

가스 차단성 나일론 필름 현황

Trend of Gas-barrier Nylon Film

김 한 성 / (주)효성 생산기술연구소 Film연구팀 책임연구원

1. 서론

나일론 필름은 내핀홀성, 가스차단성 등이 뛰어난 뿐만 아니라 내열성, 내한성 및 기계적 강도가 우수하여 햄을 비롯한 육가공품 및 수산물 등의 진공 포장용으로 주로 사용되고 있다. 보통의 경우 나일론 필름이라 하면 caprolactam 으로부터 제조한 나일론6을 소재로 한 이축연신 필름(Biaxially Oriented Nylon Film)을 지칭한다. 나일론 이축연신 필름이 다른 base 재료 필름에 비해 내핀홀성, 가스차단성이 우수하며 식품포장의 기능조건인 품질보전성, 안전성, 편리한 작업성 등을 갖추고 있어 널리 사용되어지고 있다. 약 80% 이상이 식품포장용으로 사용되고 있으며 전선피복용 등 산업용으로도 일부 사용되고 있다.

최근 들어 식품이나 의약품 포장재료가 갖추어야 할 특징으로서 각종 기체나 수증기에 대한 차단성이 중요하게 거론되고 있다. 산소는 식품을 산화시켜 맛을 변화시키며 내용물이 청과물 일 경우 호흡 작용이 지속되어 숙성을 진행시켜 품질을 열화시키기 때문에 산소 투과를 억제시

킬 수 있는 포장재의 필요성이 증대되고 있다.

또한 소비자의 요구가 다양화됨에 따라 포장 식품의 Self-life성이 중요한 과제가 되고 있어 최근 들어 차단성 필름의 사용이 확대되고 있다.

Nylon 필름은 플라스틱 필름중에서 산소 차단성이 우수한 편이지만 PVDC, EVOH 등에 비해 떨어지며 투습성에 의한 산소 차단성이 저하될 수 있어 특히 진공, 가스치환포장, 탈산소 제봉입포장, 무균포장, 건조식품포장, 데토르트 식품포장 등과 같이 산소 차단성이 필요 불가결하게 요구되어지는 용도에는 가스차단성이 향상된 제품이 요구되어지고 있다.

Nylon 필름의 산소차단성을 부여하는 가장 일반적인 방법은 산소 차단성이 높은 폴리염화비닐렌(PVDC), 에틸렌비닐알콜 공중합(EVOH), MXD6 Nylon과 같은 차단성 수지를 사용하는 것이다. 현재까지는 폴리염화비닐렌을 코팅한 제품(K-ONY)이 널리 사용되고 있으며 최근에는 EVOH나 MXD6 수지를 Nylon 필름과 공압출하여 얻는 다층필름이나 실리카/산화알루미나 투명 증착 필름들로 교체되고 있는 상황이다.

[표 1] 가스 차단성 필름포장 포장기법과 파우치 구성 및 용도 예

포장기술	요구특성	다중 파우치의 예	주요 용도
진공포장	가스배리어성 방습성 찢김적성	KOP/LDPE , ONY/LDPE KONY/LDPE, PET/EVOH/LDPE ONY/EVOH/LDPE, NY/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE PET/AL증착PET/LDPE	축산가공식품(햄, 소세지), 수산가공식품 (어묵류), 생면, 컷팅된 야채, 녹차, 커피
가스치환포장	가스배리어성 방습성 저온열봉합성	KOP/LDPE, ONY/LDPE KONY/LDPE, PET/EVOH/LDPE ONY/EVOH/LDPE, NY/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE, PVA코팅OPP/LDPE PET/AL증착PET/LDPE OPP또는PET/AL증착CPP 투명증착PET/LDPE	가다랭이포, 스낵류, 녹차, 커피, 치즈, 햄, 소세지, 수산가공식품, 전통과자, 카스테라
탈산소제봉입포장	가스배리어성 방습성	KOP/LDPE, ONY/LDPE KONY/LDPE, NY/MXD/NY/LDPE PET/EVOH/LDPE, ONY/EVOH/LDPE NY/EVOH/LDPE, OPP/EVOH/LDPE 투명증착PET/LDPE	전병, 전통차, 양과자, 쌀밥, 수산가공식품, 진미
건조식품포장	방습성 가스배리어성	KOP/LDPE, ONY/LDPE KONY/LDPE, KPET/LDPE OPP/EVOH/LDPE, PET/EVOH/LDPE NY/MXD/NY/MXD/NY/LDPE PVA코팅OPP/LDPE, 투명증착PET/LDPE	김, 가다랭이포, 쌀과자, 스낵, 인스턴트라면, 분말식품
어셉틱포장	가스배리어성	ONY/EVOH/LDPE PET/EVOH/LDPE	슬라이드햄, 전병
레토르트포장	가스배리어성 애열성	ONY/CPP PET/알루미늄상자/CPP PET/알루미늄상자/ONY/LDPE ONY/MXD/ONY/CPP	카레, 스투, 미트소스, 햄버거, 미트볼, 쌀밥



1. PVDC 코팅 제품

차단성 필름 포장재로서 가장 많이 사용되어 왔던 것은 PVDC계 필름이다. PVDC는 산소 및 이산화탄소 같은 기체에 대한 차단성이 높고 친수성의 극성기를 전혀 갖지 않는 분자구조이어서 수증기에 대해서도 우수한 차단성을 지니고 있다. 또한 인쇄적성이 우수하여 그라비아 인쇄나 플렉소 인쇄가 가능하며 인쇄를 작업하지 않고 필름 자체의 착색도 용이하여 식품포장용으로 광범위하게 사용되어 왔다.

일반적으로 형태는 코팅필름, 단일체 필름, 공압출 필름으로 사용되고 있으나 코팅제품(K-코팅 필름)의 사용량이 특히 많다. 코팅 기재로는 Nylon 이외에도 OPP, PET, 셀로판 등이 사용되어지고 있다. 최대 용도는 식품포장 분야인데 종래에는 수산 축산품의 포장에 주축이었지만 농수산물, 과자류, 약품류의 포장까지 확대되었고 어육햄, 소시지, 생육, 패스트 푸드, 치즈, 두부, 떡 등의 농수산물과 제리, 빵, 스낵과 같은 과자류에도 사용되고 있다.

코팅에는 용제법과 에멀전 코팅법이 사용되고 있으며 일반적으로 PVDC와 기재 필름과의 접착 안정성을 증진하기 위해 먼저 코팅재료 표면

에 코로나 방전처리와 프라이머 코팅을 처리 후 PVDC 코팅을 실시하고 있다. 프라이머 코팅층은 주로 우레탄계 화합물이 사용된다. 그러나 최근 들어 소각시 다이옥신 발생과 같은 환경적인 문제로 인하여 포장재의 탈염소화가 요구되고 있어 기존 PVDC계 제품은 공압출 필름이나 투명증착과 같은 비염소계 소재의 차단성 필름으로 교체되고 있는 추세이나 산소차단성이 매우 우수하여 고차단성이 요구되는 제품으로는 현재에도 널리 사용되고 있다. 주요 생산업체로는 Unitika, Toyobo 등의 일본업체가 있고 국내에서는 최근 효성에서 개발 완료하여 생산이 이루어지고 있다.

2. 공압출 필름

공압출 필름은 PVDC가 코팅된 Nylon Film(K-ONy)의 대체를 목적으로 개발된 제품으로 산소차단성이 높은 재료를 나일론 사이의 중간층으로 넣는 공압출 공정을 통해 얻어지는 다층필름이다. 중간층으로 넣는 재료에 따라 EVOH계와 나일론계 MXD6계로 나뉘어진다.

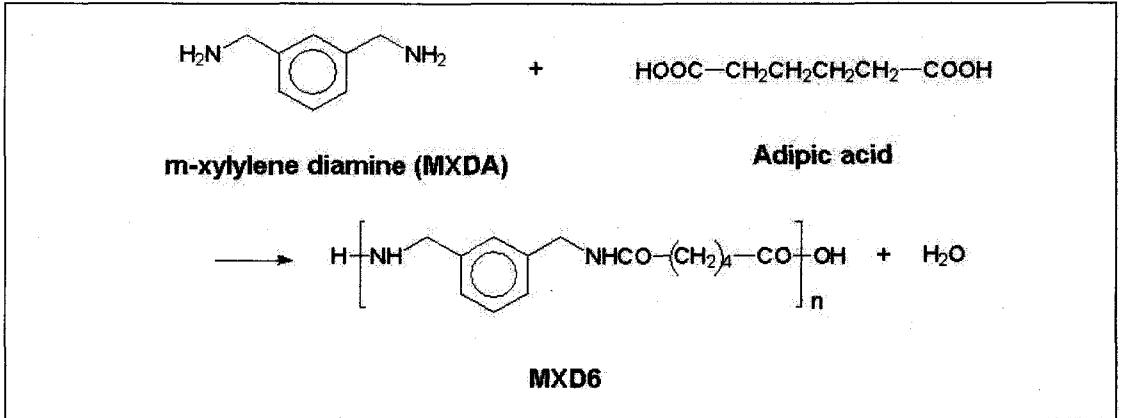
공압출필름은 K-ONy과 달리 친환경적이며 우수한 가스 차단성과 내핀홀성, 투명성, 인쇄

[표 2] PVDC 코팅 Nylon 필름 주요 생산업체 및 산소투과도

제조사	상품명 및 타입	산소투과도 (cc/m ² ·day·atm)	투습도 (g/m ² ·day)
Toyobo	하덴	6 ^a	6
Unitika	엠블럼 DCK	6	11
	엠블럼 DCW	3	5
Hyosung	BC51	5	7

- 산소투과도 : 20℃, 100RH% a) 20℃, 90RH%, 투습도 측정조건 : 40℃, 90RH%.

[그림 1] MXD6 Nylon 중합 과정



미려성, 내열성 등을 특징을 가지고 있어 레토르트성이나 내보일성을 살린 액체식품포장, 투명성을 활용한 뚜껑재 등의 용도에 사용되고 있다.

Ethylene vinyl alcohol(EVOH)은 가스차단성이 높은 대표적인 수지로 에틸렌 초산비닐공중합체를 비누화에 의해 얻어지는 수지이다.

EVOH는 PVDC 대비 가스차단성이 약 15배 정도 높고 보향성을 갖추고 있는 동시에 높은 광택도와 낮은 Haze치를 지니고 있다.

가공성도 높아 현재 공압출 필름, 라미네이션 등에 널리 사용되고 있으며 특히 공압출의 경우 라미네이션의 복잡한 공정에 생략할 수 있어 비용적인 측면에서 효과적이어서 현재 사용량이

증가하고 있다. 다만 고온 다습한 환경하에서는 산소 투과성의 저하되는 단점을 가지고 있다.

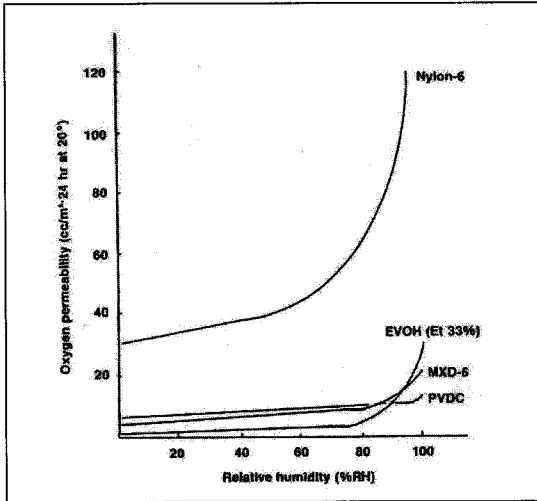
MXD6는 Toyobo사에서 개발된 폴리아미드 수지로 m-xylylene diamine(MXDA)과 adipic acid의 축중합으로 만들어진다(그림 1).

MXD6는 결정성 폴리아미드로서 고강도, 고강성의 특징이 주목되어 초기에는 성형재료로 사용되어 왔으며 타 폴리아미드 수지보다 가스 차단성이 높아 현재 포장재료로서도 관심이 높아지고 있다. MXD6 나일론의 경우 높은 가스 차단성과 더불어, 고분자 사슬내에 벤젠링을 가지고 있기 때문에 Nylon6 보다 더 높은 인장 탄성율을 가지며 인쇄나 적층과정의 높은 온도와

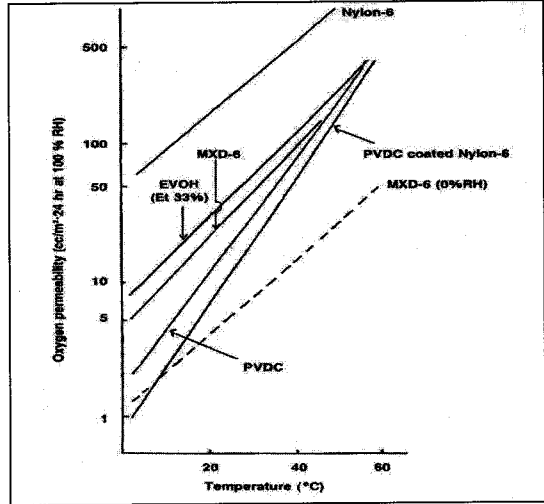
[표 3] 습도 변화에 따른 고분자 산소투과도 비교

구분	투습도 (%) (23℃·65RH%)	산소투과도(cc·mm/m ² ·24hr·atm)		
		20℃, 0RH%	20℃, 100RH%	Ratio(100%/0%)
Nylon6	3.5%	0.5	2.6	5.2
EVOH(ET33%)	6.5%	0.003	0.375	125
MXD6	2.5%	0.06	0.258	4.3

[그림 2] 습도에 따른 산소투과도



[그림 3] 온도에 따른 산소투과도 (100%RH, 두께 15 μ m)



장력에서도 좋은 치수 안정성을 가질 수 있다.

MXD6를 다른 몇가지 고분자와 비교해 보면 Tm(융점)와 Tg(유리전이온도)는 Nylon6와 PET 사이에 있으며 모든 습도조건에서 이들보다 우수한 가스차단성을 보이며, 특히 100% 상대습도 조건에서는 EVOH보다 더 우수한 배리어성을 가진다(표 3).

[그림 2]에 높은 가스차단성을 가지는 것으로 알려진 네가지 고분자 필름에 대하여 20°C 온도 조건에서 습도 변화에 따른 산소투과도를 도시하였다. 포장된 제품들이 80% RH(상대습도)에서 보관된다는 점을 고려할 때 MXD6 필름은 PVDC 필름과 거의 동등한 배리어성을 가진다.

EVOH는 낮은 습도 조건에서 우수한 배리어

[표 4] 주요 공압출 나일론 필름 제조업체 및 상품명

제조사	상품명 및 타입	차단성 소재	산소투과도 (cc/m ² ·day·atm)	투습도 (g/m ² ·day)
Unitika	EMBLON-E	EVOH	1.5	100
	EMBLON-M	MXD6	7.0	Toyobo
OSM	MXD6	10*	42	
Mitsubishi chemical · 興人팩	BONYL (SPY Type)	MXD6	6.0	-
효성	BT11	MXD6	10*	100

- 산소 투과도 측정 조건 : 20°C, 65RH% 투습도 측정조건 : 40°C, 90RH%

* 20°C, 90RH%에서 산소투과도 측정

[표 5] 일본 공압출 필름 시장 규모 추이

구 분		00년	01년	02년	03년	04년(예상)	05년(예상)
판매량	수량(톤)	6,600	7,500	8,200	8,600	9,000	9,300
	전년대비(%)	129.4	113.6	109.3	104.9	104.7	103.3
판매액	금액(백만엔)	7,400	8,360	9,100	9,500	9,500	10,200
	전년대비(%)	128.7	112.8	109.0	104.4	104.2	103.0

성을 가지지만 100% RH 조건에서는 투과도가 크게 증가하는 단점이 있다.

또한 온도에 대한 영향을 비교해 보면 온도 상승에 따라 PVDC 필름의 산소 투과도가 [그림 3]과 같이 다른 필름과 비교하여 급격히 상승함을 볼 수 있다.

EVOH계는 산소 차단성과 보향성이 우수하고 90℃ 이하의 보일처리가 가능하여 특별히 보향성이 요구되어지는 액체 스프, 진미류 등의 용도에 적합한 반면에 MXD-6는 높은 내보일성(120℃에서 사용이 가능)을 지녀 레토르트 식품의 용도에 적합하다.

2-1. 주요 생산업체 및 종류

일본의 경우에는 미쯔비시화학·興人팩, Gunze, Unitika, Toyobo가 생산하고 있으며 Toyobo, 미쯔비시화학·興人팩은 MXD6계,

Unitika와 Gunze의 경우에는 EVOH, MXD계를 모두 생산하고 있다. 현재 국내에는 유일하게 효성에서 공압출 설비를 구비하고 있어 현재 MXD계를 개발하여 생산하고 있다.

2-2. 일본 시장규모 추이

다층 필름의 시장은 1998년에 시장 도입 이래 PVDC 코팅 필름 대체 수요에 의해 확대되고 있으며 일본의 경우 향후에도 연 4% 전후의 시장 성장이 예측되고 있다.

특히 식품포장업계에서는 포장재에 대해 품질 보존성을 보다 높이기 위한 움직임을 보이고 있어 일반 Nylon 필름에서의 교체 수요가 기대되고 있다.

국내의 경우에는 일부 업체만 채용하고 있어야 직까지 사용되는 양이 적은 것으로 알려져 있으나 향후에는 그 사용량의 확대가 기대되고 있다.

[표 6] 일본 Nylon 투명 증착필름 제조사 및 제품

제조사	상품명	증착 종류	산소투과도 (ml/m ² ·day·MPa)	수증기투과도 (g/m ² ·day)
돗판인쇄(凸版印刷)	GL-AEY	AlOx, PVD	0.5	8.0
오이케공업 (尾池工業)	MOS-NB	SiOx, PVD	0.6	0.9
	MOS-NH	SiOx, PVD	0.3	0.9
도요보(東洋紡)	에코시얼VN200	SiOx/AlxOy, PVD	2.0	3.0
다이닛뽀인쇄(대일본인쇄)	IB-ON	SiOx, CVD	0.7~0.8	7.0~7.2



2-3. 용도별 동향

다층필름의 주 용도는 보일식품(절임류, 나물류, 레토르트 식품, 액체수프, 간장 등)으로 일본 시장의 경우 보일식품이 59.3%으로 구성비로 가장 크고 과자류 14.7%, 진미류 6.0% 그 외의 식품이 16.0%를 차지하고 있다. 식품용도가 96.0%, 비식품용도가 4.0% 비율로 나타나 있다.

3. 투명 증착 필름

일반적으로 가스 차단성을 높이기 위해 알루미늄 증착 필름이 널리 사용되고 있으나 투명성을 얻을 수 없는 단점을 지니고 있다. 이러한 점을 극복하기 위해 실리카(SiOx)나 알루미늄(AlxOy)를 단독 또는 이원 증착한 제품이 투명 증착 필름으로 투명성과 동시에 우수한 가스 차단성을 가지고 있다. 기존에는 PET 필름에 주로 시도되다가 최근들어 나일론 필름으로의 응용이 확대되고 있다. SiOx를 코팅하는 방법은 알루미늄 증착과 같은 PVD(물리증착)과 CVD(화학증착)법이 사용된다. CVD의 경우 유기실리콘(HMDS)이나 기체실란(SiH4)을 원료로 진공 챔버내에서 산화시켜 기재에 코팅하는 방법으로 치밀한 실리카층을 얻을 수 있으나 속도가 낮은 단점이 있다. 이들 투명 증착필름의 용도는 산소 차단성 포장, 방습포장 혹은 성형용기의 덮개나 라미네이트 튜브 등의 차단성 소재로 사용된다.

II. 맺음말

나일론 필름은 우수한 배리어성, 내구성, 내핀홀성 및 무독성 등으로 인해 식품포장분야 뿐만

아니라 의약품 및 산업용 포장에 이르기까지 매우 다양한 용도로 사용되어 왔으며 근래의 연포장의 고급화 바람과 함께 수산물 및 유가공 제품 포장의 증가, 레토르트 파우치 제품의 증가 등의 영향을 받아 최근 꾸준히 수요가 증가했다.

최근 들어 경기하락에 따른 전반적인 식품포장의 수요가 감소하고 원료가 상승과 환율하락으로 인한 연포장 업계의 수출량 감소로 국내 나일론 필름의 수요가 소폭 감소하고 추세이지만 이는 여러 악재가 겹쳐서 일시적으로 발생한 것으로 내년 이후에는 나일론 필름 수요는 점차적으로 증가할 것으로 예상된다.

또한 향후의 포장시장은 고급화와 제품별 세분화가 되고 고객들의 새로운 니즈에 따라 Nylon 필름도 다양한 기능성 제품으로의 개발이 전개될 것으로 보인다. 특히 식품의 보존기간을 더욱 연장하기 위해 가스차단성 필름의 시장은 꾸준히 증가할 것으로 예상된다.

기존의 PVDC 코팅 제품과 더불어 환경적인 문제가 없는 공압출 필름과 실리카/산화알루미늄 투명 증착 필름이 전개가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 대체 기술(脫염소화)은 다이옥신에 대한 환경 문제를 해결할 뿐만 아니라 고기능성/고부가 포장재료로서의 다양한 수요 창출과 전개를 유도하고 있다.

현재까지는 가스차단성 나일론 필름의 기술 및 시장을 일본이 주도하고 있으나, 최근 국내에서도 꾸준한 연구개발, 설비보완 및 공정개선을 통해 생산이 되고 있다.

향후 기술을 축적하고 설비의 보완을 병행한다면 국제시장에서의 경쟁력을 확보할 수 있을 것이라 기대된다. [K]