

차단성 수지 및 필름의 종류와 특성

로저 칸트 / 듀폰 아태지역 포장기술개발부장

목 차

1. 머리말
2. 필름가공과 사용 수지
 - 2-1. 공압출 Blown Film
 - 2-2. 공압출 Cast Film
 - 2-3. 공압출 Coating
3. 주요 차단성 수지의 특성과 가공방법
 - 3-1. Nylon
 - 3-2. EVOH수지
 - 3-3. Polyester 수지
 - 3-4. PVDC
4. 맺음말

1. 머리말

식품가공산업과 포장산업의 발달로 보다 나은 차단성 포장재에 대한 요구가 증가하고 있다.

보다 나은 차단성에 대한 이러한 요구는 최근 금속과 플라스틱을 혼합한 구조의 포장재에 대한 사용을 억제하기 위해 Enduser와 Converting 업체들에게 환경보호 압력이 가해짐으로써 새로운 차원에 서게 되었다.

따라서 점차로 모두 플라스틱이나 Aluminum Foil과 같이 금속 차단재가 지니는 훌륭한 차단성을 동시에 가진 그러한 포장구조를 도모하게 되었다. 이러한 요구가 차단성수지와 필름의 개발을 촉진시켰음은 두말할 필요도 없다.

환경보호 요인에 덧붙여 제품보호능력, 원가절감 그리고 포장 디자인의 다양성 등이 차단성 수지에 대한 요구를 가속화시키고 있다.

이 모든 변화를 주도하는 근본적인 기술은 바로 공압출이다.

이 기술은 더 이상 미국이나 유럽의 큰 업체들만의 전유물이 아니며 현재

Blown Film, Cast Film 그리고 압출코팅에서 널리 사용되어지고 있다.

converting 업체가 당면한 주 문제점은 User의 요구에 부응할 수 있는 올바른 차단성 수지의 선택과 그 수지의 가공을 원만히 해낼 수 있는 장비의 운용이다. 여러 차단성 수지를 고찰함에 있어, 먼저 가장 기본적인 차단성을 알아보고 그 특성에 입각하여 현재 시장에서 볼 수 있는 여러 종류의 차단성 수지와 필름의 성능을 판별해 보기로 한다. 그리고 그 수지들이 어떤 종류의 Converting Process에 적합한 지, 그 구조를 어떻게 가져갈 것인지에 대해 알아보기로 한다. 기본적인 차단성은 다음과 같다.

▲ Light Barrier(Opacity): 차단성 수지의 고유 특성이 아님.

▲ Moisture Barrier(MVTR)

▲ Oxygen Barrier(OTR)

▲ Chemical barrier(Solvent, Oil, Flavor 투과도 포함)

Film Process용 기본적 차단성 수지는 다음과 같이 대별할 수 있다.

Medium Barrier: PET, Nylon

High Barrier: EVOH, PVDC

2. 필름가공과 사용 수지

각 Film Process를 살펴보고 어떤 수지들이 그 Process에 적합한지를 알아 보자.

2-1. 공압출 Blown Film

공압출 Blown Film에 적합한 가장 보편적인 두 차단성 수지는 Nylon과 EVOH이며, 큰 어려움 없이 널리 사용되어지고 있다.

PET 수지는 낮은 Melt Strength와 급속한 Crystallization 문제점으로 인해 Blown Film에는 거의 사용되어지고 있지 않다.

그러나 Du Pont사의 Selar * PT 같은 Modify된 PET 수지는 Blown Film 용으로 종종 쓰여지고 있다.

PVDC 역시 부식 방지용 Nickel 도금이 된 특수한 Low Shear Screw가 필요하기 때문에 Blown Film에 거의 사용되지 않는다.

2-2. 공압출 Cast Film

Nylon과 EVOH는 이 Process에 적합한 대표적 차단성 수지이다.

PET와 PVDC도 Cast Line에서 공압출하고 있으나 대개 특수한 장비와 기술을 가진 특정업체에 국한된다.

2-3. 공압출 Coating

이 기술이 점차 인기를 얻고 있다. 이 Process에 적합한 기본적인 차단성 수지는 EVOH이다.

몇몇의 업체들은 Nylon도 사용하고 있으며, 또 PET 수지를 사용하는 업체도 간혹 있다.

PET 수지를 공압출 코팅하기 위해서는 특별한 기술이 필요하며 따라서 주로 미국과 유럽의 큰 Paper Coating 업체들과 같은 몇몇 특수업체에 국한되어 사용되어지고 있다.

PVDC는 공압출 코팅에 별로 사용되지 않는다.

요약하면, Film Process에 사용되는 대표적인 차단성 수지는 Nylon과 EVOH라는 것을 알 수 있다.

PET 수지는 뛰어난 향 차단성과 환

경보호 요인으로 인하여 지속적으로 관심의 대상이 되고 있다.

PVDC는 Film Process에서 제한된 압출 용도만 갖고 있다. Film 구조에서 찾을 수 있는 대부분의 PVDC는 Dispersion Coating 방법에 의한 것이다.

여러 종류의 차단성 수지들은 그 화학 구성상, 그리고 지니고 있는 차단 성질에 따라 다양하다. 다음에는 주요 차단성 수지의 특성과 그 가공방법을 알아보자.

3. 주요 차단성 수지의 특성과 가공방법

3-1. Nylon

포장산업에서 사용되고 있는 Nylon 수지는 대별하여 두 종류인데, 6 Type과 6/6.6 Type이다.

Type 6은 Caprolactam을 Base로 한 6 Carbon Homopolymer인 반면 Type 6/6.6은 Caprolactam, Hexamethylene Diamine과 Adipic Acid를 Base로 한 Copolymer 수지이다.

Nylon의 장점은 양호한 산소차단성, 우수한 강도, 양호한 향 및 Chemical 차단성 그리고 우수한 내열성이다. 그러나 Nylon의 산소차단성은 Nylon이

습기를 흡수하면 급격히 떨어진다.

Nylon은 급격한 경화현상으로 인해 상대적으로 가공범위가 좁다. 작업자는 Nylon 수지가 기계 내부에서 냉각되어 굳지 않도록 특별한 주의를 기울여야 한다. 그렇지 않으면 Blockage 되어 장비에 손상을 입히게 된다. 대개의 차단성 수지처럼 Nylon도 낮은 투습차단성을 지니고 있다. 가장 보편적인 장비로 Nylon 작업을 큰 어려움없이 할 수 있다.

[도표 1]은 Nylon 수지용 대표적 스크류 도면을 보여주고 있다.

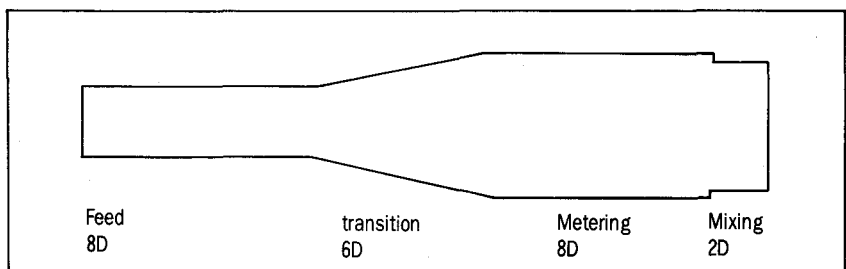
[도표 2]는 6과 6/6.6 수지의 가공에 적합한 대표적 온도 설정치를 나타내주고 있다.

급속히 결정화되려는 Nylon 수지의 특성은 필름제조업체에게, 특히 Blown Film 제조에 있어 문제가 된다. 만약 Nylon이 급속 냉각이 되지 않으면 투

[도표 2] 나일론 수지의 가공온도(Blown Film)

수지	Nylon 6	Nylon 6/6,6
온도	C1-225 C2-235 C3-240	C1-225 C2-240 C3-240
설정	C4-250 AD-250	C4-240 AD-240
치	Die-250	Die-240

[도표 1] 나일론 수지의 대표적 스크류 도면



명도가 나빠지고, 공압출 필름에서 수축이 되면서 Curl을 유발하게 된다.

이러한 현상들은 수지의 결정화에 기인한다. 이러한 이유 때문에 많은 가공업체들이 6/6.6 Type Copolymer 수지를 사용한다. 이 Copolymer 수지는 결정화율이 낮기 때문에 수지 용융점이 Homopolymer보다 약 10°C~20°C 정도 낮고, 또한 Haze 및 Curl 문제도 줄어든다.

Caprolactam에 비해 Hexamethylene Diamine과 Adipic Acid의 가격이 높기 때문에 자연 이 Copolymer 수지 가격은 Homopolymer보다 비싸다.

Copolymer Nylon의 가스 차단성은 Homopolymer에 비해 열등하다.

앞서 언급했듯이 Nylon 가공에 있어 일반적인 초점은 기계 내부에서의 수지의 냉각을 방지하는 것이다. 투명도가 나쁘면 Copolymer Nylon을 사용하든가 혹은 Du Pont사의 Sclar * PA와 같은 무정형 Nylon을 Nylon 6에 소량 Blend함으로써 해결할 수 있다.

Nylon에 있어 습기도 중요한 이슈다. 일반적으로 나일론은 그 필름층의 Bubble이나 구멍을 방지하기 위해 함습도가 0.1% 이하여야 한다. 대부분의 Nylon 수지는 방습 Bag에 포장되어 공급되며, 장시간 동안 대기에 노출되지 않았다면 Bag을 개봉 즉시 그대로 사용할 수 있다.

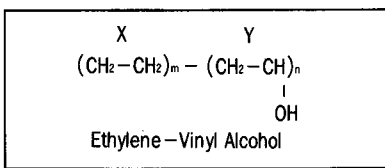
공압출에서 Nylon을 다른 수지와 의 층간 접착력을 높이기 위해서는 접착 수지를 사용해야 한다. Acidcopolymer, EVA 그리고 PE Base의 다양한 공압출용 접착 수지들은 Du Pont, Mitsui, Mitsubishi 등이 공급하고 있다.

공압출에서 Nylon 6은 접착수지 필요없이 그대로 EVOH와 접착이 나온다.

[도표 3] 나일론 필름 차단성 비교

필름	OPV in cc/sq.m. / day atm
Blown Nylon 6 Film	50-60
Cast Nylon 6 Film	50-60
Bi-Axially Oriented Nylon 6 Film	~20

[도표 4] EVOH 수지의 화학구조



Converting 업계에서 쉽게 눈에 띄는 가장 보편적인 Nylon의 형태는 주로 일본에서 수입된 이축연신 나일론(B.O.NY)이다. 연신과정에서 얻어진 이축연신 나일론 필름의 특성을 공압출 Blown Film이나 Cast Film에서 재현할 수 없음을 간과해서는 안된다.

[도표 3]은 이축연신 나일론 필름 25μ를 동일 두께의 Blown Film 및 Cast Film과 산소 차단성 면에서 비교해 본 것이다. 주지하다시피 이축연신 나일론 필름의 차단성이 Blown이나 Cast에 비해 약 2.5배 높음을 알 수 있다.

다시 말하면 15μ 두께의 이축연신 나일론을 대체하려면 30~40μ 두께의 Blown 혹은 Cast Film을 사용해야만 비슷한 가스 차단성을 얻을 수 있다. 또한 이축연신 나일론은 Blown이나 Cast Film보다 월등한 고시성과 투명도를 가지고 있다.

3-2. EVOH 수지

EVOH는 Ethylene과 Vinyl Alcohol의 공중합체이다.

[도표 4]는 EVOH 수지의 화학적 구성을 보여준다.

이 수지의 제조업체는 3개사로서 Dupont(U.S.A), Kuraray(Japan) 그리고 Nippon Gohsei(Japan)이다. 이 수지는 Du Pont사가 처음 개발하여 특허를 획득했으며 처음 상업생산을 시작한 것은 Kuraray이다. 다음으로 Monsanto사에서 개발하여 Kuraray 및 Nippon Gohsei에 License했다.

[도표 5]는 EVOH 수지의 Ethylene 함량과 Vinyl Alcohol 함량이 변화함으로써 수지가 어떤 특성을 나타내는가를 잘 설명해 주고 있다.

EVOH가 낮은 Ethylene 함량을 가지면 차단성은 좋아지나 물리적, 열적 특성은 나빠진다. 반대로 낮은 Vinyl Alcohol 함량을 지니면 차단성은 떨어지나 물리적, 열적 특성은 좋아진다.

EVOH의 장점은 탁월한 Gas, 향 그리고 Chemincal 차단성이다.

EVOH 수지는 Ethylene 공중합체 계열의 한 제품으로 가공이 용이하며 나일론과 같은 Freeze-Off 문제점도 없다.

부정적 측면에서 본다면, 가공온도에 제한이 있으며 장시간 높은 온도에

[도표 5] EVOH 수지의 특성 변화

Increasing Ethylene %	Increasing Vinyl Alcohol%
Oxygen Barrier ↓	Oxygen Barrier ↑
Melt Point ↓	Melt Point ↑
Processability ↑	Processability ↓
Thermal Stability ↑	Thermal Stability ↓

(대략 240°C 이상)에 노출되었을 경우 수지가 Degradation이 된다는 점이다.

나일론과 마찬가지로 Moisture Barrier는 좋지 않으며, 가스 차단성도 습도의 영향을 받는다.

EVOH 수지 가공용 대표적인 Screw Design은 [도표 6]에서 보는 바와 같다.

[도표 7]은 Ethylene 함량 44%짜리 EVOH 수지를 가공기 위한 가공조건을 보여준다.

EVOH 수지는 Ethylene의 Weight%로 기술하는 바, 44% EVOH 수지는 44%의 Ethylene과 56%의 Vinyl Alcohol로 구성되어 있다는 뜻이다.

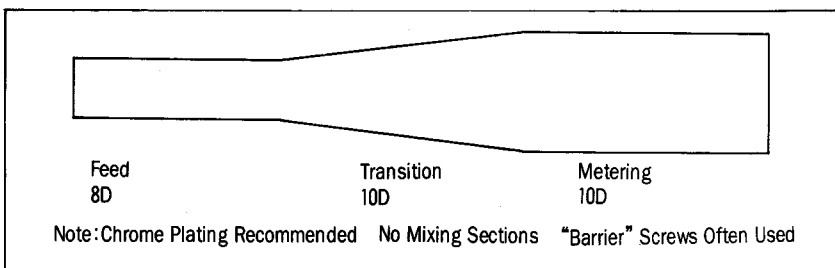
32%나 44% EVOH 수지는 모두 Film Process에 적합하다.

Blown과 Cast Film에서 EVOH는 종종 Nylon 수지와 공압출되어 사용된다.

[도표 7] EVOH 수지의 가공조건(Ethylene 함량 44%인 경우)

C1-180
C2-195
C3-210
C4-215
C5-225
AD-230
Die-230

[도표 6] EVOH 수지의 대표적 스크류 모습



3-3. Polyester 수지

Polyester는 여러가지 형태가 있다. 기본 재질은 PET(Polyethylene Terephthalate)이며, PETG(Polyethylene Terephthalate Glycol)와 여러 종류의 PET Copolymer가 있다.

폴리에스터의 장점은 양호한 가스 차단성 및 방습성, 우수한 향 차단성, 우수한 투명도이며 무엇보다도 우수한 환경보호적 이미지이다.

포장산업에서 폴리에스터의 사용이 늦춰지는 주요한 원인은 이 수지의 가공과 관련된 어려움 때문이다. 폴리에스터를 가공하기 위해서는 먼저 수지를 극히 낮은 함습도(0.005% 이하)로 끌어 내리기 위해 건조하는 것이 무엇보다 중요하다.

따라서 5시간까지도 Line을 돌릴 수 있는 큰 용량의 우수한 제습드라이기를 필요로 한다. Cast Film 혹은 압출코팅 Line인 경우, 이 드라이기의 용량은 1,000kg짜리가 되는 것이다.

수지를 Screw에 공급하기 위해서는 Closed Loop System이 필요한데, 그 이유는 폴리에스터는 수초동안 대기에 노출되어도 즉시 습기를 빨아들이기 때문이다. 수지를 건조하는 과정이나 건조된 수지를 그대로 유지하는 과정 중 어느 하나 실수하더라도 수지는 즉

시 가수분해를 일으킨다. 즉, 분자구조가 파괴되고 수지의 물리적 특성이 심하게 변질된다.

폴리에스터는 Shear에 상당히 민감하여 과도한 Shear는 IV(Intrinsic Viscosity)를 떨어뜨려서 수지를 물같이 만들어 Screw가 압출을 제대로 해낼 수 없게 만든다.

수지 제조업체들은 폴리에스터의 가공성을 향상시키기 위하여 많은 노력을 기울여 왔다.

첫번째 개질된 수지가 PETG였다. PETG는 가공성의 몇몇 문제점들을 해결하기는 했으나 또한 단점도 있었다.

첫째, PETG는 일반 PET에 비하여 훨씬 가격이 비싸다는 점이다.

둘째, PETG는 PET가 가지고 있는 주요 차단성과 물리적 특성을 갖고 있지 못하다는 점이다. 최근 Du Pont이나 Eastman과 같은 주요수지 제조업체들은 가공성을 개선시키는 여러 공중합체에 대해 연구를 계속해 왔다. Du Pont의 방법은 소위 HMV(High Melt Viscosity)라 불리는 기술이다.

이 방법은 PET와 동일한 차단성 및 물리적 특성을 지니나 열 및 Viscosity 특성은 PE와 매우 유사한 수지를 생산하기 위하여 PET를 Comonomer와 중합시키는 것이다. 결과적으로 용융수지 강도를 증가시킬 수 있었고, 결정화 성향을 Control할 수 있었으며, 성형성이 크게 개선되었다.

이러한 모든 노력에도 불구하고 PET는 특별한 지식과 주의를 가지고 Processing 해야 하는 까다로운 재질중의 하나로 남아있다.

3-4. PVDC

PVDC는 사상 처음으로 실용화된 고 차단성 수지로 기록된다.

현재에 이르러서는 Latex로부터 용해성 수지, 압출 가능한 분말에까지 다양한 형태가 있으며 최근에는 PVDC-MA(Methylacrylate)라는 압출 가능한 수지까지 소개되었다.

PVDC는 우수한 가스 차단성 및 습기 차단성을 공히 가지고 있으며, 그런 수지는 PVDC 하나뿐이다. 상대적으로 말하면 PVDC는 가격이 저렴하고 또한 PVDC 코팅은 열접착을 가능케 한다. 부정적인 시각으로 본다면 PVDC는 특수한 압출 기술과 특별히 도금된 장비를 필요로 한다. 많은 노력에도 불구하고 PVDC를 Recycling하기는 극히 어려운 문제로 남아 있다.

PVDC의 가공은 특수기술 분야이므로 그 가공방법에 대한 고찰은 생략하기로 한다.

4. 맺음말

올바른 차단성 수지를 선택하기란 고려해야 될 점이 많으므로 쉽지 않은 일종의 하나다.

실제로 수지가 개발되면 될수록 이러한 선택은 더욱 더 복잡해질 것이다.

기본적인 선택을 돕기 위해 [도표 8] 및 [도표 9]를 첨부하였다. [도표 8]은 여러 재료들의 MVTR 및 OTR을 상대적으로 비교해 놓은 표이고, [도표 9]는 산소투과도에 습도가 어떤 영향을 미치는지를 설명해 주고 있다.

차단재 시장은 흥미롭고 또 도전해 볼 가치가 있다. 이 시장은 공압출 기술의 발달에 힘입어 빠르게 열리고 있는 중이다. 그러나 차단성 수지와 공압출 기술에 대해 균형있는 시각을 갖는 것

이 무엇보다 중요하다.

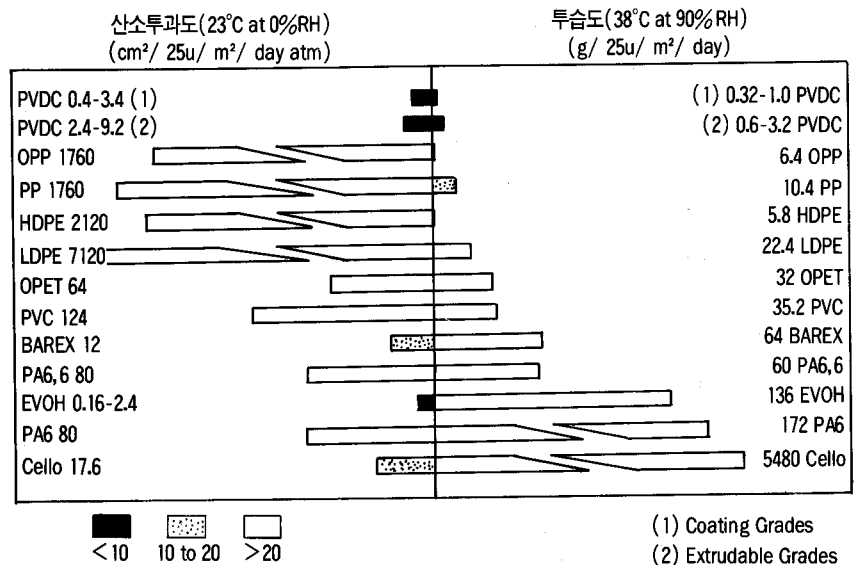
공압출 장비라고 해서 차단재만 생산하는 것이 아니다. 왜냐하면 공압출 기술은 일반 Olefin계 수지를 공압출함으로써 비용을 최소로 절감하는 동시에 효능을 극대화할 수 있는 기회를 제

공하기 때문이다.

그리고 바로 이것이 근본적인 용도이다.

차단재를 생산하기 위한 공압출은 전체 그림의 일부이지 결코 전체 그림은 아닌 것이다.

[도표 8] 여러 재료에서의 산소투과도 및 투습도



[도표 9] 산소투과도가 습도에 미치는 영향

