

고밀도 폴리에틸렌

김 기 채

1. HDPE 수급현황

1980년대 중반 이후의 호황을 배경으로 세계 석유화학 산업은 1980년대 이후 향후 1990년대의 수요증가에 대비하기 위한 신증설투자를 활발히 추진해 오고 있다. 신증설 투자는 특히 아시아, 태평양, 중동 등 개도권 지역에서 석유화학 제품의 자급도 향상 및 수출확대를 대규모로 추진되고 있으며 미국, 서구 등 선진국들에서도 신중한 설비확대를 도모하고 있다.

그러나 이러한 대규모의 신증설 투자로 인해 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 경우를 보면 1990년 이후에는 공급과잉으로 인한 가동률 저하 및 가격 하락 현상을 초래하였으며 향후에도 신증설 투자가 완료 되어감에 따라 지역에 따라서는 심각한 공급과잉 현상이 발생할 것으로 보인다. 특히 우리나라가 속해있는 동아시아 지역은 설비확장이 세계에서 가장 활발히 이루어지고 있고, 대부분의 국가가 비산유국이라는 점에서 향후 이 지역에서는 석유화학 제품이 공급과잉과 함께 원료의 求得難이 심각해질 것으로 보인다. 우리나라 석유화학 산업은 1980년대 후반에 전례없는 호황에 힘입어 연평균 15%의 높은 수요신장을 보였으나 향후의 수요증가율은 이보다 크게 낮아질 것으로 보인다. HDPE의 국내수요는 향후 2000년대까지 연평균 증가율이 8.2%로 1990년대 전반기에는 8.8%, 후반기에는 이보다 다소 낮은 7.6% 수요신장이 예상된다(표 1).

HDPE는 기타의 폴리에틸렌 제품과 마찬가지로 주로 일반적인 용도의 범용 플라스틱 제품에 사용되어 향후 큰 수요증가를 기대할 수 없기 때문이다.

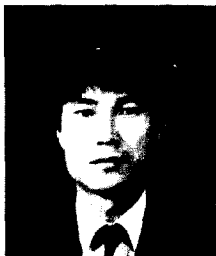
1995년에는 생산능력이 국내수요를 2배 가까이 웃돌고 2000년이 되어도 여전히 생산능력이 국내수요를 상회할 것으로 예상된다. 물론 향후에는 생산능력 확대로 수출여력이 커짐에 따라 지금까지에 비해서는 합성수지 수출이 크게 늘어나 국내수요의 부족을 어느정도 보전해 줄 가능성은 있다. 하지만 국내수요 대비 공급과잉의 규모가 상당히 크

고 또한 아시아 및 세계의 석유화학 수출환경도 현재에 비해 나아질 전망이 별로 없다는 점에서 업계에서는 앞으로 가동률 유지에 많은 어려움을 겪을 것으로 보인다. '92년 국내 유화업계의 HDPE 수출량은 총 480,000MT로 이는 총 생산량의 45.7%에 이르러 이는 각종 자료의 전망치를 훨씬 웃도는 수치이며 93년도에는 이보다 3.6% 증가한 574,000MT 이상을 수출할 것으로 예측된다(표 2).

국내유화업계의 신증설로 인한 공급과잉으로 '94년 이후에는 국내 수요증가와 주 수출시장인 동남아 지역의 자급도 향상 등의 영향으로 다소 감소 내지는 둔화 추세를 보일 것이다.

우리나라는 현재 범용제품 위주의 생산 및 수요구조를 이루고 있어 경쟁력 제고나 신규수요 창출에 어려움을 겪고 있다. 특히 범용제품의 경우, 일부개도국을 제외하고는 전 세계적으로 이미 성숙기에 도달해 있어 수요확대에는 한계가 있으며 경쟁력 측면에도 후발개도국 및 산유국의 추격으로 우리나라는 비교우위를 점차 상실해 가고 있는 실정이다.

선진국에서는 범용체계에서 탈피함과 동시에 이 부분의 후진국 이진을 과감히 추진한 결과 질적 구조고도화를 재현하고 있어 산업의 고부가가치화를 확립해 나가고 있다. 따라서 우리나라는 범용 생산 및 수요체계에서 과감하게 탈피하여 특수 GRADE의 개발 및 고부가가치화를 적극 추진하여 산업의 질적 고도화를 지속적으로 도모해야 할



김기채

1984 서울대 화학교육과(학사)
1985 한국과학기술원 화학과(석사)
1989 한국과학기술원 화학과(박사)
1989~현대석유화학(주) 부설연구소
현재 선임연구원

High Density Polyethylene

현대석유화학(주) 부설연구소(Gi-Chae Kim, R&D Center, HYUNDAI Petrochem. Co., LTD., Taesan, Chungnam, Korea 352-870)

것이다. 향후 국제시장에서 살아남기 위해서는 범용위주의 체제에서 탈피해야 함은 두말할 나위가 없다.

2. HDPE의 구조와 물리적 성질

2.1 분자구조

이상적인 linear polyethylene은 $(CH_2)_n$ 와 같은 poly-methylene 구조로 이루어져 있으며 이는 HDPE를 구조적으로 이해하는 출발점이 된다. 하지만 실제로 “linear”한 HDPE는 존재하지 않으며 중합과정에서 부반응을 통해 branch가 생성되거나, 물성개선을 목적으로 α -olefin을 공중합시켜서 branch를 도입하게 된다. 그리고 chain 말단 기에는 vinyl group이나 촉매잔사에 의한 organometallic group을 포함할 수 있다.¹ HDPE의 구조적 특성을 IR, carbon-13 NMR 등을 통해서 분석이 가능하며 중합법에 따른 HDPE side branch의 조성은 표 3과 같다.²

표 1. HDPE 장기 수급전망

(단위: 천톤)

구 분	1990	1995	2000	년 평균 증가율(%)		
				1990~1995	1995~2000	1990~2000
국내수요	404	615	886	8.8	7.6	8.2
생산능력	723	1,153	1,153	—	—	—
순수출 여력	319	538	267	—	—	—
과부족 비율	1.79	1.87	1.30	—	—	—

주) 순 수출 여력 = 생산능력 - 국내수요
과부족 비율 = 생산능력 / 국내수요

표 2. '93년 HDPE 수급전망

(단위: 천톤)

구 분	생 산	국내판매	적 수 출	계	수 입	국 내 수 요	
						수 요	증 감 율 (%)
'92 실적	1,050.5	549.5	480.0	1,029.5	14.5	564.0	19.6
구성비(%) (생산량대비)	100	52.3	45.7	98.0	1.4	53.7	—
'93 전망	1,164.0	590.0	574.0	1,164.0	12.0	602.0	6.7
구성비(%)	100	50.7	49.3	100	1.0	51.7	—

* - 국내 CAPA : 1,153,000MT
- '91 국내수요 : 471,600MT

표 3. 여러 HDPE Homopolymer와 Copolymer의 IR 분석결과

Polymer	10 ⁻³ mol wt	Density, g/cm ³	Groups per 1000 carbon atoms				
			CH ₃ -	-CH ₂ CH ₃	-CH-CH ₂	-CH=CH-	-CH=CH ₂
Ziegler, homo-polymer	50~60	0.960	3.6	0.5	0.09	<0.02	0.06
Ziegler, propylene-copolymer	60	0.953	6.6	<0.2	0.08	<0.02	0.07
Ziegler, butene-copolymer	140	0.945	6.5	4	0.08	<0.02	0.05
Phillips, homo-polymer	50~60	0.965	3.1	0.8	1.58	<0.02	0.08
Phillips, hexene-copolymer	150	0.940	5.7	1.3	0.83	<0.02	0.08
Solution polymerization							
homopolymer	50~60	0.964	3.2	0.5	0.42	<0.02	0.03
butene copolymer	65	0.952	6.2	2.1	0.26	<0.02	0.08
Phillips catalyst homopolymer, gas phase	350	0.953	2.8	<0.2	0.65	<0.02	0.04
Low density PE		0.918~0.928	20~33	6~9	0.08~0.25	<0.02~0.06	0.17~0.33
LLDPE copolymer, gas phase	80	0.919	27~32	14~18	0.07~0.12	<0.02	0.03
LLDPE copolymer	80	0.926	13	4	0.50	0.06	0.13

2.2 결정구조

2.2.1 미세결정구조

Polyethylene chain은 steric interaction이 최소화되는 planar zig-zag 구조를 이루고 있으며, 이 zig-zag chain은 라멜라 구조로 성장하여 orthorhombic unit cell을 이루며 결정을 구성하게 된다.³

PE에서 이러한 orthorhombic structure는 가장 안정한 형태이며 연신이나 배향을 통해 monoclinic form으로 전환이 가능하다. 이 monoclinic form은 annealing(80~100℃)을 통해 다시 orthorhombic form으로 되돌아 올 수 있다.

Polyethylene이 물계(∼0.1%) 용해된 xylene 용액을 서서히 냉각시키면, 수 micron 크기의 속이 빈(hollow) 피라미드 형태 결정이 석출되는데 두께는 약 100Å 전후이며 밀도는 1보다 작다.⁴ 밀도가 이론치보다 작은 이유는 결정 표면에 존재하는 라멜라의 비결정성 부분에서 기인한 것으로서 PE 단결정은 완전한 결정체가 아니라는 것을 보여준다. PE 연구 초기에는 고분자의 이러한 부분결정성을 주름진 미셀(fringed micelle) 개념으로 이해하였으나(그림 1-a), 최근 연구결과 PE의 미세구조로 라멜라 구조를 가지고 있으며 라멜라와 라멜라의 사이에서 여러가지 비결정적 요소가 존재하는 것으로 밝혀졌다(그림 1-b, c).

2.2.2 결정두께(crystal thickness)와 사슬확장(chain extension)

PE 라멜라 결정의 성상은 HDPE의 물성에 주요한 영향을 미친다. 일반적으로 라멜라 두께에 대한 연구는 SAXS(Small-Angle X-ray Scattering)을 통해서 이루어 지는데, 용액속에서 여러층으로 결정 성장된 PE층에 X-ray를 조사하여 그 산란각을 측정함으로써 가능하다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = \text{정수}, \lambda = \text{radiation wave length}, d = \text{array의 주기}(\sim 100\text{\AA}), \theta = \text{산란각})$$

PE 라멜라 두께에 영향을 주는 인자는 결정화 온도, 분자량, 압력 등인데 이 인자들의 영향의 크기는 결정이 형성되는 환경에 따라 다르다.⁵

PE 라멜라 두께는 결정화 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하다가 melting temperature 부근에서는 급격하게 증가하는데 이는 isothermal thickening process에서 기인한 것이다(그림 2-a).

라멜라 두께의 크기에 미치는 PE 분자량의 영향은 생각보다 그다지 크지 않는데 이는 polymer chain 길이가 길어지더라도 folding으로 인해 라멜라의 두께는 크게 증가하지 않기 때문이다(그림 2-b).

결정화 온도와 함께 PE라멜라 두께에 큰 영향을 미치는 것은 압력이다. HDPE의 melting temperature(T_m)는 압력의 증가와 함께 크게 증가하는데, 3Kbar 이상의 압력으로 T_m 에 근접한 온도에서 PE를 용액-결정화시킬 때 PE라멜라는 내부에 완전히 펼쳐진(extended) 형태의 분자사슬구조를 지니게 되며 이로인해 HDPE의 라멜라 결정은 10 μm 두께까지도 자랄 수 있다. 이때 HDPE의 결정도(degree of crystallinity)는 95% 이상 되지만 기계적 물성은 극히 취약하다. 결정사이를 이어주는 tie 분자가 없기 때문에 딱딱함(stiff)에도 불구하고 극히 깨지기(brittle) 쉽기 때문에 외부의 충격에 대해 매우 쉽게 부서지게 된다. PE라멜라 결정두께에 대한 여러 인자들의 효과를 표 4에 나타내었다.

2.2.3 반결정성(semicrystal) 고분자의 구조

결정 라멜라는 반결정성 고분자 재료의 미세구조의 기본 단위인데, 라멜라는 결정화 조건에 따라 두가지의 큰 구조적 형태로 정리될 수 있다.

서냉에 의해 결정화되는 PE 고분자의 구조는 spherulite라는 다결정구조를 갖게 되는데 이 spherulite는 핵(central nucleus)으로부터 바깥쪽으로 성장하는 100~200Å

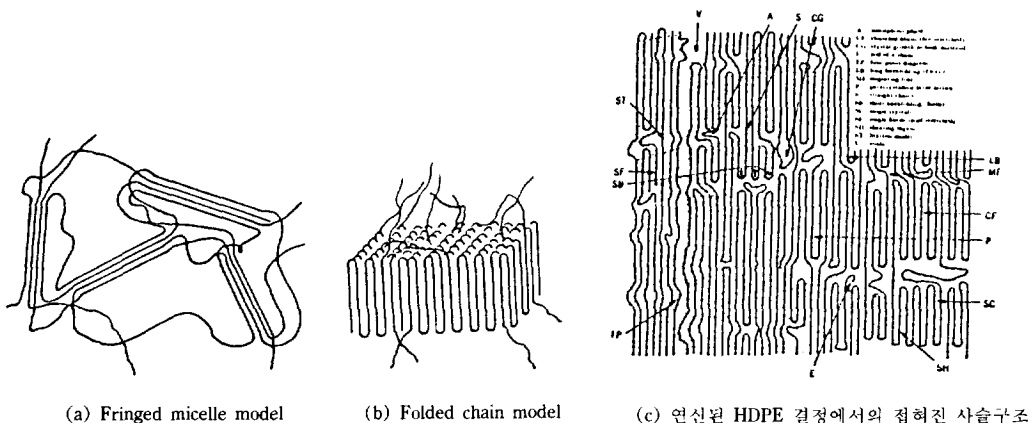


그림 1. HDPE의 거대 결정구조

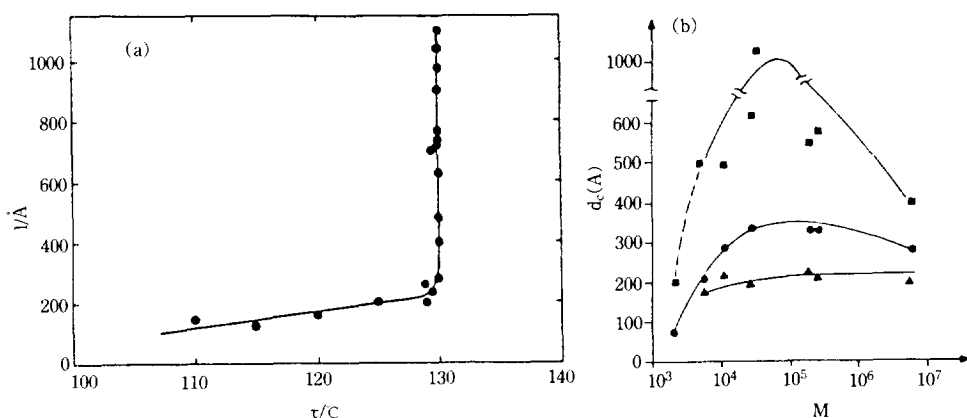


그림 2. HDPE Lamellar 결정 두께에 대한 온도와 분자량의 영향

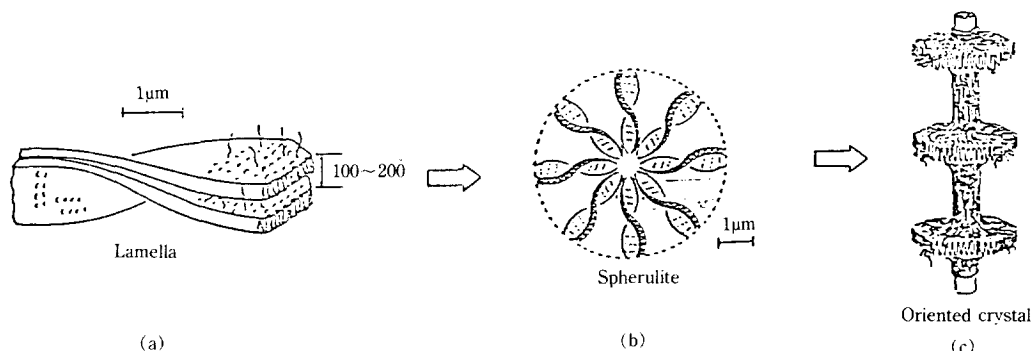


그림 3. HDPE 결정 구조의 성장 모델

표 4. PE Lamellar 두께에 대한 ΔT (과냉각), 압력(P), 분자량(M) 및 결정화 시간(t)의 영향(+ : 증가효과, - : 감소효과)

	ΔT	P	M	t
Solution Crystallized	--	0	0	0
Melt Crystallized (High T)	--	+++	0	+
Melt Crystallized (Low T)	---	+++++	+	++
Annealed	--	++	(+)	++

두께의 비틀어진(twisted) 라멜라 단위로 이루어져 있다. 그리고 spherulite와 spherulite 사이의 경계는 무정형의 tie 분자로 연결되며, melting temperature에 근접한 온도에서는 결정화가 느려서 핵의 수는 적게 되고 spherulite의 크기는 커진다. 이러한 조건하에서 생성되는 PE 결정구조는 용융체로부터 급냉시켜 생성되는 경우보다 훨씬 잘 깨어지는 경향이 있는데 이는 spherulites 사이에 있는 tie 분자의 수가 적어지고 저분자량의 비결정부분이 spherulites 사이에 약한 경계를 형성해 주기 때문이다(그림 3).

서냉된 용융체로부터 형성된 HDPE spherulite의 형태의

결정구조는 외부적인 응력(stress)이 없는 상황에서 만들어 지지만 실제 HDPE를 가공할 때는 이와 다르다. 압출, 방사, 사출성형과 같은 가공이 행해질 때 HDPE는 결정화 되면서 응력을 받게 되는데 이때 chain segment의 배향(orientation)은 흐름방향으로 신장된(elongated) 결정을 생성하게 된다. 이 때 생성된 결정구조는 spherulite와는 달리 row-nucleated structure를 가진다. 즉 stress가 작용하는 방향으로 중심구조(central backbone)가 생성되며 이 중심구조에 대하여 직각방향으로 라멜라 사슬이 발달한다(그림 3-c).

row-nucleated structure 역시 spherulite structure와 같이 tie 분자, 무정형 분자 및 결함(defect)을 포함하는데 두 결정구조의 상대적인 함량과 상세한 특징은 가공조건(특히, 결정시 받는 외부응력의 정도)에 의해서 결정된다. 가공조건에 따른 HDPE의 결정구조와 모양은 물성에 많은 영향을 미친다.⁶

2.2.4 결정도(degree of crystallinity)

용융결정된(melt crystallized) HDPE는 결코 완전히 결정화되지 않는다. 결정과정에서 발생하는 chain entanglement로 인해 하나의 사슬내에서도 결정격자에 끼어들지

못하게되는 segment가 존재하게 되며 이는 결정도를 감소 시키게 된다. HDPE의 결정도에 영향을 미치는 인자는 크게 온도와 기계적응력을 들 수 있다. 저온 및 낮은 열에너지 일수록 결정구조에서 조밀하고도 안정되게 충전되는데 유리하고 고온 및 높은 열에너지일수록 결정을 형성하는데 필요한 분자의 운동을 유지하는데 유리하다⁷(그림 4).

이 두 상반된 요인이 균형을 이루는 온도가 일반적으로 결정도가 최대가 되는 온도이다. 융점 바로 아래에서는 고분자의 분자운동성이 높아 고융점의 완전하고 더욱 큰 결정형태로 재배리 성장하게 되고 결정도는 그만큼 더 높아진다. HDPE를 용융상태에서 천천히 냉각시키거나 융점 가까이 까지 solid HDPE를 재가열할 때 이러한 현상이 나타난다. T_g (유리전이온도) 쪽으로 온도를 낮추게 되면 핵의 생성이 신속해 지며 핵수가 많아지며 결정의 크기도 작아진다. 그리고 T_g 이하에서는 이동성이 결여되어 결정화가 더이상 일어나지 않는다. HDPE는 용융상태에서 급냉하면 결정화 온도 범위에 걸쳐 천천히 냉각하면서 만들어진 시료보다 항상 낮은 평균결정도를 지니게 된다. 이것을 T_g 보다 높은 온도에서 저장하면 비결정부분의 segment의 운동으로 인하여 chain의 재배열이 일어나는데(2차 결정화), 이런 현상은 HDPE의 평균결정도를 증가시킨다. HDPE는 가공도중에 기계적 응력을 받게 되면 분자 재배열이 일어나며 특히 연신가공의 경우에는 chain이 평행하게 재배열되고 결정도가 매우 증가하게 된다. 그리고 압출응력을 가하면 고압력이 걸려 보다 치밀한 결정형을 가지게 되고 따라서 결정도가 증가한다.⁷

HDPE를 구성하고 있는 side branch의 종류, 길이에 따라서도 결정도는 영향을 받는데, side branch가 길수록, side branch의 수가 많을수록 결정도는 감소하며 밀도역시 감소하게 된다(그림 5).

이러한 선행적 요인으로 인해 HDPE는 65%~95%의

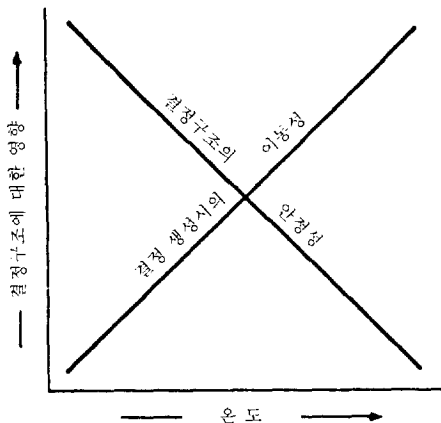


그림 4. 결정구조의 안정성과 결정화 속도에 미치는 온도의 상반된 효과

매우높은 결정도를 가질 수 있다. HDPE의 결정도는 IR, X-ray diffraction, DSC, 밀도측정법 등으로 측정가능하다.

2.3 물 성

2.3.1 기본인자

a) 분자량

HDPE는 매우 큰 분자량을 가진다는 측면에서 paraffin wax와 구분된다. paraffin wax의 분자량은 수백에서 수천이지만 HDPE의 분자량은 수천에서 수백만까지 분포한다. 따라서 HDPE의 분자량은 평균분자량의 개념으로 이해되며 평균을 취하는 방법에 따라 수평균 분자량(M_n), 중량평균 분자량(M_w), Z-평균 분자량(M_z) 등으로 나누어진다.

HDPE의 분자량이 커지면 충격강도, 인열강도, ESCR성, 신율 등 물리적 성질은 향상되지만, ⁸ 반면 용융점도는 증가하여 가공성은 차차 저하된다. 어떤 입체분자량 이상에서는 물성의 분자량 의존성은 거의 없어지며 따라서 분자량을 높여도 물성은 그다지 향상되지 않고 다만 가공성만 저하되는데 물성과 가공성의 측면에서 적당한 분자량을 지니는 HDPE의 선택이 중요하다.

통상 평균분자량 측정의 어려움 때문에 분자량을 대표하는 값으로서 MI(Melt Index)를 흔히 사용하는데(ASTM D1238-65T), MI는 polymer의 유동성을 나타내는 지표이다. 하지만 MI는 결코 분자량만의 단순한 함수는 아니고 분자량 분포(MWD), branch 등의 분자구조에 의한 복잡한 영향을 받는다.

이러한 분자구조의 영향은 HDPE 유동의 전단속도 의존성, 온도의존성에도 나타나므로 MI를 유동성 및 분자량의 지표로써 활용하는 것은 신중을 기해야 한다.

b) 분자량 분포(MWD)

HDPE의 분자량 분포(MWD)는 대개 중합조건에 의해

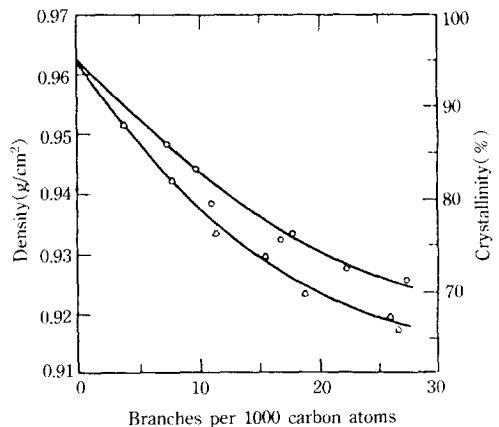


그림 5. HDPE 결정도와 밀도에 대한 Short-Chain-Branch의 영향 (○: propylene comonomer, △: 1-butene comonomer)

결정되며 길이가 다른 여러종류의 PE chain 분포분율을 의미한다. MWD는 고분자의 흐름특성, 기계적 강도 등에 영향을 미치는 중요한 인자이며 일반적으로 heterogeneous index(= M_w/M_n)로 대표된다. M_w/M_n 는 고분자의 흐름특성의 하나인 shear response를 예측하는 척도이다. 하지만 M_w/M_n 에 의한 MWD의 비교는 분자량 분포유형이 유사한 경우에만 의미가 있다.⁹

M_w/M_n 는 GPC와 fractionation을 통해 측정될 수 있으나 N-value를 통해서만 예측될 수 있다.¹⁰ N-value는 하중(load, Kg) 변화에 따른 melt 유출량(g/10min) 변화의 기울기 값으로서 Melt Indexer를 통해 측정할 수 있으며, 수치흐름의 Non-Newtonian 정도를 나타낸다. N-value는 MWD에 비례하여 증가한다. 또한 N-value는 Long Chain Branch(LCB)에 의한 영향도 내포하고 있기 때문에 N-value를 사용할 때에는 신중을 기해야 한다.

MI가 감소함에 따라 shear response는 증가한다. 따라서 HDPE의 MWD 비교는 동일 MI에서 의미가 있다. 그림 6은 분자량 분포에 따른 전단응력과 점도와의 관계를 보여준 것을 HDPE의 분자량 분포가 넓을수록 shear response가 커지므로 가공성은 향상하며 이러한 요소는 압출 coating시 shark-skin이나 melt fracture를 줄여주어 높은 연신속도를 가능하게 한다. 또한 HDPE 중합조건을 바꾸거나 radiation 과산화물에 의한 부분적 가교(cross-linking) 등의 방법으로 HDPE에 LCB를 도입하여 MWD를 높임으로써 HDPE의 흐름성을 개선하기도 한다.

c) 밀도

HDPE의 밀도는 0.941~0.965이다. HDPE의 밀도는 특유의 선형으로 인해 결정도와 직접적으로 관계되기때문에 HDPE의 밀도와 관련된 물성은 일차적으로 결정도에 의해 좌우된다. Linear한 HDPE에 공중합된 α -Olefine의 Short Chain Branch(SCB)는 결정도를 감소시켜 HDPE

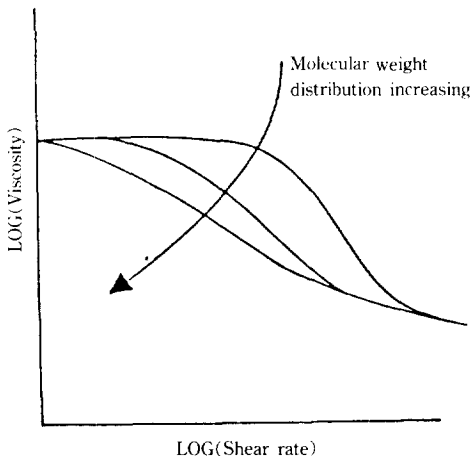


그림 6. Flow Curve에 대한 MWD의 영향

의 밀도를 낮춘다(그림 5).

또한 가공시 결정되는 결정화도의 온도범위 역시 HDPE의 밀도에 영향을 미친다. 이것은 결정화 메커니즘에 대한 온도의 영향이다.

일반적으로 HDPE의 결정성(밀도)은 분자의 이동성을 줄여 성형품의 기계적 물성을 크게 증가시킨다.

빠른 응력증가에 따라 응력 균열(stress-cracking)을 일으키는 HDPE의 임계응력은 밀도에 따라 증가하며(탄성율이 주요 인자이다)(그림 7), 장기간 일정한 응력하에서의 균열저항은 밀도에 따라 감소한다.(유연성이 주요 인자이다.(표 5). 통상 ESCR성이나 creep에 대한 저항성은 HDPE에 SCB를 도입함으로써 크게 높아진다.

HDPE의 밀도가 증가함에 따라 HDPE의 용해도는 감소하며, 기계투과도는 비결정 부분의 free volume에 의존하는 것으로서 밀도에 따라 감소한다. 그리고 밀도의 증가에 따라 용착온도 범위가 좁아지므로 열봉합성(heat sealing)은 밀도에 따라 감소한다. HDPE의 광학적 성질은 밀도에 따라 반비례하는데 이는 결정구조가 커짐에 따라 빛의 산란이 증가하기 때문이다.

이상 HDPE의 기본 물성이 주요한 실용물성에 미치는 영향을 표 6에 정리하여 나타내었다.

2.3.2 기계적 성질

a) 인장강도(Tensile Strength)

HDPE의 항복점응력(yield stress)은 통상 밀도에 비례하며(그림 8) 파단강도(break strength)는 M_w 에 관계가

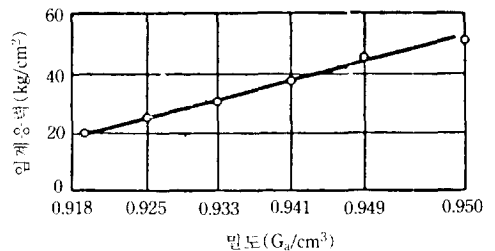


그림 7. 임계응력에 대한 밀도의 영향

표 5. 응력균열에 대한 밀도의 영향

23°C에서의 밀도	균열시간 F ₅₀ (hr)
0.9218	>1000
0.9320	7
0.9415	>1000
0.9472	130
0.9492	200
0.9502	12
0.9573	72
0.9613	12

표 6. HDPE 기본물성과 실용물성과의 상관관계

실용물성	기본물성	MI증가	밀도 증가	MWD증가
성형가공성		▲	—	▲
충격강도		▼	▼	—
인장강도		▼	—	—
신장율		▼	▼	▼
ESCR성		▼	▼	▲
표면경도		▲	▲	▼
내마모성		▼	▲	—
열융합성		—	▼	—
Melt Fracture		▼	—	▼

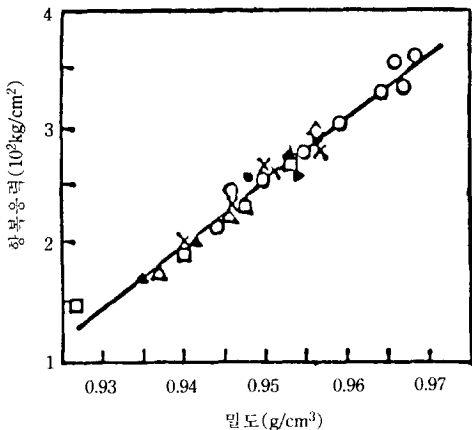


그림 8. 항복응력(Yield Stress)에 대한 밀도의 영향

있다. M_w 에 비례하여 신율과 파단강도가 증가한다. HDPE의 인장강도는 MWD, SCB, LCB와는 별로 관계가 없다.

b) 연신율(Elongation) 및 충격강도(Impact Strength)

HDPE의 밀도가 커지면 연신율과 충격강도는 감소한다. 따라서 SCB를 도입하여 충격 강도를 높일 수 있는데 SCB의 함량이 많을수록, 길이가 길수록 충격강도는 커진다(그림 9).

MITSUI의 bimodal type과 같이 SCB를 고분자량 영역에만 분포시키면 신율과 충격강도가 동시에 증가한다. HDPE의 충격강도는 분자량이 클수록, 결정도가 낮고 결정의 크기가 작을수록 증가한다.¹¹ 동일 MI에서 HDPE의 충격강도를 비교하면 LCB가 많을수록(M_w 가 작아지므로) 충격강도는 감소한다.

c) 경도(Hardness), 내마모성(Abrasiveness)

HDPE의 표면경도는 결정화도(밀도)가 커질수록 증가한다.

내마모성은 밀도에 영향을 받지만 M_w 에 주로 의존하는데, 밀도가 클수록, M_w 가 클수록 내마모성은 증가하며 M_w 가 3,000,000정도 되면 steel정도의 내마모성을 지닌

다.

d) ESCR(Environmental Stress Cracking Resistance)

HDPE의 밀도가 증가하면 ESCR성은 낮아지며, 분자량이 클수록 ESCR성은 높아진다(그림 10-a). 따라서 SCB를 도입하여 ESCR성을 높일 수 있는데 SCB의 길이가 길고, 함량(SCB/1000 carbon)이 많을수록 ESCR성은 증가한다(그림 10-b). 일반적으로 MWD가 클수록 ESCR성은 증가하며 이 때 고분자량 부분의 역할이 매우 크다.¹³ 또한 발단 이중결합을 제거함으로써 ESCR성과 충격강도를 높일 수 있다.¹⁴

e) 뒤틀림 현상(Warpage)

평평하고 단면적이 큰 제품의 사출성형시 높은 사출압 또는 불균일한 냉각에 의한 잔유응력(locked-in stress)때문에 뒤틀림 현상이 발생하는데, HDPE의 밀도가 낮고 M_w 가 작은경우에 뒤틀림은 적어진다.

2.3.3 열적 성질

a) 융점(Melting Point)

PE는 70℃이상이면 결정구조(crystallinity)가 부너지기 시작하여 무정형 상태(amorphous)가 증가하며 100% 무정형 상태가 되었을 때를 융점이라 한다. 통상 HDPE의 융점은 132℃~138℃이며 융해열은 55~66cal/g이고 공중합된 branch에 의해 융점은 감소한다(그림 11). 또한 HDPE의 융점은 분자량에도 관계하는데 분자량이 10^6 에서 4×10^4 으로 감소함에 따라 융점은 137℃에서 125℃로 낮아진다.¹⁴

b) 유리전이온도(Glass Transition Temperature, T_g)

일반적으로 유리전도(T_g) 부근에서 무정형 고분자의 강성(stiffness), 비용적(specific volume), 열용량(heat capacity), 열팽창 계수(thermal expansion)등은 급격히 변하는데, 이러한 유리전이(Glass Transition) 특성은 온도에 따른 무정형 부분의 자유부피(free volume)와 관련된 현상이다. 반결정성 고분자인 HDPE에서의 유리전이 현상

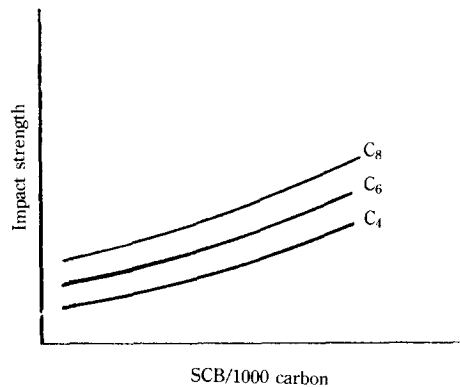
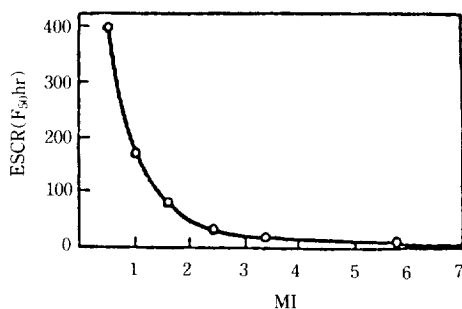
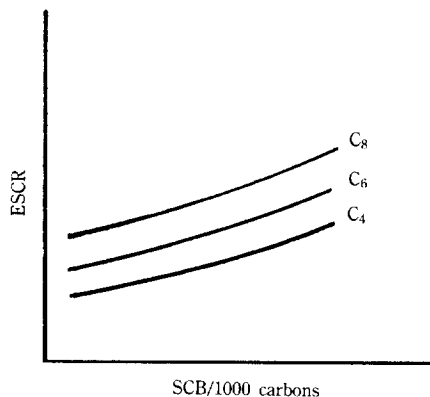


그림 9. HDPE의 충격강도에 대한 SCB의 영향



(a)
50°C, 20% 계면활성제 수용액 중



(b)

그림 10. HDPE의 ESCR에 대한 분자량과 SCB의 영향

은 결정 라멜라 사이에 존재하는 무정형 영역의 열적 거동으로 인해 발생한다.

유리전이 현상은 고분자 제품의 열변형 온도나 냉각에 따른 취약성 등을 결정하는데, HDPE의 냉각 속도가 작을수록, chain branch가 많을수록 T_g 는 저하되고 분자량이 클수록, 분자간 가교결합(cross-linking)이 많을수록 T_g 는 증가하며 이는 무정형 부분의 자유부피를 결정짓는 말단 chain의 숫자와 그 활동성과 관련한다.

동적-기계적(dynamic mechanical) relaxation 분석을 통해 T_g 를 알 수 있다. (그림 12)는 HDPE의 전형적인 거동 spectrum을 보여준다. 거동에서 보이는 α -relaxation ($30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$)은 HDPE 결정속에 존재하는 결함부분(defect area)의 재배열(reorientation) 현상에 기인한 것이고, β -relaxation($0 \sim -80^\circ\text{C}$)은 large chain segment들의 운동과 관련되며(branch가 많을수록 현저하다), γ -relaxation($-100 \sim -140^\circ\text{C}$) small chain segment($3 \sim 4 \text{ CH}_2$)의 운동과 관련되어 진다.¹⁵

c) 열전도성(Thermal Conductivity)

HDPE의 열전도는 격자구조내에서 원자의 복합적인 진동에 의해 일어난다. 이러한 이유로 인해 결정도가 높은

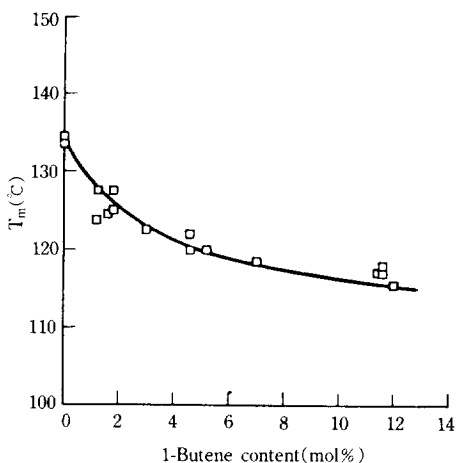


그림 11. 공중합된 1-butene이 HDPE에 밀도에 미치는 영향

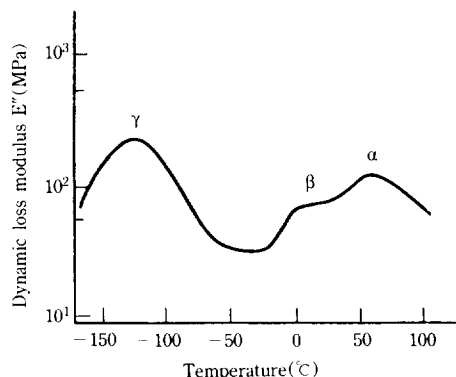


그림 12. HDPE의 Dynamic Mechanical Spectrum

HDPE의 열전도성은 LDPE나 PP등 결정도가 낮은 다른 polyolefin에 비해 매우 높다. HDPE의 열전도도는 밀도에 강하게 비례하고, 온도가 증가함에 따라 감소하며 압력이 증가함에 따라 커진다. HDPE 성형시 성형품 내부에서 발생하는 온도구배는 밀도구배를 초래하게 되는데, 이는 성형품의 강도나 왜곡현상과 관련된다. 특히, 두꺼운 HDPE 성형품을 제조할 때 HDPE의 열전도성에 대한 고려는 매우 중요하다.

d) 열분해(Thermal Decomposition)

진공중 HDPE의 열분해는 280°C 정도에서 시작되고, 활성화 에너지는 $60 \sim 70 \text{ Kcal/mol}$ 이다. 분해생성물은 vinyl 화합물, ethylene, propylene, ethane, propane 외에 1-butene 등이 주종을 이룬다.

고온에 오래 방치하면 가교(cross-linking)가 일어나는데 180°C 에서 30hr 정도 방치하면 약 50%가 가교한다.¹⁶

2.3.4 전기적 성질

HDPE는 전형적인 무극성 고분자로서 전기장(electric field)속에서 이온분극이나 쌍극자 분극이 없고 전자분극이

나 원자분극만 존재한다. 이러한 뛰어난 절연성 때문에 HDPE는 wire & cable용 절연소재로 널리 사용되고 있다. HDPE의 체적 저항은 $10^{17} \sim 10^{18} \Omega \text{m}$ 이고 표면저항은 10^{15} 정도이나 성형성, 물성의 개선을 목적으로 대전 방지제, 산화방지제 등 첨가제가 처방되면 표면저항은 급격히 낮아진다.

HDPE의 유전율은 주파수에 따라 거의 변하지 않고 밀도에는,

$$\epsilon = 2.276 + 2.01(d - 0.9200)$$

의 경향에 따라 변한다.¹⁷

이 밖에 PE의 전기적 물성으로는 절연내력(break down strength), 내tracking성, corona저항성, 절연저항 등이 있으며, 이러한 인자들은 특히 HDPE가 insulation cable의 용도로 사용될 때 cable의 절연성능과 사용수명에 결정적 영향을 미친다.

HDPE 전기적 성질의 분자량, 밀도 등에 대한 의존성은 약하며, HDPE에 포함되는 수분, 첨가제, 시편의 성형상태(micro cavity, 거칠기 등)등에 주로 의존한다.

2.3.5 광학적 성질

HDPE의 광학적 성질은 불투명도(haze), 광택성(gloss), 투명도(transparency)등으로 특성화되며 이러한 성질들은 내부 결정상태, 가공조건 등에 의해 좌우된다. HDPE film의 표면이 평활하지 못하면 haze가 증가하고, 내부에 void가 많거나 결정도가 크면 결정돌(spherulites) 사이 경계면에서의 빛의 분산, 굴절로 인해 투명성이 저하되는데,¹⁸ 이는 일반적으로 HDPE가 LDPE보다 불투명한 이유이다. 경험에 의하면, 밀도 0.960, MI 3.5의 HDPE homopolymer를 수조 quencher로 급냉하면 밀도 0.94 정도에서 셀로판 정도의 투명성을 얻을 수 있는데, 이는 급냉에 의해 결정의 크기를 작게하면 높은 밀도에서도 HDPE homopolymer의 투명성을 높일 수 있다는 것을 보여준다.

2.3.6 내약품성

HDPE는 구조적으로 결정도가 높고 3차 수소(tertiary H)의 수가 매우 적기때문에 다른 polyolefin에 비해 산화에 대한 안정성이 뛰어나다.

또한 용력이 가해지지 않은 상태에서 60℃까지는 보통의 유기용제나 산, 알칼리 등에 대하여 극히 안정하므로 각종 화학약품의 용기로 사용될 수 있다. xylene 용액 속에서는 온도가 상승하면 swelling을 일으키며, CS₂를 포함하고 있

는 용액에 대해서는 취약하여 40℃ 이상에서 분해된다.¹⁹

3. 용도와 전망

지금까지 기술한 HDPE는 고압법에 의한 LDPE와는 달리 중·저압으로 1956년에 PHILLIPS사에 의해 최초로 상업화된 이후, 고분자 물성에 1차적으로 영향을 미치는 MI, density, MWD등을 촉매 및 공정개발을 거쳐 얻으로 조절함으로써 소비자의 요구를 충족시켜 왔다.

EXXON사에서 개발된 EXXPOL공정은 좁은 MWD를 갖는 고분자를 생산 가능케 했으며, MITSUI/HIMONT에서는 단일 반응기내의 중합조건을 조절함으로써 밀도가 0.88~0.96g/cm³범위 즉, ULDPE에서 HDPE까지 생산 가능한 공정을 개발 완료했다.

특히 BASF사에서는 연료탱크, 가교용 PIPE 및 대형용기 등의 원료인 HMWPE를 개발 시판하고 있다. 또한 반응기 사이의 blending을 통해 분자량 분포가 30이상인 HDPE도 생산되고 있다.

우리나라에서 HDPE의 용도별 수요를 보면 mono-filament, yarn 등 연신 성형물이 가장 많고 다음으로 film가 공, 중공성형, 사출성형 등의 순서이다. (표 7)

표 8에는 HDPE의 각 용도별 적용 예를 나타내었다. (HPC TECHLEN)

공정/촉매개발을 통한 제품 다변화 이외에도 생산된 제품의 성능향상을 위한 개선향상도 지속되어 오고 있다. 예를들어, 내용물을 보관하기 위한 포장재 및 bottle류의 차단성 HDPE, gas barrier성의 다층필름, 금속 coating, coupling agent 등으로 광범위하게 응용 될 수 있는 변성 HDPE, 가교제를 이용한 온수 온돌용 pipe, 환경오염 방지를 위한 무공해 film 및 광분해 수지 및 통신산업의 발달에 따른 foam-skin용 수지 개발 등이 이루어져 왔다.

석유화학 제품은 일반적으로 동질적(homogeneous)이라고 알려져 있으며, 장치산업적 특성에 비해 기술적 차이가 존재하지 않고 있다. 그러나 이와같은 지배적인 견해도 미래에는 변화가 필연적이라는 전망에 의견을 같이하고 있다. 이미 선진 다국적 기업들은 공정개선 및 신제품 개발 등에 막대한 연구개발 투자를 확대함으로써 기술경쟁 시대에 선두를 확보하기 위해 치열한 경쟁을 벌이고 있다. 그 결과 대부분의 범용 분야에 치우쳐있던 시장에 커다란 변

표 7. 1993년 국내 용도별 HDPE 수요예측

구 분	Film	사출성형	연신성형 (M/F, Yarn)	중공성형	PIPE	HMW/ XL-PE	기 타	계
수 량(MT)	122,808	101,136	143,276	114,982	86,738	15,000	18,060	602,000
구성비(%)	20.4	16.8	23.8	19.1	14.4	2.5	3.0	100

표 8. HDPE 용도별 적용의 예(HPC TECHLEN)

구분	물성	용융지수 (MI)	밀도 (D)	융점	연화점	항복점 인장강도	파괴점 인장강도	파단점 신율	굴곡 탄성률	표면경도	IZOD 충격강도 (23℃)	저온 취화온도	ESCR	용도	
	시험방법 (ASTM)	D 1238	D 1505	D 2117	D 1525	D 638	D 638	D 638	D 790	D 785	D 256	D 746	D 1693		
	단위 GRADE	g/10min	g/cm ²	℃	℃	kg/cm ²	kg/cm ²	%	kg/cm ²	D SCALE	kgcm/cm ²	℃	HRS		
사출성형	PJ560	4.0	0.955	131	128	270	200	>500	12,000	65	16	<-118	-	공업용 부품, 운반상자,	
	PJ680	6.0	0.962	130	127	310	200	>500	16,600	65	12	<-118	-	가정용기, 대형화물트	
	SJ680	8.0	0.963	132	129	310	200	>500	16,800	65	12	<-118	-		
	PJ683	6.5	0.962	130	128	310	200	500	16,600	65	12	<-118	-	내후성을 요하는 제품 운반 상자(V안정제)	
	PJ760	14.0	0.954	129	123	300	180	200	14,000	65	10	<-118	-	가정용품, 운반상자,	
	PJ870	20.0	0.955	129	123	300	160	125	14,000	65	6	<-118	-	BASE CUP	
중성성형	PB160	10HLM1	0.950	132	126	260	400	>600	12,100	60	>50	<-118	800	화공약품용기, 대형용기	
	PR270	0.35	0.955	130	123	280	320	>600	13,800	55	>50	<-118	100	소형용기, 세제용기, 화	
	PB279	0.35	0.952	131	124	340	315	>600	13,500	54	>50	<-118	100	공업약품용기	
압출성형	연선	PM350	0.7	0.947	131	124	300	330	800	12,800	35	-	<-118	-	타포린, BAND, ROPE
		PM360	0.8	0.955	131	124	290	350	900	13,000	50	-	<-118	-	타포린, ROPE&어망, BAND
		PM370	0.8	0.955	132	125	310	350	>1,000	13,200	50	-	<-118	-	ROPE&어망, 타포린(T- DIE 수냉식용)
	필름	PF150	0.18	0.947	131	126	250	340	>500	12,100	55	-	<-118	>1,000	소평백, 포장재
		PH140	0.13	0.938	133	123	210	300	900	6,200	53	-	<-118	1,000	가스관, 수도관(중밀도 제품)
		PH150	0.13	0.943	132	120	220	350	900	9,000	54	20	<-118	1,000	수도관, 공업용관(중밀 도제품)
전선피복	파이프	PH160	0.25	0.952	131	121	250	340	900	11,000	55	25	<-118	>200	공업용관, 지중전선관, 기타일반관
		PH162	0.13	0.953	132	122	260	350	900	12,000	55	20	<-118	>300	지중전선관, 가요전선관
		PC350	0.85	0.944	131	127	210	320	>600	9,700	55	-	<-118	500	전선피복
		PC250	0.45	0.946	130	126	200	300	>800	8,700	50	-	<-118	>1,000	전화선 및 전선피복
	전선피복	PC180	0.25	0.960	131	128	250	350	500	11,800	55	-	<-118	200	전선피복
		PR150	-	0.941	-	-	180	300	400	7,600	-	-	<-118	>1,000	대형쓰레기통, 화공약품 탱크 및 하수저장조, 의 자, 보트
화전성형	PR140	-	0.939	-	-	180	300	450	6,900	-	-	<-118	>>1,000	농·공업용 화공약품탱 크, 연료탱크	

화를 초래하고 있음을 알 수 있다.

특히 선진국에서는 범용 분야에서 탈피하여 특수한 기능을 갖는 제품개발에 대한 연구, 개발 투자를 확대함으로써 제품차별화에 대한 기반을 다져가고 있다. 한편, 우리나라는 관련 기술의 대부분을 해외에 의존하고 있고 R&D 투자도 선진국에 비해 극히 저조할 뿐만 아니라 자체기술개발 능력도 취약한 상태를 벗어나지 못하고 있다. 더우기 R&D 투자에 대한 전반적인 인식부족과 대응자세가 크게 미흡하여 성장촉진에 걸림돌로 작용하고 있다. 따라서 대내적으로 경쟁체제에 돌입한 석유화학 업계는 내부적인 문제에 국한하지 않고 장기적 vision에 근거하여 과감하게 R&D 투자를 확충하여 나가야 할 것이다. 특히 경영진의 연구개발에 대한 확고한 인식과 투자의 당위성에 대한 인식전환이 선행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. US Pat. 4, 405, 760 (1983), E. G. Howard, Jr. & F. D. Marsh(to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).
2. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, Vol. 16, John Wiley & Sons., p. 439.
3. R. Young, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, 1981, p.158.
4. B. Wunderlich, E. A. James, Tsao-Wen Shu, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1759 (1964).
5. R. Young, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, 1981, p.175.
6. 조원제, 하창식, 고분자의 구조와 물성, 대영사, 1990, p.394.
7. 조원제, 하창식, 고분자의 구조와 물성, 대영사, 1990, p.218.
8. L. Wild, I. F. Woldering & R. T. Guliana, *Spe. Tech. papers ANTEC*, **13**, 91-7 (1967).
9. J. K. Beasley, *J. A.C.S.*, **75**, 6123 (1953).
10. 박승국 역, 폴리에틸렌 수지, 대광서림, 1988, p.53.

11. S. M. Ohlberg, J. Roth, R. A. V. Raff, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 114 (1959).
12. J. N. Herman, J. A. Biesenberger, *Polym. Eng. & Sci.*, **6**, 314 (1966).
13. R. J. Zeitlin, *Polymer Preprint* 8, No. 1, 823 (1967).
14. Y. V. Kissen, *Adv. Polym. Sci.*, **15**, 91 (1974).
15. *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*, Vol. 16, John Wiley & Sons, p.459.
16. N. Grassie, *Chemistry of High Polymer Degradation*, Interscience (1955).
17. V. L. Lanza, D. B. Hermann, *J. Polym. Sci.*, **28**, 622 (1958).
18. P. L. Clegg & N. D. Huke, *Plastics*, **26**, 114 (1961).
19. *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering* Vol. 16, John Wiley & Sons, p.465.
20. 석유화학산업의 中・長期 需給展望과 開發方向, 産業研究院 (1991).