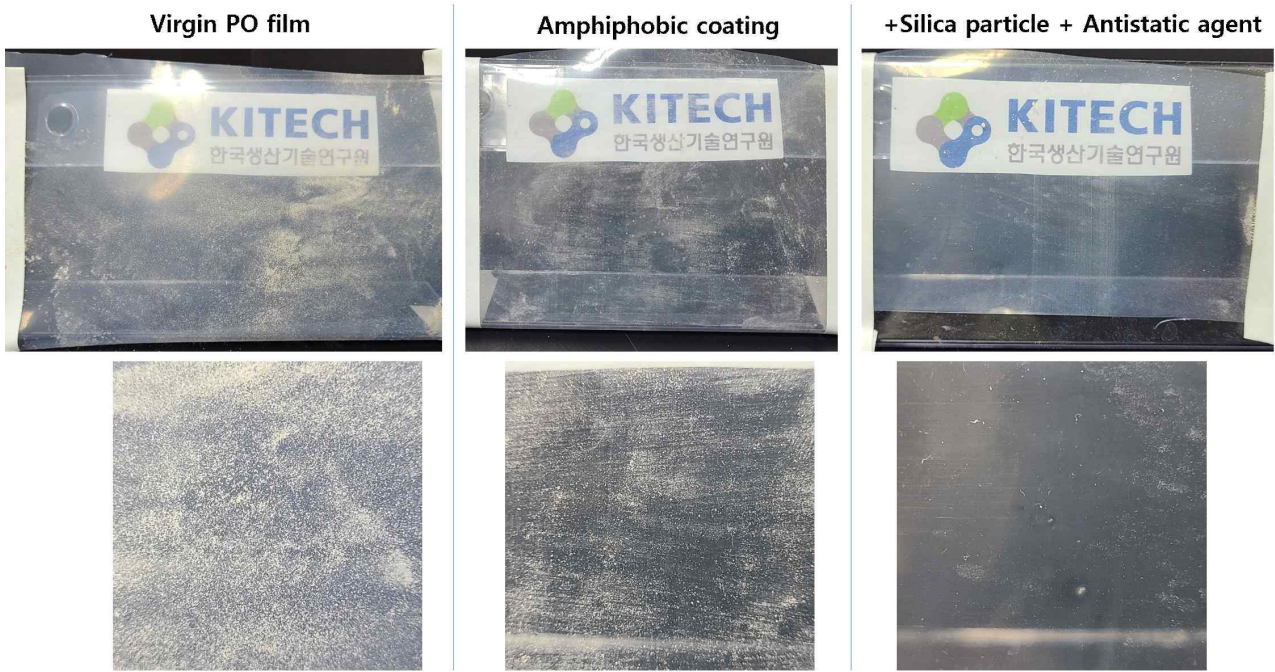


그림 89. 미세먼지 부착장비로 실험한 다양한 필름의 미세먼지 표면 부착 형상 사진

- 미세먼지 부착 가속 실험 결과 시료에 따라 미세먼지의 부착 정도가 다른 것을 확인 하였음
- 기존의 PO필름의 경우 부유하는 미세먼지가 조밀하게 부착이 되어 있는 것을 확인 함
- 또한 붙어있는 미세먼지의 사이즈가 크게 응집되어 있었음
- Amphiphobic 코팅을 한 시험 시료의 경우 시간이 지남에 따라 미세먼지가 부착이 되는 것을 관찰함
- 기존의 PO필름보다는 덜하지만 미세먼지가 응집이 되며 부착이 되어 있어 부착방지 성능은 떨어지는 것으로 확인
- 미세먼지 부착방지 마스터배치를 이용하여 제작한 필름의 경우 부유하는 미세먼지가 거의 부착되지 않았음
- 또한 물리적으로 위에 부착된 미세먼지 또한 거의 응집되지 않고 얇은 층을 형성하고 있었음
- 이는 정전기적 인력이 없어 미세먼지를 끌어당기지는 않지만 물리적으로 도포되는 미세먼지는 막을 수 없어 얇은 층이 생성됨
- 필름 표면을 친수화 할 시 부유하는 미세먼지의 부착을 방지 할 수 있으며 이로 인해 기존의 PO필름보다 오염이 되는 속도를 감소시킬 수 있으며 오염 시에도 얇은 층의 미세먼지만 퇴적되는 것을 확인 함

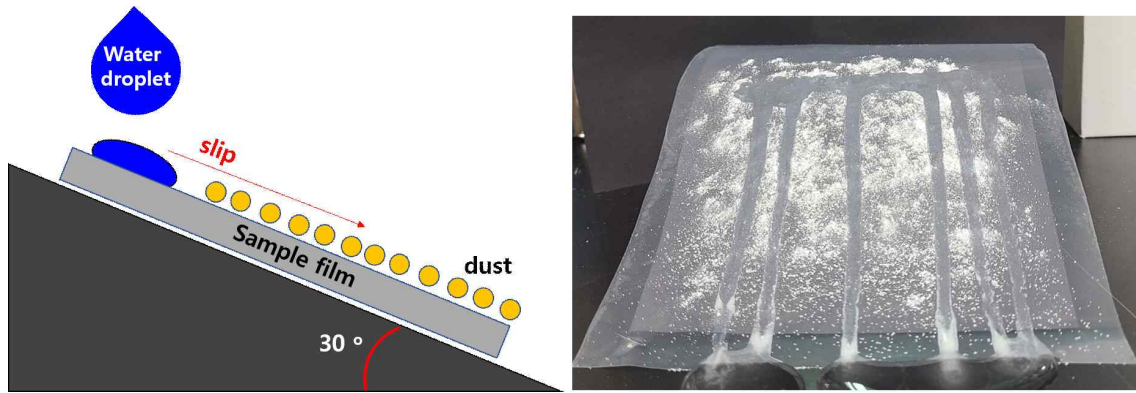


그림 90. 오염물 세척 실험 모식도 및 실험 예시 사진

- 오염물의 자기세정(self-cleaning)을 시험하기 위해 기울어진 시료면에 물방울을 적가하여 오염물의 탈착거동에 대해 관찰함
- 시료 위에 오염물을 도포 한 후 30° 기울기로 시료를 고정 후 물방울을 적가하며 오염물의 탈착거동과 탈착정도를 분석함
- 오염물 부착은 시료에 따라 부착력이 다르므로 시료를 고정 후 오염물을 뿌려서 도포하였음
- 오염물은 친수성 오염물과 소수성 오염물을 구분하여 각각의 자기세정 능력을 평가함
- 친수성 오염물은 10 μm 크기의 셀룰로오스 파티클을 사용 하였음
- 소수성 오염물은 10 μm 크기의 urban dust(Sigma, 1649b)를 사용 하였음

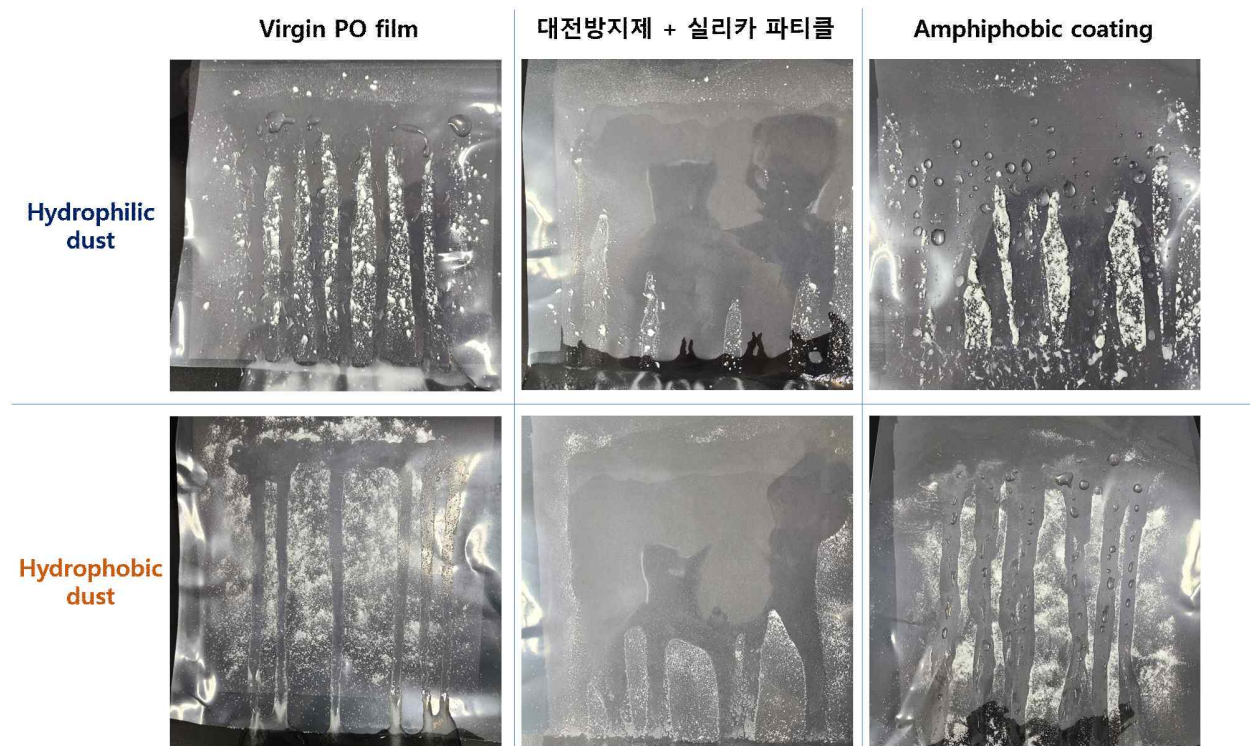


그림 91 . 다양한 필름의 오염물의 친수성 종류에 따른 세정효과 시험 사진

- 일반적인 PO필름은 90° 부근의 접촉각을 가지며 소수성 표면을 가지고 있음
- 오염물 층에 물을 적가시 물방울이 오염물을 가지고 흘러가는 현상을 관찰함
- 하지만 물이 지나가고 난 자리를 따라 지속적으로 물이 흐르며 전체적으로 세척이 되는데는 오랜 시간이 필요함
- 친수성 오염물의 경우 물을 약간 흡수하는데 이로 인해 물이 흐르고 지나간 자리를 따라 오염물이 응집되며 세정을 방해하고 물이 지속적으로 흐른 부분으로만 흐르게 함
- 소수성 오염물의 경우 물을 흡수하지는 않지만 오염물이 물과 친화성이 떨어져 흐르고 지나간 자리에 잔존함
- 지속적으로 물을 흘러줄 시 소수성 오염물이 계속 된 물줄기에 의해 탈착이 일어나지만 물이 지나간 흔적을 따라 계속 흐르는 현상이 있음
- amphiphobic 코팅을 한 필름은 발수발유의 양소수성으로 물과의 친화도가 떨어짐
- 이로 인해 물방울이 표면에서 흐르는 속도가 빨라짐
- 오염물 위를 지나며 물방울이 오염물을 가지고 흐르는 특성이 있음

- 물방울이 지나간 이후 흔적을 남기지 않아 오염물이 젖지 않음
- 물이 흐른 자리 이외의 부분을 물방울 적가 위치에 따라 잘 흘러 주어 일반적인 PO필름 보다 폭이 넓게 세정 됨
- 미세먼지 부착방지 마스터배치(실리카파티클, 대전방지제)를 첨가한 PO필름의 경우 표면이 친수화 되어 있어서 수분을 적가시 물이 더 넓게 퍼지며 흐르는 유적특성이 있음
- 오염물에 물방울을 적가시 오염물의 친수화도와 상관없이 오염물을 가지고 흘러 내려감
- 또한 필름 표면이 친수화도가 높아 물을 오래 붙잡고 있는 특성이 있음
- 이로 인해 물이 오염물들 사이로 흡수 및 확산이 일어나며 오염물과 필름의 표면 사이에 수막을 형성하여 오염물의 탈착을 도와 줌
- 따라서 그린하우스에 오염물 부착 시 세정을 위해서는 소수화 된 표면 보다 친수화 된 표면이 유리함
- 소수화 된 표면은 물방울이 지나간 자리에 잔류오염물이 남을 수 있는 반면 친수화 된 표면은 물방울이 지나간 자리에 수막(water layer)이 형성되어 오염물이 수막을 타고 흐를 수 있음
- 소수화 된 표면은 물방울이 지나가고 수막이 형성되지 않아 수분이 빠르게 지나갈 수 있으나 물방울이 지나간 자리로 계속 물이 흐르려고 하는 특성이 있음
- 친수화 된 표면은 물방울이 지나간 이후 수막이 형성 되는데 이 수막의 수분이 오염물들 사이로 흡수가 쉬우며 이로 인해 수막이 오염물과 오염물 사이 그리고 오염물과 필름 표면 사이로 확산이 일어남
- 이는 수분이 오염물을 필름 표면에서 떨어트려주는 작용을 하며 또한 오염물 간에 결합력을 감소시켜 수분에 의한 세정 효과를 상승 시켜 줌

**별첨. 내오염 필름의 노지검증 평가 요약**

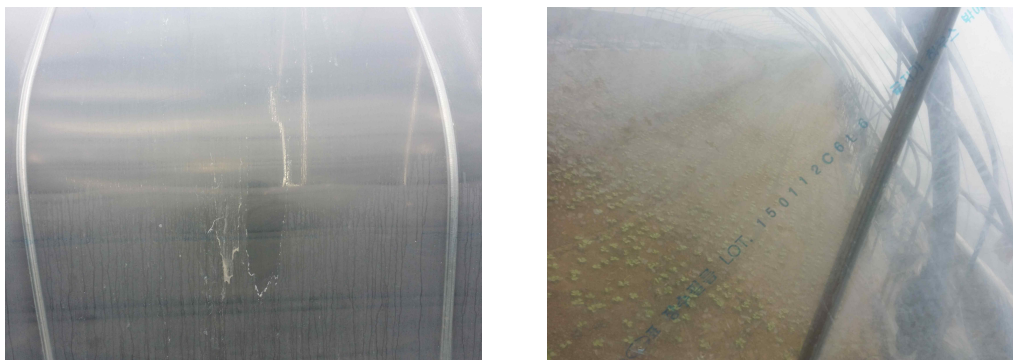
(1) 삼동산업 내오염성 필름을 이용한 노상 시험 실시 및 성능평가

최적화된 anti-dust 첨가제의 조성을 1.5 %를 이용하여 양산 제조된 장기성 내오염성 PO필름을 제작하였다. 이를 기존의 양산중인 제품과 비교평가를 하기 위하여 자체 노지 pilot용 비닐하우스를 제작하였다. 상기 자체 제작된 비닐하우스의 내외면에 시험 생산된 시제품의 유적성 및 내오염성 평가 실시를 실시하였다. 상기의 노지 설치된 pilot 평가용 비닐하우스에 적용된 내오염성 (anti dust) 첨가제는 K 社의 033\*\*\*L 내오염성 첨가제를 함량별로 그 양을 변화시켜서 배합하여 제작하였다. 제작된 필름의 규격은 100 um 두께로 1000mm 폭으로 제작을 하였다. 배합비 변화에 따라서 사내 pilot 평가 노지실험을 진행한 결과 두가지 평가를 진행하였다. 첫 번째는 내오염성 첨가제를 처방한 장기성 PO 필름과 처방하지 않은 기존의 샘플의 비닐하우스 노지실험 결과 외면의 오염성과 오염물 개선에 관한 육안검사를 실시하였다. 그 결과 내오염성 첨가제를 처방한 PO필름의 경우 내오염성에 대한 개선결과를 얻을 수 있었고 그 결과 사진을 아래에 나타내었다.



(a) 오염방지제 미처방 기존제품      (b) 오염방지 첨가제를 처방한 제품

(2) 일신화학공업 내오염성 필름을 이용한 노상 시험 실시 및 성능평가



(a) 기존 시제품      (b) 오염방지 첨가제를 처방한 제품



**별첨. 기존 PO필름과의 비교분석 자료**

본 사업에서 개발된 내오염성 PO 필름과 기존의 장기성 PO 필름과의 물성평가를 통하여 물성의 변화를 비교하여 보았다. 비교 평가는 인장강도, 인열강도, 연신율 등의 물리적인 특성과 광학 특성을 평가한 결과 아래의 표와 같이 대등한 결과를 나타내었다.

시험항목		내오염제 무첨가	내오염제 첨가	비고
규격 (μm x cm)		100 x 150		
비 교 물 성	인장강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	MD	415	400
		TD	450	440
	신장율 (%)	MD	840	832
		TD	970	950
	인열강도 (kg/cm)	MD	140	134
		TD	145	140
	HAZE (%)		8.0	8.4
	투과도 (%)		92.43	91.10

**별첨. 재료의 환경관련 물성치 비교**

본 사업에서 개발된 내오염성 PO 필름의 환경오염 인자인 유해중금속 검출평가 결과 환경 유해성 원소는 검출되지 않음.

시험항목	단위	시험 방법	시험결과	비 고
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)	
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)	
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)	
Cr <sup>6+</sup>	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)	
Polybrominated Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-	
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	
Tribromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)	

## 제 4 절 정량적 목표달성 결과

### 1. 정량적 목표달성 결과

평가항목 (주요성능)		단위	세계 수준	국내 현수준	개발 목표치	평가방법
필름 특성	표면 물접촉각	°	80	82	<74	자체평가 및 외부분석
	대전방지 표면저항값	$\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{13}$	$10^{13}$	< $10^{10}$	
	가시광선투과율	%	91	89	>91	
	전광선투과율	%	93	90	>93	
	내후성(신장율)	%	300	250	>300	
	인장강도	N/mm <sup>2</sup>	22	20	>22	
	신장율	%	400	400	>400	
Haze	%	13	15	<13		
필름 안전성	카드뮴(Cd)	ppm	< 100	< 100	국내외 동등 수준 확보	외부분석
	납(Pb)	ppm	< 100	< 100		
	수은(Hg)	ppm	< 100	< 100		
	6가크롬(Cr6+)	ppm	< 100	< 100		
	용출시험 중금속	mg/l	< 1.0	< 1.0		

표 9. 초기 정량적 달성 목표 (2019. 8)

평가항목(주요성능)		개발 목표치	측정값 (공인성적서)	달성도 (%)
필름 특성	표면 물접촉각	<74	42.1	100
	대전방지 표면저항값	< $10^{10}$	$4.8 \times 10^9$	100
	가시광선투과율*	>91	95.9	100
	전광선투과율	>93	92.4	99.4
	내후성(신장율)	>300	445	100
	내후성(인장강도)	>22	35	100
	내후성(Haze)	<13	12	100
	인장강도	>22	30	100
	신장율	>400	801	100
Haze	<13	12	100	

표 10. 성과달성 결과 (필름 특성)

2. 평가 지표 달성도 : 100% 달성

성과목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권			기술 실시(이전)		사업화11					기술인증	학술성과			교육지도	인력양성	정책활용홍보		기타(타연구활용등)	
	특허출원	특허등록	품종등록	건수	기술료	제품화	매출액	수출액	고용창출	투자유치		논문		논문평균IF			학술발표	정책활용		홍보전시
												SCI	비SCI							
단위	건	건	건	건	백만원	건	백만원	백만원	명	백만원	건	건	건	명	건	건				
가중치	10	10		20		30	10	5	10				5							
최종목표	1	1		1	20	1	3,300	350	2				2							
1차년도													1							
2차년도	2			1	20	1			2				1							
소 계	2			1	20	1			2				2							
종료 1차년도		1				1	100		1											
종료 2차년도							200													
종료 3차년도							500	50												
종료 4차년도							1,000	100												
종료 5차년도							1,500	200												
소 계		1				1	3,300	350	1											
합 계	1	1		1	20	1	3,300	350	2				2							

3. 정량목표 달성 공인인증 성적서  
 (1) Haze 및 전광선투과율

표 2. 시험방법 및 시험결과 (Haze, 전광선투과율)

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri- 20-08-13318-1	Haze	%	ASTM D1003에 준함	11.8
	전광선투과율	%	ASTM D1003에 준함	92.2
Koptri- 20-08-13318-2	Haze	%	ASTM D1003에 준함	9.64
	전광선투과율	%	ASTM D1003에 준함	92.4
Koptri- 20-08-13318-3	Haze	%	ASTM D1003에 준함	12.0
	전광선투과율	%	ASTM D1003에 준함	92.4

Note 1) 시험환경 : (23 ± 2) °C, (50 ± 5) % R.H.

(2) 가시광선 투과율

4. 시험방법 : UV-Vis Spectrophotometer

5. 시험결과 :

시료명	Kitech Film-A	Kitech Film-B
파장(nm)	550	550
투과율(%)	97.316 57	95.965 58

이 시험결과는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에만 한정됩니다.

성적서 진위확인은 (전화) 041-580-4880, (이메일) ric@koreatech.ac.kr로 연락주시길 바랍니다.

확 인	작성자 성 명: 박 도 준	기술책임자 성 명: 서 금 회
--------	-------------------	---------------------

2021. 01. 19.

한국기술교육대학교 공용장비센터 (인)



(3) 표면저항 결과 :  $4.8 \times 10^9 \Omega/\text{sqm}$

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	시험에 사용한 시료명	시료사진
10	Ref (표면저항)	Koptri- 20-08-13318-1	
11	KITECH_A (표면저항)	Koptri- 20-08-13318-2	
12	KITECH_B (표면저항)	Koptri- 20-08-13318-3	

Note 1) 시료제공 : Koptri ( ) / 의뢰자 ( O )

Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : PO film

표 2. 시험방법 및 시험결과 (표면저항률)

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri- 20-08-13318-1	표면저항률	$\Omega/\text{sq}$	ASTM D257	$3.8 \times 10^{16}$
Koptri- 20-08-13318-2	표면저항률	$\Omega/\text{sq}$	ASTM D257	$5.2 \times 10^{10}$
Koptri- 20-08-13318-3	표면저항률	$\Omega/\text{sq}$	ASTM D257	$4.8 \times 10^9$

Note 1) 인가전압 : Koptri-20-08-10 : 1 000 V, Koptri-20-08-11, 12 : 500 V, RCF : 100

Note 2) 시험환경 :  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ,  $(50 \pm 5) \% \text{R.H.}$

(4) 표면 물점측각

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	시험에 사용한 시료명	시료사진
4	Ref (접촉각)	Koptri- 20-08-13318-1	
5	KITECH_A (접촉각)	Koptri- 20-08-13318-2	
6	KITECH_B (접촉각)	Koptri- 20-08-13318-3	

표 2. 시험방법 및 시험결과 (접촉각)

시료이름	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri- 20-08-13318-1	접촉각 (Distilled water)	Degree	ASTM D5946에 준함	99.4
Koptri- 20-08-13318-2	접촉각 (Distilled water)	Degree	ASTM D5946에 준함	71.4
Koptri- 20-08-13318-3	접촉각 (Distilled water)	Degree	ASTM D5946에 준함	42.1 <sup>1)</sup>

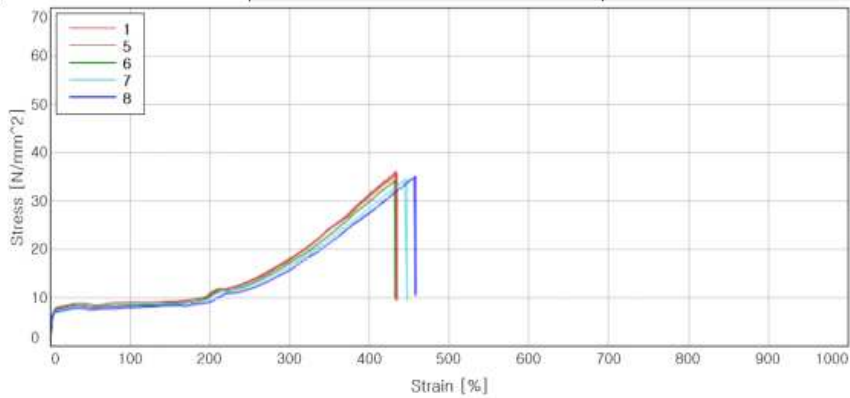
Note 1) 시료 위 Distilled water 가 퍼지는 현상을 보여 drop 30 초 후 측정

Note 2) 시험환경 : (23 ± 2) °C, (50 ± 5) % R.H.

(5) 인장강도

표 4-6. 인장강도 결과

시료명	Run	인장강도 (MPa)
Koptri- 20-08-16983-3 (환경시험 후)	1	34.93
	2	35.40
	3	34.08
	4	34.01
	5	34.49
	SD	0.59
	CV (%)	1.70
	<b>평균</b>	<b>34.58</b>



SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

## 제 3 장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

### 1-1. 사업화 계획 및 매출실적

항 목	세부 항목	성 과			
사업화 계획	사업화 소요기간(년)	5년			
	소요예산(백만원)	500			
	예상 매출규모 (억원)	현재까지	3년후	5년후	
			150	300	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년후	5년후
		국내	0	5	8
국외		0	1.2	2	
	향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획	1) 기존제품의 장기 내후성 개선기술 적용제품 업그레이드 2) 신규 내오염성 장수필름의 확대 3) 첨가형 및 코팅형으로의 제품 확대 개발			
무역 수지 개선 효과	(단위: 억원)	현재	3년후	5년후	
	수입대체(내수)	0	5	8	
	수 출	0	4	20	

### (2) 목표

- 그린하우스용 미세먼지 부착방지 외층 적용을 위한 대전방지 효과 및 내오염성 기능성 필름의 개발
- 가시광선 투과율 91% 이상 및 전광선 투과율 93% 이상의 투명성 및 보온성
- 실리카 기반의 유무기 코팅 또는 복합첨가제 제조와 이를 활용한 그린하우스용 장기성 필름 개발
- 미세먼지 부착방지용 필름의 개발
- 대전방지 표면저항값  $10^{10}$  이하 및 내오염성 기능의 4년 이상 장기성 PO 필름
- 4년 이상 성능발현을 통한 장기성 필름 개발

### (3) 목표 달성여부

- 정량목표는 정량적인 필름의 기본물성 특성, 필름의 중금속에 대한 안정성, 그리고 정량적 평가지표이다. 이 중 정량적 평가지표, 필름안정성과 기본 물성의 평가지표는 달성하였으나 정량적인 물성 중에서 전범위 파장대역의 전광선 투과율의 경우 달성목표는 93% 이상이었으나 92.4%로 정량을 달성하지는 않았으나 이는 평균값이고 600 nm 이상의 파장대역에서는 93% 이상으로 나타났음

### (4) 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

- 전광선 투과율은 개발 목표치에는 도달을 하지 못했지만, 현재 전세계에 상용화되어 있어 노지에 설치되어 있는 장기성 PO 필름이 90% 전후로 사용되어지는 것으로 고려하여보면 현재의 92.4%의 달성물성은 세계수준까지는 도달한 것으로 판단된다. 그 원인으로서는 현



재 상태에서의 공정조건과 조합으로는 이상적인 결과이지만 보다 발전적으로 최상의 수지조성 및 원소재의 순도 등을 감안하여 조합한 recipe 를 적용하면 단가에 영향을 미쳐 상용성에 다소 문제의 소지가 있을 수 있을 것으로 사려 된다.

이에 추가 내 오염소재 M/B Compounding 가공기술 개발 및 내 오염층 필름 표면 Roughness을 개선하여 개발 목표치까지 진행할 예정이다.

- 개발된 내 오염필름은 2020년 하반기에 현장평가 하우스에 피복이 진행된 상태이며, 장기적으로 다 심화되고 안정성을 확보하기 위한 내오염성, 유적성, 산화 정도 등의 장기 내후성을 평가할 계획이다.



그림 92. 내 오염성 개발 필름 피복 이미지

## 제 4 장 연구결과의 활용 계획 등

본 연구과정을 통하여 진행된 장기성 PO 필름의 내오염 특성을 이용하여 국내 및 국외의 시장 확대를 진행할 계획이다. 현재 대부분은 수입에 의존하거나 기존의 개발 제품의 경우 성능 및 내구성 문제가 대두되어 상업화에 난점이 있었다. 본 연구에서 개발된 내구성이 확보된 유적 및 내오염성 제품을 다양한 그레이드화 하여 활성화할 계획이다.

### (1) 사업화 추진계획

- 2021 ~ 2022년 : 초기 물성 개선한 장기성 PO 필름의 내오염성 기능부여 필름의 시장 진입 및 초기 시장 확대 착수
- 2022 ~ 2025년 : 상급 기술개발된 장기성 PO 필름의 제품 그레이드의 확대 및 핵심 고내후성 원재료의 선정 파악
- 2025 ~ 2030년 : 내오염성 기능이 부가된 장기성 PO 필름의 고수명 저가형으로 제품 개선하여 국내 및 해외 시장 공략진행함
- 2030년 이후 : 장기신뢰성 검증을 위한 평가 기준 확립 및 이를 바탕으로 한 표준화

### (2) 시장진입을 위한 단계적 전략

- 마케팅 전략수립 : 기확보된 시장 (전국의 고객 농가 및 조합 등)에 기술개발 결과를 홍보 및 소개하여 신규시장의 창출
- 장기 신뢰성, 가격 경쟁력 확보된 장기성 PO필름을 적용한 인증 획득과 매출 증진
- 고객사 및 관련 기관에 technical seminar 와 기술지원 등을 통하여 개발된 제품의 기술 수준, 가격 경쟁력 등을 홍보하여 검증자료를 제공하여 시장 진입에 대한 협력체제 구축
- 제품 다변화를 위한 추가 기술개발 및 정보 공유

### (3) 대학, 연구소, 협력업체, 유회사 등의 외부 네트워크 활용방안

- 현재의 협력업체, 관련 기관과의 긴밀한 협조 아래 각 전문분야별 설계, 공정, 제작 업무를 정확히 분배하여 핵심기술 및 분석결과를 상호 공유하고 개발 추진시 애로사항 및 문제점 등의 해결방안을 찾기 위한 정기적인 미팅을 진행하여 의견 및 해결방안을 상호 조율하여 개발 목표를 달성하기 위한 유기적인 네트워크 형성

### (4) 사업화를 위한 핵심인력 및 설비투자를 통한 기술의 확대

붙임. 참고문헌

## 연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름 개발				
	(영문) Development of functional long-term film to prevent adhesion of fine dust				
주 관 연구 기관	(주) 삼동산업		주 관 연 구	(소속) (주) 삼동산업	
참 여 기 업	일신화학공업(주) 한국생산기술연구원		책 임 자	(성명) 송 하 정	
총 연구개발비  (천원)	계	864,000	총 연 구 기 간	2019. 8. 1 ~ 2020. 12. 31 (1년 5월)	
	정부출연 연구개발비	647,000	총 참 여 연 구 원 수	총 인 원	39
	기업부담금	217,000		내부인원	39
	연구기관부담금			외부인원	0
<p>○ 연구개발 목표 및 성과</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 연구개발 목표 내오염 기능의 복합체 또는 코팅필름의 개발 : 물접촉각 74 ° 이하, 대전방지 표면저항값 10<sup>10</sup> Ωcm 이하 및 내오염 기능의 4년이상 장기성 필름 개발 가시과연 투과율 91% 이상이며 전광선 투과율이 93% 이상인 투명성 보온성을 갖는 그린 하우스 필름개발</li> <li>- 연구개발 성과 장기내구성을 지닌 유적성 및 내오염성 그린하우스 필름 개발 완료 기존수입 제품을 대체하는 국산화 기술정립 농작물 수확량 확대 및 질병예방 효과 기대</li> </ul> <p>○ 연구내용 및 결과</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 장기성 PO 코팅필름 개발을 위한 소재 및 층비 최적화</li> <li>- 내오염기능 도입 필름코팅을 위한 공정설비 구축 및 최적화</li> <li>- 내오염 첨가형 소재 M/B 기술 및 compounding 기술개발</li> <li>- 실리카 표면개질을 통한 유무기 오염방지제 기술</li> <li>- 내오염 필름의 시제품 제조 및 노상시험 평가 성능검사</li> <li>- 내오염 첨가제의 그린하우스 필름의 조성 최적화</li> <li>- 내오염 코팅제의 코팅조건 최적화 및 성능평가</li> <li>- 대전방지제 최적조성 확보 및 첨가제 최적화</li> </ul> <p>○ 연구성과 활용실적 및 계획</p> <p>본 연구과정을 통하여 진행된 장기성 PO 필름의 내오염 특성을 이용하여 국내 및 국외의 시장 확대를 진행할 계획이다. 현재 대부분은 수입에 의존하거나 기존의 개발 제품의 경우 성능 및 내구성 문제가 대두되어 상업화에 난점이 있었다. 본 연구에서 개발된 내구성이 확보된 유적 및 내오염성 제품을 다양한 그레이드화하여 활성화할 계획이다.</p>					

# 자체평가의견서

## 1. 과제현황

		과제번호		319102-2	
사업구분	농축산자재산업화기술개발사업				
연구분야	농림식품과학기술			과제구분	단위
사업명	농축산자재산업화기술개발사업				주관
총괄과제				총괄책임자	
과제명	미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 장기성 필름개발			과제유형	개발
연구기관	(주) 삼동산업			연구책임자	송하정
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차연도	2019. 8. 30 ~ 2019. 12. 31	350,000	117,000	467,000
	2차연도	2020. 1. 1 ~ 2020. 12. 31	297,000	100,000	397,000
	계	2019. 8. 30 ~ 2020. 12. 31	647,000	217,000	864,000
참여기업	(주)삼동산업, 일신화학공업(주), 한국생산기술연구원				
상대국			상대국연구기관		

2. 평가일 : 2021년 2월 16일

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
(주)삼동산업	부장 / 팀장	송하정

4. 평가자(연구책임자) 확인 : 송하정

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약	
----	--

## I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

### 1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (우수)

본 사업을 통하여 개발된 초소수성 나노필러를 이용한 장기성 PO 필름의 외부로 부터의 오염성을 개선한 연구개발로 그 기술의 독창성과 우수성은 우수한 수준이다.

### 2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (우수)

본 개발로 인한 제품은 기존의 일본제품이 장악하고 있었던 장기 내후성 PO 필름 시장에 새로운 제품소개와 물성개선을 파급적으로 확대하는 국산화 기술로 국내 파급효과는 우수하다고 할수 있다.

### 3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (아주우수)

연구개발의 활용성과는 수입대체를 위한 우수한 성과이외에도 PO 필름 이외의 다른 산업용, 광학, 농업용 제품으로의 제품 개발과 응용 파급력이 매우 우수하다. 더불어 본 소수성기능을 적용한 다양한 제품군의 확대가 가능하다.

### 4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (우수)

소수성 필러의 다양한 물성개선과 응용 등을 적용하여 다양한 수지적용 및 원재료를 적용하는 일련의 연구실험 과정은 다양한 PO 필름 물성의 개선 및 조합의 최적화에 매우 지대한 기여를 이루었다.

### 5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지식소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (우수)

장기성 PO 필름의 물질에 대한 개발과 이를 사업화하기 위한 신규연구 개발 과정을 통하여 2건의 논문발표와 2건의 특허를 출원하였으며 기술이전 사업화를 달성하여 연구개발 성과는 우수한 수준이다.

## II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
미세먼지 부착을 방지할 수 있는 기능성 PO 필름 개발	20	100	초소수성 실리카 입자를 이용한 내오염성 기능성 필름의 개발 및 물성 확보
내오염기능 복합체 및 코팅필름개발 (접촉각 74° 이하, 표면저항 우수)	20	100	내오염성의 기능을 보유한 접촉각 및 표 면저항이 목표를 달성한 우수한 수준의 오염방지 물성 확보
광학특성이 우수한 필름 구현 (헤이즈, 투과율, 내후성)	10	99	HAZE 및 물리적인 특성은 달성하였으나 전광선 투과율은 다소 미달이지만 세계 일류수준으로 우수함
필름의 안정성 확보 (6대 중금속에 내성보유)	10	100	필름이 적용되기 위한 6대 중금속 안정이 확보됨
장기기능성 PO 필름 제품화 (고객농가 공급)	20	100	본 사업을 통하여 제조된 장기 기능성 PO 코팅필름을 양산하여 제품화 달성하였으 며 2021년 5월 상품화 가능
개발기술의 기술실시 (이전) 상용화 통상실시권	10	100	본 사업을 통하여 기술이전 통상실시권으 로 체결함
지식재산권 및 학술논문	5	100	특허출원 2건 출원, 학술논문 2편 발표
고용창출	5	100	2인 고용창출함
합계	100점		

## III. 종합의견

### 1. 연구개발결과에 대한 종합의견

한국의 농자재 사용량은 지대함에도 불구하고 원천소재 기술이 일본 의존도가 매우 높다. 이에 본 기술사업을 통하여 초소수성 실리카계열의 첨가제 코팅 및 수지조성 기술을 적용하여 장기성 PO 필름을 국산화하는 우수한 성과를 이루었다. 이를 바탕으로 외국제품을 국산화하여 무역역조현상을 극복하는 계기로 삼을 예정이다. 더불어 국내 PO 필름의 수지국산화와 소재기술개발에 지대한 영향을 미쳤다.

### 2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

본 사업평가의 주안점은 기존 PO 코팅필름의 표면개질을 이용한 소재선정과 층비 최적화를 기반으로 하는 내오염 첨가제의 물성성능 개선이다. 그러므로 소재 첨가형 유무기 오염방지제 기술의 실현과 이를 이용한 장수성 PO 필름의 구현과 이에 따른 사업화 가능성이 본 사업의 주안점이다.

### 3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

본 기술개발 사업으로 개발된 PO 코팅필름의 오염성을 방지하는 실리카 기술은 현재 사용중인 농업용 하우스 필름에 적용하여 농가 수확량을 개선하고 매출의 증대를 기여할 수 있다. 초소수성 기술을 다양한 주변기술로의 응용을 통하여 광학필름, 산업용 필름으로 확대하여 기술사업으로의 다양한 확대응용이 가능하다. 그러므로 관련 업체 및 관련 기관과의 공조를 통하여 다양한 기술의 접목과 기반 기술의 원가 절감과 가격경쟁력 확보에 기여할 것이다.

#### IV. 보안성 검토

--

※ 보안성이 필요하다고 판단되는 경우 작성함.

##### 1. 연구책임자의 의견

--

##### 2. 연구기관 자체의 검토결과

--





### 3. 연구목표 대비 성과

성과 목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과				교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍보		기 타 (타 연 구 활 용 등)
	특 허 출 원	특 허 등 록	품 종 등 록	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논문		논 문 평 균 IF	학 술 발 표			정 책 활 용	홍 보 전 시	
												SC I	비 SC I							
단위	건	건	건	건	백 만 원	백 만 원	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명	건	건			
가중치	10	10		20		30	10	5	10				5							
최종목표	1			1	20				2				2							
연구기간내 달성실적	2			1	20				2				2							
달성율(%)	100			100	100				100				100							

### 4. 핵심기술

구분	핵심기술명
①	미세먼지 부착을 방지하는 소수성 필터 분산기술 : 실리카 기반의 유무기 코팅 및 복합첨가제 제조기술
②	장기성 PO 코팅필름의 수지소재 국산화 및 층비 최적화 기술
③	PO 필름의 보온성과 내오염 층간 내오염성 성능제어 기술

### 5. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)				
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복 제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개량	특허 출원	산업제이전 (상품화)	현장으로 해 결	정책 자료	기타
①의 기술		√				√	√	√		
②의 기술		√					√	√		
③의 기술					√			√		

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

핵심기술명	핵심기술별 연구결과 활용계획 및 기대효과
①의 기술	실리카 기반의 유무기 코팅제를 이용하여 수확하는 농작물의 일사량을 증가시켜 수확량과 농가 수입에 지대한 영향을 끼침
②의 기술	장기성 PO 필름의 경우 그 수지원료가 대부분 일본에서 수입되는데 이를 전량 수입 대체가 가능함
③의 기술	PO 필름이 증간 내오염성 성능을 개선하고 제어함으로 인하여 가격 경쟁력을 증가시켜 수출가능함

7. 연구종료 후 성과창출 계획

성과목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권			기술실시 (이전)		사업화					기술인증	학술성과			교육지도	인력양성	정책 활용-홍보		기타 (타 연구활용등)
	특허출원	특허등록	품종등록	건수	기술료	제품화	매출액	수출액	고용창출	투자유치		논문		학술발표			정책활용	홍보전시	
												SCI	비SCI						
단위	건	건	건	건	백만원	건	백만원	백만원	명	백만원	건	건	건	건	명				
가중치	10	10		20		30	10	5	10				5						
최종목표	1	1		1	20	1	3,300	350	2				2						
연구기간내 달성실적	1			1	20								2						
연구종료 후 성과창출 계획		1				1	3,300	350											

8. 연구결과의 기술이전조건(산업체이전 및 상품화연구결과에 한함)

핵심기술명 <sup>1)</sup>	미세먼지 부착방지 그린하우스용 PO 필름 제조기술		
이전형태	<input type="checkbox"/> 무상 <input checked="" type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	2,000 천원
이전방식 <sup>2)</sup>	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input checked="" type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타( )		
이전소요기간	2021. 1. ~ 2030. 12	실용화예상시기 <sup>3)</sup>	2021. 5
기술이전시 선행조건 <sup>4)</sup>	1) 기술노하우 점착기술 및 코팅관련 기술 지도 2) 독점적 통상 실시권의 허여		

### 주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 농축산자재산업화기술개발 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 농축산자재산업화 기술개발 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.