

LDPE의 기술 및 시장동향

박 수 통 · 양 경 수

1. 개 요

LDPE(Low Density Polyethylene)는 1933년 영국의 ICI사 연구진들에 의해 최초로 발견되어 1930년대 말에야 비로소 상업적 생산이 이루어졌다. 그후 1950년대 LLDPE(Linear Low Density Polyethylene)의 개발에 이어 HDPE(High Density Polyethylene), VLDPE(Very Low Density Polyethylene)가 계속 소개되어 다양한 물성과 응용성을 갖는 PE 제품들이 나타나게 되었다.

LDPE는 밀도가 $0.910 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ 인 분자구조가 가장 간단한 수지중의 하나로 LLDPE나 HDPE가 전이금속계 촉매를 이용 중·저압에서 중합하는 방식으로 제조되는 반면 LDPE는 고압다디칼중합 방식에 의해 제조되기 때문에 장쇄분지가 많은 것이 특징이라 할 수 있으며 이로 인해 LLDPE나 HDPE와는 다른 독특한 특성을 발휘하게 된다.

2. 특 성

LDPE가 갖는 가장 대표적인 특성은 내충격성, 내저온취화성, 유연성, 가공성, 필름의 투명성, 내화학성, 내수성, 전기절연성 등을 들 수 있는데 이러한 특성들은 근본적으로 LDPE가 갖는 분자구조적 특성과 분자들이 모여진 3차원적 구조에서 그 원인을 찾을 수 있다. LDPE가 나타내는 각종 특성들은 분자량, 분자량분포 및 밀도에 의해 크게 좌우되며 용융장력, 탄성 등이 중요한 변수가 되는 상황에서는 장쇄 및 단쇄 분지의 수나 형태가 중요한 영향을 미치기도 한다.^{1,2}

LDPE는 -120°C 의 유리전이온도와 $105 \sim 115^\circ\text{C}$ 의 용점(Melting Point T_m)을 가짐으로 인해 유연성과 내충격성, 용이한 가공성을 갖게 되나 T_m 이 낮고 vicat 연화점이 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 로 나타나기 때문에 비교적 높은 온도에서는 물성을 유지하지 못하여 가교 방법을 통해 취약한 내열성을 보완

하기도 한다. 이에 반해 LLDPE는 $110 \sim 125^\circ\text{C}$, HDPE는 $130 \sim 135^\circ\text{C}$, PP호호폴리머는 165°C 의 상대적으로 높은 융점을 보임으로써 LDPE와는 다른 결정화거동을 나타내기 때문에 LDPE보다 강한 물성을 가질 뿐만 아니라 LDPE와는 상용성을 갖지 않는 것으로 알려져 있지만 LLDPE의 경우는 융점 및 결정화온도가 큰 차이가 나지 않아 냉각속도를 빨리 할 경우 고체상태(solid state)에서도 서로 상분리(phase separation)되지 않는다.³

LDPE가 LLDPE나 HDPE에 비해 갖는 장점의 하나는 용융상태에서의 점성거동과 높은 용융장력(Melt tension)이다. 그림 1에 LDPE와 LLDPE의 전단속도(shear rate)에 따른 점도의 변화를 나타내었다. LDPE는 LLDPE에 비해 낮은 전단속도(1 s^{-1} 이하)에서는 높은 점도를 나타내므로써 중공성형시 패리슨(parison)의 안정성에 기여하며 실제 압출가공영역($10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)에서는 낮은 점도를 보여 가공부하가 낮게 되는 장점을 갖게 되는데 이는 LDPE의



박수통

1980 인하대 고분자공학과 졸업
현재 (주)럭키고분자연구소
책임연구원



양경수

1989 인하대 화공과 졸업 (B.S.)
1991 인하대 고분자공학과 졸업 (M.S.)
1991~ (주)럭키고분자연구소
현재 책임연구원

Trends in Markets and Technology of Low Density Polyethylene

(주)럭키고분자연구소(Soo Ryong Park, Kyung Soo Yang, Lucky Ltd., P. O. Box 10, Dae-Deog-Danji, Dae-Jeon 305-343, Korea)

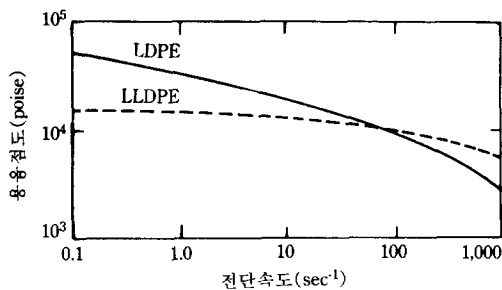


그림 1. LDPE, LLDPE의 점도-전단속도 관계.

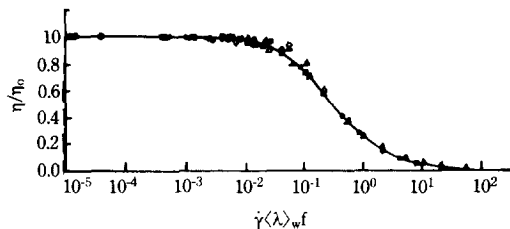


그림 2. LDPE의 Shear thinning 거동.

분자량분포가 상대적으로 넓기 때문이다. LDPE가 나타내는 전단속도에 따른 전단박화(shear thinning)현상은 Buche's relaxation time을 이용하여 그림 2처럼 일반화 할 수 있다.⁴ 그림에서 $\langle \lambda \rangle_w$ 는 (A)식으로 표현되는 Buche's relaxation time, η_0 는 Zero-shear viscosity, η 는 melt viscosity, f 는 분자량분포 영향을 고려한 매개변수, $\bar{M}_w$ 는 중량평균분자량, ρ 는 용융점도, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다.

$$\langle \lambda \rangle_w = \frac{12\eta_0\bar{M}_w}{\pi^2\rho RT} \quad (A)$$

또한 LDPE는 LLDPE나 HDPE에 비해 많은 장쇄분자를 갖기 때문에 용융장력이 상대적으로 높아 블로우필름 압출시 버블의 안정성, 압출코팅에서의 Neck-in 문제가 덜 발생하는 장점을 갖게되며 활성화에너지가 커서 온도 변화에 따른 점도 변화가 크다.

LDPE의 물성은 분자량, 분자량분포, 밀도에 의해 크게 좌우되는데 표 1에 수지의 기본특성과 제품물성과의 관계를 나타내었다.

3. 용 도

LDPE는 일상생활에서 가장 널리 쓰이는 범용수지의 하나로 필름, 압출코팅, 사출성형, 전선, 케이블, 중공성형, 발포, 파이프 등에 사용된다.

표 1. 기본물성과 수지물성과의 관계

기본물성 물성	밀도 ↑ (결정화도 ↑)	용융수지 ↑ (평균분자량 ↓)	분자량분포 좁아지면
경 도	↑	✓	—
항복점인장강도	↑ ↑	✓	—
파단점인장강도	✓	↓	↗
연 신 율	↓	↓	—
내크립성	↑	✓	↑
굴곡강성도	↑ ↑	✓	—
내저온취화성	↓	↓	↑
내환경용력균열성	↓	↓	↗
내 크 인	↑	↑ ↑	↑
전기적특성	↗	×	×

↑ : 증가, ↓ : 감소, ↗ : 약간 증가, ✓ : 약간 감소
 ↑ ↑ : 현저한 증가, ↓ ↓ : 현저한 감소, × : 효과 없음,
 — : 불명확

표 2. 블로운 및 평판 필름의 비교

블로운 필름	평판 필름
· 2축연신이 된다, 따라서 연신 비와 팽창비를 조절하므로써 분자배향도를 조절하여 최종 물성을 변화시킬 수 있다. · 폭 조정이 자유롭다. · 설치비가 적게 든다. · 튜브/백의 생산이 가능하다.	· 투명도가 좋다. · 필름 두께 조절이 용이하다. · 필름 두께를 더 얇게 할 수 있다. · 블로운 필름보다 높은 권취속도가 가능하다.

3.1 필 림

LDPE 필름은 광학적 특성, 유연성, 내약품성이 좋고 용이하게 각종 포장재를 만들 수 있을 뿐만 아니라 표면처리된 필름은 인쇄성도 좋아 식품 포장, 농업용, 공업용 포장 등에 많이 쓰이고 있으며 수축 및 스트레치 포장필름용의 활용도가 최근 증가하고 있다. LDPE 필름을 가공하는 방법은 크게 블로우필름과 평판필름 압출성형 방법이 있으며 성형방식에 따른 장·단점을 표 2에 나타내었다. 표 2에서 보듯이 블로우필름압출은 설비투자비가 적기 때문에 거의 모든 필름은 블로운 방식으로 제조되는데 최종제품의 물성은 사용되는 수지의 특성 뿐만 아니라 결빙선의 높이, 팽창비, 용융수지의 온도 등 가공조건에 의해서 영향을 받는다. 또한 필름에는 제품의 특성을 살리기 위해 산화방지제(Antioxidant), 블로킹방지제(Anti-Blocking Agent), 슬립제(Slip Agent) 등이 첨가되며 용도에 따라 광안정제(Light Stabilizer)나 무적제(Anti-fogging Agent) 등을 첨가해 쓰기도 한다.

3.2 압출코팅

압출코팅은 다른 두 물질을 결합시켜 양자의 성질을 서로 보완하여 최적의 상태로 만들기 위한 성형방법으로 LDPE의 경우 피복성이 우수하고 피복재료로서의 양호한 물성, 예를 들어 열융합성, 내약품성, 내습성, 무미, 무취 등의

특성으로 인해 연포장, 종이피복 등에 사용되며 LLDPE의 시장침투가 없는 분야의 하나로 앞으로도 압출코팅 부문은 LDPE가 계속 사용될 것으로 전망된다. 압출코팅은 LDPE 가공방법중 가장 높은 성형온도가 필요한 성형방법으로 가공 온도가 보통 300℃이상에서 생산한다. 압출코팅가공에서 가장 중요한 인자는 Neck-in과 피복속도로 Neck-in은 수지의 용융지수, 분자량분포, 밀도, 분지 등에 영향을 받는데 분자량분포가 좁고 용융수지와 밀도가 높은 수지일수록 Neck-in이 크다. Neck-in이 크게 되면 피복의 폭이 좁아지고 피복 양단의 두께가 두꺼워지는 등의 좋지 않은 결과를 낳기 때문에 수지 선정시 고려해야 한다. 피복속도는 수지의 뿔힘성(Draw-Down)을 나타내는 것으로 경제성을 갖기 위해서는 고속의 피복속도(Coating Speed)가 필요한데 피복속도는 Neck-in에 관계되어 Neck-in이 클수록 피복속도는 낮아진다.

3.3 사출성형

사출성형 용도로서의 LDPE는 생산성, 가격 및 가공성이 요구되는 제품에 사용되는데 유연성, 용이한 착색성 등으로 인해 쓰레기통, 주방용품, 장난감, 뚜껑, 인조잔디 등으로 사용되며 용융지수 2~60 정도의 수지가 주로 사용된다. 사출용 LDPE 수지가 갖추어야 할 특성으로서는 흐름성, 내환경응력균열성이(ESCR) 좋아야 하고 수축이나 뒤틀림이 적어야 한다.

3.4 기 타

앞에서 언급한 용도 이외에 LDPE는 중공성형, 전선피복, 발포제품, 파이프, 회전성형, 분말코팅 등 여러분야에 쓰이고 있다. 중공성형의 대표적인 예로는 마요네즈나 케찹 용기 등의 플라스틱 스퀴즈바틀(squeeze bottle)이며 액체 비누, 표백제, 부동액, 우유, 기타 음료나 화장용품 용기에도 강도와 내화학성이 우수하여 많이 사용된다.

최근들어 LDPE계 발포제품에 대한 용도개발과 수요가 서서히 증가하고 있다. 주용도로는 완충포장재, 고층건물의 지붕바닥재 및 소음방지재, 스포츠레저용품 등으로 사용되고 있다. 요구되는 특성에 따라 가교와 무가교 발포제로 제조할 수 있으며 발포방법으로는 기체혼입법, 발포제 분해법, 화학반응법 등이 있다.

또한 LDPE는 우수한 전기절연성, 유연성으로 인해 옥내의 각종 전선의 절연체로 사용되고 있다.

4. 수요동향 및 전망

전세계적으로 '92년도의 범용수지 가격이 전년도 대비 9~11% 하락하는 가운데 LDPE도 예외없이 '91년 평균 가격이 US\$ 770/MT에서 US\$ 700/MT로 9.1% 떨어지는 현상을 보였다.

표 3. 세계 LDPE 수요 추기와 예측

(단위 : 1,000Ton)

		'89	'90	'92	'95
미	국	4,393	4,952	5,335	6,035
캐	나	498	547	585	640
중	남	1,402	1,483	1,568	1,890
서	구	5,160	5,290	5,290	5,950
구	소련·동	1,585	1,641	1,792	2,045
중	동	359	360	390	450
아	프 리	295	307	319	361
오	세 아 니	202	212	221	239
일	본	1,512	1,637	1,710	1,911
아시아(일본 제외)		2,123	2,167	2,677	3,343
합	계	17,529	18,596	19,887	22,864

(주) 1. 수요는 내수만을 포함 2. '92년은 추정치

(자료) 화학경제 '91년 3월호

표 4. 세계 LDPE 생산능력의 추이와 예측

(단위 : 1,000Ton)

		'89년	'90년	'92년	'95년
미	국	6,000	6,900	7,130	7,130
캐	나	1,396	1,396	1,491	1,826
중	남	1,422	1,427	1,467	2,097
서	구	6,100	6,100	6,250	7,000
구	소련·동	2,157	2,257	2,257	2,632
중	동	943	960	960	1,400
아	프 리	208	208	208	438
오	세 아 니	155	155	200	245
일	본	1,709	1,897	2,180	2,400
아시아(일본 제외)		1,456	1,881	2,471	3,365
합	계	21,546	23,181	24,614	28,533

(주) '92은 추정치, (자료) 화학경제 '91년 3월호

표 3에서 보듯이 세계 LDPE 수요는 세계적인 경기침체에도 불구하고 '90년도에는 6.1%, '91년에는 6.9%의 성장을 기록 '92년에는 총 1989만톤에 이르게 되었으며 특히 아시아 지역은 15.3%의 수요 성장을 기록 북미, 서유럽에 이어 세계 세번째의 시장을 형성하였다.

하지만 표 4에서 보듯이 폴리에틸렌 생산능력 역시 '92년 한해만 해도 전년도 대비 6.2%의 외적 성장을 이루어 세계적으로 24%의 공급과잉 현상을 초래하였다. 이에 반해 아시아 지역은 '92년에 15%의 생산능력 성장을 보이고 있지만 공급과잉은 6.0%로 상대적으로 낮은 수준을 보이고 있어 공급과잉 현상을 해결하려는 각국의 주요 수출 대상지역으로서의 잠재성을 갖고 있다.

'93년도에는 전세계적으로 경기가 서서히 회복하여 2.0%의 성장이 예상되며 특히 아시아 지역은 중국의 12%를 포함 평균 6%의 경제성장이 전망되어 '92년도에 비해 다소 경기가 회복될 것으로 보이나 LDPE 수지의 공급과잉 현

표 5. 한국의 LDPE 생산능력 및 수요추이

(단위 : 1,000Ton)

	생산능력	생 산	수 입	수 출	내 수
'89	416	284	89	13	360
'90	503	370	78	15	433
'91	695	469	48	71	446
'92	752	—	—	—	—

(자료) 석유화학 '92, 10월호

상은 계속될 것으로 보인다. 한편 '95년도 세계 LDPE 수요는 2,286만톤으로 예상되어져 현재의 생산능력이 증가하지 않더라도 공급과잉 현상은 '95년까지 계속될 전망이다.

표 5에서 보듯이 국내 LDPE 생산능력은 석유화학업계의 투자 자율화이후 '89년 416천톤에서 '91년 695천톤으로 불과 2년 사이에 67%라는 외형성장을 기록한 반면 내수는 24% 증가하여 심각한 공급과잉을 초래하였다. 이러한 공급과잉으로 인해 국내 생산업체들은 시장점유율 확보와 생산라인의 적정 가동을 유지를 위해 지속적인 품질개선 및 가공업체에 대한 기술력 제공에 주의를 기울이는 한편 동남아시아를 중심으로 수출에 적극적인 자세를 취함으로써 활로 모색을 하고 있다.

'93년도 LDPE 국내 수요량이 '92년 생산능력 752천톤에 훨씬 못미치는 50여만톤으로 예상될 뿐만 아니라 대립의 LDPE 신규 참여로 '93년 생산능력이 872천톤에 이르러 공급과잉은 더욱 악화될 것으로 전망된다.

'93년부터는 세계경제의 완만한 회복이 전망되며 특히 아시아 경제가 6% 선의 경제성장을 이루어 LDPE의 수요신장이 기대되나 동아시아 석유화학공업협회의 '95년도 국내 LDPE 수요량이 60여만톤에 이를 것이라는 예측으로 미루어 보아 현재의 LDPE 공급과잉 현상이 '95년까지 계속될 것으로 전망된다.

5. 기술개발 동향

현재 LDPE 수지의 기술개발은 크게 다음의 세가지 측면에서 진행되고 있으며 이러한 경향은 더욱 가속화되어 상당기간동안 지속될 것으로 예상된다.

첫째 점점 심각해지고 있는 환경오염 및 폐기물 문제와 관련 폐기물 처리에 관한 범규제 강화나 플라스틱 사용규제 관련법의 제정 등의 움직임이 활발해짐에 따라 이에 대처할 수 있는 방법의 모색이 활발해질 것이며, 둘째 시장수요가 고도화·다양화됨에 따라 이러한 요구에 적극적으로 대응할 수 있도록 기존의 제품을 고기능/고성능화하는 방향으로의 기술개발이 예상되며, 셋째 세계시장이 불려경제화하는 경향이고 향후 공급과잉 추세가 예상됨에 따라 가격경

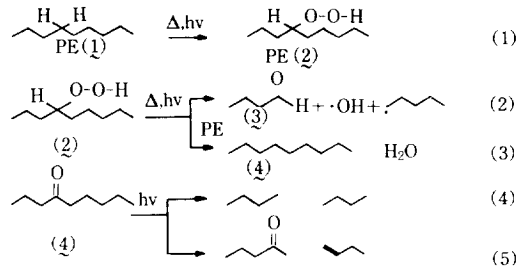


그림 3. PE의 광산화 mechanism.

쟁력이 우수한 제조공정 개발이 활성화될 것으로 예상된다.

5.1 환경문제 관련 기술개발

이 부분의 기술개발 방향은 각국의 사정에 따라 차이는 있긴 하지만 크게 분해성 플라스틱의 개발과 폐플라스틱의 회수 및 재생 기술개발로 나뉘어지는데 LDPE의 경우 필름으로서의 사용량이 가장 클 뿐만 아니라 회수가 어렵기 때문에 주로 미국이나 유럽처럼 고형 폐기물이 매립에 의해 처리되는 나라를 중심으로 분해성 플라스틱의 개발이 활발하게 이루어질 것으로 기대된다.

현재 개발 중심이 되고 있는 분해성 플라스틱은 광분해성과 생분해성의 두 종류로 대별되나 이들을 조합하는 형식을 취하기도 한다. 그중에서도 광분해성은 재료개발 및 응용개발과 함께 생분해성보다도 선행되고 있다.

PE의 열화는 주로 산화에 의한 분자의 주쇄절단반응과 밀접한 관계를 가지고 있으며 이때 자외선은 산화를 가속화시키는 역할을 하는데 그림 3에 그 mechanism을 나타내었다.^{5,6}

PE를 광분해성수지로 만들기 위해서는 (1)식 혹은 (4), (5)식을 이용하는 것이 좋으며 (2), (3)식은 중간체인 (2)가 실온에서도 불안정하기 때문에 사용하지 않는다. 현재 실용화되고 있는 광분해 부유기술에는 두가지 형태가 있는데 한가지는 그림 3의 (4) 형태를 이용하는 것으로서 고분자중합시에 주쇄에 광증감기로서 카르보닐기 등을 도입하여 빛에 의해 분해되기 쉬운 구조로 바꾸는 것으로 에틸렌과 일산화탄소 혹은 비닐케톤과의 공중합체가 이에 해당된다. 에틸렌과 일산화탄소의 공중합체는 1941년도 서독 Bayer사에 의해 최초로 합성된 후 Du Pont사가 기술을 완성시켜 1950년에 미국특허를 얻은 바 있으며 최근에는 미국 UCC사에 의해 「낙플P」라는 상품명으로 판매되어 소비자 포장주머니나 비료의 캡슐용으로 응용되고 있다.⁷ 에틸렌/일산화탄소 공중합체의 분해성은 일산화탄소의 공중합율에 의해 조절할 수 있으며 또한 LDPE에 블랜드하여 분해속도를 조절하기도 한다.

광분해성을 만드는 또하나의 기술은 전이금속염처럼 광증감 작용이 있는 첨가제를 가해서 고분자 주쇄에 광분해성을 부여하는 것으로 이때 광증감제는 그림 3의 (1)식을

촉진시키는 역할을 한다. LDPE에 사용되는 대표적인 첨가형 광분해성 제품으로는 POLYGRADE(Ampacet사)가 있으며 필름용으로 주로 쓰이고 있다.

광분해성과는 달리 미생물에 의해 분해되는 것이 생분해성으로 이의 제조방법으로는 미생물의 발효합성, 화학적 합성, 천연고분자 이용 등이 있으나 폴리에틸렌 분야에서 실용화되고 있는 것은 PE에 전분을 배합해서 생분해성(엄격히 말하면 생분괴성)을 갖도록 하는 것으로 다음의 두가지 방법이 있다. 하나는 전분의 수산기 일부를 실란처리에 의해 OSiR₃로 치환하여 소수성을 부여한 다음 PE와 배합하는 것이고 다른 하나는 PE, 에틸렌-아크릴산 공중합체에 겔상태의 전분을 배합한 후 물을 제거하는 방식이다. 전자에서는 전분이 15% 정도 후자에서는 60%까지 배합이 가능하나 전분을 PE에 첨가할 경우 필름의 물성이 크게 저하하는 결점이 수반되기 때문에 전분 첨가량은 물성과 생분해성을 관련지어 결정할 필요가 있다. 또한 전분이외에도 불포화지방산과 같은 자동산화제를 첨가하여 산화열화반응을 촉진시켜 PE 분자 주쇄의 절단을 일으키는 기술개발도 소개되고 있지만 그 효율에 대해서는 연구과제로 남아 있다.

현재 PE 분야에서 상품화되고 있는 생분해성 플라스틱으로는 POLYCLEAN(ADM사), POLYGRADE II, III(Ampacet사) 등이 있으며 주로 필름분야에 응용되고 있다.

5.2 고기능/고성능화 기술개발

최근 시장수요가 다양화·고도화됨에 따라 소비자 요구에 부응하는 고기능/고성능을 갖춘 제품의 개발이 활발히 진행되고 있으며 이러한 기술개발 동향은 시장규모의 잠재성보다는 고부가가치에 의해 가속화되고 있다.

LDPE 수지의 경우 수지개질, 타수지와와의 블랜드/알로이화, 첨가제 배합 및 다중복합화 등에 의해 고기능/고성능을 부여하는 기술개발이 주목을 받고 있다.

• 수지개질

LDPE가 갖는 장점을 살리면서 단점을 개량 혹은 신기능을 부여하는 기술의 하나는 LDPE에 극성기를 도입하여 접착성, 도장성, 염색성, 충전제와 친화성, 타수지와와의 상용성, 가교성 등을 부여하는 것으로 대표적인 방법으로는 극성 공단량체와 공중합 또는 그라프트공중합이 있다.

대부분 고압라디칼 중합법에 의해 제조되는 LDPE의 경우는 비교적 용이하게 극성 공단량체를 도입할 수 있다. 에틸렌과 극성 공단량체와의 고압라디칼 공중합은 일반적으로 700~2000기압, 150~250℃의 온도에서 자유라디칼 개시제를 이용하여 행하여지며, 극성 공단량체로서는 비닐에스테르, (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 부수말레인산, 비닐실란 등 다양하며 여러 공중합체가 공업화되어 있다.⁸

표 6. PE 관련 상용화제

구 분	수지 A	수지 B	상 용 화 제
비반응형	PS	PE	PS-PE블록/그라프트 공중합체, 염소화 PE
	PVC	PE	염소화 PE
	PP	PE	에틸렌-프로필렌 고무
반응형	PA	PE	COOH화 PE, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, Ionomer
	PET	PE	COOH화 PE

*PA : Polyamide, PET : Polyethyleneterephthalate

그라프트중합법은 고분자 주쇄의 골격은 거의 변화시키지 않기 때문에 LDPE의 우수한 특징을 잘 보존하지만, 반면에 그라프트 양에 제한이 있기 때문에 극성 공단량체를 다량으로 도입할 수 없을 뿐만 아니라 단일중합체가 부생하는 결점이 있다. 그라프트 방법으로는 압출기와 혼련기를 이용한 용융혼련법이 간단하면서도 경제적이기 때문에 공업적으로 사용되고 있다. 그라프트 공단량체로서는 부수말레인산, (메타)아크릴산, 비닐알콕시실란 등의 비닐계가 주로 사용된다.

극성기가 도입된 기능성 LDPE는 복합화제품(다층필름, 폴리머 알로이) 혹은 특수 기능을 가진 제품개발의 핵심으로서 최근 주목을 받고 있으며 특히 폴리머 알로이의 상용화제로 주목을 받고 있다. 폴리머 알로이에 있어서 상용화제는 이중 폴리머를 완전 상용시키는 것이 아니라 분리된 두상의 계면장력을 적절히 감소시켜 Morphology를 제어하는 역할을 하며 크게 반응형과 비반응형으로 나누어지는데 표 6에 PE 관련 상용화제의 예를 나타내었다.^{9~11} 특히 日本油脂(일본)에서 제품화하고 있는 Modifier A 시리즈는 폴리올레핀에 비닐폴리머를 그라프트한 공중합체로 LDPE 관련 상용화제의 대표적인 예이다.^{12,13}

• 블랜드/폴리머 알로이

LDPE 물성을 변화시키기 위한 가장 용이하고 경제적인 방법은 LDPE와 상용성이 있는 타수지를 단순 블랜드하는 방법일 것이며 그중에서도 LDPE/LLDPE 블랜드가 가장 큰 비중을 차지한다.

LDPE에 LLDPE를 블랜드했을 때 얻을 수 있는 최대의 장점은 물성의 향상이나 그에 못지 않게 압출량의 저하, 가공상의 난점, 광학적 특성이 저하하는 등 역효과가 수반되기 때문에 블랜드로 만들어진 최종제품의 요구물성에 따라 적절한 조합이 요구되며 최적 블랜드 쌍을 얻는 방법으로 Desirability Analysis가 이용될 수 있다.^{14,15} 현재 블랜드에 사용되는 LLDPE는 사용되는 α -올레핀의 종류에 따라 여러 종류가 소개되고 있으나 블랜드시 공단량체 종류가 유동특성, 기계적 물성에 미치는 영향은 그리 크지 않으며 오히려 분자량에 가장 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

¹⁶ 일반적으로 업계에서는 LDPE에 비해 용융지수가 큰 LLDPE를 30~50% 블렌드해서 주로 필름용으로 사용하고 있다.

하지만 블렌드에 의해서 향상된 물성을 얻기 위해서는 블렌드에 사용한 수지가 LDPE/LLDPE처럼 상용성이 있어야 한다. LDPE는 분자구조상 극성이 없기 때문에 타수지와와의 상용성이 나빠 타수지에 비해 블렌드 측면에서는 다양한 발전을 해오지 못했으며 최근에는 올레핀계 상용화제의 상품화와 함께 고차원적인 구조를 제어할 수 있는 압출공기기술의 발달로 특정 기능성을 가진 폴리머 알로이의 개발이 주목을 받기 시작했다. 폴리머 알로이는 두 종류 이상의 수지를 용융·혼합, 혹은 일부 반응을 수반시켜 개질효과를 얻는 방법으로 고성능화, 기능성 부여, 성형가공성 개선 및 경제성 개선효과를 기대할 수 있다.

현재 올레핀계 폴리머 알로이의 개발은 PP와 HDPE를 중심으로 내탄화수소투과성이 향상된 SELAR RB(DuPont사), 산소투과성 소프트백용도의 대플라MK-레진(大日本플라스틱사) 등이 일부 상품화되고 있으나,^{17~19} LDPE 수지의 경우는 LDPE/PS계,¹² LDPE/PP계 알로이²⁰에 대한 연구결과 보고 등이 있을 뿐 상품화된 것이 거의 없으나 폴리머 알로이가 갖는 상품가치로 인해 향후 연구제전성, Gas Barrier성, 접착성, 생체적합성 효과를 부여한 포장용도로서의 기술개발이 기대되어 진다.

• 첨가제 배합

LDPE에 사용되는 첨가제는 앞서 언급했듯이 필름용도에 제한적으로 쓰이고 있으며 종류도 타수지에 비해 상대적으로 적은 편이어서 이 분야의 기술개발은 상대적으로 서서히 진행되고 있다.

현재 LDPE에 사용되는 첨가제 개발중 가장 주목을 받고 있는 것은 농업용 필름(멀칭·온상용)에 사용되는 광선택성 첨가제 분야이다.²¹ 기존의 흑·백색의 농업용 필름은 태양의 배양력을 충분히 살리지 못하는 단점을 가진 반면 광선택성 첨가제가 배합된 필름은 기존의 기능을 그대로 발휘하면서 태양광을 선택적으로 투과시키므로써 보온성이 크게 개선되어 작물의 성장을 촉진시키는 기능을 갖게 된다.

또한 온상용 필름의 내후성 향상을 목적으로 한 첨가제 개발과 포장용도로 무독성, 유해가스흡착성, 항균성, 가스 제어성 등을 갖추어 선도보존특성을 향상시키는 첨가제 개발이 계속 진행될 것으로 기대된다.

• 다층복합화

상품포장용 필름 분야를 중심으로 가장 활발한 기술개발의 하나는 LDPE필름의 복합화 즉 다층필름 성형화 기술의 전개이다. 소비자의 포장내용물에 대한 신선도 요구 등 진품선호 경향이 뚜렷해짐에 따라 기존의 LDPE 단층구조만으로는 얻을 수 없던 특성을 다층 필름의 형식으로 해결

하려는 다층복합화는 공압출기술, 상용화제 제조기술 및 표면개질에 의한 접착성 향상 기술의^{22~25} 발달에 힘입어 한층 가속화되고 있으며 폴리머 알로이 분야에서 전개되고 있는 층상분산제이기술과 경합을 벌일 것으로 기대되어 진다.

5.3 제조공정 기술개발

LLDPE나 HDPE는 처음 소개된 이후로 Ziegler계, Kaminsky계 등 촉매의 개발과 함께 제조공정상의 많은 기술개발이 이루어져 가격경쟁력이 우수한 공정들이 공업화된 반면, LDPE는 1933년 ICI사에 의해 고압중합법이 개발된 이래로 오토클레이브와 튜블라식 제조공정의 출현 이외에는 이렇다 할 제조공정상의 뚜렷한 발달이 거의 없이 주로 분자량, 분자량분포, 장쇄 및 단쇄분자 등 분자의 구조를 제어함으로써 원하는 물성을 얻기 위한 공정조건과 중합반응속도의 상관관계를 밝히는 연구,^{26~29} 유기과산화물을 중심으로 한 개시제에 대한 연구가 주류를 이루어 왔으며 경제적 측면에서 어느 정도 기여를 하였다.

하지만 LDPE의 공급과잉과 더불어 LLDPE가 갖는 가격과 물성의 장점으로 인해 LLDPE의 시장침투가 확산됨에 따라 고압중합법이 가지는 단점들 예를 들어 투자비·유지비용의 과다 등을 해결하려는 LDPE 제조공정상의 기술개발이 이루어지지 않고서는 세계시장에서 가격경쟁력을 상실할 우려가 있다. 이러한 시점에서 최근 Exxon과 Mitsui에서 공동개발한 "Single Site" 촉매계를 이용한 신기상중합법은 향후 LDPE 제조공정 기술개발의 방향을 제시하는 것으로 주목을 받고 있다.^{30,31}

기존의 고압법에 의한 LDPE가 개시제로 산소나 유기과산화물을 사용한 반면 신기상중합법은 Zirconium Metallocene계 촉매를 이용 동일공정에서 LDPE뿐만 아니라 LLDPE, HDPE도 생산가능하기 때문에 물질 뿐만 아니라 가격경쟁력도 갖추게 될 것으로 기대된다.

현재 국내에서는 공업적 가치가 있는 촉매기술과 공정개발 연구가 상당히 미흡한 상태이기 때문에 향후 세계시장에서 우위를 확보하기 위해서는 분자구조 제어기술, 촉매기술 및 제조공정 기술개발이 활발히 이루어져야 할 것으로 본다.

한편 위에서 언급한 세가지 영역 이외에도 연질 PVC 등 할로겐화물이 갖는 환경적·인체적 유해성을 해결하기 위한 LDPE계 대체제품의 개발, 금속과의 복합화, 압출연신 기술 등 신가공기술의 개발, 의료용품으로의 용도개발^{32~34} 등 수요창출을 위해 LDPE 응용영역을 넓혀 나가는 기술개발이 전개될 것으로 기대되어 진다.

참 고 문 헌

1. A. Ghijsels et al., *Intern. Polym. Proc.*, **5**(4), 284 (1990).

2. E. B. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1126 (1960).
3. S. Haghighat and A. W. Birley, *Plas. Rubb. Proc. Appl.*, **13**(3), 197 (1990).
4. R. A. Mendelson et al., *J. Polym. Sci. A-2*, **8**, 127 (1970).
5. M. E. S. Carvalho and J. J. C. Curz-pinto, *Poly. Eng. Sci.*, **32**(8), 567 (1992).
6. 角岡正弘, 合成樹脂, **38**(2), 4 (1992).
7. Plastic Science, 12월호, 84 (1991).
8. P. Ehrlich and G. A. Mortimer, *Adv. Poly. Sci.*, **7**, 432 (1970).
9. W. J. Macknight and R. W. Lenz, *Poly. Eng. Sci.*, **25**(18), 1124 (1985).
10. P. M. Subranmanian and V. Mehra, *Poly. Eng. Sci.*, **27**(9), 663 (1987).
11. G. Fairley, *Poly. Eng. Sci.*, **27**(20), 1495 (1987).
12. 山本 隆 等, 工業材料, **38**, 7월호, 17 (1990).
13. 山本 隆 等, 高分子論文集, **47**(1), 63 (1990).
14. F. J. Velisek, ANTEC '91, 211 (1991).
15. Coaker et al., S. P. E. ANTEC, Vol IX, 1 (1963).
16. F. P. LA Mantia et al., *Eur. Poly. J.*, **22**(8), 647 (1986).
17. *Plastics Age*, 37(11), 187 (1991).
18. Isao Hata, 高分子, **40**, 4월호, 244 (1991).
19. P. M. Subramanian, *Poly. Eng. Sci.*, **25**, 482 (1985).
20. D. W. Yu, M. Xanthos, and C. G. Gogos, ANTEC '91, 643 (1991).
21. Modern Plastics Int., 6월호, 52 (1991).
22. 坂本義章, 工業材料, **39**, 9월호, 215 (1991).
23. W. Möhl, *Kunststoffe*, **81**(7), 7 (1991).
24. L. Dorn and W. Wahono, *Kunststoffe*, **81**(9), 12 (1991).
25. Koji Mori et al., 高分子論文集, **48**(1), 1 (1991).
26. J. Villermaux and L. Blavier, *Chem. Eng. Sci.*, **39**(1), 87 (1984).
27. P. Feucht et al., *Chem. Eng. Sci.*, **40**(10), 1935 (1985).
28. P. P. Shirodkar and G. O. Tsien, *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 1031 (1986).
29. A. Brandolin et al., *Poly. Eng. Sci.*, **31**(5), 381 (1991).
30. Modern Plastics Int., 7월호, 10 (1991).
31. 藤材 弘, 化學經濟, 8월호, 44 (1992).
32. 日特公 90-147066.
33. 日特公 90-191459.
34. 日特公 90-208038.