

코팅용 소재에 대한 이해와 개발동향

한 수영 / 한화종합화학(주) 중앙연구소 상품개발연구 8팀 선임연구원

1. 서론

1950년대 후반 압출피복 공정을 이용한 수지의 가공방법이 개발된 이후로 약 40년 동안 저밀도폴리에틸렌(Low Density Polyethylene: LDPE)은 우수한 가공성과 특성 및 경제성으로 거의 독보적으로 사용되어져 왔다.

LDPE를 이용한 압출피복제품의 특성과 수지물성의 상관성에 대해서는 이미 짧은 소견을 언급한 바가 있다. (포장정보, '93년 10월호)

그러나 최근에 이르러서는 식생활의 문화가 다양화되고 식품이나 포장재의 기능도 전문화, 기능화됨에 따라 포장재의 가공방법도 매우 폭 넓게 발전되었으며 이에 따라 다양한 소재가 이용되고 있다.

이같은 기술동향은 LDPE가 갖지 못하는 여러가지 기능들 예를들면, 저온열봉합특성, 협잡물봉합성, Hot-Tack성, Barrier성(기체 및 수증기), 열봉합강도, 충격강도, 인쇄성, 유연성, 보존성 등 특수하게 요구되는 기능을 만족시키고 나아가서는 수지공급업체, 컨버터(Converter)를 거쳐서 제조된 포장재를 사용하는 포장업체의 생산성, 향상과 원가절감은 물론 포장 불량율을 최소화하기 위한 노력의 결과

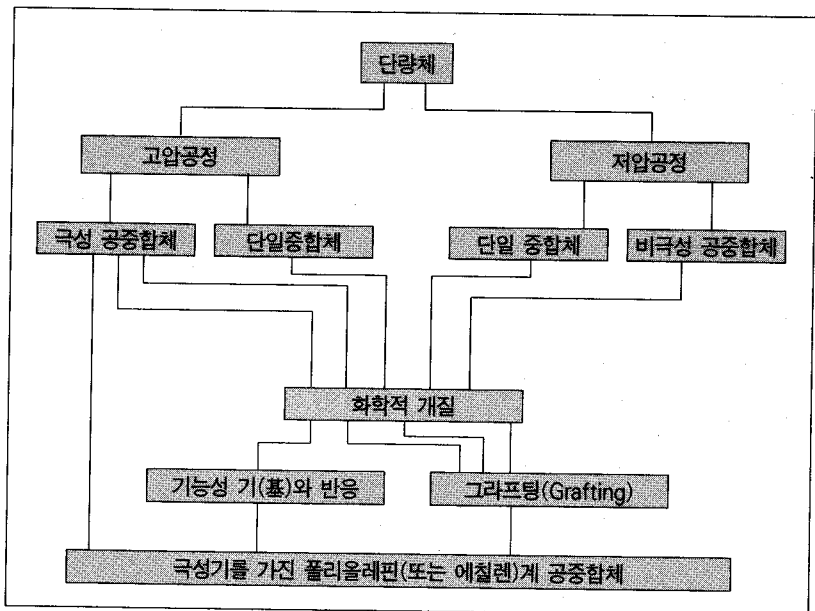
라 할 수 있다. 그 예로 국내에서는 이미 압출피복용 수지로 LDPE외에 매우 다양한 소재를 가지고 가공된 포장제품이 상업화되어 있다.

본고에서는 압출피복이나 Lamination 공정을 통해 포장재의 Sealant나 Base Film으로 이용되는 폴리올레핀(Polyolefin) 계통의 여러가지 소재와 공중합체에 대해서 개론적으로 살펴보고자 한다. 아울러 여기서 언급한 각종 수지의 포장재 분야에 적용되는 예와 구체적인 제품특성에 대해서는 향후 계속 게재코자 한다.

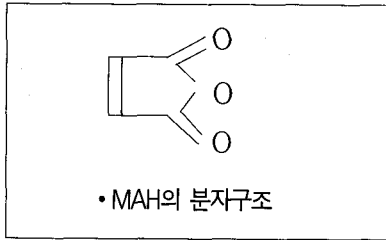
2. 본론

2-1. 기능성 폴리올레핀제품의 계통도

어떤 재료를 사용하고자 할 때 그 재료가 어떤 계통을 가지고 제조되는가 하는 문제는 그 물질의 특성에 대한 올바른 이해와 함께 적절한 용도에 대해서 생각할 수 있는 길잡이가 될 수 있다. 이런점에 대한 이해를 돕고자 우리가 포장재의 Base Film이나 압출피복용도로 많이 이용하는 극성, 비극성의 중합체와 공



(그림 1) 폴리올레핀계 중합체의 계통도 및 개질 방법



알려졌다.

[표1]를 보면 알 수 있듯이 비닐아세테이트가 없고 GMA만 Ethylene과 공중합된 경우(시료1-2)는 박리강도가 높지 않음을 알 수 있다. 그러나 시료 3, 4에서 보면 비닐아세테이트가 혼입되므로써 박리강도가 현저히 증가하며 비닐아세테이트와 GMA가 함께 공중합된 경우 비닐아세테이트의 함량보다는 GMA함량이 증가할수록 박리강도는 증가함을 알 수 있다.

그 외에도 무수말레인산(Maleic Anhydride: MAH)을 공중합시킨 것이 있는데 흔히 층접착층 수지로 이용되는 Tie-layer 수지가 주로 이 물질의 범주에 속한다. MAH도 위와 같은 구조에서 알 수 있듯이 산소에 의한 극성효과가 크기 때문에 접착성이 매우 우수한 것으로 알려졌다.

아이오노머(Ionomer)는 EAA 또는 EMAA를 Base로 하여 압출기내에서 Na, Zn 또는 Li 등과 같은 금속화합물과 반응시켜 분자내에 이온가교결합(Ionic Crosslinked Bond)를 도입한 것으로 투명성, 유연성, Hot-Tack성, 저온 Heat Seal성 및 Seal 강도가 우수하여 최근 그 사용량이 점점 증가하는 추세이다.

Ionomer는 Dupont이 EMAA를 Base로 한 'Surlyn' 제품을, Exxon Chem과 BASF가 EAA를 Base로

한 'Iotek'과 'Lucalen'을 국내에 공급하고 있다.

2-3. 그라프트(Graft)공중합체

Graft 공중합체는 고압공정이나 저압공정에서 생산되는 단일중합체 또는 극성 공중합체를 Base로 압출기에서 반응개시제인 과산화물(Peroxide)과 함께 반응성기(Functional Group)를 가진 물질을 반응시켜 얻는 것이 일반적인 제조방법이다. 이 방법으로 얻는 공중합체는 PE에 극성기를 도입하는 수지도 있으나 비극성인 PE에 도입하는 것 보다는 극성 공중합체에 Graft시키는 것이 훨씬 효과가 크기 때문에 보통 후자의 제품을 많이 생산하고 있다. PE에 Graft시키는 것은 MAH를 이용한 제품이 거의 대

부분으로 PE와 다른 극성기재, 예를 들면 PET, Nylon등과 같은 수지와 공압출할 때 접착층 수지로 이용되기도 한다. 또 EVA나 EMA에 MAH를 Graft시킨 제품은 Dupont의 접착층 수지인 Bynel이 있으며 Mitsubishi의 접착성 수지는 Modic과 Mitsui의 Admer는 공정에 약간의 차이는 있으나 주로 이 범주의 제품군(群)에 속하는 공중합체들이다.

[표2]에 여러가지 공중합체의 종류를 제품제조와 종류별로 나누어 나타내었다.

2-4. 비극성 중합체

저압공정에서 얻어지는 폴리올레핀으로는 단일 중합체인 고밀도 폴리에

[표 2] 압출피복용 기능성 수지의 종류

Acid 계 공중합체	Ester 계 공중합체
E-AA	E-VA
E-MAA	E-nBA
E-BA-MAH	E-tBA
E-VA-GMA	E-EA
E-GMA-MAH	E-MA
E-BA-MAH	
E-VA-MAH	
Ionomers	Graft(Ter) Polymer
E-MAA Base	E-g MAH
E-AA Base	E-VA-gGMA
E-MAA Terpolymer	E-gAA
HDPE Base	E-BA-g MAH
PP Base	E-VA-g MAH
Low Mw Resin	E-MA-g MAH

여기서,

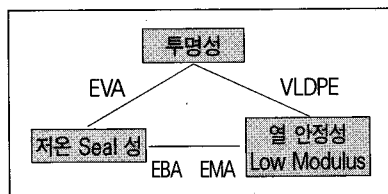
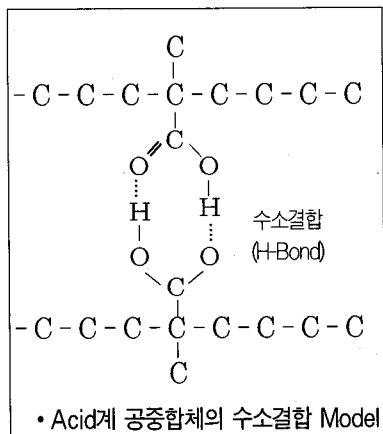
AA : Acrylic Acid
 MAA : Methacrylic Acid
 BA : Butyl Acrylate
 MAH : Maleic Anhydride
 GMA : Glycidyl Methacrylate
 VA : Vinyl Acetate
 NBA : normal Butyl Acrylate
 tBA : tertiary Butyl Acrylate
 EA : Ethyl Acrylate
 MA : Methyl Acrylate
 PP : Polypropylene
 g : grafted

[표 3] (공)중합체의 물성에 영향을 미치는 요소

1차요소	2차요소
분자량	평균 분자량, 분포
Comonomer	함량, 극성유무, 결합형태, 조성, 분포
Alkyl 단쇄분지	길이, 구조, Branch 정도 및 분포
Branches	길이, 구조, 분포
이중결합, 말단기	결합형태, 개수
가교	가교정도, 반응성

틸렌(High Density Polyethylene:HDPE)이 가장 일반적이다. 포장재분야에서 HDPE는 내열성이 요구되는 Base Film으로 많이 활용되고 있으나 압출 피복공정에 적용되는 경우는 국내에서는 드문 일이다. 그러나 최근 한화중합화학에서 개발한 압출 피복용 HDPE제품 X-9754(9.0MI, 0.947g/cm³), X-9763(5-7MI, 0.953g/cm³)은 Easy-Cutting성과 Easy-Open성이 매우 우수하기 때문에 향후 그 적용분야가 기대되고 있다.

공중합체로는 Ethylene에 부텐(Butene, C₄), 헥센(Hexene, C₆) 또는 옥텐(Octene, C₈)를 각각 공중합시켜 만드는 선형저밀도 폴리에틸렌(Linear Low Density PE:LLDPE)와 초저밀도 폴리에틸렌(Very Low Density PE:VLDPE) 및 초초저밀도 폴리에틸렌(Ultra Low Density PE:ULDPE) 등이 가장 대표적이다.



(그림 2) EVA, EBA, EMA와 VLDPE의 특성 비교

이 제품들을 제조하는 기술은 근본적으로 촉매기술과 공정기술에 의존하나 생산되는 제품의 밀도가 현저히 다르기 때문에 물성 또한 매우 다르다. 현재 국내에서는 LLDPE가 Lamination 용도로써 한화중합화학의 LLDPE 9730 (13.0MI, 0.922g/cm³) 9740 (7.5MI, 0.924g/cm³) 제품이 연간 약 15,000ton 이상의 수요를 가지고 있다. 한편, VLDPE나 ULDPE는 매우 낮은 결정성을 가지고 있어 Comonomer 함량이 4~18wt% 정도의 EVA, EBA, EMA와 같은 유연성을 가지고 있으며 포장재분야에서는 타공강도와 내충격 및 내환경 응력균열(E-SCR)이 요구되거나 우수한 Hot-Tack 강도와 열봉합특성 및 협잡물 봉합성이 요구되는 분야에 적용이 기대되고 있다.

따라서, LLDPE를 비롯한 VLDPE 및 ULDPE는 향후 Acid계나 Ester계의 극성 공중합체와의 경쟁이 예상된다. (그림2)

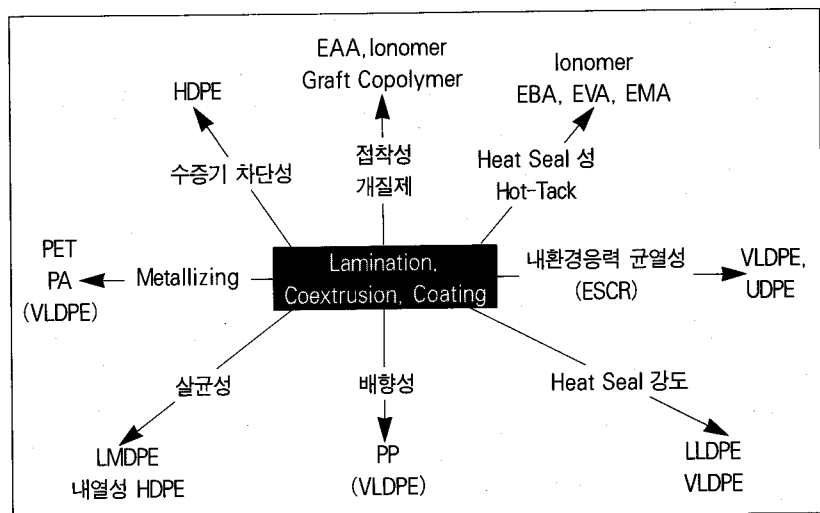
또 VLDPE와 ULDPE는 기존 압

출피복용 LDPE등과 수지에 Blend하여 Heat Seal 온도를 저하시킬 목적으로도 일부 이용되고 있다.

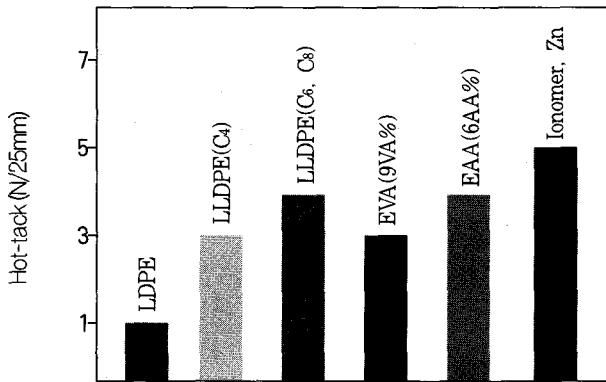
2-5. 중합체의 물성에 영향을 미치는 인자

앞서 설명한 각 제품의 물성은 제각기 매우 독특한 특성을 갖고 있기 때문에 한마디로 언급하기란 매우 어렵다. 따라서 소재 각각에 대한 특성과 압출피복가공성 및 포장재 특성은 후에 별도로 설명할 수 있기를 기대한다.

단 단일중합체인 공중합체인건 또는 극성이거나 비극성이거나 대체로 [표3]와 같은 요소에 의해 크게 영향을 받는다. 이 중에서 분자량은 멜트인덱스(Melt Index:MI)로 대변되는 MI로 정해지며 가공시 Neck-in, 접착성, Heat Seal 특성에 영향을 미친다. 분자량 분포(Molecular Weight Distribution:MWD)는 해당제품의 가공성과 탄성 및 후가공성 Heat seal성, Heat-Tack성 등에 크게 영향을 미친다.



(그림 3) 포장재용 수지의 특성과 종류



수지종류
 • Blown Film (B.U.R: 2/1) • MI from 1.0 to 2.5 g/10min

(그림 4) 대표적 압출피복용 수지의 Hot-Tack성

MWD는 제품의 용도에 따라 수지 제조업체에서 Design하여 생산하기 때문에 가공업체에서 용도를 설명하면 적정 MWD를 가진 제품을 공급 받을 수 있다.

Comonomer는 Comonomer의 종류와 함량 및 결합형태가 매우 중요하다. 극성공중합체의 경우 Comonomer 함량이 증가할수록 기재와의 접착성이 증가하고 결정화도가 감소하기 때문에 유연성과 투명성이 매우 증가하게 된다. 결합형태의 경우 EAA와 EMAA는 분자구조 특성상 공중합된 Acrylic Acid나 Methacrylic Acid가 분자내에서 수소결합을 갖고 있기 때문에 기재와의 접착성이 좋고 내마모성이 우수한 특성을 나타낸다.

한편 Ionomer와 같은 수지는 분자내 이온가교결합과 수소결합이 함께 있고, 이온가교결합은 정전기적 인력에 의해 응집되어 있기 때문에 아주 특이한 용융거동과 점탄성 현상 및 물성을 나타낸다.

Alkyl Shortchain과 Branch는 해당수지를 제조할 때 생기는 미시적

분자구조로 Chain이나 Branch의 길이, 분포, 구조가 수지의 특성과 가공성 및 압출피복 가공제품의 후가공성과 물성에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 Chain의 길이가 길고 큰 분포를 가지는 제품이 압출피복 가공시 Neck-in이 적고 Heat Seal 강도가 증가하는 특성을 나타낸다. 분자내 Double Bond(이중결합)와

Terminal Group의 종류와 결합형태는 수지산화 또는 기재와의 혼화성 여부를 결정하는 중요한 인자를 기재와의 접착력에 큰 영향을 미친다. 예를들면 앞서 설명한 E-VA-GMA의 경우 분자내와 말단에 있는 Epoxy기가 기재와의 접착에 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다. [표1]

이들 제품의 용도는 매우 다양하나 압출피복이나 Lamination 공정을 이용한 포장재 용도로 이용될 경우는 [그림3]과 같은 특성으로 나눌 수 있다. 최근 국내의 포장재분야에 응용되는 제품은 Heat Seal특성과 Hot-Tack성이 우수한 제품을 선호하는 추세이기 때문에 주로 고성능 LLDPE나 EVA, EBA, EEA, E-MA, EAA, EMAA 및 Ionomer 등을 많이 사용하고 있다.

그러나 LLDPE 제품과 EVA 제품은 한화중합화학에서 생산, 공급하고 있으나 대부분의 수지는 고가의 수입품이기 때문에 특수한 용도

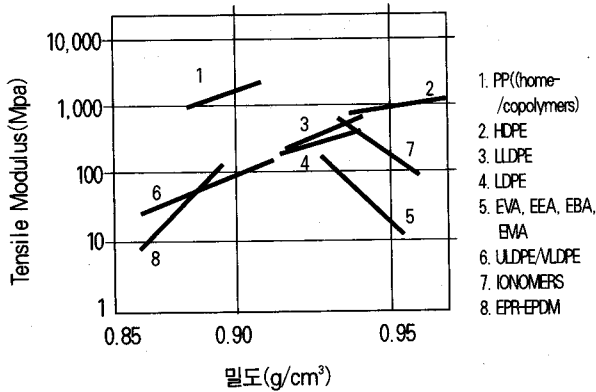
(표 4) 포장재용 공중합체의 수요동향

· 미국 (×1,000ton)

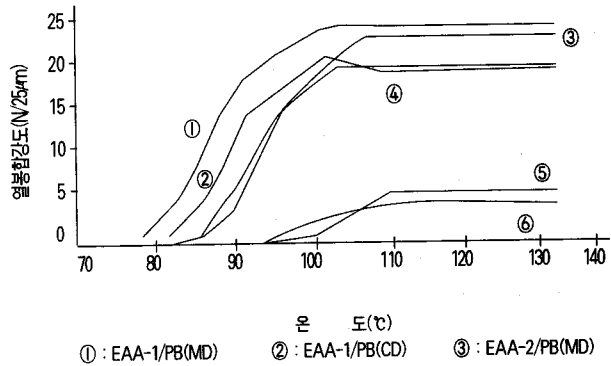
수지	1988	1992	1994	년평균성장률(%) ('88-'94)
EVA	443.1	452.7	480.2	3.0
Ionomer	36.3	42.5	46.9	5.0
EMA	14.5	19.1	21.8	4.0
EEA	8.4	10.2	10.9	3.5

· 유럽 (×1,000ton)

수지	1990	1992	1994	년평균성장률(%) ('90-'94)
LLDPE/VLDPE	870	1,130	1,360	—
Modified LDPE EVA/EBA/EEA Ionomer Acid Co-Terpol Grafted Terpolymer	800	830	895	3.9



(그림 5) 수지의 종류 및 밀도와 Modulus의 상관성



(그림 6) PB Blend의 열봉합 강도 특성

나 기능을 요구하는 분야가 아니면 원가절감의 측면에서 사용을 기피하고 있는 실정이다. 반면에 미국이나 유럽에는 대부분의 수지가 자국에서 생산, 공급되기 때문에 꾸준한 수요 증가 추세를 나타내고 있다.

한편 이러한 수지는 무엇보다도 연속자동포장과 협잡물 혼합성이 요구되며 Hot-Tack의 아주 중요한 특성이기 때문에 수지의 종류에 따라 독특한 값을 가진다.

공중합체의 Hot-Tack성은 Comonomer의 함량과 종류에 따라 다소 차이는 있으나 대체로 (그림4)과 같은 경향을 나타내며 제품에 따른 Modulus를 알 수 있기 때문에 (그림5) 포장재의 요

구특성에 맞는 적정제품을 선택, 사용해야 할 것이다.

최근에는 공중합체를 단독으로 사용하기 보다는 다른 수지를 Blend하므로써 단독수지가 갖지 못하는 특성을 부여하기 위한 연구가 활발히 진행중이다.

그 예로 Dow Chem에서 박리강도를 Control하기 위해 EAA에 폴리부틸렌(Polybutylene:PB)을 소량 Blend하여 여러가지 압출피복

특성을 검토한 결과를 보면 매우 흥미롭다. 즉, [표5]과 같은 수지조성과 Blend비율로 Coating하였을 때 Heat Seal 특성(그림6)과 Hot-Tack특성 (그림7) 및 여러가지 원료를 Base Cup으로 한 Easy peel 특성을 [표6]에 각각 나타내었다. 즉, (그림6)와 (그림7)을 보면 알 수 있듯이 기계방향의 Seal강도가 가로 방향의 그것보다 높다. 또 Coating 층이 증가할수록 Heat Seal과

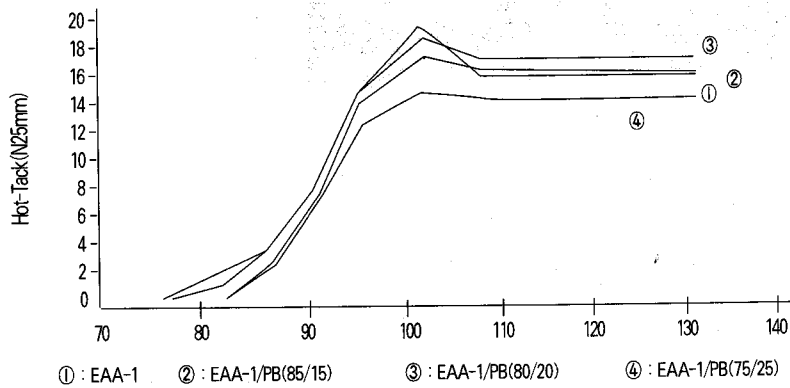
(표 5) EAA와 PB의 Blend 비율 및 조성

Samples	Blend(%)	Coating 두께(μm)
EAA-1/PB	80/20	25
EAA-1/PB	80/20	32
EAA-1/PB	80/20	50
EAA-1/PB	75/25	25
EAA-1/PB	85/15	25
EAA-1	100	25
EAA-2/PB	80/20	25
LDPE/PB	80/20	25

- EAA-1(5.0MI, 9.5AA%)
- EAA-2(5.5MI, 6.5AA%)
- LDPE (5.5MI, 0.916 Density)
- PB (0.4MI, 0.915 Density)

(표 6) 여러가지 기재에 대한 Lid내면재료의 열봉합 특성

재질	PP	ABS	PVC	HDPE	PS	PET	PC
EAA, 25μm	불량	불량	양호	우수	불량	불량	불량
EAA-1/PB (80/20), 25μm	양호	불량	양호	우수	불량	불량	불량
EAA-2/PB (80/20), 25μm	양호	불량	양호	우수	불량	양호	불량
LDPE/PB (80/20), 25μm	양호	불량	양호	양호	불량	양호	불량
EAA-1/PB (80/20), 33μm	불량	불량	양호	우수	불량	불량	불량
EAA-1/PB (75/25), 50μm	불량	불량	약간우수	우수	불량	불량	불량
EAA-1/PB (75/25), 25μm	양호	불량	양호	우수	불량	양호	불량
EAA-1/PB (85/15), 25μm	불량	불량	양호	우수	불량	불량	불량



(그림 7) EAA PB Blend의 Hot-Tack특성(Al Foil)

(표 8)대표적 입출 피복용 수지의 장·단점 비교

수지	장 점	단 점
EEA	<ul style="list-style-type: none"> · 열 불합성 · 입출기 부식이 덜하다 · 협잡물 불합성 · 금속에 대한 접착성 	<ul style="list-style-type: none"> · 냄새 발생 · 투명성 열세 · 냄새로 사용제한 (<8%)
EVA	<ul style="list-style-type: none"> · 열불합성 · 충격강도 · 유연성 · 경제성 · FDA 인증 	<ul style="list-style-type: none"> · 가공온도의 한계 (250-260°C) · 열분해발생 · 압출기 부식 · Purge가 어렵다
IONOMER	<ul style="list-style-type: none"> · 금속에 대한 접착성 · Hot-Tack성 · 저온 열 불합성 · 내유성 · 내 마모성 	<ul style="list-style-type: none"> · 수분흡수 · LDPE와 접착력 부족 · Purge가 어렵다 · 상대적으로 고가
EAA	<ul style="list-style-type: none"> · 금속에 대한 접착성(특히 Al) · 열불합강도 · Hot-Tack성 · 내유성 	<ul style="list-style-type: none"> · Purge가 어렵다

℃ 이상이 되면 아래와 같은 반응기구(Mechanism)로 초산이 유리되어 나오기 때문에 작업환경을 저하시키고 장치를 부식시킬 수 있다. Acrylic계통을 사용한 공중합체의 경우 부식성이 매우 심한 Acrylic Acid가 유리되어 나오기 때문에 적정 가공조건의 확립에 유의해야 한다.

Ionomer는 내부의 이온가교결합

이 수분을 상당히 흡수하기 때문에 사용직전에 Bag을 뜯어 사용해야 하며 사용이 끝난 수지는 공기중의 수분이 혼입되지 않도록 밀봉을 잘 해야 한다. Ionomer의 적정 수분함량은 약 350~500ppm이하이다. 또 공중합체는 가공이 끝나고 나면 반드시 PE수지로 충분히 퍼지(Purge)작업을 하여야 한다. 이는

사용이 끝난 수지가 압출기내에 계속 체류한 상태에서 가동을 정지할 경우 수지의 분해에 의한 부식은 물론 접착성이 좋은 이 수지들이 압축기의 Screw와 Barrel에 고착되어 다음에 가동시 과도한 Gel 발생이 원인이 되기 때문이다. 참조로 [표 8]에 이들수지의 장단점을 간단하게 나타내었다.

3. 결론

이상 압출피복용이나 Lamination Film용으로 사용되고 있는 여러가지 종류의 수지에 대해 개략적인 특성만 살펴보았다. 올바른 제품선택과 적정가공조건의 확립은 근본적으로 생산성과 원가에 그대로 반영된다는 사실을 상기할 때 부족하나마 이 글이 포장재 분야에서 여러가지 수지의 선택시 조금이라도 보탬이 되었으면 하는 바램뿐이다.

아울러 최근에는 다양한 촉매를 이용한 특수기능의 제품이 일부 소개되고 있다. 이런 제품들은 기존 PE제조 Process에서 약간의 공정조건만 개선시킴으로써 제품생산이 가능하기 때문에 현재 고가의 수입품을 기능적인 면과 가격적인 면에서 대체가 가능할 것으로 판단되기 때문에 기대가 크다. ☐