

HI-BARRIER 多層包裝材

이 글은 韓國包裝技術研究所(소장 金瑩昊)가 해외 포장전문가 石田 修(日本 포장건설탄트(社)씨를 초청, 지난 2월 21일 서울 가든호텔에서 강의되었던 HI-BARRIER 多層包裝材에 대한 내용을 발췌·정리한 것이다. 〈編輯者 註〉

金 瑩 昊

〈韓國包裝技術研究所 所長·技術士〉

한국포장업계에 빠른 속도로 도전해 오고 있는 새로운 포장제품과 日本 東洋製缶(株)에서 개발, 세계적으로 유명해진 共押出과 共射出, 共押出延伸과 共射出延伸으로 만들어지는 필름 및 시이트, 그리고 공압출과 공사출을 이용해서 만드는 병에 대해 알아본다.

지금까지 플라스틱 분야의 포장에서 잘 쓰이지 않았거나 근래에 개발되어 앞으로 있을 수 있는 포장의 경향은 다음과 같다.

앞으로 3~5년 이내에 플라스틱 포장업계에는 여러가지 많은 변화가 예상되는데 특히 라미네이션에 많은 변화가 있으리라 예측된다. 라미네이션분야에 있어서도 라미네이션 방법은 물론 재료를 포함해서 과거에는 전혀 생각치 못했던 분야까지 변화가 생길 것이다.

이 라미네이션에 대치되는 방법에 공압출과 공사출이 있는데 앞으로는 이 방법으로 변경될 것이다. 드라이 라미네이터의 경우는 2~3년 이내에 많은 변화가 예상된다.

라미네이션 다음으로 많은 변화가 올 부분은 유리병과 금속캔 부분이다. 음료수를 제외한 식품분야에 있어서 유리병과 금속캔도 3년 이내에 많은 변화가 있을 것이다.

현재 라미네이션과 유리병, 금속캔에는 많은 변화가 오고 있으며 앞으로 더 많은 변화를 겪게 될 것이다. 특히 이 부분에 많은 영향을 주게 될 것이 EVOH(에틸렌비닐알콜 공

중합물의 약칭)의 등장이다. EVOH의 출현은 이미 오래전부터 있었으나 앞으로는 이것이 하이 바리어의 재료로서 많은 활약이 기대된다.

하이 바리어란 무엇인가, 지금까지의 하이 바리어는 유리병, 금속캔 등의 포장용기가 갖고 있는 산소와 수증기의 투과율을 막아주는 능력을 말한다. 그러나 현재의 하이 바리어는 지금까지와 달리 산소와 수증기의 차단능력 뿐만 아니라 적어도 135°C의 고온에서 견딜 수 있는 내열성을 갖추어야 한다.

그것은 이 하이 바리어가 하이 레토르트재료에 비견될 만큼의 능력을 갖춘 것으로 내열성 외에도 -40~-60°C에서도 견디는 힘, 즉 내한성도 요구되고 있다.

지금까지의 플라스틱이 갖고 있는 결함중에 하나가 저온에서 견디는 내한성이 약한 것으로 -40°C~-60°C가 되면 플라스틱은 필름 자체에 균열이 오는 문제가 발생했다. 최근에는 전자렌지의 보급, 쿨드체인 발달 등으로 쿠킹부문, 냉동부문에 견디는 재료로서 하이 바리어성은 더욱 요구되고 있다. 예를 들면 전자렌지용 플라스틱의 재질구성에 PET/판지/PET가 있다. 그러나 최근 추세는 이것 대신에 결정화된 CPET/PET로 구성, 공압출한 하이 바리어재가 플라스틱 분야에 진출, 전체적인 변화를 보이기 시작했다.

1984년 일본에 있어서의 각종 플라스틱 추

〈표 1〉 각종 플라스틱 시이트 추정수요량(1984년, 일본)

종 류	추정수요량(톤)	비율(%)
HIPS	100,000	25.4
경질 PVC	88,000	22.4
PSP	58,000	14.8
다층공압출 시이트	42,000	10.0
OPS	37,000	9.4
PP	32,000	8.1
기타	36,000	1.3
합 계	393,000	100.0

정 소요량을 살펴보면 표1과 같다. 여기 가공 재료별 수요량에서 HIPS가 전체의 25.4%를 차지, 압도적으로 많이 소비되었다.

플라스틱에는 여러가지 많은 종류가 있는데 요구르트 용기로 쓰이는 HIPS, 경질염화비닐, PSP, 슈퍼마켓에서 생선이나 과일류에 사용하는 트레이를 만드는 多層共押出 시이트가 있다. 이 중에서 앞으로 가장 많은 신장이 예상되는 것이 다층공압출 시이트로 볼 수 있다. 다음에 아이스크림, 젤, 마야말레이드 포장용 컵으로 사용되는 OPS가 있다. 기타 PP, PS 등이 있다.

이 표에서 다층공압출 시이트가 '84년에는 10% 밖에 신장하지 못했으나 앞으로 많은 신장이 기대되는 품목이다. 현재 플라스틱 시이트를 만드는 방법으로 공압출해서 가열성형하는 것이 주류를 이루고 있는데 공압출해서 중공성형하는 방향으로 바뀌는 추세이다. 예를 들면 日本의 東洋製缶이 PP/PVDC/PP의 재료구성을 이용해서 만든 병이 있는데 현재에는 PVDC를 사용하지 않고 이것을 EVOH로 대체하여 라미콘병을 생산하고 있다. 또한 동사는 美國의 콘티넨탈 캔社와 오엔즈일리노이社, 英國의 메탈박스社에 라미콘병을 성형하는 기술을 수출하고 있다. 라미콘병은 지금까지는 공압출해서 중공성형해 왔지만 현재는 공사출한 후 중공성형하는 방향으로 진행되고 있다.

日本의 니세이社는 전세계적으로 유명한 사출기 메이커로 ASB機라는 사출기를 제작, 공급하고 있다. 이 기계는 공사출한 후 중공

성형하는 방법으로 하이 바리어 플라스틱캔, 플라스틱자를 만들 수 있으며, 이들은 금속캔, 유리자의 대체품으로 사용된다.

하이 바리어용으로 PVDC를 쓰는 경우, 가공방법에는 라텍스코팅하는 방법, 공압출하는 방법이 있다. EVOH의 경우는 라텍스 코팅방법으로는 안되며 공압출방법만 사용할 수 있다. 지금까지의 하이 바리어로는 OPP, 나일론, 폴리에스테르에 PVDC 라텍스 코팅을 하여 하이 바리어성을 부여하고 있다.

미국 및 일본에서는 PVDC 라텍스 코팅방법이 이미 사양길로 접어들고 있으며 공압출방법으로 전환되고 있다. 적어도 3~4년 이내에 PVDC 공압출방법도 다운될 것이며 EVOH 공압출 방법으로 변하게 될 것이다. PVDC의 결합은 독성이 있는 VCM 모노머가 문제로 지적받고 있다. PVDC를 쓰려고 하면 양쪽에 다른 필름층을 두어야만 한다. 만일 라텍스 코팅을 한층만 하게 되면 잔유용제의 문제를 야기시켜서 안된다. 따라서 위의 표와 같이 EVOH 공압출방법으로 변화하고 있다.

그러면 왜 PVDC 라텍스 코팅이나 공압출이 EVOH 공압출로 변해야 하는가. 그것은 EVOH의 경우는 독성의 염려가 있는 잔유용제 VCM의 공포가 전혀 없기 때문이다. 이와 더불어 EVOH를 사용하는 공압출이나 공사출의 성형기술에 큰 발전이 있기 때문이다.

EVOH의 성형기술 가운데 하나가 PP/EVOH/PP로 구성된 라미콘병이 있는데 PP와 EVOH, EVOH와 PP 사이에 접착층을 넣어 5층

구조로 만든다.

그런데 EVOH의 결합중에 하나가 습도가 높아질 때 바리어성이 약해지는 점이다. 그것은 EVOH에 친수성인 OH(수산기)가 들어 있어 고습도시에 PVDC에 비해 바리어성이 떨어진다. 이와 같이 습도가 높을 때 바리어성의 저하를 방지하기 위해서 지금까지는 PVDC를 써왔는데, 고습도라는 EVOH의 경우는 바리어성이 저하되지 않는 방법을 강구하게끔 개발되었다.

EVOH의 경우 습도에 약한 바리어성을 보완하기 위해서 흡습제나 건조제등을 접착층에 혼입하기도 한다. 日本의 三菱樹脂의 DIAMI LON-M9593은 작년까지 EVA/NYLON/EVOH/EVA의 재료구성방법을 써 왔으나 지금은 나일론과 EVOH, EVOH와 EVA 사이사이에 접착층을 만들어서 고습도시에 있어서 EVOH의 바리어성을 보완하고 있다.

일본의 東洋製缶에서 라미콘병의 기술수출을 해 왔는데 이 제품에 대항하기 위해서 미국의 아메리칸 캔사는 감마병을 개발, 생산하고 있다.

표 2는 공압출 다층시이트의 재료구성 및 용도별 출하량을 나타낸 것이다. 표2의 B에서 보면 PE시이트의 양이 압도적으로 많음을 알 수 있다. 포션팩에 쓰이는 PE시이트는 호텔, 비행기 등의 식사에서 제공되는 잼, 버터 등에 주로 쓰이고 다방에서는 커피크림용이 많은데 바리어성이 우수하기 때문이다.

C는 오이지나 노란무 등에 사용하는 복합 필름의 수요량이다. D는 요구르트나 치즈, E는 건조식품, F는 유성식품포장에 사용하는 복합필름의 종류와 수요량추이이다.

유성식품이란 기름을 많이 사용한 것으로 산에 의한 산패, 전자렌지를 사용하여 조리할 때 유지성분이 230~235°C가 되면 연기를 발생시키는 등의 문제를 갖고 있다. 유성식품을 전자렌지에서 조리할 때 연기가 발생하지 않기 위해서는 가능한 한 포장한 채로 조리하는 방법이 강구되고 있다. 이때 가정용 랩을 사용하면 좋는데 가정용 랩의 종류는 일본의 경

우 PVDC, PVC, L-LDPE, 폴리부타디엔 등이 있고 국내에는 PVC와 L-LDPE 두종류만 생산, 시판되고 있다.

미국 및 일본에서는 가정용 랩으로 PVDC 랩이 압도적으로 많으나 국내에서는 아직까지는 PVC랩의 수요가 많은 실정이다. PVDC랩을 물성면이나 바리어성에서 다른 랩에 비해 월등히 우수하다. 가정용 랩으로 PVC랩은 극소수 사용되고 있는데 PVC랩에는 잔유용제 VCM 모노머가 고온의 전자렌지에 사용하면 연기가 나고, 유성식품을 랩핑하면 식품 자체에 유지성분이 있기 때문에 타버리기도 한다. 따라서 가정용 랩은 일본 및 미국을 비롯 PVDC랩사용이 세계적인 추세에 놓여 있다. 최근에 와서 나이론랩이 개발되어 렌지용으로 수요를 넓히고 있는 것도 주시된다.

전자렌지 보급율을 보면 미국 45%, 영국 15%, 프랑스 3%, 일본 55%로 일본이 세계 1위로 급격히 늘어나고 있는 추세로, 여성의 필수적인 혼수품목의 하나로 되어 있다. 프랑스는 가스렌지가 100여년 전부터 보급되어 있어 전자렌지에 별 관심이 없고 필요성도 적다.

일본은 전자렌지 보급율에 비해 사용법에 여러가지 문제가 뒤따르고 있다. 주용도가 술이나 간식 또는 인스턴트 라면 등을 먹을 때 쓰이는 정도이며 올바른 사용법을 잘 모르기 때문에 일본에서는 작년부터 전자렌지에서 포장한 채로 조리할 수 있는 새로운 하이 바리어 재료의 개발을 해오고 있다.

최근 전자렌지에 적합하고 가스오븐에도 사용가능한 듀아르 오브너블 트레이가 美國에서 개발되어 시판중이다. 미국의 경우 가스오븐이 많이 있으나 일본에는 가스오븐 대신에 전기오븐을 쓰고 있다.

일본에서는 전자렌지 및 전기오븐용의 트레이포장 볶음국수가 시판되고 있는데 이 볶음국수를 가스오븐에 넣으면 포장재인 트레이가 줄줄 녹아서 없어진다. 미국에서는 가스오븐에서도 사용할 수 있는 새로운 트레이를 연구중에 있다.

표3은 하이 바리어 공압출 필름 및 시이트

표 2. 다층공압출 시이트 재료구성 및 용도별 출하량(톤/년, 일본)

1. 디저어트 식품

재료구성	1980	1981	1982	1983
GP/HIPS	—	20	500	1,200
GP/HIPS/HIPS	445	1,230	1,530	1,840
HIPS/HIPS	—	10	270	760
HIPS/PP	—	10	30	50
HIPS/차광재료/HIPS	—	10	80	150
HIPS/바리어재료/HIPS	—	10	10	20
PP/바리어재료/PP	400	720	810	1,130
합 계		2,060	3,230	5,150

2. 포션 팩

재료구성	1980	1981	1982	1983
GP/HIPS	—	180	150	120
GP/HIPS/HIPS	200	400	580	730
HIPS/HIPS	400	580	670	760
HIPS/차광재료/HIPS	—	50	140	380
HIPS/바리어재료/LDPE	—	2	5	10
PP/바리어재료/PP	7	60	90	180
HIPS/PVDC/POLYOLEFIN	—	10	25	60
합 계	607	1,232	1,660	2,240

3. 오이지, 노란무

재료구성	1980	1981	1982	1983
HIPS/HIPS	5	80	230	650
HIPS/PP	—	170	340	820
PP/바리어재료/PP	200	460	400	480
OPS/LDPE	45	50	70	100
합 계	250	760	1,090	2,050

4. 요구르트, 치즈

재료구성	1980	1981	1982	1983
GP/HIPS/HIPS	—	300	350	400
HIPS/HDPE	40	100	100	120
HIPS/바리어재료/LDPE	—	4	10	30
HIPS/PVDC/POLYOLEFIN	—	14	35	65
기 타	30	—	—	—
합 계	70	418	495	615

5. 건조식품

재료구성	1980	1981	1982	1983
HIPS/HDPE	8	20	30	40
HIPS/LDPE	15	15	50	80
HIPS/바리어재료/LDPE	—	3	8	15
HIPS/PVDC/POLYOLEFIN	—	6	15	20
합 계	23	44	103	155

6. 유성식품

재료구성	1980	1981	1982	1983
GP/HIPS	4	10	65	120
GP/HIPS/HIPS	5	70	230	580
GP/FILLER혼입 PS/PS	—	—	100	300
HIPS/HIPS	10	70	85	110
HIPS/HDPS	32	20	80	90
HIPS/LDPE	30	45	70	95
HIPS/PP	—	—	30	40
HIPS/차광재료/HIPS	—	—	20	60
HIPS/바리어재료/LDPE	3	43	67	85
PPS/바리어재료/PP	75	280	590	1,230
OPS/CPP	90	100	130	160
OPS/LDPE	10	10	15	20
OPS/PET	50	55	75	90
HIPS/PVDC/폴리올레핀	—	18	45	70
기 타	50	—	100	120
합 계	359	741	1,702	3,170

표 3. 하이 바리어 공압출 필름·시이트 수요예측(톤/년, 일본)

연 차	PVDC系			EVOH系			
	수축형	비수축형	소 계	수축형	비수축형	소 계	합 계
1983	1,370	2,135	3,505	270	1,865	2,135	5,640
1984	1,530	2,450	3,980	355	2,050	2,405	6,385
1985	1,680	2,740	4,420	420	2,240	2,660	7,080
1986	1,760	2,980	4,740	480	2,430	2,910	7,650

의 수요량 예측표이다. 이 표에서 보면 현재 하이 바리어 재료로서는 PVDC가 EVOH에 비해 훨씬 양이 많으나, 내년부터 적어도 3~5년 이내에 EVOH양이 많아질 것으로 예측하고 있다. 미국이나 유럽은 일본보다도 빨리 EVOH계 수지가 팽창될 것으로 전망한다.

EVOH는 일본의 (株)크라레가 「에발」이라

는 상품명으로 개발, 이것이 세계적으로 유명해졌으며 작년부터 미국 듀폰社, 네델란드 소르베社에 기술수출을 해서 지금은 세계 어디서든지 EVOH의 재료를 구할 수 있게 되었다.

EVOH의 코스트는 1kg당 현재 4천 8백엔으로 PE의 1kg당 3백엔에 비해 가격이 상당히 높다. 이렇게 비싼 EVOH수지의 값을 어떻게

하면 낮출 수 있을까, EVOH수지를 얇고 균일하게 도포하거나 공압출할 때 패리손을 만드는 과정에서 생기는 스크랩을 재이용하는 것이 가격을 낮추는데 도움이 된다.

앞에서 나왔듯이 공압출에 있어서 최대 결점은 25~40%의 높은 스크랩 발생률이다. 스크랩 발생률을 낮추기 위해 공압출을 공사출한 후 증공성형하는 방법이 강구되고 있다.

재생 스크랩을 이용하는 기술은 미국이 일본에 비해 매우 발달되어 있는데 예를 들면 PP/접착층/EVOH/접착층/스크랩 재생재/PP로 구성된 6층의 하이 바리어 다층공사출을 개발했다. 그러나 EVOH에 스크랩 재생분을 섞어서 사용하면 필름이나 시이트가 불투명해지거나 접착층과 PP층이 박리되는 결점이 생기기도 한다. 전체 EVOH의 사용량중 스크랩 재생분은 15~20%가 적당하며 그 이상이 되면 이들 문제가 발생한다. 따라서 스크랩 재생분을 어떻게 이용하느냐 보다 어떻게 하면 스크랩 발생을 줄이느냐 하는 것이 기술개발의 포인트가 된다.

EVOH 버전에 드는 코스트를 100으로 했을 때 스크랩 재생분을 사용할 경우 코스트는 약 65%정도 소요되며 바리어성은 100:95정도로 코스트 및 바리어성에 많은 메리트가 있다. 또한 스크랩 재생분을 쓰면 PP의 양도 줄어들어 결과적으로 코스트 다운을 위해 스크랩 재생분을 써도 좋다.

그러나 스크랩 재생분을 쓸 경우 熱引力이 가해져 플라스틱 성능이 낮아지고 증공성형할 때는 유동성이 나빠지기는 한다. 따라서 하이 바리어를 지닌 재료일 수록 열을 적게 발생하도록 하는 것이 좋다. EVOH의 유리전이점은 135°C이고 살균하는 실온은 115~120°C이며 -40~-60°C의 저온에서는 균열이 생긴다. 이는 -60°C의 저온룸에서 낙하테스트를 실시했을 때 견디지 못하고 뿌옇게 금이 가는데 이것을 균열이라 한다.

각社마다 하이 바리어성을 위해 혼합하는 접착성 수지의 비율은 다르며 흡습계의 종류, 용융온도도 노-하우에 속한다.

공압출기제는 서독의 베르크社와 그룹카우텍스社에서 제조, 시판하고 있으며 공사출기제는 일본의 닛세이社가 ASB기를 제조·판매하고 있다.

하이 바리어 포장에는 칠드비프, 햄, 소세지 등이 있다. 칠드비프란 10~15kg단위의 고기를 스트렛치필름으로 싸서 85~95°C의 열탕에서 살균·포장하는 방법을 말한다. 칠드비프 포장의 목적은 고기의 알맞은 맛을 내는 숙성을 하기 위한 것으로 도살에서부터 칠드비프까지는 7일간 소요된다. 칠드비프 포장에는 열수축포장과 진공포장 2가지가 있다. 열수축포장은 위에서 밝힌 바와 같으며, 진공포장은 10~15kg단위의 고기를 공기를 뺀 진공 상태에서 포장하는 것을 말한다.

표 4. PVDC·하이 바리어 다층공압출 필름·시이트

회 사	상 품 명	재 료 구 성
日本 旭化成工業	BARRIAON-S	PP/PVDC/PP
	BARRIALON-FX·E	PP/PVDC/EVC
	BARRIALON-FX·R	PP/PVDC/IONOMER
	BARRIALON-CX	POLYOLEFIN/POLYOLEFIN
	BARRIALON SHEET	HIPS/PVDC/POLYOLEFIN
	SARAN-RP	PET/PVDC/PP
日本 吳羽化學工業	KUREHALON-ML	EVA/PVDC/IONOMER
	KUREHALON-SS	EVA/PVDC/EVA
	PAIRFLEX	IONOMER/PVDC/EVA
	PAIRFLEX-PS	EVA/PVC/PVDC/PVC/EVA
美國 W.R. GRACE	BARRIER BAG	EVA/PVDC/EVA

표 5. EVOH系 하이 바리어 다층공압출 필름 및 시이트

회 사	상 품 명	재 료 구 성
日本 住友BAKELITE	SUMILITE-7304	NYLON/EVOH/IONOMER
	SUMILITE-7804C	NYLON/EVOH/EVA
	SUMILITE-7504C	NYLON/EVOH/LDPE
	SUMILITE-6200C	NYLON/EVOH/LLDPE
	SUMILITE-7040D	IONOMER/EVOH/EVA
日本 吳羽化學工業	PAIRFLEX-SA	PVC/EVOH/IONOMER
日本 大日本INK化學	DSF-410	LDPE/EVOH/LDPE
	DSF-460	EVOH/LDPE
日本 OZAKI輕化學	TRIPLE-EVASOFT	LDPE/EVOH/EVA
日本 徳山曹達	BARRIER STAR	PP/EVOH/PP
日本 三菱樹脂	DIAMILON-M9593	EVA/NYLON/EVOH/EVA
日本 GUNZE	GUNZE 3층필름	NYLON/EVOH/LDPE
日本 大倉工業	MULTI-EXCEED	PP/EVOH/POLYOLEFIN
	MULTI-EXCEED	NYLON/EVOH/POLYOLEFIN
日本 徳川化學工業	TALON	NYLON/접착층/LDPE

표 6. 나일론系 하이 바리어 다층공압출 필름 및 시이트

회 사	상 품 명	재 료 구 성
日本 三菱樹脂	DIAMILON-M	LDPE/NYLON/IONOMER
	DIAMILON-M623	EVA/NYLON/IONOMER
	DIAMILON-M1722	EVA/NYLON/EVA
	DIAMILON-MF540	EVA/NYLON/LDPE
日本 瀧川化學工業	TALON	NYLON/접착층/LDPE

표 7. 폴리올레핀系 하이 바리어 다층공압출 필름 및 시이트

회 사	상 품 명	재 료 구 성
日本 TOSERO화학	TOSERO-TAF501C	PP공중합물/PP/PP공중합물
	TOSERO-TAF531C	PP공중합물/PP공중합물/내열PP
	TOSERO-TAF560C	변성PP/내한PP/내열PP
	TOSERO-TAF701	PP공중합물/LDPE/PP공중합물
日本 瀧川化學工業	TALON	LDPE/EVA
		LDPE/LLDPE
		HDPE/LDPE
日本 東洋合成필름	TRAYFAN-CF	PP·HOMOPOLYMER/PP공중합물 /PP공중합물/PP·HOMOPOLYMER/PP공중합물
日本 大日本INK화학	DSF-100, 101, 102	변성PE/PP/변성PE
	DSF-145	PP/변성PP/변성PP
	DSF-141, 146	PP·HOMOPOLYMER/PP공중합물
	DSF-260	COPOLYMER/HDPE/EVA
	DSF-310	내열PE/백색PE/LDPE
	TX-142A	COPOLYMER/PP/변성PP

<98면에 계속>