

고밀도 폴리에틸렌 공정 부산물 왁스의 Maleation 연구

최병렬[†] · 김휘찬

호남석유화학(주) 대덕연구소

(1997년 7월 19일 접수)

A Study on the Maleation of Polyethylene Wax Obtained as By-product in a High Density Polyethylene Plant

Byung-Ryul Choi[†] and Hui-Chan Kim

Daeduk Research Institute, Honam Petrochemical Co., Taejeon 305-343, Korea

[†]e-mail : brchoi@hpc.co.kr

(Received July 19, 1997)

요약: 고밀도 폴리에틸렌 공정의 부산물로 생성되는 왁스 성분을 갖는 저분자량 폴리에틸렌 (low molecular weight polyethylene : LMP)의 고부가가치화를 위하여 극성기인 MAH (maleic anhydride)를 도입하는 maleation을 수행하였다. Maleation에 영향을 미치는 인자인 LMP, 단량체 (MAH), 개시제, 반응온도, 반응시간이 MAH의 그래프트에 미치는 영향을 조사하였다. 개시제는 dicumyl peroxide (DCP) > di-*t*-butyl peroxide (DTBP) ≥ benzoyl peroxide (BPO) > 2,2-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) 순으로 효과적이었다. LMP량에 대하여 개시제의 함량 2.5 wt%까지는 그래프트율이 증가하였으나 그 이상이면 감소하였다. 반응시간에 따른 그래프트율은 초기에는 급격히 증가한 뒤에 거의 일정한 값을 유지하였고, 반응 온도가 높아짐에 따라 그래프트율은 증가하는 경향을 나타내었다. 단량체인 MAH 함량이 증가함에 따라 초기에는 MAH 그래프트율은 급격히 증가하지만 4.5 wt% 이후에는 일정한 값을 유지하였다. LMP의 기능화를 위한 수단으로는 maleation이 효과적이며, maleation된 LMP는 폴리머 알로이, 분산제 등으로의 응용이 기대된다.

ABSTRACT: To functionalize low molecular weight polyethylene (LMP) obtained as a by-product in a high density polyethylene plant, LMP was grafted with maleic anhydride (MAH). The effects of maleation parameters such as amount of MAH, initiator, reaction time and temperature on the grafting MAH on to LMP were investigated. The efficiency of the initiator in maleation was in the following order: dicumyl peroxide (DCP) > di-*t*-butyl peroxide (DTBP) ≥ benzoyl peroxide (BPO) > 2,2-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN). The percent grafting increases initially with an increase in initiator content up to 2.5 wt% based on LMP and then decreases. It was observed that the percent grafting increased initially and then remained constant with increasing reaction time. With an increase in reaction temperature, the percent grafting increases. The percent grafting increases initially with an increase in monomer content up to 4.5 wt% based on LMP and then remains constant. It is expected that the maleation is an effective method for functionalization of LMP and LMP-*g*-MAH can be applied as a compatibilizer for polymer alloys and as a dispersing agent, etc.

Keywords: maleation, functionalization, low molecular weight polyethylene, grafting MAH.

서 론

폴리올레핀은 저렴한 가격과 기계적, 화학적 물성이 우수하고 가공이 용이하여 널리 사용되는 산업 소재이다. 그러나 비극성 고분자이므로 극성 고분자나 철, 알루미늄 등과 같은 극성 물질과의 접착력이 없다. 이러한 단점을 보완하고 기능성을 부여하면서 폴리올레핀의 장점을 유지하는 방법에는 극성기와의 공중합 방법, 그래프트 중합에 의한 방법 등 다양한 방법들이 있다.¹⁻⁶

폴리올레핀에 극성을 부여하는 대표적인 방법으로는 폴리올레핀 주쇄에 acrylic acid, glycidyl methacrylate, maleic anhydride, methyl methacrylate, vinyl acetate 등의 반응성 단량체를 그래프트시키는 방법이다.^{7,8}

이러한 기능성 폴리올레핀의 대표적인 특성은 다른 고분자에 첨가시킬 경우 접착력 향상 효과를 가져오게 되는데, 폴리올레핀에 MAH (maleic anhydride)를 그래프트한 경우 Fig. 1과 같이 극성 고분자와 화학적 결합(이온결합, 공유결합), 수소결합 등을 이루어 계면에서의 접착력을 향상시킬 수 있게 된다.

MAH를 폴리올레핀에 그래프트시키는 방법은 일반적으로 폴리올레핀을 적당한 용매 내에서 승온하면서 용해시킨다. 이 용액에 MAH를 적당한 개시제와 함께 첨가한다. 보통 라디칼 개시제에 의하여 폴리머 사슬 (polymer chain)의 수소 원자가 제거되면서 그래프트 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 폴리프로필렌의 경우 그래프트 반응과 함께 사슬절단 (chain scission)이 일어나지만, 폴리에틸렌에서는 그래프트와 가교 (crosslinking)가 동시에 일어난다.⁹

폴리에틸렌에 MAH가 그래프트될 때 예상되는 반응기구로 Gaylord는¹⁰ Fig. 2와 같이 제안하였는데, 먼저 개시제나 macroradical이 폴리에틸렌 사슬에 라디칼을 생성하고 여기에 MAH가 폴리에틸렌 사슬에 그래프트되며, 그래프트된 MAH는 수소가 이동되면서 반응이 종결되거나 그래프트된 MAH에 계속해서 MAH가 붙게 되는 동중중합 (homopolymerization)이 진행되어 긴 사슬의 가지 (branch)가 주사슬 (main chain)에 생기게 된다. 여기서 MAH의 동중중합은 Heinen 등의¹¹ ¹³C NMR분석 결과 올리고머 (oligomer) 정도에 불과한 것으로 보고되었고, Rus-

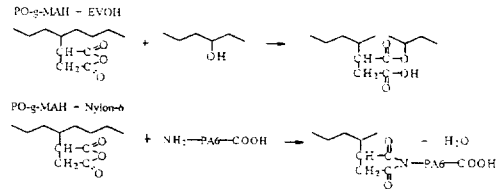


Figure 1. Scheme of increasing compatibility between PO-g-MAH and a polar polymer.

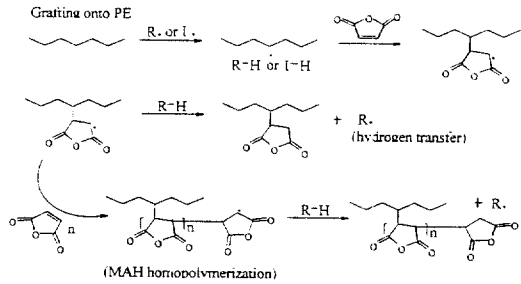


Figure 2. Mechanism of grafting MAH to polyethylene.

sell 등은¹² 동중중합이 일어날 가능성은 희박한 것으로 보고하였다.

본 연구의 대상인 폴리에틸렌 왁스에 극성기인 MAH가 그래프트되는 반응기구는 특별하게 보고된 문헌은 없지만 폴리에틸렌과 분자구조가 유사하여 상기의 폴리올레핀 그래프트 반응기구와 동일하게 진행될 것으로 추정된다. Maleation된 폴리에틸렌 왁스는 자기 윤활성, 염료와 안료에 대한 높은 친화력 및 유화성을 지닌 물질로 분산조제, 광택제, 코팅제, 제지 처리제 등으로 사용되는 기능성 소재이다.^{13,14}

그러나 폴리에틸렌 왁스의 극성기 도입에 의한 maleation 왁스에 관해서는 일부 기업체를 중심으로 연구가 진행되었는데, 폴리에틸렌의 열분해형 왁스 또는 Ziegler-Natta 촉매나 라디칼 개시제를 촉매로 사용하여 에틸렌을 중합하여 얻은 중합형 폴리에틸렌 왁스에 MAH 등을 직접 그래프트시키는 방법과 폴리에틸렌 왁스를 산소로 산화시킨 산화형 폴리에틸렌에 MAH를 그래프트시키는 방법이 소개되고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 열분해형이나 중합형 폴리에틸렌 왁스에 MAH를 그래프트한 경우에 비하여 산화형 왁스에 MAH를 그래프트한 경우에는 산화형 왁스는 산화에 의해 카르보닐기를 함유하고 있어 높은 산가의 변성 왁스를 쉽게

을 수 있다. 높은 산가의 변성 왁스는 높은 유화성능(emulsifiability)과 우수한 상용성을 갖게 된다.¹⁵

고밀도 폴리에틸렌을 제조하는 슬러리 공정에서는 중합 반응기에서 결정성 폴리에틸렌과 용제인 노르말 헥산에 용해되는 왁스상의 저분자량 폴리에틸렌(LMP)이 부생되고, 원심분리를 거쳐 결정성 폴리에틸렌은 건조기를 거쳐 제품화되고 원심분리의 여액인 노르말 헥산 중의 LMP는 용제·정제 과정에서 회수된다. 이러한 부산물 LMP에는 원심분리 공정에서 넘어온 극소량의 결정성 폴리에틸렌과 촉매잔사 등이 함유되고, 생산되는 폴리에틸렌의 중합조건에 따라 부생 왁스의 물성도 불균일하여 후처리 공정을 거쳐 저급의 착색조제, 납사크래킹 공정의 연료 등으로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌 공정의 부산물 왁스인 LMP의 기능화를 위한 maleation 반응에서 인자에 따른 영향을 조사하고, 중합형 폴리에틸렌 왁스와 산화형 폴리에틸렌의 maleation 반응과의 차이를 비교하였다.

실 험

시 약. 반응성 모노머인 MAH는 Yakuri사 제품을 그리고 용매인 크실렌과 세정제인 아세톤은 동양화학사 제품을 사용하였다. 라디칼 개시제로는 BPO (Fluka Chem.사 제품), DCP (Merck사 제품), DTBP (일본유지사 제품), AIBN (Junsei Chem.사 제품)를 정제없이 사용하였다. 고밀도 폴리에틸렌 공정의 부산물인 LMP와 중합형 왁스는 호남석유화학사 제품을, 산화형 왁스는 삼정석유화학사 제품을 사용하였는데 대표적 물성은 Table 1과 같다.

그라프트 방법. Anchor형의 교반기가 부착된 4구 플라스크(1000 mL)에 왁스 40 g과 MAH 일정량을 넣고 용매인 크실렌 400 mL를 주입하고 질소 분위기로 치환한다. 교반하면서 (rpm 340) 반응온도까지 승온시킨다. 별도로 준비된 개시제 일정량을 크실렌 100 mL에 녹인 후 적하 깔대기를 이용하여 정해진 시간에 따라 주입한 후 일정시간 반응을 유지시켰다. 용융된 반응물을 상온으로 냉각하여 재결정화 시킨 후 여과를 통해 크실렌을 분리하였다. 미반응물을 제거하기 위하여 아세톤 300 mL로 2회 세척, 건조하

Table 1. Properties of Polyethylene Wax Used

division	220MP	330MP	420E	LMP	H35
M_n	1400	2100	1640	650	8200
MWD	3.3	3.4	5.4	2.38	2.85
density (g/cc)	0.92	0.92	0.95	0.95	0.96
melting point (°C)	105	107	99	115	123
melt viscosity 140 °C, (cp)	70	250	300	90	600
total branch/1000 carbon	58.6	51.3	25.1	-	-
acid no.	1.0	1.0	17	-	-
maker	MPC	MPC	MPC	HPC	HPC

Remarks : 1. MPC : Mitsui Petrochemical Co.
2. HPC : Honam Petrochemical Co.

여 분석을 실시하였다.

산가 측정. ASTM 1386에 따라 시료 2 g을 정량한 후 삼각 플라스크에 넣고 크실렌 40 mL를 넣고 온도를 승온하여 시료가 무색 투명한 용액이 되면 페놀프탈레인 용액 2~3방울을 첨가한 후, 다시 1 N의 수산화 칼륨 용액으로 적정하여 시료의 색이 약 10 초간 유지될 경우 이를 종말점으로 결정하여 다음의 수식에 의해 산가를 측정하였다.

$$Acid\ number = (AN \times 56.1) / B$$

A = 시료의 적정에 사용된 알칼리 용액 (mL)

N = 사용된 알칼리 용액의 노르말 농도

B = 적정에 사용된 시료 (g)

그라프트율 측정. FT-IR (Perkin-elmer, 1760X)을 이용하여 C=O stretching에 의한 1780 cm⁻¹ 피크와 에틸렌의 CH₂ wagging 피크인 1480 cm⁻¹의 상대비율로 MAH의 그라프트율을 계산하였다. 또한 Gaylord에¹⁸ 의해 제시된 적정법에 의해 측정된 산가와 MAH 그라프트율 관계식을 이용하여 그라프트율을 계산하였으며, 이 둘의 결과를 비교하였다.

$$MAH(\%) = [Acid\ number \times 98] / [2 \times 561]$$

열적 특성 분석. 폴리에틸렌 왁스의 열적 특성은 DSC (Dupont 2000)을 이용하여 분석하였다.

분자량 및 분자량 분포 측정. 분자량 및 분자량 분포는 GPC (Waters, GPC-150)을 사용하여 측정하였다. 이때 용매는 1,2,4-trichlorobenzene을 사용하였으며 140 °C에서 측정하였다.

용융점도 측정. 용융점도는 ASTM D2669-87에

Table 2. Effect of Monomer Concentration on Percent Grafting

div	MAH (g)	acid no.	Grafting ratio (%)		Rg × 10 ^b (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	viscosity (cp, 140 °C)	M _n	MWD
			1	2				
1	0.00 (0 wt%)	0	0	0	0	90	600	2.38
2	7.00 (1.8 wt%)	15.09	1.32	1.20	1.0	680	1190	1.72
3	14.4 (3.6 wt%)	23.86	2.08	2.05	1.6	2900	1060	2.02
4	18.0 (4.5 wt%)	31.26	2.73	2.90	2.1	17000	1290	1.78
5	28.8 (7.2 wt%)	31.97	2.79	2.49	2.2	-	1500	1.89
6	40.0 (10 wt%)	31.50	2.75	2.95	2.1	-	-	-

Remarks: 1. Maleation condition: Temp.=130 °C, wax=LMP (40g), initiator=DCP (1.5g), time=4 hr. 2. Rg: The rate of grafting was calculated following the method reported by vijaykumar.¹⁷ Rg (mol L⁻¹s⁻¹)=(wt of grafted MAH × 1000)/(mol wt of monomer × time of reaction(s) × vol. of reaction mixture (mL)). 3. div. 1: virgin wax (LMP). 4 MWD (Molecular weight distribution)=M_w/M_n. 5. grafting ratio 1: calculated from acid number. grafting ratio 2: determined by FT-IR.

따라 Brookfield사 Model DV-III을 이용하여 140 °C에서 측정하였다.

결과 및 고찰

MAH 함량에 따른 영향. MAH 함량에 따라 변화하는 그래프트율을 관찰하기 위해서 MAH양을 7, 14.4, 18, 28.8 g으로 변화시켜면서 실험한 결과 Table 2와 같이 18 g (4.5 wt%)까지는 MAH함량이 증가할수록 폴리에틸렌 왁스에 그래프트되는 MAH함량은 증가하지만 그 후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 또한 Vijaykumar가¹⁹ 제시한 그래프트 속도를 계산한 결과 4.5 wt% 이후에는 2.1 × 10⁻⁶ mol L⁻¹s⁻¹으로 거의 일정하였다.

이것은 Sathe 등이²⁰ 연구한 입체규칙성 폴리프로필렌의 maleation결과와 유사하였는데, Sathe 등은 어느 농도까지는 반응매체를 통한 확산과 폴리프로필렌의 골격(backbone)상의 자유라디칼 자리 (free radical site)에 도달하는 단량체의 수가 그래프트율을 지배하지만, 단량체의 농도가 높아지면 폴리프로필렌의 골격상의 유용한 자유라디칼 자리수는 거의 일정하여 한계 인자로 작용하기 때문으로 해석하였다.

반응성 모노머의 함량에 따른 MAH의 그래프트율은 적정량 이상이면 일정한 반면에 Table 2에서 용융 점도는 현저히 증가하고, 분자량도 높아져서 MAH가 가교 반응에 관여함을 알 수 있었다. 이러한 현상을 Ganzeveld는²¹ 폴리에틸렌 (PE)의 maleation에서 MAH 함량이 높을 경우 개시제에 의한 MAH

excimer, PE-MAH* 라디칼, PE* 라디칼 등이 PE-MAH-PE나 PE-PE 등으로 가교반응이 일어나는 것으로 설명하였다. 또한 분자량 분포는 다소 좁아지는 결과를 나타내었는데, 반응 종결 후 아세톤에 의한 세척 과정에서 저분자량의 제거에 기인되는 것으로 판단되었다.

Table 2에서 FT-IR에 의한 그래프트율과 적정법에 의해 계산한 그래프트율의 차가 크지 않아 적정법에 의한 산가로서 그래프트율을 평가할 수 있음을 알 수 있었다.

개시제에 따른 영향. Fig. 3은 DCP를 개시제로 사용하였을 때 그래프트율 변화를 관찰한 결과로 연쇄이동(chain transfer)에 의한 전형적인 그래프트 반응의 형상을 나타내었다. 개시제인 DCP양이 1.0 g (2.5 wt%)까지는 개시제의 분해를 통해 형성된 라디칼의 농도 증가에 의해 그래프트율이 급격히 증가하다 그 이상에서는 그래프트율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향을 Sathe 등은²⁰ 라디칼의 농도가 높아짐에 따라 폴리머 골격으로의 연쇄이동(chain transfer)에 의해 그래프트율이 증가하지만 개시제의 농도가 더 높아지면 개시제의 라디칼과 PE-MAH* 라디칼, PE* 라디칼 등이 반응하는 상호 정지반응에 의해 측쇄(side chain)의 평균 분자량이 감소하게 되어, 이러한 두가지 경향이 상호작용을 하여 그래프트율은 최고치를 나타내는 것으로 해석하였고, Gylord는²⁰ MAH가 폴리에틸렌에 그래프트되기 전에 동종중합이 강하게 일어나기 때문으로 해석하였다. 그러나 본 실험 결과만으로는 반응기구를 확인할 수는 없었고, 반응기구를 규명하기 위해서

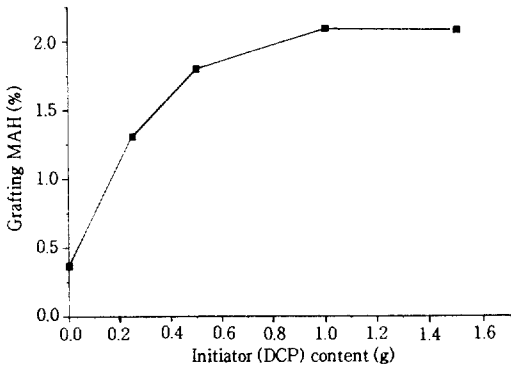


Figure 3. Effect of initiator content on grafting. Maleation conditions : LMP=40 g, xylene=400 mL, temp.=130 °C, time=3 hr MAH=14.4 g, initiator=DCP.

Table 3. Properties of Wax According to Content of Initiator

division	base resin (LMP)	content of initiator (DCP), g			
		0	0.25	0.5	1
Mn	600	1750	1290	1280	1250
Mw	1430	3070	2300	2250	2300
MWD (Mw/Mn)	2.38	1.75	1.78	1.75	1.84
acid no.	-	4.29	15.02	24.57	23.93
graft ratio (%)	-	0.37	1.31	2.15	2.09
T_m (°C)	99/116	100/120	96/116	94/115	93/114
T_c (°C)	91/103	87/103	86/103	87/103	85/101

Maleation conditions : LMP=40 g, xylene=400 mL, temp.=130 °C, time=3 hr, initiator=DCP (1.5 g), MAH=14.4 g.

는 추가적인 분석이 필요할 것으로 판단된다.

또한 개시제 함량에 따른 왁스의 물성을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 개시제를 사용하지 않고 maleation을 시킨 경우, 산가는 개시제를 사용한 것에 비하여 아주 낮았으나 수평균분자량 (\bar{M}_n)은 maleation을 시키지 않은 LMP의 600에 비하여 1750으로 높았고 분자량 분포는 좁았다. 또한 개시제를 사용한 경우, 분자량은 높았고 분자량 분포는 좁아지지만 개시제 함량에 따른 영향은 크지 않은 것으로 분석되었다. 또한 DSC로 녹는점 (T_m)과 결정화 온도 (T_c)를 측정된 결과 약간 낮아지는 것으로 분석되었다.

개시제 종류에 따른 영향을 보기 위하여 나머지 조건들은 동일하게 하고 개시제로 BPO, AIBN, DTBP

를 DCP 1.5 g (0.0055 mol)을 기준으로 동일 물수를 적용하여 실험한 결과, 그라프트율은 DCP (2.08 wt%), DTBP (1.97 wt%), BPO (1.97 wt%), AIBN (1.06 wt%) 순으로 4가지 개시제 중에서 효율적인 개시제는 DCP였으며, 이는 반응온도에서 개시제의 반감기에 기인하는 것으로 판단되었다.

반응온도의 영향. 반응온도에 대한 그라프트율 변화를 알아 보기 위해서 온도를 120, 125, 130, 135, 140 °C에서 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 온도가 증가함에 따라 개시제 분해의 증가에 의한 자유라디칼이 증가되고 이동성 (mobility)이 향상되어 그라프트율은 증가하지만, 라디칼 농도가 적정 범위를 넘어서면 자유라디칼끼리 상호 정지반응 (mutual termination)을 야기시켜 그라프트 반응에 유용한 자유라디칼의 분율이 낮아짐으로 온도에 따라 최대점이 나타날 것으로 예상되었다.

그러나 실험 결과는 특이하게 125 °C까지는 그라프트율이 증가하다 130 °C에서는 비슷한 그라프트율을 유지하지만 그 이후로 다시 증가하는 양상을 보였다. 이러한 원인은 사용한 왁스가 폴리에틸렌 공정의 부산물이기 때문에 고밀도 폴리에틸렌 등의 고분자량 물질이 소량 함유되어 왁스 성분이 불균일한 것이 원인의 하나로 추정되었다. 사용한 LMP와 수평균분자량이 유사한 정제된 중합형 왁스 (일본 삼정석유화학 사품, Hiwax 100P)의 분자량을 검토한 결과 LMP ($\bar{M}_n=600$, $\bar{M}_w=1430$, $\bar{M}_z=4020$)와 1000 ($\bar{M}_n=792$, $\bar{M}_w=1640$, $\bar{M}_z=3840$)의 큰 차이점은 유사한 분자량을 갖고 있지만, 고분자량의 함유 척도로 볼 수 있는 점도평균분자량 (\bar{M}_z)이 정제된 중합형 왁스인 100P의 경우에 3840인데 반하여 LMP는 4020을 나타내어 결정성 고밀도 폴리에틸렌이 함유된 것으로 판단할 수 있었다. 이것으로 보아 불순물로 함유된 결정성 고밀도 폴리에틸렌의 용점 (136 °C) 부근까지는 그라프트율이 증가하지 않다가 폴리에틸렌 용점 이상인 140 °C에서는 다시 그라프트율이 증가하는 것으로 생각되었다. 또 다른 원인으로는 개시제의 반감기에 기인하는 것으로 볼 수 있었다. 즉 촉매로 사용한 DCP의 반감기가 120 °C에서는 10시간, 135 °C에서는 1시간이므로 130 °C 이상에서는 DCP의 반감기가 짧아지므로 개시제가 주어진 반응시간 (3시간)에서 효율적으로 작용하여 MAH의 그라프트

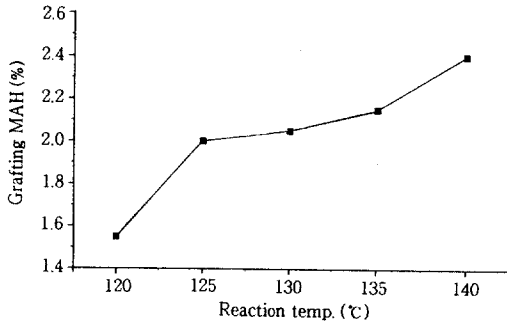


Figure 4. Effect of reaction temperature on percent grafting. maleation conditions: LMP=40 g, xylene=400 mL, time=3 hr, initiator=DCP (1.5 g), MAH=14.4 g.

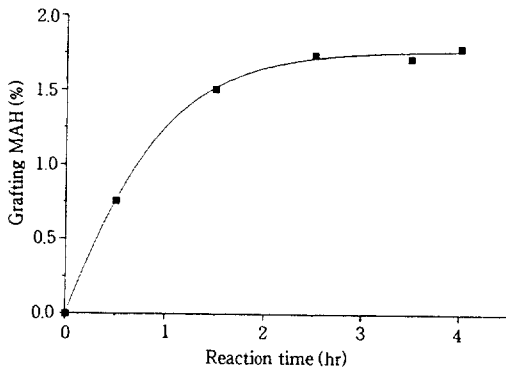


Figure 5. Effect of reaction time on percent grafting. maleation conditions: LMP=40 g, xylene=200 mL, temp.=130 °C, MAH=14.4 g, initiator=DCP (1.5 g).

트율이 증가되는 것으로 판단되었다.

반응시간에 따른 영향. 반응시간 동안 변화하는 MAH 그래프트율을 알아보기 위해서 개시제 적하 후 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.0시간 별로 시료를 채취하여 MAH 그래프트율을 측정하였다. Fig. 5에서 반응 초기 2시간 동안은 그래프트율이 급격히 증가하다가 그 이후부터는 서서히 증가하면서 일정한 값을 나타내었다. 이것은 시간이 경과함에 따라 어느 시간까지는 개시제의 분해에 비례하여 그래프트율이 증가하지만 개시제가 전부 소모되는 시간 이후에는 일정한 그래프트율을 갖게 됨을 의미한다. 이러한 결과는 사용한 개시제의 반감기와도 상관성이 있음을 알 수 있었다.

중합형 왁스와 부산물 왁스. 부산물 왁스와 중합형 왁스의 MAH 그래프팅시 차이점을 알아보기 위하여 다른 조건은 일정하게 두고 MAH함량을 7 g과 14.4 g으로 변화시켜 실험한 후 산가를 측정된 결과를 Table 4에 나타내었는데 큰 차이점은 없어 부산물의 maleation이 가능함을 알 수 있었다. 중합형 왁스를 이용한 maleation전후의 분자량과 분자량 분포를 비교한 결과 반응 전 ($\bar{M}_n=8210$, $MWD=2.85$)에 비하여 반응 후 ($\bar{M}_n=6730$, $MWD=3.3$)에는 분자량이 감소하고 분자량 분포가 넓어짐을 알 수 있었는데, 이러한 경향은 앞에서 분석한 LMP의 경우 (Table 2, 3)와는 반대의 경향을 나타내었다. 이런 원인은 중합형 왁스는 LMP ($\bar{M}_n=600$)에 비하여 분자량이 다소 높아 폴리머 사슬 절단 등에 의해 분자량이 낮아지고 분자량 분포가 넓어지지만 LMP는 분자량이 낮아 개시제에 의한 라디칼 형성과 함께 생성된 고분자상의 라디칼의 커플링(coupling) 반응이 지배적으로 일어나 분자량이 증가하고, 아세톤 등에 저분자량 올리고머류가 용해되어 제거되기 때문으로 추정되었다.

산화형 왁스의 Maleation. 산화형 왁스는 산화반응 기구에 의한 카르복실 그룹을 폴리머내에 지니고 있다.²³ 이러한 관능기를 이용하여 금속 도입 등의 고기능화^{24,25} 고산가를 갖도록 다시 maleation시키는 방법 등이^{13,14} 보고되고 있다.

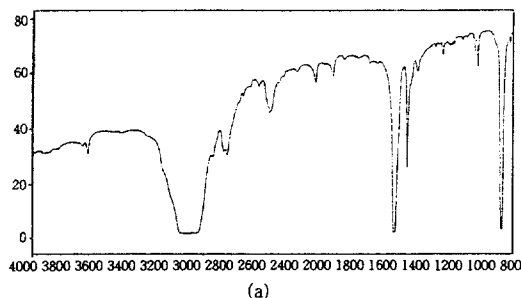
Table 2~4에서 처럼 LMP나 중합형 왁스를 사용하여 maleation시킨 결과 산가는 20~30정도를 갖는 반면에 시판 중인 산화형 왁스 3종 (220MP, 320MP, 4202E)을, 사용하여 maleation시킨 경우 220MP는 산가가 1에 39.24로, 320MP는 1에 34.76으로, 4203E는 17에서 47.06으로 급격하게 증가함을 알 수 있었다.

기타, FT-IR 통한 MAH 그래프트 반응을 확인하기 위하여 원료인 LMP와 그래프트율이 1.6 wt%인 왁스의 FT-IR분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(A)와 (B)에서 보면 순수한 폴리에틸렌 왁스에서는 관찰할 수 없는 피크가 관찰되었다. 여기서 1710, 1860, 1780 cm^{-1} 의 위치에 관찰되는 peak는 MAH가 그래프트되어 생성된 카르복실 그룹임을 알 수 있었다.

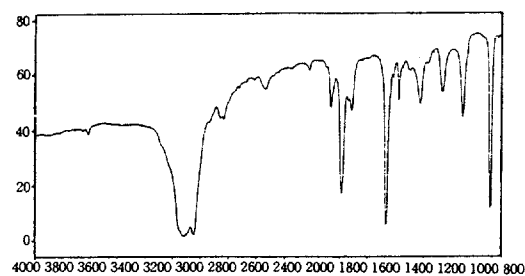
Table 4. Comparison of LMP with Polymerized Wax

division.	LMP		H-39 (polymerized wax)	
MAH (g)	14.4	7	14.4	7
acid no.	26.9	15.1	19.1	15.4

Maleation conditions : wax=40 g, xylene=400 mL, temp.=130 °C, time=3 hr, initiator=DCP (1.5 g), MAH=14.4 g.



(a)



(b)

Figure 6. FT-IR spectra of maleated polyethylene wax. (A) virgin LMP, (B) maleated polyethylene wax (1.6 wt% grafted).

결 론

고밀도 폴리에틸렌 공정의 부산물로 생성되는 저분자량 폴리에틸렌의 maleation에서의 반응 인자에 따른 영향을 조사한 결론은 다음과 같다.

1) MAH 함량이 증가함에 따라 폴리에틸렌 왁스 사슬에 그래프트되는 MAH가 증가하지만 4.5 wt% 이상이면 거의 일정한 값을 나타내었다.

2) 개시제는 DCP, DTBP, BPO, AIBN 순으로 효과적이었고, 그래프트율은 개시제 함량이 2.5 wt% 일때까지는 급격히 증가하다 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 반응온도에 따른 그래프트율은 125 °C까지 증가하였다. 그러나 사용한 LMP의 불순물로 존재하는 고분자량의 폴리에틸렌 용점 부근인 135 °C까지는 비슷한 그래프트율을 나타내었으며 그 후 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 반응 초기 2시간 동안은 그래프트율이 급격히 증가한 후 서서히 증가하면서 일정한 값을 나타내었다.

5) 중합형 왁스와 부산물 왁스의 차이점은 주어진 조건 하에서 그래프트율의 차는 크지 않았다. 그러나 분자량과 분자량 분포를 비교하면 부산물 왁스는 반응 후 분자량이 감소하고, 좁은 분자량 분포를 나타내었지만, 비교적 분자량이 높은 중합형 왁스는 그 반대의 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. F. P. Baldwin and G. Ver Strate, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 834 (1972).
2. G. D. Jones, "Chemical Reactions of Polymers", Ed. by E. M. Fetters, p. 247, Interscience, New York, 1964.
3. D. Braun and U. Eisenhor, *Angew. Makromol. Chem.*, **55**, 43 (1976).
4. F. Severini, *Chim. Ind. (Milan)*, **60**, 743 (1978).
5. Y. Milnoura, M. Ueda, S. Minozuna, and M. Oba, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1625 (1969).
6. G. De Vito, N. Lanzetta, G. Maglio, M. Malinconico, P. Musto, and R. Palumbo, *J. Polym. Sci.*, **22**, 1335 (1984).
7. Air Products and Chemicals Inc., US Patent 5,434,215 (1995).
8. Mitsui Petrochemical Co., US Patent 3,892,717 (1975).
9. Y. H. R. Jois and J. B. Harrison, *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **36**, 433 (1996).
10. N. G. Gaylord, R. Mehta, D. R. Mohan, and V. Kumar, *J. Polym. Sci.*, **20**, 481 (1982).
11. W. Heinen, C. H. Rosenmoller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Goot, and J. Lugtenburg, *Macromolecules*, **29**, 1151 (1996).
12. K. E. Russell, *J. Polym. Sci.*, **26**, 2273 (1988).
13. Eastman Chemical Co., US Patent 5,551,974 (1996).
14. Mitsui Petrochemical Co., US Patent 4,315,863 (1982).
15. Eastman Chemical Co., US Patent 5,420,303 (1995).
16. Texaco Inc., US Patent 4,548,754 (1985).

17. Mitsui Petrochemical Co., US Patent 4,039,560 (1977).
18. N. G. Gaylord, R. Meta, D. R. Mohan, and V. Kumar, *J. Polym. Sci.*, **44**, 1941, (1992).
19. M. T. Vijaykumar, C. R. Reddy, and K. T. Joseph, *Eur. Polym. J.*, **21**, 415 (1985).
20. S. N. Sathe, G. S. Srinivasa Rao, and S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 239 (1994).
21. K. J. Ganzeveld and L. P. B. M. Janssen, *Polym. Eng. & Sci.*, **32**, 467 (1992).
22. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci.*, **13**, 235 (1975).
23. F. A. Bovey and F. O. Schilling, *ACS Adv. in Chem. Series, No 169*, 133 (1977).
24. D. Munteanu, *J. Macromol. Sci.*, **27**, 1395 (1990).
25. J. E. Sheats, C. E. Carraher Jr, and C. U. Pittamn Jr., "Metal Containing Polymeric Systems", Plenum, New York, 1985