

# 새로운 포장재료 메탈로센 고분자

오재승 / (주)LG화학 Polyolefin연구소 소장

## 1. 서론

메탈로센(Metallocene) 촉매의 발견은 20세기 말 고분자 분야의 가장 중요한 사건으로 여겨지고 있으며 이를 상업화를 통한 제품 생산에 세계 유수의 화학 업체들이 막대한 연구개발 투자를 집중하고 있다.

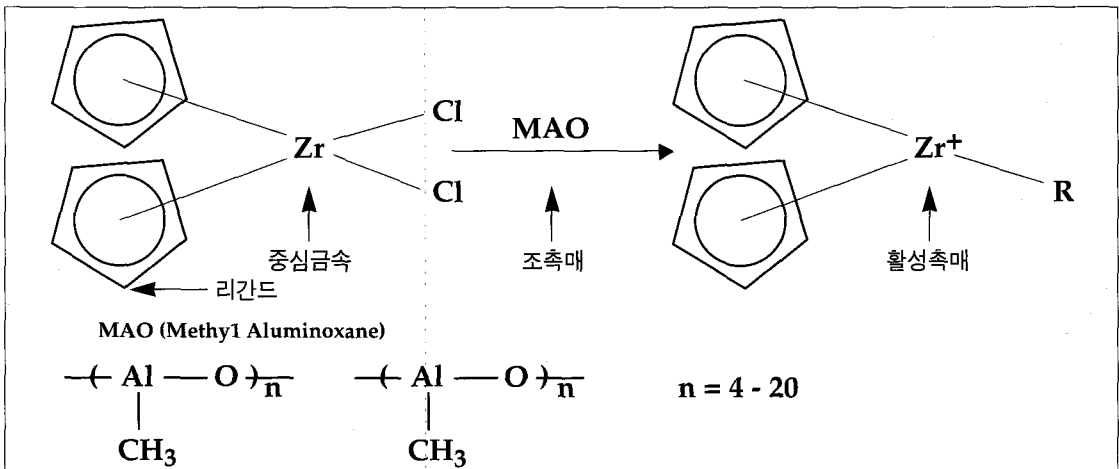
메탈로센 촉매는 그 잠재력에 비교하여 아직은 개발 초기라고 할 수 있으나 앞으로 고분자 산업의 형태와 구조에 큰 변화를 줄 수 있는 새로운 분야라 하겠다. 현재 세계 몇 안되는 기업들만이 상업화에 성공하였으며, 이번에 국내 최초로 LG 화학이 메탈로센 촉매를 개발하여 상

업화에 성공했다.

여기서는 메탈로센 촉매에 대한 간략한 설명과 특징, 세계 기업들의 현황, 그리고 메탈로센 고분자를 이용한 필름에 대한 성질을 알아본다.

촉매란 각종 화학제품을 생산할 때 반응을 쉽게 해주는 일종의 첨가물로서 지금까지 폴리에틸렌 생산에는 고체 형태의 지글러-나타(Ziegler-Natta)촉매가 사용되어 왔다. 이렇게 발견된 지글러-나타 촉매는 발전을 거듭하여 지금은 촉매의 활성이 매우 큰 제 4세대 촉매 개발에 이르게 되었다. 전세계 폴리올레핀(Polyolefin) 생산량의 약 80% 이상이 지글러-나타 촉매로 생산되고 있다.

(그림 1) 메탈로센 촉매의 구성



그러나 촉매 기술의 한계로 인해 과학적인 설계와 합성이 불가능하고, 합성 수지 제조시 원하는 물성을 얻는 것이 쉽지 않고 반응 후 결과에 따른 물성만을 한정적으로 얻어왔다.

한편 폴리올레핀 산업계는 1980년대 초 Kaminsky와 Sinn교수가 발견한 메탈로센/MAO 촉매계에 의해 새로운 변혁을 맞이하게 되었다. 1976년 독일 함부르크 대학의 Sinn 교수의 실험실에서, 우연히 메탈로센 촉매계에 물이 소량 첨가되면 촉매의 활성이 대폭 증가된다는 것을 발견한 것이다. 물은 일반적으로 지글러-나타와 같은 올레핀 중합에서는 촉매에 치명적인 역할을 하여 활성을 떨어뜨리지만, 물이 첨가된 메탈로센 촉매는 오히려 활성이 월등히 증가하였다. 이후 같은 대학의 Kaminsky 교수는 소량 첨가된 물이 MAO라는 새로운 화합물을 생성하고, 이 MAO가 새로운 조촉매로 메탈로센 촉매계에 작용한다는 사실을 알아냈다.

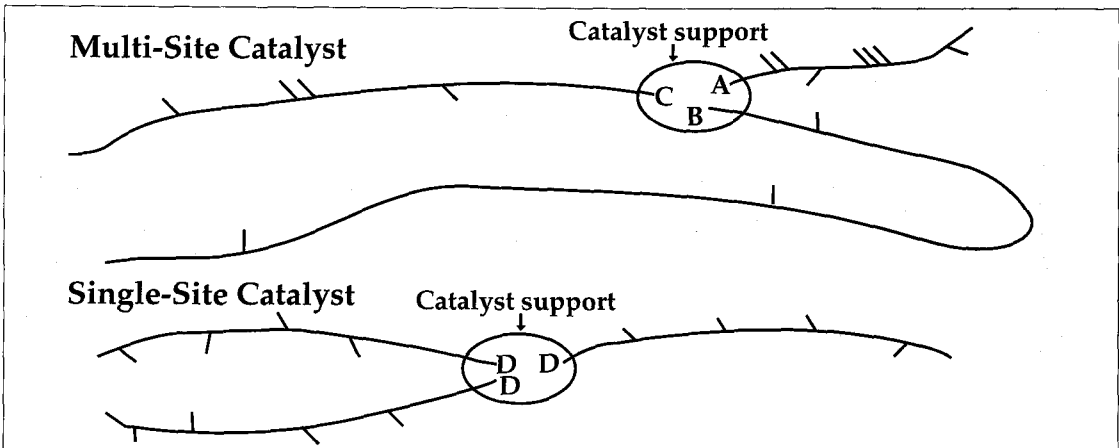
이렇게 발견된 메탈로센 촉매는 거듭 발전하여 현재 많은 기업들이 메탈로센 촉매 상업화를 위한 연구개발을 하고 있다.

## 2. 메탈로센 고분자의 특징

일반적인 지글러-나타 촉매는 반응이 진행되는 활성점이 고체 표면에 분산 되어 활성점의 성질이 고르지 않아 다활성점 촉매(Multi-Site Catalyst)라 하지만, 메탈로센 촉매는 일정한 구조를 가지고 있어서 모든 활성점이 같은 특성을 갖는 단일 활성점 촉매(Single-Site Catalyst)라 한다. [그림 2]에서 보는 것처럼 지글러-나타 촉매는 결가지의 분포가 매우 불규칙적인 반면 메탈로센 촉매는 아주 균일한 분포를 갖는다는 것을 알 수 있다. 이렇게 단일 활성점 촉매라는 특징을 이용하면 밀도가 아주 낮으면서도, 질기고 투명한 물질을 만들 수 있으며, 기존 촉매를 사용할 때보다 가공성, 유동성 및 표면 특성이 월등히 우수한 제품을 생산할 수 있다.

메탈로센 촉매의 가장 큰 특징으로는 촉매의 구조 변환을 통해 수지의 구조 및 물성 조절이 가능하다는 것이며, 기존의 촉매와는 달리 촉매 디자인을 통해 원하는 물성을 갖는 수지를 얻을 수 있다는 것이다.

[그림 2] 다활성점(Multi-Site)촉매와 단일활성점(Single-Site)촉매의 비교



금번 LG화학이 개발한 메탈로센 촉매 역시 과학적인 설계 및 합성이 가능한 유기금속계 촉매로서 합성수지 제품 생산시 원하는 물성을 얻을 수 있을 뿐 아니라 특정한 물성을 자유롭게 조절하는 것이 가능하다.

### 3. 상업화 현황

세계의 석유화학업계는 메탈로센 촉매를 이용한 상업화를 위해 현재까지 30억불 이상의 집중적인 연구개발 투자를 한 것으로 알려졌다. 또한 이러한 신기술의 등장에 따라 연구개발에 따른 위험 부담을 줄이기 위해 업체들간 전략적 제휴가 활발히 추진되고 있다.

현재까지 메탈로센수지 개발의 선두업체는 미국의 Exxon과 Dow를 꼽을 수 있다. 이 두 업체가 15년 동안 투자한 연구비만 해도 10억불에 가까운 것으로 추정된다.

Exxon은 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Polyethylene, LDPE) 생산 공정에 메탈로센 촉매를 적용하여 1991년 최초로 폴리에틸렌의 상업화에 성공했으며 Dow도 1993년 상업 생산에 성공하였다. 이들 제품의 특징은 밀도가 0.88~0.91g/cc 정도인 선형 저밀도 폴리에틸렌 (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE)이라는 것이다. 이어서 일본의 미쓰이, 미국의 Univation(Exxon과 Union Carbide), 영국의 BP 등이 메탈로센 촉매를 적용하여 폴리에틸렌 상업화에 성공하였다. 또한 메탈로센 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)도 Exxon, Hoechst, Fina 등의 회사를 중심으로 활발히 연구되고 있다.

이와 같이 메탈로센 고분자는 폴리에틸렌을 중심으로 이미 상당히 상업화가 진행되었으며,

국내에서도 메탈로센 LLDPE를 수입하여 포장 용기 등에 사용하고 있다. 또한 국내 최초로 LG 화학이 메탈로센 촉매를 당사의 슬러리공정에 적용하여, 독자적인 메탈로센 PE를 개발하였으며, 새로운 분야에 대한 기술 개발도 진행중이다. 향후 국내에서도 본격적인 메탈로센 시대가 시작될 것으로 기대된다.

현재 전망으로는 메탈로센 제품 중 폴리에틸렌, 특히 LLDPE는 2005년 세계 총생산량 1690만톤 중 25%가 메탈로센 촉매로 제조될 것으로 예상된다. 국내에서도 2005년에는 30만톤(3000억원)의 엄청난 시장 규모를 형성할 것으로 예상하고 있다.

### 4. 메탈로센 고분자의 응용

일반적으로 메탈로센 고분자는 투명도가 좋고, 수지 특유의 맛이나 냄새의 문제가 없다. 또한 유연하고 강도가 크며 내환경성이 좋다. 이러한 특성을 이용하여 메탈로센 폴리에틸렌으로 기존제품보다 강도와 투명도가 극히 우수한 필름을 만들 수 있다. 메탈로센 촉매에 의한 LLDPE는 투명도 및 강도면에서 기존 수지에 비해 우수하며, 열봉합(Heat seal) 온도가 낮고 추출물이 적은 특징을 가지고 있다. 또한 기존 수지와 다른 점은, 밀도에 비해 녹는점의 변화폭이 크며, 특히, 0.920g/cc이하 밀도에서는 기존의 LLDPE에 비해 필름 제품의 Dart 충격강도가 월등히 큰 값을 갖는다.

또한 메탈로센 촉매를 이용하면 밀도가 아주 낮은 거의 탄성체같은 제품도 만들 수 있다. 수지의 밀도가 0.85~0.91 g/cc 정도 되면 기존의 EVA, Ionomer와 비교하여 열봉합 및 충격강도

등이 우수하여 이들 물성이 요구되는 필름 등 여러 분야의 시장 침투가 예상되며, 의료분야에서는 기존의 연질 PVC를 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

또한 메탈로센계 폴리올레핀은 기존 수지와 블렌드 특성이 우수하여 서로 부족한 부분을 보충하는 수지간의 혼합을 통해 물성을 현저하게 개선시킬 수 있으며, 특히 중포용이나 일반 포장용, 냉동음식 포장용 필름분야에서는 두께감소가 가능하여 더욱 환경 친화적이라 할 수 있다. 현재 국내에서는 메탈로센 수지가 이러한 블렌드용으로 전량 소비되고 있는 단계에 있다.

폴리프로필렌의 경우, 다양한 특성을 갖는 수지를 만들 수 있으며, 기존 수지에 비해 융점이 낮고 내충격성, 투명성 및 열봉합 성질이 우수할 뿐 아니라 지글러-나타로 만든 PP에 비하여 열변형온도가 높으며 경도(Hardness)가 좋은 것으로 알려져 있다.

또한 전기절연 파괴전압이 크며, 융점이 높아 내환경성이 우수하여, 식품포장재료, 섬유(부직포), 사출성형 뿐 아니라 압출코팅 등의 용도가 기대되고 있다.

세계 유수의 기업들이 메탈로센 촉매를 이용하여 개발한 수지들을 살펴보면 일반적으로 사

용되는 용도보다는 고기능성이 필요하거나 기존의 제품에서는 찾기 힘들었던 성질이 요구되는 곳에 주용도가 개척되고 있다.

간단한 예로 식육류에 사용하는 포장용 재료를 메탈로센으로 만든 필름을 사용하거나, 진공포장에 쓰이는 부분이 그것이다.

이런 분야에서 필요한 특징은 열봉합 온도가 낮아야 하고 포장재의 강도가 우수하여 쉽게 찢어지지 않아야 하며 앞에서 말한 포장재에서 나올 수 있는 수지의 독특한 맛이나 냄새가 없어야 한다는 것이다.

메탈로센계 필름은 이와 같은 성질을 모두 만족시켜 기존에 식육류 포장에서 문제가 되었던 부분을 말끔하게 해결한 것이다.

이렇듯 메탈로센 고분자 제품의 개발은 폴리올레핀과 같은 범용 소재를 고성능화하여 신규 수요를 만들어 낼 뿐 아니라 값이 비싸고 재활용이 어려운 기존 제품을 대체하는 효과가 있다.

특히, 고객이 요구하는 물성을 그대로 반영하여 촉매 구조를 설계함으로써 제품을 디자인하고 개발할 수 있는 새로운 생산방식이 이뤄질 것으로 생각된다. ☐

### 包裝人の 날 宣布

包裝材生産, 研究, 加工, 管理 및 기타 包裝産業 關聯 分野에 從事하고 있는 모든 包裝人들의 共感帶를 형성, 안으로 是 公正去來秩序 誘導의 品質 및 技術開發을 통한 先進化된 包裝産業을 創達하고 밖으로는 包裝材 品質, 世界 속에 韓國 環境 親和의 世界化를 追求, 世界 속에 韓國 包裝産業의 위치를 定立하여 尙차 後孫들에게 敬謹한 包裝文化를 넘 겨주기 爲해 每年 2월 25日을 "包裝人의 날"로 宣布합니다.

1998年 2月 25日

(社)韓國包裝協會

-(사)한국포장협회는 매년 2월 25일을 '포장인의 날'로 제정하고 이를 포장인들에게 널리 알리고자 위 선포문을 게재합니다.