

공정변수를 조절한 폴리에틸렌 산화왁스 합성에 관한 연구

양 천 회

한밭대학교 화학공학과
(2003년 2월 25일 접수 ; 2003년 5월 27일 채택)

A Study on the Synthesis of Oxidized Polyethylene Wax by Controlling Reaction Parameters

Chun-Hoe Yang

Dept. of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
e-mail : chyang@hanbat.ac.kr

(Received February 25, 2003 ; Accepted May 27, 2003)

Abstract : Oxidized polyethylene wax is obtained by oxidation of polyethylene wax and it is composed of various chemicals, e.g., fatty acid, alcohol, ketone and ester. The application of oxidized polyethylene wax is determined by the composition of these chemical substances. In this basic study we observed the basic reaction parameters of time, temperature, oxygen concentration and catalysts on the oxidation reaction of low molecular weight polyethylene(PE wax) by analyzing the acid value, physical and chemical properties of oxidized PE wax to develop a new oxidation process. Acid values are increased with temperature increase in the rage of 150°C~180°C, but decreased beyond 190 °C. Acid values are also increased with oxygen concentration. As the oxidation reaction proceeds the molecular weight and softening points of oxidation products are decreased by cracking reaction, but the viscosities are increased. To observe the crystallinity of oxidation products SEM experiment was performed. To obtain a high acid-value product in a mild condition, we adopted free radical catalysts and the acid value of the product using catalyst was higher than the product obtained without catalyst in the same reaction condition. The effective initiators were dicumyl peroxide(DCPO), t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate(HOPO) and benzoyl peroxide(BPO) having long half-life.

Keywords : oxidized polyethylene wax, acid value, softening point.

1. 서 론

산화왁스는 윤활제 또는 페인트, 도료, 라카공정에서의 첨가제로 널리 쓰이는 물질이다[1-3]. 왁스는 천연계와 합성계로 구분되는데 천연계는 다시 식물, 동물, 광물, 석유계 등으로 나누고

합성계는 탄화수소, 지방족, 수소화, 아민, 올레핀계 등으로 분류된다[4].

합성계 탄화수소 왁스 중 폴리에틸렌 산화왁스는 폴리에틸렌 왁스를 산화시켜 얻게되는데 이것은 지방산, 알코올, 케톤, 에스테르 등 여러 가지 화합물로 구성되며 생성물의 조성에 따라

용도가 달라지게 된다[5].

폴리에틸렌 왁스는 밀도에 따라 고밀도형과 저밀도형으로 구분하며, 분자구조에 따라 일반형과 각종 화학변성에 의해 극성기를 부여한 산화형, 산변성형이 있다. 또한 산화형은 산화정도의 차이에 따라 저산가와 고산가로 분류하며, 저산가는 표면개질 효과를 부여하는 도료개질제나 광택제, 내마모성과 내열성 등이 요구되는 잉크용 내마모향상제 등으로 사용되고, 고산가는 유화형태를 취해 도료개질제 활제, 섬유가공조제 등으로 사용되고 있다.

최근 공업재료 등의 첨가제로 많이 쓰이는 이들 폴리에틸렌 산화왁스 제조에 대한 연구는 일부 특히 관련 자료만이 공개되어 있을 뿐 학문적 연구자료는 부족한 실정이다. 파라핀 왁스의 산화반응에 대한 메카니즘 연구는 자세히 조사되어 졌는데[6,7], 공기에 의한 파라핀 왁스의 산화과정에서 탄소와 탄소사이의 결합이 끊어지는 위치와 파라핀과 생성 지방산과의 사슬길이에 따라 설명되어졌고, 탄소원자와 수소원자 사이에 산소분자가 끼어들어 alkyl hydroperoxide가 형성되는 것이 산화반응의 최초반응이라는 가정과 hydroperoxide가 분해되어 알코올, 알데히드, 케톤, 에스테르 등을 생성하며 이것이 다시 산화되어 지방산이 된다는 이론 등도 제기된 바 있다[8].

본 연구에서는 저밀도 폴리에틸렌 왁스의 산화공정 개발을 위한 기초 연구로 반응온도와 시간 및 산소농도 등 공정변수에 따른 생성물의 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

실험에 사용한 폴리에틸렌 왁스는 Honeywell사의 저분자량 폴리에틸렌 왁스를 사용하였고, 공기, 질소, 산소(중양가스)는 분자체층(molecular sieve)을 통과시켜 수분을 제거하여

사용하였다. 촉매로 사용한 자유라디칼 개시제는 Aldrich사의 peroxide계열인 1급 시약 benzoylperoxide (BPO), dicumylperoxide (DCPO) 및 t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate (HOPO)를 사용하였다.

실험에 사용한 저분자량 폴리에틸렌왁스의 물성은 Table 1과 같다.

2.2. 실험장치 및 방법

실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 산화용 기체는 폴리에틸렌 왁스와 충분히 반응하도록 반응기 밑바닥에서 bubbling되도록 하였으며 원료와 잘 섞이도록 twin-blade stirrer를 사용하여 500 rpm으로 교반하였고, 반응기는 1000 mL 용량의 분리형 pylex 4구 플라스크를 제작하여 사용하였다. 반응온도는 150°C ~ 190°C, 유량은 급격한 산화가 일어나는 것을 막기 위해 바닥에서 기포가 작게 bubbling되는 1.6 L/min로 하였으며, 산소농도와 반응시간을 변화시키면서 실험하였다.

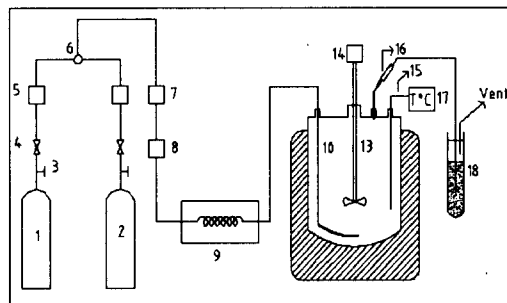


Fig. 1. Schematic diagram of controlled oxidation apparatus of the low molecular weight polyethylene.

2.3. KOH 적정에 의한 산가측정

산가 측정은 ASTM D1386-98에 따라 측정하였다. 시료 1g을 정확히 칭량하여 250mL 삼각플라스크에 크실렌 50 mL와 함께 넣은 후 서서

Table 1. Properties of Low Molecular Weight Polyethylene Wax

Grade	D.P. °C	Density (g/cm ³)	Hardness (dmm)	Acid value (mgKOH/g)	Physical form
A-C 7	109	0.92	2.5	Nil	Prills, Powder

히 가온하면서 완전히 용융시켜 시료가 용융상태가 되면, 지시약인 페놀프탈레인 용액을 2~3 방울 첨가한다. 적정액은 0.1N KOH용액을 사용하였으며, 이 때 시료의 용융온도를 유지하도록 하면서 용액이 최소한 10초 이상 적색으로 변할 경우 이를 종말점으로 결정하고 다음의 수식에 따라 계산하였다.

$$\text{산가(acid value)} = (5.61 \times A \times N) / B$$

여기서, A : KOH 용액 규정농도(0.1N)

B : 시료의 량(g)

N : KOH 용액의 사용량(mL)

2.4. 폴리에틸렌 산화왁스의 물성분석

폴리에틸렌 산화왁스 물성은 다음과 같은 방법으로 분석하였다. 즉, 폴리에틸렌 왁스의 산화반응후 점도 변화는 ASTM D1986-91에 따라 140°C에서 Brook field 점도계(spindle No. 31)를 사용하여 측정하였고, 산화왁스의 열적특성인 연화점(S.P. ; softning point)은 ASTM D36-95에 의하여 실시하였다.

산화반응된 폴리에틸렌 산화왁스의 구조분석을 위해 적외선분광법 FT-IR(Perkin Elmer Spectrophotometer, FT-3000)를 이용하여 폴리에틸렌 산화왁스로 반응이 진행되는 과정에서 생성된 작용기인 카르보닐기의 유무를 확인하였다.

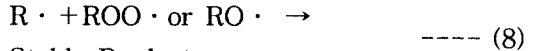
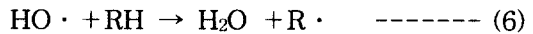
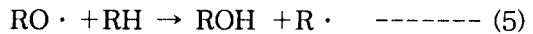
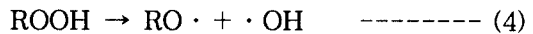
원료상태의 왁스 입자의 형상과 산화반응후의 표면입자 구조변화를 알아보기 위하여 주사 전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Jeol Co., M/N : JSM-6300)을 이용하였는데, 분말시료를 시료판위에 놓고 금(Au)으로 코팅한 후 전자현미경의 배율을 조절하여 입자표면의 미세 조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화온도에 의한 영향

고밀도 폴리에틸렌 생성공정에서 부산물로 얻어지는 저분자량 폴리에틸렌의 형태가 산화형 폴리에틸렌 왁스로 변화하는데, 저분자량 폴리에틸렌이 활성을 가진 산소에 의해 가지점(branching point)의 동중중합체에 붙어서 중합체를 산화시킨다. 산화반응으로 중합체 사슬이 끊어지고 산 기가 생성되게 되는데 이 중합체들은 플라스틱과 탄성 중합체를 위한

metal-release agents로서 작용한다[9]. 최종 산화형은 카르보닐기와 에스테르기를 부분적으로 함유하며, 이들 함량은 산가(acid value)나 비누화값(saponification value)으로 측정한다. 산화형 왁스의 반응기구는 일반 고분자의 자유라디칼 중합구조를 따르는데 이러한 산화반응 기구를 각 단계별로 구분하면 다음과 같다[10].



Stable Product

산화 속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$-dt[O_2]/dt = k[R \cdot][O_2] \quad \text{----- (9)}$$

식 (1)에서와 같이 라디칼이 생성되고 이 생성된 라디칼이 산소와 결합하여 식 (2)의 peroxy radical을 형성한후 계속된 산소공급을 통해 일정시간이 경과하면 식 (8)과 같이 안정한 산화형 폴리에틸렌 왁스가 형성된다[11].

Fig. 2는 최적 산화온도를 알기 위해 150 ~ 190°C 온도범위에서 일정량의 공기(1.6 L/min)를 주입하여 산화시킨 후 1시간 간격으로 시료를 채취하여 산가를 측정하였다.

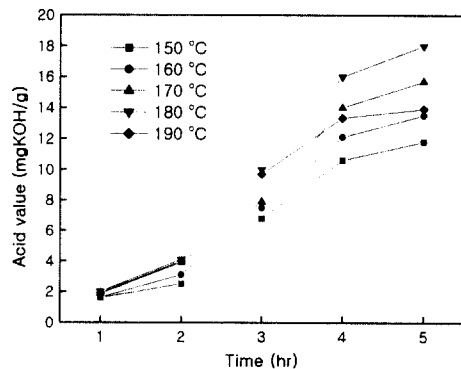


Fig. 2. Acid value at constant air flow rate. (air flow late: 1.6 L/min)

실험결과 180℃의 경우 반응시간 5시간에서 산가가 18 mgKOH/g을 나타내었으나, 190℃에서는 오히려 산가가 떨어진 13.9 mgKOH/g의 값을 보였다. 이러한 현상은 위에서 언급한 (7)식에서 생성된 동종라디칼의 결합반응이 우선적으로 일어나 카르보닐기의 생성들을 방해하여 산가가 낮아지는 것으로 추정된다. 따라서 폴리에틸렌 산화왁스 합성의 최적 산화온도는 180℃임이 확인되었다.

Fig. 3은 반응 온도가 산화 속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 산화속도가 180℃까지는 온도가 상승할수록 속도가 빨라져 3.6 mgKOH/g/hr를 나타냈으나 190℃에서는 2.8 mgKOH/g/hr로 저하되었다. 이는 생성된 라디칼(R·)이 온도가 180℃ 이상으로 상승되면 오히려 동종라디칼의 중합반응이 빨라져 산가가 낮아지기 때문으로 해석되었다.

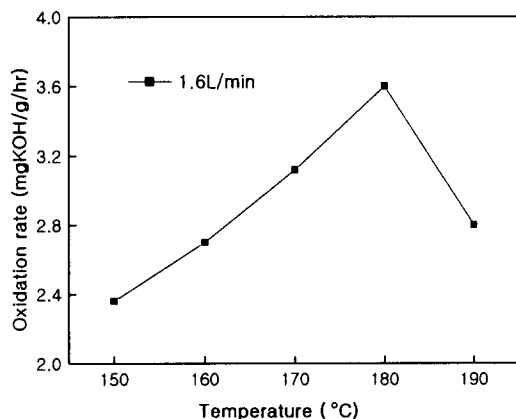


Fig. 3. Oxidation rate on different temperature at constant air flow rate.

Fig. 4는 산화유도시간을 나타낸 것으로 산가 4 mgKOH/g를 기준으로 하여 측정하였다. 그림에 나타난 것과 같이 190℃보다 180℃에서 산화유도시간이 짧게 나타났다. 이것은 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 반응 2시간 이하에서는 산가의 변화가 크게 나타나지 않았으나 약 2시간 이상의 시간이 경과한 후부터 산가가 급격히 증가하고 있다. 이것은 (9)식에서 나타낸 산화 속도식에 따라 산화속도는 산화온도 뿐만 아니라 공기주입량이 가장 큰 반응인자로 작용하기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 180℃에서 약 2시간의 산화유도시간이 필요한 것으로 보아 이것

은 고분자 사슬에 열이 가해져 라디칼을 형성하는 개시과정으로 이 반응이 반응속도를 결정하는 율속단계인 것으로 추정되었다[12].

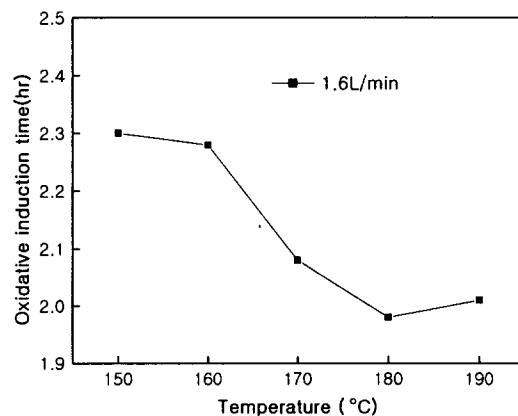


Fig. 4. Dependence of the oxidative induction time on different temperature.

3.2. 산소농도에 의한 영향

고분자의 열화는 본질적으로 고분자 사슬의 화학반응에 의해 일어나는데, 산소가 존재하면 쉽게 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.

Fig. 5는 산화온도를 180℃로 하고 산소농도를 5, 10, 15, 21%로 변화시켜 산소의 농도변화에 따른 산가의 변화를 나타낸 것이다. 총 5시간의 산화반응을 시키는 동안 1시간 간격으로 시료를 채취하여 측정된 결과 산소농도가 5%인

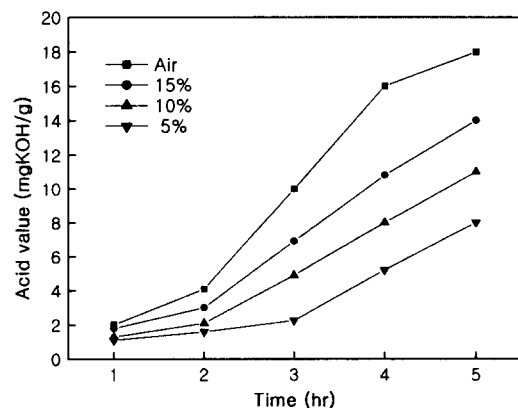


Fig. 5. Comparison of acid value with oxygen concentration.

경우는 최종 산가가 7 mgKOH/g이었으나 산소 농도를 증가시켜 10%인 경우는 11, 15%인 경우는 14, 21%(air)인 경우 18 mgKOH/g에 이르는 높은 산가의 폴리에틸렌 산화왁스를 얻을 수 있었다. 그러나 산소 농도가 21% 이상인 경우 급격한 산화반응으로 인하여 산가의 제어가 어렵고 공정상 폭발의 위험성이 있어 측정할 수 없었다.

3.3. 개시제에 의한 영향

산화유도시간을 단축하고 산화를 최대한 빨리 진행시키기 위하여 적절한 개시제가 필요하였는데, 개시제로는 자유라디칼을 생성시킬 수 있는 유기화합물인 peroxide계열을 사용하였다.

Fig. 6에 나타낸 것과 같이 개시제를 사용하지 않은 경우 5시간 반응후 산가가 18 mgKOH/g이었으나 HOPO 사용시는 21.7, BPO 22.5, DCPO 25.5 mgKOH/g로 산가가 증가 되는 것으로 보아 DCPO가 가장 좋은 개시제임을 확인하였다.

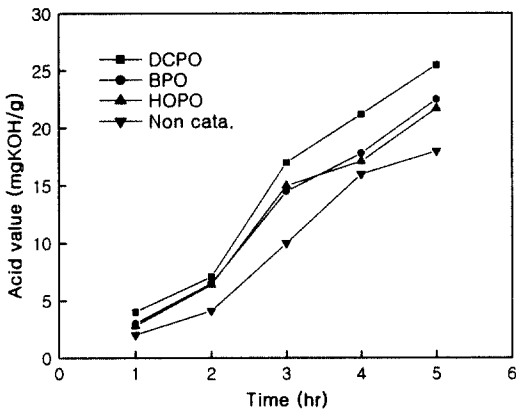


Fig. 6. Acid value of oxidized polyethylene wax with initiators. (temperature : 180°C, initiator : 1.5g/500g wax)

3.4. 폴리에틸렌 산화왁스의 물성분석

Fig. 7은 산화반응후의 폴리에틸렌 산화왁스의 점도를 측정된 것이다.

산소 농도가 증가함에 따라 점도가 증가하였는데 이는 산화반응과 함께 분해반응이 일어나고 분자량이 감소하면서 점도가 향상되는 것으로

판단되었다.

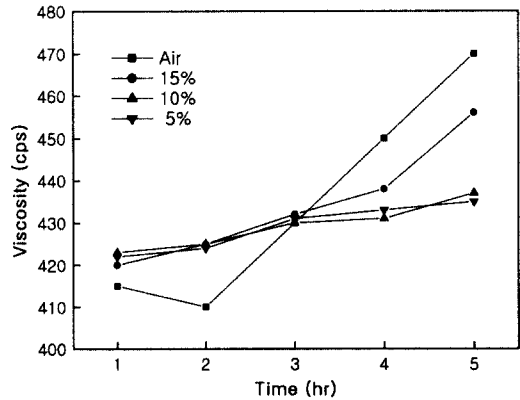


Fig. 7. Viscosity according to oxygen concentration.

Table 2는 폴리에틸렌 산화왁스의 열적특성인 연화점을 측정된 결과이다. 산화반응후 폴리에틸렌 왁스의 연화점은 산소농도가 21%인 경우 111°C에서 107°C로 4°C정도 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 용융점에 영향을 미치는 분자량이 분해에 의해 작아지거나 결과지에 카르보닐기와 에스테르기가 많이 생성되면 결정화의 결점으로 작용할 수 있는 말단들의 양이 많아지므로 용융온도와 결정화온도를 강하시키는 것으로 알려져 있다[13].

Table 2. Comparison of Soft Point with Oxygen Concentration

Oxygen concentration (%)	Reaction time(hr)				
	1	2	3	4	5
5	111°C	111°C	110°C	109°C	109°C
10	110°C	110°C	109°C	109°C	108°C
15	110°C	110°C	110°C	109°C	108°C
21	110°C	110°C	109°C	108°C	107°C

FT-IR 분석 결과 Fig. 8과 같이 산소농도가 증가함에 따라 산화에 의해 형성된 band인 1720cm⁻¹ band가 커지는 것을 알 수 있었다. 카르보닐 band(1720cm⁻¹)에서 C=O stretching에 의한 band intensity와 폴리에틸렌의 CH₂가 나

타나는 사슬 band(1460cm^{-1})의 상대 비를 이용한 카르보닐 지수(E_{1720}/E_{1460})도 산가에 비례함을 알 수 있었다[14].

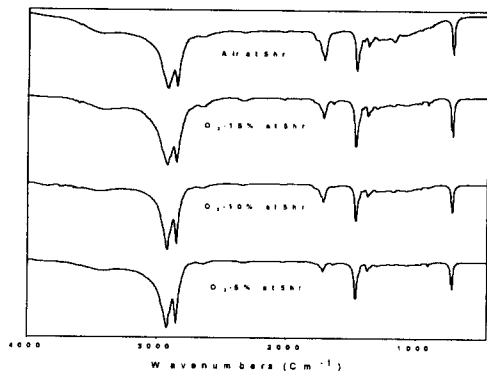


Fig. 8. FT-IR spectra of oxidized polyethylene wax.

생성된 폴리에틸렌 산화왁스의 결정상태를 관찰하기 위하여, 반응 전과 후의 시료를 채취하여 그 표면을 SEM으로 촬영한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 산화반응이 진행되기 전에는 입자의 크기가 컸으나 산화반응이 진행되어 가면서는 그 입자 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 사슬이 산화에 의해 분자 결합이 끊어지면서 입자가 작아지기 때문인 것으로 해석되었다.



a) $\times 5,000$: low molecule weight polyethylene wax



b) $\times 5,000$: oxidized polyethylene wax

Fig. 9. SEM photographs of low molecular weight polyethylene wax and oxidized polyethylene wax.

4. 결 론

저분자량 폴리에틸렌 왁스를 이용하여 폴리에틸렌 산화왁스 합성에 관한 연구를 실시하였다. 반응온도, 산소농도, 반응시간, 개시제사용 등 주요 공정변수에 따른 폴리에틸렌 산화왁스의 산가와 물성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1.6 L/min의 유량으로 공기산화 시켰을 때 산화온도가 180°C 까지는 산가가 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 마크로라디칼(macroradical) 등의 동종라디칼의 재결합이 우선적으로 일어나 산가는 오히려 낮아졌다. 산소의 농도가 증가함에 따라 산가와 산화속도는 증가하였고 산화유도시간은 짧아졌다. 산화가 진행됨에 따라 산화반응과 함께 분해반응이 일어나고 산화의 진행에 따라 분자량이 감소하면서 점도가 증가하고 연화점이 낮아지는 것을 알 수 있었다. FT-IR 분석 결과 산화가 진행됨에 따라 생성된 1720cm^{-1} 의 카르보닐기의 band가 증가하였고 이에 따라 산가도 증가하였다. 또한 개시제 반응에서는 t-butylperoxy-2-ethyl hexanoate, benzoyl peroxide, dicumyl peroxide 순으로 산화반응이 잘 이루어졌다. 원료상태인 저분자량 폴리에틸렌과 산화반응후 폴리에틸렌 산화왁스의 입자 표면상태를 SEM 관찰한 결과 산화반응이 진행되기 전에는 입자의 크기가 컸으나 산화반응이

진행되어가면서 그 입자 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 고분자 사슬이 산화에 의해 분자결합이 끊어지면서 분자량이 작아지기 때문으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한밭대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. D. Rorbert, K. D. Muhlestein, and G. T. Slemmons, U. S. Patent 5,551,974 (1996).
2. B. C. Trivedi and B. M. Culbertson, "Maleic Anhydride", Plenum, New York (1982).
3. M. Salaices and J. C. Goin, "Product Review Waxes", SRI International, New York (1991).
4. B. M. Culbertson, *Polym Eng. Sci.*, **28**, 9225 (1987).
5. F. Asinger, "Chemistry and Technology", Pergamon Press, New York (1967).
6. N. N. Semenov, *Chim. et Industr.*, **79**, 3 (1958).
7. S. N. Sathe, G. S. Srinvasa, and R. S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53** 239 (1994).
8. L. Reich and S. S. Stivala, "Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins", Marcel Dekker Inc., New York (1969).
9. J. Edenbaum, "Plastics Additives and Modifiers Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
10. 大籠誠, "化學工業", p.2269, 東京 (1973).
11. 大澤善次郎, "高分子の劣化と安定化" 武蔵野クリエイト, 東洋 (1992).
12. B. R. Choi and Y. J. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 5 (1997).
13. R. Martuscelli, C. Silvestre, and G. Abate, *Polymer*, **23**, 229 (1982).
14. D. Munteanu and J. Macromol, *Sci. Chem.*, **A27**(9-11), 1395 (1990).