

엑손케미칼

압출코팅용 고기능성 PE

안병후/엑손케미칼코리아(주) 폴리머사업부 부장

목 차

1. 머리말
2. 기능성 PE 제조방법 및 특성
3. ESCOR EAA
4. IOTEK IONOMER
5. OPTEMA EMA
6. ESCOR ACID TERPOLYMER(EMAAA)
7. 기타
8. 맺음말

1. 머리말

LDPE는 자체의 기계적인 물성 및 분자구조가 갖는 특성 즉, Homopolymer이면서도 장쇄분자를 포함하며 비교적 넓은 분자분포도를 갖고 있어서 흐름의 특성이 압출 코팅 및 라이네이션 등의 공정상 요구에 맞고, 비교적 낮은 온도(140℃ 정도)에서도 접착 및 Sealing에 필요한 Hot Tack을 얻을 수 있어서 현재까지도 가장 널리 쓰이는 압출코팅용 고분자이다.

그러나 포장산업의 제조공정이 고속화, 자동화되고 포장재가 다층구조화되면서 과거에는 적용되지 않았던 다양한 종류의 기재들(OPP, OPA, AL FOIL, OPET 등)이 쓰이고 공압출 COATING 등의 고속 자동화 기술이 일반화되면서 LDPE보다는 더 다

양한 기능을 갖는 접착성 Polymer가 요구되게 되었다. 이러한 Polymer의 개발은 60년대부터 Dupont, Dow 등에 의해서 주도되어 상업화되었으며, 현재 엑손케미칼도 80년 중반에 상업화에 성공하여 EAA 등 에틸렌을 Back Born으로 한 다양한 종류의 Copolymer, Terpolymer 그리고 Grafting, Compounding 등의 방법으로 개발된 PE 제품을 연포장업체에 공급하고 있다. 따라서 본고에서는 근래 급속히 그 수요가 늘고 있는 기능성(접착성) Polymer 및 Modified Polymer를 소개하고자 한다.

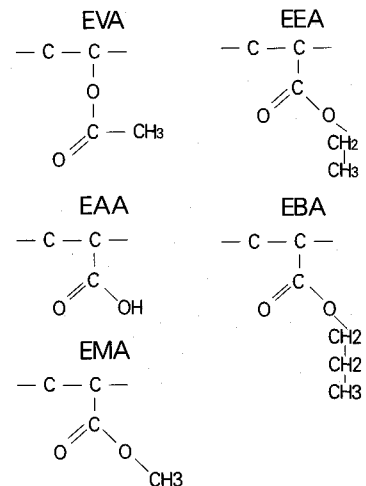
2. 기능성 PE 제조방법 및 특성

기능성(주로 접착성) PE는 Acrylic Acid, Ester화된 Acrylate monomer(MA, BA, EA) 등의 단

량체를 Auto Clave Type의 고압 Reactor에서 에틸렌과 공중합하는 방법으로 생산되고 있다.

기능성 고분자의 분자구조를 보면 Comonomer들이 Long Chain으로 Branching되어 Carboxyl 혹은 Ester Group 등이 비결정화된 상태로 Random하게 분포되어 있다. 이러한 분자 구조의 특성은 결과적으로 Polymer의 용융점을 낮추고 HOT TACK을 우수하게 하며 상용성을 높게 함으로써 압출코팅시 여러 가지 다양한 종류의 기재를 Primer나 혹은 오존처리 없이도 사용할 수 있게 한다. 또한 저온 고속의 가공조건에서도 필요한 수준 이상의 SEALING 및 접착을 유지하게 한다.

(그림 1) BUILDING BLOCKS



(그림1)은 널리 알려진 기능성 PE Copolymer의 분자구조를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Carboxyl혹은 Ester등 Acid group 이 Short Chain과 함께 Long Chain을 형성하여 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 Polymer에 기능성을 부여함과 동시에 비결정도를 높여서 용융온도를 낮추고 HOT TACK을 우수하게 하는 등 고속다층구조의 압출코팅용 수지로서 이상적인 특성을 갖게 한다.

(그림2)는 AL FOIL 및 여러 다른 종류의 기재에 대한 기능성 PE Copolymer의 일반적인 접착력을 표시하고 있다. 단, EVA는 VA 함량이 너무 높으면(10% 이상) 고온 압출시 흐름이 불안정하고, 특유의 냄새 때문에 사용상의 제약이 따른다. 따라서 일반적으로 4~5% 정도의 제품이 널리 사용되고 있다.

3. ESCOR EAA

에틸렌에 Acrylic Acid(AA)를 공중합하여 제조하며, 엑손사는 1986

년 유럽 벨기에 공장에서 상업화에 성공하여 'ESCOR' 라는 상표명으로 세계시장에 공급하고 있다. 현재 엑손사는 (표1)에서와 같이 6가지의 압출 Coating용 Grade를 상업화하여 공급하고 있다. 이중 ESCOR 5000은 Lami Tube용으로, ESCOR 5020은 Cable Shielding용으로, ESCOR 5050은 일반 Snack 포장재용으로 국내에 공급하고 있다. 이중 특히 ESCOR 5020은 Cable Shielding 전용으로 개발된 것으로 그 물성 및 유동의 특성이 국내사정에 적합하고 우수하여 매우 사랑받고 있는 제품이다.

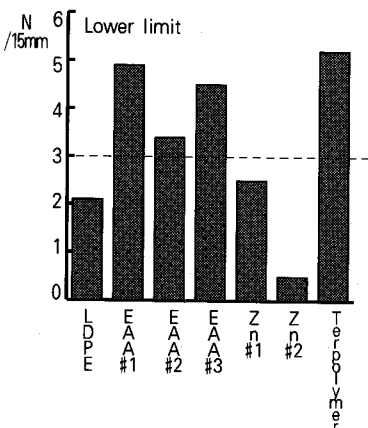
접착물성은 AA함량에 의해서 좌우되며, 일반적으로 6~12% 사이에 제품이 상품화되어 있다. 분자구조 내에 Carboxyl Group이 존재하여 특히 극성을 가진 물질과의 접착력이 우수하여 주스, 의약품, Lami Tube, Cable Shielding 등 Aluminum Foil이 소재로 사용되는 용도에 주로 쓰이고 있다. 특히 알루미늄 접착력은 모든 Acid Copolymer 중에서도 가장 우수하다(그림3).

HOT TACK 또한 Ionomer에 비견할만큼 우수하여 가루나 기름 등에 오염된 상태에서도 Sealing성이 우수하며 초기봉합온도가 110℃ 정도로 낮아서 고속운전이 가능하여 Coffee 및 액상 Pouch에도 Paper/AC Foil/EAA이나 PET/AL Foil/EAA 등의 구조로 널리 이용되고 있다. 실제로 상당부분의 용도에서 값비싼 Ionomer 대신에 EAA를 쓰는 경향이 늘어가고 있는 실정이다(그림4).

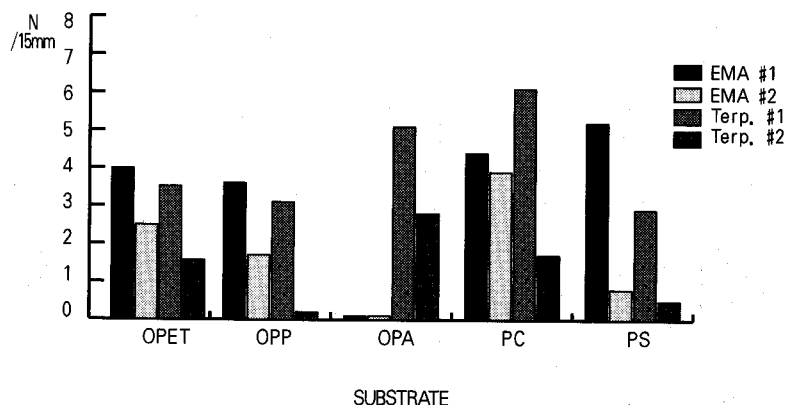
LDPE의 경우 320℃ 이상의 고온에서 압출 Coating이 가능하나 EAA는 가공온도가 260~280℃ 정도로 매우 낮고 Sealing 온도 역시 110℃ 정도여서 냄새(Odour) 및 무맛(Off Taste)이 중요한 포장용기에 매우 유용하게 사용되고 있다.

압출온도 및 냄새 등과의 관계를 보면 (그림5)에서 보는 바와 같이 압출온도가 290℃ 이상이 넘었을 경우 문제가 발생할 소지가 있다. 특히 ESCOR EAA의 경우 그 유동의 특성이 우수하여 다른 EAA와 비교해서도 10~20℃ 이상 낮게 작업할 수 있어서 취기 및 맛의 문제에 있어서

(그림 2) COEXTRUSIONS OF ACID POLYMERS WITH LDPE ON ALUMINIUM FOIL



COEXTRUSION COATING ON PLASTIC FILM ADHESION OF EMA'S AND TERPOLYMERS



좀더 유리하다고 하겠다(그림6).

EAA의 압출 Coating용 국내수요는 유럽이 약 1만2천톤인데 비해 연간 약 1200톤 정도로 아직은 미미한 수준이고, 연포장 자재보다는 Cable

Shielding용 LM Tape의 용도가 이중 50% 이상을 차지하고 있다. 다만 최근 업계의 자동화 고속화 진전 추세를 볼 때, 연포장용 수요는 향후 매년 15% 이상의 성장이 기대된다.

한편 CATV 방영과 함께 Cable Shielding용 LM Tape의 특수도 기대된다.

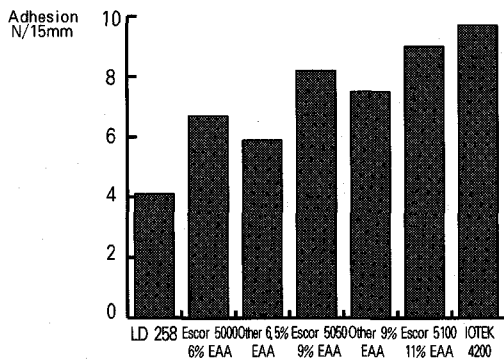
4. IOTEK IONOMER

아이오노머는 카복실기를 갖고 있는 EAA나 EMAA에 (+)극성을 띠는 NA, ZA 혹은 LI 등의 무기물을 Acid Group에 이온 결합(Ionic Bond) 방식으로 중화(Neutralization)시킴으로써 제조되는 기능성 Acid Copolymer이다. 따라서 아이오노머는 분자구조 내에 결정-비결정

[표1] ESCOR EAA GRADE

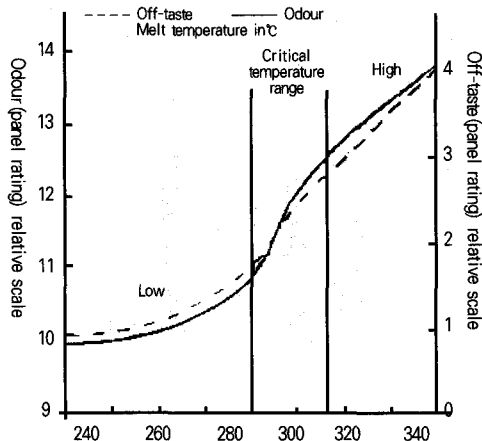
구분	Escor 5000	Escor 5020	Escor 5050	Escor 5070	Escor 5100	Escor5110
Melt index (g/10 min.)	8	8	8	27	8	12.5
AA weight(%)	6	7.5	9	9	11	11
DSC melting point(°C)	100	97	97	97	95	95
Vicat softening point(°C)	84	78	78	77	74	74
Neck in at 290°C 100mpmin, 25 rpm, cm	4.1	3.2	3.2	15	3.8	11
Drawdown, mpmin	224	210	197	800	204	530

[그림 3] Adhesion On Aluminium

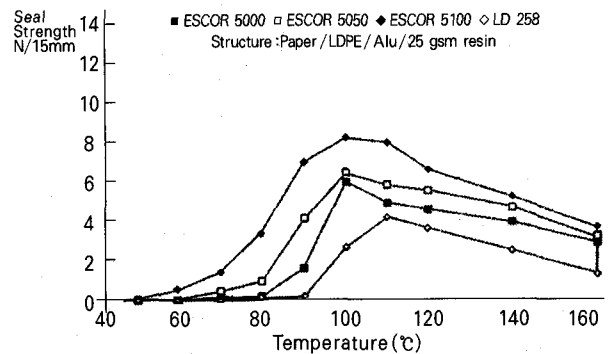


Structure: PET/primer/Alu/50 gsm sealing polymer
Note: LDPE & Ionomers failed by peeling, other polymers broke, coating temperature: LDPE 315°C, EAA & Ionomers 285°C

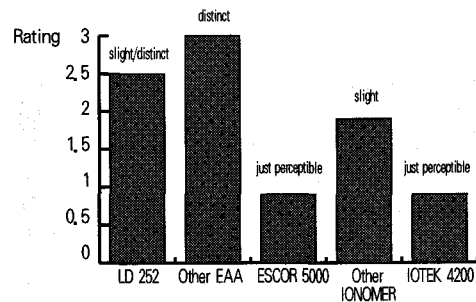
[그림 5] 온도와 냄새·무맛과의 관계



[그림 4] Hot Tack



[그림 6] Taste of Packages Filled With Water



형태와 함께 이온화집단(Ionic Cluster)이 존재하며, 이들 세 가지 형태가 서로 연결되어 얽혀 있는 것이 특징이다(그림7).

현재 EXXON과 DUPONT이 공급하고 있으며 EXXON사는 EAA를, DUPONT은 EMAA를 매개(Precuson)로 하여 생산하고 있다. 특히 DUPONT이 20년 이상 시장을 독점하여 오면서, 아이오노머로서 보다는 상품명 '썰린'으로 더 잘 알려져 있다. 그러나 이제는 엑손사가 'IOTEK'이라는 상품명으로 시장에 들어오면서 그 선택의 폭이 넓어졌다고 할 수 있다.

압출 Coating용으로는 ZN Base가 쓰이고 있는데 이는 용융특성이 우수하고, 나일론 PET 등에 접착력이 좋고, 봉합강도 내화학성이 NA Base에 비해서 우수하기 때문이다. 특히 아이오노머는 저온에서의 HOT TACK이 모든 다른 기능성 PE중에서도 가장 우수하여 오염시의 저온고속 Sealing을 가능하게 함으로써 Powder상태의 식품이나 튀김 등 Oil이 함유된 식품 등의 수직 충전식 자동포장(VFFS)라인에 Sealing층으로써 유용하게 사용되고 있다. (그림8), (그림9)는 아이오노머의 봉합온도 및 봉합강도, 봉합시간과의 관계를 보여주고 있다. 특히 (그림9)는 밀크 Powder의 수직충진식 Line에서의 오염시 저온 Sealing성능을 비교 표시하였다. 아이오노머의 경우 110℃ 정도에서도 분당 약 45PACK이 가능함을 알 수 있다. HOT TACK 관련 자료는 (그림10)을 참고.

엑손사는 압출코팅용으로 [표2]에서와 같이 네 가지 Grade를 생산공급하고 있으며, 이중 IOTEK 4200이

가장 널리 쓰이는 표준 Grade이다. 최근 IOTEK 4200에 Slip 및 Chill Roll Release Agent를 처리한 IOTEK EX980을 국내에 소개중이다. 한편 Skin Packaging용으로 NA를 Base로 한 IOTEK 3110이 NA Grade로써는 유일하게 연포장 업계에 소개되고 있다.

아이오노머의 압출코팅용 국내수요는 연 약 300톤 정도로 보이며, 이는 골프공 등 다른 용도에 비해서 매우 적은 양이다. 그리고 EAA 등이 상당부분 Ionomer를 대체할 수 있어서 연포장용 수요의 급격한 성장을 기대하는 것은 무리라고 보인다. 다만 Skin Packaging용으로 쓰이는 나일론, PVC 등이 아이오노머로 대체될 수 있는 잠재수요는 있다 하겠다.

5. OPTEMA EMA

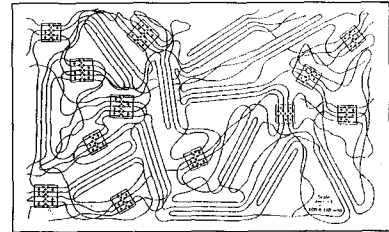
EMA는 에틸렌에 Methyl Acrylate를 공중합시켜서 제조되며, 분자 구조 내에 Ester Group이 Long Chain을 형성하고 있는 PE Copolymer로써 다음과 같은 특성을 지니고 있다.

▲결정화도 및 Modulus가 낮아서 부드럽고 탄성이 있으며,

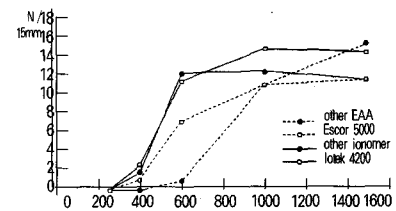
▲용융점이 매우 낮아서 저온 Sealing이 가능하고 (80℃ 정도).

▲상용성이 좋을 뿐만 아니라 PP, PET, PA 등

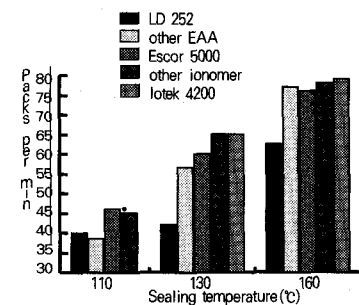
(그림 7)



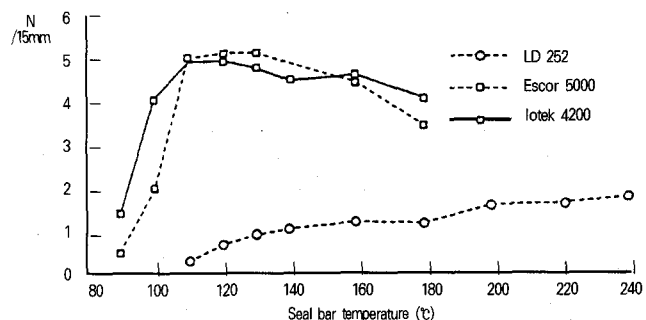
(그림 8) Seal strength at 110℃ sealing temperature



(그림 9) Milk powder : packaging speed on a VFFS line



(그림 10) Hot-tack of IOTEK 4200, Escor 5000 and LD 252



모든 포장용 기재에 접착력이 우수하다.

특히 EMA는 CPP/BOPP 등 PP 소재의 Film에도 Primer처리 없이 압출코팅 혹은 라이네이션이 가능하며 미국 등에서는 CPP(혹은 OPP)/EMA 구조의 스넥용 경포장재에 널리 응용되고 있다. 또한 EMA는 열안정성(Thermal Stability)이 우수하여 가공온도의 범위가 매우 넓다(실제로 330℃까지 작업해도 열화나 Gel 현상이 없음). 따라서 가공온도가 매우 높은 소재와 공압출시에도 봉합층 등으로 자유롭게 선택될 수 있다. 기타 기술적인 자료는 [표3], [그림11]을 참조.

현재 EMA는 엑손사와 쉘브론이 생산공급하고 있는데, 국내에는 별로 알려져 있지 않은 기능성 PE Copolymer중의 하나이며 3년전부터 엑손사가 핫멜트용 및 압출코팅용으로 일부 판매중이다. [표4]는 현재 엑손에

서 공급중인 Grade이다. 특히 스넥류 및 라면포장 등에 많이 쓰이는 CPP 혹은 BOPP와의 압출 코팅 혹은 Lamination용으로 Opterma TC120을 추천하고 싶다.

한편 국내에서는 같은 Ester Group을 갖고 있는 EEA(Ethylene Ethyle Acrylate)가 NUC(UCC)를 통해서 일찍부터 소개되어 핫멜트 및 압출코팅용으로 판매되고 있는데, EMA와 같은 계열의 기능성 PE Copolymer로써 물성 및 용도가 EMA와 대동소이하다 하겠다.

6. ESCOR TERPOLYMER(EMAAA)

에틸렌에 MA와 AA의 두가지 기능성 Monomer를 합성하여 제조한 Terpolymer이다. 따라서 카복실 Group의 기능과 Ester Group의 기능을 동시에 수행함으로써 다양한 소재와의 상용성이 좋고 비극성 물질

및 가교된 폴리머에도 접착이 가능한 등 접착물성의 범위가 넓다. 이러한 특성 때문에 EMAAA는 연포장재 뿐만 아니라 다층구조의 Pipe/호스, 건축용 Panel 등에 접착층으로 쓰이는 등 다양하게 응용되고 있다.

현재 엑손사에 의해서 생산되며 국내에는 핫멜트 접착제용으로 조금 판매되고 있으나 연포장용으로는 시장개발중에 있다. 특히 BOPP 등과의 접착력이 좋아서 BOPP를 소재로 한 다층구조의 포장재 개발에 기대를 하고 있다. 실제로 미국에서는 AL Foil/EMAAA/OPP 라미네이트 구조의 연포장재가 개발되어 있다. 현재 세가지 Grade가 압출코팅용 혹은 라미네이트용으로 판매되고 있다. 이 중 ATX325는 용점이 65℃ 정도로 매우 낮아서 외층으로 사용하기에는 너무 끈적끈적하여 공압출시의 접착수지(Tie Resin)로써 중간층에 사용을 권장하고 있다(ATX325의 외층 코팅시 Bar나 Chill Roll 등에 엉겨 달라붙는 현상이 생김). 다만 ATX310은 공정상의 문제없이 압출 코팅하여 외층 사용이 가능하다.

7. 기타

상기의 기능성 PE 이외에도 Compounding 혹은 Grafiting 등의 방법에 의해서 LDPE 혹은 LLDPE 등을 개질(Modification)해서 연포장용 접착수지로서 응용하는 기술이 특히 일본을 중심으로 발달해왔는데, 세계 유수의 PE 생산자들이 각각의 독특한 제품을 시장에 선보이고 있다. 여기서는 현재 엑손사에서 개발, 유럽 등지에서 판매되고 있는 몇 가

[표 2] IOITEK IONOMERS FROM EXXON FOR EXTRUSION COATING

Resin Properties	ASTM Method	Units	Product			
			4000	4010	4090	4200
Cation type			ZINC	ZINC	ZINC	ZINC
Melt Index	D 1238	g/10 min	2.5	1.5	14.0	3.0
Density	D 1505	kg/m ³	963	963	957	944
Melting Point	D 3417	C	90	90	90	95
Crystallization point	D 3417	C	62	64	72	81
Vicat softening point	D 1525	C	62	63	63	76

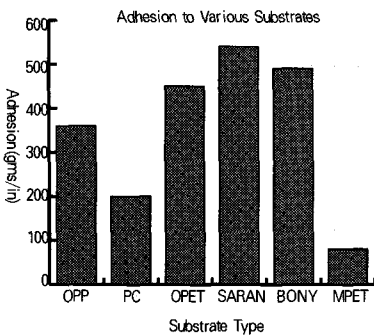
[표 3] E-MA COMPARISON TO EVA, EAA, IONOMER

PROPERTY	E-MA	EVA	EAA	IONOMER
Processing Range, °C	150-325	230Max	170-260	170-325
Thermal Stability	Excellent	Poor	Excellent	Good
Corrosive	No	Yes	Yes	Yes
Moisture Sensitive	No	No	No	Yes
ADHESION TO:				
Paper	Excellent	Good	Excellent	Excellent
OPP	Excellent	Poor	Poor	Poor
PVDC-Coated Cello.	Excellent	Poor	Poor	Poor
Al Foil(Unprimed)	Poor	Poor	Excellent	Excellent

[표 4] OPTEMA EMA GRADE SLATE

Commercial Grades	Melt index (dg/min)	Methyl Acrylate Content (%)	Typical Application
TC-110	2.0	21	Extrusion Coating
TC-111*	2.0	21	Molding
TC-112*	2.4	19	Blown Film
TC-120	6.0	21	Extrusion Lamination
TC-130	20.0	21	Compounding
TC-140	135	21	Adhesives and Sealants

[그림 11] OPTEMA TC-120 E-MA



지를 소개한다.

1) ESCORENE LA017

LLDPE를 개질해서 봉합온도를 낮추고 HOT TACK을 좋게 해서 고속 VFFS나 HFFS라인에 적용 가능토록 개발된 라미네이션용 수지로써 치즈, 육류나 Powder 및 액체식품 등에 사용한다.

2) Esastomeric Alloy

EA001/EA002

PE film 이나 PP film을 개질할 목적으로 개발된 고분자 알로이로써 PE의 봉합온도를 낮추고, PP를 Sealing 가능하게 하며, 스템살균이나 광선살균 등의 가공조건에도 적합해서 레토르트용 포장용기에 사용할 수 있다.

3) Low EVE for Comination (LD362)

LDPE에 4.5% VA(Vynil Acetate)를 공중합한 일종의 EVA로 라미네이션용이다. LDPE에 비해서

Sealing 온도가 낮고(초기온도 110℃ 정도), 봉합온도가 우수하며 특히 냉동식품 등 극한시 사용되는 포장재에 이용되고 있다.

8 맺음말

현재 우리의 연포장업계는 자동화, 고속화, 다층구조화라는 질적 변화를 겪고 있음에도 불구하고 이에 필수불가결한 고기능성 PE에 대한 인식은 ▲비싸다 ▲현실성(컨버팅업계의 영세성 및 설비, 그리고 포장에 대한 개념 등)이 없다 ▲소수 다국적 기업에 독점되어 공급이 불안하다는 등의 이유로 해서 다소 소극적이었던 것이 사실이다. 이는 코팅용 혹은 라미네이션용의 PE 수요가 약 8만톤 정도인데 비해서, 모든 기능성 PE의 경우 전체수요는 약 2천톤 정도에 불과한 것만 보아도 알 수 있다.

그러나 이제는 고기능성 PE의 선택의 폭이 넓어지고, 값도 많이 현실화된 점과 소득수준 향상에 따른 생활패턴 및 식생활 문화와 이에 대응해야 하는 컨버팅업계의 최근 동향(시설비 투자 등)을 감안할 때, 지금이 바로 기능성 PE의 응용을 적극적으로 연구하고 활용해야 하는 시점이 아닌가 생각한다. 아무쪼록 본 기고가 여러분의 소재선택에 일조가 되었으면 하는 마음으로 이 글을 맺는다.

미국의 인기직업 순위

(괄호안의 숫자는 연수입)

- 1위 생물학자 (64,531)
- 2위 지질학자 (70,560)
- 3위 내과 의사 (315,000)
- 4위 수학교수 (67,936)
- 5위 고교교장 (67,701)

- 6위 사회학자 (67,936)
- 7위 약사 (53,968)
- 8위 도시설계사 (66,600)
- 9위 토목기사 (62,280)
- 10위 수의사 (107,670)

- 11위 항공엔지니어 (75,325)
- 12위 화학자 (67,994)
- 13위 전기기사 (69,322)
- 14위 은행간부 (70,418)
- 15위 고교교사 (48,773)

- 16위 변호사 (105,628)
- 17위 장교 (45,657)
- 18위 치과 의사 (116,550)
- 19위 국교교사 (46,465)
- 20위 건축기사 (58,759)

- 21위 조각가 (41,097)
- 22위 조종사 (107,071)
- 23위 관현악단원 (61,472)
- 24위 도서관사서 (46,753)
- 25위 구매관리인 (82,886)

- 26위 영화감독 (74,805)
- 27위 장의사 (32,924)
- 28위 경찰 (57,893)
- 29위 심리학자 (58,239)
- 30위 관세사 (80,115)