

패키징용 고차단성 배리어 소재의 기술개발 동향

Overview of High Barrier Packaging

강동호 · 심진기 | DongHo Kang · Jin Kie Shim

Korea Packaging Center, Korea Institute of Industrial Technology,
301-203, Bucheon Techno Park, Ssangyong 3 Cha, Bucheon, Gyeonggi 14449, Korea
E-mail: jkshim@kitech.re.kr

1. 서론

패키징은 제품의 생산을 담당하는 제조업과 그 외 부가가치 및 유통을 담당하는 서비스업 사이를 연결해주는 2.5차 산업으로 1, 2차 모든 산업에서 생산하는 상품의 소비재로도 사용되는 기반 산업이라 할 수 있다. 이러한 중요성을 반영하듯 전 세계 패키징 산업은 2019년 9,147억 달러로 추산하고 있다.¹ 이 중에서도 플라스틱을 기반으로 하는 연포장(flexible packaging)의 경우 전체 시장의 25%를 차지하고 있으며 강성포장(19%), 종이(33%), 금속(12%), 유리(6%)를 이루고 있다.¹ 국내 패키징 산업은 2019년 299억 달러로 추산되고 있으며 지속적인 성장을 이어나가고 있다.

패키징이란 제품의 운송, 보관, 물류, 판매 그리고 사용에 이르기까지의 모든 과정의 협력 시스템을 의미한다.² 한국 공업 규격(KS T 1001-2009)³에 따르면 포장이란 물품의 유통과정에 있어서, 그 물품의 가치 및 상태를 보호하기 위하여 적합한 재료 또는 용기 등으로 물품을 포장하는 방법 및 포장한 상태를 말하며, 이것을 날포장, 속포장 및 겉포장 3종으로 분류한다. 이외에도 다양한 문헌에서 정의를 내리고 있지만 패키징의 주요 세가지 기능인 1. 보관(Containment): 제품의 물리적 형상과 특성에 따라 보관할 수 있는 기능, 2. 보호(Protection): 물리적, 화학적, 생화학적 변화나 미생물학적 부패를 방지하는 기능, 3. 정보교환(Communication): 제품의 편의성, 제품의 정보 및 제품의 가치를 소비자에게 전달하는 기능의 역할을 필수적으로 보유하고 있어야 한다.⁴

이 중에서도 제품의 보호는 역사적으로 패키징을 사용하기 시작한 최초의 이유이며 특히 식품과 같이 외부 산소 및 수분에 변질이 쉬운 제품의 경우 저장성을 높이고 유통 기한을 결정짓는 가장 중요한 기능이라고 할 수 있다. 이러한 외부 화학적, 미생물학적 요인으로부터 내부 제품을 보호하고자 고차단성 패키징을 사용하고 있다. 차단성 소재의 경우 가스, 증기, 유기화합물 등의 투과를 막아주는 역할을 하며 이러한 투과도의 정도를 투과도 계수(permeability coefficient, P)로 측정하고 있다.

4차 산업 혁명에 따른 stake-holder 간 연결성의 증가, 고령화 및 소형 가구 증가 그리고 최근 COVID-19로 인해 비대면 온라인 배송량이 비약적으로 증가했으며 산지에서 소비자에게 직접 배송하는 신선식품 직배송 및 가정 간편식(home meal replacement, HMR) 소비가 증가하여 식품의 신선도 및 유통기한 증진을 위해 고차단성 패키징 소재의 중요성이 더욱 부각되고 있다.

본 특집에서는 패키징용 고차단성 배리어 소재의 최신 기술 개발 동향에 대해 소개하고자 한다.

Author



강동호

2007 연세대학교 패키징학과 (학사)
2009 미시간주립대학교 패키징학과 (석사)
2014 미시간주립대학교 통계학과 (석사)
2015 미시간주립대학교 패키징학과 (박사)
2015-현재 한국생산기술연구원 선임연구원



심진기

1991 한양대학교 고분자공학과 (학사)
1995 한양대학교 고분자공학과 (석사)
2000 한양대학교 고분자공학과 (박사)
2001-현재 한국생산기술연구원 수석연구원
2007-현재 한국생산기술연구원 패키징기술센터 센터 소장

2. 본론

2.1 투과도에 영향을 미치는 변수^{5,6}

투과도에 영향을 미치는 변수 중 첫번째는 고분자의 화학적 구조이다. 극성, 고분자 사슬의 단단함, 고분자 측기(side group) 및 주사슬(back-bone chain)의 크기, 결정화도 등이 투과물의 흡착(sorption)과 확산(diffusion) 및 투과도(permeability)에 큰 영향을 준다. 표 1에서는 고분자의 주요 기능기(functional group)에 따른 산소투과도를 정리하였다.

두번째 변수로는 투과물 분자의 크기와 고분자와의 화학적 친화력(chemical affinity)이다. 고분자는 분자체(molecular sieves)로 작용하여 몇몇 분자들은 빠르게 투과시키는 반면 다른 분자들의 통과는 방해하는 역할을 한다. 투과도는 흡착과 확산으로 설명되어질 수 있으며 따라서 투과물 분자 크기 또한 흡착과 확산 거동에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 흡착의 경우 분자 크기가 커질수록 분자를 기화시키는 데 들어가는 에너지가 증가하여 증기압이 떨어지게 되고 투과도가 낮아지게 된다. 확산의 경우 분자가 클수록 고분자 내 이동을 하기 위한 에너지가 증가하며 확산이 줄어들게 된다.

온도와 습도 또한 투과도에 영향을 미치는 중요한 변수들이다. 일반적으로 온도가 10 °C 올라갈수록 투과도는 2배씩 증가하게 된다. Polyamide나 EVOH와 같이 극성기와 수소 결합을 가진 친수성 고분자의 경우 수분을 강하게 흡수하는 성질이 있다. 수분을 흡수할 수록 수분이 가소제 역할을 하여 고분자의 자유 부피(free volume)가 증가하며 이를 통해 기체 투과율이 급격하게 증가하게 된다.

그림 1에서는 범용 패키징 소재별 산소 및 수분 투과율을

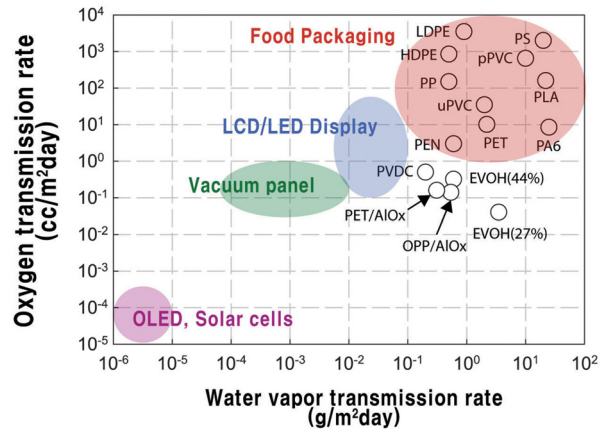


그림 1. 패키징 소재별 산소 및 수분 투과율.⁷

나타내고 있다. 일반적으로 식품 패키징 분야에서 요구하는 수분 차단능은 $10^{-1} \sim 10^2$ g/m²·day이며 산소 차단능은 $10^0 \sim 10^4$ g/m²·day 수준이다.

2.2 고차단성 패키징의 산업현황

가정간편식(HMR) 소비 및 신선식품 직배송의 증가로 고차단성 패키징 산업은 지속적으로 성장하고 있다. 표 2는 고차단성 패키징 소재 산업의 밸류 체인을 설명하고 있다. 밸류 체인이란 기업이 속한 산업 내 경쟁구조에서의 위치와 기업 활동에서 부가가치가 생성되는 연결구조과정을 의미하며, 고차단성 패키징 밸류체인은 원재료인 소재에서 가공 처리인 컨버팅 그리고 포장재 용도의 연결 구조를 가지고 있다. 포장재로 적용되는 용도로는 건조 식품 포장, 가공/냉동식품 포장, 레토르트 식품 포장, 커피 포장, 의약품 포장, 화장품 포장 및 블리스터 포장 등이 있다.

표 1. 고분자 기능기 별 산소 투과도

기능기	고분자	Permeability (cc·mm/m ² ·d·atm)	특징
H	HDPE	39~79	비극성, 사슬간 낮은 결속력
H	LDPE	99~137	비극성, 가지구조
CH ₃	PP	58~99	비극성, 낮은 결정화도
C ₆ H ₅	PS	99~157	큰 측기, atactic, 비결정성
COOCH ₃	PMA	7	에스테르 결합에 따른 극성, 큰 측기, 비결정성
OH	PVOH	0.004	강한 극성, 사슬간 수소 결합
CN	PAN	0.015	강한 극성, 비결정성
Cl	PVC	1.9~7.9	강한 극성

표 2. 고차단성 패키징 소재 Value Chain

소재	컨버팅
고분자	PVA, MXD6 라미네이트 필름 Dai Nippon Printing, Tyobo, Toppan Printing
배리어성 첨가제	Nanoclay, Cellulose nanofiber 등 시트성형 Sumitomo Bakelite
코팅소재	PVOH, PVdC, AlOx 등 투명증착 필름 Dai Nippon Printing, Mitsubishi Plastics
접착제	3M Innovative 코팅필름 FUTAMURA CHEMICAL, Mitsui Chemicals Tohcello, Kuraray
	코팅/라미네이트 필름 울촌화학(주), Toppan Printing, TOYO BOSEKI

표 3. 고차단성 패키징 시장 현황^a

		(백만 달러, \$)			
		2017	2018	2019	2024
고차단성 투명 필름	Metallized film	8,928	9,359	10,101	13,319
	EVOH	6,115	6,350	6,897	9,481
	PCTFE ^a	256	266	285	366
	COC	55	56	60	78
	AMAC ^b	112	115	117	132
고차단성 코팅	PVdC	4,548	4,734	5,032	6,111
	PVOH	441	449	485	630
	AlOx	4,448	4,754	5,251	7,880
	SiOx	576	607	653	916

^aPCTFE: Polychlorotrifluoroethylene. ^bAMAC: Acrylonitrile-methyl acrylate co-polymers.

표 3에서는 고차단성 패키징의 시장 현황에 대해 설명하고 있다. 일반적으로 고차단성을 부여하기 위해 Al, Cu, Cr, Ni 등을 고분자 필름 표면에 증착하거나 고차단성투명필름을 기반으로 하는 다층구조의 필름(multilayer film), 또는 필름 표면에 고차단성용액을 코팅하는 방식으로 이뤄지고 있다.

2019년 기준 증착 필름(metallized film)이 전체 시장에서 35%로 가장 많이 사용되고 있으며 EVOH 24%, AlOx 18%, PVdC 17% 순으로 사용되고 있다. 증착 필름의 경우 주로 알루미늄 증착이 사용되며 유통처리된 식품(라면, 감자칩 등)에 적용되어 사용량이 많다. 하지만, 최근 환경 문제로 인해 재활용이 불가능한 증착 필름을 대체하면서도 일정 수준의 차단능을 확보하기 위한 기술개발이 활발하게 진행되고 있다.

2.3 고차단성 필름

고차단성 필름으로 대표적으로 사용하는 소재는 EVOH이다. EVOH는 에틸렌과 비닐알코올 단량체의 랜덤 공중합체로 이루어진 고기능성 열가소성 수지로서 우수한 가스 차단성과 보향성, 내구성, 투명성 등의 장점을 가지고 있다.⁹ 다만, 수분에 의해 차단성이 급격히 떨어지므로 다층구조를 형성하여 사용해야하며 대표적인 다층구조로는 PP/EVOH/PP가 있다. 하지만, 다층구조 형성을 위해선 별도의 장비와 공정이 추가됨으로 비용이 상승하고 재활용이 불가하기 때문에 블렌딩 기술을 통한 저가의 재활용 가능 소재 구현 연구를 소수 진행하고 있다. 서울대학교에서 PP-g-MA를 상용화제로 투입량을 조절하며 BOPP/EVOH 블렌드 필름을 제조하여 기계적 물성, 표면 특성 및 기체차단성을 분석하였다.¹⁰ 다른 연구에서는 LDPE/EVOH 블렌드에 PE-g-MA를 상용화제로 사용하고 nanoclay를 추가하여 기체 차단성 및 기계적 물성 등을 분석하였다.¹¹ 산업계에서는 다층 시트

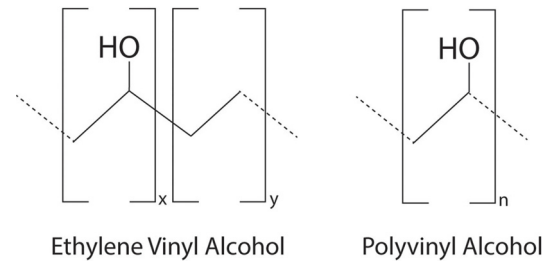


그림 2. EVOH와 PVA의 구조.

관련 출원이 주로 이뤄지고 있으며 산소 배리어 층으로 EVOH를 활용하고 무기 충전제(규산염류, 산화티탄 및 탄산칼슘)를 포함하는 수증기 배리어 층을 통해 고차단성을 달성하고 있다.¹²

PVA는 vinyl alcohol의 중합에 의해서 제조되는 고분자로서, 친수기(-OH)를 다수 보유하여 합성 고분자 중에서도 생분해성을 지니고 있다.¹³ PVA는 우수한 항장력, 인장 강도, 신장도, 내마모성을 가지고 있으며, 특히 산소 차단성, 투명성, 광택성이 우수하다. 하지만, 수분에 팽윤 또는 용해되는 성질이 있어 외부 습도에 영향을 받게 되면 기계적 성질과 산소차단능이 크게 떨어지게 된다.¹⁴

이러한 단점을 보완하기 위해 차단성이 우수한 무기물을 충전하거나^{15,16} PVA의 수산화기(-OH)와 카르복실기(-COOH)를 가진 화합물을 이용하여 가교화된 소재 개발⁷을 하는 방식으로 연구가 진행되고 있다.

Nylon은 주고리에 아미드 결합을 가진 중합체로 기계적 강도, 내구성 및 가스차단성이 우수하여 식품패키징에 많이

표 4. 패키징 용도별 요구 특성 및 재질 구성

용도	요구특성	재질구성
진공포장	가스차단성	PVdC coating cellophane/LDPE or CPP
	방습성	PET/PVdC/LDPE, PA/LDPE
	물리적보호성	LDPE/PVdC/LDPE
	기계적성	PA/EVOH/LDPE, PET/PVdC/LDPE
냉동식품 포장	저온 내충격성 저온 내 pinhole성 가스차단성	BOPA/LDPE, PET/LDPE, OPP/LDPE
건조식품포장	방습성 가스차단성	OPP/LDPE or PP, PA/LDPE, BOPA/LDPE, PET/EVOH/LDPE, OPP/PVdC/CPP
Aseptic 포장	가스 치환성	PA/LDPE, LDPE/PVdC/LDPE
액체식품포장	가스차단성	PET/Al/CPP, BOPA/Al/CPP, PET/EVOH/LDPE, PET/HDPE/Al/CPP
레토르트 식품 포장	가스차단성 내열성	PET/CPP, PET/HDPE, OPP/PVdC/CPP, PET/PA/Al/CPP, PET/Al/PET/CPP

사용되고 있는 소재이다.¹⁷ 이 중에서도 MXD6 nylon은 메타 자일렌디아민(m-xylenediamine, MXDA)과 아디픽산(adipic acid)의 축중합을 통해 제조되며 일반 Nylon 대비 방향족 고리를 가지고 있어 우수한 가스 차단성을 보이며, 습한 조건 하에서의 산소 차단성과 열 안정성이 우수하고 성형 수축이 작아 정밀성형에 유리한 소재이다.^{18,19} MXD6는 탄성률이 높은 특징이 있지만 필름이나 시트 용도로 사용하기 위한 연신성이나 유연성이 낮다. 이에 특정 가소제 및 선형 지방족 디카르복실산에서 유래한 알킬기와 혼합하여 고연신 배율로 연신을 통해 산소 차단성을 향상시켰다.²⁰ MXD6와 나일론 6/66를 특정 질량비로 블렌드한 혼합물을 이용하여 필름을 성형 가공함으로써 가스 차단성과 투명성이 우수한 필름을 제조한 연구도 보고되고 있다.²¹

2.4 고차단성 코팅

차단성이 우수한 재료를 코팅하는 방법으로는 주로 건식 코팅(dry coating)과 습식코팅(wet coating)이 있으며 건식 코팅은 주로 진공 상태에서 균일한 박막을 형성하는 진공 프로세스가 이용되며 물리적 증착방법(physical vapor deposition, PVD)과 화학적 증착방법(chemical vapor deposition, CVD)으로 구분할 수 있다. 습식코팅은 고분자 필름 등의 기재 위에 차단성이 우수한 재료를 용액상으로 균일하게 코팅하는 공정을 의미한다.

기체차단성을 부여하기 위한 코팅재료로는 알루미늄 등의 금속이 전통적으로 많이 사용되었지만 투명성을 동시에 만족시키기 어려워 근래에 산화실리콘(SiOx)이나 산화알루미늄(Al_2O_3) 등의 산화물 박막과 질화물 박막이 사용되기 시작하였고 최근에는 아연(Zn)과 주석(Sn) 산화막을 이용하기도 한다.

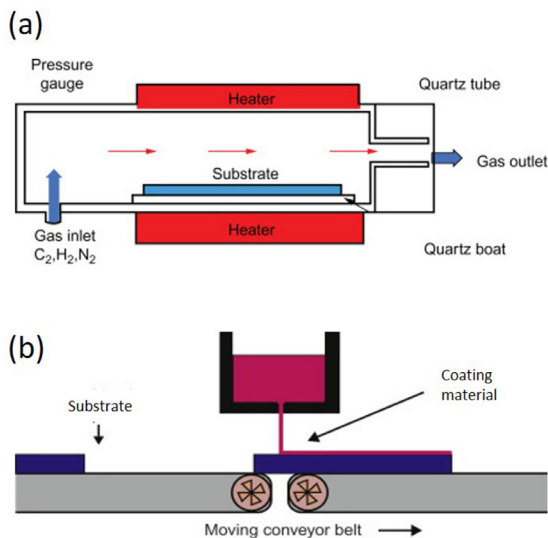


그림 3. 코팅공정 예시: (a) 건식(CVD)²², (b) 습식(curtain coating).²³

표 5. 차단능 개선을 위한 코팅 소재 개발

개발기관	개발 기술
Toyo Seikan CO., Ltd.	SiOx gas barrier coating
University of Stuttgart	SiOx from HMDSO/HMDSN+O ₂ plasma polymerization on PET
ETH Zurich	SiOx from HMDSO+O ₂ on PP
KIST & CJ	SiOx/HMDSO/O ₂ /PP HMDSO/SiOx/HMDSO/PP

3. 결론

COVID-19로 인한 일회용품 및 패키징 사용량 증가는 폐기물 증가를 야기하였으며 탄소 중립 사회로의 전환, 탈플라스틱 운동 등과 같이 환경에 대한 이슈가 증가하고 있다. 이러한 추세에 맞춰 패키징 산업도 재활용이 불가능한 다층 구조의 패키징 소재를 친환경적인 구조로 바꾸고자 많은 연구가 이뤄지고 있다. 소재 측면에서는 bio-based polymers (PLA, PBAT, PHA 등)를 기반으로 친환경 코팅(polysaccharides, chitosan, nanocellulose 등)을 적용하여 부족한 물성을 보완하고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있다. 하지만 국내 패키징 업계의 영세성과 전문/기술 인력의 부족에 따라 고차단성 패키징 소재는 대다수 선진국(미국, 일본 등)의 기술에 의존하고 있다. 중장기적 관점에서 산·학·연 간의 지속적인 공조를 통해 혁신적인 소재 기술과 응용화 기술 개발을 추진하여 친환경 고차단성 패키징 소재 기술에 대한 자립화 및 선도화를 할 필요가 있다.

참고문헌

- G. Cameron, *Future of Packaging: Long-term Strategic Forecasts to 2030*, Ohio, US, p. 1-156. (2020).
- W. Soroka, *Fundamentals of Packaging Technology*, Institute of Packaging Professionals, Naperville, 2009.
- Korea Standard, *Glossary of Terms for Packaging*, in *KS T 1001* (2009).
- R. Coles, D. McDowell, and M. J. Kirwan, *Food Packaging Technology*, CRC Press, 2003, Vol. 5.
- S. E. M. Selke, J. D. Culter, R. A. Auras, and M. Rabnawaz, *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2021.
- L. K. Massey, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers: A Guide to Packaging and Barrier Materials*, Cambridge University Press, 2003.
- M. Schmid, K. Dallmann, E. Bugnicourt, D. Cordoni, F. Wild, A. Lazzeri, and K. Noller, *Int. J. Polym. Sci.*, **2012**, Article ID 562381 (2012).
- D. Platt, *The Future of High-Barrier Films for Packaging to 2024*, Ohio, US, pp. 1-122 (2019).
- K. K. Mokwena and J. Tang, *Crit. Rev. Food Sci.*, **52**, 640

- (2012).
10. J. H. Yeo, C. H. Lee, C.-S. Park, K.-J. Lee, J.-D. Nam, and S. W. Kim, *Polym. Korea*, **24**, 820 (2000).
 11. M. Rahnama, A. Oromiehie, S. Ahmadi, and I. Ghasemi, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 449 (2017).
 12. T. Marumo and K. Sasaki, U.S. Patent, US20130118925A1 (2013).
 13. M. Minelli, M.G. De Angelis, F. Doghieri, M. Rocchetti, and A. Montenero, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 144 (2010).
 14. M. Schmid, S. Sänglerlaub, O. Miesbauer, V. Jost, J. Werthan, C. Stinga, D. Samain, C. Stramm, K. Noller, and K. Müller, *Polymers*, **6**, 2764 (2014).
 15. Z. W. Abdullah, Y. Dong, N. Han, and S. Liu, *Compos. B Eng.*, **174**, 107033 (2019).
 16. Y. Nonaka, H. Kawai, and S. Yamakoshi, U.S. Patent, US2015 0004395A1 (2015).
 17. P. Bandyopadhyay, W. B. Park, R. K. Layek, M. E. Uddin, N. H. Kim, H.-G. Kim, and J. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **500**, 106 (2016).
 18. M. Fereydoon, S. H. Tabatabaei, and A. Ajji, *Polym. Eng.*, **54**, 2617 (2014).
 19. T. Watanabe, *J. Plast. Film Sheet.*, **3**, 215 (1987).
 20. Mitsubishi Gas Chemical Co, I., JP Patent, JP6108055B1 (2016).
 21. Mitsubishi Gas Chemical Co, I., WO Patent, WO2017115685A1 (2016).
 22. K. Madhuri, in *Metal Oxide Powder Technologies*, Elsevier, Amsterdam, pp. 209–231 (2020).
 23. S. Ebnesajjad, *Polyvinyl Fluoride: Technology and Applications of PVF*, William Andrew, Oxford, 2012.