

The Recent Trend of Vinylidene Chloride

염화비닐리덴의 최근 동향

渡邊壽彌/염화비닐리덴위생협의회 사무이사

I. 서론

이 글에서는 폴리염화비닐리덴의 역사, 특성, 제조방법, 안전성, 용도 등을 소개한다.

II. 폴리염화비닐리덴(PVDC)의 역사

1920년대부터 연구가 시작된 폴리염화비닐리덴은 1933년 미국의 다우케미컬사에서 근무하던 랄프 윌리가 개발한 합성수지이다.

합성수지 중에서도 비교적 역사가 긴 편으로, 1940년경에 이미 다우케미컬사가 섬유로써 생산하기 시작했다.

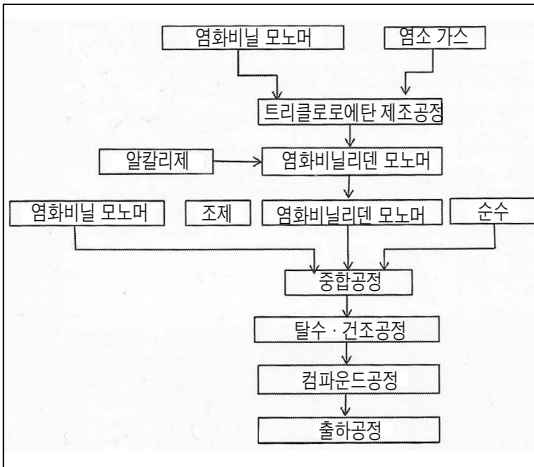
일본에서는 1948년경부터 구레하화학과 아사히화성에서 각각 연구가 개시되었다. 1951년에 아사히화성은 다우케미컬과 합병해 아사히다우를 설립했고, 구레하화학은 독자로 연구를 추진해 1954년 순수 국산 기술로 공업화를 시작했다. 일본에서의 전개도 미국과 같이 합성수지 용도에 주력했는데, 의료용으로는 사용하지 않았다. 주로 공업섬유로써 어망, 거름재로 사용되었다.

1953년부터는 어육 소시지의 외부포장으로써 염산고무 대신해 사용되기 시작, 어육 소시지의 붐으로 크게 신장했다.

이후 이 분야에서 국민의 식생활 향상과 더불어 순조롭게 성장해 현재에 이르고 있다. 또 다른 큰 용도는 가정용 랩으로, 일본에서는 1960년에 구레하화학이, 이어서 아사히다우에서 발매되었다.

용기에 대한 밀착성, 투명성, 수분 및 가스배리어성, 보향성 등 폴리염화비닐리덴의 특성으로 다른 수지계 랩을 압도하는 큰 상품군으로 성장했다.

[그림 1] 제조 플로서트



III. 폴리염화비닐리덴의 특성

폴리염화비닐리덴은 염화비닐리덴을 중합한 무색투명의 플라스틱으로, 방습성·내수성, 가스배리어성·보향성, 열 안정성·난연성, 적당한 탄성, 화학약품류에 대한 내성 등 매우 유용한 특성을 가지고 있다.

특히 ‘산소와 수증기(수분) 쌍방을 매우 통과하기 어렵다’는 특성을 가진 소재이다.

이것은 다른 플라스틱이나 수지에서는 볼 수 없는 폴리염화비닐리덴만이 가진 뛰어난 특징이다.

식품의 산화를 방지하는 것이 가능하고, 동시에 수증기(수분)도 통과하기 어렵기 때문에(수증기 배리어성) 식품이 습기를 배출하는 것을 막아 식품 건조를 방지해 축축함을 유지할 수 있다.

IV. 폴리염화비닐리덴의 제조방법

1. 폴리염화비닐리덴의 제조방법

염화비닐리덴(VDC) 호모폴리머는 연화온도가 높는데다가 분해온도에 근접하기 때문에 일반 염화비닐(VCl) 등 소량의 다른 모노머(코모노머)와 공중합시킨다.

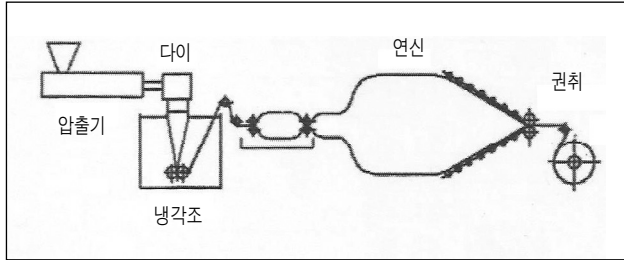
대표적인 VDC-VCl 공중합체는 일반 액상 프리 라디칼 중합으로 현탁중합, 유화중합 등으로 제조된다([그림 1]).

2. 필름의 제조과정

폴리염화비닐리덴으로 가정용 랩, 포장필름, 섬유 등의 제품을 만들 때에는 제품의 특성 향상이나 제조과정에서의 성형하기 쉬움 등을 목적으로 유연제나 안정제를 첨가한다. 이 원료를 가열해 녹여 필름 형태나 섬유 형태로 성형해 제품으로 완성한다.

예컨대 가정용 랩이나 포장필름의 경우에는 압출기라는 설비로 원료를 가열해 녹이고, 금형

[그림 2] 폴리염화비닐리덴필름의 제조프로세스 예



에서부터 튜브형으로 압출한 후 수조에서 냉각한다. 이어서 다시 이 튜브를 가열해 인플레이션방식(공기를 밀봉해 넣고 풍선과 같이 팽창시키는 방식)으로 얇게 연장해 만든다 ([그림 2]).

3. 코트필름의 제조공정

코트제품은 셀로판이나 각종 플라스틱필름에 용제로 녹여 유타액상(라텍스)으로 만든 폴리염화비닐리덴을 얇게 도포하고 건조시켜 코팅한다.

대부분의 경우, 폴리염화비닐리덴의 코트필름은 다른 필름과 경쟁하며 각종 포장재로 사용되고 있다.

V. 폴리염화비닐리덴의 안전성

1. 폴리염화비닐리덴제품의 안전기준

(1) 식품위생법에 의한 규격기준

일본의 식품위생에 관한 법률은 1947년 제정된 '식품위생법'에서 시작한다. 이 법률

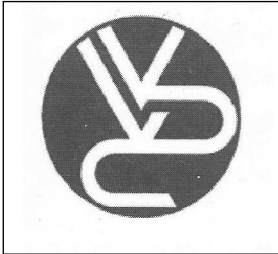
[표 1] 폴리염화비닐리덴의 개별규격

시험항목			용매	용출조건	규격(ppm 이하 *1)
재질시험	카드뮴		-	-	100 *b
	납		-	-	100 *b
	바륨		-	-	100
	염화비닐리덴*2		-	-	6
용출시험	중금속		4% 초산	60℃, 30분 *a	1
	증발잔류물	유지 및 지방성 식품	n-헵탄	25℃, 30분	30
		주류	20% 알코올	60℃, 30분	30
		pH5를 초과하는 식품	물	60℃, 30분 *a	30
		pH5 이하의 식품	4% 초산	60℃, 30분 *a	30
과망간산칼륨 소비량		물	60℃, 30분 *a	10	

*a 100℃가 초과하는 사용에서는 95℃, 30분

*b 사용하지 않는 것도 조건.

[그림 3] 적합마크



에 근거해 플라스틱제품의 안전성을 확보하기 위한 구체적 규격이 1959년에 ‘식품, 첨가물 등의 규격기준’ (후생성 고시 제370호)으로 정해졌다. 이 규격기준은 수차례 개정되며 플라스틱제 기구·용기포장의 규격기준으로써 일반 규격 및 소재별 개별규격이 제정되었다.

소재별 개별규격 가운데 폴리염화비닐리덴에 관해서는 1982년의 후생성 고시 제20호에서부터 ‘재질시험’과 ‘용출시험’의 규격이 정해졌다([표 1]).

(2) 플라스틱 관련 업계에 의한 엄격한 자주기준

플라스틱 관련 업계에서는 식품에 사용되는 플라스틱제품의 안전성을 높이기 위해 국가에 의한 규격기준을 보완하고, 플라스틱 종류별 각 위생협회가 더욱 엄격한 자주기준을 정하고 있다.

폴리염화비닐리덴의 자주기준은 염화비닐리덴위생협회가 1978년 4월에 자주기준 제1판을 만들고, 시대 변화에 따라 개정하고 있다(2017년 7월 개정의 ‘폴리염화비닐리덴제 식품용기포장 등에 관한 자주기준’ 제10판이 최신). 이 자주기준은 EU나 미국 식품의약품국(FDA)의 식품포장재료에 관한 규제를 참고해 제정되었으며, ①자주기준값(재질시험, 용출시험), ②위생시험방법, ③포지티브리스트의 3가지로 구성되어 있다.

염화비닐리덴위생협회 회원 각사는 이 자주기준에 따라 폴리염화비닐리덴제 식품용기포장의 안전성을 확보하고 있다.

2. 폴리염화비닐리덴의 제조, 가공에 이용되는 첨가제

폴리염화비닐리덴은 필름 제조 시 가공온도가 폴리염화비닐리덴의 분해온도에 근접해 가공이 어렵기 때문에 압출가공 시 첨가제를 소량 섞어서 조제하는 컴파운드가 이용된다.

가공성 및 필름으로써의 요구특성을 만족시키기 위해 일반적으로 안정제, 가소제(유연제) 등이 첨가되고 있다. 안정제를 첨가함으로써 폴리염화비닐리덴의 분해온도에 가까운 온도로 압출해 가공할 때, 열분해를 막는 것이 가능하다. 가소제(유연제)는 가공성의 개량 이외에 유연성이나 내한성을 향상시켜 결정화속도를 올리는 등의 작용을 한다. 최근 자주기준 제10판에는 기폴리머에 사용할 수 있는 모노머 및 7종으로 분류된 첨가제, 덧붙여 331개 물질이 수록되어 있다.

3. 확인증명제도

염화비닐리덴위생협의회에서는 자주기준에 적합한 첨가제를 사용하는 제품에 대해 자주기준에 대한 적합성을 확인하는 제도가 있고, 확인할 수 있는 제품에 대해 확인증명서를 발행하고 있다. 확인증명서를 발행받은 제품은 염화비닐리덴위생협의회의 자주기준 적합마크를 표시하는 것이 가능하다([그림 3]).

VI. 폴리염화비닐리덴의 용도

1. 가정용 랩

가정용 랩은 가정에서 다양한 용도로 사용된다. 요리나 고기·생선·채소 등의 신선식품을 포함해 냉장고, 냉동고에서 보존하거나 전자레인지로 해동 또는 조리 시 반드시 필요한 존재가 되고 있다. 폴리염화비닐리덴계 랩은 배리어성이 뛰어나기 때문에 식품의 갈변이 혼재하거나 불쾌한 냄새가 냉장고에 배는 것을 막고, 산화나 부패를 늦춰 장기보존을 가능하게 할 뿐만 아니라 비타민C의 분해까지 막는다.

가정용 랩에는 ‘폴리염화비닐(PVC)’, ‘폴리에틸렌(PE)’, ‘폴리프로필렌(PP)’ 등의 단층랩이나 ‘PP/나일론/PP’ 나 ‘PE/PP/PE’ 등의 다층랩도 시판되고 있다. 그 중에서 폴리염화비닐리덴계 랩이 가장 역사가 길고, 배리어성, 찢어짐, 내열성부터 밀착성, 투명성, 광택, 탄탄함, 자르기 좋음 등 실용적인 이점이 있기 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있다.

2. 포장필름

폴리염화비닐리덴은 햄, 소시지, 치즈를 비롯한 축육, 어육, 유제품 등의 포장에 사용되고 있다.

햄이나 소시지는 옛날부터 있던 보존식품으로, 그 포장에는 원래 돼지나 양의 장 등이 사용되었다. 이를 대체해 현재 가장 많이 사용되고 있는 것이 폴리염화비닐리덴계 포장필름이다.

또한 산소에 의한 유지성분의 산화를 방지할 수 있다는 이점도 있기 때문에 특히 상처 입기 쉬운 어육가공식품에 효과를 발휘하고 있다. 육류는 미생물에 의한 변질이나 부패에 대한 우려가 크다.

폴리염화비닐리덴계 필름으로 포장해 가열 살균처리를 하면, 미생물의 침입·번식을

억제하는 것이 가능하고, 식품을 장기 유지하는 것이 가능하다. 또한 산소에 의한 유지성분의 산화도 방지할 수 있다는 이점이 있다.

폴리염화비닐리덴의 최대 특징의 하나가 배리어성으로, 배리어성이 습도에 관계없이 안정적이라 신선식품의 포장에 사용할 수 있는 것도 큰 장점이 된다.

3. 다층필름(다른 소재와의 복합제품)

다층필름은 다른 수지의 층을 겹쳐 만든 필름으로, 복수의 수지를 동시에 압출해 성형하는 다층필름 제조기술의 진보에 의해 배리어재료인 폴리염화비닐리덴은 중간에 사용하고, 내층과 외층에는 다른 수지를 조합시킨 포장재가 개발되었다.

예컨대 ‘폴리에틸렌/폴리염화비닐리덴/폴리에틸렌’의 구조를 가진 다층필름은 칠드비프나 차슈와 같이 무겁고 크고, 다양한 형태의 식품포장에 매우 적합하다. 열처리에 의한 수축으로 식품에 밀착시켜 육즙 등의 분리가 억제되고, 본래 배리어성과 상호 보존성을 한층 더 향상시키는 것이 가능하다.

4. 코팅제품(다른 소재에 대한 코팅)

폴리염화비닐리덴은 배리어성을 높이기 위한 소재로써 종이, 셀로판, 플라스틱필름 등에 코팅해 식품포장 등으로 폭넓게 활용되고 있다.

폴리프로필렌, 나일론 등은 포장재료로써의 강도나 내열성이 뛰어나지만 배리어성은 충분하지 않기 때문에 폴리염화비닐리덴을 코팅해 충분한 배리어성을 확보한 다음에 다른 소재가 가진 특성과 효과적으로 조합시켜 목적에 맞는 포장재료를 개발할 수 있다.

폴리염화비닐리덴을 코팅하는 것으로 산화나 습기를 억제하고, 식품의 장기보존을 실현하고 있다.

5. 섬유 · 기타

폴리염화비닐리덴을 사용해 최초로 제품화된 것은 섬유이다. 탄력 회복성을 이용한 구두 깔창, 수세미, 인공잔디, 난연성을 활용한 블라인드, 난연성에 더해 외관 광택에 착목한 인형 인형의 머리카락 등에 사용되었다.

더욱이 수처리용 필터 등 환경분야로도 용도가 확대되고 있다. 