

## 열분해/그래프팅 연속반응에 의한 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스 제조

김정식 · 송지은 · 임민지 · 박지현 · 김효철 · 김형일<sup>†</sup>

충남대학교 공업화학과

(2017년 12월 11일 접수, 2017년 12월 26일 수정, 2017년 12월 28일 채택)

### Preparation of Acrylic Acid-modified Polyethylene Wax by Sequential Reaction of Pyrolysis and Grafting

Jeongsik Kim, Jieun Song, Minji Im, Jihyun Park, Hyochul Kim, and Hyung-II Kim<sup>†</sup>

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received December 11, 2017; Revised December 26, 2017; Accepted December 28, 2017)

**초록:** 폴리에틸렌 왁스는 여러 산업분야에서 첨가제로 사용되지만 비극성이므로 다양한 소재에 적용하기에는 한계가 있다. 따라서 일반적으로 제조된 폴리에틸렌 왁스에 대해서 극성을 부여하기 위해 후속적인 개질반응이 필요하게 된다. 본 연구에서는 열분해 반응을 통해 제조되는 비극성 폴리에틸렌 왁스에 대해 열분해 반응과 함께 연속적으로 극성 아크릴산 단량체를 그래프트 반응시켜 극성개질의 효율을 향상시키고자 하였다. 아크릴산 단량체의 함량, 첨가 시간 및 반응 시간을 조절변수로 하여 그래프트 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 아크릴산 단량체의 함량, 첨가 시간, 반응 시간이 증가할수록 그래프트율이 증가하는 경향을 보였다. 아크릴산 변성 폴리에틸렌 왁스의 그래프트율이 증가할수록 왁스의 연화점이 증가하고 점도는 감소함을 확인하였다.

**Abstract:** Polyethylene waxes are used as additive in various industrial fields. However, nonpolar polyethylene waxes had some limit in expanded application to various materials due to nonpolar property. Therefore, subsequent modification reaction is usually required for polyethylene waxes to have polar property. In this study, polar polyethylene wax was produced via pyrolysis followed by grafting with acrylic acid in order to improve the polar modification efficiency. Effect of grafting reaction variables such as acrylic acid content, monomer addition time, and graft reaction time on grafting efficiency was studied. Grafting degree increased as acrylic acid content, monomer addition time, and graft reaction time increased. Softening point of grafted wax increased but viscosity of grafted wax decreased as grafting degree increased.

**Keywords:** polyethylene wax, pyrolysis, melt grafting, acrylic acid.

## 서 론

왁스는 다양한 산업분야에 널리 적용되는 화학물질로서 페인트 첨가제, 잉크 첨가제, 광택제 등에 사용된다. 왁스는 평균 분자량 500~10000 g/mol을 갖는 가스성 물질로 상온에서 고체 형태이며, 100 °C 이상의 온도에서는 유동성이 있는 액체 형태로 되는 비극성 소재이다.<sup>1,4</sup> 왁스는 출발원료에 따라 천연에 존재하는 천연왁스, 석유정제 잔사물에 존재하는 석유계 왁스, 단량체 중합 또는 고분자 열분해로 제조되는 합성 왁스 등으로 구분된다. 그 중 폴리에틸렌 왁스는 자동차,

고압 절연전선, 식품 포장재 등의 다양한 분야에서 범용적으로 사용되고 있는 다양한 플라스틱에 적용되는 첨가제로서 내후성 및 전기절연성이 우수하여 생산량과 소비량이 꾸준히 증가하고 있다.<sup>5,6</sup> 그러나 왁스 사슬 내 작용기가 전혀 존재하지 않는 비극성 소재이므로 낮은 표면 에너지로 인하여 프린팅 잉크, 접착제, 의료분야 등의 용도에는 적합한 물성을 발현하기 어렵다.<sup>7,8</sup>

따라서 비극성 폴리에틸렌 왁스를 극성으로 변성하는 것이 필요한데, 일반적인 변성방법으로는 에틸렌 중합단계에서 아크릴산 등의 극성 단량체를 공중합시키거나, 제조된 폴리에틸렌 왁스에 아크릴산이나 무수말레인산 등 극성 단량체를 그래프트 반응시켜 폴리에틸렌 구조 결사슬에 극성기를 도입하는 방법이 있다. 이 중에서 그래프트 중합법은 극성 단량체를 다량 도입할 수 없어서 그래프트율에 제한이 있지만, 기

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
hikim@cnu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0001-6975-1126  
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

본 중합체의 주사슬 골격을 거의 변화시키지 않고, 폴리에틸렌의 특성을 잘 보존하는 특징이 있어 소량 다품종을 생산하는 공업적 방법으로는 장점이 있다.<sup>9</sup>

그래프트 중합방법은 크게 용액법 및 용융법으로 구분된다.<sup>3</sup> 용액법은 용매를 사용하므로 반응 조절이 용이하며 부반응을 제어하기 용이하지만 용매회수 등 추가비용이 소요되므로 소량 다품종 생산방법으로는 한계점이 있다. 반면, 용융법은 직접 왁스를 용융시켜 그래프트 반응을 시키는 방법으로, 용매를 사용하지 않고 반응 시간이 짧다는 장점이 있다. 소량 다품종 특성의 기능성 왁스는 그래프트 방법을 적용하여 기능화하는 것이 유리한데 일반적으로 제조된 왁스를 다시 용융 또는 용매에 용해시킨 후 그래프트 반응을 진행하게 된다. 이 경우 그래프트 반응 이외에 다양한 부반응을 억제하는 것이 어렵게 된다. 따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌 왁스에 아크릴산을 도입시키는 반응을 진행할 때 그래프트 효율을 향상시키기 위해서 폴리에틸렌 수지의 열분해에 의해 폴리에틸렌 왁스 용융체를 제조하는 반응과 용융 상태의 폴리에틸렌 왁스에 대한 그래프트 반응을 연속으로 진행시켰다. 이러한 열분해/그래프트 연속반응의 반응인자가 그래프트율, 연화점, 점도 등 아크릴산 그래프트 왁스의 특성변화에 미치는 영향을 조사하였다.

## 실 험

**재료.** 열분해 반응에 사용된 수지는 저밀도폴리에틸렌을 사용하였다. 그래프트 반응용 단량체로는 아크릴산(AA, Aldrich, 99%)을 사용하였으며, 개시제로는 DCP(dicumyl peroxide, Aldrich, 98%)를 사용하였다. 그래프트 반응 후 부반응물을 제거하기 위한 용매로는 자일렌(Samchun, 99%)을 사용하였고 침전용 용매로는 메탄올(Samchun, 99.5%)을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약 및 용매는 추가적인 정제없이 사용하였다.

**열분해 폴리에틸렌 왁스 제조.** 압출기가 장착된 열분해 반응기를 490 °C로 예열한 후 저밀도폴리에틸렌(LDPE 963) 2 kg를 넣고 1시간 동안 열분해 반응을 진행하였다. 제조된 왁스의 점도가 600 cps가 되었을 때 온도를 155 °C까지 냉각하였다.

**용융법 아크릴산 그래프트 반응.** 155 °C로 냉각된 열분해 폴리에틸렌 왁스를 압출기를 통해 연속적으로 5 L 반응기로 이동시켰다. 이때 반응기는 155 °C 질소 분위기를 유지하였다. 개시제로 DCP를 왁스 대비 0.6 wt% 함량으로 정량 펌프를 통해 투입하였다. 극성 단량체인 아크릴산은 별도의 정량 펌프로 투입하면서 그래프트 반응을 진행시켜 아크릴산 그래프트 폴리에틸렌 왁스를 얻었다. 그래프트 반응 변수로는 그래프트율에 영향이 큰 아크릴산 함량(1, 3, 5, 10 wt%) 및 그래프트 반응시간(30분, 60분)을 기본 변수로 선정하였다. 또

한 친수성 아크릴산을 소수성 폴리에틸렌 왁스에 투입하여 반응을 진행시키는 특성상 이들의 혼화성 유지를 고려하여 아크릴산 주입 시간(30분, 60분)을 추가적인 변수로 선정하였다.

**그래프트 반응 부산물 정제.** 용융법으로 제조한 아크릴산 그래프트 왁스 내 반응 부산물을 제거하기 위하여 정제를 하였다. 그래프트 왁스 100 g을 자일렌 300 g에 넣어 120 °C에서 용해시켰다. 이후 80 °C로 냉각한 후 메탄올 300 mL를 천천히 적가하며 교반하여 그래프트 왁스를 침전시키고 이를 진공 여과하였다. 정제과정을 2회 거친 후 정제된 그래프트 왁스를 70 °C에서 1일간 건조하였다.

**산가 측정.** 아크릴산 그래프트 왁스의 그래프트율은 산가와 동일한 특성을 나타내므로 아크릴산 그래프트 왁스 적용 분야에서 널리 적용되는 산가 측정법을 이용하여 산가를 측정하고 이를 그래프트 변성의 척도로 사용하였다. 0.1 N의 KOH 에탄올 용액을 사용하여 아크릴산 그래프트 왁스 용액을 적정하였으며, 투입된 KOH의 양을 측정하여 산가를 구하였다.<sup>10</sup>

250 mL 삼각플라스크에 아크릴산 그래프트 왁스 0.3 g과 자일렌 100 mL를 넣고 100 °C에서 용해시킨 후 80 °C로 냉각시켰다. 티몰블루 용액 4~5 방울을 넣어 교반한 후 0.1 N KOH 에탄올 용액을 적가하면서 용액이 노란색에서 파란색으로 변하는 지점을 적정점으로 하여 이때 투입된 KOH 용액의 부피를 측정하였다. 식 (1)을 사용하여 산가를 계산하였다.

$$\text{Acid number} = \frac{V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 56.1}{W_{\text{PE-AA}}} \quad (1)$$

$V_{\text{KOH}}$  : Addition volume of KOH ethanolic solution

$N_{\text{KOH}}$  : Normality of KOH ethanolic solution

$W_{\text{PE-AA}}$  : Weight of acrylic acid grafted PE wax

**연화점 측정.** 아크릴산 그래프트 왁스의 연화점을 측정하기 위하여 환구법을 이용하였다. 두 개의 링에 아크릴산 그래프트 왁스 2.5 g을 넣고 굳힌 후 링 거치대에 체결하고 체결된 링에 볼 및 볼 고정기를 체결하였다. 글리세린 용기에 링 거치대를 설치해 일정 속도로 승온시키면서 왁스가 링 거치대 아래에 도달할 때의 온도를 측정하여 시료의 연화점을 측정하였다.

**점도 측정.** 아크릴산 그래프트 왁스의 점도를 측정하기 위해 Brookfield사의 Thermosel HT-220A-DP을 이용하여 왁스를 140 °C에서 용융시켰다. 이후 점도계(Brookfield, Brookfield analog viscometer model LVT)로 온도 39.902±0.001 °C에서 점도를 측정하였다. 점도 측정에는 No.31 스펀들을 이용하였고, 회전수는 30 rpm으로 하였다.

**FTIR 분석.** 적외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 iD5

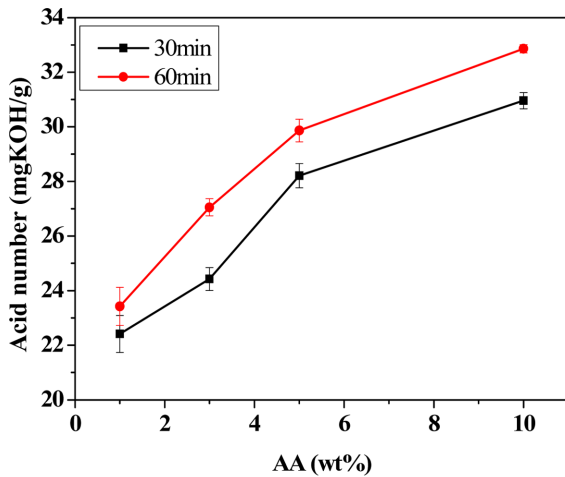
ATR을 사용하여 600~4000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 분석하였다.

## 결과 및 토론

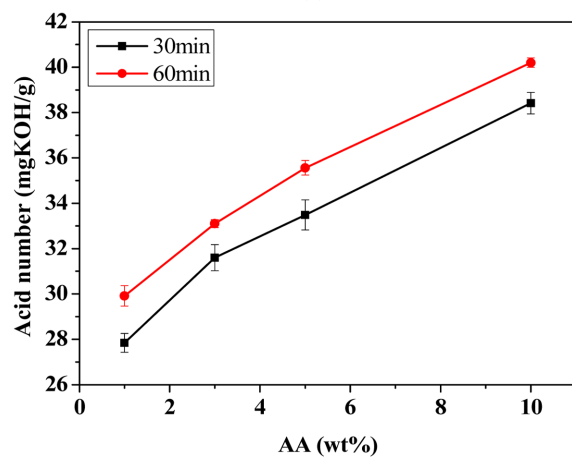
**산가 분석.** 아크릴산 주입 시간, 그래프트 반응 시간, 아크릴산 함량을 변수로 하여 그래프트 반응을 진행시킨 아크릴산 그래프트 왁스의 산가 변화를 조사하였다. 아크릴산 주입 시간을 각각 30분 및 60분으로 했을 때 아크릴산 함량 및 그래프트 반응시간 변화에 따른 산가 변화를 Figure 1에 나타내었다. 아크릴산 주입 및 반응 시간에 관계없이 아크릴산 함량 증가에 따라 그래프트 왁스의 산가가 증가하였다. 이는 아크릴산 함량이 증가할수록 왁스 사슬에 그래프트되는 아크릴산이 증가하였기 때문이었다.

**연화점 분석.** 아크릴산 주입 시간, 그래프트 반응 시간, 아크릴산 함량을 변수로 하여 그래프트 반응을 진행시킨 아크릴산 그래프트 왁스의 연화점 변화를 조사하였다. 아크릴산 주입 시간을 각각 30분 및 60분으로 했을 때 아크릴산 함량 및 그래프트 반응시간 변화에 따른 연화점 변화를 Figure 2에 나타내었다. 산가 변화 특성과 유사하게 아크릴산 주입 및 반응 시간에 관계없이 아크릴산 함량 증가에 따라 그래프트 왁스의 연화점이 증가하였다. 이는 아크릴산 함량이 증가할수록 왁스 사슬에 그래프트되는 아크릴산이 증가하였고 그 결과 그래프트 왁스 분자간 작용하는 극성 상호작용이 증가하여 연화점이 상승한 것으로 판단되었다.

**점도 분석.** 아크릴산 주입 시간, 그래프트 반응 시간, 아크릴산 함량을 변수로 하여 그래프트 반응을 진행시킨 아크릴산 그래프트 왁스의 점도 변화를 조사하였다. 아크릴산 주입 시간을 각각 30분 및 60분으로 했을 때 아크릴산 함량 및 그래프트 반응시간 변화에 따른 점도 변화를 Figure 3에 나타내었다. 아크릴산 주입 및 반응 시간이 증가할수록 점도가 감소하였다. 또한 아크릴산 함량이 증가할수록 점도가 감소하

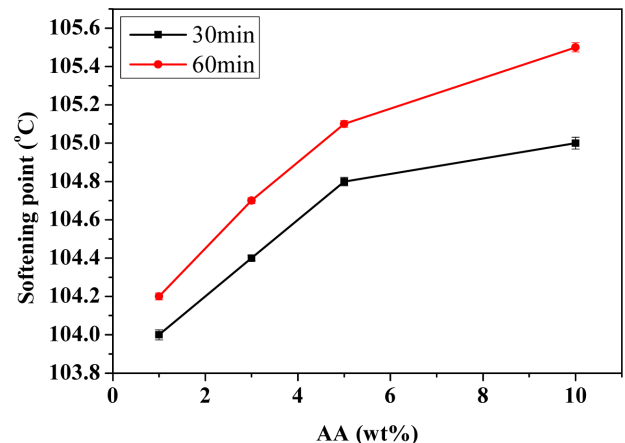


(a)

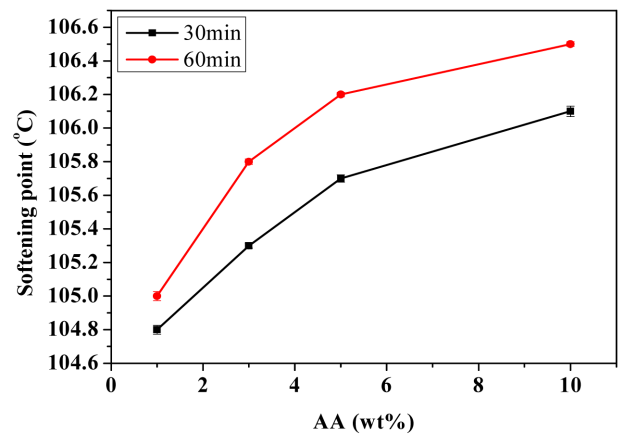


(b)

**Figure 1.** Variation of acid number of grafted wax depending on acrylic acid content and graft reaction time at acrylic acid addition time of (a) 30 min; (b) 60 min.

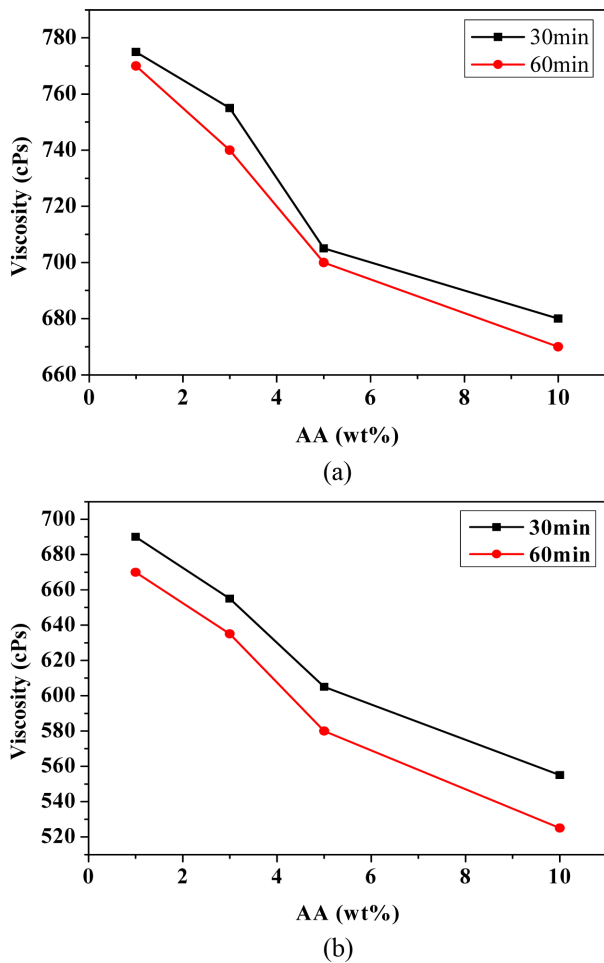


(a)

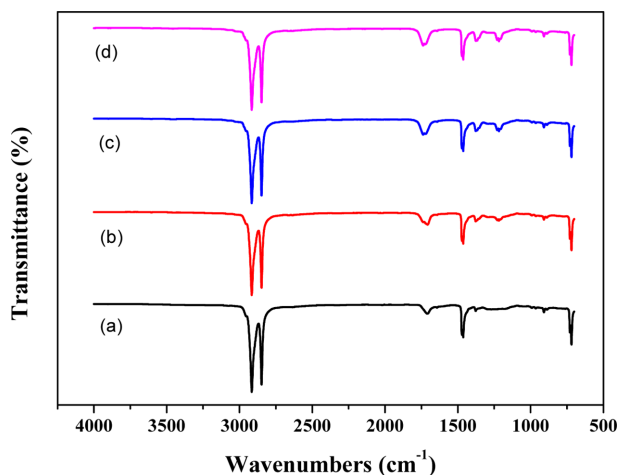


(b)

**Figure 2.** Variation of softening point of grafted wax depending on acrylic acid content and graft reaction time at acrylic acid addition time of (a) 30 min; (b) 60 min.



**Figure 3.** Variation of viscosity of grafted wax depending on acrylic acid content and graft reaction time at acrylic acid addition time of (a) 30 min; (b) 60 min.



**Figure 4.** FTIR spectra of various grafted wax samples reacted with (a) 1 wt% AA; (b) 3 wt% AA; (c) 7 wt% AA; (d) 10 wt% AA (acrylic acid addition time of 60 min, graft reaction time of 60 min).

었는데, 이는 그래프트 반응과정 중 추가적인 열분해가 경쟁적으로 진행되어 점도가 낮아진 것으로 판단되었다.

**FTIR 분석.** 아크릴산 그래프트 왁스의 적외선 분광 분석 결과를 Figure 4에 나타내었다. 아크릴산 함량이 증가할수록 1690에서 1750 cm<sup>-1</sup> 범위에서 나타나는 카복시기의 C=O 신축운동 피크가 증가하였다. 이를 통해 아크릴산 함량이 증가할수록 폴리에틸렌 왁스에 그래프트되는 아크릴산이 증가하였음을 확인할 수 있었다.

## 결론

비극성 열분해 폴리에틸렌 왁스를 다양한 산업분야에 활용 가능한 기능성 첨가제로 제조하기 위해 극성 단량체인 아크릴산으로 그래프트 반응시켜 극성 개질하는 산업화 연구를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 아크릴산의 함량이 증가할수록 그래프트율이 증가하여 그래프트 왁스의 산가가 증가하였다.
- 2) 아크릴산 주입 시간 및 그래프트 반응 시간이 증가함에 따라 그래프트율이 증가하여 그래프트 왁스의 산가가 증가하였다.
- 3) 아크릴산 그래프트율이 증가할수록 그래프트 왁스 분자간 극성 상호작용이 증가하여 그래프트 왁스의 연화점이 증가하였다.
- 4) 아크릴산 그래프트율이 증가할수록 왁스 사슬의 분해반응이 경쟁적으로 진행되어 그래프트 왁스의 점도가 감소하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 경제협력개발기구(과제번호 R0005753) 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. A. A. Marek, J. Zawadiak, T. Piotrowski, and B. Hefczyc, *Waste Manag.*, **46**, 62 (2015).
2. S. W. Yu, J. S. Choi, and J. S. Na, *Clean Technol.*, **19**, 393 (2013).
3. S. W. Yu, J. S. Choi, and J. S. Na, *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, **23**, 48 (2014).
4. Y. Jia and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1476 (2013).
5. H. F. Mark and J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Vol **17**, p 784 (1989).
6. E. Y. Yu, G. Seo, and S. C. Kim, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **23**, 569 (2001).
7. G. Liang, J. Xu, S. Bao, and W. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3974 (2004).
8. B. R. Choi and Y. J. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 837 (1997).
9. G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999).
10. N. G. Gaylord and R. Mehta, *J. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 481 (1982).