

# 除電특성 PET 필름에 대하여

이영진 · 김상일 · 김문선/(주)SKC 중앙연구소 필름개발실

## 목 차

1. 머리말
2. 정전기 현상
  - 2-1. 이론적 배경
  - 2-2. 플라스틱 필름의 대전 특성
  - 2-3. 정전기 측정 방법
3. 제전 PET 필름의 제조
  - 3-1. 이론적 배경
  - 3-2. 대전 방지제의 종류
  - 3-3. 필름의 제전화
4. 제전 PET Film 특성
5. 맺음말

## 1. 머리말

폴리에스터(이하 PET)라는 이름으로 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있는 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethyleneterephthalate)는 1941년 Calico Printers's Association의 Wienfield 와 Dickson에 의해 처음 합성되어 1955년 미국의 Du Pont사에 의해 필름화에 성공한 이래 1978년에 SKC의 국산화를 통하여 국내의 소비자에게도 친숙한 소재가 되었다.

PET필름은 다른 수지 필름에 비해 저온부터 고온에 이르기까지 넓은 온도 범위에 걸쳐 물성의 안정성이 뛰어나고 내화학성 특성이 우수하며 이축연신 과정을 거쳐 만들어지기 때문에 분자 배향 특성에 의해 기계적 강도 표면특성, 두께의 균일성이 우수하며 가공 온도 범위 내에서의 열 안정성, 그리고 우수한 주행 특성을 가지고 있어 다양한 용도와 공정조건에 우수한 적응력을 보이고 있으며, 최근의 고속화, 자동화 추세에 부응하여 그 수요는 날로 증가하고 있는 추세이다. 또한 최근 들어 제기되고 있는 환경 오염 문제에 있어서도 재활용률이 높아 산업분야에서 차지하는 그 중요도는 점점 커질 것으로 예상된다.

이러한 PET 필름의 우수한 기계적, 화학적 특성은 자기 기록용, 절연용, 산업용, 포장용도로 널리 사용되고는 있으나 각 분야에 있어서 엄격 해져가는 소비자의 요구에 맞추어 끊임없이 개선되고 있다. 이런 관점에서 포장용소재로서 PET 필름은 다른 수지와 마찬가지로 절연성에 기인한 주행마찰에 의한 정전기 발생의 문제를 안고 있다. 정전기는 일반적으로 다음과 같은 문제를 발생시키고 있다.

- 플라스틱 표면의 오염
- 먼지 등에 의한 코팅 불량
- 합성 섬유나 플라스틱 정전기 축적으로 인한 Shock 발생
- Spark 발생

특히 포장용으로 사용하는 경우 코팅, 라미네이션가공 등의 고속화가 이루어지는 과정에서 정전기 발생에 따른 화재를 수반한 안전사고, 인체에 수염현상 및 인체 불균일, 표면 이물 부착 등 문제가 최근 빈번히 발생하고 있고, 특히 내용물이 분말류인 경우 최종 투입 공정에서 분말이 비산되어 외관부착, 열접착 불량 등이 발생되는 문제는 고속화를 지연시키는 장애 요인으로 남아있다.

이러한 정전기의 문제는 크게 나누어 두 가지 방법으로 그 해결이 시도되고 있다. 그 하나는 발생된 정전기를 제거하는 방법이고, 다른 하나는 근본적으로 정전기가 발생하지 않도록 하는 방법이다. 전자는 필름과 같은 고분자소재를 만들거나 가공하는 많은 업체들이 실제로 채용하고 있으나 완전하지 못하다는 문제점을 안고 있으며 설령 가공 중에 문제가 없다 하더라도 가공된 형태의 필름이나 필름가공물을 사용하는 소비자에게서 다시 문제가 발생할 수 있는 여지가 있다.

앞의 관점에서 보면 근본적으로 정전기가 발생하지 않도록 하는 점은 소재 업체의 역할이 요구되는 사항으로, PET 필름에 있어서도 예외사항은 아니며 정전기방지에 대한 연구는 오래 전부터 계속되어 오고 있다. 이러한 노력은 일본을 비롯한 선진국에서는 오래 전부터 필름 제조 설비의 개선, 잉크나 라미네이션 재료의 최

적화, 필름의 제전성 개발이 계속되어 상품화가 이루어졌으며, 필름에 있어서는 많은 가공업체에서 제전 Type의 필름을 선호하고 있는 것이 일반적인 상태이다. 반면 국내에서는 소재업체의 기술력 부족과 가공업체의 관심이 적은 점 등에 기인하여 그 개발이 늦추어져 왔으며, 최근에는 국책과제로서 검토되고 있는 바와 같이 필요성에 대한 인식이 제고되고 있는 시점에 SKC에서 상품화가 가능하게 되었다.

본 내용에서는 이러한 PET필름에서의 대전성과 제전성의 이해를 돋기 위하여 대전현상, 그리고 제전의 방법과 제전필름의 특성을 중심으로 소개한다. 제전방법에 있어서는 주로 재료의 제전특성 부여를 다루었다.

## 2. 정전기 현상

### 2-1. 이론적 배경

정전기 발생현상은 지구상에 인간의 존재가 알려진 아주 오래 전부터 그 현상이 알려져 왔으나 물체의 정전기발생에 대한 기구(Mechanism)에 대해서는 그 복잡성으로 인하여 현재까지도 이론적으로 완전히 규명되지 못하고 있다.

정전기의 발생은 두 종류의 물체를 마찰시키거나 분리시킬 경우 물체간의 전자 또는 이온이 이동하여 정전기가 발생하는 것으로 알려져 있으며, 정전기 발생의 메카니즘은 미국의 Helmholtz가 정전기 발생을 전자의 이동 개념인 전기 이동층 모델로 설명하면서 처음 이론화되기 시작하였다. 그 후 Cohn, Herny 등에 의해 발전된 이론이 제시된 바 있다.

Helmholtz는 두 개의 고체를 접촉하면 먼저 접촉 계면에 전기 이중층이 생기고 이 물체를 강제로 분리시킬 때 전하의 이동으로 생성된 접촉 전위차가 대전을 유발하게 된다고 하였으며, 또 Cohn은 두 고체를 접촉시키면 두 고체중 유전율이 높은 부분은 (+)로 대전되고 낮은 부분은 (-)로 대전된다고 설명한 바 있다. 이 경우 대전율은 두 고체의 유전율 차이에 비례한다.

$$Q = k(\epsilon_1 - \epsilon_2) \dots \dots \dots (1)$$

$Q$  : 발생 전하량

$k$  : 비례 상수

$\epsilon_1, \epsilon_2$  : 각 물체의 유전율

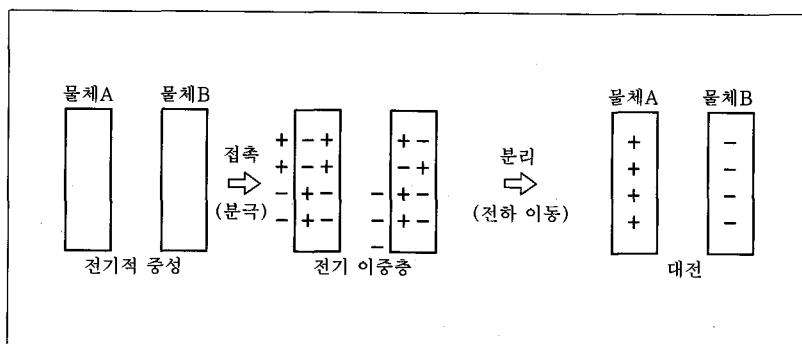
이 (1)식에 의하면 유전율이 같을 경우, 정전기는 발생하지 않아야 되나 실제로 동일한 고체 사이에서도 정전기는 발생한다. 이것은 동일 고체라고 하더라도 표면 상태, 결정성, 불순물, 외력에 대한 대응력 등이 다르기 때문이다.

또 Frenkel은 전기 이중층을 만드

(그림 1) 표면 저항률에 의한 분류

(Metals) Conductors	Semiconductors	(Plastics) Insulators
$10^{-5}$	$10^0$	$10^{18} \Omega$

(그림 2) Helmholtz의 전기 이중층 모델



는 두 고체를 측정기로 보고 (2), (3)식으로 그 현상을 설명하고 있다.

$$C = \epsilon \times A / (4\pi d) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$Q = C \times V \quad \dots \dots \dots (3)$$

Q : 두 고체 표면 전하량

A : 두 고체간의 접촉 면적

d : 두 물체간의 거리

V : 두 고체간의 전위차

$\epsilon$  : 유전상수

C : 용량

박리에 의해 두 물체간의 거리(d)가 증가하면 용량(C)이 감소하여 두 물체간의 대전 현상을 일으키게 된다.

## 2-2. 플라스틱 필름의 대전 특성

플라스틱필름과 같은 절연체의 대전성은 물질의 화학적 조성, 분자의 규칙성, 배열 결정화 등에 의해 변하며 특히 PET, PP, PE, PVA 등의 필름은 열처리, 연신 등의 열적, 기계적

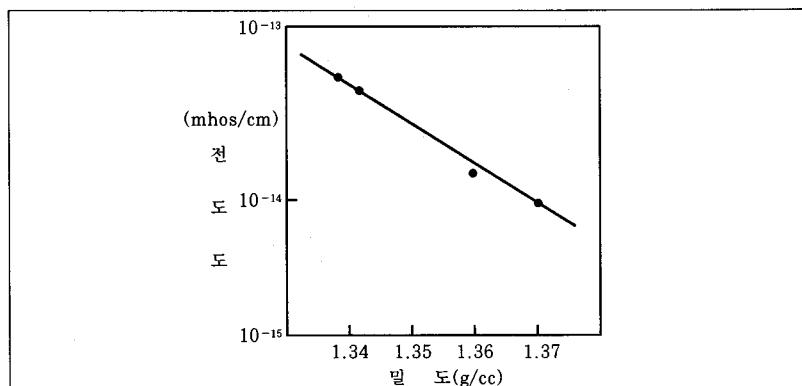
처리에 의해 물리적 구조가 변하여 전도도, 유전 분극 등의 전기적 성질이 크게 영향을 받는다.

PET 필름의 경우 필름의 물리적 구조와 전기 저항의 관계는 [그림3]에 나타난 바와 같고, PET의 전도도는 결정화되어 밀도가 커질수록 떨어지는 경향이 있다.

이축연신필름과 같은 배향성을 지닌 필름의 경우에는 배향이 증가할수록 분자의 규칙성이 증가하고 이에 따라 결정화도의 증가, 밀도의 증가를 보이며, 이러한 조밀한 구조의 형성은 이온이동을 어렵게 하여 전도도를 떨어뜨리게 되며 대전성이 증가하게 되는 것은 잘 알려진 사실이다.

또한 앞의 이론적 배경에서 설명된 바와 같이 마찰에 의한 대전현상에 기인하고 가공 속도, 가공식 필름과 회전체와의 접촉 형태, 주변 분위기도 대전에 영향을 주는 것은 잘 알려진 사실이다.

[그림 3] PET 필름 결정화도와 전도도간의 상관성(110°C)



[표1] PET 필름 분자 배향이 전도도에 미치는 영향

연신비	밀도(g/cm³)	전도도(mhos/cm, 130°C)
1	1.365	$6.6 \times 10^{-14}$
2	1.369	$4.5 \times 10^{-14}$
3	1.370	$3.0 \times 10^{-14}$
6	1.371	$1.2 \times 10^{-14}$

## 2-3. 정전기(대전 방지성) 측정 방법

정전방지 또는 제전(除電)효과를 측정하는 방법은 크게 나누어 두 가지 방법이 이용되고 있다. 그중 한 가지는 물체와 물체의 접촉, 분리에 있어서 얼마나 많은 양의 대전이 일어나며 이렇게 하여 대전된 표면의 하전량이 얼마나 빠르게 감소하느냐의 측정법과 같은 직접적인 측정방법으로 일반적으로는 대전량으로 표시하고 대전량이 절반으로 감소하는 시간으로 나타내게 된다. 다른 한 가지 방법은 표면하전량이나 그 반감속도를 측정하기보다는 표면저항을 측정하여 표면의 하전이 어려운 정도 또는 하전된 전하가 쉽게 흘러갈 수 있는 정도를 측정하는 간접적인 방법이 이용되고 있으며 이 경우에는 표면저항으로 표시하는 것이 일반적이다.

측정치의 재현을 위해서는 측정 전후 시료의 측정 조건에 세심한 주의가 필요하며, 특히 상대 습도와 온도는 필름의 전기적 특성을 결정하는데 매우 중요한 요소가 되기 때문이다. 또 표면의 불순물은 전도도를 증가시키므로 측정중에 절대 손으로 표면을 오염시켜서는 안된다.

### 가. 마찰 대전압 측정

물체를 나일론이나 금속 등으로 마찰시켜서 발생하는 전하량을 측정하는 직접측정의 방법으로 실제 일어날 수 있는 상황을 재현하며 대전특성을 볼 수 있으나 마찰에 의해 생성되는 전하량은 주위환경에 민감해 측정재현성이 불량하여 거의 사용되지 않고 있다. 이것은 [그림4]에 있는 바와 같이 회전체에 붙인 시료와 나일론, 헝겊 등과 같은 주어진 마찰포와 접촉 마찰시킴으로써 시료표면에 발생

## 포장 강좌

되는 대전 전하량을 측정하는 방법이다.

### 나. 표면 저항 측정

물체의 표면은 고유 저항을 가지고 있고 표면 저항은 발생한 정전기가 방전되기 쉬운 정도를 나타내는 척도로서 대전 방지성의 평가 수단으로 가장 널리 사용되고 있다. 표면저항이 10단위로 변해도 체적 저항은 거의 변하지 않기 때문에 일반적으로 체적 저항은 표면에서 작용하는 대전 방지성 평가 방법으로는 사용되지 않고 있다.

저항률에는 표면 저항률과 체적 저항률이 있으며 사용상 의미의 혼동이 발생하므로 개념상의 주의가 필요하다. 표면저항률  $S$ 는 단위 길이당의 전압(V)을 전극의 단위길이당 전류(I)로 나눈 것으로 정의한다.

$$S = (V/L)/I \quad (\Omega) \quad \dots \dots \dots (4)$$

L : 전극의 거리

체적 저항률  $\delta$ 는 단위 길이당 전압(V)을 단위 면적당 전류(I)로 나눈 것으로 정의한다.

$$\delta = (V/L)/I \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad \dots \dots \dots (5)$$

L : 전극의 거리

[그림5]에서와 같이 두 개의 동심 원으로 된 상부 전극과 원판의 하부 전극 사이에 필름이 놓이도록 하고 그림의 상부 전극 A와 B 사이에 전압을 가한 후 일정시간 뒤 두 동심원 전극 사이에 흐르는 전류를 전류측정기 M으로 측정하여 표면저항을 계산한다.

### 다. 대전압 감쇄

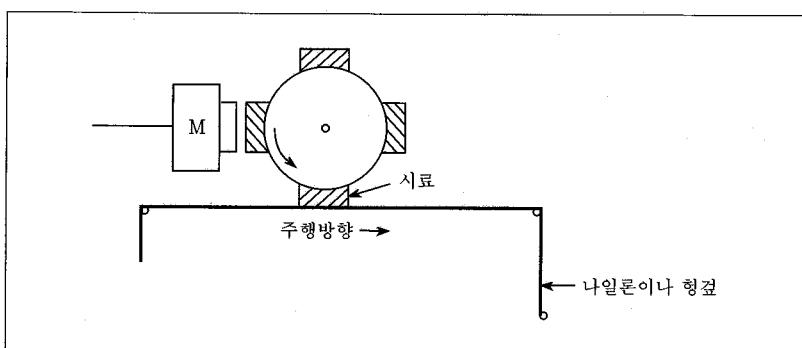
물체를 고전압(5~10 KV)으로 대전시킨 후 대전압의 감쇄 속도를 측정하는 방법이며, 정전기의 방전

속도를 직접측정하는 방법으로 최근에는 표면 고유저항 측정보다 많이 사용되고 있다. 이 방법은 시료 표면에 고전압을 걸어 코로나 전하를 일정 면적에 부여한 후 시간경과에 따른 전하감쇄를 측정하는 것이다. 일

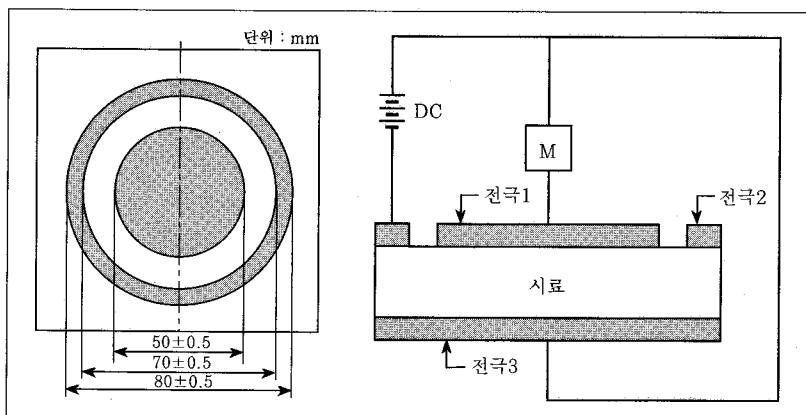
반적으로 [그림6]과 같이 초기 대전 압  $V_0$ 가 50% 수준까지 감쇄에 걸린 시간(반감기)을 측정하여 대전특성 관리항목으로 사용하고 있다.

표면 저항과 방전시간간의 관계는 다음과 같이 정전용량(Capacitance)

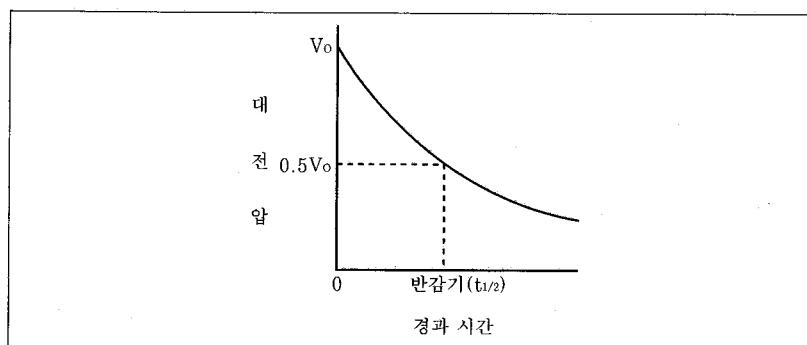
(그림 4) 미찰에 의한 대전압 측정



(그림 5) 표면 저항 측정



(그림 6) 대전압 감쇄 곡선과 반감기



의 지수 함수적으로 설명이 가능하다.

$$V_t = V_0 \times \text{Exp}(t/RC) \quad \dots \dots (6)$$

$V_0$  : 초기 전압

$V_t$  : 시간 경과후 전압

$t$  : 하전 시간

R : 표면 저항

C : 용량

초기 전압이 반으로 방전되는 반감기,  $V\tau = V_0/2$ 의 지점을 말하고 반감기와 표면 저항의 관계는  $\tau = 0.7RC$ 의 경험식으로 나타낼 수 있다.

[표2]는 여러 가지 종류의 플라스틱 표면 저항과 반감기를 측정하여 대전 방지 효과를 비교한 것이다.

### 3. 제전 PET 필름의 제조

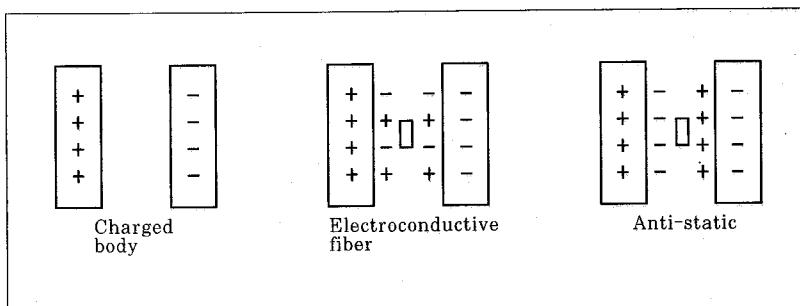
플라스틱 필름의 대전 방지는 일반적으로 성형품의 표면에 도전성을 부여하여 정전기를 대기중으로 소멸시키는 방법이 주로 이용되고 있다. 도전성을 부여하는 방법으로는 성형후 표면처리를 하여 도전성을 부여하는 방법(표면도포형)과 플라스틱에 도전성 물질을 혼합하여 성형하는 방법(내부첨가형)이 있다. 이밖에 폴리머의 분자구조를 바꾸어 자체 도전성을 부여하는 방법 등이 제기되고 있으나 물질의 구조가 바뀜에 따른 다른 특성의 변화를 수반하며 경제성 및 효율성 저하로 널리 사용되지 못하고 있다.

성형물 주변의 상대습도를 높게 하여 성형물의 표면저항을 낮춤으로써 표면에 대전된 전하의 방출을 신속하게 하거나 공기의 전도성을 향상시켜 주위에 있는 공기층으로 전하를 빨리 방전시키는 방법도 있으나 단독적으

(표2) 플라스틱 제품에 있어서 반감기와 표면 저항률간의 상호 연관성

표면 저항률( $\Omega$ )	반감기(t)	대전 방지 효과
$10^8$ 이하	0	매우 우수
$10^9 \sim 10^{10}$	1	우수
$10^{10} \sim 10^{11}$	2 ~ 10	양호
$10^{11} \sim 10^{12}$	10 ~ 60	보통
$10^{12}$ 이상	60 이상	불량

(그림 7) 대전방지 메커니즘 원리



로는 큰 효과를 보기는 어려우며 좋은 효과를 얻기 위해서는 성형물의 제전효과가 함께 수반되어야 한다. 이러한 플라스틱 성형물의 제전효과를 주기 위한 방법은 대전방지제를 이용하여 표면을 코팅하거나 내부에 투입함으로써 표면에 계속적인 대전방지제를 공급하는 방법이다.

#### 3-1. 이론적 배경

대전은 접촉 혹은 마찰에 의해 발생된 전하량과 계를 통해 손실된 전하의 감소량에 의해 비로소 관측된다. 따라서 대전을 줄이기 위해서는 발생하는 하전량을 작게 한다든가, 계의 전기 저항을 낮추어 전하의 손실량을 크게 하는 방법이 사용되나 일반적으로는 계의 표면 저항을 낮추어 전하 감소량을 크게 하는 방법이 많이 이용되고 있다. Helmholtz의 전기 이중층 모델에서 설명된 바와 같이 (+), (-)로 분리된 대전체 사이에 도전성 물질이 존재하면 도전성 물질 주위에 도전계가 형성되며 이

도전계는 주위의 공기를 이온화하여 제전성을 부여하게 되는 것이다.

이와 같이 플라스틱의 대전은 표면 저항이나 체적 저항률을 감소시켜 최소화할 수 있으며, 플라스틱의 표면 전하는 대전방지제 처리를 통하여 생성을 억제하고 방전 속도는 보다 빨라지게 할 수 있다.

대전방지제는 계면활성제의 일종으로서 그 구조는 Paraffin chain을 가진 소수성부위(Hydrophobic Part)와 알콜기와 같은 친수성부위(Hydrophilic Part)로 이루어져 있다. 이러한 계면활성제가 성형물의 표면에 있게 되면 소수성부위는 친화성이 좋은 플라스틱 내부로 향하고 친수성부위는 대기쪽을 향해 배향하여 표면에서 수분을 흡수할 수 있게 된다.

계면활성 특성으로 대전방지제는 플라스틱과 수분간의 경계각을 감소시켜 물이 표면에 균일하게 분포하며 주위의 습기를 이용하여 수막층(Water Film)이 표면에 형성하여 성

형물 자체보다 표면저항이 낮은 수막 층을 통해 성형물에 존재하는 전하는 빠르게 대기중으로 방출되게 된다.

최근에는 이온전도 메커니즘(Ion Conduction Mechanism) 외에 표면과 주변 분위간의 계속적인 수분 교환을 통하여 전하의 교환이 이루어진다는 Air Ionization Mechanism이론도 제시되고 있다.

이런 원리로 대전 방지제는 흡습성을 가지고 있으며 표면으로 물을 끌어당기려는 힘이 활발하여 일정한 대기 습도하에서도 표면에 보다 많은 물을 결합시켜 대전방지 효과를 상승시킨다. 또 이런 현상과는 별도로 내부적으로 대전방지제는 수소 결합을 통한(Proton Shift에 의한) 전하의 이동이 일어나며, 이 현상으로 낮은 습도 조건에서도 대전 방지효과는 발생하게 된다.

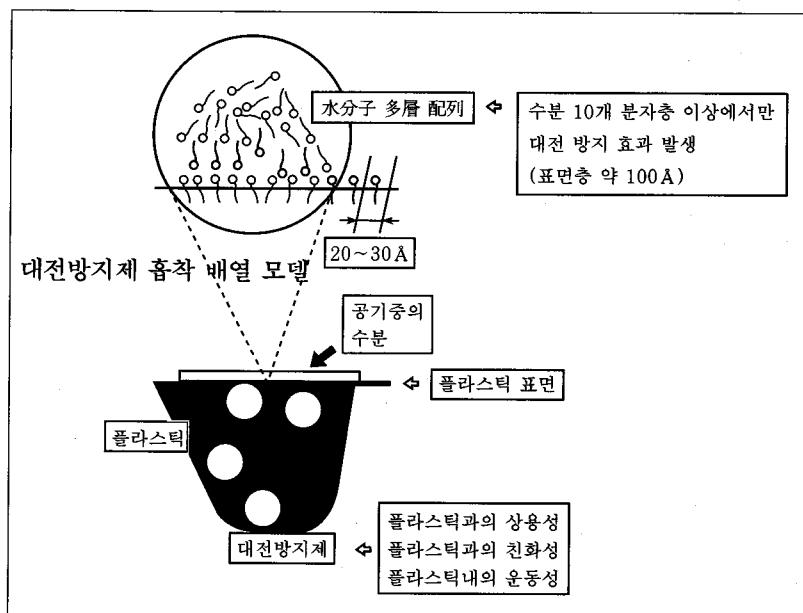
이러한 설명은 극히 기본적인 설명으로 실제 표면에서의 계면활성제의 분포는 계면활성제의 종류에 따라 크게 다르다. 계면활성제의 단층, 복층의 형성, 배향 등의 문제는 최근에 이르러서 학문적인 관심의 대상이 되고 있는 분야이기도 하다.

### 3-2. 대전방지제 종류

대전방지제의 역할은 플라스틱 성형 공정중에 투입되거나 표면 처리되어 정전기의 축적을 최소화시키는 것이다. 대전방지제의 적용 방법에 따라 첨가용 대전방지제(Internal Antistatic Agent)와 표면 도포용 대전방지제(External Antistatic Agent)로 분류된다. 이것은 사용 목적, 공정 조건, 특성에 따라 선택된다.

첨가용 대전 방지제는 계면활성제로서 연신 전이나 공정중에 투입하

(그림 8) 수지 내에서의 대전방지제 역할과 효과



며, 이것은 내부로부터 표면에 이동하는 전이(Migration)현상을 통하여 성형품의 표면에 축적되어 대기중의 수분과 결합하여 표면에 수막층을 형성한다. 이에 반하여 표면 처리용 대전방지제는 용액상태로 필름 표면에 도포해 줌으로써 표면에 대전방지제의 층을 형성하는 방법으로 제전효과를 극대화시키는 것이다.

#### 가. 내부첨가형 대전방지제

첨가형 대전방지제는 일반적으로 필름의 경우에는 필름성형의 앞단계인 수지의 제조 공정이나 수지와의 혼합공정에서 투입되어 필름 내부에 들어 가게 되며, 필름의 가공공정에서 적당한 열에너지를 줌으로써 전이(migration)를 통하여 플라스틱 제품의 표면에 이동하여 제전성을 발휘하게 된다. 통상 대전 방지제는 계면활성제로서 이온화되는 부분의 특성에 따라서 다음과 같이 양이온, 음이온, 비이온계 등으로 구분한다.

음이온계 대전 방지제는 기본 성질이나 가격 등의 면에서 가장 유리하여 가정 용품 및 공업 분야에서 가장 널리 사용되고 있다. 대표적인 것으로는 알킬벤젠 슬픈산염, 고급 알콜 황산염, 알킬 에테르 황산염 등이 있다.

양이온계 대전 방지제는 계면 활성과 직접 관련된 기본 성질보다는 부차적인 성질을 가지고 있어 용도가 다양하나 대전 방지 효과 및 열 안정성이 나빠서 첨가 사용하기에는 품질이나 공정상에 문제가 많다. 반면에 비이온계 대전 방지제는 물에 녹았을 때 이온성은 없지만 계면 활성을 가지며 친수성의 크기를 가감할 수 있기 때문에 사용 목적에 따라 친수성, 소수성의 정도를 조절하기 쉽고 적용 범위가 넓다는 장점이 있다. 운점 이하에서는 물에 잘 녹지만 그 이상에서는 난용성이고 운점 바로 아래에서 계면 활성효과가 가장 크다. PP 및 PE와 높은 친화력을 가지고 있고

열에도 비교적 안정하므로 주로 Olefin 수지에 적용되고 있다. 각 계면활성제의 특성을 요약해 보면 [표 4]와 같다.

일반적으로 내부첨가의 방법은 첨가량이 커짐에 따라 성형물의 기본 특성을 저해할 가능성이 있거나 첨가를 수반한 반응이나 기타 수지의 가공 조건에 영향을 줄 수 있어서 첨가량이 제한을 받는 경우가 많으며, 이에 따라 제전의 수준이 제한을 받을 수 있다. 반면 대전방지제가 내부에 존재하고 표면에 공급하는 형식이므로 제전성을 반영구적으로 부여할 수 있다.

#### 나. 외부도포형 대전방지제

외부표면도포형 대전방지제는 물이나 알코올 용매로 하여 도포액을 만들어 표면에 도포하는 대전방지제를 말하며 적용방법의 특성상 내부 첨가형 대전방지제와 같이 구조적인 문제는 중요하지 않으나 필름 표면에 균일한 도포층으로 해 주기 위한 계면활성제의 종류, 희석 농도, 용제 등 의 선택이 매우 중요하다. 일반적으로 음이온 활성제는 저농도 수용액에 서도 균일하게 도포시켜 주지만 양이온 활성제를 저농도로 사용하는 경우 메탄올을 사용하는 것이 좋다.

성형물의 표면에 도포하여 제전성을 부여하는 방법은 화학적인 방법으로 섬유산업에는 많이 사용되고 있으나 필름에 있어서는 일부 제한적 목적으로 한하여 적용되고 있다. 세부적인 방법으로는 성형품을 대전방지제 용액으로 분사시키거나 성형품을 대전방지제 용액에 담근 후 건조시키는 방법, 그리고 도포액 용매를 건조시키는 방법이 있다.

외부도포의 방법은 대전방지제 선택이 자유롭고 폴리머의 열안정성과

[표3] 대전방지제

종류	Type	구조식	주 용도
음이온계	알킬살레이트형	$R_{10}(C_2H_4O)nSO_3N(-C_2H_4OH)_2$	섬유
	알킬 아릴 살레이트형	$R_{10}OSO_3NHC(-NH)-NHCONH_2$	
	알킬 호스 페이트 형	$R_9-\text{O}-\text{O}(C_2H_4O)n-\text{SO}_3N(-C_2H_4OH)_2$	
	알킬 아민 살레이트형	$\begin{array}{c} \text{RO} \\   \\ \text{P}=\text{O} \\   \\ \text{RO} \end{array} \text{O}(C_2H_4O)n-\text{N}(-\text{CH}_2\text{OH})_2$ $R_{10}NHC_2H_4OSO_3N(C_2H_4OH)_2$ $R_{10}CONHC_2H_4OS_3Na$	
양이온계	제4급 일모늄염 형	$(R_{17}\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})X$ X : $\text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$	플라스틱
	제4급 암모늄수지형	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CONH}-\text{R}-\text{N}(\text{XY})-(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{R}_{17}-\text{C} \\   \\ \text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	
	이미다조린형		
비이온계	솔비탄형	폴리옥시에틸렌솔비탄 모노시티어레이트	섬유
	에테르형	폴리옥시에틸렌알킬 및 아릴에테르	
	아민 및 아미드형	폴리옥시에틸렌알킬 및 아미드	
양성계	에타놀 아미드 형	$R_{17}\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$	플라스틱
	베타인형	$\begin{array}{c} R_{16}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{COO}- \\ R_{12}-\text{N}^+[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})n\text{H}]_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3^{-2}\text{Na}^+ \end{array}$	

\* 여기서 R은 탄소수 임의의 지방족 탄화수소를 의미함.

[표4] 대전방지제 특성

Type	열분해 온도(°C)	분산성	투명성	대전방지성	공정성
비이온계	260~280	△	◎	△	△
양이온계	290~320	△	◎	△	△
음이온계	290~350	○	△	◎	○

상용성을 고려하지 않아도 된다는 장점, 대전방지제의 양이 적게 요구되고 비교적 높은 수준의 제전성을 성형물의 물성에 영향을 주지 않고 얻을 수 있는 장점이 있으나 표면층에 얇게 존재하므로 도포시 미 도포부위의 존재에 대한 가공상의 주의점과 다단계의 후가공 공정이나 소비자의 반복사용, 가혹조건에서 사용시 표면에 흠이 발생하여 대전성이 소실되는

경우가 있으므로 내구성의 측면에서 주의가 요구된다.

#### 3-3. 필름의 제전화

PET 필름에 있어서는 용융압출 공정의 고온, 장시간(270~300°C, 30분 이내)의 가공조건을 거쳐야 하므로 무엇보다도 열에 대한 안정성이 요구된다. 표면도포형의 경우에는 종방향연신의 전, 후에 도포를 하여 획

## 포장 강좌

연신, 열고정 (100~250°C, 수 10초 이내) 등의 공정을 거치나 체류시간이 짧아 안정성은 유리하나 마찬가지로 이러한 가공공정조건에서 표면에의 이행이 충분히 일어나기에 용이한 구조를 가지는 것이 바람직하다. 어느 경우에나 화학구조상 PET 기본 구조가 유사한 것을 선택하는 것이 바람직하다.

대전방지제의 투입 농도는 수지의 종류에 따라 다소 차이가 있으며 이 차이는 수지의 Morphological Structure와 유리전이점 (Glass Transition Temperature : Tg)과 매우 밀접한 영향이 있다. [표5]는 필름종류에 따른 적정 투입수준을 보여주고 있다. 이러한 첨가량은 앞에서 언급한 공정조건, 기대하는 제전효과에 따라 차이가 있다.

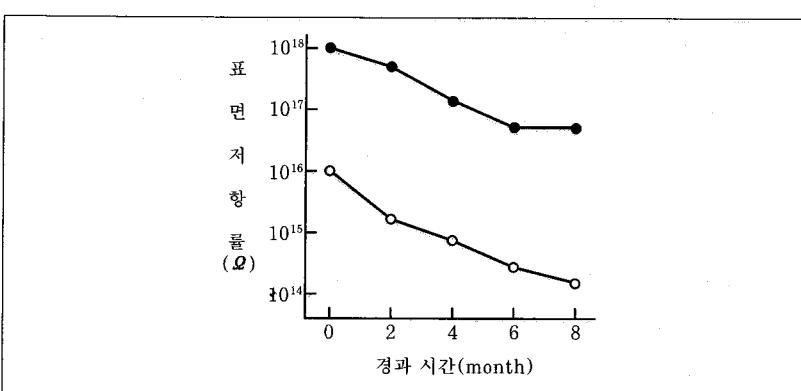
필름표면에 대전방지제의 축적을 위하여 대전방지제는 반드시 필름 제조공정중이나 후에 표면으로 이동할 수 있도록 해야 한다. 이러한 이동 현상은 표면 저항을 계속 측정함으로써 간접적으로 조사할 수 있으며 수지의 종류, 밀도, 성형 방법 등에 따라 대전방지제의 기능, 즉 표면 저항의 감소 정도는 변한다. [그림9]는 두 개의 서로 다른 필름이 경과시간에 따라 표면저항이 다르게 변하는 것을 보여주고 있다.

대전방지제는 전이 초기에는 표면에 섬과 같이 군데군데 구조를 형성하다가 점차적으로 플라스틱과 대전방지제에 의해 결정되는 연속적인 필름층을 만들기 때문에 그 제전 효과는 점차 증가한다. 수지의 결정화도와 밀도는 이러한 대전방지제의 표면 전이 속도에 많은 영향을 주며, 폴리올레핀필름의 경우 연신비에 따라 표면 전체가 균일한 표면 저항치를 갖

(표5) 수지별 대전방지제 적정 첨가량 비교

적용 수지	대전방지제 첨가량(%)
LDPE	0.05~0.1
HDPE	0.2~0.3
PP	0.5
PVC	0.5~1.5
PS(Crystal)	2.0~4.0
PS(Impact-resistant)	1.5~2.5

[그림 9] 내부첨가형 대전방지필름의 시간별 표면저항률 변화(23°C, 50RH%)



는데 몇 일 또는 몇 달 소요되는 경우도 있다.

필름의 사용 목적에 따라 다소 차이는 있으나 대전방지 효과는 일정 시간 지속되어야 한다. 대전방지제의 분자가 세탁이나 증발로 인하여 표면에서 이탈하면 일시적으로 대전 방지 효과는 감소하나 얼마의 시간 경과 후에는 내부에 존재하고 있던 대전방지제들이 다시 표면으로 이동하게 되므로 대전방지성은 회복된다. 이때는 대전방지제가 전이되는데 이때 적당한 온도가 필요하게 되나 지나친 고온은 오히려 대전방지제의 손실을 가져오게 되는 경우도 있다.

이런 측면에서 표면도포로써 제전성을 부여하는 방법은 일단 수분이나 세척제에 의해 표면이 세척되고 나면 대전방지 효과의 회복이 어려울 뿐 아니라 적용 후에 대전방지제가 필름 내부로 전이됨으로써 경시에 의한 효

과감소 현상이 발생한다.

대전방지제의 전이 속도는 다른 첨가제에 의해서도 제한을 받는 것이 일반적이며 특히 카본블랙, 이산화티타늄, Ni을 함유한 UV 안정제 등은 대전방지제의 효과를 감소시킬 우려가 있다.

투입량이 지나치게 많거나 표면 전이 속도가 클 경우, 필름 표면이 끈적끈적해져 제품의 외관이 나빠져 인쇄 공정 등 후공정에 불량 요인이 될 수 있다. 특히 PET 필름의 경우 표면에 오목한 형태의 흔적이 다발하게 되기 때문에 적정량의 대전방지제 사용과 표면 전이 속도의 조정이 필요하다.

## 4. 제전 PET Film 특성

품질이 우수한 제전 PET 필름을

생산하기 위해서는 분산성이 우수하고 수지와의 상용성이 뛰어난 대전방지제를 선택하고 이를 적용하는 공정 조건의 선택이 무엇보다 중요하다.

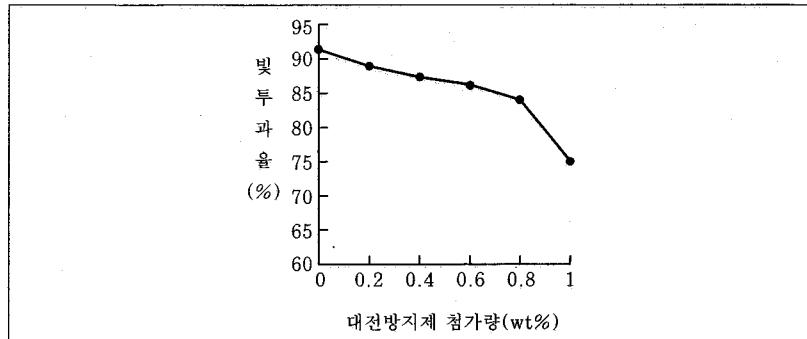
열고정 온도가 높을수록 필름 내부에 있던 대전 방지제의 표면이동이 용이해져 필름 표면의 제전특성이 향상되나 필름 표면이 불투명해지는 현상(Bloom 현상)이 발생하며, 배향도를 증가시키는 경우 결정구조가 미세해져 광학성은 개선되나 오히려 대전방지성은 저하되기 때문이다. 또 PET 필름 내에 첨가하는 대전방지제의 양이 증가할수록 제전효과는 커지나 포장용 PET 필름용에서 중요한 물성중의 하나인 빛투과율, Haze 등의 광학특성이 떨어지므로 적정량 투입이 매우 중요하다.

제전특성이 부여된 필름은 시간이 경과할수록 표면전하의 방전현상이 활발해져 Aging시킬수록 제전효과가 크며, 동일 제전 수준의 필름이라고 하더라도 필름 표면이 접촉하는 대기 중의 상대 습도 조건에 따라 표면저항률이 작아질 뿐 아니라 시간이 경과함에 따라 제전 효과도 훨씬 크게 나타나는데 이 현상은 필름 표면에 형성되는 수막층의 영향으로 제전성이 향상되기 때문이다.

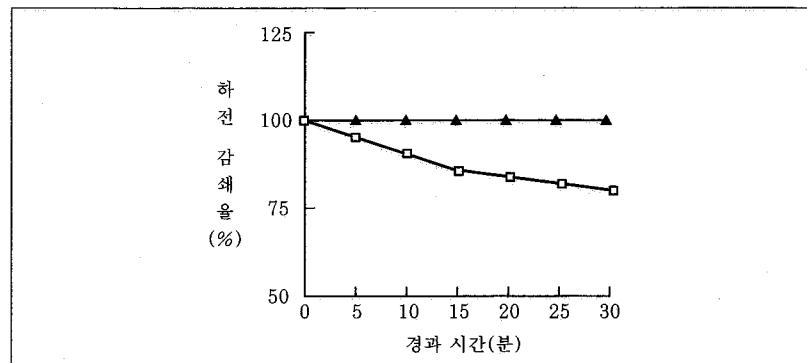
[그림11]은 제전 PET 필름이 일반 PET 필름과는 달리 시간의 경과에 따라 제전성이 향상되는 것을 보여주고 있다. 그리고 [그림12]는 이러한 제전 특성이 주변의 습도에 아주 민감하여 제전 PET의 경우 저습도에서는 효과가 상대적으로 적으나 고습도에서는 매우 우수함을 보여주고 있다.

[그림 13]은 이러한 Aging의 효과와 주변의 영향을 복합적으로 평가한 것으로 Aging시간이 길수록, 상대습

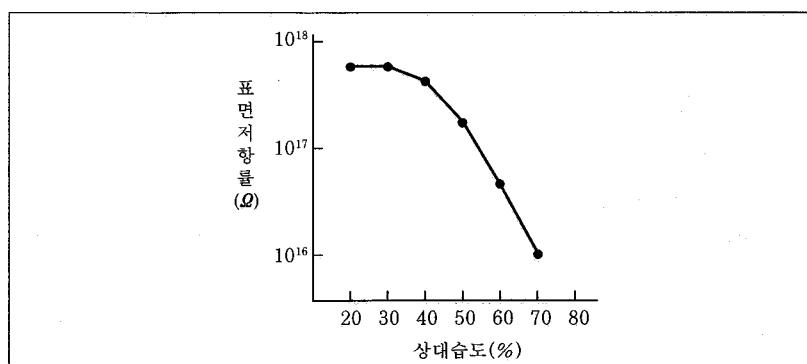
(그림 10) TX02 제전 PET 필름 빛투과율의 대전방지제 첨가량 의존성



(그림 11) TX02 제전 PET 필름의 시간별 하전 감쇄율(□: 제전 PET 필름 ▲: 기존 PET 필름)



(그림 12) TX02 제전 필름 표면 저항률의 상대습도 의존성



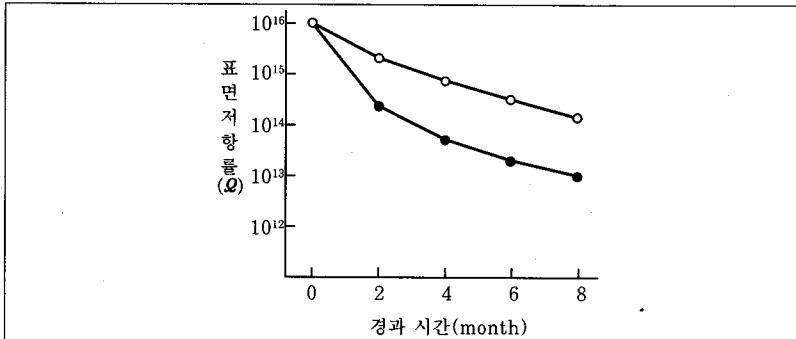
도가 높을수록 제전성이 우수함을 보여주고 있다.

이와 같이 PET 필름은 제전특성을 제외한 강도와 같은 기계적 특성, 잉크접착력과 같은 표면성, 빛투과율, Haze와 같은 광학특성, 더 나아가서는 고객의 가공특성에서 기존 제

품과 동일해야만 고품질의 제품으로서 고객의 만족도를 충족시켜 줄 수 있다. 이러한 측면에서 [표6]은 내부첨가형(TX02), 표면도포형(TP71) 대전방지 PET필름의 특성과 일반PET필름의 특성을 비교한 것으로 표면저항을 제외하고는 전혀 차이가

## 포장 강작

(그림 13) TX02 제전필름의 상대습도별 경과시간에 따른 표면저항률 변화(23°C, ○ : 50RH%, ● : 70RH%)



(표6) 제전 PET 필름(TX02, TP71) 물성

항 목		TX02	TP71	기존PET	측정 방법
두께	μm	12	12	12	SKC 방법
강도	MD kg/mm <sup>2</sup>	22	22	22	ASTM D 882
	TD	23	23	23	
신도	MD %	140	140	140	ASTM D 882
	TD	140	120	140	
열수축률	MD %	1.8	1.8	1.8	SKC 방법 (150°C × 30 min)
	TD	0.4	0.4	0.4	
표면장력	내면 dyne/cm	52	52	52	ASTM D 2578
	내면	43	48	43	
빛투과율	%	93	93	93	ASTM D 1003
광택도	%	150	150	150	ASTM D 523
Haze	%	3.3	3.3	3.3	ASTM D 1003
표면저항률	Ω	10 <sup>13</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>18</sup> ↑	23°C, 50RH%

(표7) SKC의 포장용 제전 PET 필름

항 목	TX02	TP71*
용도	일반 고속 자동 포장재	분말류(의약, 식품등) 포장재
개발 기간	1989~1994(6년)	1992~1994(3년)
제품 특성	내부첨가형 대전방지필름 코로나처리	표면도포형 대전방지필름 코로나처리 가능
표면저항률** (23°C, 50RH%)	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>15</sup> Ω	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>10</sup> Ω
특성	-후기공성 : 코로나 처리 효과로 인쇄성, Lami 접착력 우수 -일반 물성 : 기존 PET 필름 물성과 동일 -식품 위생성 : 국내 규격 합격, 일본 후생성 인증 의뢰중	

\*SKC가 개발한 제전 PET필름으로 TYPE명은 변경될 수 있음

\*\*표면저항률은 고객의 요구에 따라서 그 수준이 조절될 수 있음

없음을 보여주고 있다. 아울러 표면 도포형이 표면저항률에 있어서는 내

부첨가형에 비해 좋은 제전성을 보여 주고 있다.

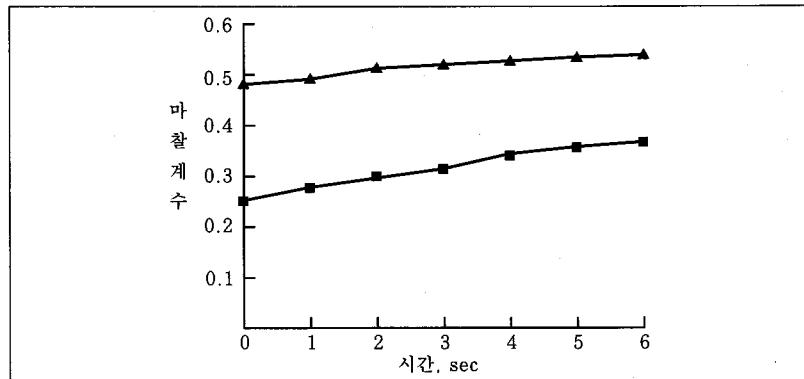
SKC가 현재 생산하고 있는 제전 PET필름은 다음과 같이 앞에서 이미 언급한 두 가지 형태의 제품(내부첨가방식과 표면도포방식)을 생산하고 있어 고객의 공정조건 및 특성에 따라 적용이 가능하다. 제품의 특성 비교는 [표 7]과 같다.

[그림 14]는 대전방지 PET필름의 경우 제전성의 향상으로 인해 일반 PET 필름보다 마찰력이 적고 주행성이 우수함을 보여주고 있다.

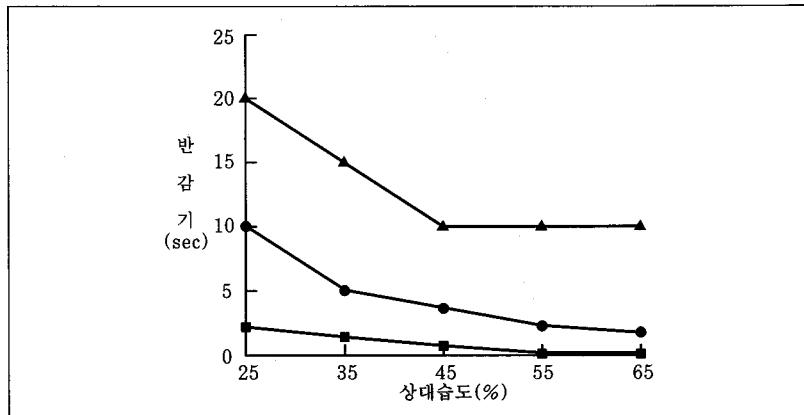
[그림 15]는 상대습도에 따라서 하전량의 반감기가 어떻게 변하는지를 보여주는 그림이다. 상온, 상대습도 60% 이상에서 일반 PET필름이 10초 이상의 반감기를 보여주는 데 반하여 대전방지 PET필름의 경우에는 어느 경우에는 1초 이하의 반감기를 갖는 우수한 제전성을 보여주고 있다.

이러한 제전 필름은 특성이 우수할 뿐 아니라 고객들의 인쇄 현장 평가에서 나타난 바와 같이 기존 PET 필름에 비해 OPP계 잉크나 PET계 잉크등의 인쇄적성 뿐만 아니라 잉크접착력, 젖음성, 인쇄시 수염현상 발생 등에서 효과가 있다. 특히 내용물이 미세한 분말이거나 내용물 표면에 정전기 현상이 심해 포장 흡입부에 묻어 자동공정이 어렵거나, 심한 마찰 발생으로 공정 문제가 발생하는 경우에는 TP71과 같은 특성을 가진 제품을 선택하는 것이 바람직하다. 제전 특성이 있으면서 저렴하게 범용적으로 사용하고자 하는 용도에는 TX02와 같은 제품이 적당하다. [표 9]는 내부첨가형과 표면도포형 대전방지 필름의 특성을 서로 비교하여 요약하였다.

(그림 14) TP71 제전 필름의 주행 특성 비교(■ : TP71, ▲ : 기존 PET 필름)



(그림 15) 제전 PET 필름과 상대습도별 반감기 비교(▲ : 기존 PET 필름, ● : TX02, ■ : TP71)



(표8) TX02(내부첨가형)과 TP71(표면도포형) 특성 비교

항 목	TX02	TP71	기존 PET film
인쇄적성	○	○	○
잉크접착력	○	○	○
젖음성	◎	◎	○
제전성	○	◎	△
수염현상	○	○	○
작업성	○	◎	△
필름가격	○	△	○

## 5. 맷음말

제전 PET 필름 제조 기술은 미국이나 일본의 일부 선진 업체만이 자체 고유기술로 생산하고 있었으나 지금까지 상품화 기술의 부족과 고객의 무관심이 현실이었다. 그러나 94년

SKC가 자체기술로 제전 PET 필름을 개발하여 상품화에 성공함으로써 포장업체의 고속화, 자동화 그리고 특수포장분야에 기여할수 있는 기반을 마련하고 국산화를 통한 시장경쟁력을 갖게 되었다.

제전 PET 필름은 포장재, 산업재

의 고급화, 후가공설비의 고속화, 자동화가 산업전반에 걸친 추세로 미루어 볼 때 고부가 가치 필름의 한 영역으로 꾸준한 시장 확대가 예상되며, 100% 해외 수입필름에 의존하던 국내 시장에 저렴한 가격으로 공급하게 됨으로써 가공된 포장재의 해외시장 경쟁력을 가질 수 있게 함은 물론 월 200~300톤으로 예상되는 제전 필름을 높은 가격으로 해외 시장에 수출하게 되어 파생되는 효과는 매우 크다고 할 수 있다.

현재로서는 포장용, 산업용 PET 필름에 한정적으로 적용되고 있으나 점차적으로 공정 조건의 개선, 내열성, 분산성, 작업성이 우수한 대전방지제의 개발이 끊임없이 이루어지고 복합적인 고기능을 필름에 부과하려는 노력이 이어지고 있어 비디오, 오디오용 PET필름과 같은 자기기록용 PET필름을 포함한 모든 용도로 확산될 전망이다. 아울러 생산성의 향상을 통하여 저렴한 가격에 고기능성 PET필름을 보급할 수 있도록 하기 위한 PET필름업체의 끊임없는 노력이 계속될 것이다.

과거 콘텐서용 PET필름의 소재 국산화를 통하여 체험한 소재 국산화의 중요성과 소재의 개발은 소재업체 단독으로는 그 의미가 없음과 개발의 발상은 소비자의 요구에서 출발한다는 기본을 고려하면 끊임없는 소재업체와 후가공업체와의 협력과 대화에 의해서만 가능하리라 보며, 이 부분 지금까지의 좋은 협력관계를 바탕으로 더욱 큰 발전이 있으리라 믿어 의심치 않는다.