

1. Polyolefin 산업의 역사

오늘날의 polyolefin 산업은 1930년대 ICI사에 의한 고압 free radical 중합반응에 의한 polyethylene 제조법의 발견에서 시작되어 1940년 LDPE의 pilot plant에 의한 상업생산에 이어 tubular법과 autoclave법 등으로 개발되었다.

이 두 process의 특징은 tubular법이 광학적 성질과 가공성이 좋은 반면 autoclave법은 extrusion coating grade와 tough film grade에 적당한데, 오늘날에는 두 process 모두 광범한 range의 grade를 가지고 있다.

저압법 PE 제조법은 고압법보다 15~20년 뒤지나, 제조기술은 더 급진적으로 발달되었다. 저압 process의 key는 촉매인데, 1950년대 Amoco와 Phillips에 의한 molybdenum과 chromium oxide catalyst 발견이라 수년후 $TiCl_3$ /aluminum alkyl의 개발로 급속 발전되어 오늘날에는 50개회사 이상이 자체 중합기술을 독자 개발하였다. 제조법은 촉매활성이 높아짐에 따라 slurry, bulk, gas phase법 등으로 발달되었는데, 경제성 및 품질 면에서 모두 경쟁적 관계에 있다.

Polypropylene 제조법의 개발과정은 저압법 PE 과정과 흡사하나, PP의 입체규칙성 문제 때문에 5~7년 정도 뒤지며, 저압법PE와 달리 solution process는 거의 채용하지 않는다.

오늘날 고압 및 저압법에 의한 polyolefin 제조기술은 거의 한계에 이른 느낌인데, 최근에는 pelletizing step을 제거하는 process의 개발에 의하여 공정이 한층 간략하게 되었다.

그러나, polyolefin 수지는 polyolefin 자체의 물성적인 여러가지 장점, 타 수지에 비해 가격이 저렴함 등의 이유로 해서 타 수지 및 소재의 대체용도, 일회용품 등 특수용도보다는 범용수지로서 다양한 용도로 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 국내 및 전세계 생산량은 표 1과 같다.

표 1. Polyolefin 생산량

(단위 : 1,000 M/T)

		세 계		국 내		
		94	97(예상)	94	96(예상)	98(예상)
HDPE	생산능력	15,881	17,647	1,150	1,333	1,548
	생산량	14,298	15,241	1,129	1,289	-
	수요량	13,301	15,271	683	698	822
LDPE / LLDPE	생산능력	26,928	32,762	706	1,250	1,368
	생산량	21,244	25,976	978	1,230	-
	수요량	-	24,129	624	700	788
PP	생산능력	20,174	-	1,705	1,945	2,350
	생산량	15,563	-	1,611	1,690	-
	수요량	1,105	-	790	805	936

2. Polyolefin의 제조

PE수지는 1933년 영국 ICI사(Imperial Chemical Industries, LTD.)의 고압 라디칼 중합 (high pressure free radical polymerization reaction)에 의한 제조법의 발견이래 미국 Standard Oil Co.에서 개발한 스텐더어드법과 Philips Petyoleum Co.에서 개발한 필립스법에 의한 중압 폴리에틸렌 제조법 및 독일의 Karl Ziegler에의해 발명된 지이글러법이라고도 불리는 저압 폴리에틸렌 제조방법 등 많은 제조법이 발전되어 왔다.

PE수지는 표 2와 같이 밀도에 의해 그 종류를 구분하는데 중합조건 및 중합기구 (polymerization mechanism)에 의해 서로 다른 밀도를 가진 PE가 제조된다.

표 2. 폴리에틸렌의 분류

밀 도	구 분
0.910이하	ULDPE(very low density polyethylene)
0.910~0.925	LDPE(low density polyethylene)
0.926~0.940	MDPE(medium density polyethylene)
0.941이상	HDPE(high density polyethylene)

고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)은 중공성형, 사출성형, 필름 및 파이프 등 다양한 용도로 사용되는 열가소성 수지로서 1950년대 개발 이후 공업적 중요성 때문에 매우 활발히 연구된 부분인데, Ziegler-Natta 촉매(Z-N 촉매)를 사용하여 에틸렌을 저압(7~100기압)에서 중합시켜 얻는다.

HDPE 생산을 위해 그동안 수많은 곳에서 독자적인 공정을 개발시켜 왔는데 반응상태에 따라 기상 공정(gas phase process), 슬러리상 공정(slurry phase process) 및 용액상 공정(solution phase process) 등 3가지의 기본적인 그룹으로 분류할 수 있다.

저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)은 산소, 유기 과산화물 또는 아조화

합물을 개시제로 사용하여 관형반응기(tubular reactor) 혹은 교반식 오토크레이브 반응기(stirred autoclave reactor)에서 200~300℃, 1,000~3,000기압의 고온 고압하에 에틸렌을 중합하여 제조한다. 그러나 1970년대 중반에 들어서 저압 하에서도 LDPE를 생산할 수 있는 기술이 개발되었는데 분자구조가 선형이므로 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE)이라 한다. LLDPE는 종래의 고압에 의한 LDPE보다 가격, 성질면에서 유리하기 때문에 근년에 들어 급속히 LDPE 시장을 위협하게 되었다. 새로운 저압 LDPE 기술의 요지는 저온 저압에서 중합을 가능케 하는 촉매의 개발이며, 또한 α -olefin을 comonomer로 사용하여 분자를 형성하여 밀도를 0.920 이하로도 감소시킬 수 있다.

본고에서는 이 중 HDPE를 중심으로 이론적인 면보다는 조금은 실제적인 면을 중심으로 설명하고자 한다.

3. 특 성

1) 기본 인자

PE의 물리적 성질 및 가공성 등의 특성을 결정짓는 주요한 인자로는 MI로 대별되는 분자량이 있으며, 이외에도 분자량 분포의 넓고 좁음, 그리고 Side branch의 대·소 및 다·소에 의해 결정되는 밀도가 있다.

(1) 분자량

분자량은 고분자의 분자크기를 나타내는 가장 기본적인 척도이며, 여타의 고분자와 마찬가지로 PE도 분자량이 서로 다른 여러 분자가 모여서 하나의 분자량을 가진 것처럼 거동하므로 이를 평균 분자량이라하며 평균을 취하는 방법에 따라 수평균분자량(Mn), 중량평균분자량(Mw), Z-평균분자량(Mz) 등으로 나타낸다.

일반적인 HDPE는 수천에서부터 수백만의 분자량을 가진 분자들의 집합체이며, 용도에 따라 평균분자량은 수만에서 수십만에 이른다. HDPE의 경우, 분자량이 커지면 충격강도, 인장강도, 신율, ESCR, 인열강도 등 대부분의 물성은 증가하나 용융시의 점도 증가로 가공성이 나빠진다. 따라서, 사용되는 용도, 가공조건 등에 따라 적절한 분자량을 가진 Grade의 선택이 무엇보다 중요하다. 또한, 분자량 측정은 장비의 고가뿐만 아니라 측정에 숙련도를 요하기 때문에 일반적으로 간단히 측정할 수 있는 MI(Melt Index, 용융지수)를 흔히 사용하고 있으며, 고분자는 분자량에 따른 유동성의 변화를 이용한 것으로 분자구조에 따라 많은 차이는 있으나 동일한 분자구조일 경우 분자량과 일정한 관계가 있으므로 매우 유용한 척도가 된다.

(2) 분자량 분포(MWD ; Molecular Weight Distribution)

분자량 분포는 개개의 분자량이 평균분자량과 어느정도 분포를 가지고 있는지를 나타내는 척도로써 앞서 나타낸 중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)의 비($Mw/Mn=MWD$)로서 나타낸다.

이 MWD는 주로 중합조건, 즉 촉매종류, 중합온도, 압력, 중합방법 등에 의하여 결정되며, GPC에 의하여 측정할 수 있다.

그러나, 측정이 편리한 FR(Flow Ratio)을 사용하여 MWD를 대신하기도 하는데, FR은 MI 측정시 하중을 변화시켜 측정한 MI값의 비(High load[21.6kg]시의 MI/Low load[2.16kg]시의 MI)로 나타나며, MI가 다르거나 branch가 있는 경우는 이에따른 영향을 미치므로 유사한 MI 및 밀도에서 상대적 비교시에는 유용한 값이 된다.

HDPE의 경우 MWD가 물성에 주는 영향은 미미하다고 할 수 있으나, 가공성에는 큰 영향을 미치므로 중요한 인자라고 할 수 있다. 즉 MWD가 커지면 높은 전단율에서 점도의 감소폭이 커지므로 가공성이 향상되며, 또한 이 경우 압출시 Melt fracture나 shark skin 같은 불량을 줄여주므로 생산속도를 높일 수 있다.

(3) 밀도

HDPE의 밀도는 대략 0.940~0.965 정도이다. HDPE는 직쇄상의 구조를 가지며, 이 경우 밀도는 높은 값을 가지며 요구 물성을 가지게 하기 위하여 α -olefin계 monomer를 소량 공중합하여 branch구조를 만들면 밀도가 낮아진다. 밀도가 높은 경우 결정화가 빠르며 결정화도가 높아 강성 및 탄성율, 기계적 강도가 증가한다. 반면, 낮은 밀도의 HDPE는 낮은 결정화도로 인해 유연성이 좋아져 물성은 감소하나, 내충격성, ESCR, creep 특성은 좋아진다.

2) 기계적 성질

HDPE의 항복점응력, 즉 인장강도는 밀도에 주로 비례하며, 파단점 강도 및 신율은 분자량에 비례한다.

충격강도는 분자량에 비례하며, 밀도에는 반비례한다. 따라서, 높은 충격강도를 얻기 위하여는 분자량을 크게하거나, branch를 도입하여 밀도를 낮추는 방법이 있으나, 밀도를 낮출 경우 인장강도 및 강성이 저하되며, 분자량을 크게할 경우 가공성을 해치는 결과를 가져온다. 경도, 탄성율은 주로 밀도에 비례하여 증가하며, 분자량에는 크게 의존하지 않

는다.

HDPE의 경우 ESCR이 매우 중요한 물성중의 하나로 작용하는데, 특히 Blow 성형용기, Pipe 등의 용도에서 중요한데, ESCR은 분자량의 증가에 따라 크게 증가하며, 분자량 분포에도 비례하여 증가하는 반면, 밀도에는 반비례하여 감소한다.

이상과 같이, 기계적 성질에 영향을 미치는 인자로는 분자량, 분자량분포, 밀도 등이 있으며, 어느 경우든 모든 물성 및 가공성을 모두 좋게 할수는 없으며, 서로 상반되는 관계가 있어 용도에 따라 최적의 원료를 선택하여 최고 품질의 제품을 생산하는 것이 가장 중요하다.

표 3. HDPE 기본인자와 기계적 성질과의 관계

	분 자 량	분자량분포	밀 도
성형가공성	↓	↑	-
충격강도	↑	↓	↓
인장강도	↑	-	↑
신율	↑	↓	↓
E S C R	↑	↑	↓
탄성율	-	-	↑
경도	-	-	↑

4. 성형방법

HDPE의 가공 방법을 크게 분류하면, 사출성형과 압출성형으로 구분할 수 있다. 따라서, 각 성형 원리 및 성형방법 등 HDPE 가공의 기초지식들을 정리 및 검토하여 보기로 한다.

1) 사출성형

(1) 원리

열가소성 PLASTIC을 가열하면 용융하여 유동성을 가진다. 용융된 RESIN을 일정한 형틀(금형)속에 넣어 냉각 고화하면 형태를 유지한다. 따라서 RESIN을 가열 용융하는 것이 가소화 공정이며 이것을 금형에 넣는 것을 사출공정이라 한다. 또한 냉각 고화하는 것이 냉각공정으로 이와같이 사출성형에서의 모든 공정은 열과 압력에 지배된다.

(2) RESIN 선정

사출성형에는 MI 3.0이상의 수지가 보통 사용된다. HDPE는 DENSITY, MI에 따라 기계적 특성 성형성이 다르므로 성형품의 용도, 형상에 따라 적당한 GRADE를 선택해야 한다.

성형성을 필요로 할때에는 MI가 높은 GRADE가 적합하고, 기계 부품 같은 강도를 필요로 하는 것에는 MI가 낮은 GRADE를 사용하며 대형용기 등 강성과 강도가 요구될 때는 DENSITY가 크고 MI가 낮은 GRADE를 선택한다.

최근에는 고속성형으로 생산성을 높이기 위하여 유동성이 좋은, 즉 MI가 높아지는(20정도) 경향이 있다.

(3) 성형방법

사출성형은 RESIN을 사출성형기로 용융 가소화하여 금형내에 사출하여 고화된 성형품

을 빼내는 방식의 성형방법이며, 일반적인 열가소성 수지의 가공방법이다.

성형조건은 성형품의 모양, 크기에 맞춰서 설정하지만 시행착오적으로 최적조건을 발견해내는 것이 보통이다.

(4) 사출성형기

HDPE의 사출성형에는 일반적인 범용의 사출기를 사용한다. 사출성형에는 성형기의 사출용량이 성형품 중량과 균형을 이루는 것이 필요하다. 극단적인 예로 용량이 큰 사출기로 작은 성형품을 성형할 경우 채류에 의한 수지의 노화를 일으키게 되므로 피하는 것이 좋다.

(5) 성형조건과 성형품의 품질

· 성형온도

일반적으로 성형온도를 높게 하면 성형품의 광택이 증대되고 외관은 좋아지지만 냉각이 느리게되어 성형 사이클이 길어지며 수축율이 커진다. 성형온도를 지나치게 고온으로 설정하면 안료의 변색, 수지의 노화를 촉진하므로 주의를 요한다.

· 성형압력

사출압력 및 사출속도는 금형에 충진을 빨리하기 위해 사출기의 최고압 및 최고속으로 하는 것이 보통이다. 충전후는 성형품에 과대한 응력을 주지 않기 위해 사출압보다 낮은 유지압으로 전환하게 되지만, 유지압력을 높게하면 성형수축율은 낮아진다.

· 금형온도

보통 금형온도를 높게하면 광택이 좋아 외관은 양호하나 사이클이 길어지고 충격강도가 낮아지며 수축율도 커진다.

사출 사이클 단축을 위해 극단적으로 금형을 저온으로 하면 금냉에 따른 냉각외곡, 분자배향에 따른 성형품의 변형, 금형면에 결로 현상이 일어나 성형품의 외관을 아주 불량하게 하는 경우도 있다.

· 성형품의 변형 및 수축율

성형품의 변형은 사출조건과 원료 수지의 수축율에 지배되고 성형시의 배향에 의한 수축의 방향성, 성형왜곡, 냉각왜곡이 원인이 된다고 알려져 있다. 성형품의 수축율은 결정의 생성상태와 관련되며 급냉하면 구멍이 작고 결정화가 진행되지 않으므로 수축율은 작지만, 서냉하면 구멍이 성장하고 수축율도 커진다.

2) 압출성형

압출성형이란 기본적으로 어떤 성형재료를 적당한 방법을 사용하여 유동상태로하고 특정의 다이스 속을 통과시켜 압출함으로써 특정의 단면을 가진 제품으로 성형하는 프로세스를 말한다. 이 프로세스는 다음과 같은 단위 프로세스로써 구성된다.

가소화 → 수송화 가압 → 성형 → 냉각 고화

HDPE의 압출성형에는 필름, 블로우, 모노필라멘트, 파이프 및 연신 Tape등이 있다.

필름 압출

(1) 개요

필름이라 함은 일반적으로 두께가 $\frac{1}{4}$ mm(250μ) 미만인 경우를 말하며, 두께가 $\frac{1}{4}$ mm 이상은 SHEET로 정의한다. 상용으로 공급되는 거의 모든 HDPE 필름은 $\frac{1}{8}$ mm(125μ) 혹은 그 보다 얇은 것들이며 포장용으로는 주로 두께가 10~100 μ 사이의 필름들이 사용된다.

(2) 필름의 종류

필름의 종류에는 제조방식에 따라 INFLATION FILM과 평판필름(CAST FILM) 두가지로 구분되며, 평판필름 제조방법은 냉각방식에 따라 냉각롤법과 압출된 필름을 냉각수 탱크 속을 통과시켜 냉각하는 급냉조 방법이 있다.

블로운 필름과 평판필름 제조상의 차이점은 압출기의 다이 구조와 냉각 방법에 차이가

있다.

국내의 경우 대부분이 Blown film으로 평판 film은 거의 사용되지 않고 있다. 따라서 Blown film에 대하여 설명하고자 한다.

블로운 필름용에는 보통 MI 0.1 이하의 수지를 사용하지만, 강도를 필요로하는 용도에는 0.05 이하의 수지가 사용된다.

인플레이션 압출시에는 우선 draw down ratio와 팽창비(B,U,R)에 따라 기계방향 또는 세로방향(machine direction)과 횡축방향 또는 가로방향(cross direction)의 분자배향이 결정되는바 가공조건에따라 양축방향의 분자배향을 일정하게 조절할 수 있다.

일반적으로 필름의 강도는 가로방향과 세로방향의 연신상태가 균형을 이룰수록 증가되므로 양쪽방향의 연신정도를 조절함으로써 필름강도의 향상을 꾀할 수 있다.

(3) 필름 제조시의 뽀힘성

충분한 생산성을 유지하면서 양질의 필름을 얻기위한 압출조건은 압출기의 형태, 규격, 이력, 스크류 속도의 범위 등에 따라 서로 다르지만, 인플레이션 필름이나 cast film 압출시 양질의 필름을 얻기 위해선 일반적으로 기본적인 몇가지원칙이 있다.

압출기 스크류 L/D비(길이와 직경의 비)는 가장 작은것은 14:1(낮은 MI의 수지압출)에서 부터 20:1 혹은 큰것은 30:1도 가끔 사용되어지며, 스크류의 압축비는 일반적으로 3:1~4:1 사이의 것이 좋으며, 스크류의 pitch는 대략 스크류의 직경과 같다.

표면상태가 우수하고 안료의 분산이 좋은 필름을 얻기 위해서는 보다 조밀한 screen pack을 사용하는것이 좋으나, 이 경우 생산성이 저하되므로 함께 고려하여야 한다. 압출 온도와 스크류의 속도는 주의깊게 조정해야하고, 온도와 스크류의 속도가 적당치 못할때는 제반 물성에 현저하게 영향을 미친다. 양질의 필름을 생산키 위해서는 그 압출기의 능력과 압출 조건이 알맞게 균형을 이루어야 한다.

보통 일어날 수 있는 결점중에는 fish eyes, 흐림(haze), 낮은 충격강도, 낮은 인장강도, gels, shark skin 및 주름과 같은 표면 결함과 두께불균일 등이 있다.

위와같은 모든 결함들은 외관에 현저한 영향을 미치며 이러한 결함들의 원인은 대부분

충분치 못한 혼련 또는 서로 다른 수지가 혼입되었을때, 수지를 다른 종류로 교체할때 압출기의 불충분한 청소 또는 씻어내는 작업이 불충분할 경우에도 흔히 발생된다.

(4) 성형장치

a) 다이

사용되는 다이의 종류에는 스파이더형과 스파이럴형이 있다.

과거에는 스파이더형이 일반적이었으며, 결점으로서 필름에 스파이더라인 또는 웰드라인이 생기기 쉽고 투명한 얼룩이나 강도 저하를 일으킨다. HDPE는 이 점이 특히 중요하여 다이랜드를 길게하거나 스파이더의 다리부분을 유선화하거나 다이 내 압력을 높이는 등의 개선책이 취해진다. 그러나 최근에 스파이럴 다이가 개발되어 웰드 라인도 생기지 않고 편육도 적으며 필름강도도 증대하는 효과를 얻게 되었다.

표 4. 스파이럴형 인플레이션 다이와 스파이더형 인플레이션 다이의 비교

	스파이럴형	스파이더형
스파이더 마아크의 발생	없음	나오기 쉬움
필름의 투명도	우수	약간 뒤떨어짐
필름의 강도	우수	약간 뒤떨어짐
다이내 압력	높음	낮음
압출량	약간 적음	많음

b) 냉각장치

필름의 냉각장치에는 공냉식과 수냉식이 있으며 근래에는 거의 공냉식이 이용된다. HDPE의 냉각은 링에 의한 공냉식이 일반적이지만 냉각링에서 토출되는 공기의 균일한 송풍이 중요하며, 만약 이것을 할 수 없는 경우 필름에 편육이 생기고 주름의 원인이 된다. 링은 될수록 다이에 가깝게하여 냉각공기를 비스듬히 위 방향으로 불어 올린다.

c) 안정판

로울도 사용하지만 주름의 원인이 되므로 가이드 플레이트가 사용된다. 플레이트는 마찰이 커지면 주름의 원인이 되는데 크레프트지나 천을 바르면 냉각 얼룩을 방지하고 마찰을 감소시킬 수 있다.

또 플레이트의 각도는 45° 또는 그 이하가 적당하다.

d) 넙로울

크롬 도금한 메탈로울과 고무로울의 한쌍 또는 고무로울 한쌍을 사용한다. 다이면과 넙로울의 거리가 크면 요동이나 주름의 원인이 되므로 film 두께에 따른 냉각을 고려하여 최소화하는 것이 좋다.

(5) 성형조건

HDPE에서는 가공조건에 따라서 품질이 상당히 변화한다.

조건으로서는 온도, 블로우업비, 권취속도, 냉각 등이 있는데, 온도, 블로우업비의 영향이 가장 크다.

a) 성형온도

일반적으로 M에 따라서 가공온도를 설정하는데 호퍼부에서 다이부로 차츰 온도를 올리며 다이에서는 약간 낮추는 것이 혼련효과가 있어 좋다.

가공온도에 의해 직접 영향을 받는 것으로는 투명도, 강도 등이 있다.

투명도를 필요로할 때는 온도를 올리고 반대의 경우에는 내린다.

온도가 지나치게 높으면 수지의 노화에 의해 필름에 기포가 생겨 외관이 나빠지든가 기포개소가 찢어져 성형할 수 없게되는 경우가 있으며 지나치게 낮으면 외관이 나빠지는 외에 강도도 약해지므로 최적 조건으로 성형하도록 해야한다.

설정의 일례를 제시하면 호퍼부 130℃~160℃, 미들부 180℃~200℃, 다이부 170℃~190℃로 한다.

b) 블로우업비(Blow Up Ratio)

팽창비는 다이의 직경에 대한 필름의 폭이 증가한 비율을 말하며, 팽창비에 따라 필름

의 가로방향 인열강도, 수축성, 투명도, 광택도, 강도 등에 영향을 미친다.

B.U.R을 크게하면 용융상태의 필름표면의 요철은 퍼져서 감소되고, 광학성은 좋아진다. 단, B.U.R을 크게하고 결빙선을 일정하게 유지하기 위해서는 냉각 속도를 감소시켜야 되므로 그 결과 필름표면은 한층 더 평활하여 지지만 결정생성에 따른 haze가 증가한다.

c) 결빙선 높이(Frost Line Height ; FLH)

결빙선높이는 냉각속도에 관계되며, 이것이 높으면 냉각속도가 작아진다.

Die gap에서 생기는 필름 표면의 불균일성을 시정하는 시간적 여유가 주어지므로 바람직하다. 그러나 결빙선 높이를 지나치게 높이면 결정성장이 과다하게 일어나므로 바람직하지 못하다.

모노필라멘트

모노필라멘트 용으로는 보통 MI 1 이하의 수지를 사용하지만, MI가 낮은것이 강도가 크고 방사성도 우수하다. 그러나, 이 경우 압출기내의 수지압이 증가하며 생산성이 낮아지므로 분자량 분포를 넓게하여 유동성을 증가시켜 주는 것이 중요하다.

(1) 성형방법

압출기에 세공을 가진 다이를 달고 압출된 용융필라멘트를 일단 냉각하여 고화한 다음 열탕중에서 재가열하여 연신하는 방식으로 성형한다.

용융방사법에는 기어펌프로 방사하는 방법과 압출기로 방사하는 방법이 있으나, HDPE에서는 압출기를 사용하는 경우가 대부분이다.

(2) 성형장치

a) 다이

모노필라멘트용 다이에는 노즐의 원공이 직선상으로 배열된 T-Die식, 원상으로 배열된 원상식이 있으나 가장 많이 사용되는 것은 원상식 다이이다. 다이의 노즐수는 200~800개 정도이며, 각 노즐에서 압출된 필라멘트사의 데니아 차이가 생기지 않게 해야한다. 노

즐의 디자인은 사실, 방사성에 큰 영향을 미치게 되며, 노즐랜드는 노즐경의 5~8배 정도로 하고, 어프로치 앵글을 60° 정도로 하는 것이 좋다.

b) 냉각장치

다이에서 압출된 용융필라멘트는 보통 수냉하지만, 지나치게 급냉하면 실의 내부에 공동이 생겨 연신시에 실이 절단되는 원인이 된다. 냉각조의 깊이는 50cm 이상으로하고, 조 내의 아이들로울은 자유로이 회전되는 것이 좋으며, 냉각수의 온도는 40~70℃로 콘트롤할 수 있는것이 바람직하다.

c) 연신장치

미 연신사는 강도가 약해서 실용화되지 못하므로 건식 또는 습식으로 연신하여 강하게 해야하며, 보통 끓는물속에서 10배 정도로 연신한다.

연신조는 2m 이상의 것이 좋으며, 연신조 온도는 부분적으로 차이가 있어서는 안된다. 연신온도는 95℃ 이상이 바람직하다. 연신을 연신조의 전후에 있는 송치로울과 인취로울의 속도를 다르게하여 행하지만 연신얼룩이 생기지않게 로울의 회전속도나 실의 슬리프에 주의할 필요가 있다. 고데트로울에서는 5~6회 감기게 하지만, 로울표면은 약간 거칠게 해두는 것이 좋다.

d) 어닐링장치

연신한 그대로는 후수축이 크므로 품질을 안정화하기 위해서는 연신후에 어닐링한다. 어닐링장치는 연신공정과 동일하면되고, 연신배율은 1배 또는 약간 작게한다.

e) 권취장치

모노필라멘트는 가이드 바아로 분사하여 권취하게되며, 항상 일정한 장력으로 행할 필요가 있으며, 토오크가 작은 모우터를 사용하는 것이 좋다.

권취속도는 실의 굵기, 작업 스피드 등에따라 다르지만 100~300m/min이 보통이다.

중공성형(Blow Molding)

(1) 원리

중공성형은 resin을 압출기로 용융가소상의 튜우브(parison)로 하여 금형 사이에 끼운 다음 압축공기 등을 취입하여 금형에 밀착되게끔 부풀게하여 그대로 냉각하여 고화된 성형품을 생산하는 방법이다.

(2) Resin 선정

Blow 성형에는 MI가 1.0이하인 수지가 보통 쓰인다. HDPE는 밀도, MI에 따라 성형성, 기계적 특성, 내 스트레스크레킹성이 변하므로, 성형품의 용도에 따라 적당한 grade를 선택하여야 한다.

(3) 성형방법

압출기에서 용융 resin은 연속적으로 공급되며, mold가 이동하면서 연속으로 작업이 가능한 연속압출방법이 많이 사용된다.

(4) 성형온도

통상 170~230℃가 blow 성형온도 범위이며, 온도가 높아지게 되면

- a) 표면광택도 증가 및 표면이 매끄럽게되며 die line이 생기고,
- b) 각 부분의 수축이 증가된다.
- c) 작업시간이 길어진다.
- d) Parison 팽창이 감소되며, 쳐진다.

(5) 금형온도

금형온도는 10~80℃ 정도가 적당하며 금형온도가 올라가면,

- a) 작업시간이 길어진다.
- b) 수축이 증가된다.
- c) 경도(hardness)가 증가된다.
- d) 표면광택이 좋아진다.

(6) 중공압력

취입압력은 2~7kg/m² 정도가 적당하며 압력이 높아지면,

- a) 냉각시간이 단축된다.
- b) 수축을 감소시킬 수 있다.

(7) 압출속도

압출속도를 증가시키면,

- a) 제품의 무게가 상승된다.
- b) 표면이 거칠게된다.
- c) Parison의 팽창이 증가한다.
- d) 생산시간이 단축된다.

(8) 작업 불량시 조치사항

표 5. 작업불량시 조치사항

결함사항	조치사항		
	가공기술	수지	설계
병의 무게가 가볍다.	1. 수지 온도 ↓ 2. 압출 속도 ↑	1. 용융 지수 ↓ 2. 밀도 ↓	1. 다이간격 ↑
냉각 시간이 길다.	1. 수지 온도 ↓ 2. 금형 온도 ↓ 3. 공기압력 ↑	1. 용융 지수 ↑ 2. 밀도 ↑	1. 벽의 두께 ↓ 2. 금형을 개선
낮은 광택	1. 수지 온도 ↑ 2. 금형 온도 ↑ 3. 공기압력 ↑ 4. 공기량 ↑	1. 용융 지수 ↑	
다이 line 발생	1. 금형 온도 ↑ 2. 공기압력 ↑ 3. 공기량 ↑ 4. 다이간격을 살핀다.	1. 용융 지수 ↑ 2. 밀도 ↓	1. 다이의 평탄도 ↑ 2. 다이를 유선형으로 한다.
거친표면	1. 수지 온도 ↑ 2. 압출 속도 ↓	1. 용융 지수 ↑ 2. 밀도 ↑	1. 다이길이 ↑ 2. 다이의 평탄도 및 유선형으로 한다.
패리손이 잘라지지 않는다.	1. 수지 온도 ↑	1. 용융 지수 ↑	1. 칼날의 두께를 두껍게.
두께의 불균일	1. 수지 온도 ↓ 2. 압출 속도 ↑ 3. 중공 속도 ↓		1. 다이의 길이 ↑
두께가 너무 얇다.	1. 수지 온도 ↓ 2. 금형 온도 ↑ 3. 공기압력 ↑ 4. 공기주입속도 ↑		1. 냉각 ↑
수축이 크다.	1. 금형 온도 ↓ 2. 공기압력 ↑ 3. 수지 온도 ↓	1. 용융 지수 ↑ 2. 밀도 ↑	1. 벽의 두께 ↓ 2. 금형의 냉각 향상
패리손 팽창이 크다.	1. 수지 온도 ↑ 2. 압출 속도 ↓	1. 용융 지수 ↑	1. 다이의 길이 ↑ 2. 다이의 간격 ↓

Pipe 압출

(1) Pipe 성형

일반적인 압출기에 pipe용 die를 부착하여 압출된 용융 pipe를 사이징하여 냉각 수조로 고화하여 연속적으로 pipe를 인취하는 방식으로 성형한다.

(2) 성형장치

Pipe의 제조장치는 압출기, die, 사이징장치, 냉각수조, 인취기, 절단장치 및 권취기로 구성되는데, 가장 기술적인 문제가 요구되는 장치가 사이징장치이다. HDPE는 PVC나 NYLON 등에 비해 압출성형이 쉽고 resin의 열분해도 적다. Rheology도 양호하기 때문에 압출기나 die에 대하여 특별한 고려를 하지 않아도 된다.

a) 압출기

특수한 압출기가 필요치 않으며, 이물질이나 미용융물이 제품과 함께 압출되면 pipe 외관을 불량하게 하므로 screen pack을 사용한다.

b) Die

Pipe용 die는 아래와 같은 것이 있다.

표 6. 파이프용 다이의 특징

	스트레이트 다이	크로스 헤드 다이	오프셋 다이
압출구경	소구경 파이프에만 적용	대소구경에 가능	좌와동일
금형구조	간단	복잡	가장복잡
압출방향	압출기와 동방향	압출기에 직각	압출기와 동방향
스파이더	있음	없음	있음
내형의가열	불가	가능	가능
랜드길이	길게할 필요 있음.	지나치게 길지않아도 됨.	좌와동일

c) 사이징 장치

Pipe상으로 압출된 용융수지의 치수를 규정하는 동시에 냉각하여 일정치수로 고화시키는 것으로 4종류의 방법이 있다.

- 1) 사이징 플레이트법 : 일반적으로 사용되는 방법으로 수조의 진공 및 사이징 플레이트에 의하여 외경을 규제하는 방법으로, 포오밍 다이법에 비하여 제품의 표면 광택이 양호하다.
- 2) 포오밍 다이법 : 고화하기까지 물에 접촉하지 않으므로, water 마크가 없다. 결점으로 냉각 능력이 낮으므로 압출량에 한계가 있다. 마찰저항이 크기 때문에 인취하기가 어렵다.
- 3) 진공 포오밍 다이법 : 냉각효과가 양호하고 압출량은 크게할 수 있다.
- 4) 인사이드 맨드렐법 : HDPE에 최적인 방법이라 할 수 있다. 장점으로 pipe 내부와 외부의 냉각을 할 수 있기때문에 내면이 매끄러워지고, 또 안지름이 충분히 콘트롤되어 고속압출성형을 할 수 있다. 그러나 장치가 복잡하고 작업성이 나빠 대구경 외에는 실제 사용하지 않고 있다.

d) 냉각수조

Pipe는 사이징 다이 통과후 냉각 수조에 들어가 냉각된다. 수조의 냉각수 온도는 10~40℃로 일정한 온도 유지가 필요하다.

e) 인취기

캐터필러식과 로울러식이 있으며, 어느것이든 pipe용 die의 선단에 진동이 전달되지 않게 장치해야 한다.

(4) 성형조건

제품의 품질은 설비 및 성형조건에 큰 영향을 받는다.

- a) Screw 회전수가 너무 높으면 mixing 효과가 떨어져서 creep성 및 외관이 불량해진다. Screw 회전수는 생산성, 정밀도, 특성 및 외관이 적합한 최적 조건을 선정해야 한다.
- b) 성형온도는 호퍼측 170~180℃, 선단부 190℃~200℃, die 170℃~190℃을 하며 성형온

도를 올리면 압출량은 증가하나 얼룩이 생기기 쉽고 지나치게 낮으면 줄무늬가 생긴다.

c) 사이징 다이 : 길이가 긴것이 creep성이 증가된다.

d) 인취속도 : 인취속도가 빠른 경우 배향이 일어나서 원주방향으로 강도가 증가한다. 약간의 두께조절은 인취속도로 가능하다.

연신 Tape (Flat Yarn)

Flat Yarn의 생산공정은 아래와 같은 단계로 나누어져 있다.

- Film을 만드는 압출공정
- Film을 냉각시키는 냉각공정
- Film을 Tape로 만드는 Slitting공정
- 연신공정
- Annealing 또는 Heat-setting공정
- Winding공정

(1) Film Manufacture

Film을 만드는 압출공정에 사용되는 Die는 T-Die와 tubular Die의 2가지로 크게 나눌 수 있다. T-Die 압출기에는 수냉식(Water Bath Quenching)과 Chill-Roll-Cast의 두가지 형태가 있고, Tubular Die 압출기에도 수냉식과 공냉식의 두가지 형태가 있다. 이와같은 Film 생산기술들, 특히 냉각방법들은 최종제품의 물성에 큰 영향을 미친다.

a) T-Die 압출기

- 수냉식(Water Bath Quenching)

이 방법은 가장 빠르게 냉각되고 따라서 가장 Amorphous한 Film을 만든다. 이런 Film은 연신성이 좋아지고, 배향(Orientation)의 정도가 높아지게된다. 또한 수냉식은 다른 냉각방법에 비해 같은 연신비에서 가장 높은 Tenacity를 가지며, Fibrillation의 경향도 가장 높아

지게 된다. 따라서 이 방법은 Twine이나 Rope의 생산에 가장 적합하다.

이 방법의 단점은 두께조절이 어렵고, 물떨림현상이 생기기 쉽고, Neck-in 현상으로 양쪽 끝부분을 잘라버려야 하기때문에 원료의 Loss가 많은 결점이 있다. 또한 Water Bath의 온도를 균일하게 유지하기가 어렵기 때문에 Film의 냉각이 불균일하게 되어 Denier와 Tenacity의 변화가 심하게 된다.

- Chill-Roll Casting

이 방법은 두께조절이 용이하기 때문에 높은 압출속도에서도 얇은 Film을 생산할 수 있다. 따라서 얇은 Film으로 폭이 좁은 Tape, 즉 직조용 Flat Yarn을 생산하기에 적합하다. 또 이 방법은 냉각이 느리기 때문에 결정성이 높은 Film이 만들어지고 수냉식에 의해 생산된 Tape보다 강도가 좀 떨어진다.

이 방법은 사용범위가 넓어서 직조용 Tape에서 Rope, Twine용까지 생산이 가능하다. 그러나, 기계장치가 비싸고, 운전이 까다로워 상당한 기술을 필요로 한다. 또 다른 단점은 Film과 Drum사이에 기포가 존재할 위험성이 크기때문에 Air Knife가 필요하며, 한쪽 면만 냉각되기 때문에 분자구조가 균일하지 않으며, Film의 양쪽 끝부분을 잘라버려야 하기 때문에 원료의 Loss가 많은 결점이 있으며, 냉각이 느리기 때문에 생산성이 떨어진다.

b) Tubular Die 압출기

- 공냉식

이 방법은 100μ 이하의 Flat Yarn 생산시에 가장 많이 이용되고 있는 것으로서, Film의 양쪽 끝부분을 잘라버리는 것이 적기 때문에 원료의 Loss가 적고, 한꺼번에 두장의 Film을 생산하기 때문에 같은 Film쪽에서는 생산량이 높고, 설비비가 낮아서 가장 경제적인 방법이다. 그리고 Film 성형시 팽창비가 있기 때문에 Transverse Direction으로의 배향이 생겨 Fibrillation의 경향이 감소하고, 연신시 단사발생이 적다. 또한 압출온도를 낮게하여 운전하기 때문에 Polymer의 열분해를 최소화할 수 있어서 더 높은 강도를 얻을 수 있다.

그러나, 냉각이 느리기때문에 Line Speed가 떨어지고, 두께편차가 심하며 작업에 상당한 기술을 필요로 한다.

· 수냉식

PP의 경우 우리나라에서 가장 많이 사용되고 있는 방법으로 공냉식의 단점인 냉각이 느린 것을 보완한 방법으로서 그 외의 장단점은 공냉식과 동일하다.

(2) Tape Cutting

Film의 Cutting은 주로 칼날이 장착된 Bar를 사용하며, Cutting폭은 최종제품 또는 고객의 요구에 따라서 결정되며, 일반적으로 Rope용은 15~35mm 정도이고, 직조용은 5~10mm 정도가 적당하다.

칼날의 수명은 첨가된 Filler, Pigment의 종류에 따라서 다르며, 무딘 칼날을 사용하면 Cutting면이 깨끗하지 못하여 연신시 단사발생의 원인이 되거나, 최종제품의 Tensile Strength를 떨어뜨리는 원인이 된다.

최종제품의 두께는 연신비와 연신시키는 거리의 함수이며, 보통 최종제품의 두께는 연신전 Film의 두께를 연신비의 자승근으로 나누어 구할 수 있고, 최종제품의 폭도 연신전 Film의 폭을 연신비의 자승근으로 나누어 구할 수 있다.

(3) 연신공정

연신장치에는 뜨거운 공기, Steam 등으로 가열되는 Oven 형태와, Hot Plate형, Short-gap Stretching Machine 등이 있다. Oven형의 경우는 균일한 온도분포를 위하여 공기를 순환시켜야하며, 공기속도는 20m/min 이하로 유지시켜야 한다. Oven형은 설치비가 너무 높은 결점이 있어서 일반적으로 Hot Plate형이 가장 많이 사용되며, 이것은 열전달이 양호하나 Plate면의 온도 편차가 심하고, 고온으로 사용시 Film이 잘 눌러붙는 결점이 있다. Short-Gap Stretching Machine은 Fibrillation의 경향이 적은 flat Yarn을 얻을 수 있어서 Carpet Backing용 Yarn을 생산하기에 적합하다.

연신공정에서 Flat Yarn의 물성에 영향을 미치는 주요 요소들은 연신비, 연신온도, Annealing온도, Film의 폭과 두께, Line Speed 등이다.

a) 연신비

연신비는 연신공정에서 가장 중요한 요소로서 Yarn의 배향정도, Yarn의 Tenacity, Elongation, Fibrillation의 정도 등이 결정된다. 연신비가 높아지면 Tenacity, Fibrillation의 경향은 높아지고, 신도는 떨어진다.

최적의 연신비는 최종 요구물성에 따라 정해지며, 일반적으로 직조용 Yarn은 Fibrillation의 경향이 적어야하기 때문에 연신비를 1:6~1:8 정도로 낮게 작업하며, Fibrillation의 경향이 높고, 높은 강도를 요구하는 Rope용 등은 1:11 이상의 연신비로 작업한다.

b) 연신온도

연신온도는 Flat Yarn의 강도, 신도, 찢수안정성, Fibrillation의 경향 등에 영향을 미치는 중요한 요소이다. 일반적으로 최적의 연신온도는 사용 Resin의 Softening Point 근방이며, HDPE의 경우 110℃~130℃의 범위가 적합하고, PP의 경우 120℃~170℃ 정도가 추천된다. 그러나 연신온도는 Line Speed, 사용되는 연신장치, 최종제품의 요구물성, 미연신 Film의 두께와 폭에 따라서 가감되어야만 한다.

높은 연신온도에서 연신을 하면 Film의 열분해와 분자배향이 적게 이루어져, 일반적으로 강도가 떨어지게 되고, 반면 열수축율이 감소되어 찢수안정성을 높여준다. 또한 신도는 높아지고, Fibrillation 경향은 낮아지게 된다.

c) Line Speed

Line Speed도 Flat Yarn의 물성에 많은 영향을 미친다. Line Speed는 연신장치의 가열 능력, 압출속도 등에 따라서 결정되며, 고분자량의 Resin을 사용할 경우 Line Speed가 높으면 용융물이 Die를 통해 흘러나올때 응력을 많이 받아서 용융물의 배향이 높아져 연신성을 감소시킨다. 따라서 Line Speed를 낮추고 압출기온도를 높이므로서 적정의 Tenacity를 얻을 수 있다.

d) Film의 두께와 폭

Film의 두께가 두꺼워지면 생산량은 증가되겠지만, 연신된 Yam이 뻗뻗해지기 때문에 취급이 어렵고, 또 Film의 두께가 두꺼우면 분자배향이 적게 일어나기 때문에 강도가 감소되는 경향이 있다.

PP의 경우 Film의 두께가 Line Speed나 연신비에 큰 영향은 미치지 않지만, HDPE의 경우 Film의 두께가 두꺼워지면 연신시 균일한 연신을 위해서, 또는 단사방지를 위해서 Line Speed를 낮추어야 한다. 왜냐하면 동일한 Film두께에서 Line Speed가 높아지면 최대 연신성이 낮아지기 때문이다.

Film의 폭에서도 유사한 효과를 관찰할 수 있다. Film폭은 좁아질수록 강도는 증가하는 경향을 보인다.

(4) Annealing

연신된 Flat Yam의 수축율을 최소화하기 위하여 Annealing이나 Heat-Setting을 행한다. 이것은 Tape내에 잔존해있는 응력을 완화시키는 것으로서 약간의 Tenacity를 감소시키지만, Tape의 수축율을 현저히 감소시킨다.

수축율은 연신온도, 연신비, Line Speed, Annealing 온도 등에 좌우된다. 특히 Annealing과정은 Lamination용, Carpet Backing용 등 열을 가하는 후가공공정이 있을 경우에는 더욱 중요한 물성이 된다.

5. 용도별 수지 특성

이상의 가공법, 즉 용도에 따른 수지의 요구 특성을 요약하면 다음표와 같다.

표 7. 용도별 수지 특성

용 도	MI	MWD	밀 도	요 구 특 성
사출성형	3~20	N	0.960<	내충격성, 강성, 유동성
FILM	0.03~0.1	W		인열강도, stiff, 가공성
MONO FILAMENT	0.6~1.0	W		유동성, 강도
중공성형	0.1~0.5	M		ESCR, 저 Draw Down
PIPE	0.1~0.2	W		ESCR, Creep, 강도
연신 TAPE	0.6~1.0	M N		강도, 연신성, 저수축율 강도, Non-fibrillation

6. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 HDPE는 밀도가 낮아 가볍고, 어느정도의 기계적 물성도 유지하면서 저가의 소재로써 많은 각광을 받고 있다. 또한 성형가공성이 우수하여 다양한 용도에 사용되고 있으며, 사용량 또한 계속적인 증가 추세에 있다.

그동안 PE의 단점으로 여겨졌던 내열성, 접착성, 가연성 등은 각각 가교화, 극성기의 도입, 난연제의 첨가 등으로 현재는 거의 보완이 되어있어 앞으로의 용도 개발은 더욱더 확대될 것으로 예상된다.