

HI-BARRIER 多層包裝材

金 瑩 昊

〈韓國包裝技術研究所長·技術士〉

칠드비프포장은 W.R. 그레이스社가 최초로 개발했고 현재 일본에서의 쇠고기유통은 100% 칠드비프로 되어 있으나 돼지고기는 1% 정도이다.

오스트랄리아, 뉴질랜드에서 해외로 수출하는 쇠고기는 거의 100%가 칠드비프이며 칠드포장용 열수축필름은 약 3만 5천톤 가량 소요되고 있다. 그 밖에도 슬라이드햄·소세지도 열수축포장이나 진공포장을 하고 있다.

이들 육가공업체중 프리머햄社는 육가공품 가공외에 외부에서 필름을 들여오지 않고 자사내에 공압출기를 설치, 공압출을 이용한 압공성형한 후 충전, 썰하는 인플런트 방식을 채택, 운용하고 있다. 한국의 경우는 대부분이 포장재를 외부에서 공급받아 충전, 썰하는 바이플런트방식을 채택하고 있다.

프리머햄社는 이 포장재료에 日本의 住友바크라이트社의 스피라이트-7804C의 NYLON/EVOH/EVA를 사용하고 있다. 동사가 나일론 베이스를 사용하는 이유는 포장할 제품에 시이트나 기본판이 있을 때에는 진공포장시 나일론이 가장 적합하기 때문이다. 용기에 진공포장을 할 때는 나일론이 가장 이상적이지만 랩핑포장시에는 나일론을 사용하지 않는 것이 좋다.

日本 三菱수지의 다이아미론-M, M623은 나일론베이스이지만 주머니 상태로 만들어져

있어 그 속에 고기를 넣어 랩핑한 후 수축시켜서 열탕하는데 쓰인다.

프리머햄社 이외의 햄메이커들은 재료를 외부에서 들여와 과산화수소로 살균한 후 충전, 썰하는 방법을 주로 이용하고 있다. 이들 포장재의 제질구성은 각기 다르지만 나일론베이스가 많으며 설용으로는 아이오노머를 주로 사용한다.

햄 메이커 및 재료를 공급하는 메이커들은 GNP의 위생규격에 맞는 시설을 갖춘 공장이라야 생산 및 납품이 가능하다. 그러나 칠드비프는 아직까지 GNP의 규제를 받지 않는다.

일본에서는 고기포장에 공압출방법이 구상되고 있으며 파자류 포장 등에도 도입하고 있다. 〈표 7〉의 大日本輕化學社의 DSF-100, 101, 102는 팬케익포장에 사용된다.

요구르트포장에는 폴리스틸렌베이스가 압도적으로 많이 쓰인다. 〈표 8〉은 폴리스틸렌베이스구성의 보기들이다.

하이 바리어 재료로 PVDC와 EVOH를 사용한 일본 동양제관의 라미콘병이 있다. 동양제관은 PE/PVDC 또는 EVOH/PE로 구성된 라미콘병을 개발했고 미국의 콘티넨탈캔社와 영국의 메탈박스社, 스웨덴의 PLM社, 오스트리아의 콘티나社, 한국의 대양화학에 라미콘기술을 수출하고 있다. 이들은 도마도캐첩, 마요네즈용기로 사용되고 있다.

〈표 8〉 폴리스틸렌계 하이 바리어 다층공압출 필름 및 시이트

회 사	상 품 명	재 료 구 성
日本 STYRENE PAPER	JSP·MIRASO- GHH JSP·MIRASO- HD JSP·MIRASO- HL	GPPS/HIPS/ HIPS HIPS/HDPE HIPS/LDPE
日本電氣化 學工業	DENKA SHEET	GPPS/HIPS HIPS/HIPS HIPS/PP HIPS/차광재료 /HIPS HIPS/바리어재 료/LDPE
大日本 INK 화학	DIC SHEET	OPS/CPP OPS/LDPE OPS/PET

스웨덴의 PLM社와 미국의 스루플라이스社가 합작으로 만든 페테이너社는 PET캔을 개발해서 PET캔으로 유명해졌는데 현재 코카콜라를 포장하고 있다. 영국에서도 코르크에 일부 적용하고 있으나 본인 생각으로는 페테이너社의 PET캔에 문제가 있다고 본다.

왜냐 하면 PET캔 뚜껑 치수의 정도가 좋지 않다. 이는 PET에 75~85°C에서 살균된 주스류를 열간충전하면 PET의 최대 결점인 2축 연신되어 벙크부분이 주그러든다. 그래서 벙크부분이 수축되므로 캡이 잘 맞지 않아 주스류, 청주 등 열간충전하는 대상물로부터 PET는 외면당해 왔다.

이 벙크부분의 수축문제를 일본의 닛세이 ASB기가 해결했다. 이는 벙크부분에 결정화된 CPET를 사용하여 PET의 결함을 완전히 보완한 제품으로 주스류, 청주 등을 열간충전할 수 있다.

그러면 지금까지는 PET에 주스류 및 청주의 열간충전은 어떻게 해 왔는가. 지금까지는 75~85°C 고온을 60~65°C로 일차 냉각한 후 충전해 왔는데 CPET 벙크의 개발로 1차냉각

을 생략할 수 있어 청주 및 주스메이커는 코스트다운을 실현하게 되었다.

PET의 결정화인 CPET는 일본의 요시노공업社가 개발, 미국 몬산토社에 기술수출하고 있다. 미국의 몬산토社는 펄시콜라포장용 아크릴로니트릴 병 제조공장을 3개 건설했는데 아크릴로니트릴이 FDA에서 공해문제로 지적되어 이 공장들을 폐쇄하게 되었다. 공장폐쇄로 많은 결손을 낸 몬산토社는 일본의 요시노공업社의 CPET 기술을 수입, 주스판매를 하게 되었고 3개의 공장은 미국의 오엔즈일리노이社, 일본의 요시노공업社, 미국의 볼코퍼레이션社가 각각 하나씩 매입했다.

요시노공업社가 개발한 CPET는 내열성이 있는 반면 결정화로 파열강도가 떨어졌다. 파열강도를 보완한 곳이 미국의 시그노도 코퍼레이션社로 전자렌지용 오븐어블 트레이를 제조·시판하고 있다. 이 오븐어블 트레이는 냉동식품을 넣어 포장한 것을 전자렌지에서 조리하면 PET가 결정화되어 CPET로 되며 하얗게 변한다. 동사는 이 방식으로 오븐어블 트레이로 많은 매상을 올렸다.

일본에서는 아직 이 오븐어블 트레이가 없는데, 탄소를 사용하지 않은 IB가 들어 있는 CPET트레이를 사용하고 있다. IB판 수지 자체가 갖고 있는 고유의 정도로 PET 1층 공압출성형용기는 내열성이 높아지는 반면 성형성이 나빠지는데 이점은 IB가 서로 다른 2개를 공압출해서 보완하고 있다.

IB가 다른 두가지 수지를 공압출하는 기술은 상당히 어렵는데 특히 전자렌지용 트레이를 만들 때에는 비중, 메리트인덱스 뿐만 아니라 IB도 지정해주어야 한다. 이 같이 PET는 설명한 바와 같이 본래의 성질을 벗어나서 점점 달라지고 있다.

나일론, PVDC, EVOH를 바리어재로 사용하는 공압출기계제조 메이커로는 일본의 닛세이, 서독의 그롭코퍼플라스트, 미국의 신시내티미라론 등이 있다.

하이 바리어재로 병을 만드는 기계는 2가지 방식이 있다. 하나가 미국과 서독에서 만든 2

단식 공압출중공성형기로 스피드가 빠른 반면 2단이기 때문에 먼저 튜브를 만들어 파리손을 만들기 위해 1차 예열하고 파리손이 다 만들어진 후 2차 예열하므로 열소요가 많다. PET에는 폴리에틸렌프탈레이트가 들어 있어 열을 많이 받으면 아세트알데히드가 발생한다. 따라서 PET에는 가능한 한 열이 덜 걸리는 것이 좋다.

또 하나가 일본에서 만든 1단식 공사출중공성형기는 파리손을 만들 때 이 열이 식기전에 바로 다음 공정으로 연결되므로 PET에 들어 있는 아세트알데히드 발생율이 적다. 특히 다층화할 수록 PET 부분에 열이 걸리지 않는 것이 좋다. 그러나 PET를 공압출할 때에 아세트알데히드 발생방지조치가 아직까지는 없다.

PET병에 또 하나는 산소 바리어성의 완성이다. 일본의 기린맥주에 유리병 대신 산소 하이 바리어성의 PET병의 사용의향을 물었더니 거절했다.

이는 기린맥주의 세어가 전체 맥주시장의 약 60%인데 PET병이 유리병에 비해 충전속도가 느리기 때문에 양산시에 생산성이 낮기 때문에 풀이된다. PET병을 쓰지 않는 대신 기린맥주는 유리병 소비를 줄이기 위해 충전속도가 가장 빠른 금속캔의 일종인 알루미늄캔을 많이 쓸 예정이다.

10% 정도로 가장 낮은 세어의 아사히맥주는 팩키지를 바꿔서 세어를 확장하려고 PET병도 채용하고 있는데 지난 7월부터 PET/PVDC/PET의 3층 구조로 된 산소 PET병을 시판하고 있다. PET병은 하이 바리어를 부여한 병으로 발전해 가고 있다. 머지않아 기린맥주도 PET병을 도입할 것으로 생각한다.

이들 다층필름 및 시이트를 만들기, 공압출 또는 공사출을 하는 경우 어떤 플라스틱을 합성했을 때 접착성이 좋고 나쁜가를 살펴 본다.

접착성이 가장 좋은 수지조합들은 다음과 같다.

아이오노머/나일론, 아이오노머/LDPE, LDPE/HDPE, LDPE/LLDPE, EVA/LDPE, EVA/HDPE등 이들 수지조합은 접착성수지를 사

용하지 않고도 접착이 잘 된다. EVA/PVDC/PVA의 경우도 접착성이 좋으나 PVDC/PVC의 경우는 접착성이 나빠서 접착성을 좋게 하기 위해 EVA에 보완능력이 있으므로 EVA를 접착성수지로 사용한다.

아이오노머/PP는 접착성이 약간 나쁘다. 이외에 EVA/PP, LDPE/PP, PS/HIPS가 있는데 이들 수지를 조합하는 데는 다소 기술이 요구되는 분야이다.

이번에는 접착성이 상당히 나쁜 수지조합을 살펴보면 다음과 같다.

EVA/나일론/EVA, LDPE/PET/LLDPE, PP/EVOH/PP, 아이오노머/PET/아이오노머, 아이오노머/PVDC/아이오노머 등에는 가능한 한 접착성을 위해 이 사이에 접착층을 넣어야 한다.

이들을 조합하기 위해서 접착층을 만드는데 무엇을 넣으면 좋은가, 압출라인이 늘어나는데 기존의 설비까지고 어떻게 하는 것이 좋은가 하는 문제가 제기된다.

여기까지는 그래도 접착성이 나쁜 정도이지만 거의 접착성이 없는 종류는 다음과 같다.

LDPE/나일론, PP/나일론, PP/PS 등은 반드시 접착층이 필요한 수지의 조합들이다. 이 경우 LDPE/아이오노머/나일론으로 구성하여 보완하면 되는데 아이오노머는 수지 자체를 접착성수지로 간주해도 좋다.

단 문제는 PVDC와 EVOH인데 이들은 하이 바리어성 재료임은 인정하지만 어떤 플라스틱의 조합과도 접착성은 좋지 않다. 예를 들어 PP/PVDC/PP나 PP/EVOH/PP의 재료 구성은 접착성이 좋지 않아서 미국에서 반드시 이들 사이에 접착층을 넣고 있으나 일본 동양제관의 라미콘병은 접착층이 없다.

접착층을 넣는 것이 좋는데 동양제관의 접착층에 대해 지적하면 자체기술로 접착층문제를 해결하고 있다고 한다. PVDC의 경우는 그래도 괜찮지만 EVOH의 경우는 반드시 접착층을 넣어 5층이 되어야 한다.

하이 바리어성을 지닌 각종 용기, 콘테이너, 플렉시블 포장재를 <표 9>에 나타냈다. A)는

〈표 9〉 하이 바리어 다층공압출/연신증공성형 콘 테이너들

A) 日本 東洋製缶社 “라미콘”병

재료 구성	특 성	용 도
내층, 중간층, 외층 HDPE/EVOH/ HDPE LDPE/EVOH/ LDPE HDPE/EVOH/ LDPE PP/PP/NYLON HDPE/HDPE/ NYLON LDPE/LDPE/ NYLON PP/LDPE/ NYLON PP/PP/NYLON HDPE/HDPE/ NYLON NYLON/HDPE/ HDPE EVOH/LDPE/ LDPE	산소바리어, 보향성 인쇄적성, 내열탕성, 표면광택성 산소바리어, 불투명성 내화학약품성	주스, 식용유, 소오스, 장유, 마요네즈, 홍차, 커피, 케찹, 베이비후드 핸드로션, 스킨오일 가솔린, 비료 화학약품, 첨가제
기술제휴회사 명단 : 미국 콘티넨탈플라스틱콘 테이너社, 미국 오엔즈일리노이社, 미국 불코퍼레이션, 영국 메탈박스社, 스웨덴 PLM社, 오스트라리아 콘테이너 팻트社		
B) 콘티넨탈플라스틱 “라미콘”병 PP/접착층/EVOH/접착층/재생재/PP 수요처 : 크래프트社 용도 : 마요네즈, 사라다 드레싱		
C) 불코퍼레이션 “제록스”병 PP/접착층/EVOH/접착층/재생재/PP 용도 : 케찹, 마요네즈, 바베큐소오스		
D) 아메리칸캔社 “감마”병 PP/접착층/EVOH/접착층/PP 수요처 : H.J. 헤인즈社, 웰치푸드社 용도 : 케찹, 프레이서, 젤리		
E) 노스트웨스턴 보틀社 PP/EVOH/PP 용도 : 케찹, 소오스, 사라다드레싱, 샌드위치 스프레드, 젤리, 잼, 마아말레이드		

F) 제너럴일렉트릭社 “폴리카보네이트”병

LEXAN/접착층/EVOH/접착층/PP

용도 : 스파게티 소오스, 주스, 베이비 푸드, 스프, 소프트 드링크

G) 아메리칸캔社 “그라미네이트”튜브

PP/접착층/EVOH/접착층/PP

용도 : 향신료

H) 오엔즈일리노이社 “바렉스”병

아크릴로니트릴/아크릴로니트릴

수요처 : 체브론케미칼社, 용도 : 살충제농축액

일본 東洋製缶社의 라미콘병에 대한 구성 재료, 용도 등이다. B)는 접착층이 없는 東洋製缶社의 라미콘병 제조기술을 수입, 접착층이 있는 라미콘병을 개발해서 유리병포장이었던 케찹, 마요네즈 등이 작년부터 이 라미콘병으로 대체, 생산되고 있다. 미국의 인코퍼레이션은 마요네즈 팩키지를 이 라미콘병으로 변경한 후 각광을 받게 되었으며, 불코퍼레이션도 위와 같은 구성으로 된 제록스병을 선보였다.

보통 드레싱의 셀프 라이프는 6개월이지만 콘티넨탈 플라스틱社의 라미콘병이나 불코퍼레이션의 제록스병은 1년의 셀프 라이프를 갖고 있다. 이 밖에 미국이나 유럽에서 사용되고 있는 하이 바리어재들은 다음과 같다(표 10 참조).

아메리칸캔社는 감마병과 같은 재료구성의 그라미네이트 튜브를 생산하고 있고 제너럴일렉트릭社도 폴리카보네이트병, 오엔즈일리노이社는 바렉스병을 내놓고 있다. 제너럴일렉트릭社는 전기제품 메이커인 동시에 엔지니어링 플라스틱제품 메이커이다. 동사는 전자렌지의 판매를 높이기 위해 전자렌지에 팩키지 한채 그대로 넣어 조리할 수 있는 식품용기를 착안, 폴리카보네이트를 사용한 새로운 전자렌지용 트레이를 개발했다. 폴리카보네이트의 내열온도는 230°C로 〈표 9〉의 F)에서와 같이 LEXAN을 사용한 폴리카보네이트병을 만들고 있다. 이 재료구성은 연신증공성형되지 않아 공압출해서 파리손을 만들어 브로몰드하는

〈표 10〉 하이 바리어 다층공사출 연신중공성형 콘테이너

<p>A) 日本 日精ASB기계 “하이 바리어 핏트병” 재료구성 : PET/EVOH/PET, PET/폴리카보네이트/PET PET/나일론/PET, PET/유리섬유혼입 PET/PET PET/안료혼입 PET/PET, PET/EVOH/재생재 PET와 바리어수지 구성비율 보통 9 : 1, 최대 24 : 1</p>
<p>B) 아메리칸캔社 “옴니캔” 폴리올레핀/접착층(건조제첨가)/EVOH / 접착층(건조제첨가)/폴리올레핀 수요처 : 제프리 A. 호벨社, 캠벨스프社, 델몬트그룹 용도 : 레포트식품(스파게티, 누들, 비프 스투, 치킨 스투, 그라탕)</p>
<p>C) 아모코케미칼社 “핏트자” 용량 : 6, 11, 16, 22온스 용도 : 크레이머, 드라이 로스트 피너츠, 인스턴트 커피, 홍차, 분말드링크, 땅콩버터, 드레싱 수요처 : 보덴社</p>
<p>D) 吉野工業所 “CPET병” 결정화 PET NECK FINISH/PET 바디 수요처 : 기린바레웨리 용도 : 핫 필링음료, 몬산토社에 기술수출중</p>
<p>E) 몬산토 “CPET병” 결정화 PET NECK FINISH/PET 바디 수요처 : 오켄스페리그램브리즈社, 듀피모토社 용도 : 열간충전 액체식품</p>

데 이 일반성형은 연신되지 않아 사용재료량이 많아져 코스트가 높아 내열강도가 높은 것은 좋지만 현실성이 적은 것이 문제점으로 지적되고 있다.

아메리칸캔社는 주력제품이 금속캔이었는데 지금은 플라스틱으로 만든 “옴니캔”이란 공압출다층 하이 바리어캔으로 전환해서 대량생산에 들어갔다. 옴니캔은 미국 시민들의 12온스 음료에는 반드시 금속캔이라는 통념을 플라스틱캔으로 바꿔주었다. 〈표 10〉은 하이 바리어 다층 공사출 연신중공성형 콘테이너 제품들이

〈표 11〉 하이 바리어 다층공압출 가열성형 콘테이너

<p>A) 오토벨스社 “食肉진공포장” 나일론/EVOH/나일론/LLDPE 상품명 : “리로텐-X” 포장기계 : KRAMER & GREBE (MULTI-AVC)</p>
<p>B) 헤로클레스 “가열성형용기” PP/접착층/EVOH/접착층/PP PP/접착층/PVDC/접착층/PP 용도 : 핫 필링, 음료, 무균포장</p>
<p>C) 콘티넨탈캔社 “코노파스트”시스템 열박리성 PP/LLDPE/PVDC/PS 용도 : 요구르트, 푸딩, 젤리</p>
<p>D) 시그노데코퍼레이션 “CPET 듀알 오픈어블 트레이” CPET/PET 수요처 : 캠벨스프 용도 : 마이크로웨이브, 컨벤셔널 오픈용 냉동식품</p>
<p>E) 제너럴일렉트릭듀알社 “PC 듀알 오픈어블 트레이” PEI(폴리에틸 아미드)/접착층/LEXAN(접착층/PEI) 용도 : 마이크로웨이브, 컨벤셔널 오픈용 냉동식품</p>
<p>F) 맨카토코퍼레이션 “CPET 듀알 오픈어블 트레이” CPET/PET 수요처 : 골덴펜트리 용도 : 마이크로웨이브, 컨벤셔널 오픈용 냉동식품</p>
<p>G) 알칸팩키지드포일 “마이크로 매치(마이크로 웨이브어블 트레이)” 알루미늄포일/플라스틱 용도 : 마이크로웨이브 오픈용 냉동식품</p>

다.

〈표 11〉은 하이 바리어 다층공압출 가열성형 콘테이너에 관한 것이다. C)의 콘티넨탈캔社의 “코노파스트”시스템은 폭발적인 인기를 모으고 있는데 이는 요구르트 용기에 과산화수소 살균→가열성형→충전→Al시이트캡 과정을 거쳐야 되는데 이 시스템은 과산화수소 살

균과정이 필요없고, 과산화수소의 잔류가 없어 위생측면에서도 매우 바람직하다. PD/LD-PE/PVDC/PS의 4층구조를 함께 공압출한 후 가열성형 충전 셀하면 되므로 코스트 다운을 유도할 수 있다. 일부에서는 이 구성에서 PVDC 대신에 AI을 써서 공압출하는 방법을 채용하려는 움직임도 보이고 있다.

E)의 제넨럴일렉트릭社의 듀알 오븐어블 트레이는 앞에서와 같이 역시 폴리카보네이트를 사용했기 때문에 내열온도가 높고 외관이 미려하지만 CPET에 비해 40~50% 정도의 높은 코스트로 현재 사용량은 그다지 많지 않다. 이 코스트 문제를 해결하기 위해 제넨럴일렉트릭社는 전자렌지에 캐시롤 없이 단지이 트레이만을 사용해서 코스트를 낮추는 방법을 강구하고 있다.

캐시롤은 비도전체인 유리나 세라믹으로 되어 있는 전자렌지 용기를 말하는데 포장된 냉동식품을 이 위에 올려 놓고 조리하도록 되어 있다. 전자렌지는 도전체인 AI을 사용할 수 없어 AI호일은 사용에 부적합하며, AI호일 양면에 PET를 입힌 뚜껑을 만들어서 사용하기도 한다.

이 밖에도 전자렌지는 수분이 있는 식품에만 조리가능한 결점을 갖고 있다. 또한 전자렌지의 마이크로웨이브 전파는 열이 캐시롤용의 주변에 70%, 내부에 30% 정도씩 집중되므로 용기주변은 음식이 타고 속은 잘 익지 않아서 얇고 넓은 용기가 전자렌지용으로 적합하다. 따라서 전자렌지용의 새로운 용기개발도 시급하다.

이 표에서 PE와 PP를 히트 셀재료나 일탄포장용 재료가 아닌 박리용으로 사용하는 새로운 용도가 가능해졌다.

미국의 듀폰사가 발표한 하이 바리어 공압출 전망을 보면 PVDC 라텍스가 감소하는 반면 압출바리어치량이 1981년의 2천 6백톤에서 1991년에는 8천 9백톤으로 많은 성장을 예상하고 있다. 이는 코팅에서 공압출·공사출 시대로 전환되어 가고 있음을 의미한다. 또한 앞으로는 유리병과 금속캔의 수요는 줄어들고 이를 하이 바리어성의 플라스틱용기가 대체하게 될 것이다. 미국, 일본, 영국, 프랑스 등에서 플라스틱용기의 수요는 증가추세에 놓여 있는데 서독의 경우는 소비자단체의 반대로 아직까지 PET병이 등장하지 않고 있다. 또한 프랑스와 서독은 다른 나라에 비해 포스트믹스가 발달되어 있는데, 이 포스트믹스가 확장되면 유리, 금속, 플라스틱 등 모든 종류의 패키지가 필요없는 노우 패키징시대가 도래할 것이다.

하이 바리어 재료로 지금까지는 PVDC가 주류를 이루었으나 앞으로는 EVOH로 전환될 것이다. 여기에는 여러가지 요인이 있는데 다음과 같다. EVOH는 VCM 모노머의 위험요소도 없다. 저습도하에서는 PVDC에 비해 바리어성이 우수하다. 접착층에 흡습제를 넣는 기술이 좋아졌다. PVDC의 경우 EVOH보다 균일한 압출이 어렵다. 마지막으로 FDA의 공인을 얻고 있는 EVOH는 장래에 있어서 하이 바리어성 재료로 그 위치를 확장, 더욱 확고히 굳혀갈 것이다. ■

한방울의 물, 한등의 전기를 아껴쓰는 마음은
곧 나라를 부강하게 하는 마음입니다.