

차단성이 우수한 PVDC 수지

전 영 호

1. 서 론

폴리염화비닐리덴(PVDC)은 투명하며, 내화화성과 가스 차단성이 우수하여 식품 포장용 필름, 랩, 피복용 방습제에 이용되는 염화비닐리덴(vinylidene chloride, VDC) 공중합체를 지칭한다. VDC는 1830년대 프랑스 화학자 Regnault에 의해서 개발되었으나, 단독중합체는 연화온도가 높아서 분해온도에 근접해 있고, 가소제와의 상용성이 떨어지는 가공상의 어려움 때문에 약 100년 동안 과학적인 관심을 받지 못하였다. 1939년 미국의 Dow사는 VDC를 염화비닐(vinyl chloride, VC)과 공중합시켜 개발한 PVDC를 상품명 "Saran"으로 시장에 처음 출시하였다. 2차대전 동안에는 총기류를 포함한 전쟁 필수품의 포장 필름으로 사용되었고, 이후 투명하고 차단성이 우수한 특성을 이용하여 치즈, 샴푸, 담배 포장재, 가정용 랩필름으로 널리 사용되고 있다.¹

세계적으로 PVDC 수지의 수요는 약 80,000톤 정도로, 이 중 압출용이 66%, 락카 22%, 라텍스 코팅용이 12%를 차지한다. 연평균 성장률은 3% 미만으로 환경 규제가 심한 유럽에서는 사용량이 감소하고 냉장 유통이 덜 발달된 중국, 동남아시아에서는 5~7%로 사용량이 증가하는 추세에 있다.

국내에서는 주로 랩, 소세지, 핫바와 같이 레토르트(retort)에서 120℃ 이상의 고온으로 살균처리되는 식품 포장재로 사용되며 Kureha, Asahi사에서 필름으로 전량 수입되고 있다. 시장 규모는 년 800톤으로 추정되며, 롯데햄, 제일제당, 진주햄이 국내

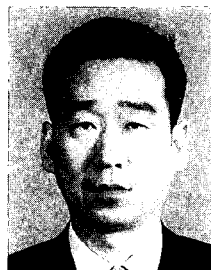
수요의 70%를 차지한다. 과거 (주)미원유화, 삼성화성이 PVDC 수지를 미국에서 수입하여 필름을 생산하였으나, 현재는 기술력과 마케팅의 열세로 인해 사업을 정리한 상태이다.

본 고에서는 차단 특성이 우수한 PVDC 수지의 특성과 가공 공정 및 이의 응용 분야를 개략적으로 소개하고자 한다.

2. 중합 공정

VDC($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) 단량체는 독특한 냄새를 갖는 무색의 액체로서 대부분의 용제에 잘 녹으며, 용해도는 온도에 거의 무관한 특성을 보인다.² 이온반응 또는 자유 라디칼 반응에 의하여 중합되는 VDC 중합체는 단량체에 녹지 않으므로 백색 분말로 침전된다. VDC의 물리적인 특성을 표 1에 나타내었다.

VDC는 염화비닐, 아크릴로 니트릴, 알킬아크릴레이트와 공중합하여 이용하게 된다. 이러한 공중합체



전영호

1984 서울대학교 화학공학과(학사)
1986 서울대학교 화학공학과(석사)
1992 서울대학교 화학공학과(박사)
1992~ Rensselaer Polytechnic Institute(Post Doc.)
1993
1989~ 금호석유화학 수석연구원
현재

High Barrier Polymer, PVDC

금호석유화학 이천연구소(Young Ho Chun, Korea Kumho Petrochemical Co. Ltd. Ichon Laboratory, 125-8, Pyokyo-ri, Majang-myun, Ichon-si, Kyoungki-do 467-810, Korea)

표 1. VDC의 물리적 특성³

Property	Value
Normal Boiling Point, °C	31.56
Freezing Point, °C	-122.56
Density(at 20 °C), g/cm ³	1.2137
Viscosity(at 20 °C), mPa.s	0.3302
Index of Refraction(at 20 °C), n_D	1.42468
Heat Capacity(liquid at 25 °C), C_p , J/(mol.K)	111.27
Latent Heat of Vaporization(at 25 °C), ΔH_p , kJ/mol	26.48
Heat of Polymerization(at 25 °C), ΔH_p , kJ/mol	-75.3

는 연화점이 낮고 가소제와의 혼합성도 좋으며 단독 중합체의 결정성도 남아 있게 된다. 필름 용도로는 10%~25% VC를 포함하는 VDC 공중합체가 가장 널리 사용된다. 특히 VC-VDC 공중합체는 유화중합을 통해 분자량이 큰 중합체를 만들 수 있으며, 이 때 공중합체의 조성은 중합 중에 단량체를 투입하여 조절한다. 라텍스는 직접 코팅용으로 사용되며, 건조하여 분말 형태로도 사용된다. 한편 현탁중합을 이용할 경우 반응시간이 길어지고, 고분자량의 중합체를 만들기 어려운 단점이 있으나, 물성 저하를 일으키는 첨가제 사용량이 적어져 열안정성, 빛안정성 등이 향상되는 효과를 가져온다. 상업적으로는 압출 및 사출용 PVDC가 이러한 현탁중합에 의해 제조된다.

3. 물리적 특성

3.1 분자 구조 및 기본 물성

결정성 고분자인 PVDC는 백색의 다공성 분말로서 연화온도는 185~200 °C이다. 분자 구조는 두-미결합 형태의 선형 고분자 사슬이며, 사슬 길이는 대략 100~10,000 단량체이다. 공중합은 고분자의 규칙성을 파괴하여 결정화 능력을 감소시키는데 45% 이상의 VC를 포함하면 완전한 무정형 고분자가 된다.⁴ PVDC의 물리적 특성은 표 2에 보여지는 바와 같다.

용융 상태의 PVDC는 단단하고 강인한 성질을 갖고 있으나 급속한 냉각에 의해 부드러우면서 고무 특성을 갖는 물질이 형성되고, 숙성되면서 결정화된다. 이를 필름으로 가공하면 강인하고도 유연한 특성을 지니게 된다. VDC의 결정화는 온도와 조성에 의존하며 최대 결정화 속도는 단독중합체의 경우 140~150 °C, 공중합체의 경우는 80~120 °C의 조건에서 얻어진다. 배향은 결정화를 가속시키며 그

표 2. PVDC의 물리적 특성

Property	Value
Melting Point, T_m , °C	198~205
Glass Transition, T_g , °C	-19~-11
Density(at 25 °C), g/cm ³ amorphous	1.67~1.775
crystalline	1.80~1.97
Refractive Index(crystalline), n_p	1.63

결과로 모폴로지에 커다란 영향을 미친다.

PVDC의 중요한 특성의 하나는 여러 용제에 대한 높은 화학적 저항성이다. PVDC의 이러한 특성은 극성과 높은 용점에 기인한다. 상온에서는 용제에 녹지 않으나 130 °C 이상에서는 잘 용해되고, 이 때 공중합체의 용해도는 결정화도가 작아짐에 따라서 증가한다.⁵

PVDC 단독중합체의 기계적 물성은 시편 제작상의 어려움 때문에 조성의 함수로 공중합체의 물성을 구한 후 외삽하여 추정한다. VDC 함량이 높은 공중합체의 기계적 물성은 표 3에 보여지는 바와 같다. 이러한 물성은 모폴로지에 따라 큰 차이를 보인다. 예를 들면 결정화도가 커질수록 인장강도는 증가하나 질감도(toughness)와 신율은 감소한다. 한편 배향이 커지는 경우에는 인장강도, 질감도, 신율이 모두 증가하게 된다.

VC-VDC 공중합체에서 VC의 존재는 결정화도를 감소시키는 역할을 하므로 동적계수(dynamic modulus)는 감소되고 유리전이온도는 상온까지 상승된다. 따라서 상온에서 형성된 T_g 를 낮추기 위하여 소량의 가소화제를 사용한다. 약 2~10%의 가소화제를 첨가하면 기계적 물성 저하없이 T_g 를 상당히 낮출 수 있다.

3.2 열분해와 안정화

VDC는 열적으로 불안정하여 120 °C 이상에서는 PVC와 동일한 열분해 메카니즘에 의하여 HCl 가스가 발생된다. 단독중합체가 용점 200 °C 이상으로 가열되면 이 분해과정은 더욱 급속히 진행된다. 따라서 공중합체와 낮은 용점을 갖는 가소화제를 첨가하는 방법이 상업적으로 사용되고 있다. VDC의 열분해는 개시제, 유화제와 같은 불순물이 존재하거나, 사슬 내의 이중결합, 카르보닐기가 자외선, 전자빔, 산소 등의 공격을 받는 경우에 촉진된다. 또한 금속염 형태의 루이스산도 열분해를 강하게 촉진시키므로 가공 중이나 사용 과정에서 금속 이온의 존재에 주의할 것을 기울여야 한다. 열안정제, 산화방지제, 광안

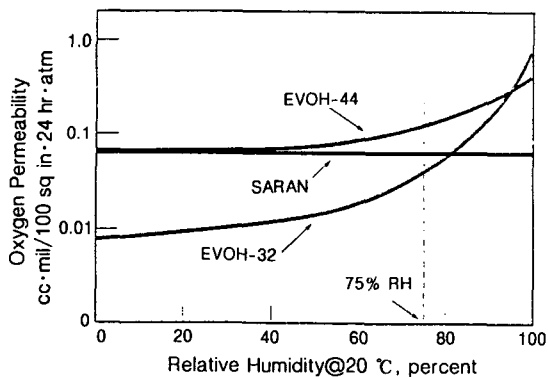


그림 1. 습도 변화에 따른 산소 투과도 비교.

가기 보다는 포장재에 용해되는 양이 훨씬 많음을 의미한다. 예를 들면 김치병을 PE와 PVDC 필름으로 각각 싸서 냉장고에 넣고 하루가 지난 후 냉장고를 열어 보면 PE의 경우에는 김치 냄새가 심하게 나지만 PVDC의 경우에는 전혀 냄새가 나지 않음을 확인할 수 있었다.

표 5에는 가정용 랩필름으로 사용되는 PVDC, PE, PVC의 산소, 수분 및 방향 성분에 대한 투과도가 상호 비교되어 있다.

4. 가공 공정

PVDC는 건조 상태의 백색 분말, 유기 용제에 녹인 용액 상태(락카), 그리고 라텍스의 3가지 형태로 가공되는데 필름, 필라멘트, 막대, 튜브, 파이프는 이 중에서 분말을 압출 성형하여 만든다. 압출이나 사출에 사용되는 수지는 대부분 VC-VDC 공중합체이며, 다양한 종류의 안정제 및 가소화제가 첨가되어 가공 과정중의 열분해를 최소화하고 용융수지의 유동을 최적화한다.

4.1 압출

PVDC는 열용량은 작은 반면 마찰계수가 크고,

표 5. 가정용 필름의 투과도 비교⁷

Permeable Gas	Saran Wrap (plasticized PVDC)	Reynolds Plastic Wrap (plasticized PVC)	Handi-Wrap II (polyethylene)
Oxygen, nmol/(m.s.GPa)	1.9	220	640
Water vapour ^a , nmol/(m.s)	0.055	0.3	0.19
d-Limonene, 10 ³ MZU ^b	0.13	110	330
Dipropyl Disulide, 10 ⁵ MZU ^b	0.11	33	68

^a measured at 37.8 °C, 90% rh. ^b MZU = 10⁻²⁰ kg/(m.s.Pa).

겉보기 밀도가 온도에 민감하게 변화하기 때문에 특별하게 설계된 압출기가 필요하다.⁸ 용융수지가 접촉하는 부분은 금속 촉매에 의한 열분해와 부식 방지를 위하여 니켈과 코발트 합금을 사용한다. 스크루의 고체 이송부(3D)는 테이퍼 형상의 단일 플라이트로 구성하여 공기 혼입을 최소화하고 고체 시료의 이송을 원활하게 한다. 전이부(10D)와 계량부는 solid bed의 형성이 안정되도록 이중 플라이트로 구성되며, 계량부(11D)는 일정 채널 깊이를 갖도록 한다. 압축비는 수지의 처방에 따라서 차이가 있지만 3.5~5:1 정도이다.

단일/이중 플라이트 구조를 갖는 스크루와 스크루 표면에 탄소물의 축적을 방지하기 위해서는 계량 공급(controlled feeding) 방법이 효과적이다. 계량 공급은 호퍼를 통해서 공급되는 수지를 스크루 내의 고체 이송 능력보다 작게 하는 것을 의미한다. 이는 고체 이송부를 부분적으로 비워주어 수지의 압축이 전이부 6~10번 플라이트에서 시작되도록 한다. 만약 solid bed가 급격히 압축되면 금속 표면과의 마찰열로 인하여 수지와 스크루 사이의 접착력이 커지고 따라서 체류시간도 증가된다. 열에 민감한 PVDC가 높은 압력과 온도에서 체류시간이 증가되면 탄소가 덩어리 형태로 축적되는 문제가 발생된다. 계량 공급은 스크루의 초기 압력을 감소시키는 역할을 하며, 9번 플라이트부 압력이 2~7 MPa이 되도록 스크루 회전수를 조절한다. 이 압력은 계량부를 용융수지로 완전히 채우는데 필요한 최소압력이다. 계량부의 빈 공간은 용융수지의 낮은 속도에 의한 체류시간 증가로 이어져 탄소 축적을 야기시킨다.

PVDC 압출의 또 다른 차이점은 스크루를 두 구역으로 나누어 생각하는 방법에 있다. 이 시스템은 용융수지의 온도를 최소화하고 고체 이송을 향상시키며 압출량을 높이는 장점이 있다. 두 구역의 경계는 용융이 시작되는 곳에 두며 최적의 고체 이송을 위해서 스크루의 초기 전이부는 낮은 온도로 조정하고, 후반부의 바렐 온도는 용융점 이상으로 조정하

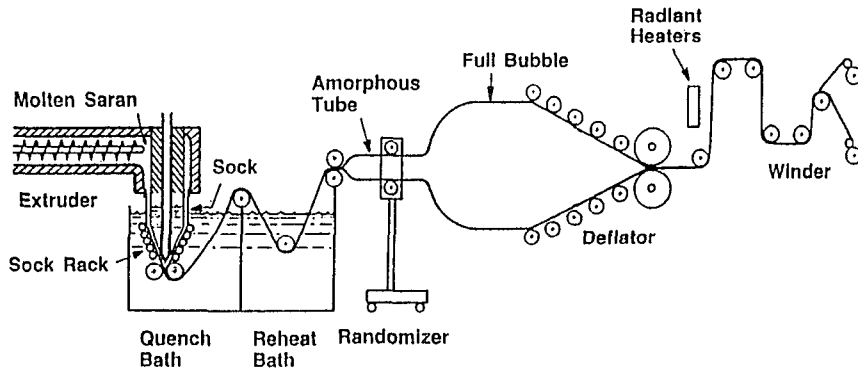


그림 2. PVDC 필름 생산 공정도.

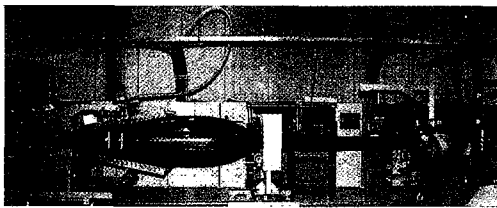


그림 3. PVDC bubble blow 생산 공정.

여 접착력, 즉 체류시간을 줄인다.

다이는 용융수지가 균일한 유선 형상을 갖도록 하며, 수지의 정체나 열화를 막기 위해서 한층 엄격한 유선 흐름(streamline flow)을 필요로 한다. 용융수지는 완전 무정형 상태로 물 증탕 안에서 급냉되는데, 이렇게 급냉된 필름은 유연하고 연약하지만 실온에서 천천히 재결정되면서 점차 단단해진다. 이 과정에서 열처리 과정과 연신을 조정하면 재결정화 속도를 조절할 수 있다.

PVDC 필름은 그림 2와 3에 보여지는 버블 블로우 공정으로 제조된다. 튜브 형상으로 압출된 용융수지는 급냉조(5~20℃)를 통과한 후, 25~40℃로 재가열되고 연신 단계로 넘어간다. 튜브 내에 공기를 주입하여 버블 직경을 4배 정도로 크게 하면 이축 연신되며 동시에 결정화가 진행되는데, 주어진 압력과 온도 하에서 인장력과 내부 압력이 평형이 되면서 버블이 안정된다. 여기서 randomizer는 배향되기 전의 튜브를 180° 접축 회전시켜 두께 편차를 최소화하며, collapsing rack은 2겹 필름으로 버블을 포집한다. 이축 연신에 의해 필름의 인장강도, 신율, 유연성은 크게 향상되지만 배향된 필름이 고온에 직접 노출되면 수축을 가져오므로 숙성을 통하여 잔류 배향을 최소화하고 수축 정도를 조절해야 한다. 한편 필라멘트는 물 속도의 차이에 의해 기계적인

배향을 발생시켜 압출 방향의 인장강도, 유연성, 파괴강도, 탄성을 향상시킨다.

4.2 사출

VC-VDC 공중합체는 최초에는 사출성형용으로 개발되었으며 현재에도 소량 사용되고 있다. 용융수지를 100℃ 이상으로 가열한 금형으로 주입하면 순간적으로 결정화되면서 고화가 진행되어 짧은 시간 내에 치수안정성이 우수한 제품을 얻을 수 있다. 이와 달리 차가운 금형을 사용하면 수지가 무정형의 부드러운 상태에 놓여 있으므로 대개의 경우 제품이 변형되는 결과를 가져온다. 일반적으로 사출 제품은 기계적 성질은 우수하나 필름이나 필라멘트에 비해서 결정화가 무질서하므로 인장강도가 떨어지는 것으로 알려져 있다.

4.3 다층 필름

PVDC 수지는 박막으로 가공되어도 우수한 차단 특성을 보유한다. 고가의 차단성 수지를 경제적으로 사용하는 방법으로서 다층 구조의 필름을 쉽게 제조할 수 있는 공압출 방법이 제시되었다. 전형적인 다층 구조는 표면층으로 HDPE와 같은 가격이 저렴하며 강인한 수지를, 내층으로는 차단 특성이 우수한 PVDC를 사용하는데 전체두께가 1.3mm인 5층 시트를 예로 들면 표면층은 PP, PE, PS, HIPS 등의 기계적 물성이 우수한 수지를 사용하고 내층은 PVDC를 0.13mm 정도의 두께로 사용한다. 이 때 2개의 접착층이 스크랩이나 재활용 수지를 활용하기 위하여 5층 이상의 필름이나 시트 제조에 사용된다.

특히 가장 널리 사용되는 블로우 공압출은 매우 얇은 필름(2~5 μm)을 생산할 수 있고, 블로우 비(blow-up ratio)와 인취속도, 압출량을 조절하여 배향과 수축률을 조정하며, 두께와 폭이 다른 필름을 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다. 필름은 튜브, 반

튜브, 판상의 어떤 형태로도 쉽게 감아진다.

한편 냉각 물을 사용하는 방법은 다소 두꺼운 평판의 제조에 사용되며 인취속도를 매우 빠르게 할 수 있으므로 모폴로지 구조를 다양하게 조정할 수 있다. 블로우 필름과 비교할 때 두께 정밀도가 높으며 투명하고 광택이 우수한 제품을 얻을 수 있다.

PVDC를 표면층에 적용할 때는 용해도가 좋은 10-20% 공중합체나 60%이상의 공중합체를 포함하는 라텍스가 코팅된다. 락커나 라텍스는 물 코팅, 나이프 코팅, 스프레이와 같은 일반적인 방법이 사용되며 분당 약 300 m 이상의 속도로 코팅된다. 여러 겹을 코팅하는 경우에는 층 간에 용제나 물이 증발할 수 있는 충분한 시간이 필요하다.

5. 응용 분야

PVDC는 다음의 3가지 방법으로 가공된다.

- ① 압출 공정에 의한 단층 또는 다층 필름 및 시트
- ② 셀로판이나 플라스틱 필름에 락카로 적용
- ③ 종이나 플라스틱의 박판 코팅용 라텍스

식품용 필름은 무독, 무취, 높은 화학적 저항성, 수분이나 가스에 대한 낮은 투과성 외에도 강하고 질기면서 유연한 특성을 가져야 한다. 또한 다양한 봉합 과정을 거치게 되므로 접합성, 투명성, 광택도 중요한 요소가 된다.

PVDC의 주된 용도는 식품 포장재로서, 특히 지방 함량이 높은 식품, 강한 향을 갖는 식품, 그리고 산소와 수분에 민감한 식품에 효과적으로 사용된다. 이러한 이유로 제빵, 육가공품, 소세지, 훈제 생선과 허브, 향신료, 차나 커피와 같은 건조 식품의 포장에 사용되며, 우수한 차단 특성으로 인해 아스피린 포장재나 인공 향문 등의 의약 분야에도 사용된다.

단층 필름은 가정용 랩으로 널리 이용되며 고기, 치즈, 화장품의 포장에도 사용된다. 올레핀과 공압출되는 다층 필름은 육류 포장용 수축 필름, 컨테이너의 라이너로 적용되어 상온에서 산소에 민감한 물질의 장기 보관(1년 이상)이 가능하도록 한다.

화학적 저항이 필요한 튜브나 파이프 라이너는 압출 공정으로 제조되며 그 밖의 파이프 부속품은 사출 성형을 이용한다. 내후성 및 내화학성이 요구되는 가구, 자동차 덮개, 포목류, 야외용 가구, 직물류에는 필라멘트 형태의 PVDC가 사용된다. 락카는

폴리에스터, PVC, PP, PE가 적층된 셀로판이나 종이 코팅에 적용된다. 라텍스는 난연 카펫, 페인트, 직물류의 결합제, 연료 탱크의 코팅에 사용된다.

6. 결 론

본 고에서는 PVDC 수지의 특성, 가공 공정, 응용 분야를 간략히 살펴 보았다. PVDC는 차단성과 내화학성, 내열성이 우수하여 식품 포장, 의약품, 화장품 포장재로 가장 적합한 특성을 가지고 있으나, 가격이 비싸고 열적 특성상 가공이 까다로우며 폐기물 처리시의 환경 오염 문제가 적용상의 난점으로 대두되었다. 그러나 올레핀, 나일론과 공압출된 다층 필름은 PVDC 수지의 가격 경쟁력을 대폭적으로 향상시켰으며, 또한 스크루 설계와 재활용 기술에 대한 지속적인 연구는 사회적인 환경 문제에 대한 불안감을 조만간 불식시키고 제약, 의료기기 등의 다양한 분야로 그 응용이 확대될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. A. Wessling, "Polyvinylidene Chloride", chap. 1, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1977.
2. P. T. DeLassus and D. D. Schmidt, *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 274 (1981).
3. A. T. Widiger and R. L. Butler, "The Science and Technology of Polymer Films", ed. by O. J. Sweeting, vol. 2, chapter 6, Wiley-Interscience, New York, 1971.
4. R. A. Wessling, D. S. Gibbs, P. T. DeLassus, and B. A. Howell, "Vinylidene Chloride Polymers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., vol. 17, p. 492, John Wiley & Sons, 1989.
5. R. A. Wessling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1531 (1970).
6. D. H. Everett and D. J. Taylor, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 402 (1970).
7. P. DeLassus, "Barrier Polymers, in "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Ed., vol. 3, p. 931, John Wiley & Sons, 1992.
8. S. R. Jenkins, K. S. Hyun, J. R. Powers, and J. A. Naumovitz, "High-rate Extrusion of PVDC Polymers", in "1989 Polymers, Laminations Coating Conference", Book 2, p. 501, TAPPI, Technology Park/Atlanta, August, 1989.