

# Polyethylene의 製法

編輯部

Polyethylene은 ethylene 유도체 중에서 每年 生産과 消費가 가장 增加하고 있는 것으로, 美國의 경우를 보면 다음과 같다.

## 消費總計

1950年	1955年	1957年	58年	60年	65年
55(4%)	440(14%)	742(19%)	907(22%)	1230(25%)	1785(27%)

(單位 100萬 lb)

## 生産總計

1959年	1960年	1961年	1962年	1965年
542	606	635	810	1100

(單位는 1000 t)

### 1. 高壓法에 依한 Polyethylene

固體狀 polyethylene은 1933年 Imperial Chemical Industries Ltd.의 Fawcett와 Gibson이 처음으로 高壓下에서 benzene과 ethylene으로부터 styrene을 얻으려는 實驗結果로 製造하여, 重合의 한 方法으로 이 高壓法은 二次大戰中 急速히 擴大되었다. 그후 1952年 美國의 몇몇 會社와 獨逸의 Karl Ziegler는 高壓, 高溫을 避하고, 어느 程度 物理的 性質이 다른 ethylene의 重合法을 發見했다.

Ethylene分子의 얻을 수 있는 最大密度는 0.28g/cc이고 150°C 300 atm에서 이 密度가 없어진다. 效果의인 連鎖成長은 成長하는 連鎖周圍의 ethylene濃도가 充分히 높아야 일어난다.

高壓法에서는 200°C 이상, 500 atm 程度에서 ethylene을 酸素(0.01~5%)와 함께 壓縮한다. Ethylene重合의 壓力-溫度 曲線은 約 160°C에서 變曲點을 가지며, 重合의 開始를 나타내는 245°C에서 最高壓力 1600 kg/cm<sup>2</sup>을 나타낸다.

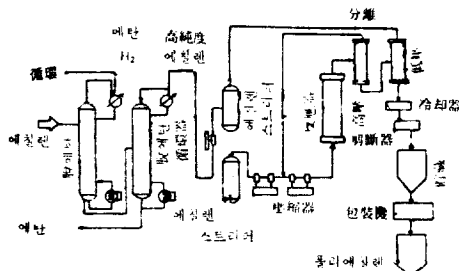


그림 1. 高壓法 폴리에치렌 製造系統

2000 atm, 165°C에서 許容酸素含量은 0.075%이며, 이 限界를 넘으면, 爆發的인 分解로 炭素, methane及 水素를 生成

한다.

一定酸素含量下에서 溫度가 上昇하면 收率은 增加, 分子量은 減少하고, 또 壓力增加는 變化率을 增加시킨다. 溫度와 酸素濃도가 一定할 때, 壓力增加는 高分子量의 polyethylene을 生成한다.

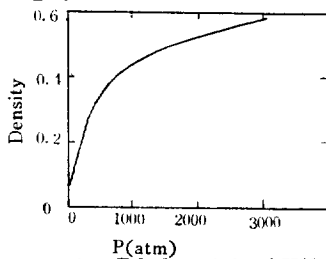
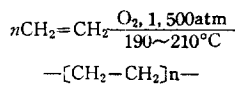


그림 2. Ethylene 密度壓力關係

酸素는 free radical 源인 ethylene의 過酸化化合物을 生成하며, 高溫은 過酸化化合物의 迅速한 分解에 必要한 것이다. 最適重合 條件은 1500 atm, 酸素 0.03~0.10 %, 190~210°C이다.



觸媒로는 酸素, 有機化合物, azo化合物等이 利用된다. 高壓法에서는 管狀反應器, 或은 高壓塔을 使用하며 未反應 ethylene은 200~300 atm으로 減壓, polyethylene을 分離, 다음 常壓에서 ethylene은 循環 使用한다.

Polyethylene은 熔融狀으로 내보내며 冷却後 製品을 얻는다. 反應 初期의 高壓, 高溫은 極히 危險하며, 따라서 여러가지 稀釋劑와 開始劑를 使用한다. 물은 좋은 溶媒이며, benzoyl peroxide가 開始劑로 使用된다.

(1) 性狀 高壓法 polyethylene(一般式  $\text{CH}_3(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ )의 性質의 變化는 主로 分子量, 分子구조에 影響을 받는다.

	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.97
	高壓法 LD	高壓法 ID	低壓法	中壓法		
(%)結晶	65	75	85	95		
硬度(相對值)	1	2	3	4		
軟化點°C	100	110	120	130		
引張強度 kg/mm <sup>2</sup>	140	180	250	400		
伸度 %	500	300	100	20		
耐衝擊值	16	8	4	3		

表 1. 各種 Polyethylene의 性狀

I. C. I法 polyethylene의 赤外分析의 一例을 表 3에 실는다.

a. 機械的 性質 引張強度及 耐衝擊性은 熔融粘度指數에 있어서 크게 變化한다.

低溫屈曲性은 分子量의 增大에 急速히 比例한다.

表 2. 分子量, 分子構造와 性質과의 關係

要 因	影響을 받는 모양
分 岐	融點, 熔率, 굴곡係數, 降伏點剛度, 耐藥品性, 比重
分 子 量	引張強度, 脆化點, 引裂抵抗, 熔融伸長
分子量과分岐	硬度, 伸度, 軟化點, 熔融粘度
二重結合	化學的 結合
카-보닐基	電氣的 性質
短 岐	比重, 結晶度, 透濕度, 剛性, 降伏點, 硬度, 溶融點, 化學藥品的 吸收, 破斷時的 伸度, 軟化點
長 岐	破斷時的 引長強度, 熔融時的 伸度

表 3. 高壓 Polyethylene 의 赤外分析

試料	比 重	methyl/基 100C	카-보닐其/200C	二重結合/200C		
				trans 型	vinyl 型	vinylidene 型
A	0.9189	3.84	0.027	0.175	0.222	1.22
B	0.9201	3.63	0.032	0.147	0.217	1.06
C	0.9211	3.40	0.109	0.160	0.226	0.94
D	0.9260	2.62	0.054	0.065	0.118	0.54

b. 電氣的 性質은 一般的으로 좋다. 高周波領域에서도 이 값이 거의 一定함으로, 特히 高周波 cable 의 絕緣體로 優秀하다.

表 4. 高壓 Polyethylene 의 一般的 性質

項 目	試 驗 法	單 位	低 密 度				中 密 度
			20	7	2	1.6	4
比 重	ASTMD 1233~52T	g/10min	20	7	2	1.6	4
數平均分子量	" 792~50		0.921	0.921	0.921	0.921	0.926
溶 融 粘 度	浸透壓法		22000~24000	25000~28000	29000~31000	31000~34000	29000
融 化 點	I. C. I	Poies	300	10000	30000		
Vicat 軟化點	I. C. I	°C	108~111	109~112	110~113	110~113	112~115
脆 化 溫 度	ASTMD	°C	83	86	92	92	97
引 張 強 度	※ 746~55T	kg/cm <sup>2</sup>	-43	-80以下	-80以下	-80以下	-80以下
伸 度	※	%	110	130	140	160	140
表 面 硬 度	ASTMD676~49T		340	570	580	600	540
誘電體損失	20°C	1.6×10 <sup>7</sup> p. s	50	55	57	57	62
誘電率	20°C	50~10 <sup>10</sup> c. p. s	0.0001~0.0002				
體積固有抵抗	20°C	ohm cm	2.3				
表面固有抵抗	20°C	ohmo	10 <sup>19</sup> ~10 <sup>20</sup>				
耐電壓	20°C	V/0.01in (400KV/cm)	>4×10 <sup>4</sup>				
熱傳導度	20°C	joule-cm/cm sec°C	1000				
比熱(固體)	20°C		0.0034				
" (液體)			0.05				
線熱膨脹係數		% °C	0.70				
屈折率	ASTMD542~50		0.028				
			1.151				

※ 強伸度試驗方法은 단벌 JIS-3 號型, 引張의 速度 20mm/min 로 試驗.

表 5. I. C. I 法 polyethylene 의 機械性 性質

平均分子量	48000	37000	32000	28000	24000
Melt index	0.2	0.7	2	7	20
降伏點 kg/cm <sup>2</sup>	120	110	105	100	100
破斷點 kg/cm <sup>2</sup>	125	160	155	130	110
伸 度 %	>600	>600	550	500	450
脆 化 點	-100	-80	-70	-40	-30

c. 熱的 性質 Polyethylene 의 軟化 溫度는 分子量에 따라 다르다. Picard 試驗法에 의한 軟化點은 다음과 같다.

Melt index	0.2	0.7	2	7	20
軟化點 (°C)	98	96	91	87	83

d. 耐藥品性. Polyethylene 은 良好한 防濕材料이다. 無機鹽類의 水溶液에는 거의 侵害가 없다. 高溫에서는 極히 緩慢한 酸化를 當한다.

酸及 alkali 에도 거의 영향이 없다(濃硝酸, 發煙硫酸等 除外). 液體及 氣體의 halogen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> 에는 高溫에서 侵害된다.

有機溶劑에는 60°C 以上에서 炭化水素及 halogen 化 炭化水素에 對하는 溶解度가 急激히 上昇한다. 藥毒性, 植物性及 動物性油에 對해서는 溫度의 上昇에 따라 吸收量이 增加한다.

應力下, 또는 殘留狀態에서 有機極性 液體, 또는 그의 蒸氣로 表面龜裂이 일어난다.

表 6. I.C.I 法 Polyethylene 의 耐油狀

油	重 量 增 加(%)		
	20°C	40°C	80°C
Tallow	0.3	0.8	7.4
Ground nut oil	0.1	0.4	5.5
Whale Oil	0.1	0.5	5.0
Sandine Oil	0.1	0.4	3.5

表 7. 低密度 Polyethylene 의 Stress Cracking  
各種試藥과 分子量的 影響

耐크락성 Melt index 試藥	50°C에 있어서 50% 破損되는 데의 時間 Hrs				
	0.2	0.7	2	7	20
Actone	7300	7300	22	F	F
Aniline	"	"	48	0.5	0.5
Butylalcohol	"	"	96	F	F
Krezol	"	"	300	"	"
Ethylalcohol	"	"	18	"	"
Lssapal-N	"	12	3 25	1.25	0.25
Milk	"	7300	7300	120	9
Bergamot	"	"	72	F	F
Di-benzine	"	43	8	0.5	0.5
Olive 油	"	7300	7300	1	
桐 油	"	"	"	72	0.25
液體 Silion	"	20	5	0.5	F

F: 全試藥片이 即刻 크락성이 일어나는 것들.

表 8. 各種 高壓 Polyethylene 과 그의 用途

比 重	melt index	用 途	比 重	melt index	用 途
0.921	7	Film	0.921	2	各種成型
0.921	7	Film	0.921	20	Laminate Pipe 各種成型
0.921	7	Laminate	0.921	1.6	電線, Cable 被覆
0.921	7	各種成型	0.926	4	film
0.921	7	各種成型	0.926	4	各種成型

## (2) 用 途

a. Film 高壓 polyethylene의 film은 透明性, 引張強度, 伸度, 引裂強度 등의 物性이 좋으며, 加工이 容易하여 포장용, 農業用, 建築, 土木用으로 쓰인다.

b. Pipe 小口徑水導管, 鹹水用管, 船舶用, 車輛用, 配管, 土木工事用給排水管, 電線被覆管 등에 利用된다.

c. 電線用 Cable 各種 電氣部分品の 絕緣材로써, 通信用, 搬送用, 動力用, 海底用 cable 등에 널리 應用된다.

d. 成型品 射出成型品으로서是一般家庭用品, 冷藏庫部分品 電氣部分品, 造花等, 또 中空成型品으로서는 食品用器, 藥品用器 玩具, 雜貨等 그밖에 包裝材料, 建築材料, 藥品槽 등의 Lin-ing, 또는 이것을 熔着成型한 較量運搬箱 등에 利用된다.

表 9. 美國의 Polyethylene 의 用途와 使用量

最終用途	年 次					1962年度		
	1953	1954	1955	1956	1960	低密度	高密度	合計
成 型 品	21	34	60	75	105	99	120	219
電氣材料	32	29	45	60	190	78	44	122
film	45	70	115	150	330	246	101	347
pipe	18	22	26	30	110	106	31	137
紙 被 覆	15	20	30	35	90	56	35	91
Pin, 管	6	7	9	12	45	78	26	104
fibre					5		26	26
雜 計				5	50	42	5	99
合 計 (10 <sup>9</sup> lb)	137	182	285	367	925	705	440	1145
輸 出		12	65	140	?			

## 2. 中壓 Polyethylene

Philips 法은 1956年 Philip社에서 工業化되었고, Standard 法은 日本의 古河化學工業(川崎)에 但 하나의 工業的 規模의 工場이다.

表 10. 가까운 日本의 Polyethylene 의 用途와 使用量  
(單位 t)

用 途	昭和33年	昭和34年	昭和35年	昭和36年
Film	19740	28750	42000	49000
電線被覆	1200	4000	4500	6000
射出成型品	5000	7000	11000	3000
Pipe	2700	2800	3300	3560
瓶 類	2800	4000	6500	7000
加工紙	1500	3000	6000	7000
其 以 外	800	2000	2700	3000
輸 出	260	450	1200	2500
計	34000	52000	77200	91000

## 1. 製造方法

Philips 法과 Standard 法은 다 같이 無機固體觸媒를 使用, 溶媒中에 觸媒를 懸濁시켜서 重合을 行한다. 前者는 20~40atm. 100~150°C, 後者는 約 70 atm. 200~250°C의 連續式이다. 前法은 ethylene homo polymer와 propylene 또는 butene의 共重合物을 製造, 分子의 分岐度를 調節하여 比重 0.935~0.960의 製品을 얻으며, 後法은 propylene의 copolymer로 比重 0.930~0.960의 것을 製造한다.

a. Philips 法: 固體觸媒를 使用, slurry의 形式로 連續의 으로 系에 送入한다.

原料는 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Co, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 등을 除去, 純度 95%以上으로 使用한다.

重合은 約 30kg/cm<sup>2</sup>, 100~150°C에서 觸媒는 silica-alumina 担體에 酸化 chrome 約 3%를 含浸한 것이 主이다.

重合物의 分子量은 觸媒의 活性化溫度, 重合溫度로 調節한다.

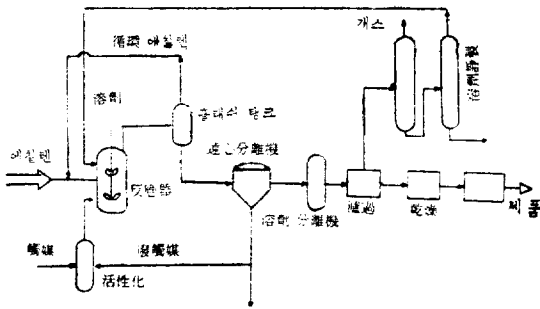


그림 3. Phillips 法 製造系統

얻어진 重合體는 후캣쉬 탱크에서 未反應 ethylene과 分離, 이를 循環 使用되며, 重合溶液은 高壓 遠心分離機(또는 filter) 觸媒를 除去한 후, 溶媒分離, 이어서 完全乾燥한다. 收率은 대개 95~99%이다.

分離 溶媒는 精劑하여 再使用하며, 廢觸媒는 再活性化가 可能하나, 消耗量이 極히 적고 廉價이어서 대개 내버린다.

#### b. Standard 法

觸媒使用은 根本的으로는 Phillips 法과 類似하다.

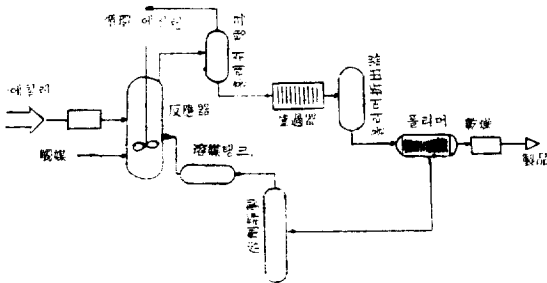


그림 4. Standard 法 製造工程

觸媒는  $\gamma$ -alumina에 酸化 모리브덴 3~5% 程度를 부착한 것으로 乾燥 水素로 加熱下에 酸化 모리브덴의 一部를 還元, 活性化한다. 助觸媒로써는 alkali 金屬, 또는 그 水素化合物을 使用한다. 連續法, batch 法을 다 使用할 수 있으며, 200~250°C 約 70kg/cm<sup>2</sup>이 主로 利用된다.

溶媒는 主로 mineral-split, 重合物의 溶液 濃度는 約 20% 이다.

反應生成 polymer溶液은 flash tank로 未反應 ethylene을 回收, filter로 除觸, 이어서 冷却, 乾燥한다.

3. 性質及 用途 高壓法 製品을 branched polyethylene으로 稱한다면, 中壓法 製品은 linear polyethylene이다.

中壓法 生成物은 高壓法에 比하여, 結晶化度가 높고, (1) 密度, (2) 剛性, (3) 引張強度, (4) 液體 氣體에 대한 耐透過性, (5) 軟化溫度(100°C 以上), (6) 耐 藥品性, (7) 表面硬度가 增加한다.

따라서 射出 成型, 中空成型, 眞空成型 등의 成型品은 用器, 薄肉, 食器, 醫療用器에 量適하다.

Film은 高壓物에 比하여 透明性은 떨어지나 腰가 튼튼하며 미끈미끈하며 耐透過性에 優越하다. 結晶性 때문에 Filament로, 물 보다 가볍고 nylon에 匹敵한 強度 吸收가 없어 rope, 魚網, 또 水導, 配管 pipe에도 많이 使用된다.

#### (3) 底壓法 Polyethylene

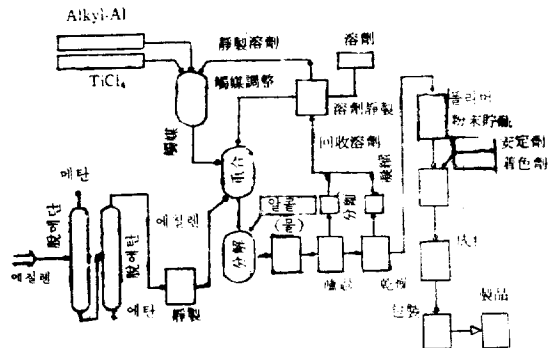


그림 5. Ziegler 法 Polyethylene 製造系統

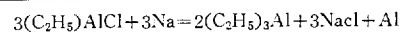
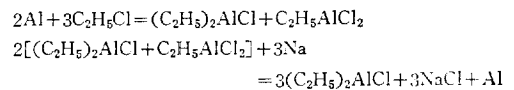
1950년~1955년 사이에 低溫, 低壓下에서 ethylene을 重合할 수 있는 觸媒의 工業的 利用이 發展되었다. 이 低壓法의 特徵은 ethylene이 數種의 complex metal系觸媒 表面에 高濃度로 吸着되어 效果의인 成長反應이 일어나게 되는 것이다.

典型的인 Ziegler Batch式 重合은 알루미늄 tri-iso-butyl 4 염화 티탄 觸媒와 炭化水素溶媒를 使用, 60~70°C, 100 Psi에서 進行되며 攪拌된 觸媒의 沸騰液속으로 ethylene이 注入된다.

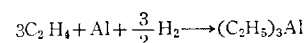
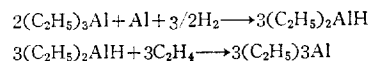
이때 觸媒는 계속 加해지고 ethylene과 溶媒는 分離된 slurry에서 急速히 除去되고 固體 poly-ethylene을 分離한 後 再循環된 典型的인 flow-type reactor에서는 溶媒-ethylene을 200°C에서 1000Psi 範圍內的 壓力下에서 供給하여야 하며 管의 끝部分에서는 溶媒 및 未反應 에치렌이 除去되고 再循環된다. 이와같은 조작 溫度에서는 反應끝까지 溶液中에 重合體가 保存되는 것이다.

이 法은 工程의 容易함, 收量, 製品品質 등의 長點으로 우월하다. 現在 工業的으로는 두 方法이 있다.

第一法 :



第二法 :



Ziegler 法 poly-ethylene 의 特徵은 分子量 範圍가 廣範하며 製品密度에 있어서 分子構造를 어떤 範圍內에 選擇可能하도록 만들어 이것의 調節을 觸媒의 種類 및 其의 組合까지 나누어 各 觸媒의 使用比와 其의 濃度, 溫度 條件等을 調節하여 行하면 使用目的에 적합한 品質의 製品을 얻는 것이 可能하다.

용제는 olefin, ion 化合物, 酸素及 水分等, 重合反應에 影響을 含有하고 있는 것들은 피하는 것이 좋다. 濾過工程, 乾燥工程으로 分離하여 精製, 循環使用한다.

Polyethylene 粉末은 白色으로, 通常粒徑 100~500 micron, 겉보기 比重은 約 0.4g/cm<sup>3</sup> 이고, 特殊用途로 할 경우는 全量을 pellet 化한다. Pellet 化 工程으로는 一定量의 polyethylene 粉末에 所定量의 安定劑及 必要한데는 着色劑等을 添加하여 均一하게 混合하여 押出機에 投入한다. 押出機의 押出條件은 바렐 溫度 160°~190°C, 內壓 80~120kg/cm<sup>2</sup> 程度이다.

a. 物性 中壓法에서는 ethylene 만을 中壓시키면 結晶化度가 더욱 높아짐으로 propylene, butylene 等의 copolymer 에 依

表 11. 各 法에 의한 製品 物性 比較

品 目		CH <sub>3</sub> 基 二重結合 (C 1000에 對해)		不飽和部의 分布 (%)			結晶仕度 (%)		結晶크기	比重(%)
				trans	vinyl	vinilidene	X 線	核磁氣共振		
高 壓 法	DYNH	21.5	0.6	17	15	68	64	65	190	0.91~0.92
	Ziegler 法	Super Dylan	3	0.7	25	43	32	87	84	360
	Hizex									
	# 2000	1	0.83	17	64	19				0.961
	# 3000	1	0.79	25	43	32				0.958
	# 5000	<1	0.56	27	48	25				0.958
	# 5100	4~5	0.92	29	32	39				0.945
Philips 法	Marlex 50	<1.5	1.5	5	94	1	93	93	390	0.96

하여 密度를 낮추는 데도 있으나 Ziegler 法에서는 어떤 範圍內에서는 그 密度를 調節可能해 한다. 또 製品 分子量의 범위가 대단히 넓고 그 數平均分子量이 100 萬 以上の 것도 있어 壓縮成型되어 있어 特殊用途, 例컨대 機械的 強度를 必要로 하는 pulp, gear, casket, 義足等에 使用할 수 있다는 點이다.

表 12. Ziegler 法及 高壓法 Polyethylene 의 電氣特性

	Ziegler法	高 壓 法	A. S. T. M
體積固有抵抗(ohm-cm)	>10 <sup>16</sup>	>10 <sup>17</sup>	D 257~54T
誘電體損失(tanδ)(IMC)	<3×10 <sup>-4</sup>	<3×10 <sup>-4</sup>	D 150~54T
誘電率(ε)(IMC)	2.3	2.3	D 150~54T
絶緣耐力(kv/mm)	48	40	D 149~55T

表 13. Ziegler 法及 高壓法 Polyethylene 의 機械特性

	Ziegler法	高 壓 法	備 考
彈性率(kg/cm <sup>2</sup> )	5500~11000	約 2500	
硬度	62~72	45~55	
降伏點應力(kg/cm <sup>2</sup> )	250~300	80~100	두께 1mm
破斷點應力(kg/cm <sup>2</sup> )	200~400	100~200	引張速度 25mm/min
破斷點伸度(%)	800~1500	400~600	
耐壓縮強度(kg/cm <sup>2</sup> )	700	360	50%變形時
衝擊值(kg-cm/cm <sup>2</sup> )	10~40	>40	

#### b. 用 途

1. 射出成型: 모베트, 스크타 等の 輕차량 부속품을 主로하는 工業製品이나 雜貨等이 型成된다.

2. 押出成型: filament, sheet, pipe, film, 中空品, 電線及 索等이 만들어진다. Filament는 強代及 耐侯性이 優秀하므로 魚網, rope 等이 널리 使用된다. Sheet는 眞空成型으로 만들며, film는 inflation 法 또는 T-台法에 依하여 成型되나 그 強度, blocking 構成, 乳白色 半 透明의 外피等이 우수하다. Pipe는 衝擊強度及 耐寒性이 優秀하다. 中空品은 그 衝擊強度 等의 優秀하여 洗劑병及 漂白劑병, 電線의 外皮 또 cable wire 코테 잉에 使用되고 있다.

表 14. 高密度 Polyethylene 의 需要(單位 t)

用 途	昭 33	34	35	36	40	45(推)
film	100	350	2000	3500	10500	27000
電 線 被 覆	—	—	—	—	1000	7000
射 出 成 形	2000	4000	8000	11000	33000	119000
Pipe	1000	800	1000	1500	4500	25000
Pin 類	1000	1500	4000	5000	11500	46000
加 工 紙	—	—	—	300	1200	3500
그 以 外	500	1300	2300	4700	18500	45000
輸 出	260	450	1200	2000	5500	14000
計	4860	8400	18500	28000	85700	286500

(李 貞 根)