

PP수지의 이해와 최근 시장동향

허수영 / 호남석유화학(주) 연구소 소장

1. PP의 개요

열가소성 수지의 대표격인 PP는 1957년 Montecatini사가 Z-N 촉매를 이용하여 최초로 상업화에 성공한 이후로 발전을 거듭하였다. 생산 공정면에서는 Sturry법에 의한 1세대 촉매로부터 3세대 촉매에 의한 Bulk 및 Gas Process로 발전하면서 Atactic PP 추출, 촉매잔사 제거 및 용제 회수 공정이 생략되었다. 적용분야도 포장재, 부직포, 마대, 가전제품 Case, 산업자재 등 다양하게 확대되었다.

PP는 프로필렌 모노머를 연속 중합하여 만들어지는데, 촉매의 Methyl기가 배열되는 형태에 따라 Atactic PP, Isotactic PP, Syndiotactic PP로 나누어진다. 상업 생산되는 PP는 Isotactic Index(입체규칙도, Heptane Insoluble)가 95~98%인 Isotactic PP이다. 또한 공중합 방법에 따라 Homo, Random Copolymer(Terpolymer PP의 경우 Ethylene이 4~20% 정도이다. 표1은 상업적인 PP의 대표적인 성질을 나타내었다.

2. PP의 수급

우리나라는 1976년 대한유화가 PP 생산을 최초로 시작하였고 그 이후, 1979년 호남석유, 80년대 후반부터 90년대 초반부터 호남정유, 유공, 동양 나일론, 현대, 삼성, 대림이 후발업체로 참여하였다. 표2에는 국내 PP Maker의 현황을 나타내었다.

석유화학은 대표적인 장치산업으

로 과잉투자→공급과잉→불황→수요성장→공급부족·호황→과잉투자의 반복되는 길을 걷고 있으며 PP 산업도 예외는 아니다. 90년 상반기에 투자자유화 조치로 신규업체에 의한 대거 투자가 이루어졌고 92년부터 94년 상반기까지 PP 공급은 국내수요의 2배를 넘어 가격은 폭락했다. 다행히도 세계 경기의 회복과 선진국 일부 공장의 잇따른 사고로 수출 가격이 오름에 따라 94년 하반기부터 국내 PP 업계도 호황국면을 맞이하게 되었다. 이러한 호황 국면은 미국 및 중국에서 증가하고 있고 PP 수출국인 일본이 엔고로 고전하고 있어 당분간 이어질 것 같다. 94년 국내 PP의 수급 현황은 표3에 나타난 바와 같이 내수는 13.8% 증가한 77.4만 ton 이었고 수출은 8.1% 증가한 82.6만 ton 이었다.

94년 국내에 판매된 용도별 수요를 보면 압출 분야가 19만 ton으로 가장 많았고 Film, 사출, Copolymer 순이었다. 가장 큰 성장을 보인 부분은 Copolymer로 18.7%의 수요 성장을 보였다.

3. 국내 PP 기술 현단계

우리나라는 세계 3대 PP 생산 능력 170만 ton/년이라는 거대한 규모이지만 표2과 같이 전 공정이 기술 도입 공정이며 대부분의 PP Maker에서 사용되고 있는 3세대 Z-N 촉매는 아직 개발되지 못하고 있다.

표3에 나타난 바와 같이 94년 한 해 동안 수입된 PP는 약 1만 ton 정도이다. 이 양은 PP로 가공되어 중간재로 수입되고 있는 부분을 합

치면 더 많을 것이라고 생각된다.

수입되고 있는 PP 원재료는 Random Copolymer, Condenser OPP Film용 고결정성 PP 등이 있으며 Random Copolymer는 Heat Seal용, CPP 증착용, 투명용, 발포용 등의 용도이며 수입 PP의 대부분을 차지한다.

Random PP는 호남정유가 89년, 호남석유가 90년에 각각 개발하여 Heat Seal용, 투명용 등의 용도

로 사용되던 수입품을 거의 대체 국내 Random PP시장의 90%이상을 점유하고 있다. 최근 현대도 Terpolymer를 생산해 일부업체에 적용하기 시작했다.

그러나 상기와 같이 특수한 Random PP는 아직도 수입되고 있는 실정이다. Random PP의 선발 회사인 호남석유화학은 93~94년 동안 수입되고 있는 Random PP의 개발에 박차를 가해 많은 부분 대체

에 성공하였다. 표5는 95년 4월 현재 호남석유가 개발에 성공하여 적용되고 있는 Random PP Grade를 나타내었다.

Condenser OPP Film용과 고결정성 PP는 모두 \bar{M}_n 가 높다는 점에서 촉매기술이 동반되어야만 개발이 가능한 부분이며 고결정성 PP에 대해서는 다음장에서 다시 언급하겠다. 한편 국내에서도 고결정성 PP에 대한 연구가 활발해 대한유화에서 94년 하반기부터 자체개발한 촉매를 사용, 상업생산하기 시작했으며 호남석유화학도 95년 하반기부터 고결정성 PP 생산을 시작할 예정이다.

PP로 가공되어 중간재로 수입되고 있는 부분은 정확한 수요 파악이 힘들지만 선진국만 가지고 있는 가공기계가 있고 새로운 가공 기술 개발이 선진국에서 활발히 진행되고 있으므로 앞으로도 늘어날 전망이다. 표6은 국내에 수입되고 있는 PP Film Sheet의 수입실적이다.

4. PP 개발 현황

PP산업이 경쟁체제로 돌입한 이후 PP 신수요 창출을 위한 용도 개

〈표1〉 상업적인 PP의 대표적 성질

| 항목 | 구분 | Polypropylene | 비 고 |
|------------------------|-------------|-------------------|------------------------------------|
| 밀도(g/cm ³) | Homo | 0.905 | 5대 범용 수지중 가장 가벼운 수지임 |
| 결정화도(%) | Homo | 60 | Semi-Crystalline 수지이므로 투명한 제품이 가능함 |
| | Random | 30~45 | |
| 녹는점(°C) | Homo | 165 | 끓는 물에 전될 수 있음 |
| | Random | 130~155 | 저온 Heat Seal이 가능함 |
| 유리전이 온도(°C) | Homo | -10~10 | 저온 충격강도가 좋음 |
| | Block | -10~10, -45, -130 | 저온 충격강도가 좋음 |
| MI | 0.1~1000 | | 가공분야에 맞게 흐름성 조절 가능함 |
| 가공온도 | 230°C 내외 | | 300°C 이상에서 급속하게 분해됨 |
| 내약품성 | 산 | Good | 산, 염기, Oil, Solvent 등의 용기로 사용 가능함 |
| | 염기 | Excellent | |
| | Solvent | Good | |
| | Gasoline | Excellent | |
| | Oil & Fat | Excellent | |
| 햇빛 | Poor, Craze | | 햇빛에 노출될 때 UV 안정제 처방 필요 |
| 독성 | 무 | | 식품포장용에 사용 |
| 수분흡수 | 0.02% 내외 | | 식품보관이 용이함 |

〈표2〉 국내 PP Maker 현황

| Maker | 호남정유 | 대한유화 | 호남석유 | | 유공 | 현대 | 대림 | 삼성 | 동양 |
|----------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|
| 공정 | UCC | CHISSO | MTC | HIMONT | HIMONT | HIMONT | HIMONT | HIMONT | MITSUI |
| 중합방식 | GAS | SLURRY | SLURRY | BULK + GAS | BULK + GAS | BULK + GAS | BULK + GAS | BULK + GAS | BULK + GAS |
| 용매 | - | HEXANE | HEPTANE | - | - | - | - | - | - |
| COMONOER | C ₂ | C ₂ | C ₂ | C ₂ +C ₄ | C ₂ +C ₄ | C ₂ +C ₄ | C ₂ +C ₄ | C ₂ | C ₂ |
| powder | POWDER | FINE POWDER | FINE POWDER | GRANULE | GRANULE | GRANULE | GRANULE | POWDER | POWDER |
| Type | | | | | | | | | |
| CAP(T/Y) | 16만 | 40만 | 10만 | 12만 | 15만 | 24만 | 20만 | 21만 | 11만 |
| 생산개시년 | 87 | 76 | 79 | 88 | 90 | 91 | 93 | 91 | 91 |

주 1) HIMONT, MITSUI Process에서 GAS Reactor-Block PP Copolymer 중합에 이용됨.
2) Comonomer의 C₂, C₄는 각각 Ethylenc, Butene-1을 나타냄.

〈표3〉 국내 PP 수급 현황

단위: 1000ton, %

| 구분 | 1992 | | 1993 | | 1994 | |
|----|-------|------|-------|------|-------|------|
| | 수량 | 증감율 | 수량 | 증감율 | 수량 | 증감율 |
| 생산 | 1,241 | 17.5 | 1,458 | 17.5 | 1,609 | 10.4 |
| 내수 | 626 | 8.6 | 680 | 8.6 | 774 | 13.8 |
| 수출 | 601 | 27.1 | 764 | 27.1 | 826 | 8.1 |
| 수입 | 7.6 | 2.6 | 8.0 | 2.6 | 10.0 | 25.0 |

* 화학 저널 1995. 1. 2.

〈표4〉 분야별 국내 PP 수요

단위: 1000ton, %

| 분야 | 93년 | | 94년 | | 증감율 |
|-----------|-----|------|-----|------|------|
| | 수요 | 구성비 | 수요 | 구성비 | |
| 압출 | 176 | 25.8 | 190 | 25.6 | 13.6 |
| 사출 | 140 | 20.6 | 150 | 20.2 | 7.1 |
| Film | 176 | 25.8 | 178 | 23.6 | 1.1 |
| Fiber | 67 | 9.8 | 75 | 10.2 | 11.9 |
| Copolymer | 122 | 17.9 | 150 | 20.2 | 18.7 |

* 도표에서 언급되지 않은 분야의 판매량은 생략했음.

〈표5〉 호남석유화학이 개발한 R-PP Grade

| Grade | 용도 |
|----------|-------------------|
| SFC-650B | CPP No Primer 증착용 |
| SFC-650R | SEMI Retort용 |
| L-870 | PP Lami용 |
| SFC-851 | 저온 Heat Scal용 |
| SB-520 | 고투명Sheet, Blow용 |
| SE-620T | PP 고발포 Sheet용 |
| SEP-640T | PP Bead Foam용 |

〈표6〉 한국의 PP Film, Sheet 수입실적

단위: 수량: ton, 금액: \$

| 년도 | 1991 | | 1992 | | 1993 | |
|----|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | 수량 | 금액 | 수량 | 금액 | 수량 | 금액 |
| 계 | 3,131 | 15,016 | 2,338 | 12,386 | 3,517 | 20,007 |

* Japan Plastics Vol 46, NO.2

발이 활발하게 진행되어왔다. 최근 진행되고 있는 PP 개발 동향은 복합화, 기능성 부처, 고결정화, 붕괴성 PP, 다층화 등으로 요약할 수 있다. 여기서는 전장에서 언급된 부분을 제외한 최근 개발 동향을 중심으로 살펴 보기로 한다.

4-1. 복합화

복합 PP는 PP에 무기 Filler (Talc, 탄산칼슘 등), Elastomer, 유리섬유, 난연제 등을 Compounding 하여 강성, 내열성, 충격성, 소각성, 난연성 등을 보강한 제품이다. 복합 PP가 적용되는 부분은 자동차 산업, 전기전자제품, 건축자재, 식품용기

등이 있다.

자동차 Maker는 자동차의 경량화와 Cost Down, 폐부품의 Recycle 등의 이유로 자동차 내외장재로 복합 PP의 사용을 증가시키고 있다. 자동차 내외장재로 요구되는 복합 PP의 물성은 부품의 용도에 따라 차이가 있지만 충격강도, 강성, 내열성 등이며 Block Copolymer에 Talc와 Polyolefin Rubber를 Blend하여 이들 물성을 향상시키고 있다.

자동차용 복합 PP중 단일 품목으로 가장 수요가 많고 고충격, 고강성이 필요한 Bumper의 경우, 85년 국내 최초로 복합 PP를 생산하기 시작하여 선발업체로서 풍부한 기술을 축적하고 있는 호남석유화학이 전체 수요의 절반이상을 공급하고 있다. 그러나 내장재의 경우 주요 후발업체인 럭키, 동양나일론, 현대산업개발, 대림산업 등과의 치열한 시장 확보 경쟁을 벌이고 있다.

내열성, 내구성, 난연성이 필요한 전기밥통, Dryer 등의 가전제품의 Case로는 ABS가 많이 사용되어 왔다. 최근에는 PP에 Talc 등을 첨가하여 내열성을 보강한 복합 PP가 전기밥통 Case, 전자렌지용 식품용기 등에서 ABS를 대체, 혹은 신규로 적용되고 있다. 다만 Talc 첨가 PP의 경우 Talc중의 불순물에 의한 취기 문제 해결이 숙제로 남아 있다. 한편 쓰레기의 대부분을 소각하는 일본에서는 연소성을 향상시키기 위해 탄산칼슘을 첨가한 식품용 Sheet가 많이 쓰이고 있다.

최근 생활 Pattern의 변화가 포장된 채로 끓여 먹는 즉석 식품의 수요를 증가시키고 있다. Retert

Pouch로 대표되는 이들 포장재는 내열성, Gas Barrier성이 높은 Nylon, Al박 등과 충격강도를 보강한 PP와 합치하여 사용되고 있다. Retort Pouch용은 사용 용도에 따라 Semi와 High Retort로 나눌 수 있는데 Semi Retort용 PP를 호남석유에서 개발 공급하고 있는 점은 전장에서 언급된바와 같고 High Retort용 PP는 Film으로 가동되어 수입되고 있다.

4-2. 기능성 부여

범용 PP의 한계를 극복하는 또 하나의 방법인 기능화는 복합 PP에

서 요구되는 기계적 물성 향상보다는 특별한 기능을 PP에 부여하는 방법이다. 기능성 PP에 요구되는 성능은 무처리 도장, 무처리 증착, 접착성 수지, 고용융장력, 항균성, 통기성, 흡습성 등 무수히 많다.

PP단점중 하나는 표면장력이 작기 때문에(30dyne/cm) Paint, Al등과 같은 극성 물질을 표면에 분산시키기에 용이하지 않다는 점이다. 따라서 이들 물질을 표면에 분산시키기 위해서는 표면 개질이 필요하다. 자동차 Bumper의 경우 도장부착력을 향상시키기 위해 Trichloroethane Etching 방식을 사용하였으나 최근

현재 우리나라는 페플라스틱의 대부분을 매립하고 있다. 그러나 쓰레기 매립지가 절대적으로 부족하기 때문에 정부에서는 쓰레기의 Recycle과 소각비율을 높일 예정이다.

호남석유화학에서 개발한 제품으로 Etching처리 없이 도장이 가능하게 되었다. 또한 증착 OPP및 CPP Film에 사용되던 Primer를 사용하지 않고 직접 증착할 수 있는 수지인 SFO-131NP, SFC-560B를 93년, 94년 각각 개발 적용하고 있다.

접착성 수지는 산업의 고도화의 포장산업의 발달로 PP의 화학적 성질에다 Nylon, EVOH와 같이 가스 차단성이 좋은 수지를 다층으로 성형하면서 그 수요가 급증하고 있다. 접착성 수지는 92년 호남석유가 애드폴리라는 상품명으로 국내외에 적용하고 있다. 국내에서는 강관 Coating용의 수요가 많은 부분을 차지하고 있으나 일본에서는 다층 Sheet, 다층 Film 용이 많다.

표7은 일본에서 진행중인 기능성 PP Film 분야의 기술 동향 몇가지 소개하였다.

〈표7〉 일본의 기능성 Film 기술 동향

| 분야 | 방법 | 용도 |
|----------------|---------------|----------------------|
| 선도유지 Film | 방담제, Gas 제이 | 청과물 포장 |
| Easy Cut OPP | Blending | 과자, 쿠키 포장 |
| 결로 방지용 Film | 탄산칼슘충진 | 한랭지 주택 |
| 다공질 평막 | 미세공극 제이 | 전지 Separator, Filter |
| Condenser용 OPP | β 결정 형성 | Condenser |
| 항균 Film | 은 치환 Zecolite | 의료용 |

〈표8〉 고결성 PP와 범용 PP의 비교

| 분야 | 단위 | 범용 PP | 고결성 PP |
|-----------|--------------------|--------|--------|
| 입체규칙도(II) | % | 95~98 | 99.0이상 |
| 밀도 | g/cm ³ | 0.905 | 0.910 |
| 녹는점 | ℃ | 165 | 170 |
| 결정화도 | % | 60 | 70 |
| 열변형온도 | ℃ | 120 | 130 |
| 강성 | kg/cm ² | 16,000 | 20,000 |

〈표9〉 최근 PP 성형기술과 그 응용

| 분야 | 성형 방법 | 응용 및 기대효과 |
|------------|------------------------------|---|
| 사출 | 저압사출압축 | Installment Panel 과 Door Trim의 일체성형 |
| 중공 | 중공사출(이중벽 Blow) | Bumper의 경량화 |
| Fiber | Direct Spinnung Draw (DSD 법) | 고강력 PP Multifilament 고속 생산에의한 생산성 Up |
| Film&Sheet | 다층 | Gas Barried성 등 고기능화 |
| Sheet | Belt법 | 고투명 Sheet 가능 |

* Japan Plastics Vol 46, NO.1 등

4-3. 붕괴성

폐PP를 처리하기 위해 제안되는 방법으로는 붕괴성, 소각, Recycle, 열분해 등이 있다. 그러나 국내의 경우 쓰레기 소각 시설이 미미하고 Recycle 되는 PP가 10%이하이므로 Film 분야에서는 붕괴성

PP가 대안으로 제시되어 왔다.

붕괴성 PP는 감광제를 첨가하는 광붕괴성과 전분, PHB, 지방족 Polyester를 첨가한 생붕괴성으로 나누어진다. 그러나 광붕괴성은 햇빛에 노출되지 않으면 붕괴되지 않고 생붕괴성은 첨가된 고분자만 분해되고 PP는 그대로 존재하는 문제점을 가지고 있기 때문에 환경에 유익한가를 계속 논란이 되고 있다.

서통 등 PP 회사들을 중심으로 붕괴성 PP Film에 대한 연구가 활발히 진행되고 있고, 일부 실용화된 것도 있으나 아직은 미비한 상태다.

4-4. 고결정화

상업적으로 판매되는 PP는 입체규칙성을 가진 수지이지만 비결정성 부분을 포함하고 있으므로 입체규칙성을 향상시켜 고결정화, 고강성화를 위한 연구가 진행되어 왔다. 물론 범용 PP에 핵제를 첨가한 고결정성 PP가 광범위하게 사용하게 되고 있으나 내열성, 강성, 성형성 등에서 한계를 나타냈기 때문에 Chisso를 선두로 Himont 등도 고결정성 PP를 시장에 내놓고 있다.

표 8은 고결정성 PP와 범용 PP의 차이점을 나타냈다. 고결정성 PP의 용도는 High Retort용, 내열 용기, 내열 film용, Condenser Film용, 고강성 Bumper 등으로 다양하다. 또한 고결정성 PP는 기계적 물성이 우수하므로 폐 Plastic공해를 줄이기 위한 성형품의 경량화, 박육화를 가능하게 할 것이다.

4-5. 기타

Polyolefine 촉매기술의 혁신이라고 일컬어지는 메탈로센 촉매기술이

발달함에 따라 Syndiotactic PP(SPP)의 상업 생산이 가능하게 되었다. Mitsui Toatsu는 SPP Pilot 공장을 건설, 시산품을 소개하고 있는데 SPP는 투명성과 충격강도가 뛰어나 고투명 Sheet로 사용되는 PVC 대체가 가능하리라 본다.

표9는 최근 일본에서 전개되고 있는 PP성형기술과 그 응용을 소개하였다.

5. 향후 전망

국내외적으로 환경에 대한 관심이 고조되면서 폐 Plastic 문제를 해결하는 것이 Plastic 산업의 주요 Issue가 되고 있다. 국내에서 폐기되는 Plastic 산업의 주요 Issue가 되고 있다. 국내에서 폐기되는 Plastic의 양은 5대 범용수지를 기준으로 1993년 약 130만 ton이고 그중 PP는 34만 ton 정도이다. 현재 10%도 되지 않는 Plastic Recycle율을 높이기 위해서는 폐 Plastic의 분리, 재생 등의 기술과 Recycle율을 높이기 위해서는 폐 Plastic의 분리, 재생 등의 기술과 Plastic이 가능한 후가공 방법에 대한 연구가 필요하다. 그리고 이러한 연구는 향후 시장 상황과 무관하지 않을 것으로 전망된다.

산업이 고도화됨에 따라 Plastic에 요구 성능도 그 만큼 높아지고 있다. PP의 향후 전망도 그 기능을 높이기 위한 복합화, 기능화 등의 경향으로 진행될 것으로 생각된다.

한편, 환경에 대한 편집이 고조되면서 폐 Plastic에 대한 관심도 커지고 있다. 현재 우리나라는 폐 Plastic의 대부분을 매립하고 있다.

그러나 쓰레기 매립지가 절대적으로 부족하기 때문에 정부에서는 표 10과 같이 쓰레기의 Recycle과 소각 비율을 높일 예정이다.

PP는 가공공정을 거치면서 분자 Chain 길이가 짧아지고 이중결합이 형성되지만 PP의 기본 골격을 유지하고 있으므로 Recycle이 가능한 수지이며 태울때 유독 Gas를 발생시키지 않고 CO₂, H₂O로 완전 분해된다. 그러나 PP는 가공공정을 거치면서 물성이 떨어지고 연소열량(11,000kcal/Kg)이 높기 때문에 태울때 소각로를 손상시키는 문제점을 가지고 있다. 따라서 가공중에 PP의 분해를 막고 탄산칼슘 첨가 등의 방법으로 연소성을 향상시킬 수 있는 수지 개발이 요청된다.

광범위하게 사용되는 범용수지중 PP, PE를 제외한 PVC, ABS, PS 등은 소각할때 HCL, HCN, 그을음 등의 유해 가스를 발생시키는 것으로 알려져 있다.

정부안대로 폐기물처리의 중장기 계획이 실시되면 이들 수지가 사용되는 자동차 Sheet, 투명 Sheet, 발포 용기류, 각종 Case 등에 PP의 용도를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

기타, AL 증착을 하지 않은 Gas Barrier Film, 수성 잉크용 대전방지제 개발 등 환경과 관련된 후가공 기술 개발도 예상된다.