

Development of Transparent Gas Barrier Film Using Clay

점토를 이용한 투명가스배리어필름의 개발

老名武雄 / 국립연구개발법인 산업기술종합연구소 화학프로세스연구부 수석연구원

I. 서론

식품, 의약품, 전자디바이스용 필름에 높은 가스배리어성이 요구되고 있다. 일본의 산업기술종합연구소는 2004년에 점토를 주성분으로 하는 가스배리어막 '클레이스트(Claist)'의 개발에 성공했다. 이 막은 성막성이 뛰어난 '스멕타이트(Smectite)'라고 하는 점토를 이용해 필요량의 유기 바인더를 첨가해 솔루션 캐스팅에 의해 제조된다.

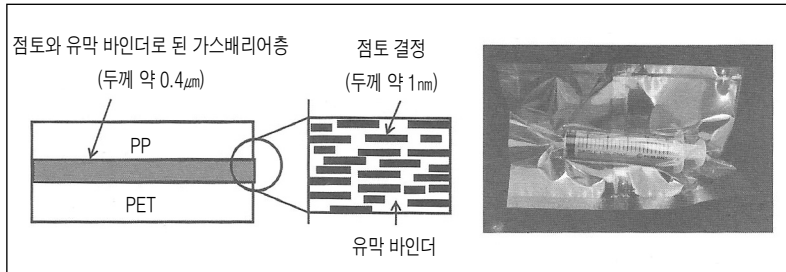
클레이스트는 롤 모양의 막으로 제조하는 것이 가능하고, 내열성, 가스배리어성이 특징이다. 더욱이 유색의 불순물을 포함하지 않는 합성 스멕타이트를 이용해 투명한 막을 제작하는 것도 가능하다. 이 클레이스트의 기술을 이용해 가스배리어성 투명유연필름을 개발했다.

II. 가스배리어막의 개발

식품포장용 필름에는 식품의 열화를 막기 위해 산소나 수증기를 통과하기 어려운 가스배리어성이 요구되고 있다. 이 용도에서는 실리카나 알루미늄 등의 무기층을 증착한 필름이 일반적으로 이용되고 있다. 이들 필름은 식품포장재에 충분히 사용할 수 있는 산소가스배리어성과 수증기배리어성을 가지는데, 구부리거나 찌글찌글해지면 증착층이 손상돼 산소가스배리어성이 열화하는 등의 문제가 있었다.

Nielsen에서 제안한 수지와 점토 등의 판형 결정과의 복합체는 종횡비(aspect ratio)가 높은 점토를 이용해 판형 결정의 점토 주성분으로 막을 만들면 배리어성이 높은 것을 만들 수 있다는 것을 예상했다. 전체 중량에서 점토를 11 중량%로 한 경우, 가스배리어성은 원래 수지의 10배가 되고, 점토를 56%로 늘리면 그 값은 100배가 된다. 더욱이 점토를 94%로 하면, 그 값은 1,000배가 된다. 이처럼 계산 상 점토 함유량을 올

[그림 1] 가스배리어필름의 단면구조(좌)와 가스배리어층의 확대도(중앙), 포장재의 시작품(우)



리면 올릴수록 가스배리어성은 향상하겠지만, 한편으로 가스배리어층 유연성의 열화, 래미네이트강도의

저하 등의 문제가 발생한다. 따라서 점토 대과잉의 비율이 항상 최적인 것은 아니며, 전체 특성값의 균형을 고려해 최적의 점토 첨가량을 결정해야만 한다.

많은 점토와 수지를 조합해 시작품을 만들었다. 그 결과, 친수성이 있는 점토와 수용성이 있는 플라스틱을 일정 조합으로 배합해 수계 페이스트를 조제하고, PET필름 위에 얇게 도포한 뒤 건조해 가스배리어층을 형성하면 PET필름과 잘 밀착하는 것을 알 수 있었다. 가스배리어층이 두꺼우면 산소가스배리어성은 높아지지만, 필름을 2번 접으면 가스배리어층이 손상돼 산소가스배리어성이 저하해버린다. 한편, 가스배리어층을 얇게 하면, 2번 구부려도 그다지 손상이 발생하지 않지만, 산소가스배리어성이 부족해진다. 이들 상반하는 특성에 관해 점토를 거듭한 바, 충분한 산소가스배리어성과 2번 접어도 손상하지 않는 최적의 가스배리어층의 두께 약 0.4 μ m를 찾아냈다([그림 1]).

더욱이 실용화에 필요한 고속 생산을 위해 인쇄기술에 의한 가스배리어층의 도포공정을 검토해 균일하게 인쇄할 수 있는 페이스트 개발이나 인쇄조건을 확립, 폭 50cm의 롤 제품의 제조에 성공했다. 이 필름은 건조조건에서의 산소가스배리어성이 약 0.1 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 으로, 식품포장재에 충분했다. 모든 광선투과율은 약 90%, 내절곡성이 뛰어나고, 가스배리어층 위에 선명한 인쇄를 할 수 있다. 더욱이 가스배리어층 위에 폴리프로필렌층을 추가해 파우치를 용이하게 제작할 수 있다.

III. 자기 수복성의 확인

일반 배리어필름은 주글주글하게 만들면 가스배리어층이 손상돼 산소가스배리어성이 열화하는 것이 일반적인데, 이번에 개발한 필름은 증착필름뿐만 아니라 시판 중인 가스배리어층 도포필름과 비교해도 산소가스배리어성의 열화 정도가 억제되는 것을 겔보굴곡시험(Gellbo Flexing Tester)을 통해 확인했다([표 1]).

[표 1] 겔보굴곡시험에서 산소투과도 변화

절곡회수 (회)	산소투과도($\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$)			비고
	개발품	투명증착품	유기무기코트품	
0	0.12	0.51	0.34	JIS K 7126
10	0.53	4.3	2.8	JIS K 7126
100	1.8	12	5.8	JIS K 7126

※ 배리어필름과 CPP 25 μm 와의 래미네이트폼에서의 측정값

※ 겔보굴곡시험은 23 $^{\circ}\text{C}$ ×65%RH 분위기에서 실시

※ 산소투과도는 GTR테크사 제조 '가스투과도 측정장치 GTR-30A 1-BD'. 23 $^{\circ}\text{C}$ ×0%RH 분위기에서 측정

도포한 가스배리어층이 유연한 것은 물론, 가스배리어층이 공기 중 수증기를 흡수해 팽창해 변형에 의해 생기는 핀홀을 방지하기 때문이다. 실제로 사포를 일정 부하로 1,500번 문질러 의도적으로 상처를 입힌 필름을 고습도 하에 두고, 상처가 소실하는 현상을 관찰했다([그림 2]). 이 상처는 필름을 다시 건조시켜도 상처가 손실된 상태 그대로였다. 또한 동일한 샘플을 40 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 90%의 환경에 일정시간 두면, 드라이 산소배리어성이 3배 이상의 값이 되고, 손상이 경감하고 있는 것을 확인했다.

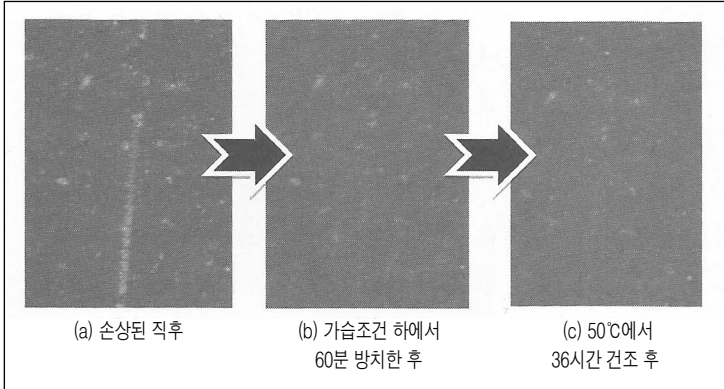
IV. 산소배리어에서 수소배리어, 수증기배리어로

클레이스트는 산소뿐만 아니라 분자가 작은 수소나 헬륨도 배리어할 수 있다. 이는 주성분인 점토 결정이 이들 기체도 차폐하기 때문으로, 이번에 개발한 배리어필름도 헬륨이나 수소에 대한 배리어성을 기대할 수 있다. 수소에 대한 가스투과도는 시판 중인 PET필름, 증착 PET필름과 비교했다. 가스 크로마토그래프(gas chromatograph)법을 이용해 드라이 수소 환경에서 측정했다. 시판 중인 12 μm 두께의 PET필름의 산소투과도가 150 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 인 것에 대해 수소투과도는 6,968 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 이라는 값이 나왔다. 이어서 증착PET의 산소 가스배리어 투과도는 약 0.5 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 정도의 것을 비교해 이용했다. 이 증착PET필름의 수소투과도는 24 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 이고, 약 50배 수소를 통과하기 쉽다는 것을 알 수 있었다. 점토 함유 코팅액을 이 PET필름에 도포한 후 수소투과도를 측정했는데, 8 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 의 값을 얻어 증착PET보다 뛰어난 배리어성이 확인되었다.

더욱이 앞서 언급한 증착PET에 점토 함유 코팅액을 도포했는데, 수소투과도는 0.6 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ day atm}$ 까지 저감했다. PET에서는 870배, 증착PET에서도 13배의 배리어성 향상이 확인되었다. 증착층과 클레이스트의 다적층은 배리어성 향상 효과가 현저하고, 같은 두께의 PET필름으로 1만 배가 넘는 배리어성 향상이라는 결과가 나왔다.

최근 전자디바이스를 중심으로 높은 수증기배리어를 요구하는 용도가 있다. 바로 색소 증

[그림 2] 손상된 가스배리어층의 자기 수복과정의 광학현미경 사진
(세로 0.5mm, 가로 0.25mm)



감 태양전지, 유기 태양전지나 유기 EL 디스플레이, 유기 EL 조명 등이다. 이러한 요구에 대응하기 위해 클레이스트 코팅 배리어필름에도 산소배리어성은 물론, 수증기배리어

성을 부여하는 것을 검토했다.

수증기배리어성을 부여하기 위해 양성자(proton)화 점토라는 특수한 점토를 사용했다. 기존 합성 스멕타이트 점토의 층간 이온은 나트륨으로, 이것이 친수성을 가져오고, 솔루션 캐스팅에 의한 제막을 가능하게 했다. 그런데 배리어막을 건조시킨 후에도 나트륨 이온을 손쉽게 재흡수하기 때문에 수증기에 매우 약한 배리어층이 되는 것이 문제였다. 그래서 당초 생각한 것이 나트륨 이온을 사전에 리튬 이온으로 교환해 이용하는 것이었다. 합성 스멕타이트 중에서도 스티븐사이트(stevensite)라고 하는 스멕타이트를 열수(熱水) 합성하고, 이 스멕타이트의 나트륨 이온을 컬럼법(column operation) 등으로 리튬 이온으로 교환한 것은 가열에 의해 내수화하는 것을 알 수 있었다. 그러나 리튬화 스멕타이트를 내수화하기 위해서는 예컨대 200°C 이상이라는 온도로 가열하는 것이 필요한데, PET필름은 이 가열 프로세스를 견디지 못한다는 문제가 있었다. 그래서 보다 양성자화 스멕타이트의 이용을 검토했다. 실제로 양성자화 스티븐사이트로 카복시메틸셀룰로오스암모늄을 바인더로 해 이것을 PET필름에 도포 건조했다. PET필름의 수증기투과도가 4.7cm³/m² day atm인 것에 대해 도포 후에는 0.5cm³/m² day atm으로 수증기배리어성이 발현하는 것이 확인되었다. 도포필름의 투명도는 나트륨화 스티븐사이트와 비슷하다는 것을 알 수 있었다. 이번 사례는 수계 페이스트의 도포 건조만으로 수증기배리어가 발현한다는 매우 독특한 경우이다.

V. 결론

클레이스트는 포장용도에서 현재 분리 배출할 수 없는 플라스틱 알루미늄포일 다층재료를 대체할 것으로 기대되고 있다. 또한 가열하면 내수성을 발현하는 점토를 이용하는 등 수증기배리어성의 향상에 노력하고 있다. 