



# 아이오노머수지 「하이미란」에 의한 필름의 고기능화

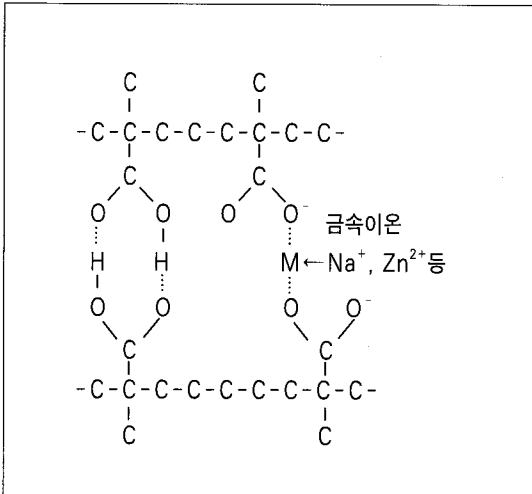
伊達憲一 / 三正 듀폰 폴리케미칼(株) 테크니컬센터 제2그룹 研究員

## 1. 머리말

아이오노머수지라는 것은 일반적으로 「소수성고분자쇄의 측쇄나 말단에 소량의 이온성기를 가진 고분자」라 정의되며 여러가지 타입의 아이오노머수지가 연구, 실용화되고 있다.

대표 예로서는 에틸렌·(메타)아크릴산 공중합체인 Na, Zn, Mg염 등을 비롯해 아이오넨, 설펜화 폴리스틸렌의 Na염, 설펜화 EPDM의 Na염, 퍼플로설펜화 폴리꽃화 에틸렌의 금속염 등을 들 수 있다.

[그림 1] 에틸렌아이오노머의 화학구조



이중에서 에틸렌·(메타)아크릴산 공중합체인 Na, Zn에서 되는 에틸렌아이오노머수지는 1964년에 미국 DuPont사의 R.REES에 의해 개발돼 「서린」(미국에서는 三井·듀폰폴리케미칼(株)「하이미란」)의 상표명으로 상업화되고 있다.

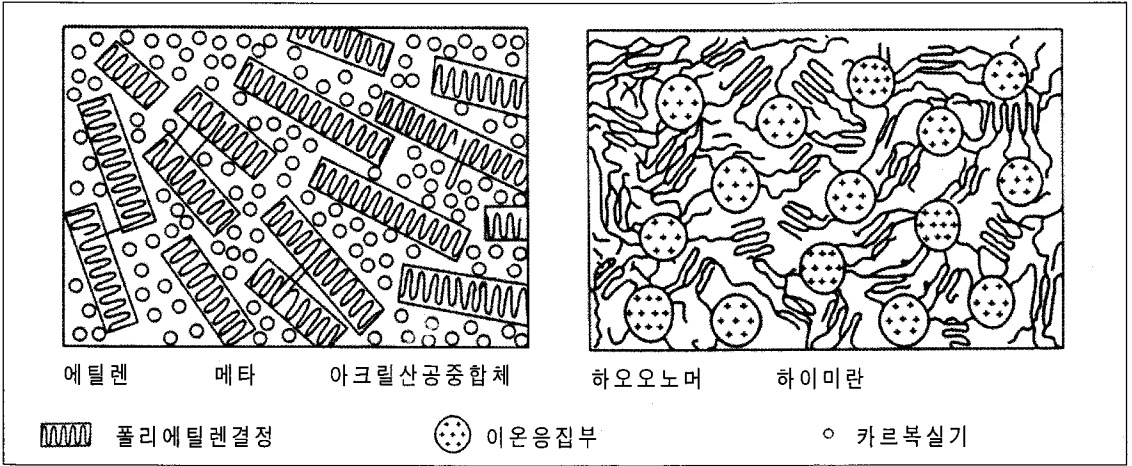
이 에틸렌아이오노머는 공유결합의 장쇄분자끼리 이온결합에 의해 가교된 화학구조를 갖는다([그림 1]).

따라서 호스트고분자인 HP-LDPE의 성능을 보존하면서 (메타)아크릴산 및 금속이온의 쇠간가교에 기인하는 화학적, 물리적인 성상이 부여된다.

그 결과 「유리와 같이 투명하고 강인성이 뛰어난 열가소성수지」의 캐치카피가 대표되듯이 범용 폴리올레핀이라는 것은 「언뜻 보아 비슷한」 수많은 특징을 가지고 있다.

이하, 전형적인 에틸렌아이오노머인 하이미란에 관해 구조와 물성의 관계를 서술하고 종래의 폴리올레핀과의 차이를 나타냄과 동시에 최근 식품포장재료로서의 용도 사례, 또한 각광을 받고 있는 PVC 대체재료로서의 산업재·건축재 분야로의 공업적 응용에 관해 설명하도록 하겠다.

[그림 2] 아이오노머수지 '하이미란'의 구조



## 2. 구조와 물성

하이미란은 고체물성과 용융물성의 쌍방에 유니크한 특징을 갖는다.

이들은 이온결합에 의해 가교된 화학적 구조의 존재에 기인한다. [그림 2]에 하이미란 및 베이스폴리머인 에틸렌·(메타)아크릴산 공중합체의 고체구조에 관한 Longworth의 모델을 나타냈다.

베이스폴리머인 에틸렌·(메타)아크릴산 공중합체의 고체상태는 폴리에틸렌 결정상과 카르복실산을 포함한 비결정상의 2상으로 된다.

금속이온에서 가교된 하이미란은 이온응집부가 발달함에 따라 폴리에틸렌결정의 성장이 방해됨과 동시에 비결정상으로 마이크로상 분리를 일으키고, [그림 2](右)와 같이 3상 상태가 되고 있다.

이 이온응집부는 140℃ 이상에서도 존재하는 것으로 알려져 있으며, 용융상태에 있어서도 主鎖의 가교점으로서 활동하는 것이 확인되고 있다.

그렇지만 공유결합에 의한 鎖間 가교와는 달리 결합력은 온도의 상승과 함께 약해지기 때문에 통상의 가교조건에 있어서는 다른 폴리에틸렌수지와 같은 열가소성이 된다.

이것들의 특성에 의해 하이미란은 호스트고분자인 HP-LDPE의 성질에 더해 이하의 역학적, 광학적, 화학적 기능이 부여된다.

- ① 인장응력하에서 降伏点 이후도 탄성변형을 닮은 거동을 나타냈다.
- ② 非晶部 PE鎖는 이온응집부와 PE결정의 양방향에서 텐손을 받기 때문에 강성이나 경도가 높아진다.
- ③ 이온가교의 속박에 의해 PE쇄의 성장(결정화)이 방해되는 한편 생성되는 응집체는 수 mm사이 크기이기 때문에 빛의 굴절이 일어나기 어려운 구조가 돼 투명성이 높아진다.
- ④ 카르복실산, 이온기의 도입은 다른 극성고분자재료나 금속과의 접착성을 증대시킨다.
- ⑤ 이온기의 상호작용에 의해 다른 극성고분자재료와의 상용성이 높아진다.
- ⑥ 용융점도의 온도의존성과 전단속도의존성



[표 1] 아이오노머를 이용한 역형열 다층 필름의 물성치

구분	가공법	제1층		제2층		제3층	
비교-1	캐스트	LLDPE	50 $\mu$ m	-	-	-	-
비교-2	캐스트	m-PE	50 $\mu$ m	-	-	-	-
비교-1	캐스트	LLDPE	15 $\mu$ m	하이미란	20 $\mu$ m	LLDPE	15 $\mu$ m
비교-2	캐스트	LLDPE	10 $\mu$ m	하이미란	30 $\mu$ m	LLDPE	10 $\mu$ m
비교-3	인플레	LLDPE	10 $\mu$ m	하이미란	30 $\mu$ m	LLDPE	10 $\mu$ m

구분	인형강도(MPa)		수열성		히트셍강도(N/15mm)		
	MD	TD	감축	외관	100 $^{\circ}$ C	120 $^{\circ}$ C	140 $^{\circ}$ C
비교-1	1,040	1,480	x	x	2.2	32.2	40.2
비교-2	1,520	1,825	x	x	0	29.7	41.8
구성-1	NT	145	o	o	2.8	25.3	34.2
구성-2	NT	77	o	o	1.1	28.9	36.8
구성-3	NT	105	o	o	3.1	29.9	39.6

이 커지고 용융강도나 용융연신률이 높다.

일반 폴리올레핀에는 보이지 않는 하이미란 특유의 내굴곡백화성은 상기 기능 ①~③의 복합적인 성능으로 해서 발현되는 것이다.

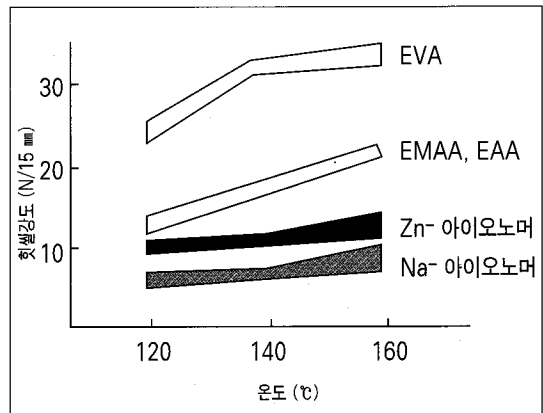
마찬가지로 하이미란의 심교성이 좋음은 상기기능의 ①과 ⑥을 합친 성능에 의한 것이며, 내마모성, 내편흡성은 ①과 ②의 복합적인 성능으로서 발현된다고 생각된다.

### 3. 하이미란 특징 살린 고기능화 재료

세계적인 규모의 환경보호 관심이 높아지는 가운데, 플라스틱재료는 도시쓰레기의 폐기처리 및 소각문제에 직면하고, 그 대처법이 요구되고 있다.

한편 일본 국내에 있어서는 고령화사회가 심각해지고 있기 때문에 종래형인 「소비자의 편리성」에 더해 「베리어프리」에 착안한 검토가 진행되고 있다.

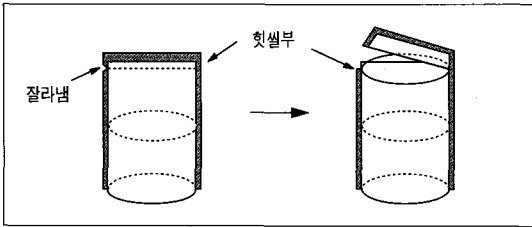
[그림 3] PE면에 대한 각 수지의 히트셍강도



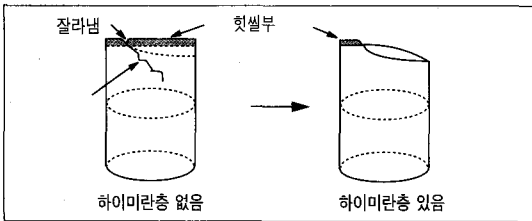
이런 환경의 변화는 용도(형태나 구성)의 다양화만이 아니고 사용될 재료에 대해서도 실제로 여러가지 기능화가 요구되고 있는 상황에 있다고 할 수 있다.

그 때문에 폴리올레핀류에 있어서 독특한 성능을 구비한 아이오노머수지 하이미란은 고기능화를 목표로 하는 재료 및 용도의 창출에 매치되는 수지라 기대되고 있다.

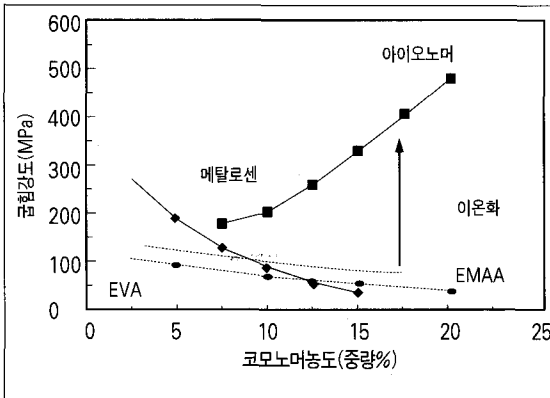
(그림 4) 역인열성을 이용한 포장대



(그림 5) 인열방향의 비교



(그림 6) 코모노머 농도와 강성률의 관계



### 3-1. 포장재용도

#### 3-1-1. PE코트 캡의 이지오픈 기능

PE코트 종이용기라는 것은 종이에 LDPE를 코팅해 내수성을 갖게 한 시트를 사용해 용기로 했기 때문에 컵면, 스낵, 유산음료 등의 용기에 많이 사용되고 있다.

하이미란은 자신의 극성 때문에 PE나 PP에 대표되는 비극성의 재료에 대한 친화성이 낮으며 그것들과의 히트씰강도는 비교적 적은 경향에

있다((그림 3)).

그 성능을 이용해 하이미란을 실린트로서 이용되는 것에 의해 안정된 이지필성을 발휘하는 뚜껑재의 제공이 가능하게 된다.

#### 3-1-2. 디렉셔널 이지티어(直線易인열성) 기능

결정성수지인 필름은 가공시의 연신방향에 의해 용이하게 찢어지기 쉬운 것이 일반적이다.

이것은 가공된 수지의 분자배향이 연신방향이기 때문이지만, 하이미란필름은 연신방향에 대해 직각방향(TD)으로 찢어지기 쉽고, 동시에 연신방향(MD)으로는 찢어지기 어려운 특징을 나타낸다.

(표 1)에 LDPE와 하이미란으로 이루어진 3층공압출 인플레이션필름에서의 가공조건과 종횡방향의 인열성 비교결과를 나타냈다.

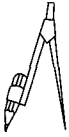
이 직각방향으로의 직선적인 인열성을 이용하면 (그림 4, 5)에 나타냈듯이 간장이나 소스 등의 내용물이 넘치기 쉬운 포장대를 용이하게 개봉하는 것이 가능하게 된다.

게다가 이 하이미란을 포함하는 다층필름은 2차적으로 종(MD), 또는 횡(TD) 방향으로 일축연신하면 연신된 방향에 대해 직각 방향으로 인열되는 것이 가능한 것으로도 확인되고 있다.

이 직각방향으로의 역인열성은 이온응집부가 관계하는 것이라 추측되지만 그 메카니즘 해명은 현재 검토중이다.

#### 3-1-3. 다층구성필름의 강성률 최적화

일반적으로 에틸렌공중합체는 공중합 성분이 증가하면 PE결정의 성장이 저해되고, 저융점이



[표 2] 하이미란 시작품의 각물성치

항 목	H1707	H1601	시작품	PP	LDPE
경도(쇼와D)	62	56	62	64	55
(MPa)	270	200	340	650	140
헤이즈(%)	0.9	1.1	87	1.5	5.5
트랜스(%)	70	65	0.2	81	45
마찰계수	>1	>1	0.34	-	0.8
내상선(연필강도)	HB	2B	HB	3B	6B

[표 3] 하이미란의 전기특성

항 목	조 건	H1702	대방입 H1702	다층구성품
표면저항( $\Omega$ )	50%RH	$>10^{16}$	$2.9 \times 10^{11}$	$5.1 \times 10^{14}$
	30%RH	$>10^{16}$	$2.9 \times 10^{11}$	$>10^{15}$
대전감쇄시간(초) (인하전압 5,000V)	50%	$>3,600$	0.01	0.1
	90%	$>3,600$	0.1	0.7
	99%	$>13,600$	0.5	5
회부착시험	-	×	○	○

때 강성이 저하되는 경향이 있다.

한편 하이미란의 경우는 (그림 6)에 나타냈듯이 공중합 성분이 증가해, 금속이온의 가교밀도가 높아짐에 따라 강성이 높아진다는 특징을 나타낸다.

결국 하이미란은 저융점(저온 켈성에 유리한 상황)이더라도 강성·경도를 높이는 수지설계가 가능하며, 폴리올레핀류 중에서 특이한 재료라 할 수 있다.

이들 성능을 이용하면 종래의 포장과 같은 탄력이나 강도를 유지하면서 수지층을 박육화할 수 있는 포장재로서의 경량화가 가능하게 된다.

두푼사에서는 각종 재료의 강성률 값을 기초로 다층구성 포장재의 강성률을 예측하는 프로그램을 개발하고 다층필름의 성능과 경제성의 최적화를 도모하도록 하고 있다.

### 3-2. 산업재·건축내장부재 용도

#### 3-2-1. 용융대

쓰레기처리문제가 주목되고 있는 가운데 산업자재의 포장용도에 있어서 쓰레기가 나오지 않는 용융대가 다시 평가되고 있다.

원료(도료나 고무약성분을 비롯한 첨가재료)에 대한 분산성과 작업성의 면에서 용융대의 재질로서는 반드시 허리가 강하고, 녹이기 쉬운 소재가 요구되고 있다.

현행품은 원료에 대한 분산성과 코스트면을 중시해 EVA 등의 에틸렌코폴리머가 사용될 경우가 많지만 허리의 약함이나 유비누케(구멍이 생기는 트러블)의 개선이 요구되고 있다.

하이미란용융대는 상술(그림 6)한 바와같이 저융점이면서도 강성이 높기 때문에 분산성이나 袋로서의 박육화가 이루어지는 것에 더해 유비누케도 방지할 수 있다는 호평을 받고 있다.

### 3-2-2. 바닥재 · 화장시트

환경문제대책에서 일본을 리드하고 있는 유럽에서는 듀폰사「사린」의 내스크렛치성을 활용한 非PVC계 바닥재가 이미 시판되고 있으며 최근 일본에서도 상시되기 시작한 것을 계기로 국내에서의 하이미란의 검토가 활발히 진행되고 있다.

한편 벽지용도나 화장시트에 있어서도 하이미란의 「내마모성이 좋고 동시에 절곡시 백화가 없다」라는 상반된 성능에 착안한 개발이 행해지고 있다.

단지 의장성의 면에서 하이미란필름의 표면 광택이 약해지는 경우도 있으며 엠보스가공 등의 처리를 요구할 수가 있다.

이 점을 개량한 하이미란의 개발을 추진하는 가운데 [표 2]에 나타난 試作하이미란이 가공온도조건에 의하지 않고 양호한 艶消調를 나타내는 것이 확인되고 있다.

또 슬림제 등을 첨가하지 않고 미끄러짐성이 개량되는 것도 도와 줘 톱코트용 필름으로서의 전개가 기대되고 있다.

하이미란을 표피재로 사용할 때의 문제점으로서 대전성이 큰 것을 지적하고 있지만 최근의

검토에서 하이미란에 효과가 있는 대전방지제가 확인되고 있다([표 3]).

또 가장 바깥층이 되는 하이미란을 직접, 대전방지처리하지 않더라도 인접한 수지층(예를 들면 EVA)에 논블리드형 대전방지제 칼륨아이오노모 SD100을 블랜드한 다층 구성품을 제작하는 것으로 [표 3]의 전기특성에 나타난 바와 같이 표면저항률은 약간 크지만 대전감쇄시간이나 灰부착성이 대폭적으로 개선되는 것이 판명돼 대전이 적은 톱코트용 필름으로서 호평을 얻고 있다.

## 4. 맺음말

식품포장에서 산업재 · 건축내장부재에 까지 걸친 플라스틱제품은 앞으로도 다이옥신대책을 염두에 둔 PVC대체화나 리사이클성 · 간소화로 의 시도와 고령화사회에 대응(베리어프리)하는 고기능화의 추구로 분극화할 것이라 생각된다.

극성기 · 이온가교 등 특수한 기능성을 갖는 하이미란은 「통상의 폴리올레핀에는 없는 새로운 기능」을 요구하는 시장 및 유저에 매치된 수지라고 확신한다. [㉔]

### (사)한국포장협회 회원가입 안내

(사)한국포장협회에서는 회원사를 모집하고 있습니다.  
 현재 저의 한국포장협회는 총 1백여개사에 이르는 회원사들이 활동하고 있으며,  
 회원사들을 중심으로 분야별 7개 분과위원회 활동을 통해  
 포장업계의 연안이나 대정부 건의 등 각 분야의 의견을 모아내어  
 포장산업 발전에 이바지하고자 노력하고 있습니다.  
 이러한 제반 활동을 통해 회원사들에게  
 유익한 선진 기술 및 정보 제공과 상호연계의 고리역할을 하고 있는  
 저의 (사)한국포장협회의 회원이 되십시오.

회원가입 문의 및 신청  
 TEL : 02-835-9041