



레토르트용 EVOH 개발

Development of Functional EVOH for Retortable Applications

大西 英史 / 일본합성화학공업(주) 가공기술개발센터

1. 서론

에틸렌비닐 알코올 수지(이하 EVOH)는 에틸렌과 비닐 알코올의 랜덤 공중합 수지이며 산소를 비롯한 각종 기체에 대한 높은 차단성을 가진다는 점에서 내용물의 부패방지 등을 목적으로 하는 식품 포장용기의 차단재로서 널리 이용되고 있다.

또 투명성이 좋다는 점에서 내용물을 확인 할 수 있는 투명 필름포장으로의 사용이 증가하고 있으며 더욱이 용융성형이 가능하다는 점에서

필름뿐만이 아니라 병이나 컵, 트레이 등의 차단성 부여가 가능하고 알루미늄이나 PVPC 등의 코팅계 차단재 보다도 최종형태에서의 자유도가 높다고 하는 할 수 있다.

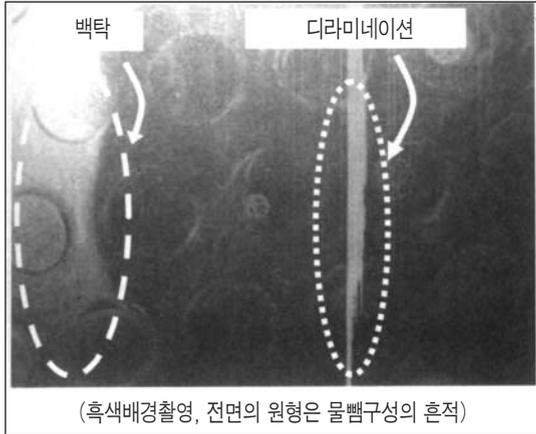
[표 1]에 당사가 개발한 EVOH, 소아놀®의 특성을 나타낸다.

포장에 다용도로 사용되고 있는 EVOH이지만, 필름용도의 다층구성에서 레토르트 멸균(습식멸균)을 하면 차단성이 일시적으로 저하하고, 필름이 백탁되거나 디라미네이션을 일으키거나 하기 때문에([사진 1] 참조), 레토르트 멸균이

[표 1] 소아놀의 표준그레이드 일람표

에틸렌조성(mol %)	29		32		38		44	
MFR@210℃(g/10min)	8	3	12	3	8	3	12	3
강점(℃)	188		183		173		164	
결정화 온도(℃)	163		160		152		144	
OTR(ml.20μm/m ² .24hr.MPa)	4		5		7		15	

[사진 1] 레토르트 후 EVOH 다층필름 외관

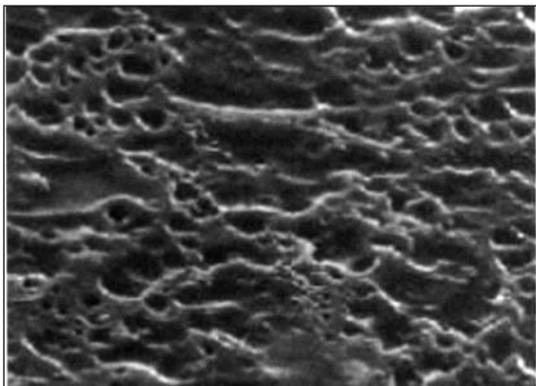


필요한 투명필름 용도에서는 다른 차단재 즉 증착필름이나 알루미늄 호일, PVDC의 사용비율이 높았다.

그러나 알루미늄 호일이나 PVDC 등은 환경적인 부하가 걱정되는 재료이며 특히 심교가공이 필요한 용기에는 증착필름이나 알루미늄호일은 적용할 수 없으므로 응용범위가 좁다.

그래서 2차가공에 실적도 있으면서 환경부하가 적은 EVOH에 내레토르트성이 요구되는 것

[사진 2] 레토르트 후 단층 EVOH 표면



은 자연적인 흐름이라고 할 수 있다.

본고에서는 레토르트 처리시의 EVOH의 거동에 대해 분석을 하고 그 결과에 의거해 개발한 레토르트용 EVOH의 성능에 관하여 소개한다.

1. 일반 EVOH의 레토르트 거동

레토르트시의 EVOH의 백탁현상 및 디라미네이션 현상은 왜 일어나는가에 관해서 우선 형태관찰 분석을 하였다.

[사진 2]는 저에틸렌조성(29mol%)의 EVOH 단층필름을 90도, 30분간 보일처리를 한 후의 표면상태를 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

보일 후 필름표면은 다수의 요철이 생겨서 열수에 의해 EVOH가 용해된 듯한 모습이 관찰되었으며 이는 필름단부의 EVOH가 돌출된 부분에서는 열수처리에 의해 EVOH가 용해될 가능성을 나타내고 있다. 즉 이 용해 현상이 디라미네이션의 원인으로 추측된다.

한편 [사진 3]은 EVOH층을 중간층으로 한 다층필름(PP/Tie/EVOH/Tie/PP)에 120도, 30분간 레토르트 처리한 후 그 필름 단면을 전자현미경으로 관찰한 것이다.

여기서 관찰되는 현상은 단층필름과는 달리, 직접 열수에 접촉되지 않은 곳에서의 변화를 의미한다.

고 에틸렌조성의 EVOH는 층간에 미세한 구멍이 많이 발생하고 있는 것이 확인되었으며 이에 의해 필름의 백탁은 EVOH 층간에 발생하는 다수의 구멍에서 빛이 난반사하는 것에 의해 일어나는 현상이라는 것으로 판명되었다.



또 친수성이 있는 저 에틸렌조성의 EVOH에서는 구멍발생이 없어서 이들 구멍의 발생에는 물과의 관계가 깊다는 것이 쉽게 예상된다.

그래서 각종 습식 멸균처리에 있어서의 흡수 거동과 백탁도를 조사하는 것에 의해 백탁이 어떤 조건에서 일어날 수 있는가에 대해 알아보기로 하였다.

EVOH를 포함한 서로 구성이 다른 다층필름에 열수 침지형 멸균(100도) 혹은 스팀방식의 멸균(100~120도)을 하여 필름의 중량변동으로부터 EVOH가 흡수한 물의 양을 측정하였으며 그때의 필름외관을 조사, 필름이 백탁하는 흡수율의 임계영역을 구했다.

결과를 (그림 1)에 나타낸다.

그림에서 백색으로 표시된 부분은 투명성을 유리한 필름속의 EVOH 흡수율(실험에서 얻어진 최대치)을 나타내며, 흑색쪽은 백탁되었을 때의 EVOH 흡수율(실험에서 얻어진 최소치)을 나타낸다. 따라서, 양 영역사이에는 임계영역이 존재한다고 생각할 수 있다.

역이 존재한다고 생각할 수 있다.

그림에서 실곡선은 투명, 백탁의 임계점을 연결한 것으로서 구성을 바꾼 실험에서도 이 임계점은 같은 곡선으로 그릴수가 있다.

이것은 다층필름이 보일이나 레토르트 등 습식멸균처리시 백탁되는 것은 구성에 관계없이 EVOH가 흡수된 점도에서 결정된다는 것을 의미한다.

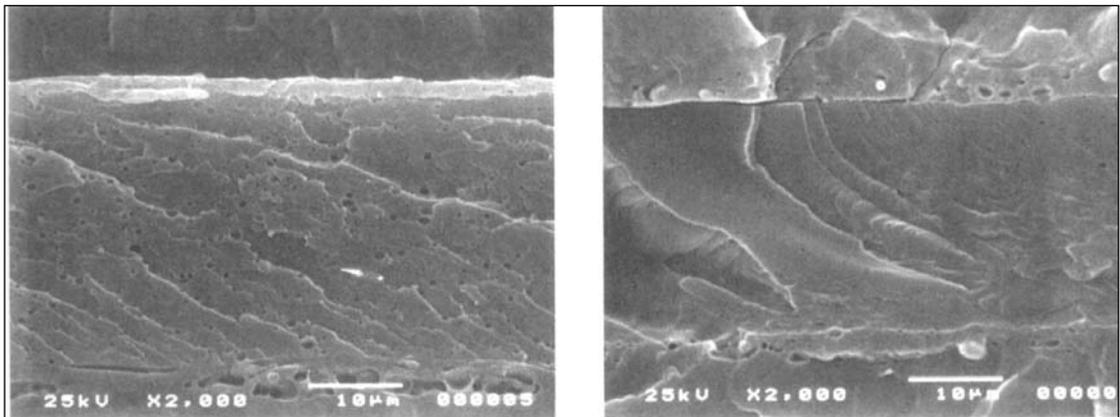
이 임계점은 LWAH(Limit Level of Water Absorption for Hazing : 백탁한계 흡수율)라 명명하였으며 어떤 조건에서든 LWAH의 레벨을 넘어 EVOH가 흡수하면 그 필름은 EVOH의 내부 헤이즈(내부파괴)에 의해 백탁이 된다.

여기서 습식멸균처리시 EVOH가 백탁되는 메카니즘에 관하여 고찰한다.

(그림 2)는 상정되는 EVOH의 상태이며 처리시 침입해 가는 물과의 관계를 나타낸다.

(그림 2)의 모델은 백탁되는 메카니즘을 나타낸다. 멸균중에 침입해 온 물은, 최초 EVOH의

[사진 3] 레토르트 후 EVOH 단층면



고에틸렌 EVOH (Et 44mol%) : 헤이즈 87%

저에틸렌 EVOH (Et 29mol%) : 헤이즈 24%

보수력(물끼리 응집하지 않도록 구속하는 힘)에 의해 층사이에 점재한다(a-b). 하지만 물의 침투가 진행됨에 따라 EVOH는 결정성을 잃어 보다 많은 침입을 허락하여(b-c) 곧 보수력의 한계(LWAH)를 넘게된다. 이 과정에서 물은 점차로 응집하고(c-d) 처리 종료와 동시에 층간의 물도 방출되지만 방출속도가 늦어서 국지적인 존재가 빠르게 진행되 버리면 그 후의 건조에 의해 빈공간으로서 응집수의 흔적이 존재해 버린다(e). 전술한 바와 같이 이 빈공간(구멍)이 빛을 난반사시키는 것에 의해 백탁을 일으키는 것으로 추측되고 있다.

한편 [그림 2]의 (下)모델은 투명성이 유지되는 메카니즘을 나타내고 있다. 평균시 침입한 물은 EVOH에 흡수되어 보수력에 의해 분산된다(a' -b'). 물 방출이 시작되기까지 보수력에 의해 응집하지 않으면 빈공간의 발생도 억제될 수 있다(d').

따라서 이들의 평균 시 다층필름이 백탁되지

않도록 하기 위해서는 ① 흡수되기 어려운 EVOH의 개발 ② 흡수되어도 보수할 수 있는 EVOH의 개발이 유효하다는 것을 알 수 있다.

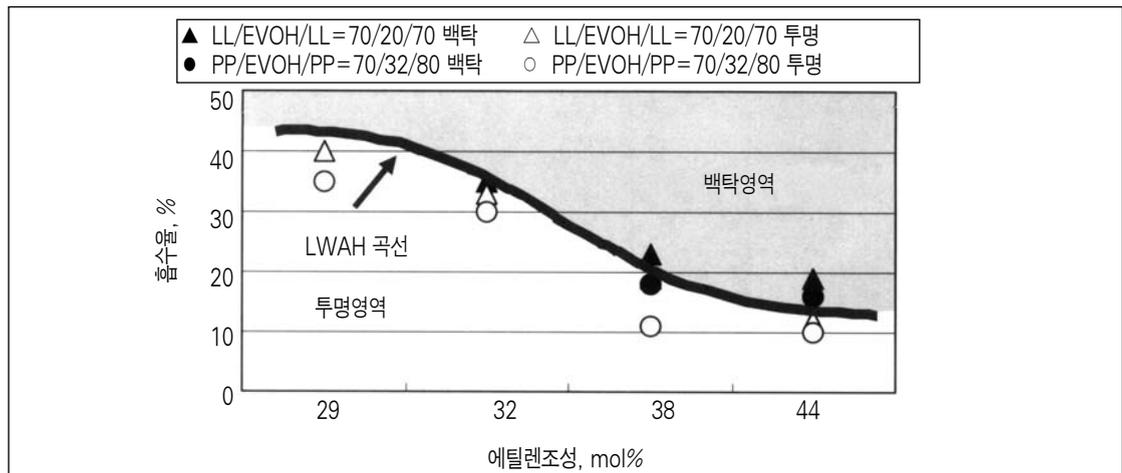
그래서 각종의 검토를 한 결과 결정성으로 억제하는 것으로서 레토르트후에도 종래의 EVOH 차단성을 유지할 수 있다는 것이 판명되었으며 이하 신규개발 된 레토르트용 EVOH의 성능을 소개한다.

2. 레토르트용 EVOH 성능

레토르트용 EVOH는 독자적인 결정성 제어에 의하여 개발한 EVOH이며, 여러 가지 조건 하에서의 습식멸균처리에 있어서도 필름의 백탁을 최소한으로 억제하여 디라미네이션을 일으키지 않도록 설계되고 있다.

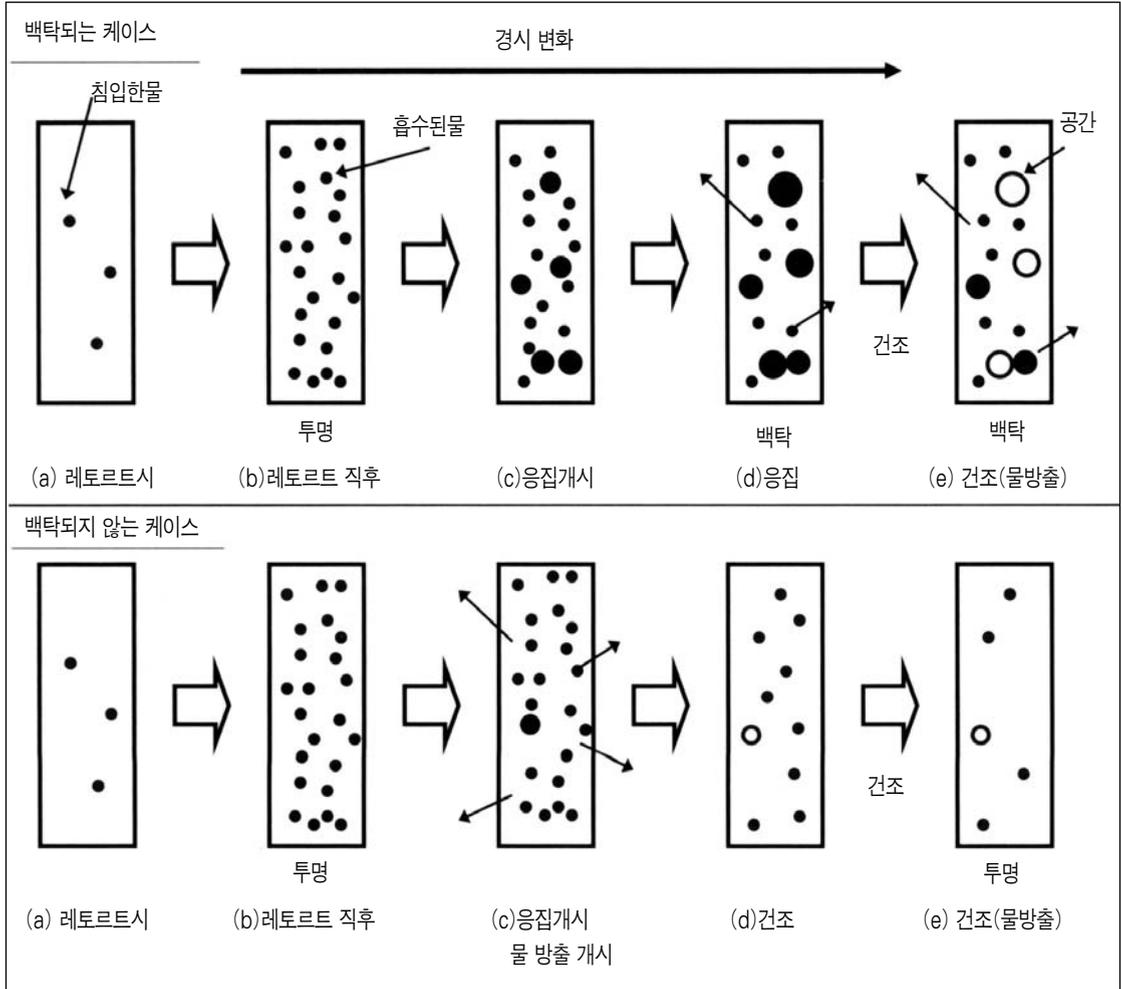
[그림 3]에 수중에서의 점탄성 거품을 나타낸다. 에틸렌조성 32mol%의 EVOH는 고온측에서 급속히 탄성을 잃어 결정성 저하에 기인하는

[그림 1] 에틸렌 조성별 EVOH층 흡수율과 백탁한계 관계





[그림 2] EVOH층 백탁(上), 투명성유지(下) 메카니즘



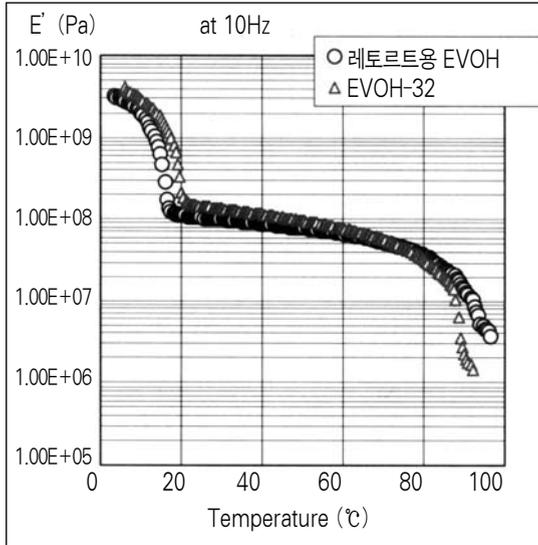
구조과괴를 일으키기 쉽다는 것이 시사된다. 그에 대해서 레토르트용 EVOH는 열 수중에서도 결정성의 저하가 억제되어 탄성저하 정도가 낮도록 설계되어 있으며 이에 의해서 종래에는 없는 레토르트 성능을 실현할 수 있다.

[사진 4]에 다층 필름을 120도, 30분간 레토르트 처리 전후의 외관을 나타낸다. 15cm 사방

파우치를 흰색 문자로 'CLEAR?'로 표기한 흑색시트에 놓고 그 문자의 투사성으로 백탁 억제 정도를 판단하였다.

EVOH-32 파우치는 레토르트 후 문자를 알아볼수 없을 정도로 백탁되었으며 신규로 개발된 레토르트용 EVOH는 레토르트 후에도 투사성이 좋은 외관을 유지하고 디라미네이션은 발

[그림 3] 수중 점탄성



생하지 않는 것이 확인되었다.

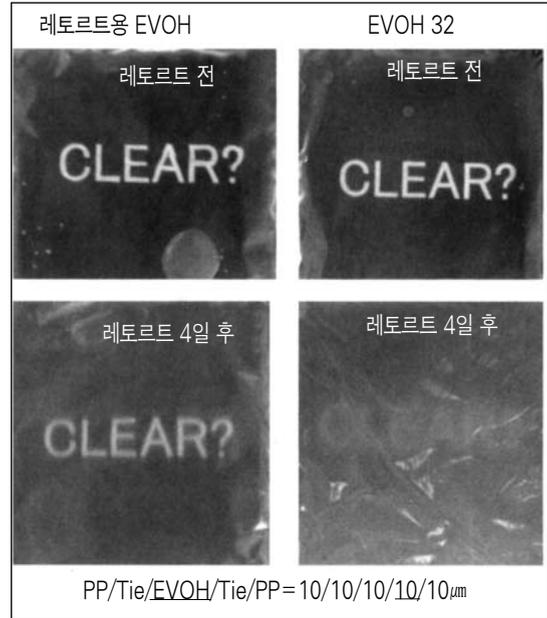
이로 인하여 신규로 개발된 레토르트용 EVOH는 다층필름으로서 사용할 경우 레토르트 후 백탁을 방지하고 디라미네이션도 일으키지 않기 때문에 외관을 중요시하는 연포장용도에 폭넓게 적용할 수 있다는 것을 확인하였다.

II. 결론

개발된 레토르트용 EVOH는 알루미늄이나 PVDC의 대체에 의해 환경부하를 절감할 수 있는 재료로서 평가를 받고 있으며 이미 시장에서는 EVOH을 사용한 용기가 식품포장에 이용되기 시작하였다.

본 EVOH는 레토르트시의 모든 것을 완전히 해결한 셈은 아니고, 예를 들면 레토르트 직후의 일시적 차단성 저하는 당연시되나 외관 열화

[사진 4] 레토르트 후 파우치 외관



를 극복했다는 것에 의해 용도전개의 테두리를 넓힌 셈이다.

남은 과제는 구성의 연구를 하거나, 차세대 EVOH의 개발을 하고 하는 것이며 금후에도 환경부하가 큰 재료의 대체재로서 EVOH은 진화되어 검토될 것으로 보인다. [K]

월간 포장계는 포장업계에 유익한
최신 기술 및 정보를 제공하고 있습니다.

정기구독 및 광고 문의는
(사)한국포장협회 편집실로 해주십시오.

편집실 : (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net