

## LLDPE의 제조와 물성

김 영 하\*

### 1. 서 론

최근까지 범용수지분야는 획기적인 개혁이 없이 생산 및 소비구조의 현상이 반영구적으로 지속될 것으로 예상되었다. 따라서 폴리올레핀공업은 고밀도폴리에틸렌(HDPE)과 폴리프로필렌(PP)의 일부 중부분야를 제외하고는 저밀도폴리에틸렌(LDPE)과 같이 3수지가 각각 특유의 물성과 시장분할을 나타내고 있었다. 그러나 1978년 경부터 새로이 소개된 선형(linear) 저밀도폴리에틸렌(LLDPE)은 공정상의 경제성과 보완적인 물성으로 기존 HDPE 및 특히 LDPE와 시장경쟁을 벌리고 있음은 물론 최근 국내에도 가공시설 가동과 제조시설의 도입이 검토되고 있음은 잘 알려진 사실이나 차제에 역사, 제조공정 및 물성에 관하여 정리하여 보았다.

1930년대에 영국 ICI회사에 의하여 개발된 고압 LDPE제조공정은 1,000~3,000기압의 고압과 300°까지의 고온하에서 에틸렌이 촉매와 함께 tube형 또는 교반 autoclave내에서 라디칼중합에 의하여 밀도 0.915~0.935의 LDPE가 제조된다. 이러한 저밀도는 반응중에 수반되는 장쇄분지(long-chain) 및 단쇄분지(short-chain branching)에 의한 결정도(crystallinity)의 감소이며 장쇄분지의 수는 탄소 1,000개당 8~40개이다. 현재 세계적인 고압 LDPE생산시설은 년 1,500만톤에 달하며 우리나라도 한양화학의 울산(autoclave형, 5만톤) 및 여천(tubular형, 10만톤)에서 제조되고 있다.

1950년대의 Ziegler-Natta촉매의 개발은 고분자공업과 유기금속물 화학의 혁명을 일으켰다<sup>1</sup>. titanium, nickel, cobalt 및 vanadium 등의 전이

금속과 aluminum 알킬유도체의 작용으로 저온저압조건에서  $\alpha$ -olefin이 입체규칙성을 가진 중합체로 제조되는 저압공정으로 밀도 0.94 이상의 HDPE이 제조되며 branching의 수는 5개/1,000 탄소원자 이하이다. 또한 동시에 Phillips사에 의하여 개발된 저압 HDPE 제조공정은 산화크롬이 실리카 또는 알루미늄에 지지된 독특한 촉매를 사용하여 지속적인 발전을 하고 있고 Ziegler-Natta공정은 HDPE 이외에 PP생산에 적용할 수 있는 장점이 있다. 현재 저압 HDPE제조시설은 세계에 총 8백만톤에 달하며 우리나라에도 Ziegler-Natta공정에 의한 대한유화(HDPE 7만톤, PP 11만톤)와 호남석유화학(HDPE 7만톤, PP 8만톤)이 생산중이다.

LLDPE는 1960년대에 이미 시장에 소개되었으나 생산 및 가공기술의 미숙으로 정제되어 있던 중 1978년 이후 특히 Union Carbide사의 기상중합공정<sup>2</sup>(UNIPOL)개발로 경제적인 공정과 독특한 물성으로 특히 LDPE의 시장을 침투하고 있다. LLDPE는 에틸렌과 8~10%의  $\alpha$ -올레핀의 전이금속유도체에 의한 공중합물이며 공정에 따라 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐이 쓰인다. 이들

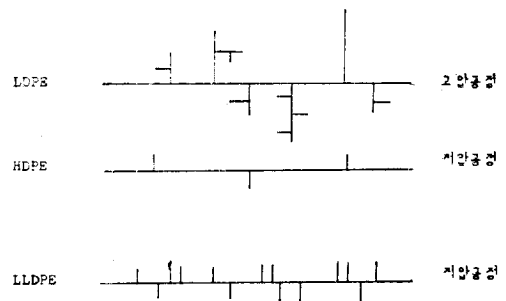


Fig. 1. 3가지 PE의 간략한 구조도

한국과학기술원 화학공학부(Young Ha Kim, Div. of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology P.O. Box 131, Dong Dae Mun Seoul, Korea)

공중합 단량체는 random하게 주쇄(main chain)에 위치하여 많은 단쇄분자를 보유하므로 결정도의 저하로 밀도 0.92정도의 LDPE를 형성하나 장쇄분자가 없는 선형주쇄구조를 유지하므로 독특한 LLDPE의 물성을 나타내게 된다. Fig. 1에 3 PE의 구조를 비교하였다.

## 2. 합성 및 제조공정

### 2-1. Ziegler-Natta 중합

근대 고분자화학의 새로운 장을 연 Ziegler-Natta중합은 학계와 산업계의 광범위하고 집중적인 연구에도 불구하고 그 핵심적인 active-site의 구조, 중합 및 입체조절 mechanism 등이 완전히 규명되지 않고 있으나 반면에 산업계에서는 새로운 고효율의 촉매개발 및 새 공정의 개발이 눈부심은 일면 기이한 현상이다.

Ziegler-Natta중합은 촉매의 용해도에 따라 균일계(homogenous system)와 비균일계(heterogeneous system)로 나뉘며 전자는 EPDM제조를 위한  $VOCl_3$  또는  $VCl_4$ 와 알킬알루미늄유도체,  $Cp_2 TiCl_2$ 와 알킬알루미늄유도체가 대표적이고 후자는 PE, PP의 상업적 생산에 쓰이는  $TiCl_3$ 와 알킬알루미늄,  $Cr_2O_3$ 계이다.

$\alpha$ -올레핀 Ziegler-Natta 중합은 특정한 격자(lattice)구조의  $TiCl_3$  표면에 단량체가 흡착 complexation된 후에 활성화된 탄소-전이금속결합사이로 삽입(insertion)중합된다. 중합이 진행되는 active site의 구조 및 형성과정에 대하여 아직 결론을 얻지 못하고 있으나 Fig. 2에 나타난 두 구조로 집약되고 있는데 중심 전이금속이 6개의 배위결합을 소유하며 이 중 올레핀이 배위결합할 수 있는 빈 곳(vacancy)과 활성화된 탄소-금속  $\sigma$ 결합이 존재하고 이  $\sigma$ 결합은 알킬알루미늄과 올레핀의 반응으로써 형성된다. 이러한 active site는 결정의 자장자리와 이상(imperfection)

이 있는 곳이며 그 농도는 전체의 1% 미만으로 떨어져서 있다<sup>3-5</sup>.

따라서 Ziegler-Natta중합은 알킬금속의 종류와 ligand의 성질; 전이금속의 종류, 결정구조, 산화가와 ligand의 성질; 상기 두 성분의 상대농도 및 절대농도, 혼합 조건(온도, 시간 및 순서); 불순물 또는 물 등의 Lewis염기의 존재등에 민감하게 변화하며 재현성이 적다.

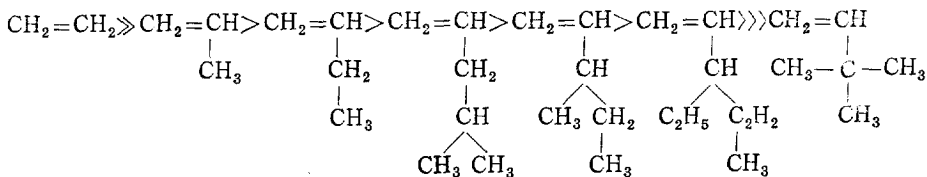
또한 올레핀의 치환기에 의한 전자유도효과와 특히 입체장대효과에 따라 반응성의 차이가 크며  $\alpha$ -올레핀의 경우에는 3-위치가 완전히 치환되지 않은 경우에는 중합이 가능하나 pendant기의 크기가 증가할수록, branching된 탄소원자가 이중결합에 가까울수록, branching된 알킬의 크기가 줄어들수록 반응속도가 감소하여 아래와 같다.

근래에 제 3세대로 불리는 고효율의 촉매는 Mg염 또는 silica화합물에 전이금속염을 지지(support)한 형태로서 촉매의 효율이 한 order 증가되고 폴리올레핀제조공정에 있어 촉매잔사처리공정이 생략 내지 간소화 되어 큰 변혁을 일으키고 있다<sup>6-8</sup>. 이러한 고효율 촉매는 중합반응속도의 증가보다는 active site의 농도의 증가로서 해석되고 있다.

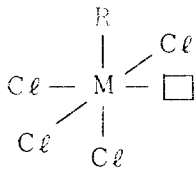
### 2-2. 공중합

고분자 주쇄에 공중합을 통하여 결정을 형성할 수 있는 규칙성을 감소시키면 결정화가능도(crystallizability)가 떨어짐은 원칙적인 사실이다. 고도의 규칙성을 가지는 선형 PE은 0.96의 밀도를 가지며  $\alpha$ -올레핀과 공중합으로 감소되는 밀도의 영향은 Fig.3과 같다.  $\alpha$ -올레핀의 측쇄의 길이가 길수록 이러한 효과가 큰 것은 예측되는 사실이며 그러나 1-pentene이상의 긴  $\alpha$ -올레핀의 경우는 그러한 효과가 더 크게 증가하지 않음을 알 수 있다.

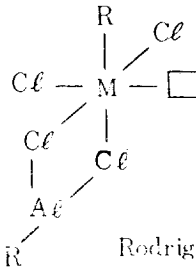
공중합은 잘 알려진 아래 식에 의하여 원료의



Active site

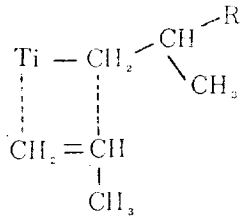
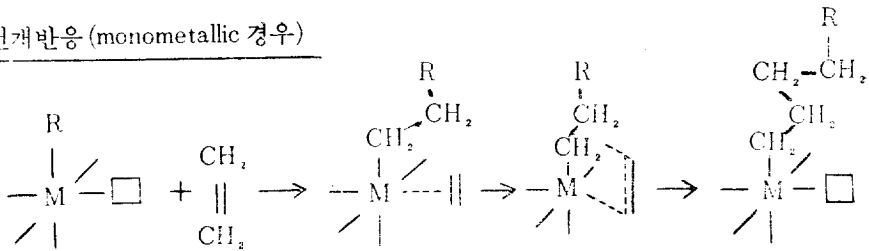


Arlman-Cossee 의  
monometallic

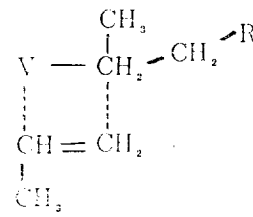


Rodrigues-VanLooye 의  
bimetallic

전개반응 (monometallic 경우)



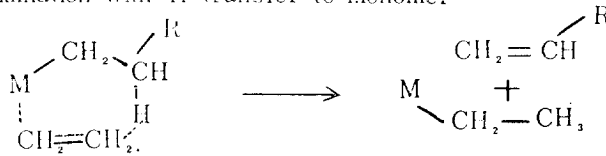
primary addition



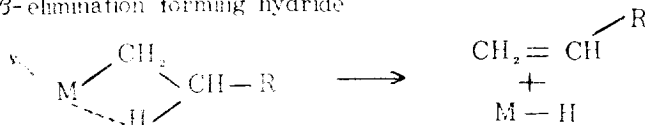
secondary addition

중결반응

1)  $\beta$ -elimination with H-transfer to monomer



2)  $\beta$ -elimination forming hydride



3) with  $H_2$  (MW regulator)

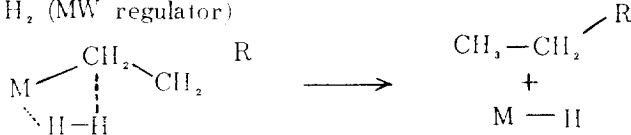


Fig. 2. Ziegler-Natta 중합 mechanism.

조성과 생성된 공중합체의 조성이  $r_1$  및  $r_2$  두 계수에 의하여 연결된다<sup>9</sup>.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1+r_1([M_1]/[M_2])}{1+r_2([M_2]/[M_1])}$$

여기서  $d[M_1]$ ,  $d[M_2]$ 는 생성된 공중합체내의 두 단량체의 조성;  $[M_1]$ ,  $[M_2]$ 는 투입된 원료중의 단량체의 순간농도;  $r_1=k_{11}/k_{12}$ ,  $r_2=k_{22}/k_{21}$ 은 반응성비(reactivity ratio)이다. 실제로 이 반응식은 몇가지 가정을 필요로 하며<sup>13</sup> 특히 Ziegler-Natta중합에 적용하기에는 다음의 문제점이 있다.

① 단량체  $M_1$ 과  $M_2$ 는 같은 二分子반응기구에 의하여 반응한다.

②  $M_1, M_2$ 의 전체농도는 반응장소의 각 단량체의 농도와 같고 따라서 단량체와 성장주쇄말단(growing chain end)와의 complex형성으로 인한 농도의 변화를 고려하지 않는다.

③ 성장주쇄말단의 반응성은 오직 마지막 단량체에 의하여 결정되고 끝에서 두번째(penultimate) 단량체의 영향이 없다.

이러한 가정은 상술한 Ziegler-Natta반응기구와 상반되는 점이 있고 또한 다른 입체규칙성을 유도하는 각 반응 즉 isotactic, syndiotactic 및 atactic전개반응정수가 서로 다를 수 있다.

그러나 Zambelli 등은 Ti계의 비균일제촉매는 촉매 자체의 asymmetry에 의한 isospecific중합기구를 나타내며 성장주쇄 말단단량체의 영향이

거의 없음을 확인하였다<sup>10</sup>.

따라서 Ti- 또는 Cr-계 촉매를 이용한 PE 공중합의 경우 상기 표준 공중합반응식을 이용 결과를 분석함이 보통이다. IR, NMR, 용점 또는 결정도측정에 의한 공중합체의 조성 분석으로 측정된 에틸렌 공중합의  $r_1$ 과  $r_2$ 가 발표되어 있다. 그러나 분석법의 오차와 반응조건(촉매의 조성, 촉매제조 조건, 중합조건 등)에 민감한 Ziegler-Natta중합의 나쁜 재현성으로 때로는  $r_1, r_2$ 의 값의 100배까지의 오차를 보인다<sup>3,9,11,12</sup>.

Table 1에 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀 공중합의  $r_1, r_2$ 의 값( $M_1$ =에틸렌)을 각 항 최상단에 기록된 homo중합정수,  $k_p$ 와 비교하였다. Ziegler-Natta 공중합에 있어 기본적인 원칙은 어떤 단량체의 공중합속도는 그 단량체의 homo중합속도에 비례하는 점이며 이는 전술한  $\alpha$ -올레핀의 구조와 반응성의 관계에 기인한다. 따라서  $\alpha$ -올레핀의 pendant기가 길면  $r_1 \gg 1$  및  $r_2 \ll 1$ 의 결과를 나타내며 이를 이용하면 상기 반응식을 간략화할 수 있다: 즉 뒷 식에서  $[M_1]/[M_2]$ 가 크지 않으면 ( $M_1$ =에틸렌),

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

이 성립하므로 간단하게  $r_1$ 을 구할 수 있어 어떤 단량체의 에틸렌 공중합시의 반응성을 비교할 수 있으며 Fig.4가 한 예이다.

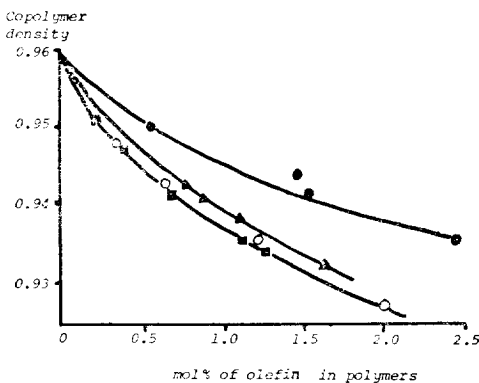


Fig. 3. dependence of densities of PE copolymers on the kind of comonomers;  
● : propylene, ▲ : 1-butene, ○ : 1-pentene, ■ : 1-octene

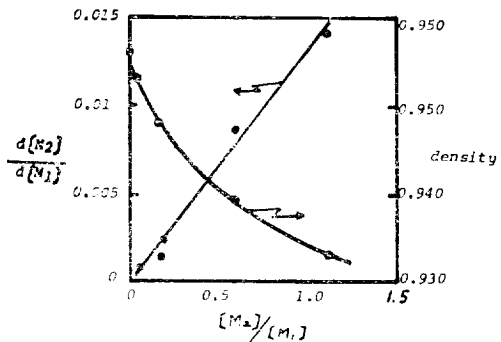


Fig. 4. Mole ratio of butene-1/ethylene in copolymer ( $d[M_2]/d[M_1]$ ) and density( $\delta$ ) as a function of the mole ratio of butene-1/ethylene in the feed ( $[M_2]/[M_1]$ )<sup>20</sup>, with  $Mg(OC_2H_5)_2-TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$  at  $85^\circ C$ ,  $r_1 = 76$  were evaluated from this relationship.

**Table 1.**  $\alpha$ -올레핀의 homo중합반응정수( $k_p$ )와 에틸렌공중합반응의  $r_1$ 과  $r_2$ ( $M_1$ =에틸렌)

	에틸렌	프로필렌	1-부텐	1-펜텐
homo중합 정수 $k_p$ (l/ms)	78 <sup>a)</sup> $\delta$ -TiCl <sub>3</sub> -AlEt <sub>2</sub> Cl 60°C	18-6.2 <sup>a),b)</sup> (60°C) 10-6 <sup>c),d)</sup> (70°C) $\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> , $\delta$ -TiCl <sub>3</sub>	7.3 <sup>a)</sup> $\delta$ -TiCl <sub>3</sub> -AlEt <sub>2</sub> Cl 60°C	
에틸렌공중합 $r_1$ ; $r_2$		15.7 : 0.11 <sup>e)</sup> $\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> -Al(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub>	60.0 : 0.025 <sup>f)</sup> $\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> 76 : <sup>h)</sup> Mg(OEt) <sub>2</sub> -TiCl <sub>4</sub> - AlEt <sub>3</sub> 85 : 0.015 <sup>i)</sup> TiCl <sub>3</sub> -AlEt <sub>2</sub> Cl	33.2 : 0.0145 <sup>g)</sup> Vacetylacetonate- Al(Bu) <sub>2</sub> Cl

- ref. a) K.A. Jung, H. Schnecko: Makromol Chem. 154,227(1972).  
 b) H. Schnecko, W. Dost, W. Kern: Makromol. Chem. 121,159(1969).  
 c) Y.V. Kissin, S.M. Mezchikoaskiy, N.M. Chirkov., Europ. Polymer J. 6,267(1970).  
 d) F.I. Yakobson, V.V. Amerik, D.V. Ivanyukov, V.F. Petrova, Y.V. Kissin, B.A. Krentsel: Vyso-  
 komol. Soyedin. A 13,2699(1971).  
 e) G. Natta, A. Valvassori, G. Mazzanti: Chim. Ind. (Milano) 40,896(1958).  
 f) S. Davison, G.L. Taylor: Brit. Polymer J. 4,65(1972).  
 g) N.M. Seidov, D.A. Koptev, M.Y. Agakisheva: Preprints of Int. Symp. Macromolecules, Hels-  
 inki, Vol.2, Section 1,797(1972); Azerbaijan Khem. Zh., No.5(1967).  
 h) L.L. Böhm: Angew. Makromol. Chemie 89,1(1980).  
 i) R.D.A. Lipman: Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 8,396(1967).

따라서 PE공중합체에 들어갈 수 있는  $\alpha$ -올레핀의 조성비  $d[M_2]/d[M_1]=[M_2]/r_1 \cdot [M_1]$ 로서 반응도의 단량체의 비( $[M_2]/[M_1]$ )와 어떤 촉매의 반응비( $r_1$ )에 의하여 결정된다. 공중합단량체  $M_2$ 의 값이 에틸렌보다 비싸고 공중합효율이 적으므로  $r_1$ 의 값이 적을수록 적은  $[M_2]/[M_1]$  즉

적은 공중합단량체의 조성비로서 충분하므로 이러한 경향이 높은 촉매가 유리하다. 또한 촉매의 효율이  $10^5-10^6$ g 중합체/촉매전이 금속 g에 달하여야 중합 후 촉매 잔사의 추출을 생략할 수 있다.

근래에 많은 회사가 전술한 고효율 뿐만 아니

**Table 2.** LLDPE의 제조공정 및 특성

회사및(상품명)	comonomer	촉매	생산공정	밀도 g/cm <sup>3</sup>	분자량 분포	제품형상
Union Carbide (G-resin)	1-부텐	실리카/산화크롬/ Titanium/불화물	기상 fluidized bed.	0.917-0.935	좁음	granules
Napthachimie* Amoco*	1-부텐 프로필렌 or 1-부텐	Ti화합물/AIR <sub>3</sub> Ti화합물/AIR <sub>3</sub>	기상 fluid. bed 기상 stirred reactor	0.910-0.950 0.92-0.93	전부 전부	granules granules
Cities Service* Phillips(Marlex) Solvay*	1-헥센	실리카/산화크롬	기상 stirred reactor 액상 slurry 액상 slurry	0.92-0.93 0.93-0.945 0.913-0.942	좁음 넓음 넓음	granules flake flake
Du Pont Canada (Sclair)	1-옥텐 또는 1-헥센	TiCl <sub>4</sub> /AlBu <sub>3</sub> /VOCl <sub>3</sub>	액상 solution	0.917-0.945	전부	pellet
Dow(Dowlex) 三井석유화학 DSM*	1-옥텐		액상 solution 액상 solution 액상 solution	0.917-0.935 0.920-0.935 —	한정 전부 전부	pellet pellet pellet

\*파이롯트 규모로 개발중.

타  $\alpha$ -올레핀과의 공중합효율이 높은 촉매의 개발에 성공하였고 여기에 조화된 공정의 개발과 적절한  $\alpha$ -올레핀의 선택으로서 LLDPE가 탄생한 것이다. Table 2에 현재 LLDPE생산 또는 개발에 참여하고 있는 각사의 공정을 비교하고<sup>41a, 21b</sup> 간략히 다음에 서술한다.

### 2-3. LLDPE제조공정

현재의 저압폴리에틸렌 제조공정을 크게 나누면 기상중합, 용액중합, slurry중합으로 분류된다. 이 중에 기상중합은 Union Carbide(UCC)에서 LLDPE를 목적으로 개발된 것이고 용액중합은 최초의 저압폴리올레핀 제조공정으로서 그 후 slurry중합의 발전으로 거의 소멸되었으나 Dow와 Du Pont Canada에 의하여 LLDPE제조공정으로 수정 발전되었다. slurry중합은 Solvay, Montedison, 三井, Höchst등 Ti계 촉매와 핵산을 사용하는 공정과 Phillips의 Cr계와 이소펜탄을 이용하는 공정으로 발전되어 왔는데 Phillips의 loop 반응기공정에 의한 LLDPE제조가 상품화된 반면에 핵산 slurry공정에 의한 LLDPE생산은 아직 완전히 상품화되어 있지 못하다. 다음에 이들 공정을 간략히 서술하고자 한다<sup>21b</sup>.

#### 2-3-1. 기상중합공정

UCC에서 기상 저압폴리에틸렌공정 개발의 pilot공장을 세운 것은 1968년이었다. 1977년 발표된 LLDPE기상중합공정(UNIPOL공정)은 에너지와 설비투자를 대폭 절약하는 획기적 공정으로서 세계적인 충격과 반향을 일으켰으며 현 LLDPE생산공정중 가장 큰 비중을 가지고 있는 유일한 상품화된 기상중합공정이다. 이에 자극을 받은 거의 모든 PE제조회사는 기상중합공정 개발을 추진하게 되었고 현재 Naphachimie, Amoco, Cities Service에서 파이롯트규모로 성공단계에 있다. 이들은 같은 기상중합이지만 실제로 서로 차이가 많다.

##### a. Union Carbide(UNIPOL) 공정

잘 알려진 UNIPOL의 유동층(fluidized bed)반응공정은 Fig.5와 같다<sup>14~17</sup>. 하부로 투입된 에틸렌, 1-부텐, 수소(분자량조절)는 gas distributor plate에 의해 고르게 분산되어 L/D=7정도의 원통형을 올라가면서 투입된 촉매에 의하여 중

합이 진행되어 상부로 나온다. 유동층을 유지하기 위하여 원료 투입량의 약 50배 속도의 순환이 필요하며 따라서 1회당 약 2%의 conversion을 보인다. 내부는 약 90°C, 20기압으로 유지되며 상부에서 기체를 분석하여 반응속도를 추적 촉매의 투입량을 조절하여 전체 반응을 조절한다. 반응하지 않은 단량체는 냉각 재순환시킨다.

촉매로는 Ti 및 불화물로서 개질된 산화크롬을 silica에 지지시킨 것으로 알려져 있으며 2,000~20,000g중합체/g촉매의 효율로서 57~139 kg/h·m<sup>3</sup>의 생산능력이 보고되고 있다. 생성된 에틸렌-부텐 공중합체의 밀도는 0.917~0.935로서 granule상태로 직접 판매되고 있다. 그 후 새로운 형태의 기상 중합도가 발표되었는 바 내부에 열전달 coil을 장치하여 냉각매체를 순환시켜 주며 유동층을 유지하기 위한 순환속도를 줄일 수 있다고 한다<sup>18</sup>.

이러한 공정은 1,000~3,000 기압의 고압과 300°C까지의 고온을 필요로 하는 종래의 고압 LDPE제조공정에 비하면 공장부지가  $\frac{1}{10}$ , 설비투자가  $\frac{1}{2}$ , 필요한 에너지가  $\frac{1}{4}$ 정도로 충분하며 LLDPE의 물성적 특성과 함께 전 세계에 큰 파문을 일으킨 것이다.

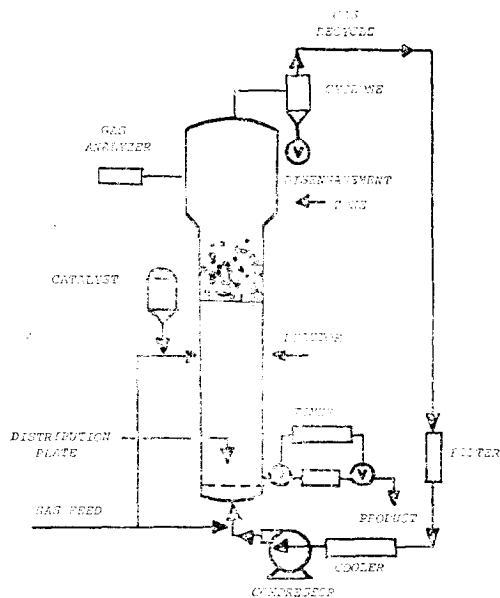


Fig. 5. Gas phase process-UCC

b. Naphthachimie 공정

1973년 불란서에 작은 공장을 설치하였다. UCC반응기와 비슷한 유동층을 이용하고 분자량 조절제인 수소가 순환기체의 주성분으로 보여진다<sup>19</sup>. 고효율의 Ti유도체와 알킬알루미늄계의 촉매를 사용하여 밀도 0.950-0.910의 에틸렌-부텐 공중합체 LLDPE를 생산하며 1979년 확장계획을 발표한 바 있다.

c. Amoco 공정

Fig.6에 표시된 Amoco공정은 여러개로 구획된 수평교반반응기(compartmented horizontal stirred reactor)를 사용한다<sup>22,24</sup>. 중합체 입자층이 수평으로 설치된 paddle에 의하여 교반되는 반응기 밑에서부터 에틸렌, 수소와 순환기류가 천천히 각 구획으로 들어오고 촉매, 냉각액(부탄 또는 이소펜탄), 프로필렌 또는 1-부텐의 공중합단량체가 위에서 뿌려진다. 이러한 기술로서 국소적 고온 용용으로 인한 막힘을 방지한다. 중합체는 각 구획을 통과하는 동안 중합이 완료되어 한쪽 끝에서 방출된다. 이러한 반응기의 구역화는 각 구역마다 온도와 수소압력을 다르게 조절함으로써 중합속도와 분자량분포를 조절할 수 있으며 고효율의 티타늄-Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>계 촉매를 사용하여 촉매 잔사 제거과정을 생략하고 있다.

2-3-2. 용액중합공정

용액중합공정은 최초로 개발된 저압 PE제조공정으로서, 사이클로헥산을 용매로 쓴다. 중합반

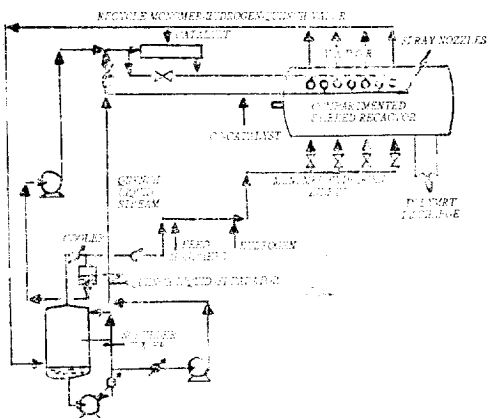


Fig. 6. Amoco gas phase process.

응제의 점도 상승으로 125°~160°C의 고온을 유지하여야 하고 conversion을 낮은 수준으로 유지하여야 했었고 촉매의 활성이 낮으므로 피할 수 없는 촉매 잔사 제거 공정이 어려웠다. 따라서 뒤에 출현한 보다 경제적인 slurry공정에 의하여 대체되거나 프로필렌중합으로 전용되었었다. 그러나 근래에 보다 높은 반응온도로 중합체의 농도를 높이고 고효율 지지형(支持形) 촉매로서 촉매 잔사 제거공정을 간략화하고 중합체회수를 구식 수증기처리에서 보다 경제적인 증발공정법에 의함으로써 LLDPE제조에 새로운 공정으로 Dow, Du Pont, 캐나다, Dutch State Mines, 三井석유화학등에 의하여 개발되었다.

a. Du Pont 공정

전형적인 용액중합공정은 Fig.7에 도시하였다<sup>25</sup>. 사이클로헥산, 촉매, 에틸렌, 수소와 1-옥텐 또는 1-헥센이 계속적으로 반응기에 투입되어 150°C이상의 온도와 80기압에서 중합되며 반응기내에서의 체류시간은 5~10분으로서 중합체의 농도는 최고 35%까지 가능하다. 촉매로서는 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-TiCl<sub>4</sub>-VOCl<sub>3</sub>이 사용된다. 중합열의 일부를 이용하여 농축된 반응물은 devolatilizing 압출기를 거쳐 이 때 투입된 중합중지제와 안정제와 혼합되어 생산된다.

이 공정은 몇가지 상대적 이점이 있다. 즉 반응기내 체류시간이 짧고 중합체의 농도가 높아졌으므로 비교적 작은 규모의 반응기로서 운전이 가능하고 몇 개의 반응기를 연결하여 분자량 분포를 조절할 수 있다. 따라서 한 line의 공장

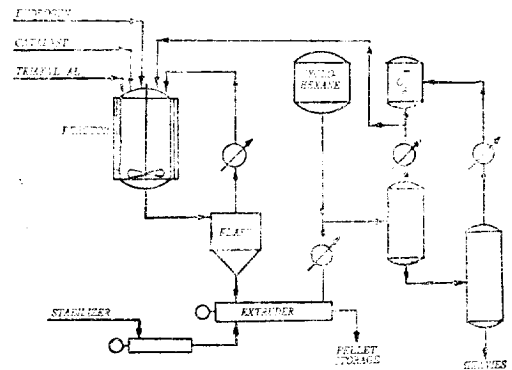


Fig. 7. Solution polymerization process.

으로써 균일한 품질의 넓은 범위의 중합체 즉 HDPE과 LLDPE을 생산할 수 있는 큰 이점이 있다. 또한 낮은 분자량의 중합체생산에 효과적이거나 고분자량(낮은 MI)은 높은 점도로 덜 효과적이다.

**b. Dow공정과 三井공정**

Dow공정은 Du Pont공정과 매우 유사하며 현재 LLDPE제조 용액 공정에서 선도적 위치를 차지하고 있다<sup>26</sup>. 또한 三井석유화학에서도 LLDPE공정의 개발을 완료하였다<sup>27</sup>.

**2-3-3. slurry공정**

1960년 이후 개발된 slurry공정은 저압폴리올레핀제조회사가 거의 모두 채택하고 있는데 근래에 고효율의 촉매로서 큰 변혁을 이루고 있고, 또한 공중합 효율이 좋은 촉매의 개발로서 HDPE와 LLDPE에 이르는 넓은 범위의 중합체를 생산할 수 있다. 현재 Phillips의 loop반응기공정이 LLDPE생산을 시작하였고 Höchst, Solvay, Montedison등 많은 회사들이 각각의 LLDPE생산공정을 개발 완료 또는 개발중이다.

**a. Phillips공정**

독특한 Cr계 촉매와 loop반응기를 사용하는 이 공정은 Fig.8과 같다. loop반응기는 4개의 수직 원통형 반응관이 연결되어 접혀진 고리모양으로서 내부의 모터에 의하여 강하게 반응물을 회전함으로써 넓은 표면적에 의하여 열전달이 용이하고 중합체가 표면에 붙음을 방지한다. 에틸렌, 1-헥센, 촉매와 희석용매(이소펜탄 또는 이소부탄)가 계속 투입되어 85~110°C에서 중합되어 슬러리상을 형성한 후 계속적으로 소량씩 토출된다. 중합체는 슬러리상태이므로 점도가 낮고

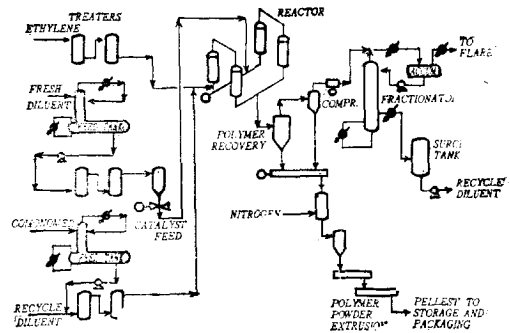


Fig. 8. Phillips loop reactor process.

열전달이 용이하며 같은 설비로써 HDPE에서 LLDPE, 밀도 범위 0.945-0.930의 중합체를 생산할 수 있고 분자량분포의 조절범위가 넓다. 고효율의 지지형 Cr촉매로서 300,000~1,000,000g 중합체/g금속의 효율로서 촉매잔사 제거를 생략하고 있다.

Phillips사 이외에 Solvay사도 loop반응기를 택하고 있으나 희석용매로서 헥산을 사용하고 있다<sup>28</sup>.

**b. Höchst공정**

Höchst, Montedison, Mitsui등 많은 titanium-유기금속촉매를 사용하는 회사들은 교반반응기형과 희석용매로서 헥산을 이용하고 있다.

Fig.9에 나타낸 Höchst공정은 헥산, 에틸렌, 촉매와 공중합단량체가 교반반응기에서 중합되고 slurry가 다음 반응기에서 중합 완결된 후 원심분리기에서 분리되어 수증기로 열처리 용매와 완전 분리된다. 두 반응기의 수소농도를 조절하여 분자량을 조절함이 가능하다. Montedison사도 이와 비슷한 공정을 가지고 있으며 희석용

Table 3. 저압 PE생산공정의 특성

공정	기상	용액	헥산 slurry	펜탄 slurry
중합체 밀도	0.97-0.92	0.97-0.91	0.97-0.92	0.97-0.92
Melt index, g/10분	0-100	1-100	0-50	0-100
분자량분포도	좁음-넓음	좁음	넓음	넓음
생산의 다양성	제한됨	제한됨	넓음	넓음
중합체의 외양	granules 또는 펠레트	펠레트	펠레트	펠레트
용매회수	없음	flash	stripping	flash
wax제거	없음	없음	약간	없음
기초용분야	LLDPE	LLDPE	HDPE-(LLDPE)	HDPE-LLDPE



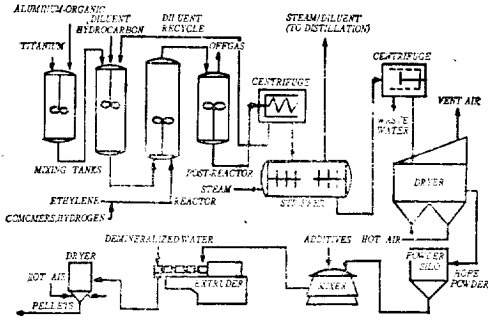


Fig. 9. Hoechst hydrocarbon slurry process

매 분리를 수증기처리에만 의존하므로 Solvay나 Höchst공정보다 다소 에너지가 많이 소요될 것으로 추측하고 있다<sup>82</sup>.

이들 핵산을 사용하는 slurry공정회사들은 아직 LLDPE의 상업적 생산에 참여하고 있지 않으나 앞으로 여기에 대한 개발이 예상된다.

다음 Table 3에 상기한 여러 공정의 특성과 중합체의 특성을 집약하였다.

### 3. 물 성

#### 3-1. 분자구조

고분자의 물성은 그 분자량 및 분자량분포와 장쇄분지의 有無등 미세구조에 따라 결정된다. Fig.1에서 보는 것과 같이 LLDPE는 종전의 LDPE와 HDPE과도 다른 구조를 보여 주고 있다. 고압下 라디칼중합으로 만들어지는 종래의 LDPE는 탄소 1,000개당 8~40개의 장쇄분지를 가지며 이들은 또한 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>의 많은 단쇄분지를 포함하고 있다. 이에 반하여 HDPE는 분자가 매우 적은 선형구조로서 결정화가능성이 높고 따라서 높은 밀도, 높은 용점과 강한 기계적 강도를 나타내며 LDPE는 결정을 형성할 수 있는 규칙성의 감소로 낮은 결정화도 따라서 낮은 밀도와 약한 기계적 물성을 가진다. LLDPE는 장쇄분지가 없고 공중합된 α-올레핀의 pendant기를 단쇄분지로서 가지며 그 수는 LDPE의 단쇄분지와 비슷한 것으로 평가된다<sup>83</sup>. 이 pendant기의 길이가 메틸기보다 길어지면 결정화가능성이 감소하므로 결정형성이 곤란하여 결정의 크기가 작아진다. 이 단쇄분지의 종류(=α-올레핀의 종류) 수와 분포

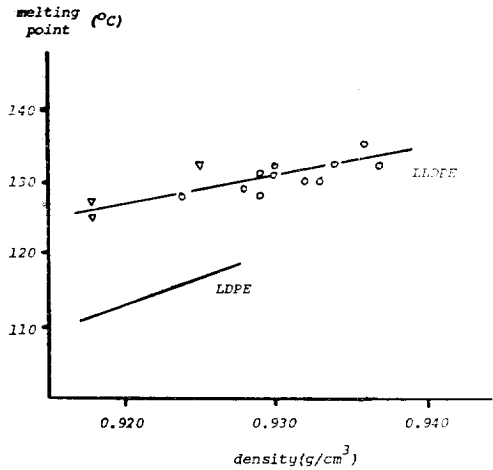


Fig. 10. Crystalline melting points of LDPE and LLDPE.

도에 따라 LLDPE의 물성이 결정된다. 또한 LLDPE의 전체적인 선형구조는 독특한 용융물성을 가진다.

#### 3-2. 열적, 기계적 물성

고압 LDPE는 상기한 분자구조로 인하여 결정도 45~50%, 밀도 0.926을 가지며 용융온도 108°C를 나타낸다. 그러나 선형의 LLDPE는 거의 같은 밀도에서 결정도 50~55%, 용점 122°로서 LDPE보다 약 15° 높은 용점을 나타낸다. 이는 LLDPE의 열변형 온도가 보다 높고 사용범위가 보다 넓은 유리한 점을 가진 것을 의미한다<sup>213, 34</sup>. Fig.10에 LLDPE와 LDPE의 용점을 나타내었다.

PE의 剛性(stiffness)은 결정도 즉 밀도와 직접 비례하여 Fig.11의 관계를 나타낸다. LLDPE는 LDPE보다 높은 剛性을 가졌으므로 부품을 보다 얇게 경량으로 가공할 수 있는 이점이 있다.

또한 PE의 충격강도는 밀도가 클수록, 분자량 분포가 넓을수록, MI(melt index)가 클수록, 분자량이 적을수록 감소한다(Fig.12). 저온충격강도도 같은 양상을 보이지만 온도저하시 유연상태(ductile)에서 brittle한 유리상태(glassy)로 전이되는 정도가 더 중요하다. 이러한 점에서 -40°C에서도 상당한 질긴 물성을 보이는 LLDPE는 보

Table 3. LLDPE와 LDPE의 필름 물성<sup>37</sup>

물	성	LLDPE		고압 LDPE			
melt index, g/10min		1.0	2.0	0.1	0.2	2.0	2.0
밀도, g/cm <sup>3</sup>		0.920	0.920	0.923	0.923	0.923	0.918
Dart drop강도, g		145	90	200	185	90	112
과열강도, kg·cm/cm		6,940	6,620	1,810	2,040	3,180	2,720
Elmendorf 인열강도, kg/cm							
	*MD	47	39	20	35	102	63
	*TD	134	96	39	39	63	43
인장강도, kg/cm <sup>2</sup>							
	MD	413	349	233	197	190	204
	TD	328	265	211	211	169	190
인장연신율, %							
	MD	620	690	370	300	350	300
	TD	760	730	540	500	500	500
탄성율, kg/cm <sup>2</sup>							
	MD	2,390	2,150	1,770	1,620	1,730	1,490
	TD	2,640	2,600	1,970	1,830	1,900	1,810

필름은 inflation법으로 제조됨(膨比 2:1), 두께 38 $\mu$ m,  
\*MD=machine direction, TD=transverse direction

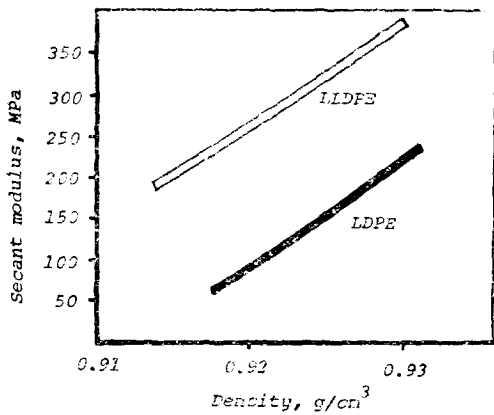


Fig. 11. Stiffness (secant modulus) of LDPE and LLDPE.

통  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 brittle하여 지는 LDPE보다 우월하다.

또한 내환경응력강도(environmental stresscracking resistance)도 LLDPE의 경우 LDPE보다 대폭 증가한다

인장강도는 PE의 lamellar결정층과 非晶形층 사이를 잇는 tie분자에 기인한다. LLDPE는 LDPE와 달리 장지분쇄가 없으므로 tie결정성이 높

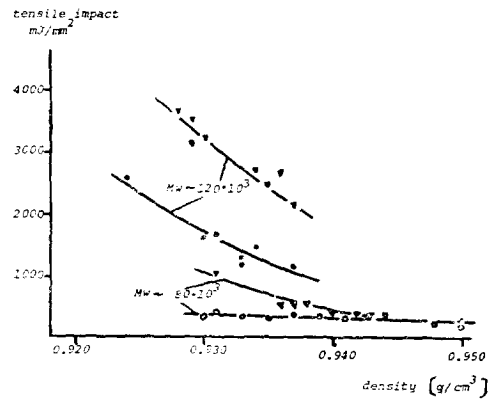


Fig. 12. tensile impact strength as a function of density of LLDPE,  $\circ$ ,  $\bullet$  butene copolymer,  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  hexene or octene copolymer.

고 분자의 수가 더 많은 것으로 사료된다<sup>35</sup>. 따라서 LLDPE는 LDPE보다 높은 인장강도와 연신율을 나타낸다.

위의 물성을 종합하면 Table 4과 같이 되며 Table 5에 HDPE와 LDPE와의 비교를 실었다. 결론적으로 LLDPE는 LDPE보다 높은 인장강도, 저온충격강도, 내환경응력강도, 剛性을 보유하므로 필름 또는 사출부품의 두께를 줄일 수 있으

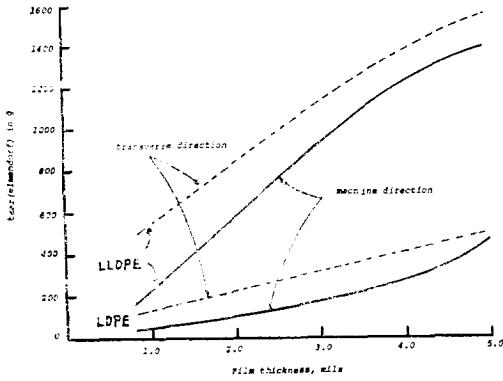


Fig. 13. Tear strength vs. film thickness of LLDPE and LDPE<sup>28</sup>.

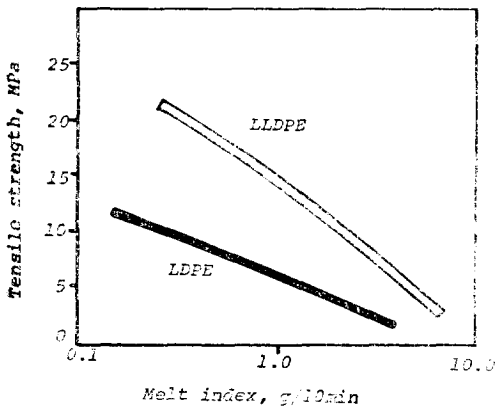


Fig. 14. Tensile strength vs. melt index of LDPE and LLDPE.

Table 4. LLDPE의 물성비교<sup>28</sup>

특성	고압LDPE에 비교하여	HDPE에 비교하여
인장강도	높다	낮다
연신율	크다	크다
충격강도	양호	같다
내환경응력강도	양호	같다
내열성	15°C 높다	낮다
剛性	높다	낮다
비틀림	작다	갈게 할 수 있다
가공성	어렵다	쉽다
haze	나쁘다	좋다
광택성	나쁘다	좋다
투명성	나쁘다	용도에 따라 다르다
융용강도	낮다	낮다
융점범위	좁다	좁다

므로 가공업자에게 경제적 이득을 준다(Fig.13, 14).

### 3-3. 가공물성

중합체의 용융물성은 그 분자량, 분자량분포와 장쇄분지에 의하여 결정된다. 용융점도는 분자량의 함수로서  $[\eta]_{melt} = A \cdot M_w^a$ 의 식으로 나타내어진다. 어떤 극한 분자량( $M_c$ ) 이하에서는  $a=1$ , 그 이상에서는  $a=3,4$ 로서 이  $M_c$ 는 분자고리가 서로 entanglement를 형성할 수 있는 최소의 분자량으로 해석하고 있다. 또한 분자량분포가 넓으면 용융점도가 감소하여 가공이 쉽기 되는데 이는 저분자량의 고분자가 윤활제의 역할을 하는 것으로 해석한다. Fig.15에 LDPE와 LLDPE의 용융점도가 전단속도(shear rate)에 어떻게 영향을 받는가를 나타내었다. LDPE는 전단속도가 증가함에 따라 용융점도가 급속히 감소하는데 이는 LDPE의 장쇄분지가 윤활작용을 하기 때문이다. LLDPE는 이에 반하여 선형구조이므로 이러한 효과가 없이 전단속도에 보다 민감하지 않는 뉴턴성흐름(Newtonian flow)을 가진다. 또한 LLDPE는 LDPE보다 낮은 연신점도(extensional viscosity)를 나타낸다.

LDPE에 비하여 LLDPE의 높은 전단점도와 낮은 연신점도는 초기에 많은 가공상의 문제점을 일으켰다. LLDPE의 용점이 LDPE보다 15°C 정도 높지만 가공시의 높은 전단점도는 압출기 screw의 더 높은 torque를 야기하며 따라서 보다 큰

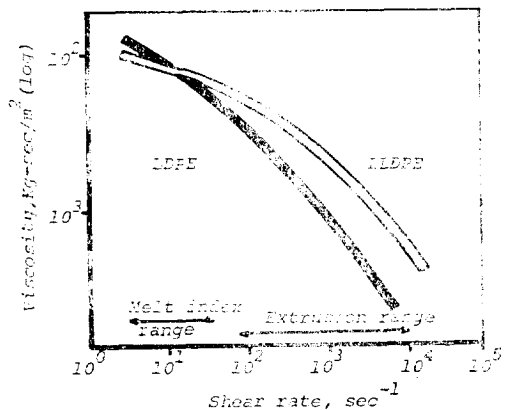


Fig. 15. Melt viscosity vs. shear rate of LDPE and LLDPE.

**Table 5.** LLDPE 생산량의 추이(단위 : 천톤)<sup>41</sup>

대 국	1979	1980	1981	1982
LLDPE	155	375	515	1,180
고압LDPE	3,650	3,810	3,900	3,900
총용량	3,805	4,185	4,415	5,080
유효용량 (-7%)	3,540	3,890	4,165	4,725
LDPE수요	3,500	3,600	3,780	3,970
가동율	99%	93%	92%	84%
캐나다 :				
LLDPE		97	331	
고압LDPE		331	369	
HDPE		239	344	

motor drive unit를 필요로 한다. 또한 점도가 크므로 screw의 일(work)을 줄이기 위하여 근래에는 통상 LDPE가공 screw의 L/D=28~32보다 짧은 L/D=24의 screw가 추천되었다. 또 die의 압력을 줄이고 소요되는 에너지와 용융체의 온도를 줄이기 위하여 channel과 die gap를 넓혀야 하며 이는 또한 melt fracture를 감소시킨다. LLDPE의 melt flow strength가 LDPE보다 작으므로 필름 가공시 냉각장치를 개선하여 bubble의 안정성을 증가하기 위하여 공기의 방향을 필름에 수직방향보다 tangential방향으로, single orifice air ring보다 dual orifice air ring을 사용하는 등 빠르고 효과적인 냉각을 필요로 한다. 또한 압출온도가 보다 높으므로 정확한 온도조절이 요구된다. 이러한 가공기기의 수정과 개선을 통하여 LLDPE의 보다 낮은 토출량을 어느 정도 증가할 수 있다.

LLDPE의 LDPE보다 탁월한 인장강도는 적은 원료로서 같은 강도를 얻을 수 있어 필름의 경우 25%~40%의 두께를 절약할 수 있으므로 적절한 가공조건을 추구하면 이런 혜택을 이용할 수 있게 된다.

또한 용액중합공정에 의한 LLDPE는 종래와 같이 pellet상으로 판매되거나 기상중합공정에 의한 것은 원가절감을 목적으로 granular상으로 판매되어 불편을 느끼고 있으나 이에 대비책도 강구되고 있다.

#### 4. 앞으로의 전망

LLDPE는 Unipol공정과 Dow, Du Pont Canada의 용액중합공정 개발로 LDPE에 비하여 공정의 경제적 이점과 뛰어난 물성으로 그 비중이 점차 증가되고 있다(Table 5). 많은 제조회사가 LDPE중설 계획을 LLDPE로 대체하였고 기존의 LDPE제조시설을 LLDPE로 전용하였다. 반면에 Unipol공정의 불리한 점; 값이 비싼  $\alpha$ -올레핀을 사용하여야 하고 pellet대신 granule로 공급되어야 하는 점 등을 고려하면 진보된 종래의 고압 tubular LDPE공정보다 경제적으로 유리한 점이 없다는 반론도 있다<sup>40</sup>.

그러나 분명한 사실은 LLDPE의 탁월한 물성으로서 높은 인장 강도는 필름부문을 상당히 침투하였고 앞으로 blow성형과 사출성형부문으로 확대되는 현실이다. 즉 LDPE와 HDPE의 물성을 보완하는 제 3의 PE으로서 LLDPE가 같이 발전하리라는 전망이다.

#### 참 고 문 헌

1. H.R. Sailors and J.P. Hogan, *Polymer News* 7, 152(1981).
2. F.J. Karol, *Chemtech* 1983(3), 222
3. J. Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Acad. Press, New York (1979).
4. H. Sinn and W. Kaminsky, "Ziegler-Natta Catalysis" in "Adv. in Organometallic Chem. vol. 18" Ed. Stone and West, Acad. Press. (1980), p99
5. P.Pino and R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 857(1980).
6. H.L. Hsieh, *Polymer J.* 12, 597(1980).
7. P. Galli, L. Luciani, and G. Cecchin, *Angew. Macromol. Chemie* 94, 63(1981).
8. B.L. Goodall, at MMI. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerization, Midland, Mi. USA, Aug. 17-21(1981).
9. G.E. Ham, "Copolymerisation", Interscience (1964).

10. A. Zambelli and C. Tosi, "Stereochemistry of Propylene Polymerization", *Adv. in Polym. Sci.* 15, 31(1974).
11. Y.V. Kissin, "Structures of Copolymers of High Olefins", *Adv. in Polym. Sci.* 15, 92(1974).
12. J. Brandrup and E.H. Immergut ed. "Polymer Handbook 2nd ed", Wiley-Intersci, New York(1975).
13. H.G. Elias, "Macromolecules" chap. 22, Plenum Press, New York (1977).
14. F.J. Karol, *Chemtech*, 222, 1983(3).
15. I.J. Levine and F.J. Larol, U.S. Pat. 4, 011, 382(1977).
16. A.R. Miller, U.S. Pat 4, 003, 712(1977).
17. D.M. Rasmtssen, *Chem. Eng.*, 79, 104(1972, Sep. 18).
18. G.L. Brown, E.F. Warner, and J.H. Byon, U.S. Pat. 4, 255, 542(1981).
19. R. Dormenval, L. Havas, and P. Mangin, U.S. Pat. 3, 922, 322(1975).
20. L.L. Böhm, *Angew. Makromol. Chemie* 89, 1(1980).
- 21a. T. Kato, 高分子 30, 757(1981).
- 21b. J.N. Short, at MMI Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerization, Midland, Mi., U.S.A., Aug. 17-21 (1981).
22. J.L. Jezl, E.F. Peters and J.W. Shepard, U.S.Pat. 3, 965, 083(1976).
23. E.F. Peters, M.J. Spangler, G.O. Michaels, and J.L. Jezl, U.S. Pat. 3, 971, 768(1976).
24. J.L. Jezl and E.F. Peters, U.S.Pat. 4, 129, 701(1976).
25. J.P. Forsman, *Hydrocarbon Processing*, 132 (1976. Nov).
26. *Plastics Technology*, 26(2), 39(1980).
27. *Chemical Week*, 35, 64(1980, Sep. 24).
28. D.D. Norwood, U.S. Pat. 3, 248, 179(1966) ; 3, 257, 332(1966).
29. J. Stevens, *Hydrocarbon Processing* 49(11), 179(1970).
30. B. Diedrich, *Polymer Preprints* 16(1), 316 (1975) ; *Appl. Polymer Symp.* No. 26, 1 (1975).
31. H. Kreuter and B. Diedrich, *Chem. Eng.* 81(16), 62(1974).
32. *Hydrocarbon Processing*, 59(11), 224(1979).
33. 伊藤行雄, 第11回 高分子の構造と物性 コロキウム講演要旨集 p.13 (1981),
34. J.A. Cook and S.E. Lepper, *Modern Plastics* (1981, March), p.72
35. 黒田敏彦, 高分子 28(5), 325(1979).
36. *Mod. Plastics International* p.30 (1980, July).
37. *Plastic World*, p.45 (1981, Feb.).
38. *Chemical Week*, p.35 (1980, Sep. 24).
39. *Mod. Plastics International* p.34 (1980, Nov.).
40. K.H. Imhausen, P. Newman, F. Schoeffel and J. Zink, ACS Org. Coatings and Plastics Chem. Div., 181 th meeting, Atlanta, 1981, Preprints 44, 488(1981).
41. *Mod. Plastics International* p.35 (1980 Mar.).