

# PET 열수축필름에 대하여

윤상규 · 오상덕 / 제일합섬(주) 기술연구소 연구2실 주임연구원

## 1. 서론

PET 필름은 섬유보다 조금 늦게 1950년대 후반 DUPONT에서 MYLAR로, 수년 후 ICI가 MELINEX로 상품화하였다. 일본은 1959년 ICI의 라이선스를 근본으로 TORAY에서 LUMILAR를 최초로 개발하여 사업화하였다. PET 필름은 그때까지의 POLYETHYLENE, PVC, 셀로판등에는 없는 강인성, 전기절연성, 투명성, 내열성, 치수안정성, 내약품성 등 필름으로서 필요한 모든 기능을 가지고 코스트, 운전, 작업, 성능 등의 측면에서 탁월하였다.

필름의 기능으로서의 최종제품의 기능에 관련되는 것과 거기에 이르기까지의 가공공정에서 필요한 기능으로 나뉘지만 한가지 용도 또는 최종제품에도 필름의 많은 특성이 관련되고 PET필름의 우수한 성능이 몇가지 합치하여 제기능을 발휘하게 된다.

PET필름의 용도는 당초 전기절연이나 금은사, SYAMPING FOIL 용이었으나 사진필름, 콘덴서, 트레이싱 페이퍼, 점착테이프, OPEN REEL, 오디오테이프 등으로 이용되고 더욱 1965년대에는 강력한 필름(TEN-FILM)의 등장과 함께 오디오카세트 테이프가 복습되고 자기테이프의 베이스로서 필요불가결하게

되었다. 또 오디오에 이어 COMPUTER TAPE, 비디오 카세트 테이프가 개발되고 1975년에 들어와서 전자, 정보산업의 발전과 함께 이러한 용도가 확대되고 각종 전자제품, GRAPHIC제품이나 OA관련재료로서 새로운 용도도 생겼다.

PET필름은 이와같이 공업용 필름으로서의 용도개발이 선행된 것이 1965년대 인스턴트 식품의 보급에 동반 PET필름의 내열성이 확인되어 레토르트 식품의 포장재료로서 사용되고 그후 가격저하와 고급포장분야로 용도가 넓어져 지금은 매우 중요한 용도중의 하나가 되었다. 이와같이 용도가 넓어진 결과 1994년에는 전 세계 생산량이 150만톤에 달하고 POLYETHYLENE, POLYPROPYLENE, PVC 등의 필름과 어깨를 나란히 할 정도로 양산화되었다.

PET필름 제조는 POLYETHYLENE, PVC, 셀로판 등과 달리 이축연신이라고 하는 독특한 방법이 쓰인다. 이 방법은 과거 전혀 없었던 것은 아니지만 PET에서 처음으로 주목을 받은 기술이고 PET필름의 발전과 함께 현저한 진보를 해왔다. 또 이 기술은 폴리프로필렌, 폴리비닐알콜, 폴리amide등에도 중요한 필름제조기술로써 차지하고 있다. 그러나 1990년대 들어서면서 환

경문제가 보다 심각하게 대두되면서 유럽지역을 선두로 포장재의 회수 재사용이 강력히 요구되고 있으며 이에 따른 법적인 규제가 가해지고 있다. 국내에서도 환경오염을 우려하는 목소리가 근래에 고조되어 폐기물의 재활용화, 감량화 문제가 중요한 이슈로 대두되었다.

이에 대한 대책으로 정부에서도 관련법안을 마련 환경보전과 자원 재활용에 부심하고 있다. 폐기물관리법으로는 91년 제정된 폐기물관리법과 1992년 환경처가 입법 예고한 자원 절약과 재활용 촉진에 관한 법률안, 폐기물의 국가간 이동 및 그 처리에 관한 법률안 등이 있다. 환경처 고시 제1992-57호에 보면 폐기물관리법 29조 및 동법 시행령 제10조 제3항의 규정에 의해 폐기물의 감량화 및 재활용 촉진을 위하여 포장폐기물의 발생억제를 위한 상품의 포장방법 및 포장재질에 관한 규정을 고시해 두고 있다. 제5조는 난분해성 포장재의 사용금지 조항으로 규정되어 있고 제6조는 단일재질 포장재 사용으로 내용이 규정되어 있다.

이러한 일련의 변화에 대응하고 국내외적으로 수요가 예상되는 필름 분야 및 기타 각종 포장재 관련 산업종사자들의 이해를 도모하고자 PET수축필름을 중심으로 수축필름

의 종류 및 특징에 대하여 기술하고자 한다.

## 2. PET수축필름의 특징 및 종류

### ① 소재별 용도 및 동향

수축필름은 원래의 치수, 원래의 형상으로 되돌아 오는 열가소성 플라스틱의 열변형성을 이용한 것이다. 1951년 독일에서 수축성 이용기술이 도입되어 먼저 강판 방충피막, 전기배선단자, 절연용 등 공업분야부터 시작되어 1960년대에는 간장병의 캡술로 용도 개발되었다. 일본에서는 탄생된지 40년이 되었고 현재는 약 9만톤의 시장으로 성장하였다.

수축필름의 특성은 원료폴리머의 성질, 연신율, 기타 사용조건 등에 따라 다르다. 물리적으로는 모든 필름의 연신 후 가열(열풍, 복사열, 열수)에서 수축하는 성질을 이용한 것인데 용도에 따라 중·횡, UNBALANCE 연신을 자유로이 행하는 것이 가능하다는 것이다. 열수축필름의 소재로는 일반포장용의 염화비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 그리고 라벨용의 염화비닐, 폴리스틸렌, 발포폴리올레핀, 폴리에스테르 등이 있다.

소재별 출하량은 폴리스틸렌과 염화비닐이 압도적으로 많고 이 두종류가 전체 출하량의 약 81%를 점한다. 소재별 특성을 간략히 소개하면 염화비닐수축필름(PVC)은 용융압출법, CASTING법(용융유연법)에 의해 제조하며 주요 MAKER는 일본 카바이드 공업, 군제, 미쓰비시 수지, 신월폴리머, 신월화학공업, 동양자재공업등이 있고 T다이유연법에 의한 염화비닐필름의 용도별 수요추이를 조사해 보면 식품용의

PREPACK와 덮개용이 순조롭게 신장하고 있다. 비식품용품은 거의 횡방향 수축상태이며 자기테이프, CD, VD, RECORD분야의 신장이 현저하고 부엌, 화장실용품등의 수요가 매년 증가하고 있다.

근래의 수요추이를 보면 횡방향 수축상태의 제품이 많지만 유럽부터 파급되어온 환경문제에 의한 감소현상이 뚜렷하다.

PE수축필름은 투명도가 낮고 표면광택도 떨어지지만 다른 수축필름에 비하여 가격이 낮은 이유로 공업분야로 다용되고 있다. 히트-실분야가 강하고 파열도 적고 저온에서의 내충격강도도 낮아 어떠한 공업용 포장에도 사용이 적합한 것이 특징이다. PE계 수축필름은 일반 PE수축필름과 전자선가교 PE필름으로 대별된다. 일반 PE필름의 두께는 원료RESIN의 개질이나 필름제조기술의 향상등에 따라 매년 얇아지고 있다. 가교 PE수축필름은 종방향 일축연신필름과 이축연신필름이 있다. 제조회사로는 대창공업, 대일본수지, 대양플라스틱 등이 있으며 주용도는 강도가 요구되는 집적포장이나 팔레트포장용 등이 있고 비식품(공업포장) 용도가 전체의 70% 이상을 점유한다. PE수축필름은 방수성, 방습성이 요구되는 수출포장에 수요가 많다. 식품포장용으로는 음료나 조미료 용기, 디저트용기류등을 중심으로 수요가 증가하고 있다.

PP수축필름(OPP)은 강도면에서 매우 우수하나 수축온도가 높고 수축적성 온도범위가 좁고 수축응력이 강하여 강도가 약한 피포장물을 포장할 경우 변형이 일어날수 있지만 용기면, 즉 액상요구르트 멀티팩과 앨범 문구

류 포장 및 기타 잡화품의 수축포장용으로 광범위하게 사용되고 있다.

PS수축필름은 수축라벨용으로 개발되었다. 염화비닐의 폐기처리에 있어서 소비자의 배려로 인하여 PS수축필름을 탄생시켰다. PS수축필름은 PS계 BOTTLE(유산계 음료)과 동재질이기에 때문에 라벨을 따로 분쇄하여 재생이 가능하게 되었다. 그 후 ONE-WAY유리병용 라벨로서의 시장이 확대되었고 POLYSTYRENE FILM/POLYSTYRENE PAPER와 POLYESTER FILM/POLYOLEFINE필름의 라미네이트 수축필름이 수축라벨용 원판으로 개발되었는데 주된 장점은 ONE-WAY유리병 라벨로서의 시장이 확대되었고 POLYSTYRENE FILM/POLYSTYRENE PAPER와 POLYESTER FILM/POLYOLEFINE필름의 라미네이트 수축필름이 수축라벨용 원판으로 개발되었는데 주된 장점은 PS/PSP가 표면인쇄가 미려하고 표면보호성, 내열성이 있으며 PET/발포 PO는 표면인쇄가 미려하고 강도, 내열성이 우수하다.

PS/PSP TYPE은 레토르트, 전자렌지용등에 채용이 진행되고 있으므로 라미네이트 수축라벨은 금후에도 굉장히 증가할 것으로 예상되고 있다.

PET수축필름은 염화비닐의 폐기물처리법에 의한 공해문제등이 배경으로 되어 PET필름 제조회사인 TOYOBO, 군제, 다이아호일이 개발 상품화하였다.

현재 타 PET 필름 제조회사도 연구 개발하고 있고 수요가 본격화한다면 시장참여가 본격적으로 진행될 것으로 예상된다. PET수축필름

은 주로 염화비닐 수축라벨 분야로의 대체소재로써 염화비닐 및 폴리스틸린계 필름과 경쟁을 하고 있다.

특성으로는 내후성, 내저온성, 투명성, 인쇄성이 우수한 반면 수축성(핀트성)이 나쁘고 코스트가 높다는 문제가 있다. 그러나 수축성이나 작업성의 문제는 이제까지 꽤 개량되었고 코스트면에서도 두께조작이나 라미네이트 가공으로 문제점이 많이 해소되었다. 일본내 출하량을 살펴보면 TOYOBO가 50톤, 군제가 80톤, 다이아호일이 약 30톤정도이며 PET수축라벨은 주로 청량음료의 PET BOTTLE에 사용되고 있다.

1991년까지 수요는 코스트가 높아 침체상태였으나 공해문제에 의한 시장 NEED상승으로 연간 4~500톤의 수요를 새로 만들어 낼 것으로 예상되고 있다.

② PET 열수축필름의 특성  
가. 용도

폴리에스테르 수지는 우수한 기계적 특성과 실온보다 높은 유리전이온도를 갖기 때문에 실온 근방에서의 치수안정성과 유리전이온도 이상에서 높은 수축성을 갖는 것이 가능하며 열수축 폴리에스테르 필름으로 현재 사용중이거나 전개가 가능한 용도는 아래의 [표 1]과 같다.

나. 일반특성

PET수축필름은 강도, 끈기, 내충격성이 우수하고 종래의 소재보다 박물이므로 실용적으로 고급화가 가능하다. 목적에 따라 광범위한 후도선정이 가능하고 라벨에 의한 파편방지와 같은 보호성 개량이 가능하다.

현재 수축라벨의 주체인 PVC와

폴리스틸렌(OPS)과의 특성비교는 다음과 같다.

다. 열수축 특성

각 소재의 대표적인 열수축 거동은 [그림1, 2]와 같다.

PVC는 저온에서의 수축성은 우수하지만 OPS는 저온수축성이 떨어진다. OPP는 더욱 저온수축성이 떨어지므로 PLASTIC BOTTLE자체가 열변형되기도 하고 또 내용물이 고온화하면 안되는 경우도 있으므로 적용에 한계가 있다.

이에 비해 PET는 최고의 저온수축성을 나타내어 전술한 문제가 해결 가능하다. 특히 최근 실용화가 진행되고 있는 저온무균 충전 PET BOTTLE음료의 예를 보면 종래의 고온충전을 필요로하지 않기 때문에 BOTTLE자체는 박막화되어 내열성이 저하되므로 열수축라벨이 고온에서 수축하는 것이 합당하지 않다.

더구나 PET는 일정한 열수축을 갖기 때문에 저온영역에서 비뮈말하면 고속 단시간 수축이 가능하여 장래의 고속충전용에도 대응이 가능하게 된다. PVC, OPS는 [그림1, 2]에서 보듯이 PET와 거리가 먼 수축 거동을 나타내기 때문에 수축 터널의 온도조건을 변경, 조절할 필요가 있는 반면 PET 필름은 재수축 특성을 가지므로 한번 수축한 부분의 재수축이 곤란하여 수축반이 발생하는 것을 방지하는 것이 특징이다.

라. 완전에 가까운 일축 수축성

PET BOTTLE용 라벨은 한방향으로 큰 수축성을 갖는 반면 이것과 직교방향으로는 거의 수축이 일어나지 않는 것이 이상적이다. 예를 들면 횡방향으로 수축시켜 BOTTLE 표면에 수축 라벨을 붙이는 경우를 생각해 보면 소정의 위치에 라벨이 붙지않아 외관이 불량하게 되므로

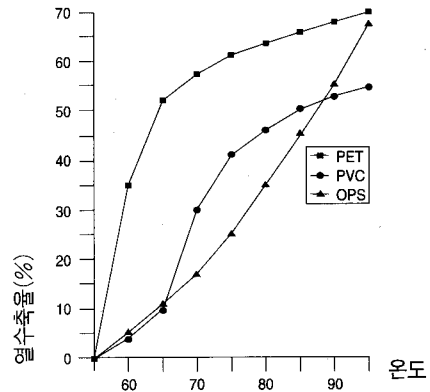
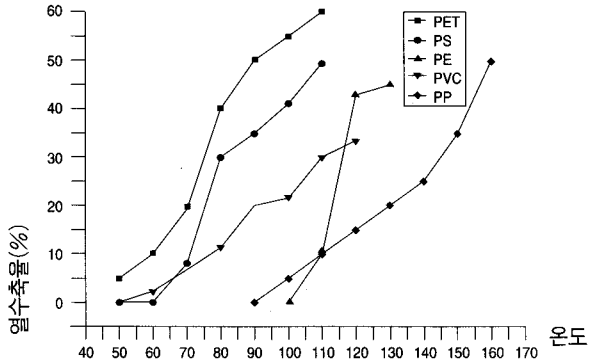
[표 1] 분야별 용도

분 야	구체적 용도
식품 용도	인스턴트 식품, 유산균 음료, 디저트 식품, 맥주병, 주류, 농수산물, 건어물, 토산품, 라벨 등
비식품 용도	주방용품, 일용품, 잡화, 건재, 펠리트포장, 스포츠용품, 화장품, 문구, 세제, 사무용품, 인테리어제품, 전기관계부품 등

[표 2] 각 소재별 특성비교

항 목	단 위	재일합성 XS-100(PET)	PVC	OPS	측정법	
두께	μm	40	50	60	MICROMETER법	
HAZE	%	3.9	7.0	6.0	ASTM-D1003	
인장강도	MD	kg/mm <sup>2</sup>	7.5	5.0	3.0	ASTM-D882
	TD		27.0	17.0	8.0	
신도	MD	%	540	290	240	
	TD		107	30	55	
동마찰계수		0.45	0.50	0.30	ASTM-D1894	
F-5치	MD	kg/mm <sup>2</sup>	5.4	4.4	3.0	ASTM-D882
	TD		8.5	7.0	3.0	
팽창도	%	180	165	130	ASTM-D1003	
자연수축율		0.7	1.4	3.2	40℃ 20일	

(그림 1, 2) 필름 종류와 열수축거동



단순히 이를 개선하도록 필름을 횡 방향으로만 배향시키기 위해 횡연신 하면 고분자 화학물질상의 상식으로 이해되는 것처럼 찢어지기 쉽고 강도가 약해지는 현상이 발생한다.

특히 BOTTLE이 낙하하는 경우에는 종방향의 강도가 병의 파손 방지상 중요하기 때문에 단순히 한방향 연신이 좋다고 말할 수 없다. 이와같이 어떤 특정 영역(온도)에서 극히 작은 수축성을 갖는 반면 그 직각 방향으로로는 큰 수축성을 갖는 필름의 제조방법이 중요한데 PET 열수축필름은 이러한 문제를 해결할 수 있는 특징이 있다.

**마. 내열성**

종래의 필름은 고온의 BOIL처리나 레토르트 처리가 가능하나 내열성이 낮아 살균처리에는 부적당하다. 예를 들면 레토르트 처리를 행하면 종래 필름은 처리중에 파열되고 모든 기능이 소실된다. 따라서 BOIL나 레토르트 처리에 견디는 열수축필름이 필요한데 T수축필름은 PVC, OPS에서는 볼 수 없는 특유의 내열성을 가지므로 우수한 BOIL 레토르트적성을 갖는다.

가압수 처리시의 종류별 내열성 및

외관특성을 (표 3.4)에 기술하였다.

**바. 열수축반**

열수축성의 균질성이 결여되어 수축이 충분한 것과 불충분한 것의 차이가 생기면 표면에 불균일한 오철이 발생하게 된다. 특히 용도상 중요한 점은 고속수축포장이나 라벨링공정등에 있어서 수축율이 크게 되는 부분이 수축반이 발생하기 쉽고 또 증착의 경우는 외관상 개선이 되지 않으면 색반이 그대로 나타나게 되는데 PET 열수축필름은 이러한 측면에서도 상당한 개선이 가능하다.

**사. 인쇄적성**

PET 필름이 갖는 투명성 광택이 양호한 특성으로 이면인쇄에 의해 아름다운 라벨이 얻어질수 있다. 게다가 ELYSPEC이 적으며 표면 평활성이 좋고 하아프론 인쇄와 재현성이 우수하며 선명한 다색인쇄를 할 수 있다.

PVC는 저온에서의 수축성은 우수하지만 OPS는 저온 수축성이 떨어진다. OPP는 더욱 저온수축성이 떨어지므로 PLASTIC BOTTLE 자체가 열변형되기도 하고 또 내용물이 고온화하면 안되는 경우도 있으

므로 적용에 한계가 있다.

이에 비해 PET는 최고의 저온수축성을 나타내어 전술한 문제가 해결 가능하다. 특히 최근 실용화가 진행되고 있는 저온무균 충전PET BOTTLE음료의 예를 보면 종래의 고온충전을 필요하지 않기 때문에 BOTTLE자체는 박막화되어 내열성이 저하되므로 열수축라벨이 고온에서 수축하는 것이 합당하지 않다. 더구나 PET는 일정한 열수축을 갖기 때문에 저온영역에서 비귀말하면 고속단시간 수축이 가능하며 장래의 고속충전용에도 대응이 가능하게 된다. PVC, OPS는 상기 그림에서 보듯이 PET와 거리가 먼 수축거동을 나타내기 때문에 수축 터널의 온도 조건을 변경, 조절할 필요가 있는 반면 PET 필름은 재수축 특성을 가지므로 한번 수축한 부분의 재수축이 곤란하여 수축반이 발생하는 것을 방지하는 것이 특징이다.

**아. 용제 특성**

PET 필름에 사용되는 인쇄잉크에 함유된 유기용제에 의해 팽윤, 변형은 거의 없으며 인쇄중 그라비아틀에서의 판 수축도 없다. OPS에 나타나는 용제적성의 문제점도 해결 가능하다.

자. 경시안정성

필름의 경시 자연수축율에서 본 수축특성은 극히 중요한 특성이다. 경시변화가 큰 OPS로는 인쇄 및 슬립 가공후의 자연수축으로 직경변화가 경시일수에 따라 수축거동차를 일으키기 쉽고 유통, 보관에 세심한 주의가 필요하다. PET의 경우 경시 변화 안정성이 타소재에 비하여 안정하므로 실용화에 유리하다.

차. CENTER-SEAL적성

슬립 가공시 CENTER SEAL을 각종 방법으로 취하지만 PVC, OPS와 같이 용제를 사용한 순간 접착방법, 접착제를 사용한 방법등과는 다른 접착제를 사용하면 그 특성이 우수하다.

카. 내후성

PVC, OPS에서는 약 20시간후에 a치 변화가 일어나며 60시간에서는 변색이 진행되고 100시간에서는 a, b치 모두 변한다. PET는 300시간 조사해도 a,b치 모두 변화가 극히 적어 라벨의 변색을 방지할 수 있음을 알 수 있다. 또 강도면에서는 OPS는 80시간 조사하면 열화하여 강신도 측정이 불가능할 정도로 된다. PVC도 40시간에서 거의 신도가 ZERO에 가까이 되며 강도저하는 180시간 이내에서 발생한다. 신도가 거의 ZERO에 가까우므로 충격에는 매우 약함을 알 수 있다.

③ PET 열수축필름의 제조법

PET수축필름의 제조 공정은 중합, 건조, 필름제조공정으로 크게 세가지 공정으로 구분할 수 있는데 주요 공정별 특성을 간단하게 소개

[표 3] 용도별 내열특성 비교

항목	처리온도	방향	PET XS-100	PVC	OPS
연화온도			70	49	43
파단강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	80℃	TD	6.5	2.8	2.0
		MD	15.1	6.1	4.6
	120℃	TD	6.9	파단	파단
		MD	12.2	"	"
	135℃	TD	6.2	"	"
		MD	15.1	"	"
파단신도 (%)	80℃	TD	6	35	272
		MD	165	158	238
	120℃	TD	6	파단	파단
		MD	90	"	"
	135℃	TD	60	파단	파단
		MD	75	"	"
충격강도	80℃		3.5	14.2	7.4
	120℃		1.2	파단	파단
	135℃		0.5	"	"

[표 4] 종류별 외관특성 비교(가압수 처리시)

내열수축성	소재	PET 40μm	PVC 50μm	OPS 60μm
95℃ BOIL		양호	백탁발생	백탁발생
120℃ REPORT		양호	파단	파단
135℃ REPORT		보통	파단	파단

하면 다음과 같다.

▲중합공정

DMT 등의 ACID류와 EG, 글리콜류를 적당한 촉매 및 첨가제를 첨가하여 통상의 PET와 같은 중축합 반응을 이용하여 수축 필름용 CHIP을 제조하는데 원료의 각종 첨가제 및 원료의 종류와 양에 따라 결정화 속도, 수축 및 수축속도, 투명도, 폴리머의 열적 특성이 좌우되므로 적당한 원료의 선정이 매우 중요하다. PET 열수축필름의 기본적인 특성은 본 공정에서 거의 결정되어 진다고 해도 과언이 아니다.

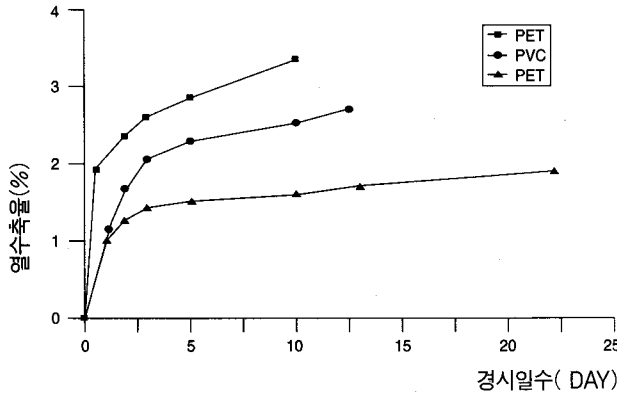
▲건조 및 필름제조 공정

수축필름용 CHIP자체의 저온 고수축 특성을 부여함으로써 수반되는 건조 및 필름제조조건은 통상의 일

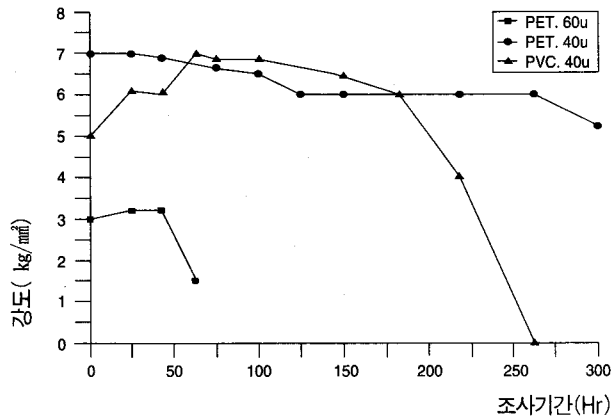
반 PET 공정으로는 여러가지 문제점을 수반하므로 다소의 공정개선이 필요하며 축자이축연신법에 의하여 제조할 수 있는데 일반 PET보다 용융점도 및 결정화온도가 매우 낮고 또한 유리전이 온도가 약 20℃정도 낮은 특징을 가지고 있기 때문에 기존 PET제조설비로는 애로점이 많이 발생한다.

중합공정에서 생산된 CHIP을 용융합출기 및 DIE를 통해 SHEET 상태로 냉각하여 비결정화된 SHEET를 중, 황연신 후 일정한 온도에서 결정화 시켜 제조하는데 본 공정에서의 조건에 따라 위치별 균일 수축성 및 두께균일도가 결정되므로 주의해서 제조해야 한다. 일반 PET와 수축필름의 폴리머 특성은 [표 5]와 같다.

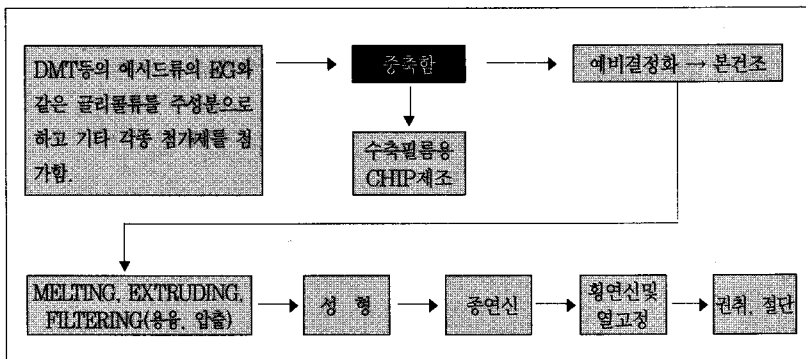
[그림 3] 필름종류와 경시변화



[그림 4] 필름종류별 내후성



▲ PET 열수축필름의 제조법



[표 5] 일반 PET 및 수축필름용 폴리머의 기본 물성

구분	일반 PET	수축필름용
유리전이 온도	78℃	61℃
결정화 온도	150℃	120℃
용점	258℃	210℃

3. 맺음말

각종 유리병, PET BOTTLE용으로 열수축라벨이 새롭게 개발중이나 아직 그 실적이 미비하고 연구 개발할 분야가 아직도 많다.

PET라벨 실용화의 최대 POINT는 기존의 수축라벨링 라인에서의 마무리 불량율을 얼마나 최소화 하는가에 있으므로 기계설비의 개발 없이는 실현하기가 매우 어렵다. 또한 슬립 가공기술도 중요한 문제다.

PET 수축필름은 타소재에는 없는 우수한 특성을 가지고 있으나 아직도 제조 COST 과다로 시장(특히 국내)의 판매확대에 애로점이 많다. 현재 국내시장에서의 수축필름 수요는 월2~300톤에 이르고 있지만 아직 대부분의 업체가 PVC수축필름을 선호하는 경향이다. 그러나 PET BOTTLE용 라벨외에 일반 식품포장용, 각종 전기 전자재료, 화장품 포장용등에서 수출용 중심으로 수요가 증가하는 상태이며 PVC 필름은 소각 후 염소가스에 의한 산성비의 원이 되므로 향후 대체수요가 꾸준히 성장하리라 예상된다. 제일합섬은 기존의 PET베이스 필름제조기술을 바탕으로 1990년초부터 개발에 착수하여 1993년 국내 최초로 상품화에 성공 현재는 PET라벨용 수축필름외에 기타 용도로의 전개에 주력하고 있다. 아울러 각종 포장재의 고기능화 및 질적 향상에 기여하며 환경오염방지 또는 대체소재의 개발을 계속 추진하여 국내의 경쟁에서 우위를 점할 수 있도록 노력할 것이다. [K]