

PET · OPS · PVC 수축필름의 내유성, 내화학성 연구

Polyethyleneterephthalate · Oriented Poly styrene · Poly vinyl chloride Shrink Film

김 상 일 · 이창주 / SKC(주) 중앙연구소 필름개발실

1. 서론

수축필름은 열을 가하면 수축하여 포장 대상 품에 밀착되는 필름을 말하여 그 재질로는 Poly(ethyleneterephthalate), Oriented Poly(styrene), Poly(vinyl chloride)가 사용된다. 수축필름으로서 종래에는 PVC수축필름이 주를 이루어 왔지만 환경적인 문제로 인해서 이제는 PET, OPS수축필름으로 교체되는 추세이다.

이런 수축필름이 보관조건에 따른 물성 변화, 포장 대상물과의 반응성 또는 반응으로 인한 필름의 기능성 저하를 가진다면 이는 포장용 필름으로서의 근본적인 문제가 된다. 따라서 PET, PVC, OPS수축필름이 포장 대상물과 반응성이 있는가를 알아볼 필요가 있다.

본 연구에서는 수축필름으로서 PET, OPS, PVC 필름을 사용하여 포장 대상물인 석유제품, 기름제품, 농약 등 주로 화학제품과의 반응성과 필름의 물성 변화를 알아보았고, 또 보관조건에 따른 물성변화도 알아보았다.

2. 실험

2-1. 시료

본 연구에 사용한 PET필름은 SKC(주) 수축 필름 SP10H, SP10L을 사용하였고, OPS는 일본 G사의 제품을, PVC는 국내 U사의 수축 필름을 사용하였다. 포장 대상물로 선정된 물질로는 휘발유, 경유, 등유, 식용유와 농약을 사용하였다.

농약은 가장 일반적인 제품으로 아벤티스 크롭사이언스 코리아 (주)의 페닐피라졸계 살충제인 아센드와 (주)한국삼공의 이미다졸리딘계 살충제인 코니도를 사용하였다. [표 1]에 사용한 수축필름의 종류와 반응물질(포장대상물)을 기록하였다.

[표 1] 실험에 사용한 수축필름의 종류

수축필름두께	GNP	비고	반응물질
PET SP10H	50 μ m	고수축	휘발유, 경유, 등유
PET SP10L	40 μ m	저수축	
OPS	60 μ m		아센드, 코니도
PVC HS	50 μ m	고수축	
PVC GS	50 μ m	저수축	

2-2. 방법

포장 대상물과의 반응성을 알아보기 위해서 상온, 대기압에서 수축필름을 반응물질에 함침시켰다. 먼저 PET 2종, OPS 1종, PVC 2종의 필름을 휘발유, 경유, 등유, 식용유, 농약(아센드, 코니도)에 각각 함침시켜 단기간에서의 변화를 알아보기 위해 30초, 1분, 2분, 5분 경과 후 시편을 꺼내었고 장기간에서의 변화를 알아보기 위해 3.5일과 7일이 경과한 후 반응물질에서 꺼내어 물로 세척한 후 시편으로 사용하였다.

농약 중 코니도에 대해서는 단기간의 실험만 실행하였다. 또한 보관조건에 따른 영향도 알아보기 위하여 20℃의 냉동고에 각각의 필름을 3.5일, 7일동안 보관 후 꺼내어 시편으로 제작하였다. [표 2]와 [표 3]에 실험조건을 나타내었다.

[표 2] 반응실험조건

필름의 종류	반응물질	시 간	
		단기간	장기간
PET SP10H	휘발유	30초	3.5일 7일
PET SP10L	경유	1분	
OPS	등유	2분	
PVC HS	식용유	5분	
PVC GS	농약		

[표 3] 보관실험조건

수축필름두께	온도	시간
PET SP10H	상온 -20℃	3.5일 7일
PET SP10L		
OPS		
PVC HS		
PVC GS		

2-3. 분석

필름의 표면 변화 관찰을 위하여 필름에 금을

코팅하여 반사면을 만든 후 광학현미경 320배로 시행하였다.

물성변화를 알아보기 위하여 INSTRON사의 인장시험기를 사용하여 ASTM D638에 따라 시험하였다. 일반적으로 인장시험의 결과로 최대 강도(stress), 최대 신도(strain), 강성(modulus) 등을 사용한다. 이런 강도나 신도는 시편의 균일성에 따라서 크게 좌우되는데 필름의 경우 두께가 얇고 또 신도도 매우 커서 최대 강도나 최대 신도값이 일정하게 나타나지 않는 문제점이 있어 다른 기준값으로 F-5를 사용한다. F-5는 시편이 5% 인장되었을 때의 강도를 말하는 것으로 많이 인장되지 않은 상태에서 강도를 측정하므로 이 값은 필름의 종류가 같으면 일정한 값을 나타내는 경향이 있다. 따라서 이번 실험에서는 F-5치의 변화를 살펴보았다.

2-4. 결 과

2-4-1. 필름의 외관변화

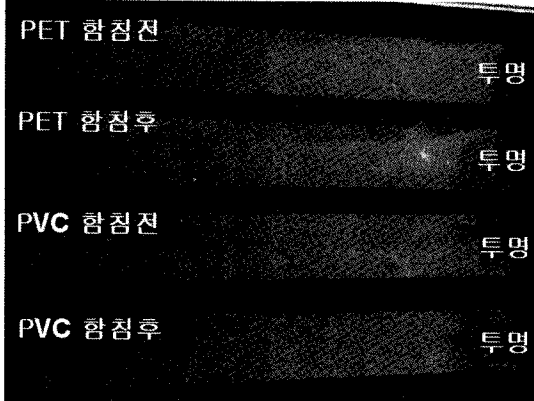
방향을 통일하기 위하여 수축방향을 TD(transverse direction)으로 설정하였다.

먼저 반응물질에 단기간 함침시 PET, PVC는 변화를 보이지 않았다. [사진 1]을 보면 함침전이나 함침후나 모두 필름이 투명하여 바탕이 그대로 보임을 알 수 있다. 반면 OPS를 휘발유에 함침한 [사진 2]를 보면 투명하였던 필름이 뿌옇게 변하고 3초가 지난후에는 용해되어 필름이 형체를 잃어버렸음을 알 수 있다. OPS는 경유, 등유에도 반응을 보여 시간이 지날수록 백탁이 일어났고 수축된 후 시간이 더 지나면 용해되었다([사진 3], [사진 4] 참조). 이것은 휘발유, 경

유, 등유가 solvent로 작용하여 OPS 필름을 용해하는 과정으로 해석될 수 있다. 필름이 Solvent에 담가질 경우 결정화가 일어나 백탁이 생기며 solvent가 분자 사이로 스며들어가 swelling 현상을 일으키고 이런 swelling 현상으로 공간이 생겨서 내부 응력이 풀어지며 수축현상이 발생하는 것이다. Swelling현상이 더욱 심화되면 필름은 용해되어진다.

반응물질에 장기간 함침하였을 때, OPS는 단

[사진 1] PET와 PVC를 휘발유에 5분간 함침하기 전과 후



[사진 3] OPS를 경유에 함침한 결과



기간 함침시에는 반응이 없었던 식용유, 농약에도 반응을 보였다. 7일이 경과한 후 식용유에 대하여 용해되지는 않았으나 뿌옇게 변하여 solvent에 의한 결정화가 일어났고 광택이 떨어졌으며([사진 5]참조) 농약에 대해서도 식용유 보다는 덜하나 역시 결정화가 일어나 백탁이 발생하였다.

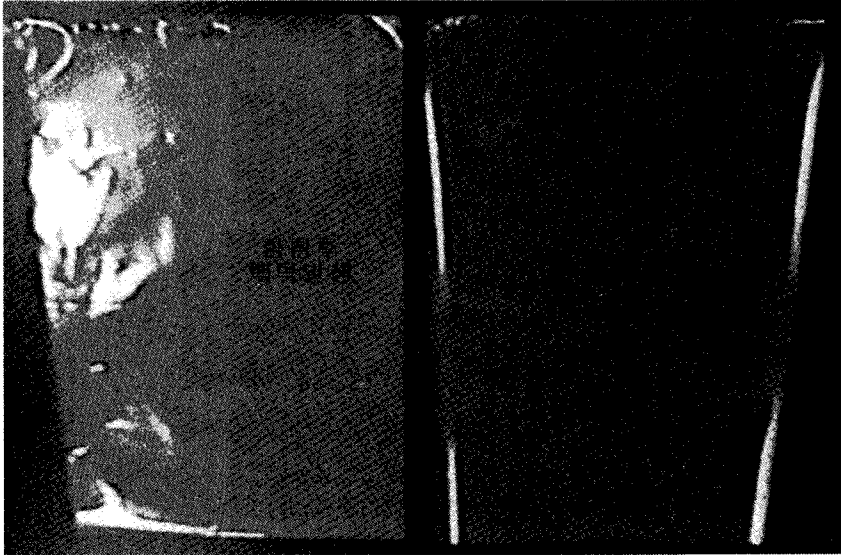
경유, 등유, 식용유, 농약에 PET, PVC 필름은 반응이 없었고 휘발유에는 PET가 외관상 변

[사진 2] OPS를 휘발유에 함침한 결과



[사진 4] OPS를 등유에 함침한 결과



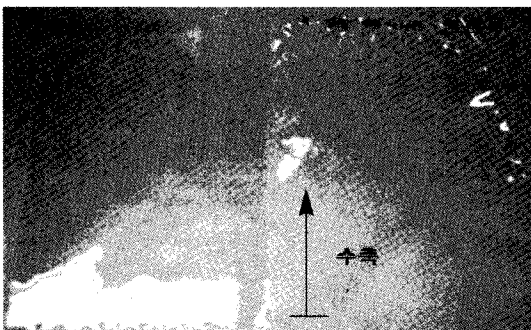


[사진 5] OPS를 식용유에 7일간 함침한 결과

함이 없는데 반해 PVC는 노란색으로 변화였으며 TD(수축방향)로 수축이 발생하였다([사진 6]참조). 이는 원래 휘발유의 색이 노란색인데 이것이 PVC 분자 구조 사이로 들어가 swelling 현상을 일으킨 것임을 쉽게 알 수 있다.

따라서 swelling이 되면서 공간이 생겨 분자들의 응력이 풀어지고 수축이 일어나게 된 것이다. PVC HS의 수축이 큰 것은 고수축 type의

[사진 6] PVC를 휘발유에 7일간 함침한 결과



필름이었기 때문에 필름상에서 내부 응력이 더 크므로 공간이 생길 경우 수축도 크게 발생한 것이다.

냉동보관의 경우에 대해서는 모든 필름이 외관상 변화를 보이지 않았다([표 4], [표 5]참조).

[표 4] 장기간 함침 후 필름의 생산변화

필름의 종류	휘발유	경유	등유	식용유	농약	냉동보관
PET SP10H	○	○	○	○	○	○
PET SP10L	○	○	○	○	○	○
OPS	용해	용해	용해	Hazy	Hazy	○
PVC HS	노란색	○	○	○	○	○
PVC GS	노란색	○	○	○	○	○

○: 변화없음

[표 5] 장기간 함침 후 필름의 길이변화

필름의 종류	휘발유	경유	등유	식용유	농약	냉동보관
PET SP10H	○	○	○	○	○	○
PET SP10L	○	○	○	○	○	○
OPS	용해	용해	용해	○	○	○
PVC HS	TD43%수축	○	○	○	○	○
PVC GS	TD40%수축	○	○	○	○	○

○: 변화없음

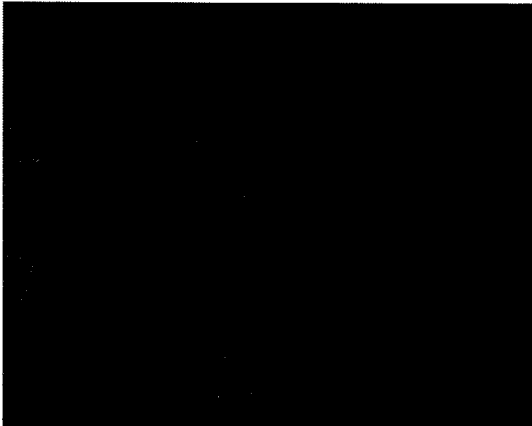
결론적으로 유류에 대하여 OPS는 매우 약하여 단기간의 반응에도 필름이 용해되거나 결정화가 일어나 광택이 떨어지고 백탁이 발생하였으며, PVC는 단기간에는 변화가 없었으나 장기간 반응시에는 휘발유에 변화를 보여 색상이 변하고 수축현상도 발생하였다.

PET는 모든 물질에 대하여 장기간 반응시에도 외관상 변화를 보이지 않아 내유성이 가장 강한 것으로 판명되었다.

2-4-2. 필름의 표면 관찰

외관상 변화가 있었던 PVC의 경우에 대하여 더 자세히 관찰하기 위하여 현미경을 사용하였다. PVC는 휘발유를 제외한 다른 반응물질에 대하여는 320배의 확대 관찰에도 뚜렷한 변화가 보이지 않았으나 외관상으로도 변화를 알 수 있었던 휘발유와의 반응의 경우, 필름 표면이 거칠어졌는데 휘발유가 solvent로 작용하여 필름의 표면에서도 반응했음을 알 수 있었다([사진 7], [사진 8]참조).

[사진 7] PVC함침전 확대사진(×320)



2-4-3. 필름의 물성변화

필름을 함침후 인장시험하여 F-5 값을 조사한 결과, OPS는 휘발유, 경유, 등유에서는 필름이 용해되어 시험을 시행할 수 없었고, 식용유에는 함침하기 전의 F-5에 비해 40%, 농약에는 30%의 저하를 보여 내유성, 내화학성이 약함을 확인할 수 있었다.

PVC와 PET는 등유, 경유, 농약, 식용유에 대하여 F-5 값이 약 10% 정도 저하되었으나 너무 작은 차이이므로 물성이 저하되었다고 판단할 수는 없고 단지 물성이 함침 전과는 분명히 달라져 대상물질과 반응이 있었다고 생각할 수는 있다.

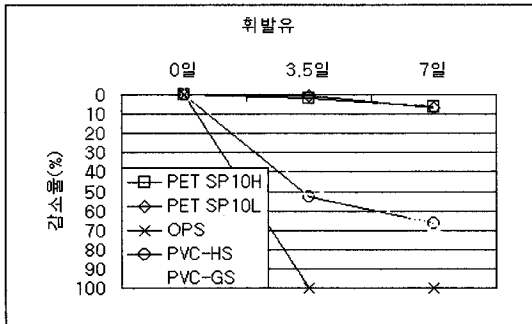
휘발유에 함침한 경우에는 외관 변화에서처럼 물성에서도 변화가 있었는데 PET필름은 F-5의 변화가 거의 없는데 반해 PVC필름은 시간이 지남에 따라 50%~70%의 저하가 있었다([표 6] 참조). 이 경우에는 분명히 물성의 저하가 있다고 판단할 수 있으므로 PVC가 휘발유에 반응하였음을 알 수 있다.

[사진 8] PVC함침후 확대사진(×320)

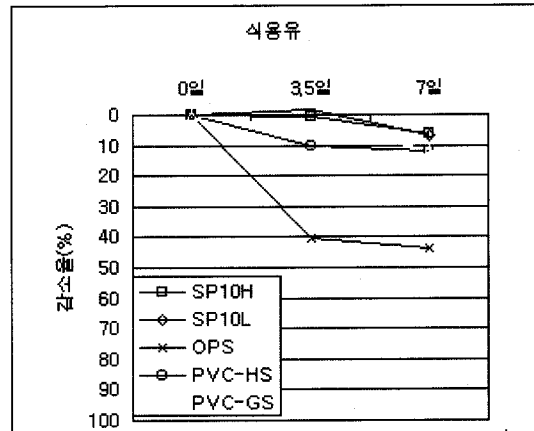




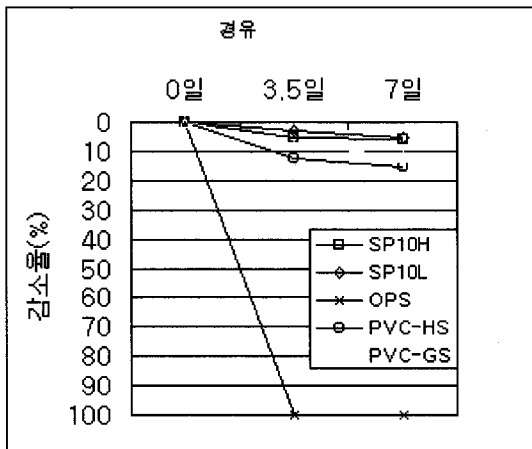
[표 6] 휘발유에 함침한 시간에 따른 F-5값의 저하



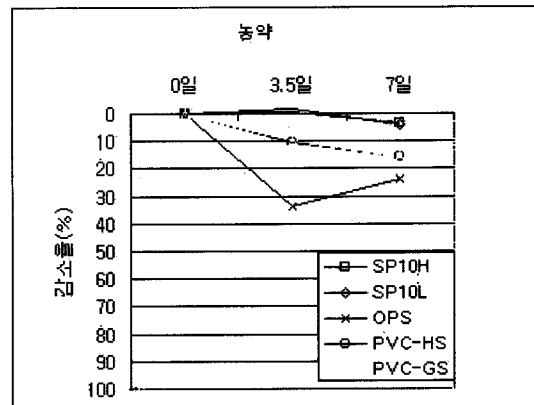
[표 9] 식용유에 함침한 결과



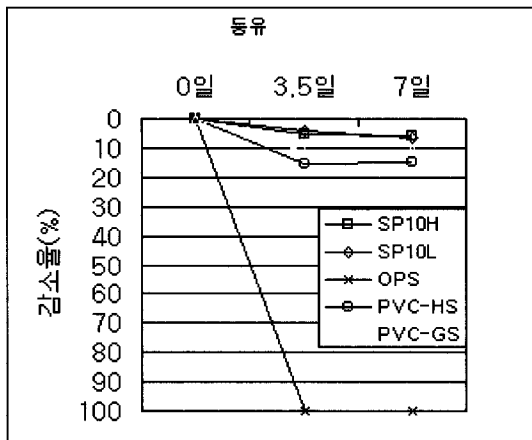
[표 7] 정유에 함침한 결과



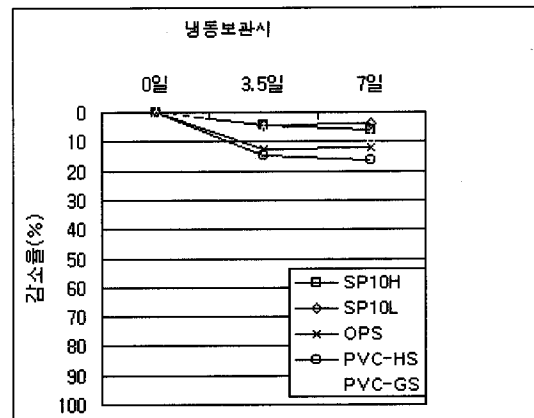
[표 10] 농약에 함침한 결과



[표 8] 등유에 함침한 결과



[표 11] 냉동보관한 결과



필름을 냉동보관하는 경우에는 OPS, PVC, PET 모두 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. [표 7], [표 8], [표 9], [표 10], [표 11]에 인장시험결과를 나타냈다.

3. 결 론

OPS, PVC, PET 수축필름을 휘발유, 경유, 등유, 식용유, 농약에 함침한 결과, OPS는 휘발유에는 3초만에 용해되었고 경유, 등유, 식용유, 농약에는 결정화가 일어나 광택이 떨어지고 백탁이 발생하여 내유성, 내화학성이 가장 약한 것으로 드러났다.

PVC 필름은 7일간의 함침에도 경유, 등유, 식용유, 농약에는 큰 변화를 보이지 않았으나 휘발유에는 약하여 필름의 색이 변하고 수축현상이 일어나며 물성도 저하되는 결과를 보였다.

OPS, PVC필름이 반응하는 과정은 필름이 solvent에 용해되는 과정으로 볼 수 있는데, solvent가 표면과 반응하여 표면을 용해시키고 동시에 필름의 내부로 들어가 swelling현상을 일으키며 부풀어진 공간 사이로 수축현상이 동반되는 것으로 해석되어진다.

반면 PET 필름은 휘발유, 경유, 등유, 식용유, 농약 모두에 대하여 변화를 보이지 않아 내유성, 내화학성이 가장 강한 것으로 판명되었다.

OPS, PVC, PET 필름을 냉동보관하는 경우에는 필름의 외관, 물성 모두 뚜렷한 변화를 보이지 않아 3종의 필름이 적어도 7일간 보관할

때는 우수한 것으로 생각되었다.

이번 연구에서는 OPS, PVC, PET 필름을 최대 7일간 함침하는 실험을 하였으나 실제로 생활에서 사용시에는 그보다 보관기간이 긴 것이 일반적이다.

보관기간이 길어지면 PVC 필름이 반응이 없었던 경유나 등유에도 용해될 수 있고 또는 PET 필름도 반응현상을 보일 가능성이 있다.

그리고 냉동보관의 경우에도 물성의 저하가 발생될 수 있다.

따라서 SKC(주) 중앙연구소에서는 실험기간을 늘려 1개월, 3개월, 6개월, 1년의 단위로 실험하는 것을 계획중이다. ☐

독 자 결 령 신 설

월간 포장계는 독자여러분들의 의견을 수용하기 위해 다양한 의견의 독자결령을 신설합니다.

어떠한 의견이라도 좋습니다.

포장인의 독설을 펼칠 지면을 할애하니 많은 참여 기다립니다.

필자는 밝히지 않겠습니다.

월간 포장계 편집실
TEL : (02)835-9041