



# 신세대 저밀도 폴리에틸렌

## Low Density Polyethylene

鈴木靖朗 / SUMITOMO CHEMICAL Co., Ltd. 폴리에틸렌 사업부

### 1. 서론

폴리에틸렌의 역사는 제1세대로서 영국의 Imperial Chemical Industries(ICI)에 의해 시작된 고온고압 하에서의 에틸렌중합법의 발명에 의한 고압법 저밀도 폴리에틸렌(고압법 LDPE : HP-LDPE)으로 시작되었다. 다음으로 치글러-나타게열 촉매로 대표되는 고체촉매의 발견에 의해 에틸렌단독 또는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀을 공중합시킨 직쇄(直鎖)상의 폴리에틸렌의 제조가 가능해졌다. 이것에 의해 밀도가 다른 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도폴리에틸렌(MDPE) 및 직쇄(直鎖)상태의 저밀도폴리에틸렌(L-LDPE)이 등장하여 제2세대로 자리잡게 되었다. 또한 메탈로센 계열 촉매를 중심으로 한 제3세대의 균일계 폴리에틸렌이 개발되었다.

이들 폴리에틸렌은 그 분자구조를 제어하는 것으로 종류별 성능을 향상시키면서 다방면의 용도분야로 진출·진화를 하여 주요한 범용합성수지 재료의 하나로 없어서는 안 되는 존재가

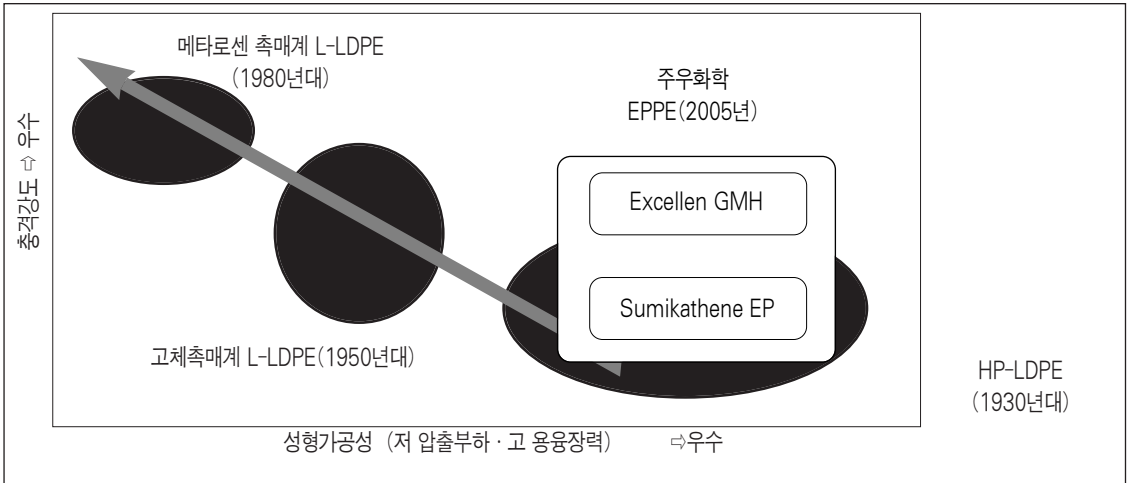
되어있다. 또한 그 긴 역사임에도 불구하고 수지메이커 각사에서는 새로운 기능·성능의 부여를 목적으로 현재에도 왕성한 연구개발을 하고 있다.

이 글에서는 제4세대의 저밀도폴리에틸렌(LDPE)소재로서 당사가 새롭게 개발하여 2005년에 발표한 Easy Processing Polyethylene(EPPE : EPPE는 간편(易)한 가공성PE를 총칭하는 것이지만, 이하 당사의 EPPE를 EPPE로 표기) 'Sumikathene EP' 'Excellen GMH'에 관하여 그 특징을 소개함과 동시에 새로운 시장으로의 기여와 가능성에 대해 기술하겠다.

### 1. EPPE 위치

현재 다수의 메이커가 LDPE를 생산하고 있지만 성형가공성과 기계적강도의 관점에서 정리하면 [그림 1]과 같이 표현하는 것이 가능하며 이 그림에서 각 폴리에틸렌의 개발 연대를 쫓으면 개발방향의 역사를 알 수 있다.

[그림 1] LDPE 위치



1930년대에 최초로 발명된 HP-LDPE는 용융압출시의 압출부하가 낮고 용융장력이 높기 때문에 인플레이션성형이나 이형압출 등의 가공특성에 뛰어났지만, 한편 기계적 강도가 낮았다.

그 후 1950년대에 개발된 치글러-나타계열로 촉매로 대표되는 촉매에 의해, 우선 에틸렌의 중합체인 HDPE가 공업화되어 1970년대 후반에는 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀을 같이 중합시켜서 얻어진 L-LDPE가 공업화 되었다. L-LDPE는 HP-LDPE와 비교하여 기계적 강도가 뛰어나지만 압출부하의 상승이나 용융장력의 저하로 성형가공성은 저하되었다.

1980년대에 개발되어 1990년대에 공업화된 기존의 폴리에틸렌으로서 가장 새로운 메타로센계 L-LDPE는 더욱 뛰어난 기계적 강도를 보이지만 좁은 분자량분포로 인한 고 압출토크, 인플레이션성형 가공 시의 용융장력부족 등 성형가공성은 더욱 저하되었다.

이와 같이 성형가공성과 기계적 강도라는 2가지의 시점에서는 폴리에틸렌개발의 역사는 기계적강도의 개량을 주요한 목적으로 하여 가공성을 희생해 왔다고 말할 수 있다.

당사가 2005년에 선보인 EPPE(‘Excellen GMH’ ‘Sumikathene EP’)는 가공성을 희생하여 기계적강도의 향상을 하는 기존의 개발방향에서 탈피하여 가공성과 기계적 강도의 양립을 목표로 개발에 성공한 신규소재이다.

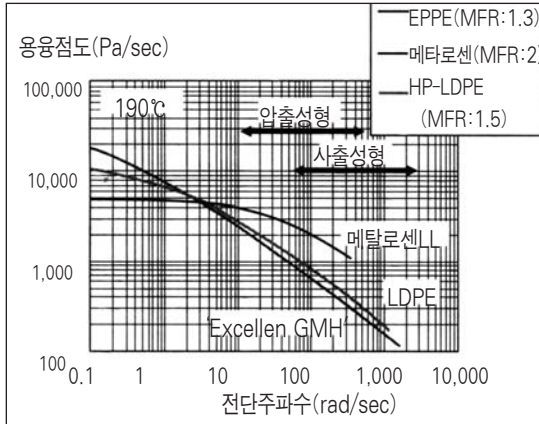
특히 ‘Excellen GMH’은 HP-LDPE의 간편한 가공성을 유지하면서 그 기계적 강도를 향상시킨 제4세대로 자리 잡은 최초의 폴리에틸렌 소재이다.

## 2. EPPE 특징

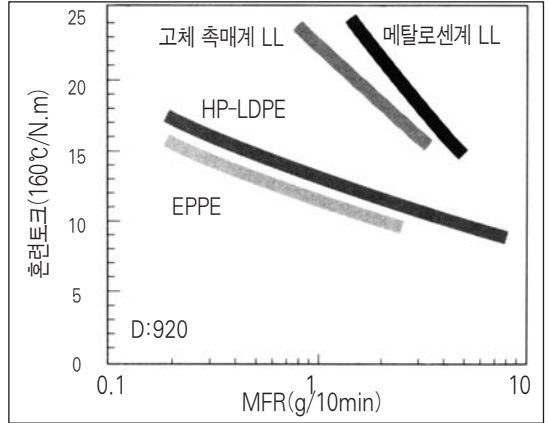
EPPE는 메탈로센계 촉매에 의해 제조되는 에틸렌 ·  $\alpha$ -올레핀 공중합체로 분류되지만 메탈로센계 L-LDPE로서 예전부터 일반적으로 알



[그림 2] 각종 PE 용융점도 특성



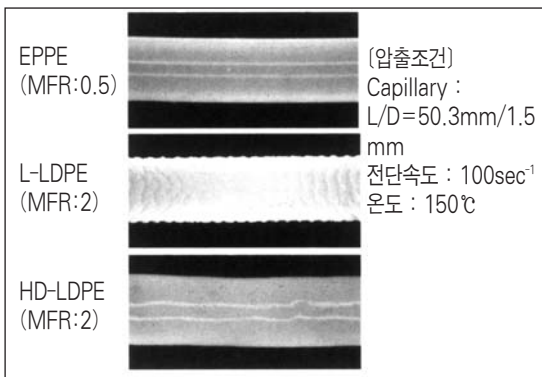
[그림 3] 각종 PE MFR vs 혼련토크



려진 분자량분포가 균일하며, 직쇄(直鎖)상의 분자구조를 가진 L-LDPE와는 크게 다르며 장쇄분기(長鎖分歧)를 갖고 있는 점에 특징이 있다. 그렇기 때문에 L-LDPE의 범위에 속하지 않는 새로운 구조가 EPPE의 성형가공성 및 물성에도 L-LDPE와 다른 특징을 부여하고 있는 것으로 생각된다.

여기에서는 가공특성 및 물성에 대하여 개설(概說)하겠다.

[사진 1] 압출 Strand 외관



### 3-1. 가공특성

#### 1) 용융점도

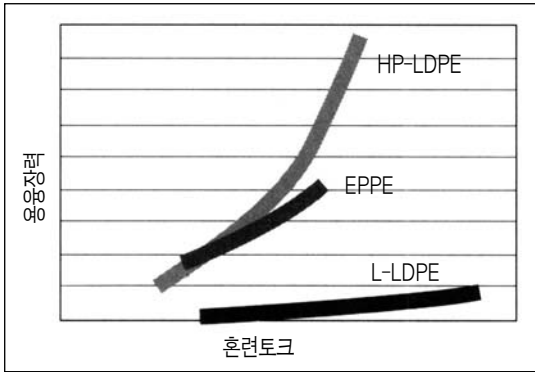
거의 비슷한 멜트플로레이트[MFR(1.3~2)]을 가진 EPPE, HP-LDPE, 메탈로센계 L-LDPE의 용융점도(190°C)의 전단속도의존성을 [그림 2]에 나타냈다.

고분자재료에서는 일반적으로 용융점도가 고전단 하에 있어서 저하한다(Shear thinning 현상). 직쇄구조를 가진 메탈로센계 L-LDPE는 비교적 점도의 전단속도의존성이 적은 것에 대해 장쇄분기를 함유하는 HD-LDPE에서는 고전단하에서 눈에 띄게 점도저하를 일으킨다. EPPE는 HP-LDPE와 비교하여도 이 현상이 더욱 눈에 띈다.

[그림 3]에 혼련토크의 MFR 의존성을 표시하였으나 [그림 2]의 용융특성에서 예측되는 것과 같이 EPPE의 혼련토크는 HP-LDPE보다 더욱 낮다.

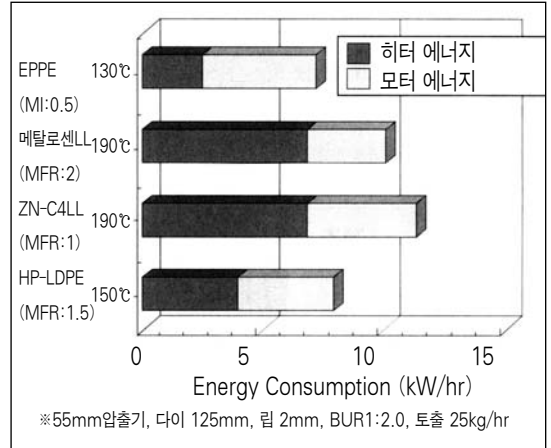
[사진 1]에 Capillary Rheometers에서 용융상태로 압출한 Strand 표면의 관찰사진을 표시

[그림 4] 혼련토크와 용융장력



했다. 150℃, 100sec-1의 조건에서 Strand 표면은 폴리에틸렌의 종류에 따라 크게 다르며, MFR=2의 L-LDPE에서는 Melt fracture 현상이 관찰되는 것에 비해, HP-LDPE의 표면은 비교적 평평하며 매끄럽다. EPPE의 경우는 더욱 Melt fracture 현상이 일어나기 쉬운 MFR(0.5)로 놓아도 표면은 매우 평평하며 매끄러워 HD-LDPE와 비교하여도 우수한 것을 알 수 있다. Melt fracture 현상을 일으키기 힘

[그림 5] 인플레이션가공 시의 소비 에너지

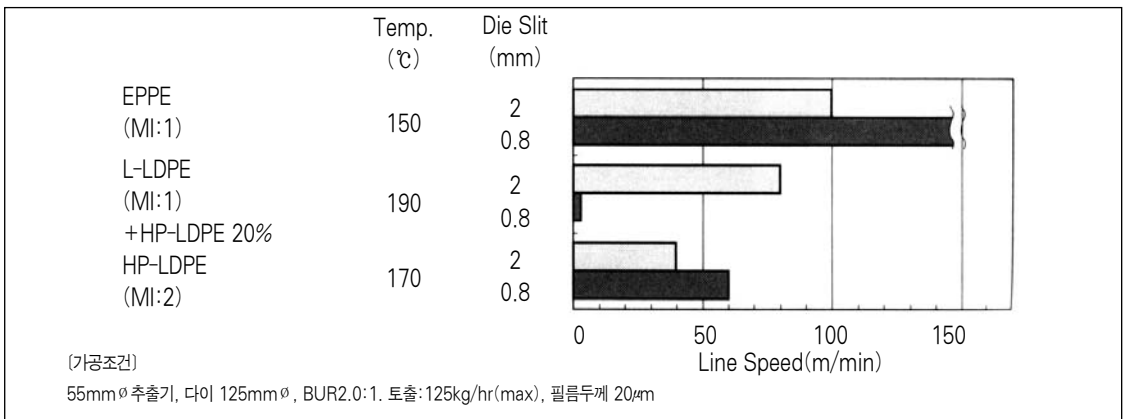


든 성질은 고속가공이나 점도가 상승하는 저온 가공 등, 혹한 가공조건에 있어서 특징을 발휘하는 것이 기대된다.

2) 용융장력

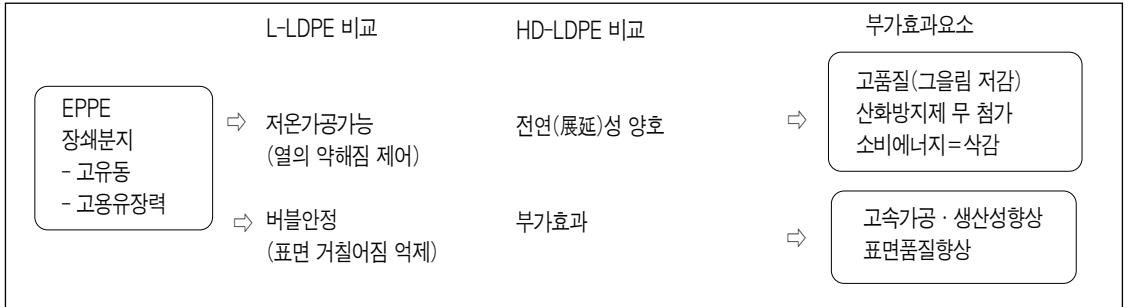
용융장력은 인플레이션성형, 플로성형, 이형 압출, 발포성형이나 캘린더성형 등에 있어서 중요한 요인이다. 혼련토크와 용융장력의 관계를 [그림 4]에 나타냈다.

[그림 6] 인플레이션 고속 가공성





[그림 7] 인플레이션 고속 가공성



예를 들어, 인플레이션성형에 있어서 예전부터 L-LDPE가 HP-LDPE보다 압출토크가 높고 버블안정성이 약한 것은 알려져 있지만, 이 현상은 도면4에 의해 이해가 가능하다. 즉, L-LDPE는 토크가 높은 그레이드에 있어서도 용융장력은 매우 낮으며 버블안정성이 낮지만 한편, HP-LDPE는 낮은 토크에서 압출이 가능하며 압출된 후에는 높은 용융장력을 나타낸다. 따라서 압출 후의 형상안정성·유지성이 요구

되는 인플레이션성형, 이형압출성형, 플로성형 및 발포성형 등에 L-LDPE의 적용은 곤란한대 반해, HP-LDPE는 이들의 성형에 뛰어난 적응을 보인다.

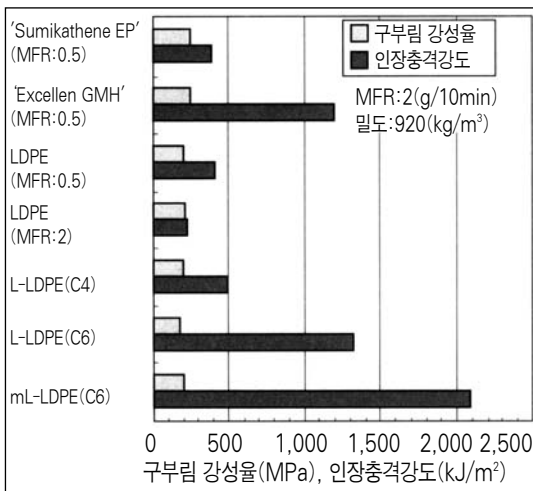
EPPE의 성형가공특성은 [그림 4]에서와 같이 HP-LDPE에 가까운 편이며 HP-LDPE와 비슷한 뛰어난 가공특성을 보인다. 그런 이유로 EPPE는 인플레이션성형, 플로성형, 이형압출성형, 발포성형 등 HP-LDPE나 에틸렌·초산비닐공중합체(EVA)가 일반적으로 사용되고 있는 기존의 성형가공기에 대해, 그대로 또는 경미한 조건변경 만으로 적용하는 것이 가능하며 각 용도로의 전개가 진전되고 있다.

### 3) 가공

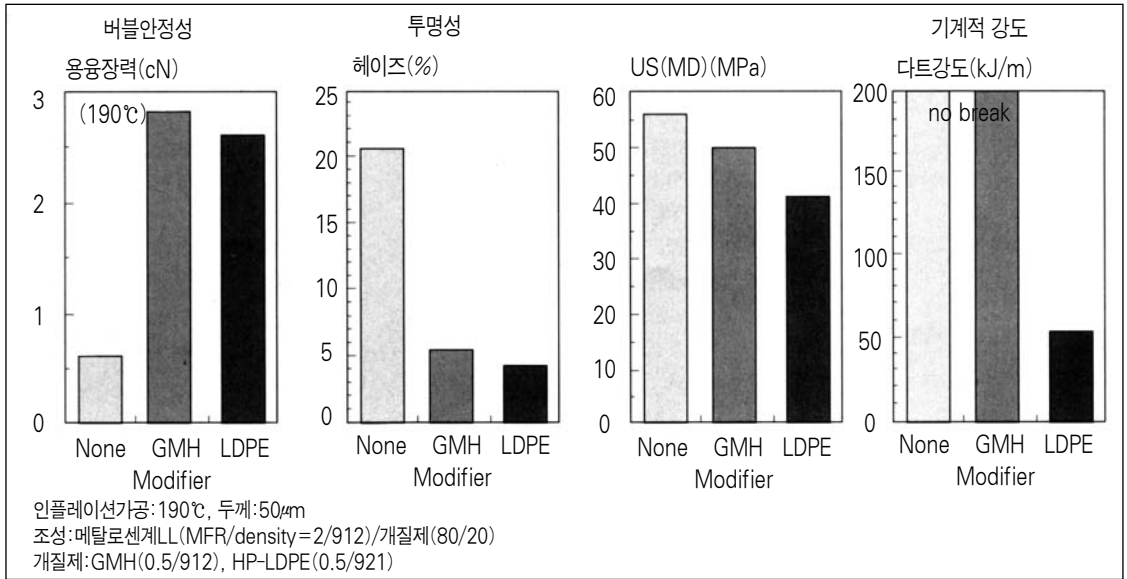
EPPE의 용융거동에 있어서의 특징은 실제의 성형가공에 있어서도 L-LDPE나 HP-LDPE에 대해서도 눈에 띄는 특징을 발견한다.

각종 폴리에틸렌을 표시의 가고오전에서 인플레이션성형 할 때에 필요로 하는 전소비에너지(압출기 모터소비전력+히터소비전력)를 [그림 5]에 나타냈다. EPPE 및 HP-LDPE는 L-LDPE에 비하여 성형가공 시의 용융점도가 비교적 낮으며, Melt fracture도 일어나기 힘들기

[그림 8] EPPE 물성적 자리매김



[그림 9] 브랜드에 의한 L-LDPE 개질 효과



때문에 저온가공이 가능하며, 결과로서 저소비 에너지에서의 가공이 실현된다. 또한, EPPE는 HP-LDPE보다도 용융점도의 온도 의존성이 상대적으로 적으며 점도가 상승하는 저온에서의 가공은 HP-LDPE보다도 용이하다.

일반적으로 L-LDPE에서는 그 용융특성에서 필름성형 시에는 고온에서의 가공이 필요하다.

폴리에틸렌의 고온가공은 열이 약해지는 현상에 의해 그을림이나 휘시아이 등의 품질문제를 잠재적으로 품고 있으며, 열화(劣化)방지를 위해 산화방지제를 첨가하는 것이 일반적이다.

EPPE는 고온에서의 가공도 아무런 문제가 없지만 그 뛰어난 저온가공성은 폴리에틸렌의 열화(劣化)를 일으키기 힘들다고 하는 관점에서는 커다란 메리트이며 산화방지제 무첨가의 가공도 가능하다. EPPE에서는 이 특성을 활용하기 위

해 산화방지제 · 중화제 · 활제(滑濟)도 첨가하지 않는 무첨가 그레이드도 라인업하고 있다.

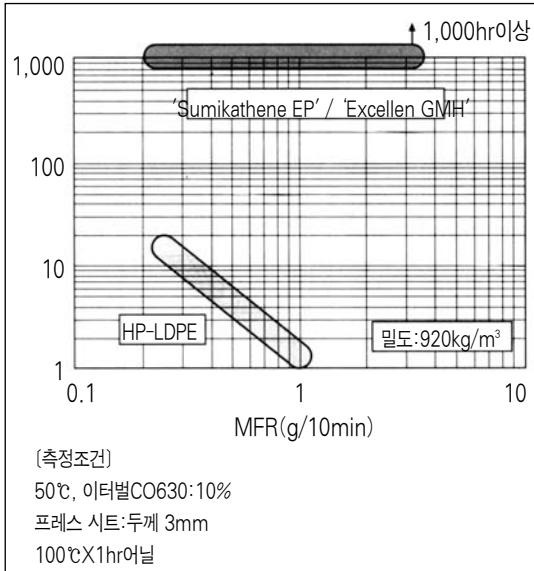
[그림 6]에는 각 LDPE의 인플레이션성형에 있어서의 고속가공성평가결과를 나타냈다.

그러나 L-LDPE 단독에서의 가공성은 낮으므로 L-LDPE에 HP-LDPE를 20% 브랜드 한 재료를 비교로 사용하였다. 가공온도는 각각의 수지에 적합한 온도설정에서 20μm두께의 필름을 다이 립 사이에 0.8mm 및 2mm로 제막하였다. EPPE는 어떤 다이스(dies)에서도 L-LDPE나 HP-LDPE에 비해 고속가공이 가능하며, 특히 0.8mm의 좁은 립에서는 사용한 성형가공기의 설비상의 상한속도(140m/min)까지 도달하였다.

적절한 가공기를 선택하는 것으로 더욱 고속 운전이 가능할 것으로 생각된다. EPPE의 고속



[그림 10] 내환경 응력 균열성



가공성의 특징은 L-LDPE에 비해 버블안정성에 뛰어난 점에 있으며 HP-LDPE에 대해서는 연전성(pulling down)이 뛰어난 것이다.

이상 기술한 바와 같이 EPPE는 용융특성·성형가공성에 있어서 HP-LDPE와 흡사한 거동을 나타낸다고 말할 수 있으나 HP-LDPE와도 다른 특징을 갖고 있다.

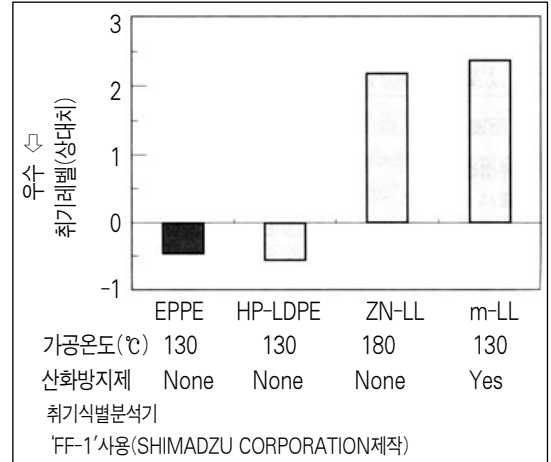
기존의 성형가공기를 이용하여 제품을 제조하는 것이 가능하지만, 더욱 이 기능을 살려서 종래의 소재에서는 달성하지 못한 생산성향상이나 제품의 고품질화·고부가가치화를 실현하고 있다(그림 7).

### 3-2. 여러 가지 물성

#### 1) 기계물성

[그림 8]에 EPPE와 기존의 LDPE(전부 밀도:920)의 구부림 강성과 인장충격강도의 관계

[그림 11] 각종 저취 폴리에틸렌 취기레벨 비교



를 나타내었다. 각 LDPE 모두 밀도가 같기 때문에 구부림 강성은 거의 같은 값을 나타낸다.

인장충격강도에서는 'Sumikathene EP'는 거의 HP-LDPE의 기계적 강도에 가까운 레벨을 나타내며, 'Excellen GMH'는 치글러-나타계의 촉매에 의한 HAO(1-핵센, 1-옥텐이 주를 이룸)계 L-LDPE에 가까운 기계적 강도를 나타낸다.

가공성과 기계적강도의 밸런스를 고려하면 'Sumikathene EP'는 거의 HP-LDPE에 상당하는 성질을 나타내며 'Excellen GMH'는 HP-LDPE의 가공성과 HAO·L-LDPE의 기계적 강도를 겸비한 소재라고 말할 수 있다.

#### 2) L-LDPE 개질 특성

EPPE는 L-LDPE의 성형가공성·필름의 투명성을 개량하기 위한 브랜드용 재료로서도 유효한 특징을 보인다. 일반적으로 L-LDPE 단독으로는 인플레이션성형가공성·필름의 투명성이 떨어지지만 HP-LDPE를 20~30% 브랜드

[표 1] 그레이드 및 용도 예

'Sumikathene EP'(HP-LDPE 라이크)							
CU1002	0.9	918	600	무	-	일반필름 · LL개질	프로제품, 이형 압출품,
CU0002	0.3	922	600	무	-	세미 · 봉지, 래미네이트 원 반, 공업용 필름 등	케이블 피복, 폼 등
Excellen GMH(고강도LDPE)							
CB0001	0.5	921	840	산화방지제	표준	일반필름, LL개질, 래미네이 트 원반, 농업용PO, 봉지 등	시트종류, 이형압출품 등
CB5001	0.5	920	1,150				
CB0002	0.5	912	1,160	무	저온 썬 · 유연		
CB5002	0.5	913	1,220	무			
CB5004	0.5	920	1,150	무	표준	무첨가필름, 무첨가래미네이 트 원반, 공업용 필름 등	플로제품, 시트종류, 케이블 피복, 폼 등
CB2002	1.8	920	530	무	표준 · 고유동		
CB0004	0.2	926	560	무	내열 · 고강성		

하면 각각의 성질이 대폭 개량되는 것이 알려져 있다.

[그림 9]에는 메탈로센계 L-LDPE 단독 및 이것에 'Excellen GMH' (MFR:0.5, d:912), HP-LDPE(MFR:0.5, d:921)을 각각 20% 브랜드 한 재료의 성형가공특성 및 필름의 강도를 나타냈다.

L-LDPE으로의 'Excellen GMH' 브랜드는 HP-LDPE브랜드와는 거의 같은 가공성 · 투명성개량효과를 보임과 동시에 HP-LDPE 브랜드의 경우에 나타나는 기계적강도의 큰 저하를 억제하는 점이 특징이다.

한편 L-LDPE로의 'Sumikathene EP'의 브랜드에 의한 개질효과의 면에서는 'Excellen GMH'와 동등하며 필름의 기계적 물성은 브랜드계에 비해 저하하지만 HP-LDPE를 브랜드한 경우에 비교하면 뛰어난 특성을 보인다.

2) 그 외

EPPE는 이밖에도 뛰어난 내환경응력특성(耐環境應力特性)이나 저취기성(低臭氣性) 등의 특징을 갖고 있다. HP-LDPE는 일반적으로 응력하에서 계면활성제에 접촉한 경우 접촉면에 균열이 생겨 비교적 단시간에 제품파손이 되는 것으로 알려져 있다.

이 현상은 내환경응력균열성으로 알려져 있으나 일정조건 하에서 계면활성제와 접촉 후 응력균열이 발생하기까지의 시간과 MPR의 관계를 [그림 10]에 나타내었다.

거기에 나타냄과 같이 'Sumikathene EP', 'Excellen GMH' 모두 HP-LDPE에 비해 확연히 뛰어난 내환경응력균열성을 나타낸다.

L-LDPE에서는 가공성이 떨어지기 때문에 HP-LDPE로 집중되어 사용되는 용도에 있어서도 내환경응력균열성 등의 내구성이 요구되는 경우는 EPPE에 의해 고성능화가 가능하다.

[그림 11]에 EPPE과 기존의 LDPE에서의





[표 2] 주요 필름용도와 특징 성질

LDPE대체 (‘Sumikathene EP’)	일반필름	○	-	-	○	-
	초박형 필름	-	○	◎	-	무첨가·윤활성
	무첨가필름	◎	-	-	-	LL투명성개량
	LL개질	-	◎	-	○	저취(低臭) 저미각(低味覺)
고성능필름 (‘Sumikathene EP’ 및 ‘Excellen GMH’)	레이네이트원반	○	-	-	◎	무첨가·윤활성
	무첨가 레이네이트원반	◎	-	-	◎	LL개질·브랜드
	고강도 필름	-	◎	-	◎	방담제 브리드·두껍고 투명함
	농업용 필름	○	◎	-	◎	

[표 3] 주요 비 필름용도와 특징

이형압출제품						
각종 파이프	LL, HP-LDPE	이형압출			○	광택
튜브	EVA, HP-LDPE	이형압출	◎	◎	○	내약품성
그 외	EVA, HP-LDPE	이형압출			◎	광택
전선피복	LL, HP-LDPE	이형압출	◎	○	○	-
각종시트	EVA, HP-LDPE, LL	T다이	◎	○	◎	-
		캘린더	○	◎	◎	-
플로 보틀	HP-LDPE	플로성형	○	◎	◎	-
발포제품						
단열제	HP-LDPE	압출발포	◎	◎	◎	-
완충제 외	EVA	프레스발포	-	◎	◎	경량화
	HP-LDPE	압출발포	◎	◎	◎	-

필름의 취기(臭氣) 레벨을 비교하였다. EPPE는 그 특징인 무첨가그레이드와 저온가공을 겸비하면서 HP-LDPE와 같은 저취기레벨을 얻고 있다.

그 밖에 예를 들어 그린하우스 등의 농업용 필름용도에서는 방담제(防曇濟)의 브리드특성이 종래에 같은 용도로 사용되어 오던 EVA이나

L-LDPE, HD-LDPE와 다른 점을 활용한 전개 등도 시작되고 있다.

이와 같이 EPPE는 기존의 LDPE에 대해 성형가공성·기계적 물성 면에서 눈에 띄는 특징을 나타내지만 이 외에도 지금까지의 소재에는 없었던 기능성을 갖고 있어 새로운 전개가 기대되고 있다.

## 4. 용도 전개

이상 EPPE의 특징에 관하여 개설했다. EPPE의 그레이드 일관과 주요 적용용도를 [표 1]에 나타냈다. HP-LDPE와 유사한 성능을 가진 'Sumikathene EP' 와 기계적강도가 뛰어난 'Excellen GMH' 로 분류되지만 어떤 그레이드도 EPPE의 특성을 살린 무첨가 그레이드가 주체가 되어있다.

특히 'Excellen GMH' 의 밀도범위는 912~926까지로 넓으며 저온 쉘용 그레이드나 우유 등 성냉적합(省冷適合)그레이드 등 용도에 맞춰 선택이 가능하다.

EPPE는 뛰어난 성형가공성을 살린 용도전개, 뛰어난 성형가공성과 기계적 물성을 합친 고부가가치화 용도로의 전개가 기대된다.

구체적으로는 초박형 필름, 에너지 절약 가공이나 생산성향상의 추구, L-LDPE의 개질, 성형가공시의 문제에 의해 HP-LDPE만이 적용 가능했었던 제품의 고성능화, 무첨가제와 저온

가공의 조합에 따라 무첨가제품, 광폭 인플레이션 성형성 · 고투명 · 두꺼운 소재의 필름, 방담제(防曇濟)의 특수한 브리드특성 등을 활용한 농업용 필름으로의 적용사례를 들 수 있다.

현재 진행되고 있는 EPPE의 필름용도로의 전개를 분야별로 적용의 특징을 정리하여 [표 2]에 나타냈다. [표 3]에는 필름 이외의 용도의 전개에 대해 정리하여 [사진 2]에 용도사례를 표시하였다.

## II. 결론

당사는 제4세대 폴리에틸렌에 분류되어 장쇄분기를 함유하는 새로운 재료, EPPE('Sumikathene EP', 'Excellen GMH')의 상업화에 성공하여 2005년 7월에 선보였다.

이 분야의 폴리에틸렌으로서 세계에서 처음으로 실용화 한 것으로 알고 있다.

EPPE의 장쇄분기를 함유하는 분자구조에 기인한 가공특성이나 기계적 물성은 기존의 LDPE와는 크거나 작게 차이가 있으며 그 특징을 살리는 것으로 기존의 용도는 물론 새롭게 창출되는 용도에도 전개가 시작되었다.

또한 EPPE는 2008년에 사우디아라비아의 라비그에서 사우디 아람코사(社)와 합동회사인 페드로라비그에서 생산능력이 25만ton/1년(폴리에틸렌 전체로는 90만ton/1년)의 브랜드로 생산될 예정이다.

앞으로 EPPE의 갖고 있는 특성을 십분 발휘하기 위해 새로운 돌파구에 의한 고객의 니즈에 대응하도록 신규용도의 창출을 시도하면서 고객과 일체화된 시장개발을 진행하고 싶다. [K]

[사진 2] 각종 성형 용도 사례

