

실리카 증착필름의 차단성과 개발 동향

한수영 / 한화석유화학(주) 중앙연구소 유화연구센터 책임연구원 공학박사

1. 서론

식품은 종류와 보관방법, 조리 방법이 다를지라도 신선도 유지와 함께 원래의 맛과 향기를 보존하는 것은 매우 중요하다.

이는 식품의 맛과 향기가 변한다면 식품 본래 기능을 다하지 못할 뿐 아니라 궁극적으로는 식품변질로 폐기처분이 불가피 하기 때문에 국가적인 손실은 물론 환경문제까지 발생할 수 있기 때문이다.

국내에서는 최근 냉동식품의 유통기한을 늘리는 방안을 추진하고 있어 해당 기한 내에 식품의 변질을 방지할 수 있는 적절한 포장재의 개발과 선택이 가장 중요한 문제로 대두되고 있다.

일반적으로 식품의 맛과 향기의 변질은 보관 방법이 다를지라도 주로 대기 중의 산소나 수분

의 침투로 식품이 가지고 있는 고유 향기가 빠져나감으로써 발생하는 것이 대부분이다.

따라서, 식품 종류에 따른 적정 포장재의 설계와 제조는 식품의 보존 차원에서 매우 중요하며 식품의 변질에 가장 큰 영향을 미치는 요소 중의 하나인 공기 중의 산소나 수분의 차단성을 가진 재질의 응용은 최우선적으로 고려되어야 할 사항이다.

1970년대 초반까지만 하더라도 식품포장에 이용되는 차단성 물질로는 유리를 이용한 병이나 금속 또는 PVDC라는 소재로 널리 알려진 폴리염화비닐리덴(Polyvinylidene Chloride)이 일반적이었다.

그러나 다양한 플라스틱 소재를 이용한 식품 포장재와 가공방법이 개발됨에 따라 일반적인 가공방법으로 손쉽게 가공할 수 있는 소재는 1972

(표 1) 식품 포장용 각 소재의 차단특성

재질	차단물질	수분	가스	열	용제	냄새
폴리에틸렌(PE)		○	×	×	○	△
폴리프로필렌(PP)		○	×	△	△	△
폴리카보네이트(PC)		×	×	○	×	×
폴리에스테르(PET)		△	△	○~△	×	×
나일론(Nylon)		×	△	×	○	○
PVDC		○	○	△	○	○
EVOH		△~×	○	△	○	○
아크릴 수지		×	○	×	○	○

*) ○ : 우수 △ : 보통 × : 나쁨

[표 2] 식품 포장용 각 소재의 수분 및 가스 차단특성

재질	차단물질	수분@40℃, 90% RH (cc · 25 μ m/100in ² · 24시간)	가스@25℃, 65% RH (cc · 25 μ m/100in ² · 24시간)
LDPE		1.0~1.5	420
HDPE		0.4	150
폴리프로필렌(PP)		0.69	150
폴리스티렌(PS)		7~10	350
연신 PET 필름		1.2	2.60
연신 나일론 필름		9.0	2.10
PVDC		0.1~0.2	0.15~0.90
EVOH		1.4~5.4	0.05~0.18
아크릴 수지		5.0	0.80

년 일본의 Kuraray가 최초로 상업화 하여 EVAL로 널리 알려진 폴리에틸렌-비닐알코올 (Polyethylene-Vinylalcohol:EVOH) 공중합체가 처음으로 1970년 후반에 미국의 “아메리칸 내쇼날 캔”사(American National Can)에서 육류나 치즈의 차단성 수지로 사용됐다. 이후 83년 후반에 동사에서 PP-Tie-EVOH-Tie-PP의 층구조로 “감마(Gamma)” 용기로 바베크 소스 (Sauce)를 포장한 다층구조가 처음으로 개발되어져 식품포장뿐만 아니라 화학제품, 농약 등의 용기로 까지 폭 넓게 이용되고 있다.

그 이후 식품포장 분야에서는 압출코팅이나 탠덤(Tandem) 또는 공압출 가공 등 다양한 가공방법의 발전으로 기재 필름이나 코팅 소재의 개발로 이어져 왔으나 소재마다 다양한 차단특성을 가지고 있어 이들의 적절한 조합이 해당 식품 포장재의 주요 구성으로 자리잡고 있다. PVDC는 수분과 산소에 대한 우수한 차단성으로 EVOH는 기존 압출기를 이용한 가공성이 용이하고 포장재의 특성에 따라 다양한 재질과의 층 구성이 가능하여 건조식품이나 냉동식품, 가공육 등의 포장재에 널리 이용되어져 왔다.

그러나, PVDC는 분해될 때 PVC가 분해되는 것과 같은 유해물질의 방출로 환경 문제가 대두되며 EVOH는 상대습도에 따라 산소투과도가 변하며 가격이 비싼 시장 상황 등의 문제가 있다.

가장 일반적이고 고전적인 방법 중의 하나인 Al 박을 이용하는 포장재는 차단성은 우수하나 수거 시의 문제점으로 인한 환경문제로 점차 사용이 규제되는 제품이다.

이러한 기존 차단성 수지의 문제점을 극복하기 위해 최근에 차단성 포장재로 새롭게 선을 보인 것 중의 하나가 금속 산화물을 코팅한 필름이다.

이 필름은 주로 이축 연신 PP필름(OPP)이나 PET 필름에 알루미늄이나 마그네슘, 실리카 등을 단독 또는 복합으로 코팅하여 차단성을 부여하는 것으로 그 중에 가장 대표적인 것인 실리카(Silica)를 코팅한 것이다.

실리카 증착 필름의 가장 대표적인 특성은 기존의 다른 차단성 수지보다 유기 물질의 증기 차단성이 뛰어나기 때문에 식품의 향기 보존에 매우 우수한 소재인 것으로 알려져 있다. 따라서,

본 고에서는 실리카 코팅 필름의 특성과 차단성 수지의 최근 기술 동향에 대해 간단히 알아보기로 한다.

2. 본론

2-1. 개요

실리카 증착 필름은 레토르트 파우치용으로 1988년에 일본에서 처음으로 개발, 상업화되었다.

개발 후에 포장재의 환경문제와 EVOH의 문제점으로 고심하던 포장업계에 큰 반향을 불러 일으키면서 기존 차단성 재료의 대체로 현재는 다양한 상업제품의 생산으로 자리매김하고 있다.

실리카 코팅 PET(SiO_x-PET) 필름이나 OPP 필름(SiO_x-OPP)은 기존 EVOH 필름보다 다음과 같은 장점이 있는 것으로 알려지고 있다.

▲ 차단성이 우수하고 안정적이고 수분과 산소 차단성이 뛰어나며 특히, 온도와 습도 변화에 의한 차단성 변화가 적다.

▲ 알루미늄 호일 Lamination 필름이나 기타 차단성 수지에 비해 투명성이 뛰어나다.

▲ 레토르트 특성이 가능하다

▲ 초저주파 특성이 있어 전자레인지 식품 포장재로 적용이 가능하다

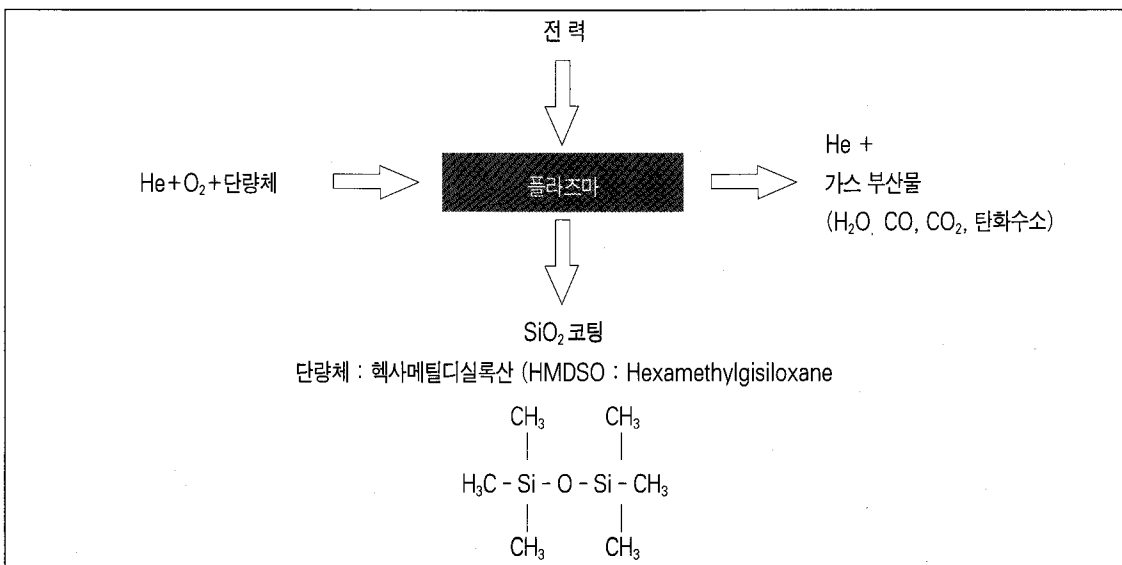
▲ 유기 물질의 증기 차단성이 뛰어나 식품의 향기 보존성이 높다.

이와 같은 특성으로 인해 실리카 증착 필름의 용도는 증가하고 있으며 본 고에서는 실리카 증착 필름의 특성을 기타 차단성 수지와 간단히 그 성능을 비교코자 한다.

2-2. 실리카 증착 필름의 제조방법

실리카나 알루미늄을 증착시키는 방법으로는 일반적으로 크게 2가지 방법이 상업화 되어 있다. 그 중의 하나는 실리카나 알루미늄 증착

(그림 1) 저압 SiO₂ 플라즈마 증착 공정 개요



[표 3] 실리카 증착 필름의 표면처리에 따른 접착력 특성

SiO _x -PET 필름(12mm)처리 내용	코로나 처리	젖음성	접착강도
1. 접착제 처리 없음	무처리	-	25g/25.4mm
2. 접착제, 물과 1:1 희석	무처리	나쁨	필름 부분파열
3. 접착제 처리 없음	처리	-	25g/25.4mm
4. 접착제, 물과 1:1 희석	처리	좋음	필름 완전파열

[표 4] 실리카 증착 필름의 드라이-라미네이션 시의 차단특성

종류 성	라미 전의 차단성		라미 후의 차단성		접착력 (g/25mm)
	산소(cc/m ² /일)	수분(cc/m ² /일)	산소(cc/m ² /일)	수분(cc/m ² /일)	
SiO _x -PET/접착제/ CPP 실란트 필름	1.1	1.3	0.8	1.4	초기-250, 5일 후에 완전 파괴
SiO _x -PET/접착제/ CPP	1.1	1.3	0.5	0.6	초기-250, 5일 후에 완전 파괴
SiO _x -PET/접착제/ L(L)DPE 필름	1.2	1.4	1.2	1.1	1,344

필름에 이용하는 기화(Evaporation) 방법이며 실리카 증착에만 이용되는 화학적 플라즈마 증착(Chemical Plasma Deposition) 방법으로 개략적인 제조 반응반응은 [그림 1]과 같다.

단량체로 1, 1, 3, 3,-테트라메틸디실옥산(Tetramethyldisiloxane : TMDSO) 등이 있다. 보통 상업적으로 사용되는 증착 필름의 증착 두께는 약 1200Å 이상이다.

실리카 증착 필름의 가장 큰 장점은 투명성을 가진 차단성 필름이라는 점으로 현재 가장 대표적인 것이 PET와 OPP에 실리카를 증착한 필름으로 이미 일본이나 유럽에서는 수평 또는 수직 형태의 자동 충전 포장에 매우 폭 넓게 이용되고 있다.

실리카 증착 필름의 차단 특성 기구(Mechanism)에 대해서는 완전히 이해를 하고 있지 않지만 실리카를 증착한 PET 필름의 경우, 표면에 코팅 처리한 실리카의 두께와 특성의 비균일성과 결합 또는 기체의 확산경로에 따라

영향을 받는 것으로 알려져 있다.

2-3. 실리카 증착 필름의 특징

2-3-1. 일반 범용 기재 필름과 같은 가공성

실리카 증착 필름은 일반 연포장 업체에서 사용하는 각종 접착제(Primer)처리와 코로나(Corona) 처리가 가능하며 포장 내용물에 따라 매우 다양한 층 구성을 설계할 수 있다는 장점이 있다.

[표 3]은 실리카 증착 필름 표면에 코로나 처리(40dyne/cm)와 수용성 접착제를 물과 희석하여 처리한 여부에 따라 LDPE를 각각 코팅하였을 때의 접착강도를 나타냈다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 실리카 증착 필름도 일반 필름과 마찬가지로 표면 처리와 접착제 처리 여부에 따라 LDPE 코팅 면과의 접착력에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

[표 4]와 [표 5]에는 1급지 필름으로 실리카 증착 필름을 제외하고는 현재 우리 나라에서도

[표 5] 실리카 증착 필름의 압출코팅시의 차단특성

층 구성	미코팅시의 차단성		코팅시의 차단성	
	산소(cc/m ² /일)	수분(cc/m ² /일)	산소(cc/m ² /일)	수분(cc/m ² /일)
SiO _x -PET/LDPE/L(L)DPE 필름	1.8	3.2	2.4	2.3
SiO _x -PET/LDPE	2.1	1.8	1.6	1.5
SiO _x -PET/LDPE/공압출 PP필름	2.1	2.0	-	1.2

[표 6] 실리카 증착 필름의 네크랙(Crack) 차단특성

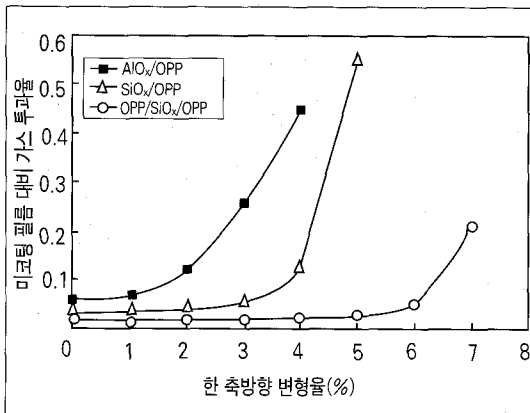
층 구성	겔 보 사이클(회)	초기 총괄 차단성		겔보 후의 차단성	
		산소	수분	산소	수분
SiO _x -PET/접착제/CPP 실란트 필름	50	3.5	2.0	4.5	2.7
SiO _x -PET/LDPE/OPP 공압출 필름	20	-	1.2	-	1.7
OPP/LDPE/SiO _x /OPP	20	-	0.8	-	1.9

드라이-라미나 압출 라미(압출코팅이라고 함)로 흔히 채택, 가공하고 있는 층 구성을 가진 포장재의 가공 전후의 차단특성을 나타냈다.

드라이-라미의 경우 국내에서 AI 증착 필름에서 채택하고 있는 포장재 가공시에 품질관리 기준과 큰 차이가 없는 매우 우수한 접착력을 가지면서 AI 증착 필름을 베이스로 하였을 때와는 비교가 되지 않을 정도의 우수한 차단성을 가지고 있다.

[표 5]에서 볼 수 있는 바와 같이 실리카 증착

[그림 2] 연신에 따른 증착 필름의 차단성 변화



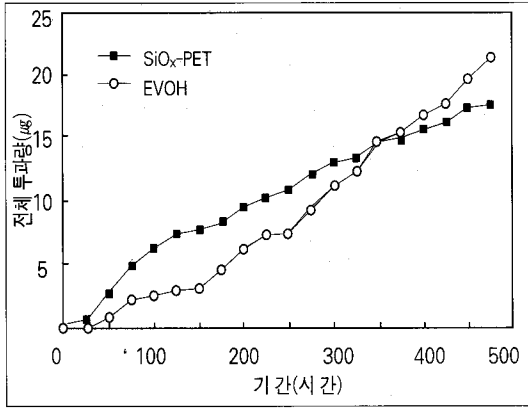
필름에 LDPE를 일반 샌드위치(Sandwich) 가공이나 직접 압출 라미하는 가공으로도 우수한 차단성을 가지게 된다.

한편 [표 6]에서 알 수 있듯이 일반 AI 증착 필름은 일정한 힘으로 일정한 회수만큼 기재 필름을 구겼다 폼다한 후에 특성을 평가하는 겔보 시험(Gelbo 시험) 후에 차단성을 측정하면 AI 층이 거의 대부분 크랙이 생겨 초기 기재 필름에 비해 차단성이 매우 나빠지는 특성이 있다. 그러나 실리카 증착 필름은 겔보 시험 후에도 차단성이 거의 변하지 않아 식품의 유통기한 중에 발생할 수 있는 포장재의 크랙에 의한 차단성의 저하를 방지할 수 있는 장점이 있다.

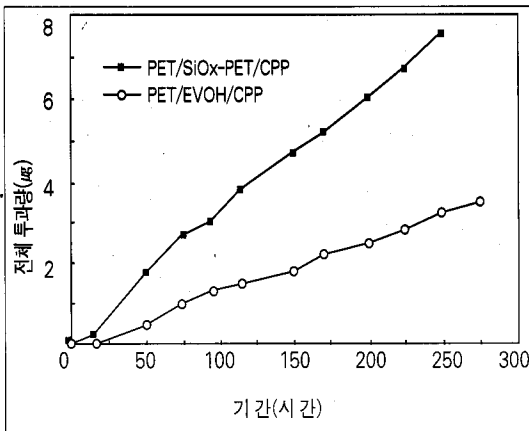
실리카 증착 필름의 이런 특성은 겔보 시험 후에 전자 현미경으로 필름 표면을 관찰하는 경우에 실리카 코팅 표면에 크랙(Crack)이나 층 파열이 나타나지 않기 때문인 것으로 평가됐다.

그러나, 필름이 제조과정이나 유통과정에서 연신되면 투과율이 감소되기 때문에 세심한 주의가 요구된다 [그림 2].

(그림 3) EVOH와 SiO_x 증착 필름의 에틸 아세테이트의 투과율 변화 (65°C, 300ppm, 드라이 조건)



(그림 4) EVOH와 SiO_x 증착 다층 필름의 에틸 아세테이트의 온도에 따른 투과율 변화 (65°C, 300ppm, 드라이 조건)

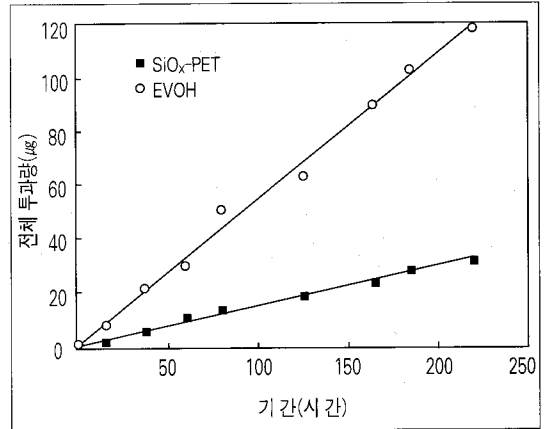


2-3-2. 온도변화에 의한 차단성의 영향이 적다

[그림 3]은 65°C에서 실리카 증착 PET 필름과 EVOH 필름의 에틸 아세테이트 증기의 투과 특성을 나타냈다. EVOH 필름의 경우, 시간에 따른 투과율이 일정한 양으로 증가하는 특성을 나타내지만 실리카 증착 필름의 경우는 초기 유도기간에는 EVOH와는 약간 다른 특성을 보이고 있다.

실리카 필름의 경우는 초기 24시간 동안에는

(그림 5) EVOH와 SiO_x 증착 필름의 에틸 아세테이트의 투과율 변화 (76°C, 300ppm, 드라이 조건)



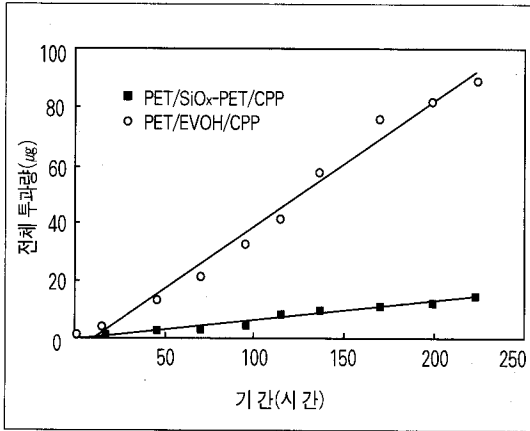
거의 투과가 되지 않다가 24시간이 지나면서 투과량이 급격히 증가하나 96시간이 지나면 시간 경과에 따른 투과량이 EVOH 필름보다 적은 것을 알 수 있다.

[그림 4]에는 일반 포장재의 층 구성으로 이루어진 필름의 65°C에서 에틸 아세테이트의 투과를 변화를 나타냈다. 이 그림에서는 필름을 단독으로 비교한 [그림 3]과는 달리 절대 투과량은 매우 감소하나 실리카 증착 필름을 사용한 층 구성의 필름이 EVOH를 사용한 것 보다는 투과량이 많은 것을 알 수 있다.

그러나 [그림 3, 4]와 같은 층 구성에서 상대적으로 온도가 높은 76°C에서 투과량을 측정한다면 [그림 5, 6]을 보면 필름을 단독으로 비교한 [그림 5]에서는 EVOH의 투과율이 65°C에서 보다 약 10배 이상 증가하는 반면에 실리카 증착 필름은 약 4배 정도 증가하는 것을 알 수 있다.

[그림 6]의 층 구성에서의 투과율은 [그림 5]와 마찬가지로 매우 급격한 증가를 나타내고 있으나 실리카 증착 필름은 온도에 따른 영향이 상대적으로 크지 않음을 볼 수 있다.

(그림 6) EVOH와 SiO_x 증착 다층 필름의 에틸 아세테이트의 투과율 변화 (76℃, 300ppm, 드라이 조건)



온도와 층 구성에 따른 투과율의 변화는 (표 7)에 별도로 정리했다.

실리카 증착 필름의 투과율이 온도 영향이 적은 것은 에틸 아세테이트의 투과가 PET층의 기체 확산과 실리카 층의 비확산 상태가 경쟁적으로 진행되고 PET층은 온도에 따라 분자의 운동성이 활발하여 확산이 빨리 진행되나 무기물인 실리카는 온도에 의한 영향이 거의 없는 층으로 결국 전체적인 투과량은 실리카 증착층의 비확산 능력에 의해 결정되기 때문인 것으로 판단된다.

2-3-3. 습도변화에 의한 차단성의 영향이 적다

[표 8]은 상대습도를 달리 하여 500시간 동안의 실리카 증착 필름과 EVOH필름의 에틸 아세테이트의 투과율 차이를 나타냈다.

상대습도가 56%일 때, 실리카 증착 필름이나 EVOH는 약 500시간 동안 거의 투과율 변화가 없는 것으로 나타났다.

그러나, 습도가 87%로 높아지면 EVOH 필름의 투과율은 실리카 증착 필름에 비해 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

상대 습도 증가에 따른 EVOH의 가스 차단성의 증가 이유에 대해서는 여러 문헌에서 설명이 되어 있지만 일반적인 기구는 다음과 같이 설명되고 있다.

즉 습도가 낮은 경우에는 EVOH 층에 있는 강한 수소결합이 EVOH 고분자 사슬의 유동성을 감소시켜 EVOH의 비결정질을 통한 에틸 아세테이트의 확산을 감소시키지만 수분이 많게 되면 친수성이 강한 EVOH 차단성 수지의 사슬을 가소화시켜 고분자 사슬 간의 상호 응집력을 약하게 하여 분자 유동성을 크게 하기 때문이다.

따라서 EVOH같은 친수성 사슬을 가지고 있는 고분자는 수분이 증가함으로써 고분자 사슬

(표 7) EVOH와 SiO_x 증착 필름 및 다층 필름의 온도에 따른 에틸 아세테이트

재질 및 층 구성	에틸 아세테이트 증기 투과율 (g/cm² 시간)		
	온 도(℃)		
	50	65	76
PET	5.8×10 ⁻⁵	4.4×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴
PET/PET/CPP	2.0×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁴	2.4×10 ⁻⁴
SiO _x PET	2.1×10 ⁻⁶	6.4×10 ⁻⁶	2.9×10 ⁻⁶
PET/SiO _x PET/CPP	-	5.4×10 ⁻⁶	1.6×10 ⁻⁵
EVOH	3.2×10 ⁻⁷	1.1×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁻⁴
PET/EVOH/CPP	-	2.4×10 ⁻⁶	9.3×10 ⁻⁶

[표 8] 차단성 필름의 에틸 아세테이트 증기 투과율에 대한 습도의 영향

재질 및 층 구성	에틸 아세테이트 증기 투과율($g/m^2 \cdot \text{시간}$)	
	상대습도 (%)	
	56	87
SiO _x /PET	$< 2.1 \times 10^{-7}$	$< 2.1 \times 10^{-7}$
EVOH	$< 4.2 \times 10^{-7}$	1.2×10^{-4}

[표 9] 여러 가지 금속 산화물이 코팅된 PET, OPP 필름의 차단특성

금속 산화물 종류	OPP (20 μ m)		PET (12 μ m)	
	산소($cm^3 \cdot \text{day bar}$)	수분($g/m^2 \cdot d$)	산소($cm^3 \cdot \text{day bar}$)	수분($g/m^2 \cdot d$)
무처리	1,800	1.3	110	15
AL	20	0.11	0.6	0.17
SiO _x	17	0.06	0.8	0.15
AlO _x	118	0.5	1.5	0.3
MgO _x	546	0.4	0.7	0.4
Si - MgO _x	-	-	1.0	0.16

의 가소화로 차단성이 감소하게 되며 이런 특성은 습도가 증가함에 따라 급격히 증가하는 것으로 보고되어져 있다.

그러나, 실리카 증착면은 무기물로써 수분에 의한 분자간 응집력이 전혀 변하지 않기 때문에 습도변화에 따른 차단특성의 변화가 거의 없는 것으로 이해된다.

3. 결론

앞서 언급하였지만 식품의 맛과 향기보존 등 식품의 유통기한 연장을 위한 노력은 환경문제는 물론, 식품의 안전성에도 큰 영향을 미치기 때문에 차단성이 우수한 소재의 개발은 지속적으로 추진되고 있다.

아직 완전히 실용화된 기술은 아니지만 실리카 외에 다양한 금속 산화물 또는 이들 금속을 조합한 산화물의 증착기술도 실험실적으로 진행

되고 있으나 [표 9] 기술적 안정성 및 원가 등 다양한 측면을 고려하여 상업화를 준비 중인 것으로 알고 있다.

그 외, 기존 실리카 증착 필름이나 Al 증착 필름의 표면에 세라믹계 비결정 복합 고분자 물질을 처리함으로써 가스와 수분 차단성을 약 10 ~ 100배 이상 향상시키는 기술도 독일에서 추진 중으로 향후 획기적인 차단성 소재 개발에 기대를 모으고 있다.

가장 최근에는 폴리에스터계 액정 고분자(Liquid Crystal Polymer : LCP)가 미국 TICONA사에 의해 VECTRA라는 상품명으로 포장 필름용으로 상업화 되었는데 이 필름은 자체의 가스와 수분 차단성이 거의 EVOH에 필적할 정도여서 기대를 모으고 있으나 가격이 약 2,500 ~ 3,500만원/톤 정도로 너무 고가이기 때문에 특정용도 외에는 아직 시장확대가 되지 않는 상태이다. [10]