

PE수지 시장동향 및 제조공정

김덕주 / (주)럭키 고분자연구소 기술센터 PE TS/D 연구원

1. 폴리에틸렌 수지 사용현황과 전망

폴리 에틸렌 (Polyethylene, PE) 수지는 $(-CH_2-CH_2)_n$ 의 구조를 갖는 합성 고분자로 세계에서 가장 많이 보급된 수지중의 하나이다.

PE는 중합방식에 따라 ▲저밀도 폴리에틸렌 (low density polyethylene, LDPE) ▲고밀도 폴리에틸렌 (high density polyethylene, HDPE)으로 나눌 수가 있으며, 결정화도에 따라 ▲선형 저밀도 폴리에틸렌 (linear low density polyethylene, LLDPE) ▲초저밀도 폴리에틸렌 (very low density polyethylene, VLDPE)으로 나눌 수 있다.

각각의 PE제품에 대해선 제조 공정부분에서 설명하기로 하며, 1980

년대 후반부터 제 4세대 PE 할 수 있는 VLDPE가 개발되어 시장에 공급되고 있다.

VLDPE는 LLDPE와 유사한 제조공정과 중합기구 (poly merization mechanism)로 제조하며 최저 0.86g/cm³까지도 상업화가 가능한 것으로 알려지고 있다. (표1)

현재의 소비자는 새로운 수지를 요구하고 있다. 이러한 소비자 요구에 의한 수지의 공급이 LDPE수지 시장을 잠식하여 필름, 사출, 전선 Rotomolding 등에는 우수한 물성 때문에 LLDPE가 많이 사용되고 있다. 하지만 압출코팅 시장이나 고품택의 필름 시장은 아직도 LDPE가 주종을 이루고 있다.

이런 새로운 수지들의 공급으로 기존 LDPE산업은 1980년대부터는 정

체되고 있다. 1986~1991년 사이 북미, 서유럽, 일본시장에서는 2% 정도 증가에 그쳤다. 세계적으로 1991~1996년의 LDPE 수요 증가는 3% 정도만 성장할 것으로 예상되고 있다. 하지만 아시아 지역에서의 LDPE 수요는 다음과 같은 이유로 큰 폭으로 증가할 것으로 예상된다.

▲종이, 금속, 유리 등의 플라스틱으로의 대체추세.

▲인구의 폭발적인 증가

▲LLDPE 플라스틱 가공장치의 한계성 때문이다(표2).

LDPE의 전체시장중 필름시장이 45~75% 정도로 가장 넓고, 압출코팅 시장은 세계적으로 두번째 큰 시장이다. LDPE 분야에서 압출코팅 시장은 급성장을 하는 분야인데 가공기술의 혁신과 포장기술의 발달에 기인한다(표3).

향후 5년간 LDPE 시장의 문제점은 여러 분야에서 LLDPE로 전환되어 갈 것이다. 미국의 경우 LDPE 생산공정은 25년째를 맞고 있다. 이것은 해가 거듭될수록 생산공정은 노후되고 유지 비용이 많이 들어간다는 설명이 가능 해진다. 결국 2000년대에 들어가면 이런 것이 문제점으로 대두되고, 결국 많은 부분에서 LLDPE의 대체가 이루어질 전망이다.

(표1) VLDPE 제조회사

제 조 회 사	럭키	NORSOLOR	MITSUI	CDSM	DOW	UCC
공법 (process)	고압법	고압법	용액법	용액법	용액법	기상법
Comonomer	1-butene	1-butene	4-methylpentene-1	1-octene	1-octene	1-butene
상 품 명	LUFLEX	NORSOFLEX	TAFMER	STAMYLEX	DOWLEX	UCAR-FLX
주 용 도	필름, 사출, 개질제	필름, 사출, 개질제	필름, 사출, 개질제	필름, 사출	필름, 사출	필름, 사출

특 집

(표2) LDPE 생산용량

구 분	1991		1996	
	천M/T	%	천M/T	%
Western Europe	5,894	36	6,020	34
North America	4,235	25	4,217	24
Asia	2,964	18	3,455	20
Eastern Europe	1,709	10	1,709	10
South and Central America	966	6	1,091	6
Middle East	515	3	695	4
Africa	138	1	138	1
Oceania	135	1	135	1
합 계	16,556	100%	17,460	100%

자료: (A) World Petrochemicals Program, SRI International.
(B) CEH estimates.

(표3) LDPE 용도별 소비량(%)

구 분	1991				
	North America	Western Europe	Japan	Other	Total
Film	65	74	44	52	63
Extrusion Coating	11	8	25	2	8
Injection Molding	6	6	7	10	7
Wire and Cable	4	4	5	1	3
Other	13	8	17	34	18
Total	100%	100%	100%	100%	100%

구 분	1996				
	North America	Western Europe	Japan	Other	Total
Film	64	74	44	51	62
Extrusion Coating	12	8	25	3	9
Injection Molding	6	6	7	10	7
Wire and Cable	5	4	5	2	4
Other	13	8	18	35	19
Total	100%	100%	100%	100%	100%

(Imperial Chemical Industries, LTD)의 고압 라디칼 중합(high pressure free radical polymerization)에 의한 제조법의 발견 이래 미국에서 개발된 ▲탠더드 법과 필립스법에 의한 중압 PE제조법 및 독일의 Karl ziegler에 의해서 발명돼 지글러법이라고도 불리우는 저압 PE 제조 방법 등 많은 제조방법이 발전되어 왔다.

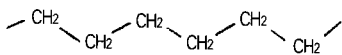
본고에서는 현재 렉에서 주로 생산하고 있는 LDPE와 HDPE의 제조공정에 대해서 설명을 하기로 하고 comonomer의 함량에 따라 서로 다른 물성을 나타내는 LLDPE 등의 자세한 제조공정에 대해서는 다음 기회에 소개하기로 하겠다.

LDPE는 산소, 유기과산화물, 또는 아조 화합물을 개시제로 사용하여 관형반응기(tubular reactor), 혹은 교반식 오토클레이브 반응기(stirred autoclave reactor)에서 200~300℃, 1000~3000기압의 고온·고압하에 에틸렌을 중합하여 제조한다.

고온·고압하에서 얻어지는 LDPE는 개시제가 분해되어 생성된 라디칼에 의해 연쇄반응을 일으키는 라디칼

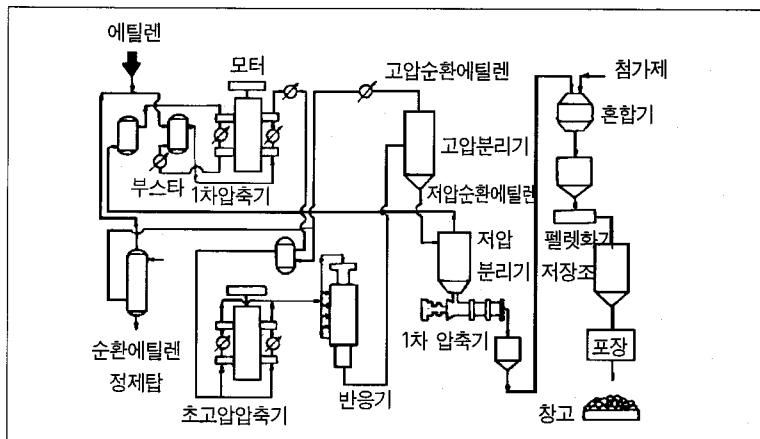
2 폴리에틸렌 수지 제조 공정

PE는 유기올레핀계 고분자중 가장 단순한 형태의 것으로 에틸렌 단량체(C₂H₄) 단위의 부가에 의해 형성되며, 다음과 같은 사슬구조로 되어 있다.

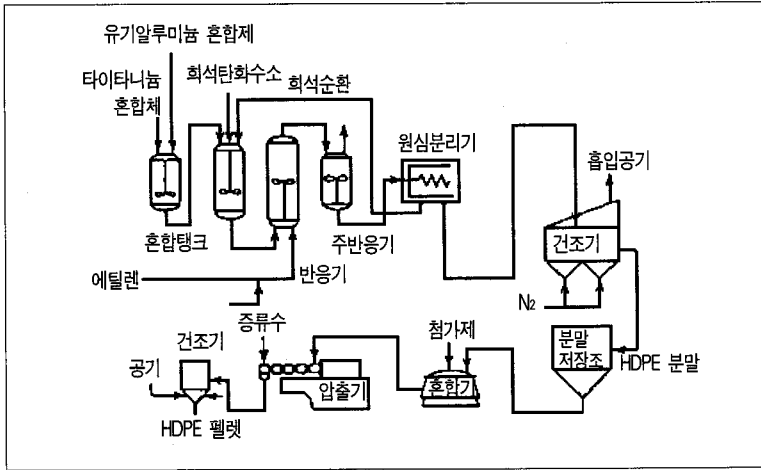


PE수지는 1933년 영국의 ICI

(그림1) LDPE 생산공정



(그림2) 슬러리 중합공정 (Hoechst)



중합으로 ▲개시반응 ▲성장반응 ▲ 종결반응 ▲연쇄이동반응의 4가지 단계적인 반응에 의해 중합된다(그림1).

에틸렌의 중합반응은 발열반응이므로 중합열 제거가 매우 중요한 문제이다.

중합열은 대략 24Kcal/mole이며, 만일 열 제거가 없다고 가정하면 에틸렌 전환율 1%당 12~13℃의 온도 상승이 일어나 반응기 내에서 에틸렌의 분해폭발(decomposition)을 일으키게 된다. 따라서 어떤 형태로든지 중합열을 제거시켜야만 한다.

관형 반응기의 경우 관 내에서는 압력강하가 크기 때문에 생성 중합체의 분자량이 각 위치마다 다르므로 분자량 분포가 넓은 것이 되기 쉽다. 또 개시제 농도도 관 내에서 변화하여 온도구배가 커진다. 온도구배가 커지는 것을 방지할 목적으로 에틸렌 및 개시제를 관의 중간 중간에서 주입하는 방법도 사용하기도 한다.

교반식 오토클레이브 반응기에서는 교반에 의한 back mixing 작용 때문에 반응기 내의 개시제 농도, 온도

는 일정하게 유지되어 생성되는 중합체도 반응기 전체에서 일정하게 유지하나 어떤 중합체 분자의 체류시간은 평균잔류시간에 대해 폭넓게 변화하며 장쇄분자가 생성되는 기회가 많아진다.

● PE수지는

우리의 일상 생활과 밀접한 관계를 가진 수지로써

새로운 공정의 개발로 보다 경제적인 PE를 생산하기 위한 연구가 계속되고 있다.

특히 수지의

구조 및 물성을 좌우하는 촉매에 대한 연구가 세계적으로 진행되고 있다.

●

한편 압력과 온도를 일정하게 유지하고 있으므로 생성중합체의 분자량 분포의 폭은 비교적 작다. 이 분자량 분포를 비슷하게 하기 위해 반응기의

L/D를 크게 하여 방해판(baffle)으로 반응영역을 여러 개로 나누어 각 단에서 분해온도가 다른 개시제를 사용하기도 한다.

HDPE는 많은 제조회사들이 독자적으로 개발한 촉매에 의해 다양한 공정으로 생산된다. 제조공정은 일반적으로 다음과 같다.

▲ 현탁중합 공정 (suspension phase process): 용해된 에틸렌이 반응하여 폴리머 생성후 탄화수소 용매 내에서 현탁 상태를 유지한다.

▲ 용액중합 공정 (solution phase process): 용해된 에틸렌이 반응하여 폴리머 생성후 탄화수소 용매 내에 용해된다.

▲ 기상중합 공정 (gas phase process): 기체상태의 에틸렌이 고체상태의 폴리머로 직접 중합된다. 이러한 모든 공정은 현재 상업적으로 가동되고 있으며, 각 공정에서 생산된 제품마다 특성범위가 약간씩 다르다.

(그림 2)는 렉키가 채용하고 있는 중합 제조공정을 보여주고 있다.

이 기술은 1954년 독일의 Hoechst 사가 세계 최초로 상업화한 기술로써 촉매활성도가 매우 높은 촉매를 사용하는 것이 특징이다.

이와같이 PE수지는 현재의 우리 일상 생활과 밀접한 관계를 가진 수지로써 새로운 공정으로 보다 경제적인 PE를 생산하기 위하여 연구가 계속되고 있다.

특히 수지구조 및 물성을 좌우하는 촉매에 대한 연구가 세계적으로 진행되고 있으며 렉키에서도 자체 공정개발 및 촉매 개발을 위하여 연구가 진행중이다.