

포장재료에서 보는 신규소재의 동향

高橋 亨 / 藤森工業株式會社 新事業企劃室長

1. 머리말

플라스틱필름의 기능성을 이루는 요소로는 고강도, 강인성, 산소가스·수증기 차단성, 저분자화합물의 비활산성·비흡수성, 고용점·내열성, 저표면고유저항성, 흡음성, 원충특성, 광특성, 자연분산소멸성 등 다양하다. 이를 요구특성에 대해 최근 각종 신소재가 식품포장, 의약품포장, 산업포장 등의 각종 분야에 있어서 실용화가 진행돼 실로 재료의 부가가치를 높인 플라스틱을 얻는 것이 시스템을 획득하는 것이라고 해도 과언이 아닐 것이다.

2. 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN)의 새로운 전개

폴리에틸렌나프탈레이트는 30년의 긴 개발역사를 가진 재료지만 최근에 와서 새로운 사진시스템의 필름 기초재나 자기테이프에 채용돼 헛빛을 보기에 이른 신소재다.

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)가 현재 대부분 직접중합에 의해 생산되고 있는데 비해 이 폴리에틸렌나프탈레이트는 에스테르 교환중합에

의해 생산되고 있다. 일본 내에서는 帝人(株)를 비롯 3사, 해외에서는 이스트만, 쉘, 헤스트, ICI 등을 들 수 있지만 현재로서 실제 공급능력을 가진 메이커는 적다. 각사가 용도개발에 적극 나서고 있으며 용기로서는 열충전이 가능한 내열성, 강성, 내기수분산성, 내알칼리성, 저프레이버흡착성, 산소 가스차단성, 자외선흡수특성 등 폴리에틸렌테레프탈레이트에 비해 이점이 있으며 예를 들면 성형할 때 배향결정화시키는 것으로 충분한 성능을 나타냄과 동시에 맥주의 리터너블 용기로서 실용화에 노력하고 있는 케이스도 있다.

한편 의료용, 약병 분야에서도 주목되고 있으며 또한 공업용 투명 앰플로서의 용도개발 가능성도 있다. 모든 가공기술의 개발연구와 더불어 가격이 1kg당 1천엔이라는 낮점으로 용도에 있어서 코스트퍼포먼스의 관점에 입각한 구체적인 실용화가 국제적으로 검토되고 있다.

폴리에틸렌나프탈레이트는 변하는 성질의 것은 아니지만 일부에는 양자를 브랜드하는 것에 의해 폴리에틸렌테레프탈레이트의 내열성의 결점을 커버하는 것으로 신제품을 세상에 선보일 움직임도 있어 주목되고 있다.

3. 포장재료로서의 폴리아크릴로니트릴(PAN)계의 폴리머

폴리아크릴로니트릴계 공중합체의 필름(예를 들면 三井化學의 제크론필름)은 그 내약품성이 양호하기 때문에 방향제의 방향성용기와 같은 화학약품용기, 의약품의 약병, 특히 살리실산 에스테르에 대한 저흡착성이 양호한 것, 약간이지만 헛씰성도 가지고 있기 때문에 그 필름은 플러스터, 팝프제의 포장재료로서 이미 일부에서 채용된 경위가 있다.

4. 통칭 메탈로센 폴리에틸렌 시장화

1970년경 에틸렌 90%정도와 10%정도의 α -올레핀(당시는 우선 4-메틸-1펜텐이었다)으로 되는 공중합체가 시판됐다. 이후 후에 이것을 통칭, 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌(L-LDPE)이라 불리게 됐다. 이 L-LDPE는 높은 셀강도, 耐스트레스클릭크성이 풍부한 새로운 폴리에틸렌이었다. 결국 각사에서 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥тен 등의 공중합체가 개발, 시판됐다. 당초는 밀도가 0.920 혹은 그 이상의 공중합체가 많았지만 그 후, 점차 저밀도화가 진행, 밀도가 0.91을 하회하는 공중합체(V-LDPE라 통칭된다)까지 시장에 보이기에 이르렀다. 그러나 저밀도화공중합체는 n-헥산으로의 용출량이 많은 경향이 있는 것, 필름의 마찰계수 등으로 문제가 있는 것 등이 지적되고 밀도에 있어서는 어느 정도의 한계가 있는 것 같은 의논도 있었다는 경위가 있다. 아무튼 불균일계의 멀티사이트촉매(MSC)에 의한 것이었다.

7~8년 전부터 포장재료업계에 있어서는 메

탈로센(Metallocen) 촉매 또는 싱글사이트촉매(SSC)라 불리는 활성종이 균일계의 촉매에 의해 얻을 수 있는 폴리에틸렌 α -올레핀공중합체가 미국에서 수입 판매되기에 이르렀다.

분자량 분포가 좁고 앞의 L-LDPE의 Mw/Mn이 4 이상인데 비해 이 메탈로센촉매로 얻을 수 있는 저밀도폴리에틸렌계의 Mw/Mn은 2로 작다. 또 밀도가 0.910을 하회하더라도 n-헥산 용출량은 적고 동시에 저마찰계수이며 저온 헛씰성이 풍부하고 더구나 헛씰에 처해서 헛택성이 극히 좋다는 품질 특성이 매력적이었다.

메탈로센촉매는 예전에 독일의 함부르크대학의 카민스키교수팀에 의해 이염화질코노센과 메틸아미녹산(MAO)이 되는 균일계 촉매가 에틸렌의 중합에 있어서 극히 높은 활성을 보이는 것 이 발견된 것에서 시작된다. 메탈로센배립자의 종류에 따라서 얻을 수 있는 폴리머의 성질을 대폭적으로 바꿀 수 있는 것을 기대할 수 있을 것이라는 특징까지 구비하고 있기 때문에 그 응용은 폴리에틸렌 또는 에틸렌·헥센공중합체에 머물지 않고 고밀도폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 외에 시크로부텐, 시크로펜텐, 노볼넨 등의 환상올레핀중합체, 에틸렌·시크로드데센 공중합체 등 광범위한 대상으로 확장돼 가고 있다. 환상올레핀계 폴리머 중, 노볼넨계와 에틸렌 시크로드데센계는 공업화되고 전자전기제품분야 외에 의약정제의 약병 또는 PTP포장의 성형용 시트로서 약간의 응용례가 있지만 국제적으로도 아직 시작에 불과한 단계이다.

현재 석유화학공업 각사는 플랜트의 신설계획, 또는 파이롯트플랜트에서 본격 플랜트로의 탈피책, 기업합동에 의한 신규참여 등 신문기사를 연일 떠들썩하게 하는 것이다. 이렇게 메탈로

센촉매기술에 있어서 최근 공업화 전망은 밝은 것이다.

더우기 메탈로센촉매를 이용하면 현저하게 입체규칙성이 높은 신디오택틱 폴리스티렌, 신디오택틱 폴리프로필렌도 얻을 수 있다. 폴리스틸렌의 신디오택티시티는 리건드의 대상성에 유래하는 것이 아니고 폴리머 말단의 입체장해가 규제하고 있는 것이라고 생각되며 한편 폴리프로필렌의 신디오택티시티가 높은 것은 리건드규제에 의한 것일 것이다. 이 신디오택틱 폴리프로필렌은 극히 투명성이 높고 상온에서 유연하며 대형 액체용기로의 적용에 대해서 매력을 느끼는 것이다.

5. 발포PC 및 발포PET

일본에서 버블과 품은 똑같이 거품이라 불리고 있는 것 같지만 구체적으로는 각각 서로 분리된 상태의 거품을 버블이라 하고 거품이 많이 모인 상태를 품이라 부른다. 기체, 액체, 고체 중 2개의 서로 다른 영역이 막으로 차단돼 서로 다른 영역이 혼재된 상태를 거품이라 한다. 발포고분자재료는 말할 것까지도 없이 기체가 고체중에 분산되는 계통, 즉 소릿드·품이며 포장재료, 유통자재, 의류·침구·신발 등의 생활용품, 쿠션재·스폰지·완충재·단열재·방음재·방진재 등의 산업용품으로서 널리 유용되고 있다. 이것들은 폴리머의 선택과 거품의 크기나 거품의 함유율이나 기하학적 형상을 변화시키는 것으로 상기 각종 용도의 요구품질, 예를 들면 역학적 성질, 열적 성질, 전기적 성질 등에 대한 대응성을 자유롭게 설계하는 것이 가능하다.

소재 폴리머의 내열성을 생기게 하고 강도를

101~104N/cm²에 걸쳐 변화시킬 수가 있다.

현재 시장화되고 있는 발포고분자재료로서는 발포 정도에 따라 저발포, 고발포, 중발포가 있고 폴리머로서는 폴리스티렌, 저밀도폴리스티렌, 고밀도폴리스티렌, 폴리프로필렌, EVA, 연질폴리우레탄, 경질폴리우레탄, 나이론-6, 나이론-66, 폐놀수지, 요소수지, 고무계, ABS, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에테르아미드 등 범용폴리머에서 엔지니어링 플라스틱까지 광범위하며 여기에서 기술한 분별을 기초로 제품종류만을 세더라도 30종류를 넘는 제품이 활용되고 있다.

특히 폴리카보네이트발포체는 영하 70°C에서 플러스 140°C의 광범위한 온도에 견디는 특징이 있고 내충격성도 좋다는 것이 이점이며 식품분야에서 자동차·주택산업자재, 디스플레이자재 등에 활용되고 있다. 발포배율 2배 정도의 제품가격은 1kg 1천엔에 가까운 고가품이고 현재 일본 디이플라스틱이 리딩カン퍼니이지만 최근 발포배수 5배 정도의 새로운 개질품이 시장화돼 주목되고 있다. 또 발포폴리에틸렌테레프탈레이트를 결정화시키면 220°C의 내열성을 얻을 수 있는 내열성 발포체로 식품용기로서 개발됐다.

공업용으로의 이용도 진행되고 있으며 성장제품으로서 위치를 차지하고 있다. 결정화시키지 않는 발포체는 내열성에 부족하지만 내열성을 요구하지 않는 각종 용도, 예를 들면 완충재, 일회용품용기 등의 용도가 점점 개발될 것이라 추측된다.

이상 최근의 고분자 포장소재의 동향에 관해서 개요를 기술했지만 상세히는 각 항마다의 집필자의 전문적 기술에 맡기는 바이다. ☐