

A-PET Sheet 특성과 용도

김상일 · 김문선 · 김남일 / SKC 중앙연구소 필름개발실

1. 서론

Sheet라 함은 일반적으로 가공된 플라스틱 제품중 두꺼운 것을 일컬으나 나라마다 그 정의가 달라 일본에서는 200 μ 이상, 미국에서는 750 μ 이상의 제품을 말한다.

그러나 여기에서는 두께와는 관계없이 무연신된 플라스틱 제품을 Sheet라고 정의하며 그 상반된 개념으로 연신된 경우를 필름이라고 부르기로 한다.

현재까지의 Sheet시장은 PS, PVC, PMMA, PE, PP, PC, PA 등을 원료로 하는 단층제품이 주도하고 있었으나 최근에는 PVDC, EVOH, MPPO, Nylon등을 이용한 공압출 Sheet와 고투명 Sheet의 수요가 급속히 증가하고 있다.

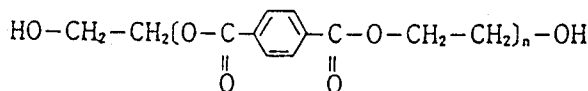
일본시장의 경우(92년) 범용수지 Sheet의 일본내 수요규모는 600,000톤/년이며 그 중 투명 Sheet는 약 40%인 240,000톤으로 추정하고 있다.

투명 Sheet의 경우에는 비결정 수지로 투명성과 가공성이 뛰어난 PVC가 반이상을 점유하고 그다음이 PS Sheet이다.

A-PET를 소재로 한 PET시트 시장은 환경무해성, 투명성을 장점으로 연간 60%이상의 높은 성장률을 기록하고는 있으나 아직 초기단계에 머물고 있다.

전체적으로는 PL법 등 관련법규의 시행으로 그동안 성장하던 PVC쉬트시장이 점차 A-PET나 PS, PP쉬트로 대체되고 있는 추세이다.

이런 주변 여건의 변화로 가공이 용이한 PS



PET 화학구조



포장강좌 2

시트가 식품 용기를 중심으로 급격히 성장할 것으로 예상되며 PC시트도 전자제품이나 자동차 내장재와 같은 고부가가치 제품등을 중심으로 수요가 증가할 것으로 본다.

A-PET Sheet나 고투명 PP Sheet도 비록 소량이지만 투명성이 요구되는 특수용도 위주로 시장이 커질 전망이다.

무정형 폴리테레프탈레이트(이하 A-PET)라고 하는 것은 결정이 되기전의 PET, 즉 공중합된 비결정상태 및 PET 공중합물의 Sheet를 총칭하며 Sheet의 경우 약 15% 범위내의 결정화도를 갖도록 조절함으로써 투명성이 우수한 제품을 만들수 있다.

2. A-PET Sheet시장동향

지금까지의 Sheet제품은 PS, PVC, PMMA, PE, PP, PC, PA 등을 원료로 단층 위주로 생산 판매되고 있으나 최근 PVDC, EVOH, MPPO, Nylon등을 이용한 공압출 Sheet의 시장규모도 상당히 커지고 있다.

수지는 용융 압출된 후 Casting생산되며 다시 용도에 맞게 적당한 크기로 Sheeting되어 사용되거나 또는 롤제품상태에서 진공, 열, 압공을 이용한 성형, 또는 타소재와의 Lamination화, 인쇄 등을 거쳐 사용되고 있다.

Sheet가 사용되는 대표적인 예로는 각종 식품, 공업제품, 잡화 등의 포장재, 화일홀더 등과 같은 문방구, 자동차 내장재등과 같은 공업용 재료 등이 있고 최근 후가공 기술의 비약적인 발전으로 그 용도도 점차 확대되고 있는 추세이다.

전 세계 Sheet시장은 일반 플라스틱 제품이

(표 1) A-PET Sheet 시장 규모

(94년 기준, 단위 : 톤)

구분	식품포장용	비식품포장용	총계	년 성장율
국내	360	300	660	50.2%
미주	35,000	9,000	44,000	10%
일본	13,440	2,700	16,140	16%

평균 2%인데 비해 6%수준으로 전반적으로 높은 성장세를 유지하고 있으며 위생, 환경 문제 등 주변여건에 따라 지역적으로 사용되는 Sheet소재별 큰 분포차를 보이고 있고 향후에도 용도개발, 품질 개질을 통하여 새로운 신규소재의 성장이 예상된다.

국내 사용량도 꾸준히 증가하고 있어 정확한 통계조사는 어려우나 전체 사용량 규모는 약 12~13만톤(95년 기준), 약 250~300억원정도 매출이 이루어지는 것으로 보고 있다.

그러나 세계 평균 성장율은 물론 국내 기타 플라스틱 제품 성장율(4.5%)보다 훨씬 높은 10%대의 고성장이 예상된다.

이러한 성장은 생활수준의 향상으로 신규 용도 창출이 활발해지고 시장이 급격히 증가하는 선진국가들의 예를 볼때 상당히 설득력있는 근거로 본다.

특히 A-PET Sheet의 경우 년 성장율은 (표 1)에 나타난 바와 같이 다소 차이는 있으나 지역에 관계없이 높은 고속성장을 하고 있다.

A-PET Sheet가 갖는 특징은 첫째, 투명성, 광택도가 PVC나 PS Sheet에 비해 우수하고

(표 2) A-PET Sheet 용도별 분류

용도	두께(μ)	대체가능소재
포장용(식품, 의약)	400이하	PVC, PS, PP
용기용(식품, 의약)	400이상	PVC, PS, PP
판상, 접합용	-	PVC

[표 3] 일본 A-PET Sheet 용도별 수요현황

(단위 : 톤)

용도	1990년	1992년	1994년	1996년(예상)
포장용(식품, 의약)	1,000	10,000	13,440	18,100
일 반 용	200	2,000	2,700	3,600
합 계	1,200	12,000	16,140	21,700

들째, 보향성, 내유성이 우수하여 다양한 내용물의 장기간 보관이 가능하고 셋째, 내충격성이 PS보다 강하고 특히 -35°C이하의 저온 내충격성은 특히 우수하다는 것이며 넷째, 열성형시에도 저온 성형이 가능하여 가열접촉시간을 줄일 수 있으며 열수축율도 PVC보다 현저히 낮아 모양의 재현성과 표면상태가 우수하다 등의 장점을 가지고 있다.

A-PET Sheet가 사용되는 분야는 [표 2]와 같이 식품분야, 의료 정밀품분야, 일반분야로 크게 나눌 수 있다. 세부적으로는 범용 트레이용(과과, 빵 등) 케이스, 팩, 컵(계란, 과자 등), 식품 포장 용기류(농수산물, 가공식품 등), 비식품 포장용기류(일용, 잡화, 전기제품 및 부품용), 문구 등을 들 수 있다.

최근 공압출이나 코팅, 라미 및 수지개질 및 첨가제 등을 통한 고기능성 제품의 등장이 눈에 띄고 있다.

A-PET Sheet는 경질 PVC나 PS Sheet 등이 주도해 오던 고투명 플라스틱 Sheet시장에 진입하여 몇 년 사이에 급격한 신장세를 유지하고 있다.

[표 4] A-PET와 PET 열특성비교

구분	A-PET	PET
Tg	79°C	75°C
Tc	160°C	130°C
Tm	245°C	245°C

[표 5] PET Resin의 밀도와 결정화도 상관 관계

밀도(g/㎤, 25°C)	결정화도(%)
1.336	5
1.342	10
1.348	15
1.354	20
1.360	25
1.366	30
1.372	35
1.378	40
1.384	45
1.390	50
1.396	55
1.402	60

국내의 경우 시장규모가 작고 소재가격이 차지하는 원가비가 높은 관계로 기대된 급신장은 이루어지지 않고 있으나 미국, 일본 등 선진국의 예에서 알 수 있듯이 대체되는 경향이 뚜렷해지고 있음을 알 수 있다.

플라스틱 성형용기 시장은 다소의 차이는 있으나 소재별로 사용되는 용도가 소재별로 차별화, 정착화되어 가는 단계이다.

특히 일본 시장의 경우 A-PET Sheet는 80년초에 데이진화성이 개발에 성공하여 생산판매하기 시작한 이래 [표 3]에 나타나 있는 바와 같이 용도 및 수요가 꾸준히 증가하고 있다.

3. A-PET Sheet 제조

3-1. A-PET Sheet

A-PET Sheet의 투명성을 유지하기 위해서는 개질과 급냉조건에 의한 결정크기와 결정화 속도조절이 필요하다.

결정화속도는 DEG 함량, 분자량, 촉매 종류



포장강좌 2

의 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 특히 DEG 함량이 많은 경우, 고온에서는 결정화속도가 저하되고 유리전이점(Tg)부근의 저온에서는 오히려 역효과가 있다. 또 결정크기가 지나치게 커지면 투명성이 저해될 가능성이 있다.

이것은 압출시 급냉조건에 의해 영향을 받는데 냉각속도가 너무 낮을 경우 PET Sheet내부에 미세 결정화가 진행되고 투명성과 강도가 저하된다.

성형조건이 맞지 않을 경우 예열 공정 과정에서 결정화가 이루어져 투명성이 저하되는 경우도 있다. 그러나 저분자에 의해 공중합이 되거나 점도가 높은 PET수지를 사용하는 경우 이러한 문제점을 어느정도 예방할 수 있다.

A-PET Sheet는 이렇게 광택과 투명성이 우수하지만 쌓아두는 경우 블러킹현상이 발생하게 된다. 이를 방지하기 위해서는 슬립제를 Sheet사이에 넣어준다.

이런 슬립제는 작업성을 개선해주는 효과는 있지만 투명성을 해칠 우려가 있어 사용상 주의가 필요하다. 슬립제를 과도한 양과 농도로 사용하는 경우 Sheet표면에 응집되어 균열과 내부 응력 집중의 원인이 바람직하지만 인쇄와 실링을 필요로 하는 경우에는 사용상 한계가 있다.

A-PET Sheet는 강도가 우수하고 투명성과 color조절이 용이하며 Barrier성이 우수하여 맛이나 향기보존에 적당하다.

또 내열성도 양호하여 가열물을 충전 보관하는 경우에도 사용된다.

이러한 특성은 후공정의 성형 조건의 중요한 인자가 되는데 PET Resin의 분자량, 촉매, 안정제 등의 첨가제 종류나 첨가량, DEG함량,

[표 6] 두께별 A-PET Sheet 광학특성

구 분	250 μ	350 μ	400 μ	500 μ
빛투과율	90%	89%	88%	88%
Haze	1.5%	1.8%	2.0%	2.5%

[표 7] 고투명 Plastic Sheet별 기계적 특성 및 광학특성(250 μ)

구 분	A-PET	PVC	PS	PP	단위
인장강도	5	5	6	4	kg/mm ²
충격강도	27	8	3	2	kg/mm ²
빛투과율	90	85	90	87	%
Haze	1.5	4.1	2.0	2.5	%

공중합 성분의 종류, 양에 의해 물성이 결정된다. 또 분자량은 Sheet 강도 및 투명성에 영향을 주게 되어 일반적으로 PET Sheet는 PET 필름에 비해 미연신에서 고연신부위가 동시에 존재하고 Heat-seal성을 필요로 하기 때문에 필름용에 비해 높은 분자량이 필요하다.

PET중의 DEG함량은 Sheet의 결정화도에 영향을 준다. DEG함량이 많으면 분자쇄의 규칙성이 깨져서 성형시 결정의 제어는 쉬우나 연신에 의한 배향 결정화가 어려워진다. 결정화가 높은 Sheet가 내열성이 우수하며 기체 Barrier성도 양호하나 그에 따른 물성의 저하도 유의해야 한다.

DEG의 구조단위는 PET쇄중에서 이동하기 쉽기 때문에 열분해가 쉽게 일어난다. 그래서 화장품 케이스나 고기포장에 사용되는 유리용기처럼 투명성이 우수하고 두께나 촉감이 뛰어난 A-PET Sheet를 얻기 위해서는 제3의 성분을 공중합시킨 폴리에스테르나 DEG등으로 공중합시킨 화합물이 사용되고 있다.

이렇게 얻어진 A-PET Sheet는 [표 6]과 같이 PVC나 PS Sheet에 비해 강도와 투명성

에서 월등히 우수함을 알 수 있다.

Sheet의 두께에 따라 광학특성이 다소 차이는 있으나 일반적으로 [표 7]에 나타난 바와 두께별 일정 수준을 유지하고 있다.

A-PET Sheet를 이용하여 성형을 하는 과정에서 종종 외부 충격에 의해 깨지는 경우가 있다. 충격강도의 향상을 위해서는 고상중합을 통하여 고분자의 분자량을 올리는 것이 가장 바람직하며 고상중합시킨 PET Resin은 결정화도도 동시에 올라간다.

Sheet의 투명성을 높이기 위해서는 위에서 언급한 칩상태의 조건을 만족하더라도 압출성형시와 공정중 수반되는 재가열시에 투명도가 떨어지게 된다.

사출성형시 투명한 비결정의 PET Sheet를 얻기 위해서는 냉각효율을 높여야 하며 특히 압출시 발생하는 부분연신은 투명성에 악영향을 주므로 공정조건 설정에 많은 주의가 필요하다.

이렇게 생산된 Sheet원판을 대기중에 장시간 방치해 놓은 경우 흡수율이 증가하면서 결정화온도(Tg)가 떨어진다.

결정화온도가 떨어진다는 의미는 분자쇄가 짧아진다는 것을 뜻하며 이러한 제품은 연신성이나, 강성 등 물성이 저하되므로 보존관리가 중요하다.

A-PET Sheet의 관리 물성은 일반적으로 열수축율, anti-blocking성, 표면 강도이며 열수축율이 높은 경우 진공성형시 변형이 생길 우려가 있으므로 압출시 자연 연신이 발생하지 않도록 다이와 냉각롤간의 간격을 최소화 시키는 것은 물론 passing되는 롤간의 속도차도 균형을 유지해서 배향되는 현상을 방지해야 한다.

모든 플라스틱 Sheet의 경우 투명성을 유지

하기 위하여 표면조도를 낮추어야 하며 조도를 낮추기 위해서는 결정화도 및 크기를 작게 해주는 것이 기본 기술이다. 따라서 Sheet간의 blocking현상 발생은 필연적일 수 밖에 없다.

이런 blocking성을 방지하기 위해서는 엠보싱처리를 한다거나 또는 anti-blocking제를 넣어주거나 또는 공압층 Sheet로 생산하는 방법이 있으나 이런 방법은 공통적으로 투명성을 저하시킨다는 단점이 있어 최근에는 실리콘 처리를 하거나 이활제를 도포해 주는 방법이 적용되고 있다.

3.2. 제조설비

기존의 대표적인 Sheet제조방법으로는 성형방법에 따라 Calendering법, 용융제막법, Solvent Casting, 발포가공법 등이 있고 용융 압출하는 Casting방법에 따라 에어나이트법과 Calendering법은 PVC, ABS 등 보통 압출공정이 불안한 수지에 적용하며 용융제막법은 PE와 같이 인플레이션하는 경우나 PP, PET와 같이 T-DIE로 압출 성형하는 방법이 여기에 포함된다. 또 Solvent Casting법은 일면 응고법, 유연법이라고도 하며 셀로판등과 같이 스테인레스 스틸벨트를 이용하여 생산하는 방법이다.

또 Casting방법에 따라 구분되는 에어나이트법은 T-Die에서 압출된 막상(膜狀)용융수지를 에어노즐에서 내뿜은 공기압으로 롤에 압착시켜 Sheet를 제조하는 방법으로 주로 얇은 Sheet의 성형법으로 사용되고 있으며 투명성 등 외관을 중요시하지 않는 Sheet 생산에 이용한다.

폴리싱 롤법은 T-Die에서 압출된 막상(膜



포장강좌 2

狀) 용융수지를 금속롤의 접선부에서 압축하여 Sheet를 제조하는 방법으로 현재 두꺼운 Sheet 성형에 사용되고 있다.

Sheet성형은 롤을 이용한 방법이 많이 이용되고 있으나 압력, 온도, 시간이라는 변수를 고려해 볼 때 아무리 저속으로 운전한다고 하더라도 한쪽 면의 경면화는 가능하나 양면을 동시에 경면화시키기는 어렵다. 또 단단 방식으로 바꾸어도 수지의 쿠션성으로 인해 균일한 롤과의 균일한 터치가 어려우며 특히 300 μ 이하의 시트를 얻기는 더욱 어렵다.

이러한 문제를 해결하기 위해 제시된 방법이 스틸 벨트방식이며 이 방법은 스틸벨트를 이용하여 벨트와 벨트, 롤과 벨트사이에서 가열, 가압, 냉각 등을 하는 공정으로 아크릴판을 생산하거나 합판을 적층시킬 때 오래전부터 사용되었으나 최근 Sheet의 표면 광택을 높이는 공정에 적용되고 있다.

현재 SKC는 일종의 스틸 벨트 방식을 응용한 생산설비를 이용하여 생산하고 있는데 고투명 시트의 제조에 적합할 뿐 아니라 다양한 두께의 시트를 생산할 수 있고 또 기존 Roll방식 보다 2~3배 정도 빠른 성형 속도를 가지고 있다.

이 벨트식 설비는 Die에서 용융수지가 압출되면 구동롤, 가열롤, 냉각롤을 삼각형 형태로 싸고 있는 Steel Belt를 통하여 압연시킴으로써 고풍택성과 고투명성을 향상시킨다.

[표 8] 설비별 특성 비교

구 분	폴리싱롤법	에어나이프법	벨트식
성형두께(μ)	400이상	200~500	100~500
성형속도(mm/min)	Max,10	Max,20	Max,30
생산성	△	○	◎
투명성	○	×	◎

최근에는 이러한 벨트방식의 설비에 냉각수조를 첨가하여 용융수지의 급냉이 이루어질 수 있도록 개조한 설비가 소개되고 있는데 이 설비는 Die C/R부분은 벨트 방식의 설비와 유사하지만 스틸 벨트 다음부분에 바로 냉각수조가 연결되어 있어 용융수지의 급냉이 가능하 초고투명성 Sheet의 제조도 가능하다.

Sheet의 구성 성장을 억제하고 투명성을 향상시키는 수단으로는 T-Die에서 압출된 막상 용융수지를 즉시 냉각 수조에 넣어 급냉하는 방법도 있다.

그러나 이러한 방법은 Sheet의 두께 변동이나 줄무늬 발생 및 평활성 조절이 용이하지 않아 적용시 적절한 조건 설정이 필요하다. 또 급냉중에 생기는 반점은 결정의 함몰현상을 유발시키며 결국 광선 난반사를 일으키는 원인이 되기도 한다.

[표 9] 고투명 Plastic Sheet별 주요 물성 비교

구 분	A-PET	PVC	PS	PP
투명도	◎	◎	◎	○
가공성	○	◎	◎	△
백탁현상	◎	×	×	×
내충격성	◎	△	×	◎
친환경성	◎	×	△	◎
내산성	○	○	○	◎
내알칼리성	○	○	◎	◎
내광성	◎	○	×	×
내유성	◎	○	◎	○
Barrier성	◎	○	×	△
제조원가	×	○	○	◎
시장성장성	◎	×	○	◎
융점	250°C	170°C	230°C	165°C
비중	1.4	1.4	1.05	0.9

(◎ : 우수, ○ : 양호, △ : 보통, × : 불량)

이러한 문제점을 해결하는 방법으로 벨트식 Sheet인취기를 이용하여 Sheet의 두께편차나 평활성을 개선하여 표면층을 만들고 냉각수로 유도시킴으로써 균열냉각이 가능하여 균일한 Sheet가 얻어진다.

이러한 벨트방식이 벨트 용접, 연마에 따른 기술적인 문제가 아직 잔존해 있고 또 스틸벨트가 내구성에 한계를 가지고 있기 때문에 롤직경을 벨트두께의 1,000배로 해야 한다는가 가격이 비싸다는가 하는 문제는 아직 있으나 미국 및 유럽 일부에서는 PVC와 PS, A-PET시트생산에 캘린더 성형기술을 사용하고 있고, 최근 공정개선 및 수지 개질을 통하여 투명한 PP Sheet생산에 성공하고 있지만 Sheet의 강도 및 광택을 볼 때 상당한 품질적 차이를 가지고 있다. 그러나 캘린더 공정이 대량생산이 가능하고 설비가격이 저렴하며 관리가 용이하다는 측면에서는 검토할 가치는 있다.

[표 8]에서는 종래의 기술인 폴리싱롤법 및 에어나이프 법과 벨트법의 특성과 생산된 투명 시트의 물성비교를 하였는데 벨트식이 종래 기술인 폴리싱롤법이나 에어나이프 법보다 투명성이나 생산성 측면에서 우수함을 알 수 있다.

4. 결론

국내를 포함한 전 세계 Sheet시장은 일반 플라스틱 제품이 평균 2%의 성장을 유지하는데 비해 Sheet시장은 6%수준으로 전반적으로 높은 성장세를 유지하고 있으며 위생, 환경 문제 등 주변여건에 따라 지역적으로 사용되는 Sheet소재의 분포가 큰 차이를 보이고 있어 향후에도 용도개발, 품질 개질을 통하여 새로운

신규 소재의 성장이 예상된다.

그러나 국내 시장의 경우는 고투명 Sheet시장이 선진국 수준까지 성장하기까지는 아직 많은 장애요인이 많아 향후 시장상황을 예측하기가 쉽지 않다.

현재까지 파악되고 있는 국내 Sheet제조업체는 60여개 정도인 것으로 조사되고 있으나 그중 70%이상이 종업원 50인 이하의 영세업체로 자체 기술 능력이 부족한 상태이다. 특히 일본 시장의 영향을 많이 받고 있는 관계로 급히 변하고 있는 국제 Sheet시장에 대체하는데 기술적 한계가 있다.

향후 Sheet시장은 생활수준의 향상으로 신규 용도 창출이 활발해지면서 시장이 급격히 팽창하는 선진국가들의 예를 볼 때 급속히 증가할 것이라는 예상은 상당한 설득력이 있으며 이에 준비가 필요하다. 그러나 아직까지 Sheet시장 중 특히 고투명 Sheet에 대한 국내관심도는 아직 낮은 단계이며 특히 [표 9]에서 보는 바와 같은 여러측면에서 장점을 가진 A-PET Sheet에 대한 개발은 거의 미미한 상황이다.

이런 시점에서 SKC에서는 고투명 PP Sheet를 생산한 데 이어 15여년간 PET필름과 칩생산 과정에서 자체 축적된 기술을 이용하여 다양한 기능을 가진 고투명 A-PET Sheet 생산을 위해 노력하고 있으며 이를 통해 향후 소재개발을 통해 국제 경쟁력을 사회에 환원시키고자 노력하고 있다. 물론 이러한 결과는 어느 한쪽의 노력만으로 얻을 수 있는 것은 아니며 소재 제조업체와 후가공업체간의 과감한 설비투자 및 미래를 바라보며 준비하는 노력이 동시에 효율적으로 이루어져야 함은 우리는 이미 여러 경우를 통해 익히 알고 있는 바이기도 하다. 