

## 폴리에틸렌 왁스와 무수 말레인산의 그래프팅 중합 반응에서 용매가 미치는 영향

유시원 · 최중소 · \*나재식

광운대학교 공과대학 화학공학과

### Effect of Solvent on the Grafting Polymerization of Polyethylene Wax with Maleic anhydride

Si-Won Yu, Joong-So Choi and \*Jae-Sik Na

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul, 139-701, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 고밀도 폴리에틸렌 제조공정에서 부산물로 생성되는 폴리에틸렌 왁스를 대상으로 무수말레인산을 그래프트 반응 시킬 때, 반응 용매가 가지는 성질의 영향에 대해서 조사하였다. 측정결과, 자일렌이 톨루엔보다 우수한 모노머 용해성, 팽윤성, 혼화성을 가지며, 그래프트 반응을 더욱 촉진함을 알 수 있었고, 반응 용매의 함량에 따라서는 0~200% v/w 영역에서 200% v/w 조건이 최대의 그래프트 율을 보이고, 그이상의 용매가 사용될 경우에는 그래프트 율이 다시 감소하다가 일정해짐을 확인하였다. 가교도 함량 값은 용매 존재 하에 거의 생성되지 않았으며, 용매가 용매분자로 사슬이동반응 시켜 가교반응을 방지하는 것으로 판단되었다. 140°C에서 측정된 용융 점도 값은 폴리에틸렌 왁스에 무수말레인산이 그래프트 된 후에 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

**주제어** : 폴리에틸렌 왁스, 무수말레인산, 그래프트 중합, 반응용매, 그래프트 율

#### Abstract

In this study, we have investigated the influence of the nature of solvent on the grafting reaction of maleic anhydride onto polyethylene wax obtained as a by-product in a high density polyethylene plant. The results show that the grafting ratio in xylene as a solvent was higher than toluene. This is because xylene has excellent monomer solubility, swelling property and miscibility. It has been also observed that grafting degree shows an initial jump in percentage of grafting with increasing amount of solvent, from 0% v/w to 200% v/w giving maximum grafting in 200% v/w and then slightly decreases on further increase in the amount of solvent and becomes almost constant. It can be also seen that gel content was not formed under the use of solvent. It means that solvent prevented cross-linking reaction due to chain transfer reactions to solvent molecules. Studies of melt viscosity at 140°C showed that viscosity increased after grafting of maleic anhydride onto polyethylene wax.

**Key words** : polyethylene wax, maleic anhydride, graft polymerization, solvent, grafting degree

\* Received : November 18, 2013 · Revised : December 30, 2013 · Accepted : January 22, 2014

\*Corresponding Author : Jae Sik Na (E-mail : najaesik@kw.ac.kr)

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20 Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul 139-701 Korea

Tel : +82-2-940-5172 / Fax : +82-2-943-9433

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

폴리에틸렌은 자동차, 고압 절연전선, 식품 포장재 등의 다양한 분야에서 범용적으로 사용되고 있는 고분자 플라스틱으로 사용하기 쉽고, 내후성 및 전기절연성이 우수하여 해마다 생산량과 소비량이 기하급수적으로 증가하고 있다. 하지만, 이에 수반하여 폐기물 발생량도 급격하게 늘어나고 있으며, 석유자원 고갈에 따른 유기계 폐기물의 자원재활용기술과 고부가 가치화 기술이 필요한 상황이다.

현재 발생된 폐 플라스틱 수치들은 대부분 매립 또는 소각되고 있는 실정이며, 자원 보호 및 환경오염 방지 차원에서 이러한 폐 플라스틱을 더욱 효율적으로 이용하여야 할 필요성이 대두되고 있다. 이러한 관점에서 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene, HDPE) 제조공정에서 부산물로 생성되는 폐저분자량 폴리에틸렌 왁스(low-molecular weight polyethylene, LMWPE)를 고부가가치화 하려는 요구가 증대되고 있다.

폴리에틸렌 왁스란 낮은 온도에서 플라스틱과 같은 고체(plastic solid)이지만 온도가 100°C내외로 상승하면 낮은 점성 액체가 되는 물질로서, 분자량이 500~10,000g/mol 수준의 폴리에틸렌으로 정의된다. 폴리에틸렌 왁스는 제조방법에 따라 중합 왁스, 열분해 왁스, 부산물 왁스로 나누어지며, 화학변성에 의해 극성기를 부여한 산화형, 산변성형 왁스 등이 여러 산업 응용분야에서 크게 이용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 무수말레인산(maleic anhydride, MAH)과 같은 극성기를 그래프팅 중합시킨 산변성형 폴리에틸렌 왁스는 염료, 안료와의 친화성이 우수하고, 강도가 크게 요구되지 않는 고분자 블렌드에서의 상용화제나 배합제로 이용이 가능하여 이에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>1-2)</sup>

폴리에틸렌 왁스 상에 MAH를 그래프팅 시키는 방법으로는 폴리에틸렌 왁스를 유기용매에 용해시켜 반응시키는 용액법 그래프팅 중합(solution graft method)이 대부분이며, 폴리에틸렌 왁스와 MAH간의 반응 기구에 대해서는 특별히 보고된 문헌은 없으나, 폴리에틸렌과 분자구조가 유사하여 동일한 메커니즘을 따를 것으로 추정된다.

특히, Choi and Kim<sup>3)</sup>의 연구에 따르면, 고밀도폴리에틸렌 공정의 부산물인 폴리에틸렌 왁스를 대상으로 용액법 그래프팅 방법을 이용해 반응인자에 따른 말레이션(maleation) 연구를 수행한 결과, 폴리에틸렌 왁스와 MAH간의 그래프팅 반응이 폴리에틸렌과 유사한 반

응 기구로 기능화 되었으며, 중합형 왁스와 비교했을 때 동일한 수준의 반응 효율을 보인다고 보고하였다.

한편, 폴리에틸렌 왁스와 같은 폴리오레핀 물질을 기능화 하는 방법에는 용매를 이용한 용액법 이외에도 고온 고압 조건에서 폴리에틸렌을 용융시켜 불포화분자를 반응시키는 용융 그래프팅 법(melt graft method)이 널리 사용되고 있으며, 폴리에틸렌을 유기 용매에 용해시킨 후 기화점 이상의 고온에서 용매열 합성법(solvo-thermal graft method)으로 그래프팅 중합하는 방법도 많은 연구자들에 의해 소개되고 있다.

특히, Yanhan *et al.*<sup>4)</sup>은 폴리에틸렌에 MAH를 그래프팅 시키는데 있어서 용액법과 용융법 그리고 용매열 합성법을 사용했을 때, 반응 효율 및 부반응 생성에 있어서 큰 차이가 나타남을 확인하였고, 용매의 영향이 부반응 생성을 억제하고 반응 효율을 크게 촉진시킬 수 있음을 밝혔다.

또, 그래프팅 반응에 있어서 용매의 극성 인자(polarity parameter)가 반응 효율에 큰 영향을 미칠 수 있음이 Ghaemy and Roohina<sup>5)</sup>에 의해 연구되었고, 용매를 사용하지 않고 폴리에틸렌을 용융시킨 상태에서 그래프팅 반응을 수행한 Sheshkali *et al.*<sup>6)</sup>은 용융 그래프팅 법이 친환경적 관점에서 우수한 방법이 되며 경제적으로도 유리함을 밝혔다. 이러한 여러 가지 그래프팅 방법은 폴리에틸렌 왁스에도 적용이 가능할 것으로 여겨져, 국내외 많은 기업체들에 의해서 이에 대한 연구가 현재 시도되어 지고 있다.<sup>7)</sup>

따라서 본 연구에서는 고밀도 폴리에틸렌 제조 공정에서의 부산물인 폴리에틸렌 왁스에 MAH를 도입하여 산변성형 폴리에틸렌 왁스를 제조하고, 그래프팅 방법에 있어서 주로 사용되어 온 용액법을 통해 반응을 수행 했을 때, 용매의 양과 종류가 그래프팅 율, 가교도와 같은 반응 효율에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 조사 하였으며, 폴리에틸렌 왁스가 고온에서 점성액체가 되는 성질을 이용하여, 무용매 조건에서 용융상태로 그래프팅 중합을 수행 했을 때, 반응의 성립 가능성을 검토 하고, 반응 효율의 차이를 조사하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서 사용된 폴리에틸렌 왁스는 고밀도 폴리에틸렌 공정의 중합용매 회수 과정에서 분자량이 10,000이하로 된 물질을 분리한 폐저분자량 폴리에틸렌

으로 라이온켄택(한국)에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 산변성형 왁스 제조를 위한 극성 단량체로는 maleic anhydride(1급, 98%)를 대정화금(주)에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, peroxide계 반응 개시제로는 Sigma Aldrich(미국)사의 dicumyl peroxide(DCP)(98%)를 구입하여 정제 없이 사용하였다. 반응 용매로는 80.0% 순도의 1급 xylene과 99.5% 순도의 1급 toluene을 대정화금(주)에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, 미 반응물 제거를 위한 세척액인 acetone(1급, 99.5%)을 대정화금(주)에서 구입하여 사용하였으며, 산화방지제로 아테카코리아(주)의 1차, 2차 산화방지제인 Igonox(A-21B)를 사용하였다. Table 1에 실험에 사용된 폴리에틸렌 왁스의 물성에 대해 정리하였다.

## 2.2. 그라프트 반응

폴리에틸렌 왁스에 MAH를 그라프팅 시키기 위한 방법으로 용액법 그라프트 반응을 수행하였다. 교반기와 온도계, 환류 냉각기 등을 갖춘 4구 플라스크 반응기에 일정량의 용매(0~300 ml)를 넣고 온도를 가한다음, 30분간 교반하여 폴리에틸렌 왁스를 완전히 용해시켰다. 여기에 극성 단량체인 MAH 10 wt%와 개시제인 DCP 0.2 wt%를 취하여 반응기 내부에 투입하고, 일정 반응

온도(90~140°C)에서 3시간 동안 200 rpm 교반속도로 그라프트 반응을 실시하였다. 무용매 조건에서의 그라프트 반응은 상기의 장치를 이용하여 폴리에틸렌 왁스를 120°C이상의 온도조건에서 50 rpm으로 천천히 교반하여 완전히 용융시킨 다음, 여기에 극성 단량체와 개시제를 투입하고 3시간 동안 200 rpm 교반속도로 반응시켜 수행하였다. 각각의 조건에서 반응이 완료되면, 결정화 된 입자를 석출시키기 위하여 반응기를 해체하고 자연 상태에서 30분간 서냉시켰고, 반응생성물에 남아 있는 용매를 진공필터(vacuum filter)를 이용하여 완전히 제거하여 최종적인 고상의 반응 생성물을 얻어냈다. Table 2에 상기의 방법으로 그라프트 반응을 수행한 반응 생성물의 반응 조건에 대해서 나타내었다.

## 2.3. 미반응물 정제

그라프트 반응에서 미반응된 단량체와 개시제 또는 동종 중합된 고분자물을 제거하기 위해서 제조된 샘플에서 10 g을 채취하여 120 mesh의 stainless steel 주머니에 넣고, 100 ml의 xylene에서 2시간 동안 110°C 온도로 완전히 용해시켰다. 용해 과정을 거친 샘플들 중에서 mesh망에 남아있는 gel상태의 반응생성물을 제거하고, mesh망을 통과하여 자일렌에 용해된 물질을 30분간 서냉하여 결정입자를 석출시켰다. 석출된 결정입자에 300 ml 아세톤을 적가하여 2차례 세척하였고, 하루 동안 상온에서 정치시켜 침전된 용액을 vacuum filter로 완전히 제거하였다. 이렇게 하여 얻어낸 반응물을 진공건조기에서 80°C로 24시간 건조시켜 분석을 실시하였다.

## 2.4. 산가 적정법을 이용한 그라프트 율 측정

산가 적정법에 의한 그라프트 율 측정은 Gaylord<sup>8)</sup>가

Table 1. Properties of polyethylene wax

Typical properties	Unit	Value
Softening point	°C	110 ± 10
Melt viscosity	cps (140°C)	Max100
Density	g/cm <sup>3</sup> (25°C)	0.94 ± 0.01
Acid number	mgKOH/g	0
Appearance	-	Flake

Table 2. LMWPE-g-MAH products prepared in different condition of solvents

Reaction condition	Sample					
	Nonsolvent	100% v/w	150% v/w	200% v/w	250% v/w	300% v/w
LMWPE (g)	100	100	100	100	100	100
MAH (wt%)	10	10	10	10	10	10
DCP (wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Solvent (ml)	0	100	150	200	250	300
Temperature (°C)	110~160	90~140				
Time (hr)	3					

\*LMWPE : low-molecular-weight polyethylene, maleic anhydride, and DCP : dicumyl peroxide

제안한 방법을 이용하였으며, 폴리에틸렌 왁스에 그래프트 중합된 MAH 1g에 함유되어 있는 카르복실 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수 측정을 통해 이루어 졌다.

미반응물 및 동중결합물을 제거한 LMWPE-g-MAH 0.3 g을 xylene 100ml에 넣고, hot plate를 이용하여 120°C 온도에서 완전히 용해시킨 다음, 용해 된 LMWPE-g-MAH의 anhydride기가 carboxylic acid기로 모두 전환되도록 온도를 100°C이하로 내리고 증류수 0.2 g을 투여하여 1시간 동안 hydrolysis반응을 시켰다.<sup>6)</sup> 반응이 완료되면, 다시 온도를 80°C로 조정하고 thymol blue 지시약을 2~3방울 투여한 다음, 0.1N KOH ethanolic용액으로 용액의 색이 노란색에서 푸른색으로 변색되는 지점까지 중화적정 하였다.

중화지점까지 사용된 KOH ethanolic용액의 부피(ml)와 노르말농도(N), 시료의 무게(g)등을 다음의 식(1), (2)에 대입해 acid number값과 graft 율(%)을 계산하였고, 5회 반복하여 최고값과 최저값을 제외하고 평균값을 구하였다.

$$Acid\ Number = \frac{0.1N\ KOH부피(ml) \times KOH\ N\ 농도 \times 56.1}{시료\ (반응\ 생성물)\ 의\ 무게\ (g)} \quad (1)$$

$$Degree\ of\ Graft\ (\%) = \frac{Acid\ Number \times 98}{2 \times 561} \quad (2)$$

**2.5. 가교도 함량 측정**

입자내 가교도 함량은 ASTM D2765 측정방법을 따라 분석하였다. 그래프트 반응을 마친 반응 생성물을 미 반응물 정제 과정을 거치지 않은 체로 120 mesh 철망 주머니에 약 0.3 g 넣고, 냉각기와 연결된 반응기에 담긴 xylene을 이용하여 산화방지제 Igonox(A-21B) 2 g과 함께 1기압, 110°C에서 12시간 동안 끓여 추출하였다. 추출 후 철망 주머니에 남은 양을 측정하고 식 (3)을 이용하여 겔 함량을 계산하였다.

$$Gel\ Content\ (\%) = \frac{추출\ 후\ 남은\ 시료의\ 무게\ (g)}{추출\ 전\ 시료의\ 무게\ (g)} \times 100 \quad (3)$$

**2.6. 용융 점도 측정**

용융 점도값은 Brookfield사의 회전형 점도기인 LVDV-II프로모델을 사용하여 측정하였다. ASTM D1986-91법에 따라 140°C에서 폴리에틸렌 왁스를 용융시킨 상태로 #2 spindle을 이용하여 150 rpm으로 용융 점도값을 측정하였다. 측정과정에서 데이터의 신뢰성을 높이기 위하여 Torque값이 10.0 이상일 때의 측정값만 기록하였다.

**2.7. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석**

적외선 분광분석에 사용된 기기는 SCINCO사의 Nicolet IS10 FTIR Spectrometer이며, 주사범위 650~4,000 cm<sup>-1</sup>, scan 횟수는 15회로 하여 ATR 방법으로 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. Graft 반응 결과**

Fig. 1(a)와 (b)는 폴리에틸렌 왁스 반응 생성물의 그래프트 반응 전후의 FTIR 그래프이다. 폴리에틸렌 왁스 주쇄에 MAH 관능기가 도입되었음이 1715 cm<sup>-1</sup>, 1780 cm<sup>-1</sup> 영역에서 생성된 2개의 peak로 확인되었다. MAH와 그래프트 반응을 수행한 폴리에틸렌 왁스의 반응 생성물에서 순수 폴리에틸렌 왁스에서는 관찰되지 않는 1780 cm<sup>-1</sup>영역의 anhydride기에 기인한 C=O 흡수 band와 1715 cm<sup>-1</sup>영역의 carboxylic acid기에 기인한 stretching된 C=O의 강한 흡수 band가 뚜렷이 나타남을 볼 수 있었으며, 1176 cm<sup>-1</sup>, 1306 cm<sup>-1</sup> 그리고 1473 cm<sup>-1</sup>영역에서는 주쇄인 폴리에틸렌 왁스의 비틀림, 구부림, 늘어남 등에 의한 변형이 관찰됨을 알 수 있었다. 이를 통해 Choi and Kim<sup>3)</sup>의 연구결과와 마찬가지로 폴리에틸렌 왁스와 MAH간의 그래프트 반응이 폴리에틸렌과 MAH간의 그래프트 반응에서의 메커니즘을 따라 Fig. 2와 같이 수행됨을 확인 하였고, 용매 존재 하에 고온에서 장시간 반응이 수행됨에 따라 anhydride기가 가수분해 되어 carboxylic acid상태로 대부분 존재함을 알 수 있었다.

**3.2. 용매의 종류에 따른 그래프트 율 변화**

일반적으로 용액법 그래프트 공정에서 용매의 역할은 반응 모노머들을 폴리에틸렌 주쇄 부근으로 이동시키는

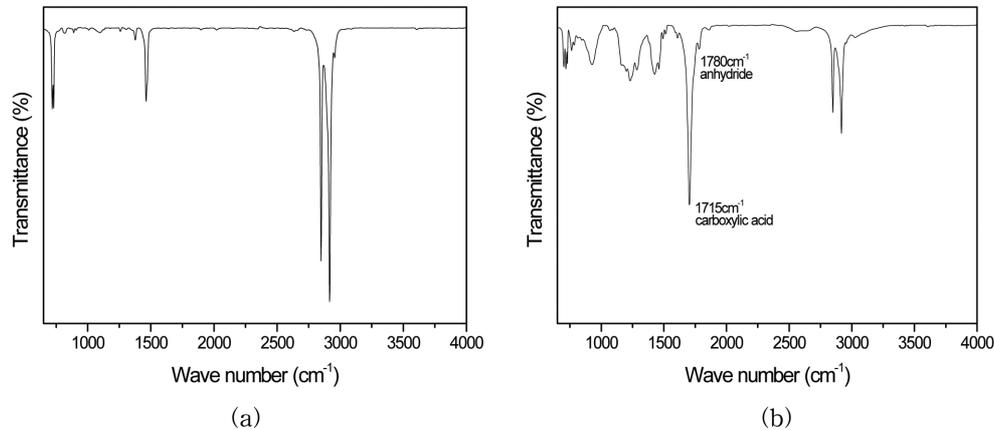
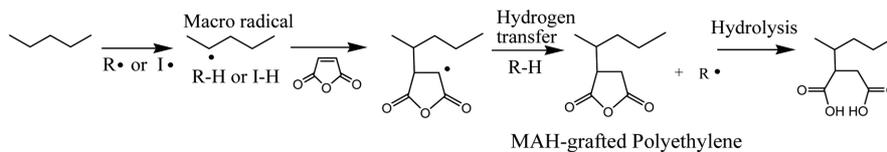
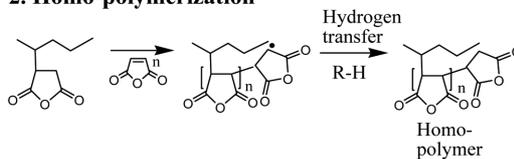


Fig. 1. FTIR Spectrum of polyethylene wax and MAH grafted polyethylene wax. (a) polyethylene wax, and (b) MAH grafted polyethylene wax.

### 1. Grafting reaction



### 2. Homo-polymerization



### 3. Cross-linking reaction

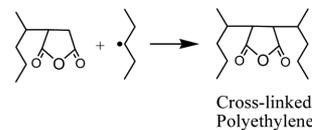


Fig. 2. Mechanism of grafting MAH onto polyethylene wax.

운송체 역할을 한다고 알려져 있다. 따라서 그래프트 중합에 있어서 어떠한 용매를 사용할 것인지 결정하는 일 또한 매우 중요하다. 일반적으로 반응용매를 선택하는데 있어서 용매 내에서의 모노머들의 용해성, base 고분자의 사슬 팽창 능력, 용매 하에서의 자유라디칼의 생성능력 등이 중요한 인자로 고려되어진다. 특히, 폴리에틸렌은 50°C이하에서 어떠한 용매에도 녹지 않으며, 극성 용매보다는 무극성 용매에 더 잘 녹는 특성이 있어서 xylene, toluene, n-hexene, benzene, acetone 등이 폴리에틸렌을 녹이기 위한 용매로 주로 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 무극성 용매 중에서도 비교적 고온에서 반응이 가능한 xylene과 toluene을 반응용매로 선정하여 실험을 수행 하였다. Fig. 3는 반응 용매를 xylene 또는 toluene으로 하였을 때, 반응온도에 따른 그래프트 율 변화를 나타낸 것이다. 측정결과, 두 가지

반응용매 모두에서, 반응온도가 증가함에 따라 그래프트 반응이 더욱 촉진되고, 생성된 고분자의 그래프트 율이 급격히 증가함을 확인 할 수 있었다. 이는 반응온도가 높아질수록, 개시제의 분해가 활발하게 일어나고, 자유라디칼의 이동성도 높아져서 반응효율이 크게 증가하기 때문으로 생각된다. 특히, xylene을 반응용매로 사용할 경우, 반응 개시제의 활성이 크게 증가하는 온도 구간인 120°C 이상의 온도 조건에서 그래프트 반응이 수행되어, 140°C에서 최대 6%내외의 높은 그래프트 율에 도달함을 확인 할 수 있었다. 이에 반해 Toluene을 반응용매로 사용할 경우, toluene의 기화온도가 120°C부근인 이유로 반응할 수 있는 온도범위가 매우 작았고, 반응 개시제의 활성이 거의 이루어 지지 않는 110°C이하의 반응 조건에서 그래프트 반응이 수행되어 그래프트 율이 3%이하로 매우 저조한 값을 나타냄을 확인 할

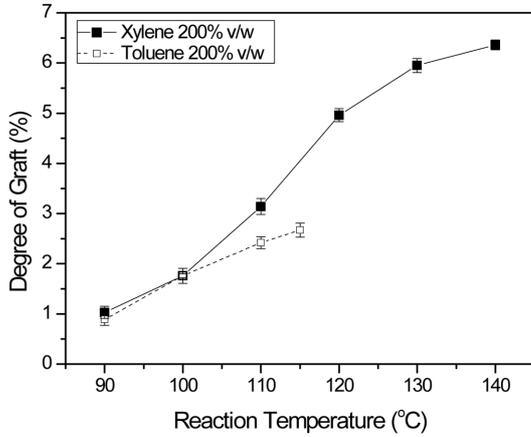


Fig. 3. Degree of graft and reaction temperature at different type of solvent.

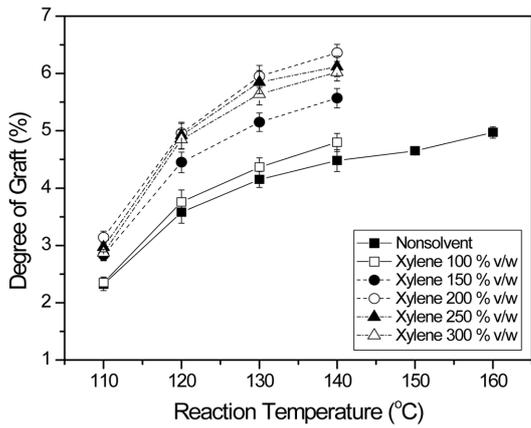


Fig. 4. Grafting degree and reaction temperature at different weight of solvent.

수 있었다.

### 3.3. 용매의 양에 따른 그래프팅 율 변화

Fig. 4에는 용매의 양을 폴리에틸렌 왁스 대비 0, 100, 150, 200, 250, 300% v/w로 달리하여 그래프팅 중합을 수행하였을 때, 반응 온도에 따른 그래프팅 율의 변화에 대해서 나타내었다. 측정결과, 모든 조건에서 반응온도가 증가함에 따라 그래프팅 율도 함께 증가하는 경향을 보였고, 반응 개시제의 활성이 급격히 증가하는 구간인 110~120°C영역에서 그래프팅 율이 크게 상승하는 경향을 보임을 확인 하였다. 반응 용매의 부피에 따라서는 무용매 조건에서 제조된 반응생성물이

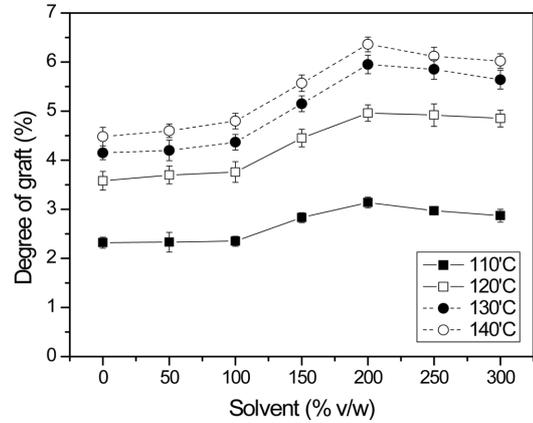


Fig. 5. Weight of solvent versus grafting degree at different reaction temperature.

110~160°C의 반응온도 조건에서 2.5부터 최대 4.5까지 약 2% 가량 그래프팅 율이 증가함을 확인 하였고, 110~140°C 온도 조건에서 반응용매인 xylene의 함량을 달리하여 제조한 반응 생성물의 그래프팅 율을 측정 한 결과, 140°C의 온도조건에서 xylene의 함량이 150~200% v/w 일 때의 그래프팅 율이 최대 6.5까지 크게 증가함을 확인 할 수 있었다. 또한, 무용매 조건에서 제조된 반응 생성물이 용매를 사용한 경우보다 반응 온도에 따른 그래프팅 율 증가폭이 더 작으며, 그래프팅 율 차이가 최대 2%가량 낮음을 확인 하였다. 이러한 결과는 그래프팅 반응에 있어서 용매의 영향이 크게 작용함을 의미하며, 용매에 용해된 폴리에틸렌 사슬들이 용매 분자사이로 넓게 팽창되어 반응 개시제의 침투를 용이하게 하고, 더 많은 site에서 자유 라디칼이 생성되어 더 많은 극성 단량체들이 매트릭스 라디칼 자리에 쉽게 도달하게 되기 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 상기 나타낸 실험 결과를 용매 함량(% v/w) 대 그래프팅 율(%)로 plot한 그래프이다. 모든 온도 조건에서 그래프팅 율이 반응 용매의 함량이 100% v/w 인 지점까지는 거의 증가하지 않다가 150~200% v/w 영역에서 크게 증가하는 경향을 보이고, 그 이후에는 용매의 양이 많아짐에 따라 그래프팅 율이 일정해지거나 서서히 감소하는 경향을 보임을 확인 하였다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 초기 폴리에틸렌 왁스의 용융 점도가 52.5 cP(at 140°C)인 상태에서 용매의 함량이 증가됨에 따라 용액의 점도값이 크게 감소하여 200% v/w이상의 용매 함량에서 10cP(at 140°C)이하의

낮은 점도값에 도달하는 경향과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다.<sup>9)</sup> 이는 용매가 반응에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 함량이 용액의 점도가 10cP이하가 되는 지점이며, 용매에 용해된 폴리에틸렌 왁스 사슬들이 용매 분자들에 의해 충분히 팽창되고, 용매 내에서 극성 모노머와 개시제들의 이동성이 크게 촉진되면서 반응 효율이 급격히 증가되어 이 영역에서의 그래프트율 값이 높게 측정됨을 알 수 있었다. 하지만, 그보다 더 과량의 용매가 반응에 사용될 경우에는 모노머와 폴리에틸렌 왁스 사슬간의 거리가 너무 멀어지게 되어, 반응 효율이 오히려 감소하게 되는 경향을 보임을 확인하였다.

### 3.4. 가교도 함량 변화

폴리에틸렌과 MAH간의 그래프트 반응을 수행하게 되면 필연적으로 가교결합이나 동종결합과 같은 부반응이 일어나게 되며, 특히 입자 내 가교도 함량이 많아질 경우, 폴리에틸렌의 기본 물성에 큰 저하를 가져올 수

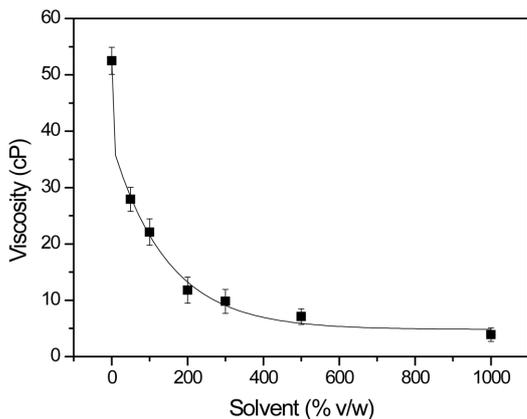


Fig. 6. Weight of solvent versus viscosity plots for polyethylene wax dissolved in xylene.

있다. 본 실험에서는 사슬길이가 짧은 저분자량 폴리에틸렌 왁스를 대상으로 그래프트 중합을 수행한 결과, Table 3에서 보인 바와 같이 모든 반응 조건에서 가교결합이 거의 일어나지 않음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 저분자량 폴리에틸렌 왁스의 사슬길이가 매우 짧기 때문에 극성 단량체인 MAH가 인접한 폴리에틸렌 사슬에 다리 걸침하여 망상구조를 형성하기 어렵고, 가교된 입자의 분자량이 매우 작기 때문에 가교도 측정과정에서 대부분 mesh망을 통과하여 측정이 거의 이루어지지 않기 때문인 것으로 판단되었다.<sup>10)</sup> 특히, 용매 존재 하에 그래프트 중합된 반응 생성물의 경우, 용매에 용해된 폴리에틸렌 왁스 사슬들이 용매 분자들 사이로 넓게 팽창되면서 반응모노머가 매크로라디칼 자리로 쉽게 접근할 수 있게 되고, 가교결합이 지배적인 지역에서 용매 분자들로 사슬이동반응이 일어나 가교결합이 크게 방지되어 낮은 수치의 가교도 값을 보이게 됨을 알 수 있었다. 또한, 무용매 조건에서 그래프트 중합된 반응 생성물의 경우에도 가교도 함량이 1%이하의 낮은 수치를 보였는데, 이는 용융된 폴리에틸렌 왁스 사슬 내부로 반응 개시제와 극성 단량체가 침투하기 어려워, 그래프트 반응이 여러 지점으로 전파되지 못하고 조기 종료되면서 부반응인 가교결합도 거의 일어나지 못했기 때문인 것으로 생각되었다.

### 3.5. 용융 점도의 변화

폴리에틸렌 수지 내 가교도 함량이나 겹가지 사슬 (branched-chain)이 증가하게 되면, 분자량이 크게 증가하게 되고 이는 용융지수(MI)나 용융점도에 큰 변화를 가져올 수 있다. 하지만, 본 연구에서 사용한 폴리에틸렌 왁스의 경우에는 분자량이 매우 낮아서 MI 값의 직접적인 측정이 불가능 하였고, 따라서 용융 상태에서의 점도변화 측정을 통해 MAH가 그래프트된 폴리에틸렌

Table 3. Gel content of maleated polyethylene wax at different weight of solvent

Temperature (°C)	Gel content (%)					
	Nonsolvent	100% v/w	150% v/w	200% v/w	250% v/w	300% v/w
110	0.4 ± 0.11	0.6 ± 0.08	1.0 ± 0.05	1.7 ± 0.08	1.4 ± 0.06	1.4 ± 0.03
120	0.6 ± 0.07	0.7 ± 0.06	1.0 ± 0.12	2.2 ± 0.06	2.1 ± 0.12	1.4 ± 0.08
130	0.4 ± 0.08	1.2 ± 0.02	1.5 ± 0.08	2.0 ± 0.07	1.8 ± 0.11	1.7 ± 0.06
140	0.8 ± 0.12	0.7 ± 0.10	1.1 ± 0.11	1.9 ± 0.04	1.5 ± 0.08	1.6 ± 0.06
150	0.9 ± 0.11	-	-	-	-	-
160	1.0 ± 0.05	-	-	-	-	-

왁스의 물성변화를 확인 하였다.

Fig. 7에 용매의 함량을 달리하여 그래프트 반응을 수행할 때, 반응온도에 따라 제조된 반응 생성물의 용융 점도값의 변화에 대해서 나타내었다.

측정결과, 폴리에틸렌 왁스에 MAH가 그래프트 중합된 이후, 용융점도 값이 초기 폴리에틸렌 왁스의 용융 점도인 52.5 cP(at 140°C)에서 최대 110 cP(at 140°C) 까지 소폭 증가하는 모습을 보였고, 반응 온도가 증가함에 따라서 용융 점도값이 함께 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 폴리에틸렌 왁스가 극성 단량체와 반응하여 분자 내부에 극성기를 갖게 되면서 분자간의 힘이 크게 작용하게 되고, 수많은 곁가지들이 폴리에틸렌 주쇄에 생겨나게 되면서, 더 높은 점성을 갖게 되기 때문인 것으로 생각되었다. 하지만, 용융 점도는 중합된 분자내에 가교도 함량이 많아질수록 크게 증가하는 경향을 가지는데, 본 연구에서는 폴리에틸렌 왁스가 저분자량인 이유로 가교 결합이 거의 나타나지 않음을 확인하였고, 따라서 용융 점도의 변화도 소폭 증가하는 수준에 그침을 알 수 있었다.

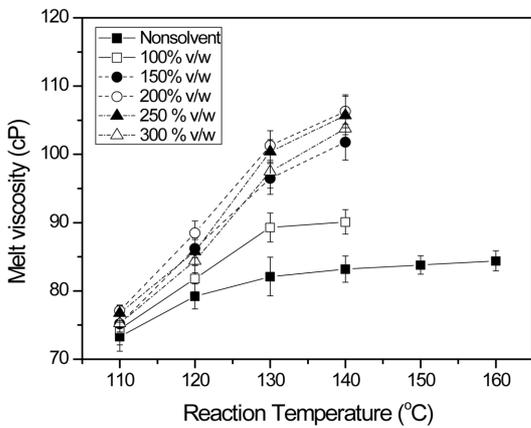


Fig. 7. Melt viscosity and reaction temperature at different weight of solvent.

또한, 용매함량에 따라서는 200% v/w 용매 조건에서 가장 높은 용융 점도값에 도달함을 확인할 수 있었고, 그래프트 율이 높은 반응 생성물 일수록 더 높은 용융 점도 값에 도달하게 됨을 알 수 있었다. 이는 그래프트 반응이 촉진될수록, 폴리에틸렌 왁스내 곁가지 사슬이 더 많아져서 용융 점도가 더 증가되기 때문인 것으로 생각되었다. 그러나, 무용매 조건에서 제조된 반응 생성물의 경우에는, 용융 점도값의 변화가 크게 나타나지 않았고, 이는 그래프트 율, 가교도 측정 결과와 마찬가지로 무용매 조건에서는 그래프트 반응이 거의 촉진되지 않아서, 낮은 수치를 보이게 됨을 알 수 있었다.

3.6. 외관 형상 변화

Fig. 8에는 그래프트 반응을 한 후 얻어진 반응 생성물이 용매 함량의 차이에 따라 외관 형상에 변화를 보임을 나타내었다. 용매를 사용하지 않은 반응 생성물의 경우에는 완전히 용융되어 단단히 달라붙어 버린 형상을 보였고, 이는 고온에서 폴리에틸렌 왁스가 용융된 상태로 사슬들이 서로 응집되어 나타나는 현상으로 생각되었다. 하지만, 용매의 양이 증가함에 따라 그래프트 반응을 마친 반응 생성물이 분말상태를 어느 정도 보이면서 서로 엉겨져 있는 상태로 변화하였고, 아세톤에 세척 후에 oligomer들이 제거되고 작은 입자끼리 서로 응집되면서 flake형태의 반응 생성물이 제조됨을 알 수 있었다. Fig. 9에는 반응 온도가 증가함에 따라 그래프트 반응을 마친 반응 생성물에 색상 변화가 나타남을 나타내었다. 측정결과, 120 ~ 130°C 영역에서는 거의 색상변화를 나타내지 않으나, 140°C부터 점차 반응 생성물의 색이 유백색에서 황색으로 변화하였고, 150 ~ 160°C 반응 온도 조건에서는 갈색 또는 흑색으로 변화하는 현상을 확인 하였다. 이는 고온에서 유기과산화물 개시제가 산화 현상을 일으키면서 폴리에틸렌 왁스의 색상을 변화 시키는 것으로 판단되었다.

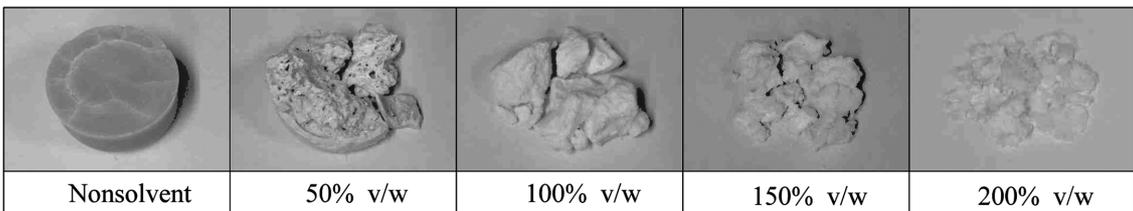


Fig. 8. Photographs of polyethylene wax after grafting of MAH in different weight of solvent.

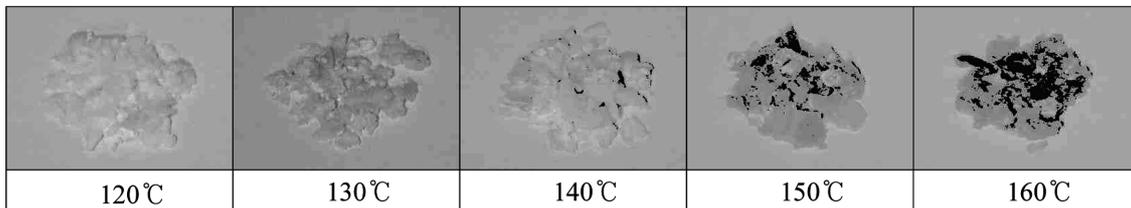


Fig. 9. Photographs of polyethylene wax after grafting of MAH in different reaction time.

#### 4. 결 론

1) 폴리에틸렌 왁스에 MAH가 그래프트 반응됨에 따라  $1780\text{cm}^{-1}$  영역의 anhydride기 흡수 band와  $1715\text{cm}^{-1}$  영역의 carboxylic acid기 흡수 band가 나타남을 FTIR을 통해 확인 하였고, 폴리에틸렌과 유사한 반응 기구로 그래프트 반응이 일어남을 확인할 수 있었다.

2) xylene과 toluene을 반응 용매로 하여 그래프트 반응을 수행한 결과, 개시제 활성이 높은 온도구간에서 반응용매로 사용이 가능한 xylene이 더욱 우수한 반응 효율을 보임을 확인하였고, 용매의 함량을 달리하여 온도에 따른 그래프트 반응을 수행한 결과, 용매의 함량이 200% v/w일 경우가 가장 높은 그래프트율 값을 보이며, 무용매 조건에서의 그래프트율 값이 가장 저조한 수치를 보임을 확인 하였다.

3) 용매의 함량에 따라 제조된 반응 생성물의 가교도 함량과 용융 점도의 변화를 측정된 결과, 용매의 영향과 폴리에틸렌 왁스가 저분자량인 이유로 모든 반응 조건에서 제조된 반응생성물의 가교도 값이 2%이하의 낮은 수치를 보임을 확인 할 수 있었고, 그래프트 반응이 촉진 될수록 부반응이 일어날 확률도 더욱 높아져 그래프트 율이 높은 반응 생성물 일수록 더 높은 용융점도 값을 보임을 확인 할 수 있었다.

4) 그래프트 반응된 반응 생성물의 외관 형상변화를 관찰한 결과, 용매의 양이 적을수록 분자 사슬들사이의 응집현상으로 더욱 단단히 달라붙었고, 반응 온도가 증가함에 따라 유기과산화물에 의한 산화현상으로 폴리에틸렌 왁스의 색이 갈색으로 변색되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

#### 참고 문헌

1. Eui-Yeon Yu, Gon Seo and Sang-Chai Kim, 1999: Recycle of Low Molecular Weight Polyethylene for Oxidized Polyethylene Waxes, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 21(3), pp. 569-578.
2. Byung-Ryul Choi and Yang-Jun Park, 1997: Studies on Oxidation Modification of Polyethylene Wax, Journal of Korean Industry and Engineering Chemistry, 8(5), pp. 837-843.
3. Byung-Ryul Choi and Hui-Chan Kim, 1998: A Study on the Maleation of Polyethylene Wax Obtained as By-product in a High Density Polyethylene Plant, Polymer Society of Korea, 22(1), pp. 56-63.
4. Yanhan Shen, Rongrong Qi, Qiaochu Liu and Chixing Zhou, 2007: Solvothermal Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Grafting High Density Polyethylene Copolymer, Journal of Applied Polymer Science, 104(1), pp. 3443-3452.
5. Mousa Ghaemy and Solaiman Roohina, 2003: Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene in a Homogeneous Medium in the Presence of Radical Initiators, Iranian Polymer Journal, 12(1), pp. 21-29.
6. H. R. Z. Sheshkali, H. Assempour and H. Nazockdast, 2007: Parameters Affecting the Grafting Reaction and Side Reactions Involved in the Free-Radical Melt Grafting of Maleic Anhydride onto High-Density Polyethylene, Journal of Applied Polymer Science, 105(1), pp. 1869-1881.
7. Jun Qian, Huagui Zhang and Yongshen Xu, 2010: Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene Wax by Melt Ultrasound and Solid Co-irradiation, Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 165(11), pp. 834-844.
8. N. G. Gaylord, R. Mehta, V. Kumar and M. Tazi, 1989: High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors, Journal of Applied Polymer Science, 38(1), pp. 359-371.
9. Jun Yin, Jun Zhang and Yu Yao, 2006: Melt Grafting of Poly(ethylene-vinyl acetate) Copolymer with Maleic Anhydride, Journal of Applied Polymer Science, 102(1),

pp. 841-846.  
10. Le-Ping Huang, Xing-Ping Zhou, Wei Cui, Xiao-Lin Xie and Shen-Yi Tong, 2009: Maleic Anhydride-Grafted

Linear Low-Density Polyethylene with Low Gel Content, Polymer Engineering and Science, 10(1), pp. 673-679.



**유 시 원**

- 광운대학교 화학공학과 학사
- 광운대학교 화학공학과 석사과정



**최 중 소**

- 한양대학교 화학공학과 학사
- 한양대학교 화학공학과 석사
- 한양대학교 화학공학과 박사
- 현재 광운대학교 화학공학과 정교수



**나 재 식**

- 한양대학교 화학공학과 학사
  - 국립 남시1대학 화학공학과 석사
  - 국립 로렌과학원 화학공학과 박사
  - 현재 광운대학교 화학공학과 청정연  
구실 정교수
-