

차단성 재료의 종류와 동향

이 문 석 / 유공대덕기술원 고분자 연구2실 과장

I. Nylon

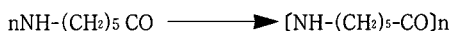
1-1. 기술

Nylon은 Lactams의 ringopening polymerization(개환 중합)이나, Amino acid, diamine, diacid의 condensation반응에 의해 합성 될수 있으며, 그 종류로는 6, 66, 6/9, 6/10, 6/12, 11, 12등이 있으며 이중 가공성이 용이하며 Packaging분야 시장의 85%를 차지하는 Nylon6에 대해서 살펴본다.

1-2. 특징

일반적으로 Nylon films은 casting이나 blowing방법에 의해 제조 되는데, 미국에서는 meat나 cheese 포장에서 요구되는 thermo-formability를 충족시키는 casting 필름이 더욱 보편화 되어 있다. Nylon필름은 산소 및 수분 차단성이 우수한 PVDC를

(그림 1) Nylon의 합성공정



Catalyst

coating하여 제품의 shelf life를 연장 하는 것이 가능하며, 다음과 같은 특징의 물성을 갖고 있으며,

▲ Thermoformability

[표 1] Typical properties of Nylon films

구분	Cast-nonoriented	Uniaxially oriented	Biaxially oriented
Film thickness, mils		1.0	
Density, g/cc	1.12	1.12	1.15~1.16
Melting point, °C		215~221	
Tensile strength, psi			
MD	17,000	50,000	28,000~38,000
TD	15,000	10,000	
Tensile elongation, %			
MD	300~400	60	80~120
TD	300~400	450	80~120
Tensile modulus, psi			
MD	90,000~150,000	30,000	200,000
TD	90,000~150,000	30,000	200,000
Elmendorf Tear strength, g			
MD	50~90	40	10~16
TD	50~90	100	10~16
Water vapor transmission (g mil/100 in ² 24Hr, 90% RH)	19~20	-	11~13
Permeability at 25°C (cc mil/100 in ² 24Hr atm)			
Oxygen	2.6	-	1.3~2.3
Nitrogen	-	-	0.65
CO ₂	-	-	5.8

- High tensile & tear strength
 - Resistance to puncture, abrasion & flex cracking
 - High burst & impact strength
 - Resistance to oil, fat & grease
 - low permeability to gases
- 연신정도에 따른 자세한 물성은 [표 1]과 같다.

1.3. 용도 및 수요량

미국의 경우 Nylon 필름의 80%가 식품포장에 이용되며 이중 대부분은 meat포장이며, [표 2]국내에서는 햄, 소세지 등의 육가공 제품 및 게맛살, 단무지등 모든 제품에 널리 적용되고 있다.

1.4. 신제품 개발 동향

Nylon6 필름의 최대 약점인 차단성을 보완한 Semi-aromatic Polyamide film의 일본내

연구개발 동향을 살펴보자

1) Mitsubishi gas chemical

개발된 polyamide(Nylon)의 명칭은 MXD6 (Poly-m-xylylen adipamide)로서 다음과 같은 우수한 물성을 갖고 있다.

▲ 기존 Nylon6 대비 10~20배 향상된 산소 차단성

▲ 온도 변화 및 높은 습도에서도 산소 차단성 유지

또한 PA(MXD6)의 응용분야는 multilayer structurest 뿐만 아니라, polymer blend 에도 적용가능하며,

무연신 필름의 경우,(일본, 유럽에서 상업화 되어 있음)

① : PP/PA(MXD6) multilayer film
PE/PA(MXD6) multilayer film

② : PA(MXD6)/PA6 blend film

연신 필름의 경우는, (일본에서 상업화 되어

[표 2] 용도 및 수요량/층구성 적용 예

구 분	Coextrusion Extrusion-Lamination from Resin	Lamination from Film	Total	Structure
Meat	22	8	30	
Processed	12	5	17	Nylon / PVDC / ionomer Nylon / EVOH / ionomer
Ground	5	1.5	6.5	Nylon/EVA
Fabricated	5	1.5	6.5	Nylon/EVOH/EVA
Cheese	2	12	14	Nylon/PVDC/EVA EVA/Nylon/EVA Nylon/EVOH/ionomer Nylon/EVOH/EVA
Frozen Food	0.5	3.5	4	Nylon / PE
Bakery Products	0.5		0.5	HDPE/nylon/EVA
Total	2.5	26.5	51.5	

있음)

① : PA(MXD6)/PA6 multilayer film

② : PA(MXD6)/PA6 blend film

에 적용되며, 그림 1은 연신후 Morphology 및 물성을 보여주고 있다.

2) Mitsubishi chemical(Mitsubishi Kasei)

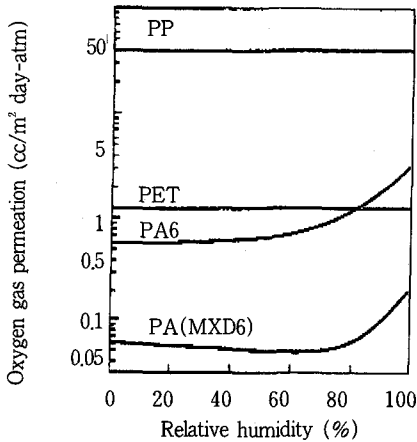
당사는 1994년에 상품명 SUPERNYL 이라는 aromatic polyamide film을 개발, 상업화

에 성공 하였는데, PVDC coated ONy-lon(K-ONY) 대비 우수한 물성 및 환경 친화성을 장점으로 내세우고 있으며 자세한 물성은 [표 3], [그림 2]와 같다.

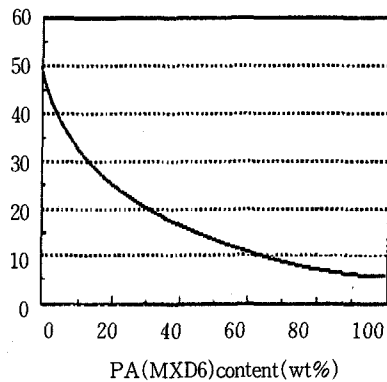
▲ K-ONY 대비 우수한 산소 차단성, EVOH 대비 습도에 따른 산소 차단성 유지

▲ K-ONY 대비 우수한 내 핀홀성, ONY와 유사한 기계적 물성

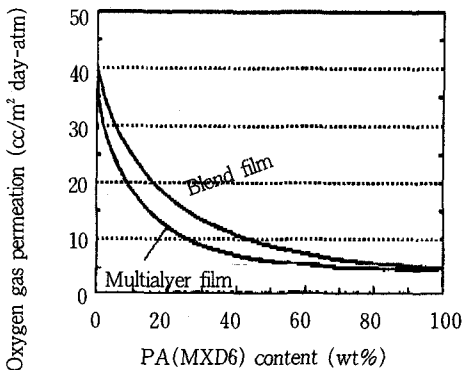
[그림 1] Gas barrier properties of PA(MXD6) / PA6 Multilayer film and blend film



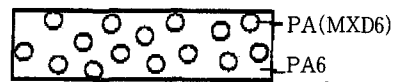
(I) Humidity dependence of oxygen permeability of various monolayer films, at 20°C



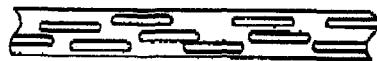
(II) Oxygen permeation of non-drawn PA(MXD6) / PA6 blend films (thickness 20 μm), at 23°C, 60% relative humidity



(III) Oxygen permeation of drawn films (thickness 15 μm), at 23°C, 60% relative humidity

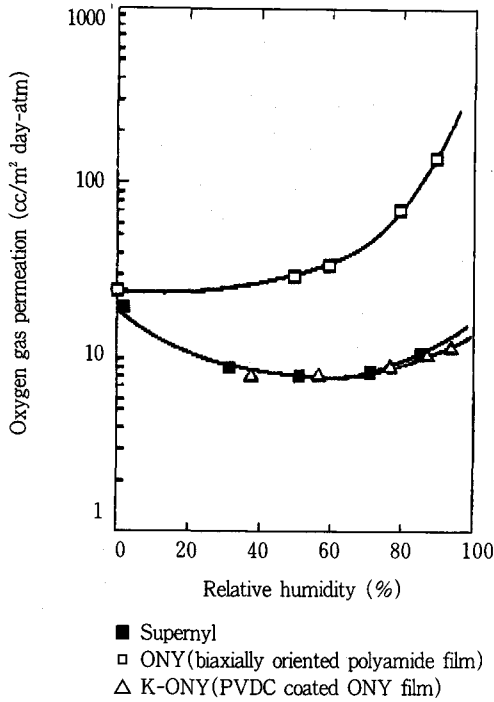


↓
Drawing



(IV) Morphology change of blend film by drawing

(그림 2) Oxygen barrier property of supernyl film



- ▲ K-ONY대비 우수한 thermal resistance
→ AL foil 없이 barrier heat packaging 가능
- ▲ 연소시 chlorine gas 발생 안함 등

1-5. 전망

상기 [표 1]과 같이 Nylon은 포장에 요구되는 거의 모든 물성을 만족하여, 현재까지 국내에서는 육가공 제품 및 차단성 재질로서 대부분을 Nylon으로 대체하여 사용하고 있는 실정이다. 그러나 소득수준의 향상으로 소비자의 건강에 대한 관심도 등이 급속히 증대되고 있는 상황이므로 제품의 신선도를 장기간 유지하기 위해서는 EVOH 및 특수 Nylon과 유통기한 자율화 정책의 근본적인 취지인 수입제품과 경쟁력 제고를 위해서도 차단성 보완 제품의 개발/적용은 향후 필수적인 추세라고 판단된다.

[표 3] Properties of Mitsubishi Chemical's Supernyl Film

구분		Supernyl	K-ONY	ONY
Thickness	(μm)	15.0	17.5	15.0
Tensile str.(MD/TD)	(kg/mm^2)	25.8/33.2	22.3/29.1	25.4/34.2
Elongation(MD/TD) (%)		139/85	129/98	120/93
Impact strength	($\text{kg cm}/\text{mm}$)	1023	K823Ny806	1120
Piercing strength	(kg/mm)	31.2	K30Ny28.7	32.3
Pinhole resistance-Gelbo flex test (number of pinholes) 23°C, 3000cycles		6.0	11.0	2.3
Oxygen gas permeation	($\text{cc}/\text{m}^2 \text{ day atm}$)	9.6	9.8	70
25°C, 80%RH				
Water vapor permeation	($\text{g}/\text{m}^2 \text{ day}$)	108	14	300
40°C, 90%RH				
Haze	(%)	3.7	2.9	2.6
Shrinkage in hot water(MD/TD)	(%)			
95°C, 5min		1.8/1.7	1.1/1.5	1.1/1.5
127°C, 5min		5.3/7.3	Cloud	4.0/7.6
Hot water resistance		130°C	95°C	130°C

ONY : biaxially oriented polyamid film, K-ONY : PVDC coated ONY film.

2. PVDC

2-1. 기술

현재까지 상업화된 PVDC는 Vinylchloride, acrylonitrile, acrylate의 copolymers로서

[표 4] Typical properties of SARAN wrap film

Properties	구분
Density, g/cc	1.17
Ultimate Tensile strength, psi	8000-16,000
Ultimate Elongation, %	60
Clarity, %	88
Gloss, 45%	120
Haze, %	0.4
Heat Selaing Temperature, F	275~300
Water Vapor Transmission Rate, (g · mil/100in ² · 24Hr, 90%RH at 100°F)	0.2
Gas Transmission Rate, (cc · mil/100in ² 24Hr atm, at 73°F)	
O ₂	0.8-1.1
CO ₂	3.8-6.0
N ₂	0.12-0.16
Air	0.21-0.44
Film Yield, 0.5mil Thick, in ² /lb	33,700

[표 5] Typical barrier properties of films

구분	Gas permeability at 73 °F (cc mil/100 m ² 24Hr atm)		Water vapor Transmission at 100 °F (g mil/100m ² 24Hr, 90% RH)
	O ₂	CO ₂	
Saran warp	0.8	2.8	0.2
EVOH	0.01	0.4	13
Nitrile	0.8	NA	4
Nylon6 -biaxially oriented	0.5	12	10
OPP	160	500	0.4
HDPE	170	NA	0.4
LLDPE	300	6000	0.5

suspension, emulsion polymerization에 의해 합성되는데 전자는 extrusion용으로, 후자는 Latex와 solution coating용으로 사용되고 있다.

2-2. 특징

PVDC는 Chroline group의 수소결합으로 인하여 산소 차단성이 우수하고 대칭형 결정구조를 갖기 때문에 수분차단성 또한 우수하나, ([표 4]참조) 열 (열 성형) 가공에 어려움이 있다.

[표 4]에서는 PVDC film과 경쟁되는 대표적인 차단성 필름과의 물성비교를 보여준다.

2-3. 용도 및 수요량

미국 및 유럽에서는 Coating/Multilayer films이 비슷한 수준으로 사용되고 있으나, 일본에서는 대부분이 coating용으로 사용되고 있으며, 차단성 재질로는 가장 큰 규모인 년 50,000ton을 소비하고 있으며 [표 6]차단성 용도가 아닌 wrap필름의 소비량은 년 35,000ton 정도이다.

SARAN과 같은 monofilm의 경우에는 가정용 wrap필름에 가장 많이 사용되며, coex-

trusion 필름은 meat 포장에, latex 및 solution coating은 스낵/제과류에 이용되고 있다.

각각의 세부적 용도에 따른 사용량은 [표 7~10]과 같다.

2.4. 신제품개발 동향

Chlorine gas의 환경규제로 인하여 EVOH나 Nylon 필름 대비 신제품 개발수준이 매우 미미한 수준이다.

[표 6] Worldwide consumption of PVDC for barrier application
단위 : ton/year in 1992

Application	Japan	Europe	USA	Total
Coating	10,000	7,000	9,000	26,000
Multilayer films	1,000	8,000	7,000	16,000
Total	11,000	15,000	16,000	42,000

[표 7] Usage of SARAN monofilm(Dow의 PVDC wrap 상품명)

구 분	1991		1996*	
	MMLb	\$MM	MMLb	\$MM
Meat	1.5	6	1.5	7
Household wrap	10	27	9.5	30
Cosmetics/Toiletry	0.2	0.52	0.2	0.59
Totals	11.7	33.5	11.2	37.6

* 추정치임

[표 8] Usage of Coextrusion specialty films

구 분	1991	1996
	MMLb	MMLb
Meat	17	17
Cheese	6	7
Medical packaging	1.2	1.3
Snack foods	0.6	0.6
Totals, MMLb	25	26
\$MM	31	38

1) Asahi chemical

당사는 Dow chemical과 joint venture기업이었으나 1982년에 독립하였고, 현재 다음과 같은 제품을 개발, 상업화 하고 있다.

▲ 무연신 공압출 차단성 필름 :

Barrialon-CX (LDPE/PVDC/LDPE)

▲ 연신 공압출 차단성 필름 :

Barrialon-LF (PP/PVDC/PP)

▲ 열수축(heat shrinkable) 공압출 차단성 필름 bag : Barrialon-S (LDPE/PVDC/EVA) for chilled beef packaging

▲ 단층 PVDC 필름 : Saran 필름

[표 9] Usage of Latex coating

구 분	1991	1996
	MMLb	MMLb
Processed Meat	3	3
Cheese	5.3	5.4
Snack foods	8	10
Bakery	2	2.3
Confectionery	3	3.5
Totals, MMLb	25	26
\$MM	31	38

[표 10] Usage of Solution coating

구 분	1991	1996
	MMLb	MMLb
Snack foods	0.8	0.5
Bakery	1.1	1.0
Confectionery	1.4	1.0
Condiments	0.7	0.6
Dried fruits	0.1	0.1
Others	1.1	1.1
Totals, MMLb	5.2	4.3
\$MM	9.2	8.3

[표 11] 용도별 층구성 적용 예

용도	층구성 예
Meat Packaging Boxed Meat	EVA/PVDC/EVA coextrusion shrink bage Nylon/PVDC/EVA non-shrink bags(either coextruded or PVDC latex coated on nylon)
Ground Meat Processed Meat	EVA/PVDC/EVA Ionomer/PVDC nylon coextrusion Ionomer/PVDC-coated polyester EVA-PVDC-EVA coextruded shrink bags EVA/PVDC/nylon casings for sausages
Chees Packaging Bulk Cheese Aging	EVA-PVDC-coated nylon EVA/PVDC coextrusion
Aged Cheese	EVA/PADC-coated biaxially oriented nylon EVA/PVDC-coated oriented polypropylene EVA/OPP/PVDC-coated polyester LLDPE/EVA/PVDC/EVA/LDPE coextrusion(Saranex)
Mozzarella	EVA-PVDC coextrusion Ionomer/PVDC-coated nylon
Processed Cheese	PBDC-coated OPP PVDC-coated cellophane
Snack Foods	PVDC-coated glassine/LDPE/adhesive/OPP PVDC-coated OPP/LDPE/OPP PVDC-coated polyester/LDPE/OPP PVDC-coated OPP/PVDC-coated OPP PVDC-coated OPP/adhesive/PVDC-coated cellophane LDPE/EVA/PVDC/EVA/LDPE/(Saranex)
Confectionery	OPP/adhesive/PVDC-coated OPP/print White OPP/PVDC-coated OPP Metallized polyester, two-side PVDC-coated Polyester, two-side PVDC-coated
Bakery	Oriented PP, two-side PVDC-coated Polyester, two-side PVDC-coated
Single Serving Condiments	Polyethylene/PVDC-coated cellophane
Dried Fruits	Polyethylene/adhesive/PVDC-coated cellophane
Lidding	PVDC-coated polyester
Sandwich Wraps	Cellophane, two-side PVDC-coated
Household Wrap	PVDC monofilm
Industrial Bags	LDPE/PVDC/LDPE coextrusion(Saranex)
Tabacco	Cellophane, two-side PVDC-coated
Miscellaneous Nonfood Bags	LDPE/PVDC/LDPE Coextrusion(Sarnex)
Medical Packaging Blood Bags, Solution & Waste Bags	EVA/PVDC/EVA coextrusion(Saranex)
Cosmetics Toiletry	PVDC Monofilm

2.5. 전망

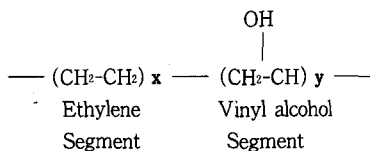
PVDC는 분자구조에 Chlorine을 포함하고 있기 때문에 환경규제를 심하게 받고 있는 실정인데 [표 7~10]에서 알수 있듯이 성장률은 거의 0%로 경쟁제품인 EVOH에 의해 급속히 대체되고 있는 추세이다.

국내에서는 기재 필름인 Nylon, PET, OPP에 PVDC를 coating한 제품이 일부 수입되어 사용되고 있으나 그 양은 매우 미미한 실정이다.

3. EVOH

3.1. 기술

EVOH는 EVA(Ethylene Vinyl Acetate copolymer)의 hydrolysis에 의해 합성되므로, 분자에 Ethylene segment와 Vinyl alcohol segment가 random하게 분포되어 있고,



3.2. 특징

상업적으로 열성형 가능한 Ethylene content는 25-50mol%이다.

Ethylene content가 감소할수록 밀도, 용점, Tg, 산소 차단성은 증가하나, 수분 차단성은 감소하며, [표 12]과 같은 물성을 갖고 있다.

EVOH는 1972년 Kuraray에 의해 최초로 상업화 되었고, 현재는 Kuraray, Nippon gosei kagaku, Evalco(Kuraray의 미국 자회사)만이 생산 하고 있다.

[표 12] Worldwide demand for EVOH resin 단위 : TON

구분	1990	1992	1994	1996*
U.S.				
Food use	7300	8000	11400	14400
Non-food use	100	300	600	1200
Total	7400	8300	12000	15600
Europe				
Food use	3400	4600	6000	7300
Non-food use	100	300	600	1500
Total	3800	5300	7000	8800
Japan				
Food use	3200	3800	4500	5000
Non-food use	300	400	500	600
Total	3500	4200	5000	5600
Other markets				
Food use	300	400	600	800
Non-food use	0	0	0	0
Total	300	400	600	800
Total				
Food use	14,200	16,800	22,500	27,500
Non-food use	800	1,400	2,100	3,300
Total	15,000	18,200	24,600	30,800

*추정치임

[표 13] Typical properties of EVOH films

구분	Biaxially oriented	Nonoriented
Film thickness, mils	0.6	0.6
Tensile strength, psi		
MD	30,000	12,000
TD	28,000	6,000
Elongation		
MD	100	180
TD	100	140
Tensile modulus, psi		
MD	520,000	300,000
TD	490,000	270,000
Tear strength, g		
MD	260	380
TD	330	300
Water vapor transmission rate (g ml/in ² 24Hr at 40°C)	2.6	6.5
Oxygen Transmission rate (cc ml/in ² 24Hr at 23°C)		
65%RH	0.01	0.02
85%RH	0.04	0.08
100%RH	0.23	1.1

EVOH 필름은 상대습도 증가에 따라 산소 차단성이 급격히 감소하므로 공압출 필름으로의 사용이 적절하며, 이축연신시켜 습도 영향력을 줄일수 있다.

3.3. 용도 및 수요량

EVOH는 대부분 식품 포장용으로 사용되고 있으며, 이중 Meat와 cheese가 주류를 이룬다.

3.4. 신제품 개발 동향

이외에 Teijin, Toppan Printing, Sumitomo chemical 등 여러업체에서 EVOH복합 필름 관련 기술개발에 몰두하고 있다.

3.5. 전망

EVOH필름은 년 평균 10%이상의 고 성장률을 기록하고 있으며, 특히 PVDC대체 품목으로 각광을 받고 있는 상태이다.

현재 국내에서는 가격부담으로 인하여 식품업체에 적용이 매우 느리게 진행되고 있으나,

내용물의 원가가 일정 수준 이상의 경우에는 반품률감소 등의 차원에서 EVOH복합필름의 사용이 증대 되리라 전망되며, 향후 소득수준의 향상에 따라 국민의 위생 차원에서 보다 산소 차단성이 우수한 복합필름으로 대체가 이루어 지리라 판단된다.

4. SiOx deposited 필름

4.1. 기술

PET 등의 내열 필름에 SiOx를 증착시키는데 있어서, 현재까지는 Vapor deposition 방법과 Plasma chemical vapor deposition (CVD)방법의 두가지가 있으며, 후자의 경우가 가격 및 물성에 장점이 있는 것으로 알려져 있다.

두방법의 원료, 가공조건 및 물성비교는 [표 16]에 나타내었다.

4.2. 특징

SiOx deposited 필름은 1980년대 말부터 본격 연구, 상업화되어 있는 최신 차단성 필름으로서, EVOH 대비 산소차단성의 수분에 대한 영향력 감소, PVDC대비 no chlorine, AL foil대비 투명성 및 전자렌지 사용가능을 장점으로 부각하고 있으나, 경쟁 차단성 필름 대비 현재 가격이 2~3배 수준이며, Bending, shringkage에 약점이 있고 약간의 color 발생이 단점으로 나타나고 있다.

현재 개발이 활발히 진행되고 있

[표 14] Kuraray

Type	Grade	Main application
Retort type	EF-RT	Retort food packaging
Heat sealable type	EF-HS	No flavor absoraption
AL vapor deposited type	VM-XL	Ultra-high barrier
Adhesive coated type	HF-FILM	stain resistant sheet
이축연신 type	EF-XL	3-layer laminate
무연신 type	EF-E	3-layer laminates(deep draw용)

[표 15] Nippon synthetic chemical industry

용도	Grade
Soft	ST130, ST330, ST43 등
Thermoforming	ST110, B3505
EVOH solution for coating	16D, 30L

[표 16] A Comparison of Vapor Deposition Method and Plasma CVD Method for Silica Deposited Films

구분	Vaporo deposition method	Plasma CVD method
Raw material	SiO/SiO ₂	Organic silane gas
Raw material yield	Less than 25%	Over 50%
Electricity	Several hundred kW	Less than 100kW
Process temperature	Over 500°C	Less than 100°C
Deposition speed	140m/min	90m/min
Film thickness	1500 Å	Less than 500 Å
Applicable base material	Thermally resistant film(PET)	PET, ONY, OPP, LDPE
Oxygen permeability	1~3cc/m ² · 24hrs	Less than 1 cc/m ² · 24hrs
Color	Yellow brown	No color
Crack resistance of deposited film	Weak	Relatively strong

는 일본의 각 업체별 Product의 물성을 [표 17]에 나타내었다.

4.3. 용도 및 수용량

SiOx deposited 필름은 기존의 차단성 재질인 EVOH, PVDC, AL foil시장의 대체를 위하여 용도개발이 활발히 진행되고 있는 단계이며, 현재까지는 상업화 초기단계로서 정확한 수요량은 파악하기 어려운 상태이다.

4.4. 신제품 개발 동향

1) Toppan Printing

기재 필름인 PET에 silicon oxide를 vapor 증착시킨 "GL 필름"을 1989년에 상업화 하였으며, Nylon based인 "NY 필름"은 1994년에 개발하였다.

GL R type : PET base film

열처리후에도 우수한 산소차단성 유지

GL N type : PET base film

R type 대비 color양호, 범용

NY type : polyamide base film

GL 필름 대비 우수한 산소 차단성 및 충격

강도

GL 필름은 polyolefin 및 sealable polymer

[표 17] Japanese Makers of Transparent Barrier Films with a Vapor Deposited Layer

Maker	Vapor deposited layer	Product	Oxygen permeability (cc/m ² day)	Humidity permeability (g/m ² day)
Toyo Metallizing	alumina	VM-PET1011	3.0	5.0
Toppan Printing	SiOx	GL film	0.8	0.7
Oike Kogyo		MOS	1.7	1.8
Mitsubishi Chemical	"	Techbarrier	0.3	0.3~0.5
Toyo Ink		GT film	2.5	2.5

와 lamination하여 사용할수 있으며, 용도는 Heat treated foods, Dried bonito shavings, Dried, salted sesame seeds, Crackers등에 사용될 수 있다.

2) Mitsubishi chemical

당사는 1992년에 상품명 'Techbarrier film'을 개발 상업화 하였다.

이외에 Oike Kogyo 사의 'MOS film',

ULVAC사의 'EWK series' 등 여러업체에서 개발에 적극 참여하고 있는 실정이다.

45. 전망

SIOx deposited 필름은 장점도 많은 반면, 단점도 있어 이의 해결정도에 따라 향후 용도 개발/시장확산 여부가 판가름 날 것으로 판단되며, 국내 관련업계의 지속적인 관심이 요구되는 시점이다. [6]

[표 18] 미쓰비시 화학의 Techbarrier Film

구분	Techbarrier			
	H	U	T	S
기재필름	PET	PET	PET	O-PVA
차단성				
O ₂ permeability(cc/m ² 24Hr atm)	0.3	1.0	1.0	0.1
H ₂ permeability(g/m ² 24Hr)	0.5	1.0	1.0	0.2
주용도	범용	Boiling Packages	Retort Packages	Ultra-high barrier

원활한 인간관계 유지를 위한 지혜

1. 자기주의를 버리라
2. 권위주의적인 태도에서 벗어나라
3. 경쟁의식을 갖지 말라
4. 한면만 보고 판단하지 말라
5. 우선적으로 대하지 말라
6. 거짓과 형식은 금물이다
7. 잘못된 야망을 주장하지 말라
8. 자기 자랑에만 빠지지 말라
9. 불신감으로 사실을 왜곡하지 말라
10. 모든 것에 냉담하지 말라