

최근 Polyolefin계 수지의 개발동향

명 희 수 · 김 척 기

1. 서 론

국내 석유화학 공업은 '90년부터 석유화학 분야 투자 자율화 정책으로 '88년 ethylene 생산 50만톤에서 '92년말 기준으로 최소 325만톤으로 세계에 유래없는 생산능력 확장을 보이고 있으며 5대 범용수지의 생산능력은 모두 수요를 크게 초과하였으며, 특히 PP, HDPE, LDPE 등의 polyolefin의 생산능력은 수요의 1.5배를 넘고 있다. (표 1, 그림 1)

이러한 사상 유래없는 신증설로 인한 공급과잉으로 석유화학제품의 가격이 폭락하여 국내 석유화학 산업은 위기국면을 맞고 있다. (그림 2)

이런 위기국면 타개를 위해 국내 polyolefin 업계는 수출선 다변화, 신수요처 개발 등의 외부적 환경 개선에 주력하는 한편 원가절감, 제품차별화 등의 응용개발에 주력할 것으로 보인다.

Polyolefin 업계의 개발동향을 살펴보면 주로 저cost화, 고기능화, 고성능화의 세가지로 크게 나눌 수 있으며, 세부적으로는

1. 촉매개발에 의한 energy 절감형 공정개발 및 고품질화
2. 중합법에 의한 polyolefin의 기능화
3. 개질제에 사용한 polyolefin의 고성능화 혹은 고기능화

로 나눌 수 있다.

중합 촉매 개발에 초점을 둔 저cost화는 고활성, 고입체 규칙성 촉매의 개발로 완성 단계에 다달았으나, '80년대에 들어와서 Kaminsky 촉매의 발견으로 새로운 연구의 장을 열었다고 할 수 있다.

한편 중합에 의한 기능화는 polyolefin의 장점을 유지하면서 단점을 개량 혹은 신기능을 부여하는 것으로서 polyolefin에 극성기를 도입하여 접착성, 도장성, 염색성, 다른

polymer와의 상용성, filler와의 친화성 등을 부여하는 연구이며 polyolefin에 극성기를 도입하는 대표적인 방법으로서는 극성 monomer의 공중합과 graft 중합이 있다.

개질제를 사용한 polyolefin의 고성능화 혹은 고기능화에 대한 전반적인 경향으로서 무기 filler와의 복합화에서는 고 aspect비의 미립자나 장식염을 사용하고 있으며, elastomer와의 alloy화에 있어서는 domain의 형상제어에 의해 고성능화가 진행되고 있다.

한편 앞의 원료면에서의 개발 이외에도 고강도고탄성을 섬유, HDPE 이축연신 film, gasoline tank의 HDPE화 등 가공기술 개발로 인한 품질의 극대화, 신용도 창출도 이루어지고 있다.



명희수

1985 한양대 섬유공학과(공학사)
1987 한양대 섬유공학과(공학석사)
1987~ 호남석유화학(주) 대덕연구소
현재 책임연구원



김척기

1963 한양대 화공과(공학사)
1988 한양대 화공과(공학박사)
1963~ 충주비료(현 한국종합화학)
1973
1976~ 호남석유화학(주) 공장장
1992
1992~ 대덕연구소 연구상조
현재

Recent Development Trend of Polyolefin Polymer

호남석유화학(주) 대덕연구소 (Chuck Ki Kim, Hee Soo Myung, Daeduk Research Inst., Honam Petrochemical Corp., 127 Jang Dong, Yooseong, Daejeon 305-343 Korea)

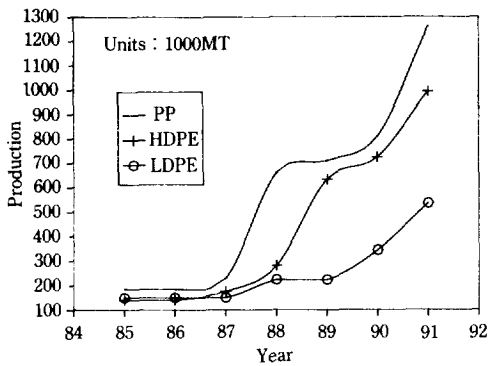


그림 1. 최근 국내 polyolefin계 수지의 시설 증가 추이

표 1. 국내 Polyolefin계 수지의 수급동향 (단위 : 1,000MT, %)

제 품	1991년			1992년		
	수	요	가	수	요	가
LDPE	460	595	77	496	692	72
HDPE	550	830	66	594	1,080	56
PP	690	1,060	65	745	1,230	61
합 계	1,700	2,485	69	1,835	3,002	63

(주) 수요 = 내수 + 수출
가동률은 수요/생산능력으로 추정하였음

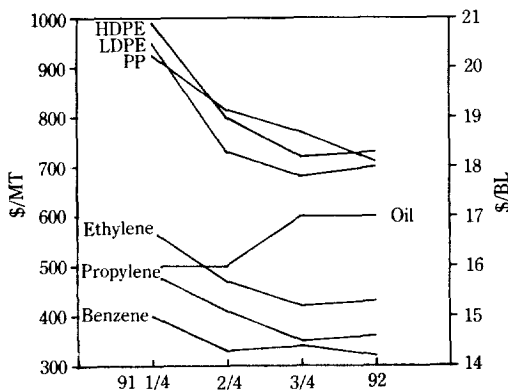


그림 2. 최근 oil 및 polyolefin 가격 추이

2. 촉매 개발에 의한 Energy절감형 공정개발 및 고품질화

2.1 고효율성 촉매의 개발

Zeigler-natta 촉매를 이용하여 제조되는 polyolefin이 불과 35년만에 5대 범용수지의 중핵으로까지 성장을 한 기술적인 요인으로서 zeigler-natta 이래의 $TiCl_3$ 촉매로부터 고효율성인 $MgCl_2$ 담지형 Ti촉매로의 촉매 고성능화를 들 수 있다.

Heochst사(1955)와 Montedison사(1957)는 HDPE와 PP를 각각 처음으로 기업화하였으나 모두 zeigler-natta 촉매를 사용하는 slurry process였다. 당시의 촉매는 활성 및 선택성(입체규칙성)이 모두 낮아서 제조 공정도 극히 복잡하였다. 그러한 문제점을 해결하기 위해 촉매 개량 연구가 활발히 진행되어 PE는 담지형 촉매의 개발에, 입체규칙성의 향상을 필요로 하는 PP는 적당한 전자공여 화합물 탐색에 주력한 결과 PE 촉매는 비교적 빨리 공업화 촉매로서 완성되어 최근 Kaminsky 촉매가 탄생하기까지 큰 발전이 없었다. 한편 PP 촉매는 $TiCl_3$ 를 기본으로 하는 Solvay형과 $MgCl_2$ 담지 촉매를 중심으로 계속적으로 연구가 진행되고 있다.

촉매성능의 비약적 향상에 의해 polyolefin process는 대폭적으로 간략화되어 소비 energy의 절감, 부반응 제어에 의한 공정촉소등 획기적인 cost down이 가능하게 되었다. 현재 신설되고 있는 polyolefin제조 plant는 거의가 $MgCl_2$ 담지형 Ti 촉매를 사용하는 간소화된 process이다.

표 2, 표 3 및 그림 3에 중합 촉매의 성능, PP process에 따른 energy원단위, PP process의 block diagram을 각각 나타내었다.

2.2 고입체규칙성 촉매의 개발

PP가 세상에 나온지 35년 동안 촉매성능의 고도화(고활성화, 입체규칙성 향상, 부산 atactic PP의 억제)에 의해 생산성을 향상시키는 연구가 끊임없이 행하여져 왔는데, 최근 촉매 연구의 초점은 PP 재료성능의 극대화로 진행되고 있다.

보통 PP라고 하면 isotactic PP를 말하지만 입체규칙성도가 100%인 PP는 아직 없다. 몇년전까지만 해도 PP의 입체규칙성은 C^{13} NMR로 정량하는 isotactic pentad 비율로 95%를 넘지 못하였지만 일본 Chisso(주)가 이 level을 넘는 PP를 개발하여 HCPP(high crystallinity PP)라 하여 상업화 하였으며, 실험적으로는 isotactic pentad비율이 98.7%에³ 달하는 초고결정성 PP도 제조 가능하게 되었다.

표 2. Propylene 중합촉매의 성능¹

촉매系	活 性 (g-PP/mmol-Ti Hr atm)	I. I. (%)
$TiCl_3-AlEt_2Cl$	ca 4	90
Solvay type $TiCl_3$	ca 30	95
$MgCl_2/TiCl_4/PhCO_2Et/AlEt_3$	ca 1,000	92~94
New Catalyst	1,000~3,000	≥98

표 3. Monomer-소비 Energy 원단위

PP Process區分	第1世代	第2世代	第3世代
Monomer(Ton)	1.050~1.150	1.015	1.010
Energy(kcal)	$2.5 \sim 4.5 \times 10^6$	1.6×10^6	1.3×10^6

注) Polypropylene 1 Ton 당

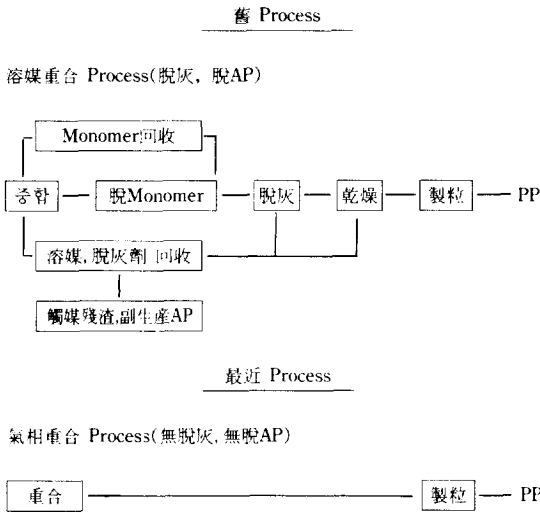


그림 3. Polypropylene process의 block-diagram.

그림 4에 PP block copolymer 및 HCPP의 강성 및 충격강도를 나타내었는데 filler를 첨가하면 ABS, PC 등의 범용 엔프라 대체로서 새로운 용도전개를 꾀할 수 있다.⁴ 일반적으로 조해제를 첨가하면 결정화도가 향상되지만 HCPP는 polymer 자체가 고밀도이기 때문에 더욱 결정성이 증가하여 강성, 내열변형성, 인장강도, 경도 등이 크게 증가한다.

고입체규칙성화로 인한 고결정화는 PP의 강성, 내열성, 내수하성, 내약품성 등이 물성을 극대화하여 자동차, 가전 부품 등 강성 및 내열성을 요구하는 분야에 영역을 넓힐 수 있을 것으로 전망된다.

2.3 장래 전망

polyolefin 중합 촉매의 장래 전망을 살펴보면 앞에서 설명한 Ti계 촉매에는 없는 특이한 성능을 나타내는 metallocene과 aluminosilan으로 된 새로운 형태의 촉매, 소위 Kaminsky 촉매에 대한 연구를 들 수 있다.

Kaminsky 촉매의 큰 특징은 Ti계 촉매에서는 얻어지지 않는 극히 좁은 분자량 분포의 중합체를 고활성하에서 합성할 수 있다는 것이다.^{5,6} (그림 5) 또한 MAO를 조촉매로 이용한 가용성의 Kaminsky 촉매는 단순히 olefin 중합에 우수한 활성을 나타낼 뿐 아니라 균일계 촉매임에도 불구하고 isotactic PP를 제조할 수 있으며 comonomer의 활성이 우수하고, 환상 polyolefin에도 우수한 선택성을 발휘하는 것이 특징이다.⁷ 때문에 ethylene계 중합에서는 HDPE, LLDPE, EPR 등의 제조에 kaminsky 촉매가 이용될 가능성이 있다. 그러나 고가인 MAO를 다량 필요로 하는 것이 문제점으로 남아 있어 이러한 관점에서의 촉매 modification에 대한 연구가 활발히 진행될 것으로 전망된다.^{8,9,10}

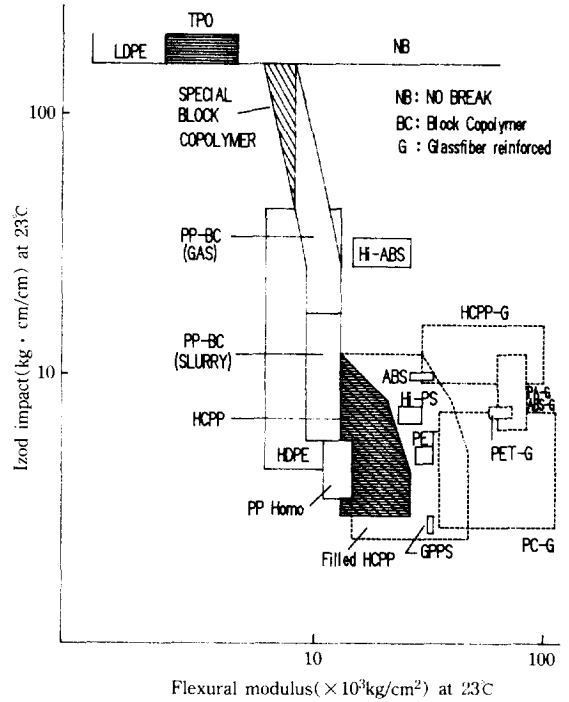


그림 4. PP block copolymer 및 HCPP의 물성 balance⁴

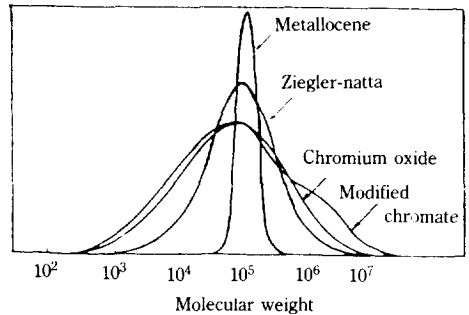


그림 5. 여러가지 polyolefin 제조촉매의 전형적인 분자량 분포

한편 PE의 경우 三井석유화학과 미국 Exxon Chemical사가 1991년 양산설비에 적용하였으며 PP의 경우 三井東壓화학이 pilot plant를 건설하여 syndiotatic PP 생산에 성공하였다.⁴⁹

3. 중합방법에 의한 Polyolefin의 기능화

polyolefin 중합 연구의 흐름은 크게 두가지로 나눌 수 있는데 하나는 고품질화 저cost화 이며 다른 하나는 기능화이다.

중합촉매에 초점을 둔 고품질화, 저cost화는 고효성, 고

입체규칙성 촉매의 개발로 어느정도 완성 단계에 왔으나¹¹,
¹² 1980년대에 들어 Kaminsky 촉매의 발견으로 새로운 연구의 장을 열었다고 할 수 있다.

기능화는 polyolefin의 장점을 유지하면서 단점을 개량 혹은 신기능을 부가하는 방향이다. 즉 polyolefin에 극성기를 도입하여 접착성, 도장성, 염색성, 이중 polymer와의 상용성, filler와의 친화성, 가교성 등을 부여하는 연구이다.

polyolefin에 극성기를 도입하는 대표적 방법으로서 극성 monomer와의 공중합과 graft 중합이 있다.

3.1 공중합에 의한 Polyolefin의 기능화

LDPE의 경우 비교적 용이하게 극성 comonomer를 도입할 수 있다. ethylene과 극성 comonomer의 고압 radical 공중합은 일반적으로 700~2,000 기압의 압력하, 150~250℃의 온도에서 free radical 개시제를 이용하여 행한다. 극성 comonomer로서는 vinyl ester, (meta)acrylate, maleic anhydride, vinyl silane, carbon monoxide 등이 사용되어 여러가지 공중합체가 공업화되어 있다.¹³ (표 4)

고압 radical 중합은 대단히 큰 energy 설비가 필요하기 때문에 고분자 공업은 zeigler-natta 촉매와 같은 전이 금속 촉매를 이용한 저압법에 의해 단쇄분자로서 α-olefin을 공중합시킨 직쇄상저밀도 PE(LLDPE)로 전환되고 있다. 그러나 LLDPE 중합용의 종래 전이금속 촉매는 극성기가 촉매독으로 작용하여 활성이 죽기 때문에 comonomer의 중합은 매우 어려워 현재까지 여러가지 연구는 되어 있으나 만족할 만한 기술을 얻을 수 없었다.^{14, 15}

PP의 경우는 LLDPE보다 더욱 어려워 몇몇 연구가 있기는 하나 무정형 밖에 생산되지 않아서 PP 본래의 성질을 잃어버리는 등 만족할 만한 기술은 아직 없다.

표 4. 反應性 Ethylene 共重合體

Comonomer		商品名	Maker
VA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	EVAFLEX	三井 DuPont
EA	$\text{CH}_2-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	EVAFLEX EEA	三井 DuPont
DAM	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}$	SUMIEPOX	住友化學
MAH	$\text{CH}=\text{CH}$ $\text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O}$ $\quad \quad \quad \backslash \quad /$ $\quad \quad \quad \text{O}$	BONDYN	住友化學
AA	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$	UKARON	三菱油化

한편 三菱油化는 PP에 반응성을 부여하기 위해 propylene과 methyl-1, 4-hexadien과 같은 비공역디엔을 공중합하여 촉매에 불포화 이중결합을 도입한 co-polymer를 (ROP)(reactive olefin polymer)라고 하여 상품화하였다.¹⁶ 불포화이중결합에 여러가지 관능기를 도입하여 도장성, 접착성, 인쇄성, 가교성 등을 부여할 수 있다. 그림 6에 전자선에 의한 ROP의 가교특성을 나타내었다. 비교적 저선량으로도 gel분율(비등 xylene 불용분)이 90%에 달해 가교성이 극히 우수함을 알 수 있다.

3.2 Graft중합에 의한 Polyolefin의 기능화

graft중합은 base polyolefin 주쇄의 골격을 거의 변화시키지 않기 때문에 polyolefin의 우수한 특징을 잘 보존하지만, graft량에 제한이 있어서 극성 co-monomer를 다량 도입할 수 없다는 점 homopolymer가 부산물로 생산된다는 단점이 있다.

graft방법으로서 reactor내에서 graft중합하는 방법과 압출기를 이용한 응용혼련법이 있는데, 후자의 경우 간편하고 경제적이어서 공업적으로 널리 이용되고 있다. graft comonomer로서 maleic anhydride, (meta)acrylic acid, vinyl alkoxy silane 및 styrene 등의 vinyl monomer가 많이 이용된다. 호남석유화학(주)은 maleic anhydride를 graft한 PP를 (ADPOLY)로서 상업화하였다.

3.3 기능성 Polyolefin의 응용

극성기를 도입한 polyolefin은 특수기능 상품개발에 많이 이용되고 있는데 MAH-g-polyolefin은 식품포장, 공업부품 용도에 널리 사용되고 있다. 식품용기의 경우에는 내용물의 장기보존기능이 요구되어 산소차단성수지(EVOH, nylon)와 다층화 하는 것에 의해 우수한 식품포장재가 개발되어 있다.¹⁷(그림 7)

그외에 기능성 polyolefin은 polymer alloy의 사용화제로서 다방면에 이용되고 있다. 예를들면 E-GMA 공중합체와 MAH-g-PP를 병행 사용하는 것에 의해 물성, cost의 balance, 외관 등이 우수한 PP/EPS alloy,¹⁸ PP/nylon alloy가¹⁹ 개발되어 있다. 그 외에 기능성 polyolefin은 복합

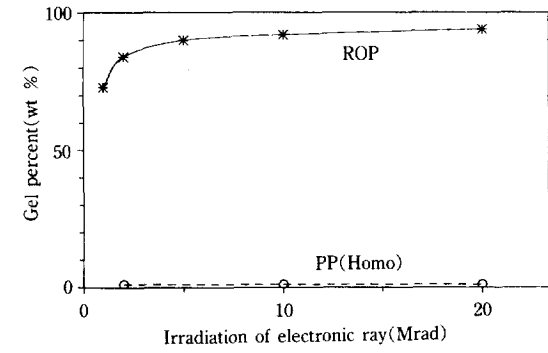


그림 6. 전자선 조사에 의한 가교특성¹⁶

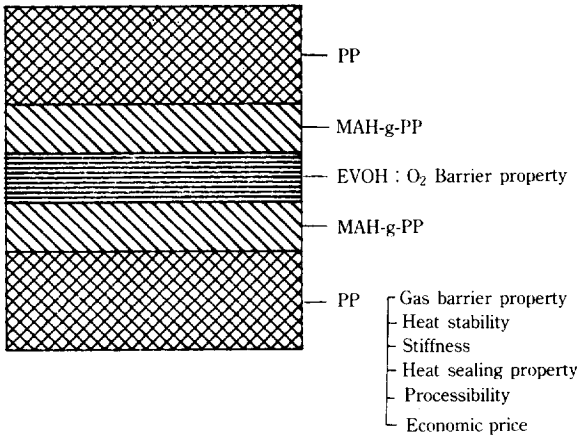


그림 7. 식품포장용 다층 필름의 예

화에서도 널리 이용되고 있는데 압출기를 이용하여 graft 공중합 반응을 행하면서 glass fiber로 PP를 강화하는 process를 그림 8에 나타내었다.

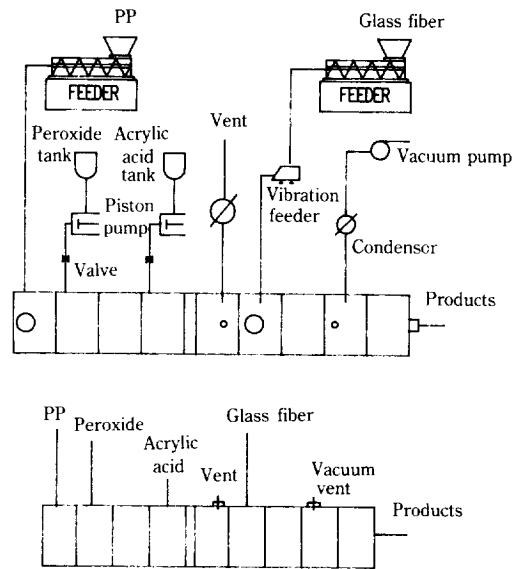


그림 8. GF 충전 polypropylene의 acrylic acid graft 공중합 process의 예⁴⁶

4. 개질재를 이용한 Polyolefin의 고성능화

개질재를 사용한 polyolefin의 고성능화에 대한 전반적인 경향으로서 무기 filler와의 복합화에서는 고aspect비의 미립자나 장섬유, elastomer와의 alloy에서는 domain의 형상제어에 의한 고성능화가 진행되고 있다.

4.1 무기 filler의 복합화

PP의 강성, 열변형온도, 치수안정성 등을 개량하기 위해 CaCO_3 , talc, glass fiber(GF) 등과 복합화하는 것은 예로부터 행하여져 왔다.(표 5) 통상 고탄성율, 고aspect비의 filler가 이러한 물성 개량 효과가 크다.²⁰

또 하나의 중요한 성질인 충격강도는 복합화에 의해 저하되는 것이 일반적이지만 미세한 입상 filler를 균일하게 분산시키면 PP homopolymer의 충격강도가 오히려 향상된다는 것이 밝혀져 강성 충격강도 두가지 성질을 모두 개선시키는 방법으로서 고aspect비의 미세 filler와 PP의 복합화가 검토되어 강성 인성의 balance가 우수한 복합재가 개발되고 있다.²¹ 그림 9에 filler의 형상과 복합체 물성과의 관계를 나타내었다. 미세, 고aspect비의 whisker나 미세 talc가 물성 balance향상에 효과적인 것을 알 수 있다.²²

4.2 polymer blend 혹은 alloy화

PP homopolymer는 범용수지 중에서는 165°C 전후의 비교적 높은 용점을 갖는 결정성 수지이며, 내약품성, 전기절연성 및 가공성이 우수한 반면 다음과 같은 단점이 있다.

- 충격강도가 약하다.
- 도장 등의 2차 가공이 어렵다.

표 5. 복합화에 의한 기능화의 예

기 능	특 성	첨 가 제
역학적 기능	인장특성	GF, CF
	압축특성	Mica, Glass Flake
	충격특성	GF, CF
	마모특성	CF, Graphite
전기적 특성	절연특성	Mica, Clay
	도전성	CF, CB, 금속분말 및 수용(Au, Ag, Ni, Cu, Al 등)
열적 특성	내열변형성	GF, CF, Talc, Mica
	난연성	수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 삼산화안티몬, 삼산화몰리브덴, 합수무기재료

c) 강성이 불충분하다.

d) 치수안정성이 나쁘다.

PP의 장점을 살리고 이러한 단점을 보완하기 위해 polymer alloy가 많이 이용되고 있으며 대표적인 polymer alloy에 대해 표 6에 나타내었다.

Alloy 방법은 다음의 세종류로 분류된다.

a) 준상용계 : 두성분 A, B가 어느정도 상용성이 있어 제3의 성분을 사용하지 않아도 alloy가 가능한 것

b) compatibilizer를 이용한 계 : 미리 중합에 의해 제조된 A-B block 또는 graft polymer를 상용화제로 이용하여 alloy화 하는 방법

c) reactive processing에 의한 계 : blend시에 반응성 상용화제를 제3성분으로 첨가하여 A, B 양성분을 용융혼련함과 동시에 A-B block 또는 graft polymer를 생성시키면서 alloy화 하는 방법

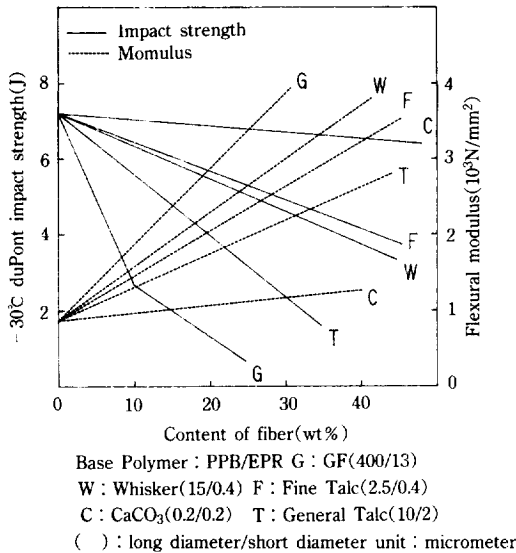


그림 9. Filler의 형상과 복합체의 물성

이중 c)의 reactive processing을 이용한 방법은 특히 주목되고 있으며 큰 진전이 기대된다.

a) 준상용계

PP는 저온충격강도가 불충분하기 때문에 ethylene과의 block 공중합체나 EPR과의 blend에 의해 개량된다. EPR과 PP의 blend는 EPR이 PP중에 1 μ m 이하의 크기로 분산된 준상용계이다.²³ 이 blend제에 대해서는 EPR 입자간의 거리, 입자 size와 충격 강도와와의 관계 등 충격과피 기구에 대한 연구가 행해지고 있는데 충격강도는 충격시에 주로 고무 domain에 의해 유발되는 craze 또는 항복부분의 총량에 지배되기 때문에 통상은 고무 함량의 증가, 입자의 미세화에 의해 향상된다.^{23,24}

blend하는 EPR의 양이 많은 영역은 TPO(thermoplastic olefin)로서 실용화되고 있는데 현재 시판되고 있는 TPO는 EPR부분의 가교상태에 따라 단순 blend, 부분가교 type, 완전가교 type의 세종류로 대별된다.²⁵ 단순 blend에 비해 가교 type은 보다 고무적인 성질을 나타낸다.

b) compatibilizer를 이용한 계

三養油化는 PP의 치수안정성, 진공성형성, 중공성형성 등을 개선하기 위해 PS와의 alloy를 (VMX)로서 상품화하였는데 PS-g-PP를 상용화제로 사용하고 있다.²⁶ PS와의 단순 blend제와의 상구조를 비교하면 분산상의 size가 0.1~2 μ m로 극히 미세하고 균일하게 분산되어 있다.

L. Del Giudice 등은²⁷ isotactic PS(iPS)와 isotactic PP(iPP)의 blend에 있어서 iPS와 iPP의 block copolymer(copIPSt-iPP)를 상용화제로 첨가하면 충격강도가 증가한다고 보고하였다.

표 6. PP계 Polymer-Alloy

Alloy화 수법	Alloy polymer	주목적	참고문헌
준상용	Block EP 공중합체	저온충격, 강성	13
	EPR	저온충격, 강성	25, 33
	반응성 ethylene 공중합체	도장성	34
Compatibilizer	PS	치수안정성	26, 27
	PPE	내열강성	35, 36
	PVDF	치수안정성	37
Reactive Processing	EPR	저온 내충격성	25, 33
	NBR	압축영구	
		내충격성	29
		내유성	
	Nylon	강성	38
	PBT 또는 PET	강성	39~41
	PC	내열강성	42
	PPE	치수안정성	
		내열강성	43, 44
		치수안정성	

표 7. PP/NBR Alloy화에 있어서 반응성상용화제와 A-B형 Graft Copolymer

No.	반응성상용화제	A-B Graft Copolymer
1	Dimethylol phenolic-modified PP	PP-CH ₂ -  -CH ₂ -NBR
2	Dimethylol phenolic-modified PP/Amine-terminated NBR	PP-CH ₂ -  -CH ₂ -NR-NBR
3	Maleic-modified PP/Amine-terminated NBR	PP-  -CH ₂ -CONR-NBR
4	Cl ₂ -modified PP	PP-NR ⁺ H-NBR Cl ⁻
5	Triethylenetetramine-modified, Maleic-modified PP/Carboxy-NBR	PP-  -N-CH ₂ -CH ₂ -NR-C(=O)-NBR

c) reactive processing에 의한 계

가교 type TPO는 PP와 EPR을 용융혼련시키면서 유기 과산화물로 가교하는 process에 의해 제조된다. EPR 분자간의 가교 이외에 PP/EPR의 graft 결합이 생성된다.²⁸ graft polymer의 생성량이 많아질 수록 domain의 평균입경이 미세하게 되고 PP/EPR의 계면이 두꺼워져 충격강도는 향상된다.

Monsanto사는 1986년 초내유성 TPO로서 PP/NBR계 alloy(GEOPLAST)를 상업화하여 주목을 받았다. 무극성 PP에 대해 고극성의 NBR은 비상용성 물질 조합의 전형적

인 예이다. A. Y. Coran²⁹ 등은 여러가지 반응성 상용화제를 이용하여 고분자 반응에 의해 A-B graft copolymer를 생성시키는 alloy화를 행하고 있다. (표 7)

PC와 PPE는 비결정성 엔프라이머 PP에서 보면 치수안정성과 내열강성을 부여하기에 적합하다. 역으로 PC와 PPE에서 보면 PP는 내유기용제성을 개선하는 효과가 있다.

5. 기 타

지금까지 설명한 것 이외에 최근 polyolefin계 수지의 개발 동향을 수지별로 살펴보면 다음과 같은 것들이 있다.

PP의 경우에는 block copolymer에 의한 강성과 내충격성 balance의 향상, low blush(難白化), 고광택화 및 기상법 process 기술이나 controlled rheology에 의한 high flow화가 최근의 동향이다. controlled rheology에 의한 high flow화를 이용한 대표적인 예로 부직포를 들 수 있는

데 최근 수요가 급격히 확대되고 있다.

한편 기상법 process와 촉매기술의 조합에 의해 종래에는 불가능하다고 여겨졌던 고고무함유초고내충격 block copolymer의 생산으로 bumper 등에 사용되는 blend type의 TPO 대체도 기대된다. Himont사의 <RA-061>, BASF사의 <NOVOLENE 2900 NCX>가 그 예이다.

PP계 재료의 alloy는 물성 balance의 개량에 의해 착실

표 8. 소형승용차에서의 Plastics의 구성비(일본) (단위: %)

	1983년	1986년	1989년
1 PP	1.2	2.0	2.4
2 PVC	1.7	1.7	1.6
3 Polyurethane	0.9	1.2	1.0
4 ABS	0.5	0.7	0.8
5 PE	0.4	0.5	0.4
6 Phenol	0.2	0.1	0.1
범용수지계	5.5	6.6	6.6
ENPLA	0.2	0.7	0.9
합성수지계	5.7	7.3	7.5

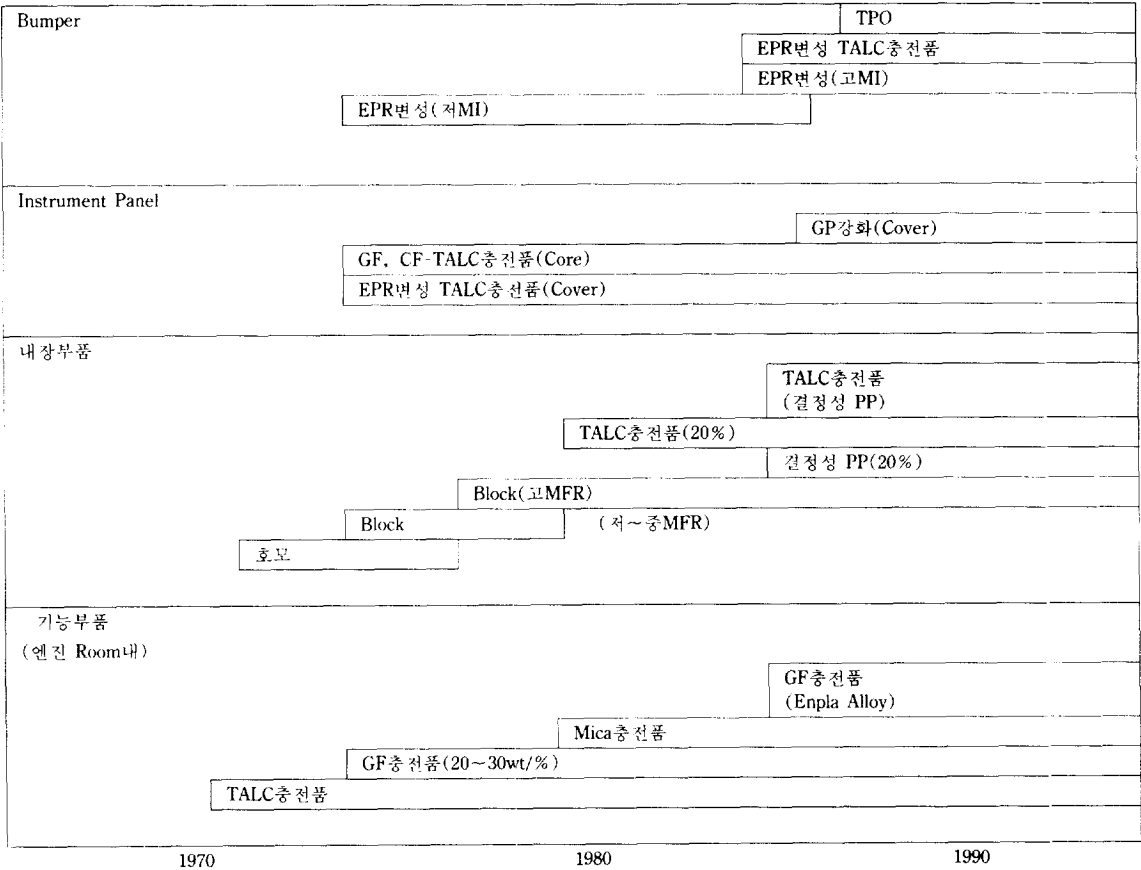


그림 10. 자동차 부품에 대한 PP계 재료의 적용⁴⁷

하게 적용범위를 확대해 나가고 있는데, 특히 자동차 부품에 있어서 확대가 현저하여 자동차에 이용되고 있는 plastics의 사용량을 보면 1986년 PVC를 따라잡아 현재 가장 많이 사용되고 있다. (표 8) 그림 10에 자동차 부품에 대한 PP계 재료의 적용 현황에 대해 나타내었다. instrument panel의 core를 형성하는 부분은 고온강성, 내열안정성, 내충격성이 주요 성능이기 때문에 GF 강화 PP가 이용되기 시작하였다. Engine room내의 기능부품으로서 air clea-

ner, resonator, timing belt cover, fan 등은 engine에서 발생하는 열에 대한 치수안정성, 내열성 등이 요구되기 때문에 충전재 강화 PP가 많이 사용된다.

HDPE의 경우 초고분자량 PE를 초연신하는 것에 의해 분자를 극한까지 배향시켜 이론탄성율에 근접시킨 고강도 고탄성을 섬유로서 三井石油化學의 <TECHMIRON>과³⁰ 東洋紡績의 <DYNIMA>가 있다. 용도개척은 스포츠 용품이나 rope 등을 중심으로 전개하고 있다. 그림 11 및 표

표 9. 各種 高強度・高彈性率 纖維의 物性比較

素 材 分 類	商 品 名	會 社 名	比 重	強 度 (g/d)	伸 率 (%)	彈 性 率 (g/d)	融 點 (℃)	그밖의 特性	向後 課題
Para系 Aramid	Kevlar-29	Du Pont	1.44	22	4.0	480	(分解 開始)		
	Kevlar-40		1.45	22	2.4	1,000			
	Towaron	Enka	1.44	22	3.3	630			
	Technola (HM-50)	帝 入	1.39	25	4.4	570	約500 分解開始	耐藥品性, 耐濕熱性, 耐疲勞性 良好	
Polyacrylate	Ekonol (EKF)	住友化學/ 日本 Exran	1.40	31	2.9	1,080	370	吸水性 無 結晶強度가 Aramid를 능가	接着性
	Bektoran	Kuraray (Clanese)	1.39	22~25	2~5	600~700	300	耐藥品性 良好 吸水性 無	接着性
Polyethylene	Spetra 100	Allied	0.97	35	2.7	2,000	147	結晶強度, 耐摩耗性 耐藥品性, 耐候性 良好	耐熱性 接着性
	Techmiron	三井石油	0.96	35	3	1,160	146		
	Dynima	東洋紡 DSM	0.98	30~55	2~5	800~1000	146		
Polyacetal	Tenac SD	旭化成 (Clanese)	1.41	8~12	2.7	160~320	180	線膨脹係數가 小 吸水性, 耐藥品	接着性 耐熱性
炭素纖維	Toreca T-800H	Toray	1.80	35 500Kg /mm ²	3	1,840 (30T/ mm ²)		壓縮強度, 耐熱性	

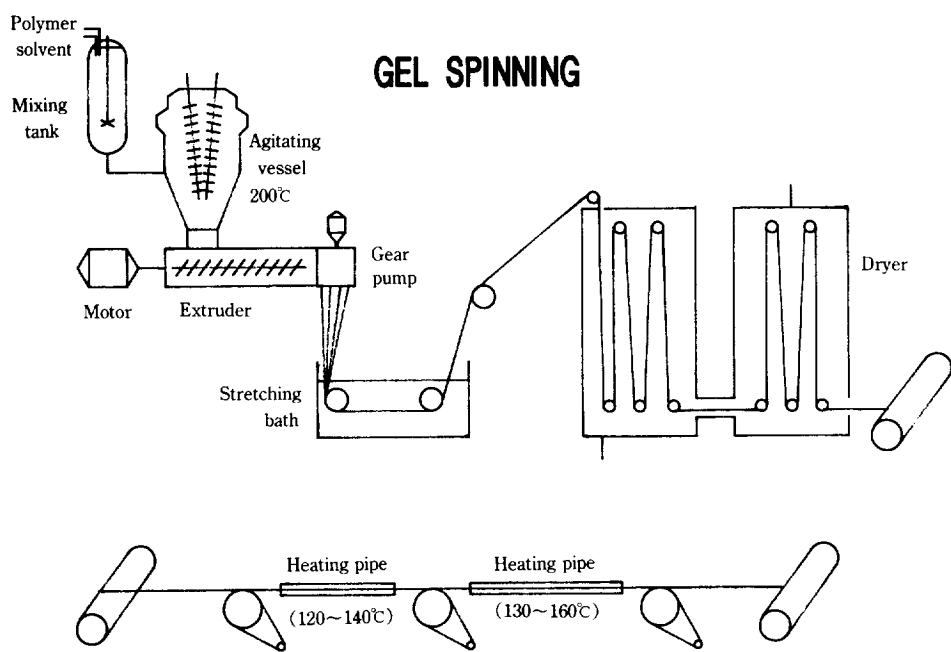


그림 11. 초고분자량 polyethylene의 gel spinning process⁴⁸

표 10. Gasoline 透過防止法の 比較

종 류	기 술	처 리 방 법	모 식 도	실 적	과 제
SO ₃ 처리	Dow	* Tank성형후 SO ₃ Gas 취입 * Sulfon화 후 NH ₃ Gas로 중화	SO ₃ 처리층(약 10μm) ↓ -SO ₃ -NH ₄ ⁺ ↑ PE층	* VW * KUHLMANN * DYNO (SABB, VOLVO)	* 내수성 SDK개질 검토 중 Dow : Chlorosulfon화법
F ₂ 처리	In line ; Air-product Off line ; UCC	* In line Blow성형시 F ₂ 회석 Gas 취입(약 1%) * Off line Blow성형후 F ₂ 회석 Gas 취입(약 10%)	F ₂ 처리층(<0.1μm) ↓ -F ↑ PE층	* FORD (현재 정지중)	* F ₂ Gas 독성 In line 성형업체 어려움
다층	JSW IHI (KAUTEX)	* PE와 Nylon을 다층 성형 [전체다층 부분 다층]	← PE층 ← 접착성 ← Nylon층	* 일본 개발 활발	* Scrap recycle성 (충격성 저하) * 양산화 기술
SELAR	Du-Pont	* PE/변성 Nylon Blend * 성형시 Nylon층 편평하게 배양됨	← Nylon층 ← PE층	* 미국 개발 활발 (GM, FORD)	* 내수성, 충격성

9에 초고분자량 PE 방사 방법의 하나인 gel spinning과 각종 고강력탄성을 섬유용의 물성비교를 나타내었다.

HDPE는 높은 결정성을 갖고 있어 이축연신하면 파단되기 때문에 상업화는 곤란하였지만 東燃化學에서는 밀도를 떨어뜨리지 않고 연신할 수 있도록 분자설계를 한 resin과 독자적인 성형기술로 HDPE 이축연신 film을 상업화하였다.³¹

한편 gasoline tank의 HDPE화는 유럽에서는 10여년 전부터 행하여져 왔지만 국내에서도 최근 HDPE가 경량성, 디자인자유도, 방청성, 안전성, 용량 등의 면에서 steel보다 우수함이 인정되어 resin maker 및 자동차업체에서 활발히 연구가 진행되어 곧 양산차에 탑재될 전망이다. gasoline tank에 있어서 금후의 중요과제는 gas barrier성의 부여인데 표 10 및 그림 12에 여러가지 gasoline 투과방지법의 비교 및 투과성 비교를 나타내었다.³² SO₃나 F₂ 처리는 환경오염 문제가 있어, 다층 blow 성형 기술이나, HDPE/nylon alloy와 가공기술을 절묘하게 조합시킨 Du Pont사의 <SELAR RB>가 주목되고 있다.

LDPE에서는 일산화탄소와 ethylene을 공중합시킨 ECO가 Dow Chemical사와 UCC에서 상업화하였는데 광 불공 특성이 있어 최근 환경오염의 측면에서 사용이 확대될 것으로 전망된다. 또 전분을 LDPE에 충전한 생분괴성 po-

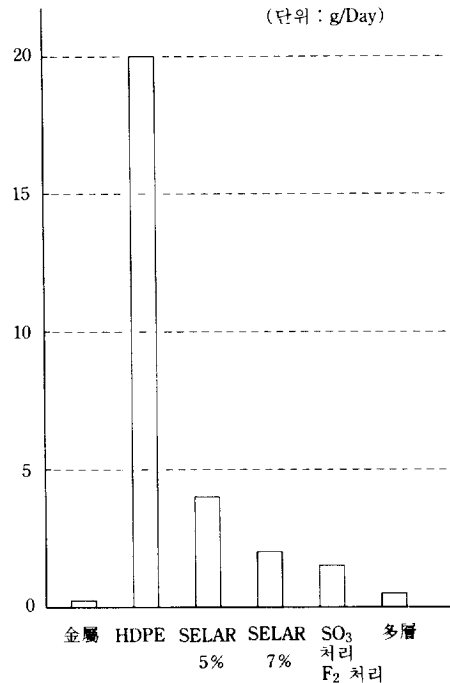


그림 12. 燃料 tank의 gasoline 透過性 比較(ECE34법)

lymer로서 St. Lawrence Starch사의 <ECOSTAR>, <ECOSTAR PLUS>, Archer Daniels Midland사의 <POLYCLEAN> Ampacet사의 <POLYGRADE> 등이 상품화되어 있으며 국내에서는 선일포도당에서 <GLEEN PLUS>로서 상업화하였다.

그밖에 LDPE는 주용도인 포장재료 분야에서 heat seal성, hot tack성, stretch성 등의 물성 개량에 주력하고 있다.

6. 결 론

Polyolefin의 제조기술은 촉매성능의 비약적인 향상으로 여러가지 고품질의 polyolefin을 경제적인 process로 제조할 수 있도록 하였다. 그러나 기술혁신은 여기에 그치지 않고, PP의 경우 powder의 morphology control 기술 및 안정제를 powder에 균일하게 분산고정하여, 제조 energy에 수십%를 차지하는 제립공정까지 생략할 수 있는 process가 <VALTEC>라 하여 Himont에서 발표되어 PP의 제조 기술은 바야흐로 제4세대에 접어들었다고 할 수 있다.

한편 polyolefin은 심각한 공급 과잉으로 품질경쟁은 날로 치열해져 제조기술을 통한 polymer 그 자체의 고성능화, 고기능화 뿐 아니라, 개질재를 사용한 고성능화 고기능화를 통한 특수 polyolefin이 각광을 받을 것으로 전망되며, 가공기술 개발을 통한 polyolefin의 사용 범위 확대도 기대된다.

참 고 문 헌

1. 柏 典夫 등 : 日化協月報 1985년 7월호.
2. 特公昭 43-13050.
3. K. Soga, *Macromol. Chem.*, **189**, 2839 (1988).
4. 化學經濟 1989년 9월호 p. 81.
5. W. Kaminsky, Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Alkyls and Diene, p. 225 (Warwood, New York, 1983).
6. W. Kaminsky et al., *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **24**, 507 (1985).
7. W. Kaminsky, A. Bark, I. Dake, Catalyst Olefin Polymerization, edited by T. Keii and K. Soga, Kodansha, Tokyo 1989, p. 425.
8. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991).
9. A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989).
10. M. Kaminika, K. Soga, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 367 (1991).
11. 角五正弘, 宮竹達也 : 高분자, **38**, 1054 (1989).
12. 柏 典夫, 筒井俊之 : *Plastics Age*, **36**(3), 137 (1990).
13. 角五正弘 : 機能材料, (1), 78 (1988).
14. Hocchst : Fr. Pat. 1498009 (1967).
15. 三井石油化學 : 特開昭 55-118905 (1980).
16. 後藤志朗 : 高分子, **40**, 333 (1991).
17. 三登正雄, 赤松幹男 : *Converting*, **17**(8), 17 (1989).
18. 住友化學 : 特開昭 59-183250 (1984), U. S. Pat. 5004782 (1991).
19. 住友化學 : 特開昭 59-186221 (1984), U. S. Pat. 4780505 (1988).
20. 福田 博 : 高性能高分子複合材料, 高分子學會編, 丸善(1990) p. 99.
21. 市川幸彦, 傍島好洋, 木下 暁 : 自動車用高分子材料 CMC (1989) p. 67.
22. Y. Sobajima, T. Sugimoto : SAE International Conference, Madrid, Nov. 1989.
23. B. Z. Zang et al., *Polym. Eng. Sci.*, **25**(10), 643 (1985).
24. 秋吉里香 등 : *Polymer Preprints, Japan*, **39**(8), 2475 (1990).
25. 甲木 博 : 일본고무학회지, **57**(11), 684 (1984).
26. *Plastics Age*, **30**(6), 117 (1984).
27. L. Del Giudice et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4305 (1985).
28. 西尾太一 등 : 高分子論文集, **47**, 329 (1990).
29. A. Y. Coran et al. *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1045 (1983).
30. 三井石油化學 Catalogue.
31. *Plastics Technology*, **45**(June, 1989).
32. 日本製鋼所技報 No. 46, p. 82.
33. 宮地 巧 등 : *Plastics*, **37**(1), 166 (1986).
34. 住友化學 : 特開昭 61-111346, U. S. Pat. 4619969.
35. 三菱油化 : 特開昭 49-75663.
36. Montedison : 特開昭 60-118739.
37. T. Ouhadi et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5647 (1986).
38. Fumio Ide et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
39. 特開昭 59-115352.
40. 住友化學 : 特開昭 61-60746.
41. P. Bataille et al., *Polym. Eng. Sci.*, **27**(9), 622 (1987).
42. 特開昭 63-215750.
43. 日本 GE Plastics : 特開平 2-173136.
44. 日本 GE Plastics : 特開平 2-173137.
45. *CMR APR*, **24**, 1989.
46. 酒井忠其 *Plastics Age* **37**, 137 (1990).
47. A. Satoh et al., SAE Technical Paper Series 880336 (1988).
48. 特開所 59-130316.
49. 石油化學新報 1992년 9월 1일