

폴리에틸렌의 포장재 적용 현황

공 종 수 · 한 수 영

1. 서 론

폴리올레핀(Polyolefin: PO)은 표 1과 같이 폴리에틸렌(polyethylene: PE)과 폴리프로필렌(polypropylene: PP)을 중심으로 하는 비극성 고분자와 에틸렌과 극성 공단량체를 공중합하여 생산되는 에틸렌계 공중합체(ethylene copolymer)를 총칭하여 일컫는 것이 일반적이다.¹ 따라서, PO 수지를 이용한 포장재의 고기능성에 대해 설명을 하고자 하면, 먼저 적용하고자 하는 포장분야와 그 분야에서 요구되는 구체적인 기능과 기능성의 범위 및 가공방법에 대한 범위를 제한할 필요가 있다.

이는, PO는 최근 급격한 발전을 거듭하고 있는 메탈로센(metallocene) 촉매를 이용한 새로운 기능과 특성을 가진 제품을 제외하고는 가장 범용화된 수지이며 이미 우리 생활 주변에서 가장 쉽게 접할 수 있는 제품의 하나로 PO 수지 자체의 고유 기능이라 할지라도 그 기능이 너무 일반화되었기 때문에 새삼스레 새로운 기능을 언급하기가 매우 어렵기 때문이다. 뿐만 아니라, PO의 범주에 속하는 수지의 종류가 광범위할 뿐 아니라, 각 수지의 종류에 따라, 물성과 가공방법이 아주 다르기 때문에 포장재라는 넓은 분야에 포괄적으로 설명하기는 매우 어렵다.

예로, PO 수지를 이용한 포장재는 수지의 종류와 가공방법, 다른 소재와의 복합여부에 따라 비료 및 각종 수지, 포대용 필름 등의 공업용 포장재를 비롯하여, 삼푸나 용액비누, 간장을 담는 식품 용기류, 치약이나 마요네즈, 케첩 등과 같은 다층 구조를 가

진 튜브류, 스낵이나 세제의 포장재로 이용되는 플라스틱 다층 구조의 포장재, 최근 환경 호르몬 문제에 대응하기 위한 종이 컵라면 용기와 철을 대체할 수 있는 다층 구조의 자동차 연료 탱크 등과 같은 고부가 제품에 이르기까지 매우 다양하다.

따라서, 본 고에서는 나일론이나, 폴리에스테르, 이축연신 PP(oriented PP) 등과 같은 다양한 base 필름을 기재(基材, substrate)로 하여 여러 가지 수지를 적층(積層, lamination)하여 다층 구조를 갖는 포장재를 생산하는 분야에서 압출로팅(extru-



공종수

1974 인하대학교 고분자공학과(학사)
1976 인하대학교 고분자공학과(석사)
1981~ 한화석유화학 연구소
현재 기술지원센터 연구위원



한수영

1983 서울대학교 공과대학 공업화학과(학사)
1985 서울대학교 공업화학과(공학석사)
1997 서울대학교 공업화학과(공학박사)
1988~ 한화석유화학 연구소
현재 기술지원센터 수석연구원

Polyethylene for Food Packaging

한화석유화학(주) 중앙연구소(Kong Jong-Soo and Han Soo-Yeong, Tech Center, Hanwha Chemical R & D Center, Shinsung-Dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-345, Korea)

표 1. 포장용으로 사용되는 PE와 공중합체의 종류

Type	Group	Comonomer	Polymer & Copolymer	제조방법	주요 용도
PE계	Homo	Ethylene	LDPE LLDPE	고압법 중압법/저압법	스낵, 일반 종이용기 등
	Copoly-	Butene, hexene, octene ^a	HDPE HDPE	저압법 중압법/저압법	파우치 식품용 등
PP계	Homo	Propylene	PP	저압법	식품용, 공업용 포장재 OPP 등 base film용
	Copoly-	Ethylene	Co-PP	저압법	스낵, 파자 포장 CPP 등 base film용
	Terpolyl-	Ethylene, Butene-1	Ter-PP	저압법	
PE 공중합체	Ester	Methyl acrylate	EMA	고압법	고투명, 또는 내유성이 요구되는 식품포장
		Ethyl acrylate	EEA	고압법	
		Buthyl acrylate	EnBA	고압법	
		Vinyl acetate	EVA	고압법	
	Anhydride	Maleic anhydride	EMAH	post-reaction	다층 구조에서 층간 접착수지로 사용
		Acryl anhydride	EAAH		
	Acid	Acrylic acid	EAA	고압법	Al과 접착이 요구되는 식품포장
		Metacrylic acid	EMAA	고압법	
	Alcoholic	Vinyl alcohol	EVOH	EVA를 겹쳐	가스 고차단성이 요구되는 식품포장
	Ionic	Salts with inorganic or organic counterions	Ionomer (Surllyn ^b) (Iotek ^c)	EAA, EMAA를 base로 하는 post-reaction	내유성 및 가스 충전 식품포장

^a HDPE에서는 제외. ^{b, c} DuPont과 Exxon에서 각각 생산되는 ionomer의 상품명.

sion coating) 방법을 이용한 식품 포장재에 이용되는 PE의 특성과 기능 및 가공방법에 대해 간략히 언급하고자 한다.

2. 본 론

2.1 PE의 종류와 제조 공정

PE는 1933년 영국의 ICI(Imperial Chemical Industries Ltd.)에서 처음으로 개발된 이후 많은 연구 성과에 힘입어 여러 가지 형태의 PE가 생산되어 사용되고 있다.

PE의 종류는 표 2와 같이 PE의 밀도를 기준으로 나누기도 하지만, 주로 합성공정에서의 압력 정도로 고압법을 이용한 저밀도 PE(low density PE: LDPE)와 중압법 혹은 저압법을 이용한 선형 저밀도 PE(linear low density polyethylene: LLDPE) 또는 고밀도 PE(high density PE: HDPE)로 구분할 수 있다. 전자는 1930년대 영국에서, 후자는 1950년대 미국 및 유럽에서 각각 그 역사가 시작되었다.

2.1.1 고압법에 의한 LDPE의 제조 공정

표 2. 밀도에 따른 PE의 분류²

Type	밀도	분류
Type I	0.910-0.925	저밀도 폴리에틸렌(LDPE)
Type II	0.926-0.940	중밀도 폴리에틸렌(MDPE)
Type III	0.941-0.959	고밀도 폴리에틸렌(HDPE)
Type IV	0.960 이상	고밀도 폴리에틸렌(HDPE)

LDPE는 1933년 영국의 ICI의 연구실에서 벤즈 알데히드와 액화 에틸렌으로 합성 염료 중간체(페닐 에틸케톤)를 고압으로 합성하던 중에 발견된 이래 1942년 미국 DuPont사에서 상업 생산을 시작으로, 1955년부터 본격 생산되기 시작하였다.

고압공정을 이용한 LDPE는 다시 오토크레이브 반응기(autoclave)와 관형 반응기(tubular)에 의한 2가지 공정으로 생산할 수 있다. 두 제조 방식 모두 고성능의 압축기를 이용하여 1,000에서 3,000 기압 정도의 고압을 형성한 후 여러 형태의 개시제를 사용하여 에틸렌을 중합한다(그림 1).

이런 반응에서 얻어지는 제품은 그림 2에서 보는 바와 같이 분지가 상당히 많은 LDPE가 된다.³⁻⁵ 이들 LDPE는 중합기의 형태에 따라 장쇄분지(long chain branch, LCB)나 단쇄분지(short chain branch,

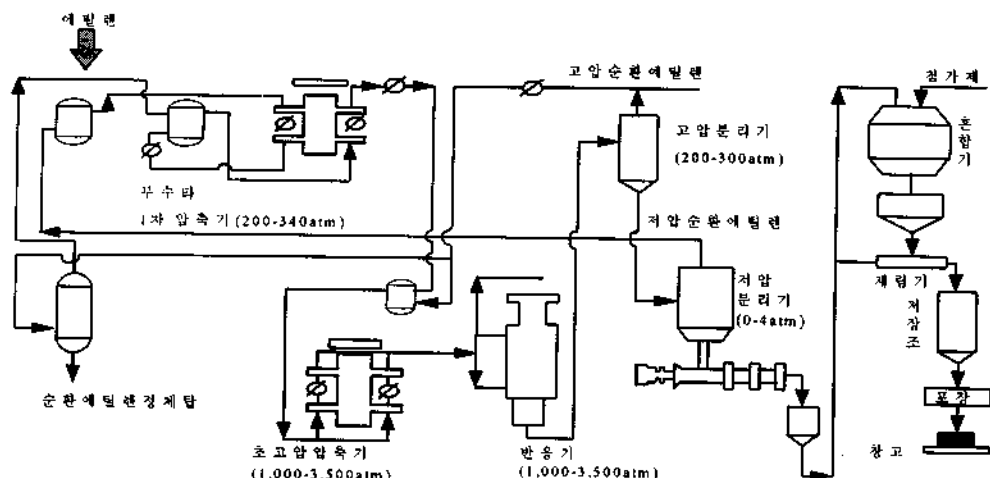


그림 1. 고압법에 의한 LDPE의 제조과정.

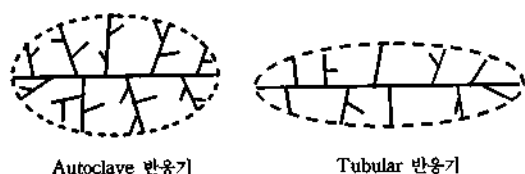


그림 2. LDPE의 반응기 형태에 따른 분지 구조.

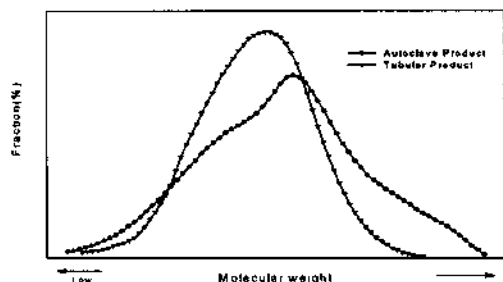


그림 3. 반응기 형태에 따른 분자량 분포의 차이.

SCB) 등의 수나 분포 등과 같은 분자 구조가 다를 뿐 아니라, 그림 3과 같이 동일한 분자량에서 분자량 분포가 달라 생기는 물성 차이로 그 고유의 적용 범위를 따로 갖는 경우가 많은 점이 특징이다.⁵

일반적으로 autoclave로 제조하는 LDPE는 분자량 분포가 넓고, 장쇄분지의 분포가 비교적 균일하여 다층 구조를 갖는 압출피복 공정에 알맞은 점탄성 거동을 나타내고 있다.

반면에 tubular 반응기에서 제조되는 LDPE는 비교적 분자량 분포가 좁아 균일한 물성을 갖고 있어, 투명성이 우수하여 불투명한 필름으로 많이 이용되고

있다.

2.1.2 저압법에 의한 선형 저밀도 PE(LLDPE)의 제조 공정

1950년대 개발된 저압법 LLDPE의 제조공정은 저압법 공정상에 사용되는 촉매의 혁신적인 개발과 함께 그 발전 속도를 가속시켰다. 이 방법은 에틸렌과 다른 알파-올레핀(α -olefin: 부텐, 헥센, 옥텐 등)을 서로 공중합시켜 단쇄분지가 적은 직쇄 형태의 분자 구조를 갖는 통상 LLDPE를 생산하게 된다.

저압 또는 중압 공정에는 반응하는 에틸렌의 물리적인 형태에 따라, 크게 액상법과 기상법으로 나눌 수 있으며, 액상법은 다시 슬러리법과 용액법으로, 기상법은 유동상법과 교반상법으로 나눌 수 있다.

이와 같이 저압법으로 만들어지는 LLDPE는 반응 특성상 고압법의 LDPE와는 달리, 그림 4와 같이 분지가 거의 없는 특징을 가지고 있다.⁶

2.2 포장용 PE의 물성

PE를 포함한 포장재용으로 이용되는 PO계 합성수지는 종류에 따라 다소 차이가 있으나 거의 대부분

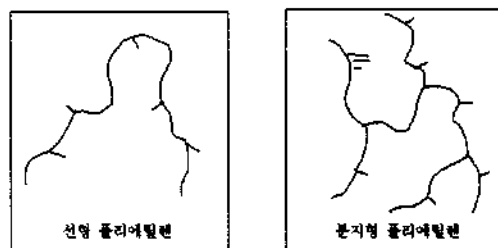


그림 4. 선형 및 분지형 PE의 개략적 분자 구조.

분이 고압법으로 제조되며, LLDPE나 PP와 같은 일부 수지는 저압법 반응으로 제조된다. 따라서, 중합되는 공단량체의 종류와 제조 방식에 따라 분자구조가 달라지며, 동일한 수지라 할지라도, 중합공정의 조건에 따라 분자구조가 달라, 다른 물성을 나타내는 주요 요인이 되어, 첨가제나 가공 방법을 달리함으로써 목적에 맞도록 활용한다.

이와 같은 여러 가지 물성을 언급하기에는 수지의 종류와 특성이 너무 많고 다르기 때문에, PO의 수지 물성 중에 포장재로 활용할 때에 가공성과 물성에 큰 영향을 미치는 분자량과, 밀도와 결정화도 및 분자량 분포에 대해 각각의 의미와 정의를 간단히 살펴보고자 한다.

2.2.1 분자 구조와 밀도

PE는 앞서 살펴본 중합방법에 따라 고압공정은 주쇄 중에 장쇄분지나 단쇄분지가 많이 생긴다. 장쇄분지와 단쇄분지는 수지가 결정화 과정에서, 분자들이 결정형태를 갖는 것을 방해하여, 결과적으로 밀도를 저하시키나, 장쇄분지 보다는 단쇄분지의 영향이 훨씬 큰 것으로 알려져 있다.⁶⁾

중압법이나 저압법으로 만들어 지는 PE는 사용하는 공단량체의 종류에 따라, 분지가 거의 없는 선형 PE와 소량의 프로필렌, 부텐 또는 헥센 등의 α -올레핀을 사용하여 생산되는 제품은 공단량체가 중합되면서 일부 단쇄분지가 생성된다. 예로, 부텐을 공단량체로 사용하는 경우에는 에틸기가, 헥센의 경우에는 부틸기의 분지가 생성된다. 이러한 과정에 의해 생성된 단쇄분지는 고분자의 밀도를 저하시켜 물성에 큰 영향을 미치나, 가공성에는 약간의 영향을 주게 된다.

밀도는 분지의 형태나 빈번도 외에도 고분자물을 용융상태에서 고체로 냉각시키는 과정에서 어떻게 냉각하느냐에 따라 달라지기 때문에 포장재 분야에서 요구되는 투명성이나 물성에 따라 가공조건을 결정해야 한다.

일반적으로 PE는 분지가 많아 결정화도가 떨어질수록 밀도가 감소하여 투명성이 증가하나, 공중합체의 경우는 공단량체의 함량이 많을수록 분지 수가 증가하여 결정화도는 떨어지나 공단량체의 단위 분자량이 에틸렌보다 크기 때문에 밀도는 증가하게 된다.

2.2.2 분자량과 용융지수

PE를 비롯한 PO 수지의 분자량은 수지의 종류나 제조공정에 따라 차이가 있기 때문에 수평균분자량(M_n)이나 중량평균분자량(M_w)으로 정확하게 얘기

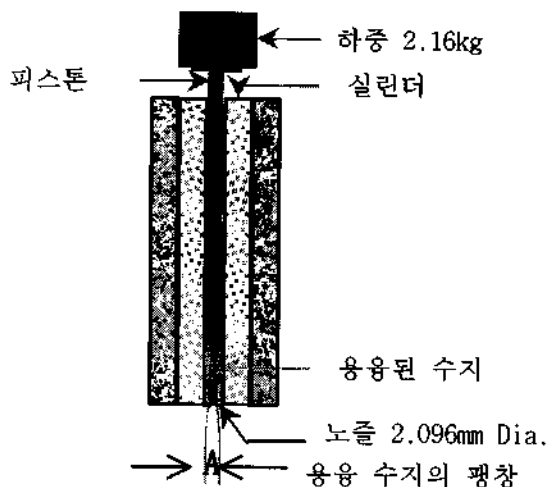


그림 5. 용융지수 측정장치 (Melt Indexer).

하기는 어렵다.

따라서, PE와 같은 PO 수지의 분자량은 일정한 조건에서 흘러나오는 수지의 중량 값을 나타내는 용융지수(melt index: MI)로 나타낸다. MI는 그림 5와 같은 용융지수 측정 장치(Melt Indexer)에 의해 측정된다. 즉, 수지를 일정 온도(190 °C)에서 일정한 크기의 관에 넣어 용융시킨 후에 일정한 하중(2.16 kg)으로 압출시켜 정해진 크기(2.096 mm)의 오리피스(orifice)를 통하여 10분간 나오는 수지의 무게를 측정하여 정하는 값이다.⁷⁾ 단, PP와 같이 용점이 높은 수지는 230 °C에서 측정한다.

MI가 수지의 흐름성을 대변한다 하여도 측정 온도가 190 °C로 정해져 있기 때문에 엄밀히 말하면 그 정해진 온도에서의 흐름성이다. 따라서, 만일 가공을 250 °C에서 한다면, MI가 낮은 제품이라 하더라도 250 °C에서의 흐름성은 수지의 분자량 분포나 분지의 영향으로 인해 MI가 높은 다른 제품보다 더 좋을 경우도 있다. 이와 같은 이유로 MI가 유사한 서로 다른 제품이 실제 가공 상에 큰 차이를 보일 수 있는 것도 MI가 190 °C에서 측정된 상대적인 흐름성의 기준으로 가공시의 온도와 압출 하중이 다른 일반적인 가공조건에서 수지의 점도나 흐름성이 동일하지 않기 때문이다. 그러나 통상의 경우 동일 중합 공정에서 생산된 수지의 경우, 용융상태에서의 흐름성은 MI와 매우 밀접한 관계가 있다.

MI를 측정할 때에, 얻을 수 있는 다른 주요특성으로는 수지의 팽창비(swell ratio, SR)를 들 수 있다. SR은 모든 수지가 점탄성 물질인 것에 의해 나

타내는 특성으로 식 (1)과 같이 노즐을 통해 나오는 수지 직경과 노즐의 직경에서 구할 수 있다. SR은 수지의 분자량과 분자량 분포 및 장쇄분지의 수와 분포에 큰 영향을 받으며, 포장재 가공특성에 매우 큰 영향을 미친다.⁸

$$\text{Swell Ratio}(\%) = \frac{A(\text{mm}) - 2.096}{2.096} \times 100 \quad (1)$$

2.2.3 분자량 분포

분자량 분포는 밀도와 MI(또는 분자량)와 함께 PE의 중요한 특성 중의 하나이다.

분자량 분포는 고분자의 가공성과 상당히 밀접한 관계를 갖고 있으나, 최종 물성에는 밀도나 용융지수처럼 큰 영향을 주지는 못한다. 일반적으로 PE는 분자량 분포가 넓을수록 가공성이 급격하게 상승하는데, 이는 그림 6과 같은 개념도에서 알 수 있는 바와 같이, 저분자량 물질이 가공 시에 윤활유 역할을 하기 때문이다. 분자량 분포는 분자량과 마찬가지로 일차적으로는 가공성에 영향을 주나 일부 물성에도 영향을 미쳐, 분자량 분포가 커짐에 따라 내환경응력 및 용융강도(melt strength)는 커지게 된다.

2.3 다층 구조 성형 및 압출피복 방법

오늘날, 식품 포장재는 레토르트(retort) 식품 포장과 같이 사용 온도의 고온화는 물론, 내용물 보존기간의 장기화, 포장 내용물의 다양화, 포장의 고속화와 경제화 등이 요구됨에 따라, 다양한 소재의 개발과 개량이 필요함은 물론, 포장재 제조기계의 진보와 포장기계의 발전이 거듭되어 오고 있다. 따라서, 어떤 식품 내용물이든 그 기능상 한가지의 소재로만 적용할 수가 없고, 상호 보완적인 특성을 부여하기 위해 다층 구조를 이루어 사용하는 것이 일반적이다. 예를 들면, 식품포장의 기재필름으로 가장 많이 이용되는 OPP의 경우, 투명성과 인쇄성이 우수하고, 기계적 강도는 좋으나, 내용물을 포장 후에

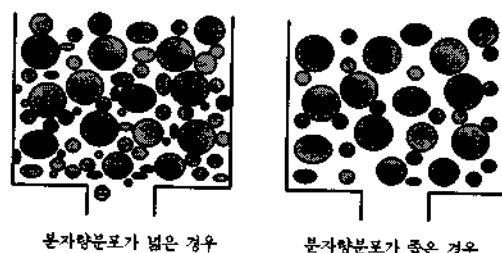


그림 6. 분자량 분포와 가공성의 상관성에 대한 도식도.

밀봉할 수 없는 단점이 있기 때문에 PE나 다른 수지를 다양한 방법으로 접합하여 다층 구조로 만들어 사용한다.

표 3은 PE를 비롯한 PO 수지를 기재필름에 적용하여 식품 포장재에 이용하는 여러 가지 가공방법을 나타낸 것이다.⁹

따라서, 포장 내용물이 결정되면, 요구되는 포장재의 기능에 따라, 포장재의 다층 구조가 결정되고, 층 구성에 따라 적절한 가공방법을 채택해야 한다.

이 중에서 압출피복 방법에 의한 다층 구조 성형 방법은 표 4와 같은 다양한 플라스틱 필름 제품을 기재로 하여 접착제를 도포하고, 건조시킨 후에 그림 7과 같은 압출기에서 용융시킨 수지를 T자 모양으로 생긴 T-die를 통해 적정한 폭과 두께로 기재 위에 압출해서 다층 구조의 포장재를 만드는 방법이다.

이 방법에 의한 다층 구조의 제조는 기재필름 위에 PE를 비롯한 수지를 단층으로 피복하여 만드는 single 코팅 방법이나 두 대의 압출기를 연속으로 가동시켜 층 구조를 달리 할 수 있는 탠덤(tandem)법, 두 대 이상의 압출기에서 특정한 die의 설계를 이용하여 사용하는 수지의 조성에 따라, A/B/A, A/B/B/, A/A/A 등(3층 기준) 다양한 층 구조를 가진 수지층 구조를 피복시켜 다층 구조를 얻는 공압출 방법과 공압출과 탠덤 방식을 동시에 채택하여 한꺼번에 5층 이상의 다층 구조를 얻을 수 있는 공압출-탠덤 방법 외에, 기재필름 반대 면에서 열봉합층으로 적용할 수 있는 다른 기재를 함께 넣어 T-die에서 흘러 나오는 PE를 비롯한 수지로 접합을 시키는 샌드위치 가공 방법 등이 있다.

압출피복에 의한 다층 구조 성형은 포장재의 요구 특성에 따라 다양한 수지를 선택하여 적용할 수 있다는 장점 외에, 가공 생산성이 높고, 두께를 자유롭게 조정할 수 있다는 면에서 가장 일반적으로 사용

표 3. 포장재 제조에 이용되는 다층 구조 성형 방법

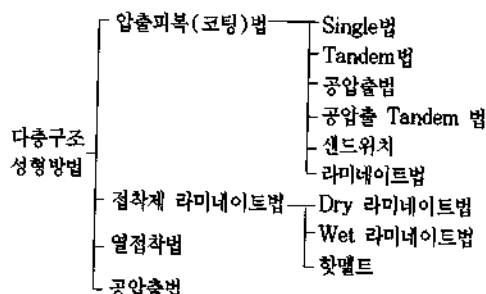


표 4. 식품포장에 이용되는 필름의 종류 및 물리적 판별법¹⁰

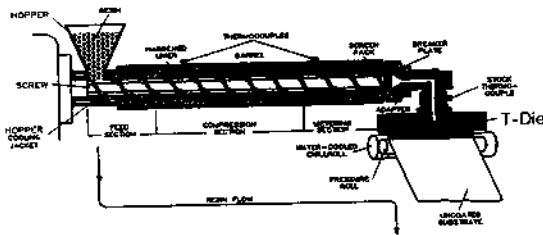
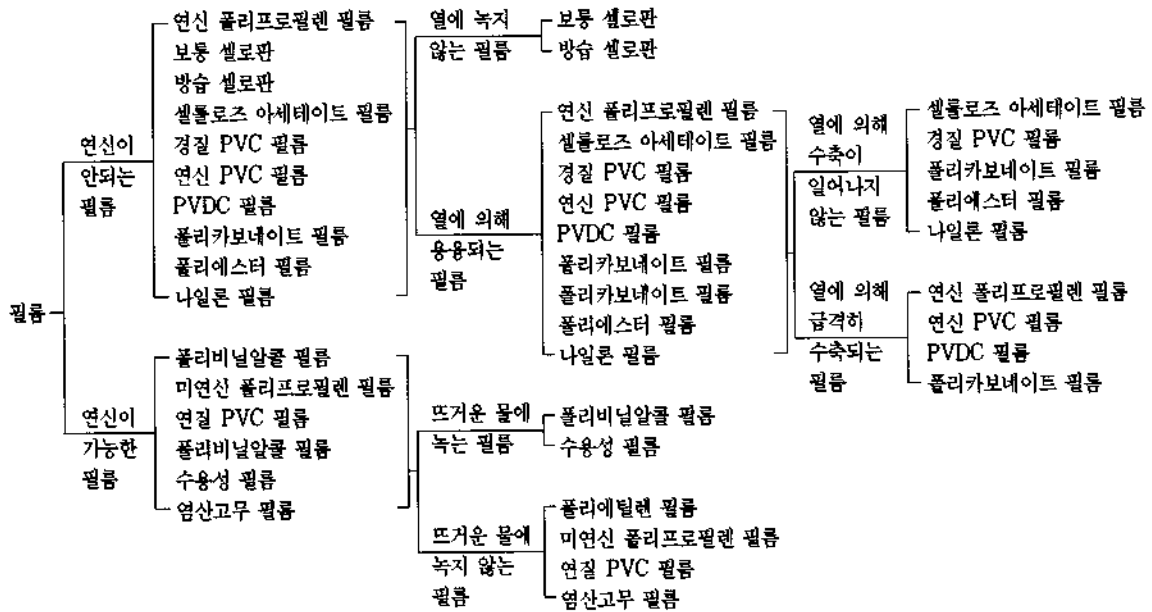


그림 7. 다층 구조의 성형에 이용되는 압출기의 도식도.

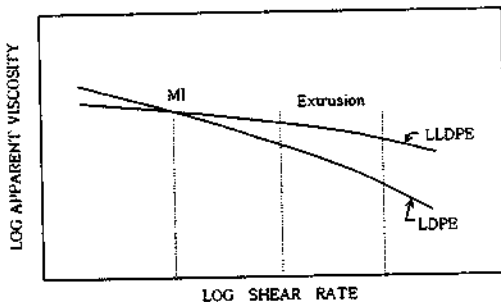


그림 8. LDPE와 LLDPE의 전단속도에 따른 점도 변화.

되고 있는 다층 구조 성형 방법 중의 하나이다.

따라서, 포장 내용물에 맞는 포장재의 특성을 선택하고, 그 특성에 맞는 층 구성과 소재를 선택하여 가장 경제적인 가공방법을 채택하는 것이 필요하다.

다만, 공압출에 의한, 다층 구조의 성형에서 LDPE와 LLDPE는 그림 8과 같이 압출 영역에서 점도 차이가 크기 때문에, 적정 가공조건에 대한 검토가 꼭 필요하다.¹¹

2.4 포장재로서 PE의 기능과 요구 특성

PE의 압출피복 가공방법은 1960년대에 미국 DuPont사에 의해 처음 적용되었다. 이는 PE의 점탄성 거동이 압출피복 가공에 가장 적합한 특성을 가지고 있어, 가공성이 뛰어나기 때문이다. 특히, autoclave로 만든 LDPE의 경우는 장쇄분지와 단쇄분지의 수가 많고 분포가 고르기 때문에 T-die를 이용한 압출피복 가공에 가장 이상적인 가공 특성을 가지고 있다.

물체는 가장 경제적인 수치라는 장점 외에 다른 수치와의 접착이 용이하고, 식품의 포장에 필수적인 열융합 특성이 매우 우수하여 다층 구조를 이루기 위해 기재와 기재의 접착이나, 열융합층으로 가장 많이 활용된다는 점이다(표 5). 즉, 실제 식품을 포장하는 포장 조건에서 다른 수치에 비해 용점이 낮아 다른 기재필름을 손상시키지 않고, 식품 포장재의 내부를 상호 열융합시키기가 용이하기 때문이다.

셋째는 PE가 가지고 있는 수분 차단성이다. 표 6에서 보는 바와 같이, PE는 범용 수치임에도 불구하고 수분 차단성이 매우 우수한 특성을 가지고 있

표 5. 압출피복용 PO 수지의 포장재의 기능과 특징

제품형태	기재 접착층	PO의 기능	
		접착성	Heat-seal층 (Sealant)
Plastic재 (식품 및 의약품 포장재)	Plastic Film Al Foil Cellophane, 종이	접착성능 가공성(생산성) Low Cost	Heat-seal성 파괴강도 식품 위생성
종이 Pak	판지 Al Foil	접착성능 가공성(생산성) Low Cost	Heat-seal성 내 Pin-hole성 식품 위생성
종이용기	Kraft 종이 종이, 판지	접착성능 가공성(생산성) 방습성 보강효과	식품 위생성

표 6. 각종 수지의 수분 및 가스 차단성^{12,13}

수지종류	수증기 투과율 (g/m ² ·24 hrs, 38℃, 90%RH)	가스투과도 (cc/m ² ·24 hrs, atm)		열융합성
		O ₂	CO ₂	
LDPE(25 μm)	18-20	3,900-13,000	7,700-77,000	매우 우수
HDPE(25 μm)	22	520-3,900	3,900-10,000	매우 우수
미연신 PP(25 μm)	10-20	500-3,500	3,600-10,000	매우 우수
연신 PP(20 μm)	6-12	520-3,900	2,200-5,500	불능
Al Foil(25 μm)	1-11	-	-	불능
연신 Nylon(20 μm)	240-280	10-30	150-390	불능
EVA(VA 12%)	60	8,000-10,000	35,000-5,000	매우 우수
Ionomer	22-30	3,500-7,500	9,700-17,800	매우 우수
PET	15-30	52-130	180-390	불능
EVOH	30	2-5	-	불능

다. 반면에 가스 차단성은 매우 떨어지기 때문에 향기 보존성이 뛰어난 내용물의 포장에는 적당하지 않다.

현재 PO 수지 중에서 가스 차단성이 가장 뛰어난 수지는 EVOH로¹⁴ 국내에서는 생산이 되지 않아 일본에서 주로 가공된 필름으로 수입하거나, 수지를 수입하여 주로 공압출 불로운 필름으로 가공하거나, 공압출 압출피복 공정으로 다층 구조를 가진 제품을 생산하고 있다.

따라서, 포장하고자 하는 내용물의 종류에 따라서, 가장 경제적으로 포장재의 층 구조를 설계하는 것이 매우 중요하다.

표 7에는 우리 나라와 일본에서 흔히 적용하는 식품 포장재의 층 구성에 대해서 나타내었다.^{15,16}

2.5 포장재의 안정성에 대한 규정

최근 식품 용기에서 환경 호르몬 물질이 검출됨에 따라 사회적으로 큰 문제가 되었던 적이 있다. 급기야 일부 식품업체에서는 그 동안 폴리스틸렌으로 사

용하던 라면 용기를 PE가 코팅된 종이 컵으로 대체하기도 하였다.

식품 포장용으로 사용되는 재질은 인체 안정성 여부가 매우 중요한 문제로 아무리 우수한 특성을 가진 고분자 소재라고 할지라도, 식품포장에 사용할 때에 인체에 유해하다면, 포장재로서의 기능은 아무런 의미가 없기 때문이다. 일반적으로 PE는 인체에 가장 비활성 물질로 규정되어 있으나, 식품 포장용으로 사용하기 위한 기준은 미국 식품의약청(FDA)의 규정이 그 근거가 되고 있다.

FDA는 각 고분자 소재를 식품 포장용으로 적용하기 위해서는 다음과 같은 엄격한 규정을 두고 있다.¹⁷

2.5.1 전체이행(Global Migration)

이 규정은 수지의 단량체가 인체에 무해하지 않은 일반 수지를 식품 포장에 이용할 때에 해당 수지를 xylene이나 n-hexane과 같은 특정한 용매를 사용하여 일정한 조건에서 용출되어 나오는 양을 식 (2)와 같은 방법으로 계산하여 식품 포장재에 적용할 수 있는지를 판별하는 기준이다.

$$\text{최대 용출량}(\%) = \frac{(\text{시료의 무게} - \text{잔류물의 무게})}{\text{시료의 무게}} \times 100 \quad (2)$$

이 기준은 수지 중에 포함되어 있는 각종 첨가제의 용출량도 해당되는 것으로 수지 중에 저분자량 물질이나, 많은 양의 첨가제가 처방되어 있는 수지의 경우, 용출량이 많아져, 규격 기준을 만족시키지 못 할 수도 있다.

PE에 대한 일반적인 규정을 표 8에 나타내었다. 표 8에서 알 수 있는 것처럼, 같은 재질이라도 식품을 포장하는 방법과 식품의 포장 용도에 따라 구별하고 있다. 예로, 스낵처럼 조리 중에 식품을 포장하고 있지 않은 경우는 n-hexane을 사용한 기준 용출량이 5.5%이나, retort 식품 포장재처럼 조리 중에도 식품을 포장하고 있는 경우는 용출량의 기준이 2.6%로 훨씬 더 엄격함을 알 수 있다.

이 기준은 수지 자체를 규정하는 것으로 최근 국내에서 제조하여 수출되는 각종 식품 포장재는 대부분 이 규정에 따라 안정성을 검증하고 있다. 다만, 수지 자체는 FDA의 규정을 만족시키더라도, 포장재 제조 공정 중에 필요에 의해 첨가하는 첨가제에 의한 안정성을 검증하기 위해 요즘은 최종 가공된

표 7. 일반적인 식품 포장재의 층 구성

분류	구 성	주 용 도	비 고
일반 다층 구조 포장	OPP/PE/VM-PET/PE/Ionomer OPP/PE/VM-CPP HSFC/OPP/AL/TP/PE/EVA OPP/VM-CPP, OPP/CS OPP/PE/VM-PET/PE OPP/PE/CPP OPP/PC-OPP/CPP OPP/PE/CPP OPP/PE/VM-CPP OPP/PE PEP/PE Saran coated PET/PE BON/PE PT/PE/AL/PE KT/PVA/PE PT/OPP OPP/PE/CPP PET/HDPE PET/AL/HDPE PET/AL/PE PE/중이/PE/AL/PE/EAA	스낵류 라면류 검 및 비스켓류 파이류 일반 파우치류 캔들류 초코렛류 생선목, 내미콘 단팥죽, 잼, 액체스프 글, 액체스프, 된장 냉동식품, 단팥죽, 잼, 떡 분말쥬스, 김 된장, 굴 감자칩 쌀과자 Retort 식품 Retort 식품 군용 비상용 식품 Pak용 주스, 소주 등	PT: Plain cellophane PE: Polyethylene OPP: 연신 Polypropylene AL: 알루미늄박 PVA: Polyvinylalcohol CPP: 무연신 Polypropylene HDPE: 고밀도 Polyethylene EVA: Ethylene vinylacetate BON: 2축연신 Nylon PET: Polyethyleneterephthalate VM-PET: Vapor metallized polyethylene terephthalate KT: 방습 셀로판(PVDC) EAA: Ethylene acrylic acid copolymer
Tube 포장	PE/PET/유백PE/PE/AL/PE PE/PET/유백PE/실리카 증착 필름/PE PE/PE/AL/PE/PE PE/PET/AL/PE PE/EVOH/PE PP/PET/AL/PP	치약 등 케찰 등 Retort 식품	

표 8. 식품 포장재로 적용하기 위한 PE의 FDA의 규제 기준

Use	Max. extractable fraction(%) in n-hexane at 50 °C	Max. soluble fraction(%) in xylene at 25 °C
1. Articles that contact food except for articles used for packing or holding food during cooking	5.5	11.3
2. Articles used for packing or holding food during cooking	2.6	11.3
3. PE for use only as a component of foodcontact coatings at levels up to and including 50% by wt. of any mixture employed as a foodcontact coating.	53	75

수지를 박리하거나 분리하여 용출량을 구하는 실험이다. 아울러, 수지에 처방하는 첨가제나 가공 중에 혼입하는 첨가제는 FDA에서 그 사용을 허용한 제품에 한해서만 사용해야 한다.

이외에도 각 소재에 대한 안전서의 기준이 별도로 마련되어 있다.

2.5.2 특수 이행(Specific Migration)

이 규정은 수지 성분 중에 표 9에 나타난 예와 같이, 수지 중의 잔존 단량체나 산화방지제 및 가소제와 같이 수지 성분 중에 인체에 유해한 특수한 성분의 이행 정도에 대한 규정으로 휘발실험이나 동물실험 등 여러 가지 실험에 의해 검증된 결과를 가지고 평가하고 있다.

아울러, 이와 같은 규정은 나라마다, 식품의 종류에 따라 조금씩 다르게 정하고 있으며 그 예로 PS에 대한 국가별 규정을 예로 들면 표 10과 같다.

2.5.3 우리 나라의 수지안정성 시험 및 규정현황

표 9. 특수이행에 의한 잔존 단량체의 FDA 규격

고분자 수지	단량체	규제치
PVC	VCM	1 ppm
PS	Styrene	0.5~1%
ABS	Acrylonitrile	11 ppm

표 10. PS에 대한 식품 포장재의 국가별 규정 내용

미국 (FDA)	PS	비유성 식품용	SM≤1.0%
		유성 식품용	SM≤0.5%
		HIPS	SM≤0.5%
영국 (BPF)	Styrene계 수지 전반		SM<0.5%
			총휘발성분<0.7%
일본	Styrene계 수지 일반용		총휘발성분≤5,000 ppm
		유성식품, 주류 이외의 식품으로	총휘발성분≤2,000 ppm
		70-100℃의 온탕을 가하는 경우	SM≤1,000 ppm Ethyl benzene≤1,000 ppm

우리나라는 식품 포장재에 이용하는 수지나 포장재에 대한 검사, 감독기관으로는 서울특별시 및 각 광역시, 도 소재의 국립 보건환경연구원이나 식품의약품안전청에서 실시하고 있는 것으로 알려져 있다.

보통 일반 합성수지의 경우는 색소와 중금속, FDA와 같은 개념의 중발 잔류물과 수지의 산화 정도를 검증하는 과망간산칼륨(KMnO_4)을 측정하지만, 수지의 종류에 따라서는 페놀과 포름알데히드 등의 유무도 분석하고 있다.

PE와 PP에 대한 규격 기준은 대한민국 식품공전의 [제6. 가구 및 용기·포장의 기준 규격] 중 제 10. 에틸렌·프로필렌 수지계의 용기, 포장 규격을 관련 법적 근거로 하고 있다. 일반적인 시험항목은 중금속, 중발 잔류물 및 과망간산 칼륨 소비량을 측정하

고 있으며, 식품 내용물, 시험 조건과 규제 기준은 표 11과 같다.

우리나라에서도 최근까지는 주로 식품 포장재로 사용하는 수지를 만드는 석유화학 업체에서 해당 수지의 생산공장이 있는 각 지방의 보건환경연구원에 의뢰하여 수지 자체의 안정성을 검증받아 그 분석 결과를 안정성의 자료로 활용하였으나, 최근에는 최종 가공 제품의 안정성을 평가하고 있는 실정이다.

2.6 포장재에 요구되는 수지의 가공성 및 후가공성

2.6.1 가공성

PE를 비롯한 PO 수지의 압출피복 가공성은 포장재의 생산성과 함께 원가절감에 큰 영향을 미치기 때문에 매우 중요하다. 수지의 가공성은 수지 자체의 분자 구조나 물성에도 큰 영향을 받으나, 가공조건에도 큰 영향을 받는다. 포장재의 제조에 필요한 수지의 모든 가공성을 설명하기에는 많은 시간과 지면이 요구되기 때문에 가장 중요한 가공성으로 인식되고 있는 고속 가공성(draw-down)과 넥-인(neck-in)에 대해서만 알아 보기로 한다.

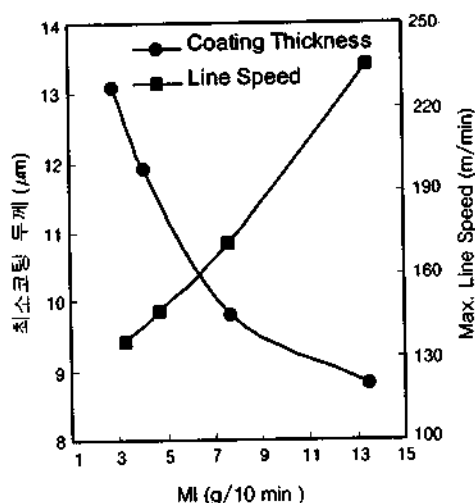
2.6.1.1 고속 가공성

고속 가공성은 말 그대로 주어진 가공 조건에서 얼마나 빠른 속도로, 얼마나 얇게 피복을 할 수 있는가? 하는 가공성의 기준이다. 고속 가공성은 일반적으로 MI가 가장 큰 영향을 미치나 앞서 언급한 수지 팽창비인 SR도 영향을 미치게 된다. 일반적으로 MI가 높을수록, SR이 낮을수록 가공온도에서의 수지의 용융장력(melt tension)이 낮아지기 때문에 고속 가공성은 우수하게 된다.¹⁹⁾

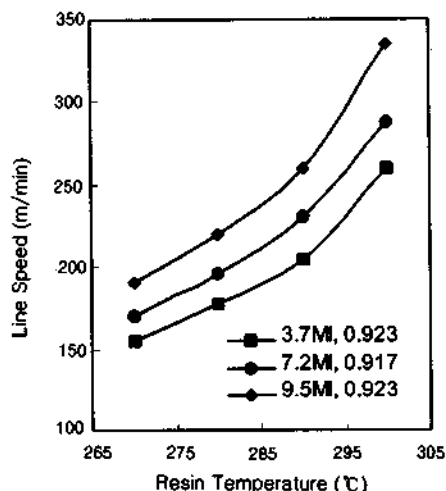
MI는 수지의 분자량과, SR은 수지의 분자량 분포 및 장쇄분지의 수와 분포에 상관되는 특성으로 분자량이 적을수록, 장쇄분지의 수가 적고, 분포가 넓을수록 MI와 SR이 낮기 때문에 고속 가공성은

표 11. 우리나라의 식품 포장별 수지안정성 시험 및 규정

용도	시험항목	용출조건			규제기준
		용매	온도	시간	
유지 및 지방성	중발 잔유물 KMnO_4 소비량 중금속	n-Heptane	25℃	60분	150 mg/L
		중류수	95℃ or 60℃	30분	30 or 150 mg/L
		4% 초산	"	30분	20 ppm
주류	중발 잔유물 KMnO_4 소비량 중금속	20% 에탄올	95℃ or 60℃	30분	30 or 150 mg/L
		중류수			30 or 150 mg/L
상기 이외	중발 잔유물 KMnO_4 소비량 중금속	4% 초산			20 ppm
		중류수/4% 초산	95℃ or 60℃	30분	30 or 150 mg/L
		중류수			30 or 150 mg/L
		4% 초산			20 ppm



(a) MI와 고속 가공성



(b) 수지온도와 Draw-down성

그림 9. 수지의 MI와 가공 온도 및 고속 가공성.

좋아진다(그림 9(a)). 그러나, 분자량 분포의 경우는 한마디로 그 영향을 언급하기에는 다소 어려움이 있다. 단지, SR 측면만을 고려하면 분자량 분포가 좁을수록 SR이 낮아지기 때문에, 고속 가공성이 우수하다고 할 수 있으나, 실험적으로 볼 때에는 고분자량 부분의 함량과 분포가 큰 영향을 미치게 된다. 즉, 분자량 분포가 상대적으로 좁은 수지와 할지라도, 고분자량의 함량이 많은 수지는 오히려 고속 가공성이 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 고온으로 가공되는 압출피복 가공공정에서 분자 내

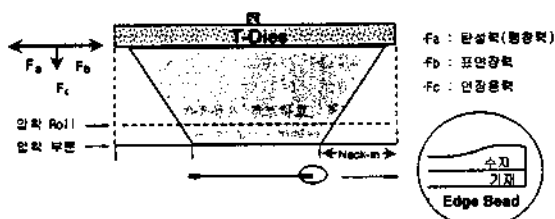


그림 10. Neck-in의 개념도.

에 chain extension 반응이 일어나 수지의 용융장력을 상대적으로 크게 하기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 동일한 MI라 할지라도 수지의 용융장력은 온도가 높을수록 감소하기 때문에 고속 가공성이 좋아지게 된다(그림 9(b)). 그러나, 고속 가공성을 좋게 하기 위해서 너무 높은 온도로 가공을 하게 되면 neck-in이 증가하고, 열융합 특성이 나빠지기 때문에 주의할 필요가 있다.

2.6.1.2 Neck-in

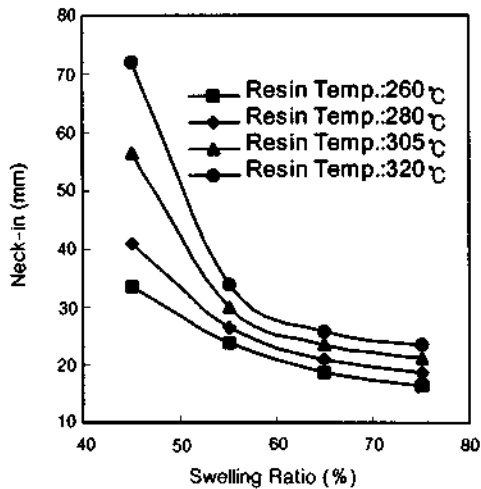
Neck-in은 그림 10과 같이 압출피복 가공에 있어 초기에 설정한 T-die의 폭보다 실제 T-die에서 나오는 용융막의 폭이 좁아지는 현상으로 수지의 탄성의 척도인 SR과 표면장력 및 가공속도와 상관된 인장응력의 작용에 의한 복합적 현상 때문에 나타나는 것으로 알려졌다.²⁰

Neck-in이 커지면 동일한 압출량에서 폭이 좁아지는 현상으로 말미암아, 코팅된 복합필름의 양쪽 끝면이 두꺼워 지는 현상(edge bead)으로 인해 후가공에 어려움이 있고, 폭이 좁아져 압출량을 늘려야 하는 문제와 edge bead가 발생한 끝부분을 잘라서 버려야(trimming) 하기 때문에 원가 상승의 원인이 되기도 한다. 따라서, 압출피복에 이용하는 수지는 무엇보다도 neck-in이 적어야 한다.

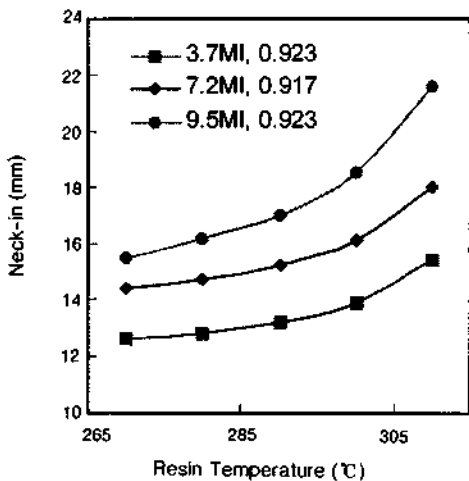
Neck-in은 수지의 종류에 따라 표면장력이 어느 정도 결정되고, 가공 속도가 일정하다고 볼 때에, SR에 가장 큰 영향을 받으며, MI에도 영향을 받는다(그림 11).

즉, SR이 커서 탄성이 클 경우에는 수지의 탄성 회복 효과가 크기 때문에 neck-in은 감소하게 되며, MI가 낮을수록 인취 방향에 대한 응력의 영향을 덜 받기 때문에, 상대적으로 neck-in은 감소하게 된다. 그 외, 결정화 온도가 높고 결정화 속도가 빠를수록 용융막의 edge 부분을 안정화시켜 neck-in이 감소하는 효과가 있다는 보고도 있다.²¹

한편, 그림 11(a)에서는 가공 조건이 neck-in에 미치는 영향을 볼 수 있는데, 동일한 SR을 가진 수



(a) SR과 Neck-in



(b) MI와 Neck-in

그림 11. 수지의 SR과 MI가 Neck-in에 미치는 영향.

지라 하더라도 가공온도가 높으면 상대적으로 neck-in은 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서, 가공 온도를 낮추면 neck-in은 줄일 수 있으나 기재와의 접착력이 떨어지고, 앞서 살펴 보았던 고속 가공성이 감소하기 때문에 적정 가공온도의 설정이 매우 중요하다.

그러나, 모든 수지의 가공성을 검토하고, 적정 가공조건을 설정하기 위해 상업적인 장치에서 가공성을 평가할 수는 없다. 따라서, 보통 실험실적으로 레오텐스(rheotens)라는 장비를 이용하여 상대적인 neck-in과 고속 가공성을 예측할 수 있다. 레오텐스

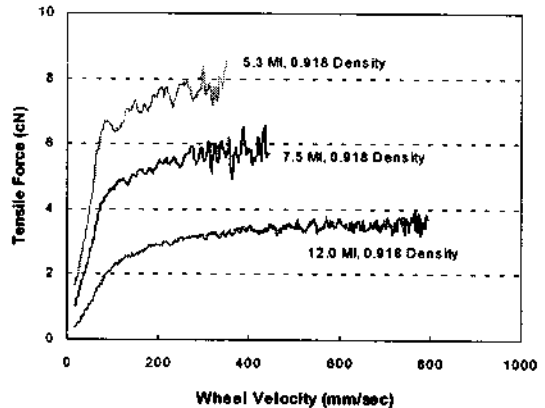


그림 12. Rheotens를 이용한 neck-in 및 고속 가공성 예측 실험.

는 용융수지의 연신 특성을 측정하는 방법중의 하나로 capillary rheometer에서 일정한 shear rate하에서 orifice를 통하여 나오는 melt strand를 두개의 wheel 사이에 끼우고 일정 가속도로 속도를 증가시키면서 연신시킬 때 wheel에 걸리는 힘(연신강도)을 측정하는 것이다. 이와 같이, 수지를 용융된 상태에서 연신속도의 변화에 따른 연신강도의 변화를 관찰함으로써, 이들 값을 이용하여 extensional stress, extensional (shear) rate 및 extensional viscosity 등 다양한 정보를 구할 수도 있다.

그림 12는 동일한 공정에서 생산한 MI가 서로 다른 3종류의 LDPE를 200 °C의 온도 조건에서 레오텐스를 이용하여 얻은 연신속도의 변화에 따른 연신강도의 변화를 나타낸 것이다.

그림 12에서 wheel velocity는 일정한 조건에서 strand가 낼 수 있는 최대 속도로 고속 가공성에 대한 상대적인 비교를 나타내는데, 동일한 공정에서 생산한 MI가 다른 3종류의 제품 특성을 보면 MI가 높을수록 상대적으로 고속 가공성이 우수함을 알 수 있다. 반면에 wheel에 걸리는 힘을 측정한 tensile force는 tensile force가 클수록 인장용력이 크기 때문에 neck-in이 감소하게 된다. 레오텐스를 이용한 예측 실험은 실제 가공 조건과 가장 유사한 조건을 모사하기 위해 적정 온도와 전단속도의 설정이 중요하다.

2.6.2 열융합 특성

기재 필름에 PE를 비롯한 PO 수지를 압출피복하는 주된 기본적인 이유는 다층 구조를 가진 복합 필름에 열융합성을 부여하기 위해서이다. 열융합 특성은 내용물을 포장재에 담은 후에 포장물을 보호하기

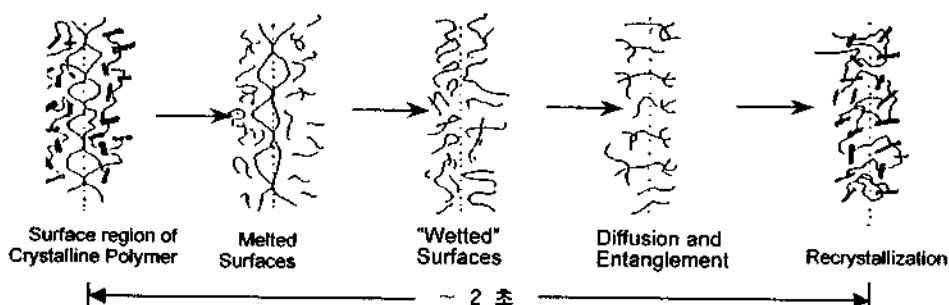


그림 13. 반결정성 수지의 열융합 반응기구.

위해 밀봉하는 공정으로 주로 열판이나, 고주파 또는 초음파를 이용하여, 계면을 열융착하는 공정이다. 통칭 열융합 특성이라고 불리우는 이 특성은 열융합 강도 외에 저온 열융합성과 저온 열융합성 및 열간 융합성(hot-tack)으로 나눌 수 있다.

열융합은 그림 13과 같이 고분자 계면의 용해, 계면의 흐름 및 확산과 분자쇄의 재결정화와 냉각으로 이루어지는 메커니즘으로 진행이 되도록 적당한 열과 압력이 필수적이다.²²

따라서, 열융합 특성은 그림 14와 같이 사용하는 수지의 특성 뿐만 아니라, 열융합 조건과 압출피복할 때의 용융막의 상태나, 표면처리 정도에 따라서도 큰 영향을 받는다.

열융합 강도는 열융합 조건이 충분한 상태에서 열융합을 하였을 때 나타내는 접합 부위의 기계적 강도로 수지의 MI가 낮을수록, 가공온도가 낮을수록 높게 나타낸다.

저온 열융합 특성은 열융합의 용이도를 나타내는 척도로써, 열융합을 할 수 있는 열융합 개시온도(heat seal initiation temperature)와 그 강도를 기준으로 하고 있다. LDPE의 경우에는, MI가 높고, 밀도가 낮을수록 저온 열융합 특성이 우수하다(그림 15). 에틸렌 공중합체의 경우는, 보통 LDPE 제품보다는 연화점이 낮고, 융점이 낮기 때문에 LDPE보다는 저온 열융합 특성이 우수하다. 특히, 공단량체의 함량이 많을수록, 연화점과 융점이 낮아지기 때문에, 열융합 개시온도가 낮아지며 저온에서의 열융합 강도도 커지는 경향을 갖는다. 그림 16에는 여러 가지 수지에 대한 열융합 온도 범위와 상대적인 열융합 강도를 나타내었다.²³

열간융합성은 수지의 열융합 부위가 완전히 냉각, 고화되기까지의 열융합 강도로 내용물을 수직으로 포장하는 분야에서 포장속도에 매우 큰 영향을 미친다. 즉, 포장물의 일정한 중량에 견딜 수 있을 정도

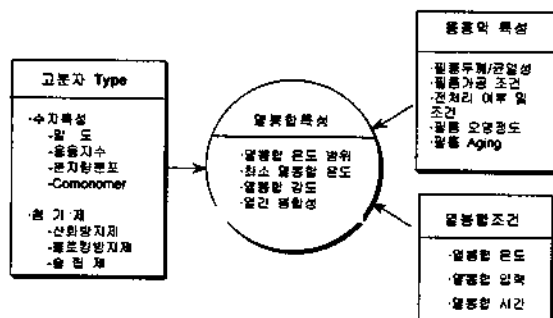


그림 14. 열융합성에 영향을 미치는 인자.

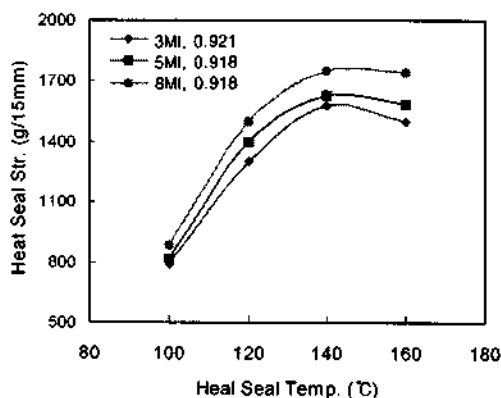


그림 15. LDPE의 MI와 열융합 강도.

의 열간융합성이 있다면, 상대적으로 포장속도를 향상시킬 수 있기 때문에, 생산성 향상에 크게 기여하게 된다. 열간융합성은 일정한 열융합 조건에서, 일정한 하중을 걸어 열융합이 되고 난 직후의 박리거리와 열융합 강도로 평가한다.²⁴ 열간융합성은 수지의 가공온도가 높으면 PE 수지의 과도한 산화 반응으로 인해 감소하며, 수지의 용융강도가 크고, 결정화 온도가 높고, 결정화 속도가 빠를수록 증가하기 때문에, LDPE에서는 MI가 낮고, 밀도가 높을수록

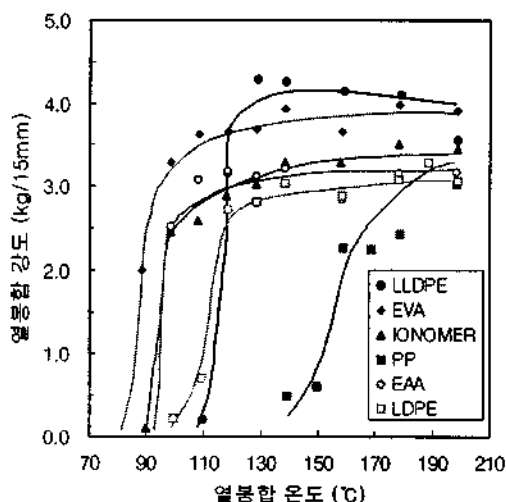


그림 16. 각 수지의 일반적인 열봉합 특성.

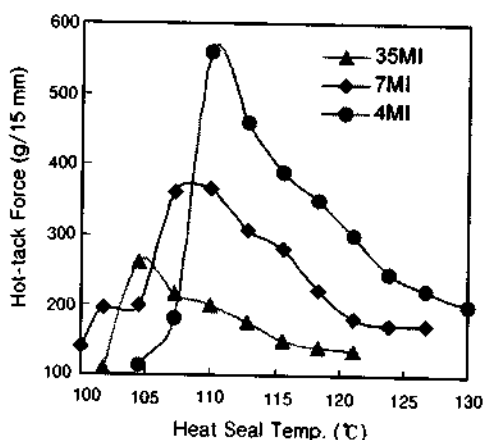


그림 18. MI에 따른 열간융합성 특성.

증가하게 된다.

현재 압출피복 가공을 통해 포장용으로 이용하는 PO 수지 중에서는 ionomer가 열간융합성이 가장 우수한 것으로 알려져 있어 고속 자동 충전 포장재의 열봉합층으로 많이 이용하고 있다.²⁵

3. 결 론

PE는 가장 범용 수지 중의 하나이지만, 우수한 가공성과 경제성 및 열봉합 특성으로 포장재로 가장 많이 활용되고 있는 수지이다. 그러나, 최근 식생활 문화가 다양화되고, 환경문제가 중요한 사회문제로

대두됨에 따라, 식품포장의 기술도 큰 전환점을 맞이하고 있다. 향후 식품 포장재의 기술은 크게 포장재의 생산성 및 포장 효율의 극대화를 통한 부가치의 창출, 식품 보존기간의 연장 및 환경친화적 포장재의 구조 개발로 집약될 전망이며 이에 부응하는 다양한 소재들이 선을 보이고 있다.

예를 들면, 메탈로센 촉매 기술을 이용한 분자 구조의 조절을 통한 수지의 개발이나 독특한 가공방법으로 다층 복합필름을 제조하여, 초기 열봉합 온도를 급격히 낮추거나, 열봉합 강도 및 열간융합성을 개선하여, 포장 속도를 향상시킬 수 있는 열봉합층 필름 제품들이 이미 적용 중이거나, 적용 단계에 있는 실정이다.²⁶⁻²⁸

식품의 장기 보존을 위해, 거의 대부분 EVOH에 의존하던 가스 차단성이 우수한 포장재 분야에는 실리콘이나 알루미늄을 증착한 필름이 실용화되면서, 포장재의 층구성을 간소화하고 있는 실정이다.²⁹⁻³¹ 아울러, 아직 완전히 실용화된 기술은 아니지만 실리콘 외에 다양한 금속 산화물 또는 이들 금속을 조합한 산화물의 증착기술도 실험실적으로 진행되고 있어³² 식품의 맛과 향기 보존 등 식품의 유통기한 연장을 위한 노력은 환경문제는 물론, 식품의 안전성에도 큰 영향을 미치기 때문에 차단성이 우수한 소재의 개발은 지속적으로 추진되고 있다.

또, 미국을 비롯한 선진국에서는 환경보호를 명분으로 포장재의 recycle이 가능하도록 이미 다층 구조의 포장재에 적용되는 소재의 사용을 법제화하고 있는 실정으로 우리 나라도 향후 소재의 선택과 층구성에 큰 영향을 받을 것으로 예상된다.

다만, 우리 나라에서 생산되는 포장용 수지가 매우 제한적인 관제로 대부분의 기능성 소재들에 대한 수입 의존성이 커서 국내 석유화학 업체의 기능성 소재개발과 가공 업체들의 가공 방법 개선이나 개발에 의한 새로운 다층 포장재의 개발이 요구되고 있다.

참 고 문 헌

1. E. B. Parker, *PE Polar Copolymers and Their Application*, 255, SPC '97 (1997).
2. ASTM D1248.
3. H. Benzler, *Chem. Eng. Tech.*, **27**, 2 (1955).
4. A. Clementi, U.S. Patent 3,809,688 (1974).
5. R. Kuhn, H. Kromer, and G. Rossmanith, *Angew. Makromol. Chem.*, **40-41**, 361 (1979).

6. M. W. Potts, "Extrusion Coating Manual", 4th Ed., ed. by T. Bezigian, p. 209, TAPPI Press, Atlanta, 1999.
7. ASTM 1238.
8. M. J. Armand and R. F. Buesinger, "Extrusion Coating of Paper and Paper Board", 3rd Ed., ed. by T. Bezigian, p.191, TAPPI Press, Atlanta, 1990.
9. B. Keichi, *Food Packaging*, **3**, 114 (1988).
10. K. Tarnai, *Convertech*, **4**, 34 (1993).
11. W. M. Kirtley, "Extrusion Coating of Paper and Paper Board; Equipment and Materials", 3rd Ed., p. 91, Tappi Press, 1990.
12. I. Tadeuchi, "Ethylene 公重合體의 機能化와 應用技術", ed. by Takahara, p. 74, 新技術情報 Center, Tokyo, 1986.
13. B. Keichi, *Food Packaging*, **6**, 105 (1988).
14. H. A. Dirienzo, "Polymers, Laminations & coatings Conference", p. 251, TAPPI Press, Atlanta, 1993.
15. K. Sasaki, *Packpia*, **5**, 50 (2000).
16. B. Keichi, *Food Packaging*, **2**, 84 (1989).
17. Federal Regulation CFR 21, FDA, UDA.
18. 대한민국 식품 공전.
19. B. Keichi, *Food Packaging*, **11**, 101 (1988).
20. T. Bezigian, "Extrusion Coating Manual", 4th, ed. by T. Bezigian, p. 58, TAPPI Press, Atlanta, 1999.
21. R. Edwards, "Polymers, Laminations & Coatings Conference", p. 251, TAPPI Press, Atlanta, 1993.
22. R. W. Halle, *TAPPI Conference*, 799 (1989).
23. H. Tsuchya, *Packpia*, **2**, 49 (1993).
24. M. R. Oeds, *Packaging Engineering*, **7**, 11 (1976).
25. K. Ito, *Convertech*, **5**, 23 (1999).
26. K. Kenichi, *Convertech*, **5**, 20 (1999).
27. S. Isashi, *Packpia*, **1**, 46 (2001).
28. A. Tashiro, *Convertech*, **9**, 26 (2000).
29. S. Takahashi, "Polymers, Laminations & Coatings Conference", p. 251, TAPPI Press, Atlanta, 1992.
30. E. Finson, "Polymers, Laminations & Coatings Conference", p. 77, TAPPI Press, Atlanta, 1994.
31. H. G. Barder, "Polymers, Laminations & Coatings Conference", p. 499, TAPPI Press, Atlanta, 1997.
32. E. M. Mount III, "Polymers, Laminations & Coatings Conference", p. 875, TAPPI Press, Atlanta, 1998.