

LDPE/LLDPE의 가공특성 및 제품특성

민 태 익 · 공 종 수 · 김 남 석

1. 서 론

LDPE(Low Density Polyethylene)와 LLDPE(Linear Low Density Polyethylene)는 현재 세계에서 가장 많이 생산되는 합성고분자 물질로서 저렴하고 우수한 물성특성으로 인하여 우리들의 일상생활에 많이 쓰이고 있다. LDPE와 LLDPE의 주용도는 필름으로써 농업용필름, 각종 포장필름 및 비료포대등의 중포대용이다. 그밖의 용도는 압출피복용, 전기절연 및 통화선의 피복용인 전선용, 막걸리 용기와 같은 용기류 등의 다양한 용도에서 5대 범용수지의 하나로 많이 사용되고 있다.

PE(Polyethylene)은 일반적으로 밀도 및 분자구조에 따라서 분류된다. 밀도에 의한 구분은 LDPE는 0.910~0.925, MDPE(Medium Density Polyethylene)는 0.926~0.940, HDPE(High Density Polyethylene)는 0.941이상의 밀도범위를 갖는 제품을 말한다. 분자구조에 의해 분류해보면 LDPE는 Ethylene Homopolymer로서 중합체분자와 중합체 Radical사이의 연쇄이동반응으로 생성되는 LCB(Long Chain Branch)와 중합체 Radical 분자내의 연쇄이동반응으로 생성되는 SCB(Short Chain Branch)를 포함한 Side Chain이 많은 구조를 나타낸다. LLDPE는 Ethylene과 α -Olefin(Butene, Hexene, Octene

등) Comonomer의 공중합에 의한 Copolymer로서 Comonomer에 의해 생성되는 SCB만을 포함하는 선형구조를 나타내므로 가공성 및 제품물성면에서 LDPE와 많은 차이점을 가지고 있다.

본고에서는 LDPE와 LLDPE의 가공 및 제품특성을 중심으로 PE의 역사, 생산공정, 시장현황, 사용용도 및 향후 기술개발 전망에 대해 소개하겠다.

1.1 PE제조 역사

PE는 1933년 영국 ICI社 연구실에서 유기합성중에 뜻하지 않은 백색분말로 처음 발견되었다. 이런 최초의 LDPE는 우수한 고주파절연성이 있음이 확인되어 1939년 100톤/년 규모로 상업생산이 시작되면서 군수용 특수물질로 투입되어 레이다용 전선피복에 사용되었다. 1941년 ICI社의 기술은 연합국의 일원인 미국 Dupont社를 통하여 미국에 도입되어 1942년부터 산업생산되기 시작하였다. 한편 독일에서는 유사한 PE 연구가 BASF社에 의해 1938년부터 시작되었으며, 1942년에 10~20톤/월 규모의 생산공정이



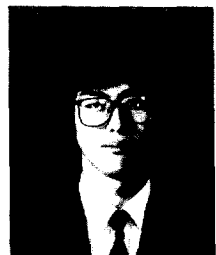
민태익

1963 한양대 화학공학과 졸업
 1977 일본 京都대학교 고분자공학전공(공학박사)
 1970~ 부산대 고분자공학과 전임/조교수
 1977~ 아주대 화학공학과 부교수
 1980 미국 Lehigh대 객원교수
 1982 미국 Mobil Chem. Co 수석연구원
 1991 구원
 1991~ 한화그룹중합연구소, 소장
 현재



공종수

1974 인하대 고분자공학과 졸업
 1976 인하대 대학원 고분자공학과(석사)
 1979~ 한화그룹중합연구소, 수지연 현재 구실, 수석연구원



김남석

1985 연세대 화학공학과 졸업
 1987 한국과학기술원 대학원 화학공학과(석사)
 1987~ 한화그룹중합연구소, 수지연 현재 구실, 선임연구원

The Processing and Product Properties of LDPE and LLDPE

(주)한양화학 중앙연구소(6 Shinsung-Dong, Yusung-Ku, Daejeon, Korea P. O. Box 25)

건립되었으나 품질은 저분자의 왁스에 가까운 PE이었다. 한편 일본에서는 1958년 Sumitomo社가 ICI社와 합작을 통하여 생산하기 시작하였으며, 우리나라에서는 한양화학이 1972년 미국 Dow社와 합작으로 울산에서 국내 최초로 LDPE 생산을 시작하였다.

한편으로는 1950년대부터 이온계 촉매를 사용한 HDPE 생산이 이루어졌으며, 촉매의 지속적인 개발에 의해 고온, 고압에서 생산되는 LDPE와는 다르게 저압에서 촉매에 의해 생산되는 LLDPE가 1970년대에 출현하게 되었다. 우리나라에서는 한양화학이 1986년 미국 UCC社의 공법으로 LLDPE를 생산하기 시작하였다.

1.2 LDPE/LLDPE 생산공정

LDPE와 LLDPE의 생산공정을 간단히 살펴보면, LDPE 생산공정은 산소, 유기과산화물 및 아조화합물을 개시제로 사용하여 200~300℃, 1000~3000기압의 고온·고압하에서 에틸렌을 중합하여 20~30%의 전환율을 얻는다(그림 1). LDPE의 기본물성인 MI(Melt Index), 밀도 및 분자량분포는 반응기의 온도, 압력등의 조건변화에 의해 조절되며, 반응기는 Autoclave 반응기와 Tubular 반응기가 사용된다. Tubular 반응기의 경우 반응기내에서 압력강하가 크기 때문에 생성 중합체의 분자량이 각 위치마다 다르므로 분자량분포가 넓은 것이 되기 쉽다. 또 개시제 농도도 반응기내에서 변화하여 온도구배가 커지므로 이러한 점을 방지할 목적으로 에틸렌 및 개시제를 반응기의 중간, 중간에서 주입하는 방법을 사용하기도 한다. Autoclave 반응기는 교반에 의한 Back Mixing 작용 때문에 반응기내의 개시제 농도, 온도는 일정하게 유지되며 생성되는 중합체도 반응기 전체에서 일정하게 유지된다. 어떤 중합체분자의 체류시간은 평균 잔류시간에 대해 폭넓게 변화하여 LCB가 생성되는 기회가 많아진다. 또한 반응기내에 Baffle을 설치하여 반응영역을 여러개로 나누어서 각단에서 분해온도가 다른 개시제를 사용하기도 한다.

LLDPE 생산공정은 대부분의 공정이 25~150℃, 5~30 기압으로 LDPE에 비해서는 저온·저압하에서 촉매에 의

해 에틸렌과 Comonomer인 α -Olefin이 공중합함으로써 이루어진다. LLDPE 생산공정은 반응상태에 따라 Gas Phase Process, Slurry Phase Process 및 Solution Phase Process로 구분된다(그림 2, 3, 4).

Gas 공법은 가장 최근에 개발된 공법으로 용매회수나 중합체 분리공정 등이 없어 경제적으로 유리하나 운전이 어려운 점이 있으며 요즘은 관심이 고조되고 있는 환경보존 차원에서도 좋은 공법으로 이해되고 있다. Slurry 공법은 운전이 용이하나 중합체 입자를 여과시키기 위해 다량의 용매를 필요로하고 여과 Cake중의 용매함유율이 크기 때문에 건조에 많은 열량이 필요하며, 또한 용매의 손실이 많아지는 등의 단점이 있다. Solution공법은 반응속도가 빠르고 중합체가 용융된 상태이기 때문에 Pelletizing시 동력비가 절감되는 효과가 있으나 중합체 함량이 낮기 때문에 큰 규모의 용매회수 시스템이 필요하다.

1.3 국내 시장현황

1972년 한양화학이 LDPE를 국내에서 처음 생산함에 따라 LDPE 원료에 대한 국산화를 이룩하면서 안정적인 성장을 이루어갔으나 1979년의 2차 Oil Shock와 1980년 한양화학 LDPE 공장의 증설가동이 그 시기를 같이 함으로써 수급균형이 무너져 공급이 수요를 초과함에 따르는 가동을 저하와 선진공업국의 재고담핑공세등으로 극히 어려운 시

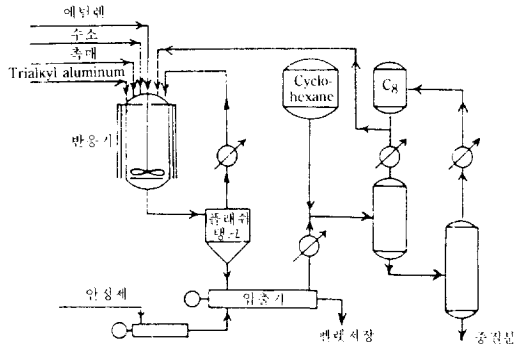


그림 2. 용액상법에 의한 PE의 제조공정

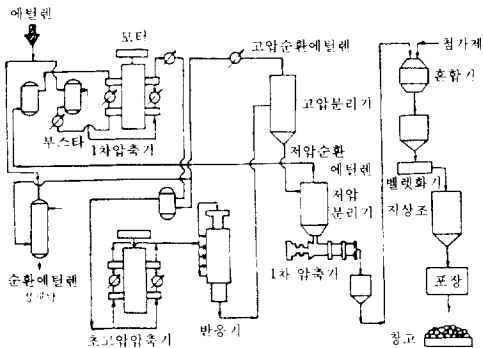


그림 1. 고압법 PE의 제조공정

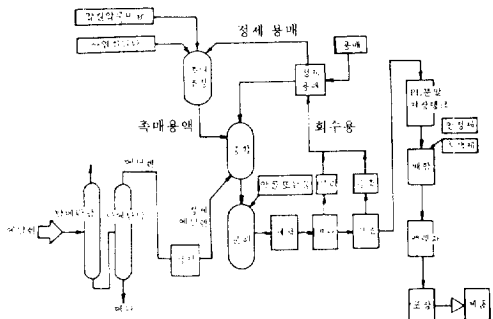


그림 3. 슬러리법에 의한 PE의 제조공정

2. 본 론

2.1 LDPE/LLDPE의 분자구조 및 가공특성

2.1.1 LDPE/LLDPE의 종류

PE의 분자구조를 결정지우는 요소는 분자량, 분자량분포, 밀도, LCB, SCB의 특성(갯수, 분포 및 종류)이다. LDPE의 경우는 주로 중합공정(Tubular, Autoclave공정)이 결정되면 분자구조특성이 결정됨에 따라 일반적인 반응 조건에 의해서는 분자구조가 다소만 변화한다. LLDPE 경우는 중합공정(Gas, Solution, Slurry)외에도 사용되는 Catalyst 및 Comonomer가 중요한 역할을 한다.

LDPE와 LLDPE는 주로 분자량의 상업적인 척도인 MI 및 밀도에 의해 각 생산사별로 다양한 제품으로 분류된다. LDPE의 주용도는 필름용, 압출피복용 및 전선용 등으로 가공성 및 최종제품물성이 각용도에 가장 잘 맞는 제품이 사용되고 있다. LDPE는 LLDPE와는 달리 Comonomer 및 Catalyst와 같은 분자구조에 중요한 영향을 주는 요소들이 중합에 참여하지 않기 때문에 분자구조의 변화범위가 LLDPE에 비해 넓지 못하다. 따라서 LDPE 생산공정이 Tubular 혹은 Autoclave 반응기로 결정되면 분자량, 분자량분포 및 LCB와 SCB의 특성이 거의 결정된다. 상업적으로 생산되는 Autoclave LDPE 제품은 Tubular LDPE 제품에 비해 동등 MI 수준에서 상대적으로 많은 고분자량을 포함하고 있으며, LCB의 절대적인 양이 많은 특성을 나타낸다. 따라서 Autoclave LDPE 제품은 Melt Elasticity가 상대적으로 크므로 용도면에서는 특히 압출피복용으로 적합한 제품특성을 나타낸다.

LLDPE는 MI 및 밀도에 의한 용도별분류, 생산공정에 의한 분류외에도 사용되는 Comonomer에 따라 Butene Comonomer LLDPE 제품과 High α -Olefin(Hexene, Octene등) Comonomer LLDPE 제품으로 크게 분류된다. LDPE의 SCB는 Free-Radical의 Back-Biting Mechanism에 의해 생성되지만, LLDPE는 중합에 참여하는 Comonomer 중 C_2 는 Back-Bone을 형성하고 잔존 Carbon이 SCB를 형성하므로 HAO(High α -Olefin) LLDPE가 상대적으로

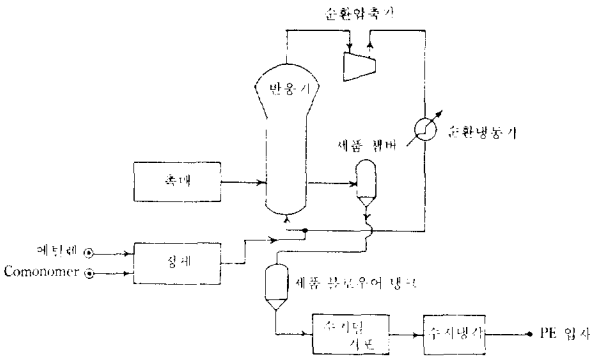


그림 4. 기상법에 의한 PE의 제조공정

장상황에 직면하였었다. 다행히 1981년을 고비로 원유가격이 크게 하락되고 점진적인 수요증가가 이루어져 1986년 한양화학의 LLDPE 생산에도 불구하고 안정적인 시장상황을 이루었다. 이렇게 안정적인 시장상황을 맞이하게 됨에 따라 과거 규제되던 신규참여가 자유화 되어 과잉증분투자에 대한 우려에도 불구하고 1990년 럭키 및 유공의 LDPE와 LLDPE 생산을 시작으로 삼성, 현대도 신규참여함에 따라 과거 시장지배적 공급체제에서 경쟁체제로의 전환을 지나서 과다한 공급과잉으로 인한 치열한 경쟁체제로 접어들었다(표 1). 1993년에는 대립에서도 ICI社의 Autoclave공법에 의한 LDPE 생산이 이루어질 전망이어서 국내 LDPE와 LLDPE의 총 예상 생산량은 약 90만톤에 육박하며, 총 국내수요가 약 50만톤으로 추정되므로 약 40만톤을 수출로 소화 할 수 밖에 없는 실정이다.

표 1에 나타난 바와 같이 국내 LDPE와 LLDPE의 생산공정은 현재까지 전세계적으로 생산되는 공정이 거의 총집합된 상태이므로 모든 LDPE와 LLDPE의 생산업체는 각 공정 및 제품의 장점을 살려서 신규수요창출, 생산성 향상에 의한 원가절감, 신제품개발에 의한 고부가가치화 및 적극적인 해외시장 개척이 절실히 필요한 상황이다.

표 1. 국내 LDPE와 LLDPE의 제조현황

회 사 명	제 품	기 속 도 입 선	공 정	생산량(만/년)	생 산 시 기
한 양 화 학	LDPE	DOW	Autoclave	7만	'72
	LDPE	DOW	Tubular	15만	'80
럭 키 유 공	LLDPE	UCC	Gas Phase	8만	'86
	LDPE/LLDPE	Norsolor	Autoclave	12만	'90
삼 성	LDPE	Dupont	Solution	8만	'90
	LDPE	Mitsubishi	Tubular	10만	'91
현 대	LDPE	BASF	Tubular	10만	'91
	LLDPE	DSM	Solution	6만	'92

로 긴 SCB, 즉 Carbon Number가 많은 SCB를 갖게 된다. 따라서 이러한 분자구조상의 차이는 Shear Crystallization과 같은 Rheological Property의 차이를 나타내고, Crystal Structure에도 영향을 미친다. 이러한 차이점에서의 해 현재 상업화되고 있는 LLDPE중에서 HAO LLDPE 제품은 Butene LLDPE 제품에 비해 훨씬 우수한 기계적물성을 나타낸다. 또한 LLDPE는 Catalyst의 개발에 따라서는 분자량분포 및 SCB특성의 조절이 가능하므로 향후 발전가능성이 높은 수지임에 틀림없다.

2.1.2 LDPE/LLDPE의 분자구조적 차이점

LDPE와 LLDPE는 동등수준의 MI와 밀도를 나타내어도 분자구조 및 유변학적 특성에서 현격한 차이를 나타내어 최종제품으로 성형하여 사용시 가공성 및 최종제품의 여러 가지 물성에서 많은 차이를 나타낸다.

상업적으로 생산되는 일반 LDPE와 LLDPE의 차이점은 크게 두가지가 있다. 첫째는 LDPE는 SCB와 LCB를 모두 포함하고 있지만 LLDPE는 SCB만을 포함하고 있으며(그림 5), SCB의 분포도 LDPE와는 상이하다는 점이다. 즉, Free Radical의 Back-Biting Mechanism에 의해 생성되는 LDPE의 SCB는 분포가 Homogeneous하지만, Catalyst와 Comonomer의 상호작용으로 생성되는 LLDPE의 SCB는 Catalyst의 활성점이 α -Olefin을 공중합하는 능력이 변화하거나, 반응이 경과함에 따라 공중합효과를 변화시키기 때문에 SCB가 한꺼번에 몰려있거나 또는 거의 없는 부분이 있는 등 SCB의 분포가 Heterogeneous하다는 점이다. 둘째는 LLDPE의 분자량분포(MWD : Molecular Weight Distribution)는 2.7~3.3수준으로 LDPE의 분자량분포인 5~10보다 좁으므로 고분자량 및 저분자량이 상대적으로 적다는 것이다.

* Solid State Structure 차이점

먼저 Solid State Structure를 살펴보면, LLDPE는 LDPE와는 다르게 결정화가 이루어진다. LLDPE의 Linear Molecules는 LDPE의 어떠한 LCB를 포함한 Molecules보다도 길므로, LDPE 보다는 많은 Crystal의 부분으로 참여할 수 있는 기회가 많다. 따라서 Tensile Strength, Puncture Resistance, Tear Strength 등을 크게 해주는 Tie Molecules의 절대적인 양이 많아진다(그림 6, 7). 또한 LLDPE의 Crystal들은 LDPE에 비해 조밀하게 Packing이 이루어지므로 동일한 밀도에서 LLDPE의 Modu-

lus가 크다(그림 8). 용융점에서의 차이를 살펴보면, PE Crystal은 Chain Folding Mechanism에 의해 형성된다. 그 크기는 Side Chain과 Side Chain사의 Main Chain 길이에 의해 좌우되므로 Heterogeneous한 SCB분포를 갖고 있는 LLDPE가 용융분포가 넓고 동시에 용융점도 높다(그림 9). LLDPE와 LDPE의 대표적인 물성의 차이점을 보면 표 1과 같이 LLDPE가 LDPE보다 훨씬 우수한 기계적 강도를 나타냄을 알 수 있다.

* Rheological Properties 차이점

PE의 압출성형에 의한 제품성형시 압출기안에서는 Screw와 Cylinder에 의한 Shear Properties가 중요한 요소가 되지만, Die에서 토출되어서 부터는 Extensional Properties가 중요하므로 LLDPE와 LDPE 유변학적 특성을 이해하기 위해서는 위의 두가지 요소를 모두 파악해야 한다.

유사한 MI를 나타내는 LLDPE와 LDPE의 Shear Rate에 따르는 Shear Viscosity의 변화는 그림 10과 같다. MI 측정시의 Shear Rate는 압출공정의 Shear Rate보다 적은

LLDPE LDPE

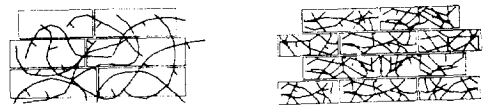


그림 6. LDPE와 LLDPE의 결정구조

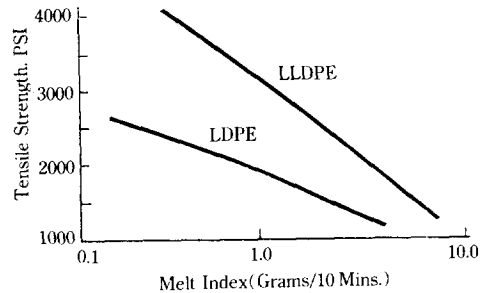


그림 7. LDPE와 LLDPE의 인장강도

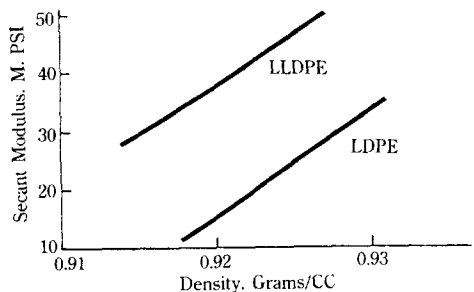


그림 8. LDPE와 LLDPE의 Modulus

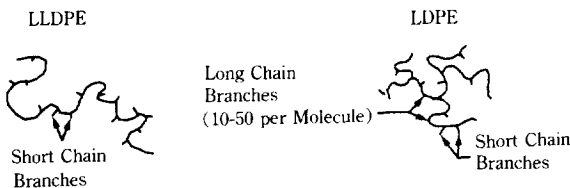


그림 5. LDPE와 LLDPE의 분자구조

영역이며, 일반적인 압출성형공정의 Shear Rate의 범위는 80~8000 sec⁻¹의 범위이다. 그림 10에서 나타낸 바와 같이 LCB가 없고 분자량분포가 좁은 특성을 갖고 있는 LLDPE는 압출영역의 Shear Rate에서 LDPE에 비해 Shear Sensitive하며, 높은 Shear Viscosity를 나타내므로 압출시 LLDPE가 LDPE에 비해 높은 부하가 걸리며 Melt Fracture를 발생하기가 쉽다.

LLDPE와 LDPE의 Extensional Behavior는 그림 11과 같다. LDPE는 LLDPE에 비해 Strain-Hardening 현상이 심하므로 높은 Strain Rate에서는 LDPE의 Extensional Viscosity가 크다. 따라서 Fabrication Process중에 동일한 Strain Rate에서 LDPE는 Stress Development가 상대적으로 크고 넓은 분자량분포에 의해 Relaxation Time도 길

므로 Residual Stress가 많은 상태에서 교체화 된다.

위의 유변학적 차이점을 종합해보면 LLDPE는 LDPE에 비해 압출성형공정상에서 압출부하가 높고 용융물의 안정성이 약하며 최종제품의 배향효과가 상대적으로 적은 특징을 갖고 있다. LLDPE의 압출성형을 위해서는 LDPE의 압출성형기와는 다른 Screw 및 Die Design이 필요한 것이 일반적이다.

2.2 LDPE/LLDPE 수지의 제품물성 및 용도

LDPE는 필름용, 전선피복용, 사출성형용 및 증공성형용 등으로 사용되며, LLDPE는 필름용을 비롯하여 사출성형용으로도 일부 사용되고 있다. 그림 12에서 나타낸 바와 같이 LDPE와 LLDPE의 시장구조는 다른 범용수지인 HDPE, PP(Polypropylene)의 주용도가 Molding용인 것과는 다르게 필름용이 주용도이다. LDPE의 경우 전체시장의 60%를 필름용이 차지하고 있고, 그 밖의 주용도는 압출피복용 및 전선피복용이다. LLDPE의 경우는 전체시장의 80%가 필름용이므로 대부분이 필름용도라고 할 수 있다.

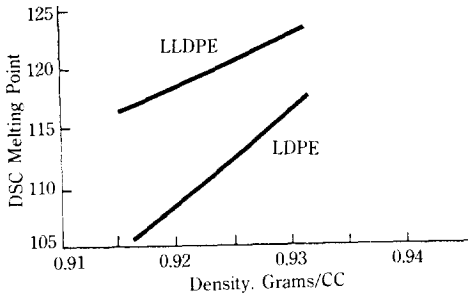


그림 9. LDPE와 LLDPE의 용융점

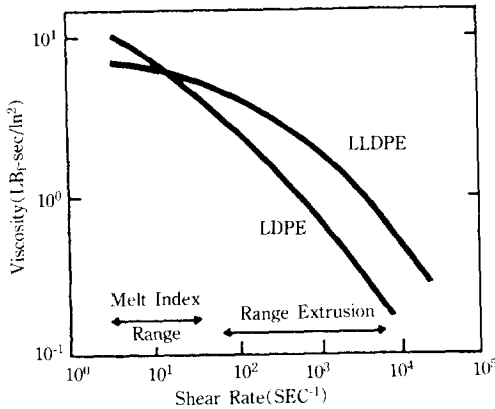


그림 10. LDPE와 LLDPE의 전단점도특성

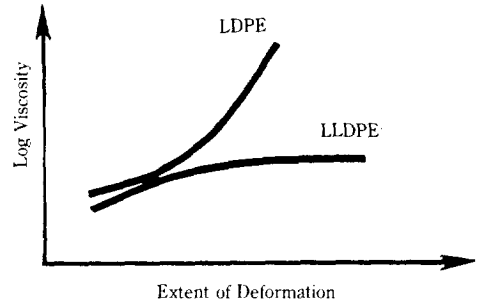


그림 11. LDPE와 LLDPE의 연신점도특성

표 2. LDPE와 LLDPE의 Molding Properties

	LLDPE	LDPE
Melt Index(DG/Min)	50	40
Density(g/cm ³)	0.926	0.924
Modulus(MPa)	350	210
Tensile Strength(MPa)	12.7	9.3
Impact Strength at -20°C(J)	32.5	4.1
Stress Crack Resistance at 230°C(Min)	70	<0.2

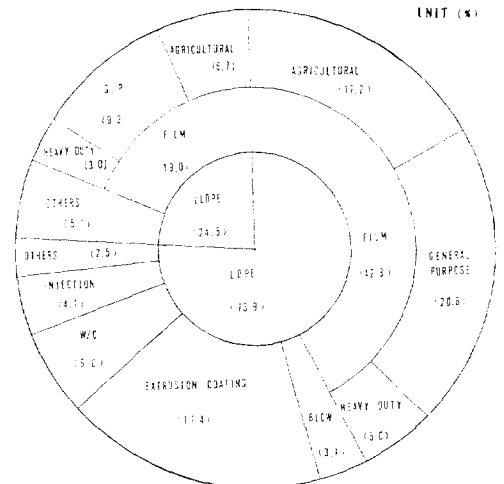


그림 12. LDPE와 LLDPE의 시장구조

2.2.1 필름용(Film)

필름용은 LDPE만이 사용중이었으나 고강도의 장점을 갖는 LLDPE가 출현함에 따라 LLDPE가 계속적으로 시장 침투중에 있다. 필름용은 일반포장용(General Purpose), 농업용(Agricultural) 및 중포장용(Heavy Duty)으로 세분된다. 일반포장용은 쇼핑백, 의류포장용 Poly-Bag, Pallet 포장용 Stretch-Wrap, 수축필름용 등이고 농업용은 온상용, 터널용, 보온못자리 및 멀칭필름등이며 중포장용은 비료, 수지, 소금 및 세제포대용 등이다.

필름용 LDPE와 LLDPE의 요구특성은 최종제품 물성면에서는 우수한 기계적물성, 광학성 및 열융합성 등이 필요하고, 가공성 측면에서는 우수한 버블안정성, 낮은 압출부하등이 요구된다. 표 4에 LDPE와 LLDPE의 제품 설계 변수인 MI, 밀도, MWD 및 Comonomer의 종류에 따르는 필름물성 변화에 대한 관계를 나타냈다. 물론, 각 제품설계 변수간에는 밀접한 상호관계에 의해 서로 영향을 받고 있다. 여기서 특히할만한 사항은 LDPE의 밀도가 올라갈수록 광학성이 향상되는 경향으로 그 이유는 현재 상업화되고 있는 필름용 LDPE 제품의 경우 반응공정상 광학성을 향상시키기 위해 분자량분포를 좁게하면 부수적으로 밀도가 상승되는 경향을 나타내기 때문이다.

또한 LLDPE의 경우 LDPE와는 다르게 MI가 낮은 제품의 광학성이 우수하다. 그이유는 LDPE와 LLDPE의 광학성(반투명성의 정도)을 발생시키는 Mechanism의 차이로서 LDPE 필름은 Total Haze(Internal Haze + External Haze)중 LDPE의 Melt Elasticity에 의해 좌우되는 External Haze가 중요한 요소가 된다. 즉, 필름표면의 거칠기에 의한 빛의 산란이 필름내면의 결정에 의한 빛의 산란보다는 훨씬 크므로 MI가 높을수록 Melt Elasticity가 작아져서 광학성이 향상된다.

LLDPE는 LDPE와의 유변학적특성 및 결정구조의 차이에 의해 Internal Haze가 중요한 요소가 된다. 따라서 MI가 낮을수록 LLDPE의 분자량이 커져서 Chain Mobility가 줄어들어 작은구조의 결정을 갖게 되므로 광학성이 향상된다. 제품물성중 기계적물성면에서는 전술한 바와 같이 LLDPE가 LDPE에 비해 우수한 물성을 나타내는 반면, 광학성은 LDPE가 상대적으로 우수하다(표 3). 또한, 공업용 필름에서 중요한 물성인 열융합성 측면에서도 LLDPE가 LDPE에 비해 용융점이 높으므로 열융합온도는 높지만 열융합강도는 우수한 특성을 나타낸다.

가공성면에서는 전술한 바와 같이 LLDPE의 전단특성 및 연신특성이 LDPE와 판이하게 다르므로 LLDPE는 LDPE에 비해 압출부하가 높고, 버블안정성이 떨어진다. 따라서 정상적인 LLDPE의 필름가공을 위해서는 기존 LDPE의 압출기에서 Screw 및 Die Design을 LLDPE에 적합하도록 변경하는 것이 필요하다.

표 3. LDPE와 LLDPE의 필름물성

	LDPE	Butene LLDPE	HAO LLDPE
Melt Index(dg/Min)	0.8	1.0	1.0
Density(g/cm ³)	0.920	0.920	0.920
Dart Impact Str.(g)	80	60	180
Tensile Str.(kg/cm ²)			
MD	220	400	410
TD	160	290	380
Elongation(%)			
MD	370	500	490
TD	580	830	840
Haze(%)	8.0	10.0	11.0

* Film Thickness : 30μ, 2.5 : 1 B.U.R

표 4. LDPE와 LLDPE의 제품설계변수와 필름물성과의 관계

		인장강도	낙하충격강도	광학성	가공성
LDPE	MI ↑	↓	↓	↑	↑
	밀도 ↑	↑	↓	↑	=
	MWD ↑	↓	↑	↓	↑
LDPE	MI ↑	↓	↓	↓	↑
	밀도 ↑	↑	↓	↓	=
	*HAO	↑	↑	↓	=

* Butene Comonomer와 비교하여 HAO Comonomer LLDPE 제품의 특성

표 5. LDPE의 제품설계 변수와 요구물성과의 관계

		고속가공성	저온가공성	Neck-in	기계접착성
LDPE	MI ↑	↑	↑	↑	↑
	밀도 ↑	=	↓	=	↓
	MWD ↑	↓	↓	↑	=

2.2.2 압출피복용(Extrusion Coating)

압출피복용은 연포장용, 타포린용, 종이코팅용으로 구분된다. 연포장용은 OPP(Oriented PP), PET, Nylon등의 기재필름의 내면에 압출코팅되어 열융합층으로 사용된다. 타포린용은 천막, Bag등의 방수용으로 코팅되며, 종이용도 종이컵, 종이 Pack의 방수가 주목적이다.

압출피복용 PE의 요구물성은 고속가공성, 저온가공성, 저 Neck-in성 및 기계접착성(바리강도)등이다. 표 5에 LDPE의 제품설계 변수와 요구물성과의 관계를 나타내었다. 압출피복 공정에서 Critical Process Factor는 Neck-in 특성으로 일정수준의 Neck-in이 넘을 경우는 여러가지 측면에서 정상적인 가공이 어렵다. 저 Neck-in을 나타내기 위해서는 PE의 Melt Elasticity가 커야한다. LCB가 없는 LLDPE는 LDPE에 비해 Melt Elasticity가 적으므로 압출 피복가공이 어렵다. 또한 LDPE 중에서도 LCB가 상대적

으로 많은 Autoclave 제품이 Tubular 제품보다 우수한 특성을 나타낸다.

2.2.3 그밖의 용도

필름용, 압출피복용이외의 주용도로서 전선피복용(Wire & Cable)이 있다. PE의 우수한 전기절연 특성을 이용하여 통신용 및 전력용으로 사용된다. 주 사용수지는 여러가지 기능부여를 위한 첨가제가 처방된 LDPE이다.

그 밖의 용도로 사출성형용(Injection Molding)과 중공성형용(Blow Molding)이 있다.

3. 결 론

국내 LDPE와 LLDPE의 시장상황은 수급불균형에 의한 공급과잉이 벌어지고 있는 상황으로 LDPE와 LLDPE의 생산업체는 내수시장이 아닌 적극적인 수출시장 개척이 필요하게 됨에 따라 세계에서 선도제품으로의 경쟁력 강화가 필수적이다. 따라서 LLDPE 분야에서 최근에 개발되고 있는 신제품 개발동향을 몇가지 소개하고자 한다.

첫째로 LLDPE의 SCB 분포를 기존의 Heterogeneous에서 Homogeneous하게 만드는 Catalyst에 의해 변경시키는 기술이다. Exxon은 '91년에 Single Site Metallocene Catalyst로 High Pressure Process를 이용한 Autoclave Reactor에서 소위 Next Generation PE이라고 하는 "Super PE"을 생산하였다. 이 제품의 가장 큰 특징은 SCB의 분포가 Homogeneous하고 분자량분포가 기존 LLDPE 보다 좁다는 것이다. (MWD : 2.0). 따라서 기존 LLDPE와 비교하여 동등수준의 밀도에서 상대적으로 낮은 용융점에 의해 열융합온도가 낮고, Hexane Extractable이 적다. 필름물성 측면에서는 광학성이 우수하고 High Toughness와 Stiffness를 갖는다. 그러나 좁은 분자량분포 때문에 압출 가공시 압출부하가 과다하며, 필름가공시 버블이 불안정한 단점이 있다. 따라서 분자량분포와 SCB의 분포를 적절히 조화시키는 것이 향후의 발전방향이다. 또한 이 Catalyst는 기존의 Solution, Slurry 및 Gas Phase에서 모두 가능하며 Exxon과 Mitsui는 '94~'95년경에 Gas Phase Process에 의해 상업생산할 계획이라고 한다.

Mobil에서는 Ziegler Type Catalyst를 이용하여 SCB 분포가 좁고, 분자량분포가 좁은 LLDPE를 Unipol Gas Phase Process에서 최근에 생산하였다.

이 "Super Strength Hexene Based LLDPE"(NTX Series Prods)는 기존 LLDPE와 비교하여 고강도 특성을 나타내므로 필름의 경우 30%의 Down-Gauging이 가능하다고 한다.

둘째로 이미 알려진 PP Spheripol Process처럼 Spherical PE Particle을 생산하는 Spherilene PE Process를 Montecatini에서 개발하였다. 이 Process는 PP 생산시와 같이 Multi Phase Reactor System(Small Loop Reactor + Fluid Bed Gas Phase Reactor)이다. 제품물성면에서는 분자량분포가 다양한 제품을 생산할 수 있고, Very Low Mw 제품부터 Ultra High Mw제품까지의 생산이 가능하며, 제품의 Type change가 용이하다는 공정상의 장점도 있다고 한다.

우리나라의 모든 LDPE와 LLDPE의 생산업체는 외국으로부터 기술을 도입하여 제품을 생산하는 기술지배를 받고 있는 상태이다. 위와같은 외국의 활발한 Catalyst 및 Process 개발현황을 볼때 우리나라에서도 시급히 PE Catalyst 및 Process에 대한 활발한 연구를 통해 독자적인 기술보유가 절실히 요구된다고 하겠다.

참 고 문 헌

1. *Plastics Focus*, **24**, 1.
2. C. Lee, I. Peat, L. Wild and P. Fernando, *SPE ANTEC*, 183-186 (1988).
3. C. Lee, I. Peat, L. Wild and P. Fernando, *SPE ANTEC*, 591-594 (1988).
4. H. P. M. Swinnen, *Plast. & Rubber Proc. & Appl.*, **8**, 1, 17-21 (1987).
5. D. M. Kalyon and D. W. Yu, *Polym. Eng. & Sci.*, **28**, 23, 1542-1550 (1988).
6. D. M. Kalyon and F. H. Moy, *Polym. Eng. & Sci.*, **28**, 23, 1551-1558 (1988).
7. C. D. Han and T. H. Kwack, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3399-3418 (1983).
8. C. D. Han and T. H. Kwack, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3419-3433 (1983).
9. G. Attalla and F. Bertinotti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3503-3511 (1983).
10. A. Muzsay and G. Gyimesi and S. L. Felegyhazsne, **8**, 10, T/6-T/12 (1981).
11. H. Mizuma, *Chem. Economy & Eng. Rev.*, **14**, 10, 25-30 (1982).
12. F. J. Karol, *Chemtech*, April, 222-228 (1983).
13. D. Constantin, *Polym. Eng. & Sci.*, **24**, 4, 268-274 (1984).