

나이론 필름의 제조와 응용

조 인 식 · 우 한 영

1. 서 론

나이론 필름은 내핀홀성, 가스차단성 등이 뛰어난 뿐만 아니라 내열성, 내한성 및 기계적 강도가 우수하여 햄을 비롯한 육가공품 및 수산물 등의 진공 포장용으로 주로 사용되고 있다. 보통의 경우 나이론 필름이라 하면 caprolactam으로부터 제조한 나이론 6을 소재로 한 이축연신 필름(biaxially oriented nylon film)을 지칭한다. 나이론 이축연신 필름이 다른 base 재료 필름에 비해 우수한 물성으로는 내핀홀성, 가스차단성 등이며 포장재료에 요구되는 특성 중 가장 중요한 것은 내용물의 보호성이다. 이를 단적으로 표현하면 파손되지 않는다는 것이며 이러한 내용물 보호성으로 인해 나이론이 포장재로서 널리 사용되고 있다. 아래에 나이론 필름의 대표적인 특성을 열거하였다.

1) 강인성 : 파열강도, 핀홀강도 등 강인성은 현재의 식품포장용 필름 중 가장 우수.

2) 사용 온도 범위 : 120 °C 레토르트 처리로부터 -80 °C의 순간 냉동까지 폭넓은 사용범위.

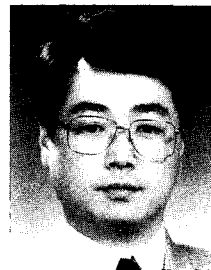
3) Gas barrier성 : 각종 플라스틱 필름 중에서 PVDC, EVOH 다음으로 산소 차단성이 우수.

4) 흡습성 : 흡습에 의하여 유연성 증가, 내핀홀 강력, 내충격성이 양호해지나 투습성이 증가하여 촌법변화 야기.

이와 같은 우수한 물성과 더불어 나이론 필름은 식품포장의 기능조건인 품질보전성, 안전성, 편리한 작업성 등을 갖추고 있어 80% 이상이 식품포장용으로 사용되고 있으며 전선피복용 등 산업용으로도 사

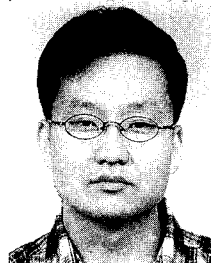
용되고 있다.

2000년 나이론 필름의 국내 시장규모는 4,063톤에 달하며 1998년 이후 꾸준히 확대되고 있는 것으로 나타났다.¹ 특히 냉동식품용 수요가 시장을 주도하고 있으며 2000년 냉동식품용 수요는 1,265톤으로 1999년에 비해 30% 이상 급성장한 것으로 보고되었다. 이는 경제발전과 더불어 사회가 복잡해짐으로써 인스턴트 식품 수요가 꾸준히 증가하고 있기 때문으로 풀이된다. 또한 재활용과 환경보존에 대한 인식이 확대되면서 refill용 수요도 꾸준히 증가하여 1999년 308톤에서 2000년 415톤으로 증가된 것으



조인식

1984 고려대학교 화학과
1986 고려대학교 화학과(석사)
1993 고려대학교 화학과(박사)
1993~ 캐나다 Ottawa 대학교, Post-doctoral Fellow
1995
1997~ 미국 Akron 대학교, Visiting Scholar
1998
1996~ (주)효성 화학연구소 고분자연
현재 구팀



우한영

1994 서강대학교 화학과(학사)
1996 서강대학교 화학과(이학석사)
1999 KAIST 화학과(이학박사)
1998~ 미국 Naval Research Lab.
1999 Visiting Scholar
1999~ (주)효성 화학연구소 고분자연
현재 구팀

Manufacturing and Application of Nylon Film

(주)효성 화학연구소(In Sik Cho and Han Young Woo, Polymer Research Team, R&D Center for Chemical Technology, Hyosung Corporation, 183 Hoge-dong, Anyang 431-080, Korea)

표 1. 나이론 필름 수요현황

(단위: M/T)

구분	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
수산가공	1,100	1,000	1,000	900	800	900	800	775	910
육가공	250	350	500	550	600	650	600	711	851
냉동식품	540	540	650	650	700	700	600	1089	1265
면류	-	50	100	300	400	220	220	220	240
Retort	-	-	150	300	400	400	350	220	240
기타	310	360	500	500	400	730	630	418	557
합계	2,200	2,300	2,900	3,200	3,300	3,600	3,200	3,433	4063

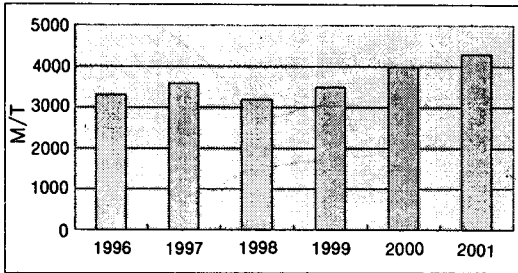


그림 1. 나이론 필름 수요 변화 추이.

로 보고되었다. 나이론 필름의 국내시장은 1996년까지 코오롱이 독점 공급하였으나 1997년 효성이 2,000톤 플랜트를 가동했고 1998년 고합이 2라인 9,000톤 플랜트를 가동함에 따라 국내시장은 3사 경쟁체제로 공급과잉 현상을 보이고 있다. 2000년 나이론 필름 생산능력은 1만8,000톤으로(코오롱 7,000톤, 효성 2,000톤, 고합 9,000톤) 4,063톤인 국내수요의 4.5배에 이르고 있는 것으로 나타났다. 이러한 공급 과잉분은 수출로 해결하고 있지만 수출가격이 국내가격보다 낮게 형성되어 있어 수익성 면에서 문제가 나타나고 있는 것이 현실이다. 그러나 나이론 필름은 새로운 수요의 창출과 더불어 1998년 IMF 경제위기를 제외하고는 연평균 10% 내외의 안정적인 성장을 하고 있는 것으로 보고되었다(표 1, 그림 1).

현재 나이론 필름의 국내생산은 100% 연신 나이론이며 무연신 나이론 필름, K-Nylon과 같은 특수제품은 일본, 유럽, 미국 등으로부터 월 30톤 정도를 수입하고 있다. 나이론 필름의 수요비중은 2000년 기준 수산가공용 22.4%, 육가공 20.9%, 냉동식품 31.1%, 면류 5.9%, 레토르트 5.9%, 기타 13.7%를 보여 냉동식품 수요의 약진이 두드러지는 경향을 보였다(그림 2).

나이론 필름은 세계적으로 일본 Unitika, Toyobo, Mitsubishi, Kohjin, Idemitsu 5개사와 이

표 2. 세계 나이론 필름 수급밸런스

(1998년, 단위: M/T)

지역	생산능력	시장규모	과부족
미국	10,000	10,500	-500
서유럽	20,000	16,000	4,000
일본	40,000	32,000	8,000
중국	3,000	3,300	-300
한국	18,000	3,200	14,800
동남아 등	7,000	5,500	1,500
합계	100,000	70,900	29,100

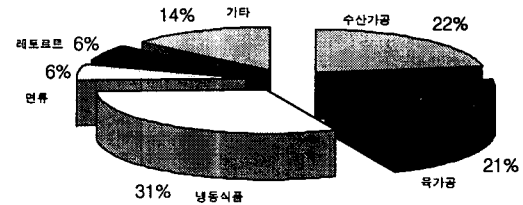


그림 2. 나이론 필름의 수요비중 (2000년).

태리 Snia, 덴마크 Otto Nielson, 미국 Allied Signal, 한국의 효성, 코오롱, 고합이 생산하고 있으며 전세계 생산능력이 10만톤으로 약 29,000톤의 공급과잉 상태에 있다(표 2).²

2. 이축연신 나이론 필름

나이론은 분자 사슬간의 아미드기(-NHCO-)에 의한 수소 결합으로 인해 이축연신이 어려운 고분자로 1960년대에 이르러서야 이축연신 필름이 개발되기 시작하였다. 일본 Unitika에서 동시이축 연신법을 통해 최초로 나이론 이축연신 필름 상품화에 성공하였다. 그 후 Kohjin이 inflation에 의한 동시이축 연신법, 그리고 Toyobo가 2단 축차 연신법을 통해 상품화에 성공하였다. 이축연신 필름이란 압출다이에서 토출된 미연신 sheet를 중형(MD, TD) 양방향으로 연신하여 고분자 사슬을 면방향으로 늘린 필름을 지칭한다. 섬유의 경우 종방향, 즉 섬유의 축방향으로 연신하여 1축으로 분자를 배향시키지만 필름의 경우에는 평면상 이축으로 분자를 배향시켜 여러 가지 물성을 개량시킨다. 무연신 필름을 이축 연신하여 얻을 수 있는 물성은 다음과 같다.

- 1) 인장강도의 증대
- 2) 인장탄성율의 증대
- 3) 산소 등 가스차단성의 증대
- 4) 내열, 내한성의 증대
- 5) 인열강도 감소

표 3. 소재별 필름 물성 비교

종 류	단 위	CNY	BONY	PET	EVOH	PVDC	PE		PP		PVC
							LDPE	HDPE	CPP	OPP	
두께	μm	25	25	12	20	23	25	25	25	20	25
비중		1.13	1.14	1.40	1.19	1.70	0.92	0.96	0.89	0.91	1.30
인장강도	Kg/mm ²	10	10~25	22	7	4~7	2	4	5	19	5~7
신도	%	200~400	50~130	110	5	10~40	400	150	200~400	110	2.5
인열강도	g·cm/cm	50	5	14	-	-	100	150	100	10	6
충격강도	Kg·m	5	20	25~30	-	2.7~5.5	4~11	2	2	8~10	2
Gas 투과도(O ₂)	cc/m ² ·24 hrs·atm	40	30	95~130	0.7~1.0	4~8	7,900	2,900	3,800	2,500	80~320
투습도	g/m ² ·24 hrs (40 °C 90%RH)	120~150	90	20~40	30~40	1.5~5	24~48	22	22~34	3~5	5~6

표 4. 포장재의 용도에 따른 구성 및 특성

용 도		내 용 물	포장재료의 구성	요 구 기 능
식품용 포장	육가공 진공 포장	햄, 베이컨, 소시지, 족발	ONY/PE, PVDC coat ONY/PE	보향, 내유, 내충격, 차단성
	수산물 가공포장	게맛살, 생선묵	ONY/PE, PVDC coat ONY/PE	내편출성, 고방습, 차단성
	절임 식품 포장	김치, 단무지, 장류	PVDC coat ONY/PE/EVA	차단성, 내충격성 등
	농·축산물 포장	쌀, 떡국, 치즈, 야채, 과일	ONY/PE, ONY/EVA, ONY/LL	내충격, 내편출성, 유연성
	Retort 식품	Meat sauce, 한약	ONY/CPP, PET/AL/ONY/CPP	내 retort성
	액상 식품	액상 soup, 식용유, 두유	ONY/PE, ONY/EVA, ONY/LL	내편출성, 차단성, 내수성 등
화학품용 포장	화학비료, 농약	ONY/PE/AL/LL	고방습성, 내약품성	
Re-fill용 포장	비누, 세제류	ONY/PE, ONY/EVA, ONY/LL	내편출성, 내약품성	
기 타	이불, Fancy용 풍선	ONY/PET/PE	차단성, 광택, 인쇄성	

이상과 같은 물성 변화는 결정성 고분자에 있어 분자배향의 중요성을 나타내는 것이며 나이론 필름은 타소재와 대비되는 물성을 가지고 있기 때문에 식품포장 분야에서 널리 사용되고 있다(표 3).

나이론 필름은 연신유무 및 방법에 따라 무연신 나이론(cast nylon)과 이축연신 나이론(biaxially oriented nylon, BONY)으로 크게 구분할 수 있다. 무연신 나이론 필름은 압출기에서 용융물을 T-die로 압출한 후 cast roll에서 고화하여 얻은 필름을 지칭하며 가스차단성이 이축연신 필름에 비하여 뒤지지만 인열강도와 신장강도가 좋아서 성형용 햄, 소시지 포장재료로 널리 사용하고 있다. 이축연신 나이론 필름은 투명성, 광택성, 가스차단성이 우수하다. 현재 널리 사용되고 있는 가스차단성 소재로는 나이론, EVOH, PVDC, PET 등이 있다. 나이론은 강도와 탄성율이 일반 폴리에틸렌계 필름보다 월등히 우수하며 식품용 진공포장에 필요로 하는 가스차단성, 성형성 등이 우수하여 진공포장 분야에서는 제외될 수 없는 소재로 알려져 있다. 이축연신 나이론 필름은 무연신 나이론 필름보다 얇게 사용해도 인장강도가 우수하며 가스차단성이 우수하기 때문에

면류, 곡류, 커피 포장 등의 진공포장 재료로 사용된다. 특히 인쇄성이 우수하여 인쇄후 PE, PP 등 열융합성이 좋은 포장재질과 접합하여 육가공품의 포장재로 사용되고 있으며 국내에서 적용되고 있는 햄, 소시지 포장은 주로 나이론과 PE를 라미네이트한 경우가 대부분이다. 포장 내용물에 따른 포장재의 구성 및 요구특성을 표 4에 나타내었다.

3. 나이론6의 중합

나이론6의 중합은 1937년 I. G. Farben사의 Paul Schlack 등이 물, 알콜, 산 등의 존재하에서 caprolactam을 가열하여 고분자량의 나이론6을 얻음으로써 시작되었으며 그후 1938년 I. G. Farben사는 나이론6을 섬유로 제조하여 판매하기 시작하였다.³

나이론6의 단량체인 caprolactam은 cyclohexane, phenol, toluene으로부터 제조되며 흡습성이 매우 크고 수분의 양이 중합에 많은 영향을 주어 제조, 운송, 보관에 주의를 기울여야 한다. 표 5에

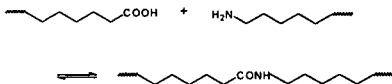
표 5. Caprolactam의 주요 물성

CA 명칭	2H-Azepin-2-one, hexahydro
IUPAC 명칭	Epsilon caprolactam
분자량(g/mol)	113.159
용점(°C)	69.2
비점(°C)	270
겉보기밀도(g/cm ³)	0.6-0.7
용해열(70 °C)	1.6134 × 10 ⁷ J/kmol
중합열	1.562 × 10 ⁷ J/kmol

1) 개환반응



2) 축합반응



3) 중부가반응

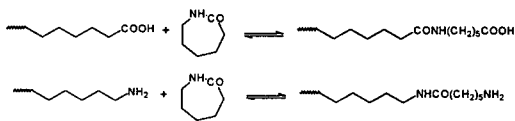


그림 3. 나이론6의 중합.

caprolactam의 주요 물성을 나타내었다.⁴ 나이론6의 중합방법은 크게 1)가수분해에 의한 중합, 2)음이온에 의한 중합, 3)양이온에 의한 중합으로 구분되어지며 일반적으로는 가수분해에 의한 중합방법을 사용하나 특수한 구조물이나 대형 성형품의 제조에는 음이온 중합을 이용하기도 한다.⁵ 대부분의 상업적인 생산에 사용되는 가수분해에 의한 나이론6의 중합은 여러 문헌에 보고되었다.⁶⁻⁸ 가수분해에 의해 진행되는 중합반응은 다음의 3개의 중요한 평형반응으로 이루어진다(그림 3).

개환반응은 흡열반응으로 반응속도가 느리지만 축합반응과 중부가반응은 반응속도가 빠르며 발열반응이다. 중합 초기의 수분량이 많은 경우(10~20%)에는 축합반응이 중요하며 반응이 빠르게 진행되고 수분량이 적은 경우(2~5%)에는 중부가반응이 우세하게 나타나며 전체적으로 반응시간이 길어진다. 각 반응의 반응속도, 반응열에 대한 연구결과를 표 6에 나타내었다.^{7,9-12} 위의 각 반응이 평형이며 반응속도가 분자사슬의 길이에 무관한 경우에는 아미드화 반응의 평형상수는 아래와 같이 표시된다.

표 6. 중합반응에서의 반응속도상수와 반응열

	반응속도상수 ^{7,9} (kg/mol·hr)		반응열(kcal/mol) ¹⁰⁻¹²		
	8×10^{-4}	8×10^{-4}	4.3	2.1	3.7
개환반응	8×10^{-4}	8×10^{-4}	4.3	2.1	3.7
축합반응	0.9	3.0	-8.1	-6.1	-7.7
중부가반응	0.06	1.0	-3.8	-4.0	-4.0

$$K = \frac{[-NHCO-][H_2O]}{[-NH_2][-COOH]}$$

중합반응은 발열반응이므로 중합온도를 낮추고 수분을 제거하면 반응은 중합반응으로 우세하게 진행되어 분자량을 증가시킬 수 있다. 그러나 나이론 중합반응은 동역학적인 평형반응이므로 환상구조의 모노머인 caprolactam과 환상 올리고머가 중합공정에서 생성된다. 단량체와 올리고머의 양은 중합온도, 수분량 등에 의존하게 되어 중합 후에 이러한 단량체와 올리고머를 추출하는 공정이 필요하다. 표 7에 단량체와 올리고머의 생성량을 나이론11, 12의 경우와 비교하였다.^{7,13}

나이론6의 중합은 배치(batch)식과 연속중합법에 의해 가능하나 특수한 경우를 제외하고는 연속중합법을 이용하고 있다. 그림 4에 대표적인 연속중합법인 Zimmer process를 나타내었다. 중합공정은 크게 용융중합, 추출, 건조의 3단계로 나뉘어지며 용융중합에서는 caprolactam과 물, 첨가제 등이 VK 중합탑이라 부르는 상압탑으로 이송되어 중합공정이 시작된다. 중합탑 상부에서는 물에 의한 개환반응이 일어나 저분자량의 중합체가 형성되고 이것이 하부로 이동되어 축합반응, 부가반응에 의해 분자량이 증가하고 이때 발생된 증기는 상부로 빠져나가게 된다. 연속중합탑은 250~270 °C의 온도로 조절되며 반응물의 체류시간은 20시간 내외가 일반적이다. 그러나 VK 상압탑만으로는 분자량 조절에 한계가 있으며 고분자량의 중합물을 얻기 위하여 VK 중합탑 뒤에 VS 중합탑을 연결하여 진공도를 조절함으로써 분자량을 증가시키기도 한다. 필름용 나이론 중합물의 경우에는 caprolactam, 물 이외에 최종 필름 성형물의 점착을 방지하고 slip성을 부여하기 위하여 anti-blocking(A/B)제로 실리카나 카올린 등을 첨가하는 것이 일반적이다. 또한 기능성의 부여와 가공성 등의 향상을 위하여 산화방지제, 대전방지제 등을 첨가하기도 한다. 중합탑 하부에서는 나이론 중합물이 다이로 이송되어 냉각, 펠트화되고 추출탑의 상부로 이송되어 하부에서 보내진 뜨거운 물에

표 7. 나일론의 종류별 단량체와 올리고머 존재량 (wt%)

	단량체	다이머	트리머 이상
나일론6	7.8	1.13	2.16
나일론11	0.15	1.08	0.64
나일론12	0.33	0.94	0.43

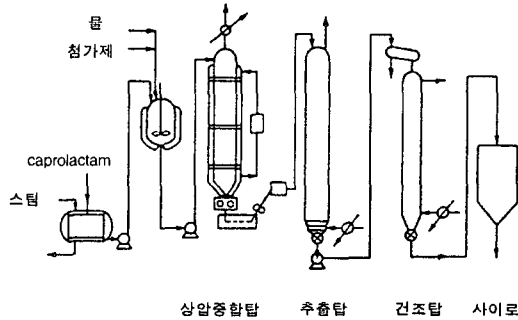


그림 4. 나일론6의 연속중합 Process.

의해 단량체와 올리고머가 추출되어 제거된다. 추출된 나일론은 10% 정도의 수분을 함유하므로 건조탑에서 진공상태 혹은 뜨거운 질소 기류하에서 건조하여 포장하거나 silo로 보내어 보관한다.

4. 나일론 필름의 제막 및 연신

고분자 물질을 용융온도 이하로 연신하면, 고무처럼 균일하게 연신되고 장력을 제거하면 수축되어 원래의 상태로 돌아오는 경우가 있다. 반면에 necking 현상을 수반하거나 혹은 수반하지 않고, 3~5배 때로는 10배 이상으로 소성변형되어 장력을 제거해도 원래의 상태로 돌아가지 않게 되고 인장강도가 향상되는 등 좋은 성질을 가진 물질이 얻어지는 경우도 있다.

대부분의 합성섬유는 적당한 조건으로 고도로 연신하면 방출사에는 보이지 않는 양호한 성질을 갖게 되는 것은 잘 알려져 있다. 보통의 고분자 미연신 필름은 일반적으로 신도가 과대하고 강도가 낮고, PET나 PS 같은 미연신 필름은 단단하고 취약하여, 어느 것이나 사용하는데 적합하지 않다. 그러나 이것을 적절한 조건 하에서 연신시키면 강도가 향상되고 또한 적절한 신도를 갖게 된다. 미연신 필름은 보통 필름面內로 일방향 또는 이방향 내지 다방향으로 수배 연신하는 것이 가능하고, 연신방법과 연신방향에 따라 고분자쇄 또는 微결정이 배향된다. 이것들은 고분자의 선형성에 따라 각 연신축 방향에

정렬되고, 분자쇄의 이방성은 필름물성의 이방성과 직접적으로 관련된다.

고분자 필름의 제막 및 연신법은 T-die를 이용하는 T-die법 연신(Flat법 연신)과 원형 다이를 통한 고분자 용융물을 inflation에 의해 연신하는 Tubular법 연신으로 분류할 수 있다. 또한 T-die법 연신은 연신 단계에 따라 종방향(MD) 연신 후 횡방향(TD) 연신을 순차적으로 거치는 축차이축 연신법과 종/횡방향(MD/TD) 연신을 동시에 진행하는 동시이축 연신법으로 분류할 수 있다. 각각의 제막 및 연신법의 특징을 정리하면 아래와 같다.

4.1 Tubular 연신법

압출-primary tube-stretching tube(동시이축연신)-cooling-(annealing bubble)-cooling-tenter heat-setting-cooling-winding

압출공정에서 가장 중요한 인자는 수지의 흐름성이며 최종 필름의 두께와도 관련되어 있다. 따라서, 수지의 흐름성이 유지되도록 수지의 점도차가 없어야 하며, 이를 보조하기 위해 lubricant가 적용되기도 한다. 압출기 내에서 용융된 수지는 원형 다이로부터 토출되어 급냉되면서 primary tube를 형성하게 되며 이때 최대한으로 결정화를 억제하여 연신시 연신파단 및 연신불균일을 방지하여야 한다. 이렇게 형성된 미연신 원단은 연신단계를 거치게 되는데 stretching tube 단계는 원단 tube를 기계방향(MD) 및 폭방향(TD)으로 nip roll speed와 air양으로 연신비를 조정하여 연신한다. 연신은 tube의 안정성과 연신성이 중요한 인자이며 tubular법은 tube의 형상이 유지될 수 있는 높은 점도(primary bubble도 해당)가 필요하나, 연신성을 위해서는 제조사별로 점도 수준을 달리하는 것으로 알려져 있다. 연신된 필름의 연신 용력을 제거하고 강제 연신된 필름의 수축을 방지하기 위하여 열처리 단계를 거치는데 tenter heat-setting 공정이나 그 앞에 annealing bubble 단계를 추가하여 열고정을 강화하기도 한다. 열처리 이후 winding 공정에 의해 mill roll에 권취되며 반드시 A/B성과 slip성이 확보되어야만 필름간의 점착 및 파단을 방지할 수 있다.

4.2 T-Die 축차이축 연신법

압출-cast film-MD stretching(기계방향 연신)-neutral zone-TD stretching(횡방향 연신)-neutral zone-heat-setting-cooling-winding

압출공정은 기본적으로 tubular 공법과 유사하나 다이의 형태가 T자 모양으로 tubular 공법의 원형

다이와는 차이가 있다. T-die 공법에 의한 무연신 필름 제작은 cast roll에 의해서 형성되며 cast roll에 의해 용융물이 고화될 때 roll 밀착성이 우수하여 야 두께 균일성 등이 확보될 수 있다. 설비적으로는 air knife나 pinning(high voltage를 인가하여 용융수지에 전하를 흐르도록 하여 roll과 수지간의 밀착성 확보)에 의해 roll 밀착성을 향상시키게 된다. MD stretching후 TD stretching 단계로 연신이 순차적으로 진행되는데 타 수지와는 다르게 나이론은 repeating unit(고분자 구조를 이루는 반복단위)간에 수소결합을 이룰 수 있는 아미드 구조를 가지고 있기 때문에 MD 방향으로 연신하면서 연신에 의한 결정화가 빠르게 진행된다. 3차원적으로 random하게 배열되어 있던 고분자 사슬이 연신에 의해 2차원적으로 배향되면서 고분자 사슬이 일정한 방향으로 배열되어 사슬간의 간격이 좁혀진다. 이로 인해 고분자간 사슬의 인력(Van der Waals force)과 NH \leftrightarrow CO간의 수소결합에 의해 타 수지보다 결정화가 더 진행되고 이에 따라 2차 TD 연신이 어렵게 된다. 따라서 이를 개선하기 위해 설비적으로 어떠한 조치가 이루어 지는 것(일부 특허상 MD 연신 후 수증기 분무에 의해 사슬의 mobility를 상승시켜 TD로 연신이 가능하게 함)으로 알려져 있으며, 수지 측면에서는 공중합물을 도입하여 반복단위를 어긋나게 하여 수소결합을 감소시켜 MD 연신필름의 결정화를 억제하여 2차 TD 연신이 용이하게 하는 것으로 알려져 있다.

4.3 T-Die 동시이축 연신법

압출-cast film-(water deeping)-MD/TD 동시이축 연신-heat-setting-cooling-winding

동시이축 연신법은 설비적으로 상당히 복잡하고(MD 속도와 TD 연신을 동시에 제어하기 때문) 연신 속도가 축차이축보다 느린 단점이 있지만 축차이축보다는 전폭에 걸친 물성 편차가 작은 장점이 있다. 현재까지 이 기술은 Unitika가 독점적으로 실시하고 있으며 cast film까지는 축차이축과 동일하며 cast film 이후 water deeping 공정이 있어 나이론의 수소결합을 감소시켜 나이론의 실제 T_g 를 낮추어 MD/TD 방향으로 동시에 연신이 가능하도록 하는 것으로 알려져 있다. 수분이 너무 많이 함유되면 이후 공정에서 결정화 촉진의 개념으로 진행되고 너무 적으면 T_g 감소 효과가 적어 연신이 불가능해진다. Tube 생성을 위해 고점도를 필요로 하는 tubular법과는 달리 연신성이나 열처리 특성을 향상하기

위해서는 cast film의 형성과 연신과단이 없을 정도로만 점도를 낮추는 것이 유리하다.

상기에서 설명한 공법별 특성을 비교하여 표 8에 정리하였다. Tubular 연신법은 일반적으로 필름이 공중에 뜬 상태에서 연신되어지는 것으로서 촌법 변동을 일으키기 쉽고 주름이 발생하기 쉽다. 후가공성은 양호하나, 두께, 기계적 물성 및 외관 품질면에서 타공법에 비해 열세이다. 또한 생산 속도가 낮고 start 시간이 길어 파단 발생이 적음에도 불구하고 타 공법대비 가동율이 불리한 것으로 알려져 있다.

T-die 축차이축 연신공법의 경우는 두께 및 기계적 물성은 양호하나 bowing 문제(변부와 중앙부 물성차이)로 인해 후가공성이 좋지 않으며, 축차연신에 따른 결정화의 영향으로 파단발생이 많아 가동율과 수율이 불리하다. 또한 MD 연신에 의해서 수소결합이 강화되는 나이론 필름은 이후의 TD 연신이 곤란하여 공중합에 의한 개질 등을 행하기도 한다. 이에 반해 동시이축 연신은 balanced film을 제조하기 쉽고 연신배율을 조정하기 쉬우며 전반적인 품질(두께, 외관, 기계적물성) 면에서 우수하다. 파단발생이 적으며 가동율 및 수율도 우수한 것으로 알려져 있다.

5. 나이론 필름의 응용

5.1 Chemical Coated 필름

나이론 필름의 기능성 향상을 위해서는 필름의 표

표 8. 연신공법별 일반적 특성 비교

항목	세부항목	Tubular법 연신	T-Die법 연신	
			축차 2축연신	동시 2축연신
생산성	1. 설비비	小	大	大
	2. 절단 Loss	無	多	多
	3. 고속성	약간 곤란	有利	有利
	4. 광폭성	有利	有利	制限
용통성	1. 조건변경의 범위	좁음	넓음	좁음
	품질	1. 면내 balance성	양호	불량
2. 평면성		불량	양호	우수
3. 두께편차		有	無	無
4. 촌법안정성		열수축 大	양호	양호
5. 기타		찰과상이 생기기 쉬움		
적용성		厚物의 제조 곤란 대개의 수지에 가능 열수축 필름	極薄~極厚 생산가능	두께의 제한 Balance성 필름

면처리가 필수적이며 필름의 표면처리 방법은 통상 아래의 두가지 방법으로 나뉜다.

a) 물리적 처리 방법 : Corona 처리가 대표적이며, 필름과 인쇄층 혹은 증착층과의 접착력 향상을 위해 사용하는 경우가 그 예이다.

b) 화학적 처리 방법 : 표면에 chemical을 코팅하여, 포장용 후가공 시에 인쇄 잉크와의 접착력 향상, OHP용 필름 등에 사용되는 대전방지성 부여 및 가스 차단성 향상을 그 목적으로 한다.

위와 같이 물리적 혹은 화학적으로 처리되지 않은 필름을 plain film이라 하며 최근에는 plain film보다는 다양한 기능을 발휘할 수 있는 chemical coated 필름이 각광받고 있다.

Chemical coated 필름은 ICI사에서 다양한 chemical을 필름 제조시에 직접 코팅한 Melinex 813 series의 포장용 필름과 공압출 제품인 850 type을 80년 초에 유럽시장에서 출시한 것이 시초로서, 그 후 Hoechst, Rhone-Poulenc, Toray 등이 앞다투어 개발하였고, 최근에는 두꺼운 필름에까지 용도가 확대되어 photographic용 후물(두꺼운 필름)은 chemical coated 필름으로 대체되었다.

Chemical coated 필름의 대표적인 기능은 이(易)인쇄기능, 이(易)접착기능, 대전방지기능, slip성 향상기능, 산소 등 기체 투과도를 감소시키는 기능 등이 있다.

5.1.1 이인쇄기능과 이접착기능

나이론 필름은 통상 필름 자체 혹은 잉크로 인쇄한 층에 올레핀 혹은 EVA 및 공중합 물질들과 라미네이팅을 하여 사용된다. 이들 물질과의 접착력을 향상시키기 위해 에멀전 상태의 수용성 혹은 수분산성 고분자들을 도포하는 것이 일반적인 방법이다. 잉크 접착력을 향상시키기 위해서는 아크릴계 혹은 polyester계 및 PVA계 등이 사용되며, PE 등과의 접착력을 향상시키기 위해서는 silane계 등이 사용되고 있다.¹⁴

코팅하는 방법은 필름의 경우 대부분 in-line coating을 사용한다. 통상 생산된 필름을 운반하여 다른 장소에서 코팅하는 경우 off-line coating이라고 하고 이와 반대로 필름을 생산중에 코팅을 하는 경우를 in-line coating이라 한다. In-line coating 방법에는 수지를 압출하여 casting을 통해 무정형상태의 쉬트를 만들고 일축방향 연신을 하는 사이에 코팅하는 first-draw stage 방법과¹⁵ 일축 연신이 끝나고 이축 연신을 하는 사이에 코팅을 하는 inter-

draw stage 방법이¹⁶ 있다. 건조는 대개 고온의 열풍 혹은 적외선 히터 또는 두가지를 병행하는 방법을 사용한다.

5.1.2 대전방지 기능

고분자 필름은 자체가 가지고 있는 높은 전기절연성으로 인해 지극히 대전되기 쉽기 때문에 정전기의 발생 및 축적이 쉽고 이로 인해 여러 가지 문제가 야기된다. 필름의 대전방지 방법에는 필름으로 성형하기 전에 혼련하는 방법과 필름에 금속박막을 증착하여 정전기를 방전시키는 방법 및 필름표면에 대전방지제를 도포하는 방법 등이 있다.¹⁷ 대전방지제는 anion계, non-ion계, cation계로 분류할 수 있다.

5.2 가스차단성 필름

나이론 필름은 PET에 비하여 산소 투과도는 매우 낮은 값을 보이나, 수증기 투과도는 높아서 장기 보관에 따른 유통과정 중 변질로 인한 손실이 발생할 가능성이 있다. 따라서 이를 극복하기 위해 차단성이 우수한 소재를 찾게 되었고 그 결과로서 폴리비닐리덴 클로라이드(PVDC)를 도포한 필름이 개발되었다. 그러나 PVDC로 코팅된 나이론 필름은 다이옥신의 문제로 인해 최근 사용을 자제하는 추세이며 이에 대한 대체품으로 MXD6, EVOH와 나이론6이 공압출된 다층 배리어 나이론 필름이 각광을 받고 있다. PVDC 코팅 필름으로 적용된 용도 중에 약 70%정도가 다층 나이론 필름으로 교체되고 있다.

5.2.1 PVDC 코팅

PVDC 수지는 1930년대 말 미국 Dow Chem.사에서 최초로 공업화에 성공한 열가소성 수지로서 이를 가공한 플라스틱 막이 산소와 수증기 등의 기체에 탁월한 차단성을 가졌다는 사실이 알려졌다. 한편 필름으로서의 미국의 DuPont사가 처음으로 PVDC 도포 셀로판을 개발하였고 우수한 특성을 이용하여 포장재로서 새로운 분야를 개척할 수 있는 'Key'라고 하여 PVDC 도포 셀로판을 'Key'의 머릿글자를 취해 'K-셀로판'이라는 상표로 식품, 의약품 포장 분야에 널리 응용되게 되었다.

PVDC를 필름에 도포하기 전에 통상 PVDC와 플라스틱 필름 사이에 접착성을 주기 위해 anchoring제를 얇게 도포한다. 또한, 블로킹 방지를 위해 PVDC액에 무기물 미립자나 에멀전 상태의 왁스를 첨가한다. PVDC를 도포한 다음에 건조공정에서 건조, 결정화시킨다. 이때 PVDC 미립자가 융착되며 피막이 생기면서 결정화한다. 결정성이 기체투과도에 커다란 영향을 미치므로 건조과정은 PVDC 도포

필름 제조에 매우 중요하다. 이외에도 PVDC 수지의 종류와 용액의 형태에 따라 결정성이 크게 좌우된다. 건조 후 roll에 감은 도포필름은 소정의 가스 차단성, 내용제성 등을 부여하기 위해 도포, 피막의 결정화를 촉진시키는 숙성 공정을 거친다. 숙성이 완료된 도포 필름은 정해진 품질 관리 과정을 거쳐 가공 공정에서 용도와 규격에 맞춰 roll이나 쉬트 형태로 상품화된다.¹⁸

5.2.2 MXD6 나이론 필름

그림 5에 높은 가스차단성을 가지는 것으로 알려진 네가지 고분자 필름에 대하여 20 °C 온도조건에서 습도 변화에 따른 산소투과도를 도시하였다. 포장된 제품들이 80% RH(상대습도)에서 보관된다는 점을 고려할 때 MXD6 필름은 PVDC 필름과 거의 동등한 배리어성을 가진다. EVOH는 낮은 습도 조건에서 우수한 배리어성을 가지지만 100% RH 조건에서는 투과도가 크게 증가하는 특성이 있다. 또한 온도에 대한 영향을 비교해 보면 온도 상승에 따라 PVDC 필름의 산소 투과도가 다른 필름과 비교하여 급격히 상승함을 볼 수 있다(그림 6).

이들중 MXD6 나이론의 경우 높은 가스차단성과 더불어 고분자 사슬내에 벤젠링을 가지고 있기 때문에 나이론6 보다 더 높은 인장 탄성율을 가지며 인쇄나 적층과정의 높은 온도와 장력에서도 좋은 치수 안정성을 가질 수 있다. MXD6는 Toyobo사에서 개발된 폴리아마이드 수지로 m-xylylene diamine (MXDA)과 adipic acid의 축중합으로 만들어진다

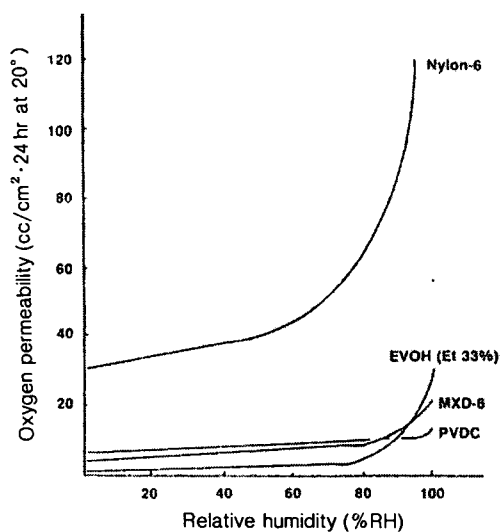


그림 5. 습도에 따른 산소투과도.

(그림 7). MXD6를 다른 몇가지 고분자와 비교해 보면 T_m (용점)과 T_g 는 나이론6과 PET사이에 있으며 모든 습도조건에서 이들보다 우수한 가스차단성을 보이며, 100% 상대습도 조건에서는 EVOH보다 더 우수한 배리어성을 가진다(표 9). 또한 MXD6는 용점과 T_g 가 PET와 유사하기 때문에 PET와의 블렌딩이나 공압출에서도 우수한 가공성을 나타낸다. PET/MXD6의 함량비에 따른 산소투과도를 살펴보면 PET/MXD6 블랜드에 의한 캐스팅 필름은 MXD6의 함량에 비례하여 산소투과도가 감소하지만 연신한 블랜드 필름과 공압출한 필름의 경우 MXD6의 함량에 비해 더 큰 비율로 산소투과도가 감소한다. 이것은 이축연신된 PET/MXD6 블랜드 경우 PET 매트릭스 안에 불연속적이며 서로 겹쳐진 구조를 가지게 하는 MXD6의 plate가 존재하는 반면에 캐스팅된 MXD6 필름의 경우 PET 매트릭스 안에 spherulite 형태의 MXD6가 불규칙하게 분산되어 있는 구조를 갖기 때문이다(그림 8).¹⁹⁻²¹

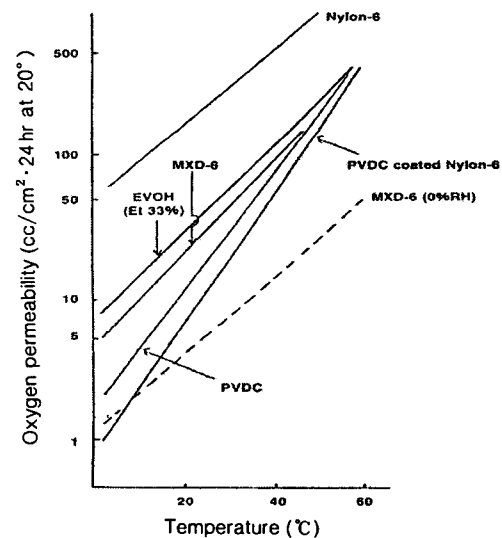


그림 6. 온도 변화에 따른 산소투과도 비교 (100%RH, 두께 15 μm).

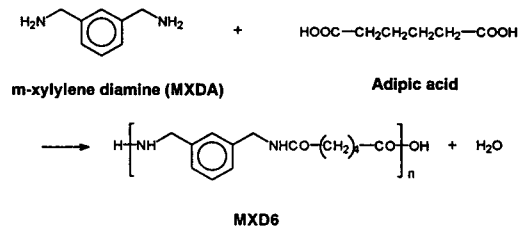


그림 7. MXD6 나이론의 합성.

표 9. 가스차단성 고분자의 배리어성 비교

Polymer	T_m (°C)	T_g (°C)	Water Absorption 23 °C, 65%RH	산소투과도 (cc·mm/m ² ·24 hr·atm)		
				20 °C 0%RH	20 °C 100%RH	Ratio (100%/0%)
				MXD6	243	64
Nylon6	215	50	3.5%	0.5	2.6	5.2
PET	263	69	0.2%	1.5	1.5	1
EVOH (ET33%)	180	69	6.5%	0.003	0.375	125

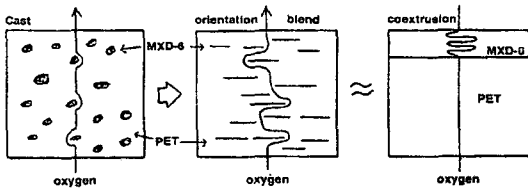


그림 8. PET/MXD6블랜드와 공압출 필름의 도식도.

이와 같은 우수한 가스차단성 때문에 MXD6 나이론 필름은 음료수 포장이나 높은 습도 조건의 음식 포장, 레토르트 포장에 적합하다.

5.3 레토르트 나이론 필름

레토르트 식품은 식품 보존수단으로 가압 살균법을 채택하고 있어 가열에 의하여 식품으로부터 미생물을 완전히 제거한 후 차단성 용기를 이용하여 무균성을 유지함이 특징이다. 일반적으로 PET와 나이론 등을 다층으로 적층시켜 만들어진다. 1940년 미국에서 연구가 시작된 이래 1956년 미국 일리노이즈 대학에서 PET 필름을 시작으로 9종의 필름이 시험되어 전투식량 포장용으로 이용되면서부터 일반으로 확산되었고 근래에 와서 레토르트 식품의 수요가 급격히 증가하여 새로운 식품으로 각광받고 있다. 햄버거, 우동, 짜장, 카레 등이 그 대표적인 예인데, 조리한 식품을 포장재에 밀봉한 후 가압·가열·살균한 식품이라 할 수 있다. 이러한 이유로 인해 레토르트용 포장재의 필요성이 더욱 커지고 있다. 레토르트 포장재는 KS A 1006 포장 용어에 따르면 '내열성의 복합필름으로 만들어진 포장재로 레토르트 살균이 가능한 포장재'라 하며, 일본 농림규격 JAS에서는 '레토르트 파우치 식품이란, 플라스틱 필름 또는 금속 포일 다층으로 합친 것을 주머니 모양, 기타의 형상으로 성형한 용기(기밀성 및 차광성을 갖는 것에 한함)에 조제한 식품을 넣고 열용용으로 밀봉하고 가압·가열·살균한 것을 말한다'라고 정

의하고 있다.

이러한 레토르트 식품은 일반적으로 120 °C, 4분 이상 고온, 고압 하에서 살균을 하므로 이를 견디기 위해 다음과 같은 조건을 만족시켜야 한다.^{22,23}

- ① 매우 뛰어난 편흔 저항성을 가지고 있어야 한다.
- ② 열융합성(heat sealability)이 우수해야 하고 봉합 부위가 강해야 한다.
- ③ 위생적이며 안전해야 한다.
- ④ 빈 용기의 경우, 작은 공간을 차지하도록 접힐 수 있어야 한다.
- ⑤ 캔(can) 등에 비하여 열처리 시간이 짧기 때문에 상하지 않도록 배리어성이 좋아야 한다.

이러한 특성을 만족시키기 위해서는 nylon, PET, PE, PP 등을 단층으로 사용하지 않고 PE/NY/PET 등의 다층필름을 사용하게 된다. 각 층별 요구 특성을 살펴보면,

- ① 외면층 : 파우치의 형상을 유지하기 위한 기계적 강도를 지닌 기재로 인쇄, 표시 기능이 필요. 인쇄가 지워지지 않도록 하기 위해 내면 층에 인쇄가 이루어진다.
- ② 중간층 : 외면부의 차단성을 보장하기 위하여 알루미늄이나 알루미늄 증착필름, 나이론 필름 등이 사용되어진다.
- ③ 내면층 : 열융합 기능이 필수적이며 최근에는 개봉편이성이 필요한 이지필파우치 등이 개발 사용되고 있다. 주로 LLDPE와 LDPE가 가장 많이 사용되며 내열성 등이 요구되는 경우에는 PP가 많이 이용된다.

일반적인 레토르트 용기의 적층 구조를 표 10에 나타내었다. 이상에서 언급한 바와 같이 레토르트 파우치의 중간층으로 들어가게 되는 나이론 필름은 기본적으로 배리어성이 우수하고, 인장강도 등의 기계적 강도가 큰 우수한 재료이지만 가압·가열·살균 등의 처리를 하기 위해서 또 다른 특성을 요구하게 된다.²⁴

- ① 보다 우수한 배리어성을 위하여 Al 증착, EVOH, PVDC의 코팅을 할 수 있어야 한다.
- ② 열융합성 또는 기타의 열처리시 형태를 유지하기 위해 수축율이 작아야 한다.
- ③ 운반 도중이 충격에 견딜 수 있도록 인성, 충격 강도 등이 우수하여야 한다.
- ④ 나이론 필름이 외층으로 사용되는 경우, 인쇄 작업성이 우수하여야 한다.

이러한 특성을 만족하기 위하여 필름의 생산 시에

표 10. 레도르트 포장재의 구성

형태	타입	구성	내용 식품
파우치	투명	ONY/PP, PET/ONY/PP	햄버거, 쌀밥
	투명·배리어	ONY/PVDC, EVOH/PP, ONY/SiO ₂ 증착PET/PP	카레, 스투 시프트소스
	Al foil·배리어	PET/Al foil/PP PET/Al foil/특수PE	카레, 스투
용기	심교·배리어	덮개 : PET/PVDC EVOH/PP 바닥 : PET/PVDC EVOH/CNY	식육가공품 수산가공품
	트레이·배리어	덮개 : PET/PVDC EVOH/PP 바닥 : CPP/PVDC EVOH/PP	쌀밥스투
	용기·배리어	덮개 : Al증착PET/PP 용기 : CPP/Steel foil/PP	부딩, 젤리, 셀러드, 식육가공품 수산가공품
로켓 형태	투명·배리어	PVDC 단체	축육햄·소시지 어육햄·소시지

열처리 조건을 강화하거나 이완을 등의 조정을 하게 되고, 인쇄성의 향상을 위한 처리 등을 하게 된다.

6. 결 론

나이론 필름은 우수한 배리어성, 내구성, 내핀출성 및 무독성 등으로 인해 식품포장 분야뿐만 아니라 의약품 및 산업용 포장에 이르기까지 매우 다양한 용도로 사용되고 있다. 또한 21세기의 다양한 소비자의 요구에 부응하기 위해 나이론 필름도 현재의 물성을 보완한 다양한 기능성 제품으로의 개발이 전개되고 있다. 최근에는 식품의 보존기간을 더욱 연장하기 위해 기존의 배리어성 PVDC 코팅 제품을 대체한 실리카/산화알루미나 투명증착 필름과 EVOH 다층필름의 개발이 활발히 진행되고 있으며, 이러한 대체 기술(脫염소화)은 다이옥신에 대한 환경 문제를 해결할 뿐만 아니라 고기능성/고부가 포장재료로서의 다양한 수요 창출과 전개를 유도하고 있다. 수요 측면에서는 전세계 시장규모가 연간 10 만톤 수준이나, 신제품의 전개 및 고기능성 제품의 개발을 통한 지속적인 수요 창출이 기대되어 일부의 업체에서는 증설을 추진하고 있는 상황이다.

기술적인 면에서도 최종 필름 제품의 다양한 요구 특성에 따른 다양한 첨가제의 개발 및 증합 공정의 개선을 통한 나이론 수지 특성의 향상과 제막 공정의 개선이 요구된다. 현재까지는 나이론 필름의 기

술 및 시장을 일본이 주도하고 있으나, 국내에서도 꾸준한 연구개발 및 공정개선을 통해 기술을 축적하고 설비의 국산화도 병행한다면 국제시장에서의 경쟁력을 확보할 수 있을 것이라 기대된다.

참 고 문 헌

1. *Chemical Journal*, **10**(44), 13 (2000).
2. *Chemical Journal*, **9**(40), 14 (1999).
3. M. Rao and P. G. Galanty, "Nylon Plastics Handbook", ed. by M. I. Kohan, p. 519, Hanser Publishers, New York, 1995.
4. J. Bander, "Allied Signal Nylon6 Databook", Section F, 1985.
5. J. Sebenda, "Polymerization of Heterocyclics", eds. by O. Vogl and J. Furukawa, p. 153, Merceel Dekker, New York, 1973.
6. H. K. Reimschuessel, "Ring-Opening Polymerization", eds. by K. C. Frisch and S. L. Reegen, p. 303, Merceel Dekker, New York, 1969.
7. H. K. Reimschuessel, *Macromolecules*, **12**, 65 (1977).
8. J. Sebenda, "Lactam-Based Polyamide", eds. by R. Puffr and V. K. Kubanek, p. 29, CRC Press, Boca Raton, 1991.
9. F. Wiloth, *Z. Physik. Chem.*, **11**, 78 (1957).
10. P. H. Hermans, D. Heikens, and P.E. van Velden, *J. Polymer Sci.*, **30**, 81 (1958).
11. L. Lin and R. G. Merrill, "Allied Corporation Report", H-17183, 1983.
12. E. D. Oliver, "SRI Process Economics Report", # 141, 1968.
13. R. Feldmann and R. Feinauer, *Angew. Makromol. Chem.*, **34**, 9 (1973).
14. Howard W. Swofford et. al, U. S. Patent 5,022,944 (1991).
15. ICI, British Patent 1,411,564 (1975).
16. John M. Herberger, U. S. Patent 4,214,035 (1979).
17. K. Nii, A. Yoshihiro, and M. Yasuhisa, Japanese Patent 5-116216 (1993).
18. M. D. Park, *포장기술*, **4**, 34 (1986).
19. T. Watanabe, "Plastic Film Technology", ed. by Kier M. Finlayson, vol. 2, p. 153, Technomic Publishing Co. Inc., 1993.
20. "The Material Guidebook for Converting 2001", Converting Technical Institute, 2000.
21. K. Nayak and N. M. Tollefson, *J. Plastic Film & Sheeting*, **16**(2), 84 (2000).
22. *The Monthly Packaging Industry*, **15**(167), 97 (1998).
23. *The Monthly Packaging Industry*, **16**(180), 91 (1999).
24. *The Monthly Packaging Industry*, **16**(187), 89 (1999).