

스타이렌-무수말레인산 그래프트 반응에 의한 폴리에틸렌 왁스의 극성 특성 향상

김정식 · 송지은 · 임민지 · 김효철 · 김종환 · 김형일[†]

충남대학교 공업화학과

(2017년 9월 24일 접수, 2018년 1월 23일 수정, 2018년 1월 31일 채택)

Improvement in Polar Characteristics of Polyethylene Wax by Grafting with Styrene-Maleic Anhydride

Jeongsik Kim, Jieun Song, Minji Im, Hyochul Kim, Jonghwan Kim, and Hyung-Il Kim[†]

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

(Received September 24, 2017; Revised January 23, 2018; Accepted January 31, 2018)

초록: 열분해 반응을 통해 제조된 비극성 폴리에틸렌 왁스에 스타이렌과 무수말레인산 단량체를 그래프트 반응시켜 극성을 가지는 기능성 왁스를 제조하였다. 그래프트 반응 인자에 따라 폴리에틸렌 왁스의 산도 변화를 조사하였다. 무수말레인산 단독으로 그래프트된 폴리에틸렌 왁스보다 스타이렌과 무수말레인산의 교대공중합을 통해 그래프트된 폴리에틸렌 왁스가 월등히 높은 산도를 나타내었다. 또한 가수분해를 추가적으로 진행한 폴리에틸렌 왁스는 산무수물기의 카복실기 형성으로 더 높은 산도를 보여주었다. 개시제의 분해온도 영향으로 무수말레인산 단독으로 그래프트된 폴리에틸렌 왁스 합성에서는 디큐밀퍼옥사이드 개시제가 더 높은 산도를 나타냈다. 반면, 낮은 반응온도에서 스타이렌과 무수말레인산 공중합체가 그래프트된 폴리에틸렌 왁스 합성에서는 벤조일퍼옥사이드 개시제가 더 높은 산도를 나타내었다.

Abstract: Polar functional polyethylene wax was prepared by grafting maleic anhydride and styrene monomers on non-polar polyethylene wax which was produced by pyrolysis process. The acidity variation of polyethylene wax was investigated depending on the graft reaction variables. The polar functional polyethylene wax, which was prepared by grafting via alternating copolymerization of styrene and maleic anhydride, showed the significantly higher acid value compared to the polyethylene wax grafted with maleic anhydride alone. As the anhydride group of polar functional polyethylene wax was hydrolyzed to form carboxylic acid groups, the acid value of hydrolyzed functional polyethylene wax increased further. Due to the effect of initiator decomposition temperature, dicumyl peroxide resulted in the higher acid value of polyethylene wax in the grafting with maleic anhydride alone. On the other hand, benzoyl peroxide resulted in the higher acid value of polyethylene wax in the grafting with maleic anhydride and styrene together at lower temperature.

Keywords: pyrolysis, polyethylene wax, graft polymerization, alternating copolymerization, maleic anhydride, styrene.

서 론

왁스는 일상생활에서 널리 사용되는 화학물질로서 페인트 첨가제, 잉크 첨가제, 광택제 등에 사용된다. 왁스는 평균 분자량이 500~10000 g/mol을 가지고 상온에서 가소성을 가지는 고체의 형태이며, 100 °C 이상의 온도에서는 유동성을 가지는 액체의 형태로 무극성을 띠는 물질이다. 왁스의 재료 중

에서, 폴리에틸렌(PE)을 분해하여 제조된 왁스는 에틸렌을 중합하여 제조한 PE 왁스보다 저렴한 가격과 소량 다품종 제품구성이 큰 특징이다.^{1,4} 그러나 이러한 PE 왁스는 비극성을 가지므로 낮은 표면 에너지로 인하여 프린팅 잉크, 점착제, 의료분야 등의 용도에 적합한 물성을 발현하기가 어렵다.⁵ 이와 같은 분야에 적용되기 위해서는 비극성을 띠는 PE 왁스를 플라즈마, 높은 에너지 조사, 그래프트 등과 같은 방법을 통해 화학적 개질을 하여 극성을 띠게 변성하여야 한다. 이 중에서, 그래프트 방법을 이용한 PE 왁스의 개질변성은 극성의 단량체를 이용하여 PE 사슬에 그래프트 중합을 진행시키는 방법으로서, 다른 개질방법에 비해 에너지의 소비가 적으

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

며 간단하게 개질변성할 수 있는 방법이다. 그러나 실제 그래프트 중합에 의해 PE 사슬에 극성 단량체를 충분히 도입하기 힘들다는 문제점이 있다.⁶

PE 사슬에 기능성 단량체를 그래프트 중합시키는 연구가 많이 이루어져 왔다. Yu 등은³ 무수말레인산(MAH)을 PE 사슬에 그래프트 중합시켜 극성을 부여했으며, Kim 등은⁷ 아크릴산을 PE 사슬에 그래프트 중합시켜 PE 왁스에 극성을 부여했다. 이러한 그래프트 반응은 용액상태에서 그래프트 중합을 실시하는 것이었는데 결과적으로 5% 내외의 낮은 그래프트율을 나타내었다.⁸ 이는 반응매체 내에서 극성인 단량체와 비극성인 PE 사슬 사이의 반응성이 근본적으로 우수하게 발휘되기 어려운 조건이기 때문이었다. 따라서 이러한 그래프트 반응으로는 낮은 그래프트율에 의해 개질효과가 충분하지 않아 극성 특성을 효과적으로 부여하는 것을 기대할 수 없었다.

스타이렌-무수말레인산 공중합체(SMA)는 스타이렌과 무수말레인산 단량체를 라디칼중합에 의해 제조되는데, 고분자량의 SMA는 엔지니어링 플라스틱으로 적용되며, 알칼리 변성 SMA 용액은 바인더 및 코팅 분야에 적용된다.⁹ SMA는 방향족 및 무수물 작용기의 존재로 인하여 SMA 분자구조를 추가적으로 변성시킬 수 있다. 또한 스타이렌과 무수말레인산의 조성비를 조절하거나 소수성 알킬 사슬 또는 친수성기를 도입함으로써 다양한 성질을 개질할 수 있어, 석유화학 산업에서 계면활성제 및 해중합 억제제 등으로 사용된다. 또한 스타이렌과 무수말레인산 단량체는 공중합 반응에서 단량체 반응성비가 거의 0에 가까운 값을 가지므로 교대 공중합체를 형성하는 특성이 있다.¹⁰ 본 연구에서는 교대 공중합체 형성이 가능한 SMA의 특성을 이용하여, 비극성을 띠는 열분해 PE 왁스에 대한 극성 관능기의 그래프트 효율을 현저히 향상시키고자 하였다. 기존의 무수말레인산이 도입된 PE 왁스는 무수말레인산의 입체장애 구조로 인하여 그래프트 반응의 효율적인 진행이 불가능하여 낮은 그래프트율을 얻게 되므로 PE 왁스에 높은 극성 특성을 부여하기 어려웠다. 반면, 무수말레인산에 추가적으로 스타이렌 단량체를 함께 사용하면 스타이렌과의 교대 공중합체 형성에 따라 무수말레인산의 도입 효과를 극대화시켜 PE 왁스에 훨씬 높은 극성 특성을 부여할 수 있었고, 이러한 그래프트 반응의 특성을 반응변수를 조절하며 조사하였다.

실 험

재료. 저밀도 PE 왁스로는 (주)라이온캠텍에서 열분해법으로 제조한 왁스 중에서 102N 제품을 사용하였다. 그래프트 반응에 사용한 단량체로는 무수말레인산(Aldrich, 99%), 스타이렌(Aldrich, 99%)을 사용하였으며, 용매로는 자일렌(Samchun, 99%)을 사용하였다. 개시제로는 디큐밀퍼옥사이드(DCP, Aldrich, 98%)와 벤조일퍼옥사이드(BPO, Aldrich, 95%)를 사

용하였다. 그래프트 반응 후 부반응물인 무수말레인산 및 스타이렌 단독중합체 등을 제거하기 위하여 아세톤(Samchun, 99.5%)을 사용하였다. 산도 측정에는 1-부탄올(Samchun, 99%)을 사용하였다.

그래프트 중합. 500 mL 용량 3구 플라스크에 자일렌 290 g을 넣고, 열분해 PE 왁스를 자일렌 대비 10 wt% 첨가하였다. 무수말레인산은 PE 왁스 대비 10, 20, 30, 40 wt%로 변화시켜 첨가한 후, 질소를 30분간 불어넣은 후 질소 분위기에서 반응이 진행되도록 하였다. 사용한 개시제의 반감기를 고려하여 개시제의 반감기가 2시간이 되도록 반응 용액의 온도를 변화시켜 각각 BPO 개시제 사용 시 80 °C, DCP 개시제 사용 시 130 °C로 설정하였다. 스타이렌은 별도로 자일렌 10 g에 무수말레인산과 물 비로 1:1이 되도록 혼합하여 준비하였고, 개시제인 BPO 및 DCP는 각각 PE 왁스 대비 1 wt%를 자일렌 10 g에 용해시켜 준비한 후 개시제 용액과 스타이렌 용액을 동시에 첨가하며 그래프트 반응을 진행시켰다. 단량체 및 개시제를 첨가한 후 2시간 동안 해당 온도에서 250 rpm으로 교반하며 반응을 진행하였다. SMA가 그래프트된 PE 왁스에 대해 가수분해 반응을 진행하기 위하여 반응 용액의 온도를 80 °C로 낮춘 후, PE 왁스 대비 0.1 wt%의 증류수를 첨가한 후 2시간 동안 교반을 진행하였다. 반응 종료 후 반응 용액을 상온으로 냉각하고 300 mL의 아세톤을 적하하여 SMA가 그래프트된 PE 왁스 생성물을 침전시킨 후 감압 여과를 통해 미반응 단량체, 단독 중합체 등의 부반응물을 제거하였다. 아세톤에 의한 세척과정을 추가로 2회 더 진행한 후 정제된 생성물을 70 °C 오븐에서 하루 동안 건조하였다.

산가 측정. SMA가 그래프트된 PE 왁스의 산도를 측정하기 위하여 산가 적정법을 이용하였다. 0.1 N의 KOH 에탄올 용액을 사용하여 적정하였으며, 투입된 KOH의 양을 측정하여 산도를 구하였다. 250 mL 삼각플라스크에 SMA가 그래프트된 PE 왁스 0.3 g을 넣고 자일렌 60 mL와 1-부탄올 40 mL를 첨가하였다. 100 °C에서 SMA가 그래프트된 PE 왁스가 다 용해될 때까지 교반하였다. 티몰블루 용액 5방울을 넣어 교반한 후 0.1 N KOH 에탄올 용액을 적가하면서 용액이 노란색에서 파란색으로 변하는 지점에서 투입된 KOH 용액의 부피를 측정하였다. 식 (1)을 사용하여 산가를 계산하였다.

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

V_{KOH} : Addition volume of KOH ethanolic solution

N_{KOH} : Normality of KOH ethanolic solution

$W_{\text{PE-SMA}}$: Weight of SMA grafted PE wax

기기 분석. 적외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 iD5 ATR을 사용하여 600~4000 cm^{-1} 범위에서 분석하였다. 열적 특성을 조사하기 위한 열중량분석은 Mettler-Toledo사의

Model TGA/DSC/1600 LF를 사용하여, 25~600 °C의 범위에서 승온속도 10 °C/min로 질소분위기에서 진행하였다.

결과 및 토론

극성 단량체의 영향. 극성 단량체의 구성이 PE 왁스에 대한 그래프트 반응에 미치는 영향을 확인하기 위하여 무수말레인산 단독 및 스타이렌-무수말레인산을 단량체로 사용하고 개시제로 BPO를 사용하여 그래프트 반응을 진행하였다. 이와 같이 합성된 다양한 그래프트 PE 왁스의 산도를 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 무수말레인산 단독 및 스타이렌-무수말레인산을 단량체로 사용한 경우 모두 단량체 함량 증가에 따라 극성 단량체의 그래프트 도입이 촉진되어 그래프트 PE 왁스의 산도가 증가하였다. 하지만, 스타이렌-무수말레인산을 극성 단량체 조성으로 사용하여 그래프트 반응한 경우는 동일한 무수말레인산 투입량을 기준으로 비교할 때 그래프트 PE 왁스의 산도가 월등히 증가하였다. 이는 무수말레인산이 탄소 이중결합의 양쪽에 치환기가 연결된 구조를 가지고 있어서 무수말레인산을 단독으로 그래프트 반응할 경우 입체장애 현상으로 인하여 PE 사슬에 많은 양의 무수말레인산이 그래프트 반응하기 어렵기 때문이었다.¹¹ 하지만, 스타이렌-무수말레인산 조성의 경우에는 스타이렌과 무수말레인산의 공중합 반응성 비가 각각 0.02와 0으로 동종의 단량체보다는 이종의 단량체와 반응하려는 특성이 매우 커서 결과적으로 교대 공중합체 형성이 가능하여 무수말레인산의 입체장애 현상을 효과적으로 극복할 수 있어 결과적으로 많은 양의 무수말레인산이 PE 왁스에 그래프트 반응하였던 것으로 판단되었다.⁷

그래프트 PE 왁스의 산무수물 관능기를 추가로 가수분해하여 카복시기로 전환시킨 기능성 PE 왁스로 적용하는 경우

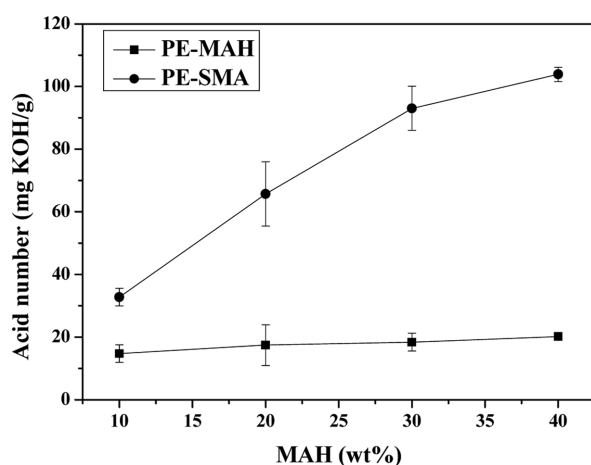


Figure 1. Variation of acid number of graft PE wax depending on type of monomers and MAH content.

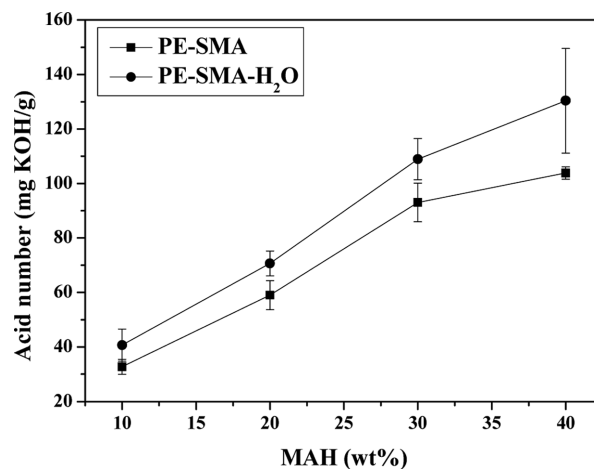


Figure 2. Variation of acid number of graft PE wax depending on hydrolysis.

를² 고려하여 SMA가 그래프트된 PE 왁스에 대해 가수분해 전후의 산도변화를 조사하여 Figure 2에 나타내었다. 가수분해된 그래프트 PE 왁스의 경우에는 전반적으로 산도가 약간씩 더 증가하는 경향을 나타내었다.

중합개시제의 영향. 그래프트 반응에 있어서 중합개시제의 영향을 확인하기 위하여 단량체로 각각 무수말레인산 단독 및 스타이렌-무수말레인산 조성을 사용한 경우에 대해 서로 다른 중합개시제를 사용하여 그래프트된 PE 왁스의 산가를 측정하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 무수말레인산 단독으로 그래프트 반응하였을 때에는 반응 온도가 높은 조건에서 개시제로 DCP를 사용하여 그래프트된 PE 왁스가 더 높은 산가를 나타내었다. 반면, 스타이렌-무수말레인산 조성을 사용하여 그래프트 반응하였을 때에는 반응 온도가 낮은 조건에서 개시제로 BPO를 사용하여 그래프트된 PE 왁스가 더 높은 산가를 나타내었다. 이는 단량체 구조에 따른 입체장애 효과에 의해 그래프트 효율이 낮게 발현되는 무수말레인산 단독의 경우에는 고온에서의 그래프트 반응이 비극성 PE 왁스 사슬에 대한 그래프트 효율 향상에 기여하지만, 스타이렌-무수말레인산 조성을 사용하여 그래프트 반응하는 경우에는 비교적 낮은 반응온도 조건에서 BPO를 개시제로 사용하여 그래프트 반응시키는 것이 교대 공중합체 형태로 반응이 진행되기 효율적인 조건이기 때문인 것으로 판단되었다.

그래프트 PE 왁스의 구조 특성. 스타이렌-무수말레인산 함량을 변화시키면서 합성한 SMA 그래프트 PE 왁스의 구조변화를 확인하기 위하여 푸리에변환 적외선 분광 분석을 하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 모든 시료에서 1750 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 카복시기의 C=O 피크가 확인되었는데, 단량체 함량이 증가함에 따라 그래프트 PE 왁스의 카복시기 함량이 증가함을 알 수 있었다. 또한 1750~2000 cm⁻¹ 범위에서 방향족의 C-H 피크가 확인되었다. 이를 통하여 그래

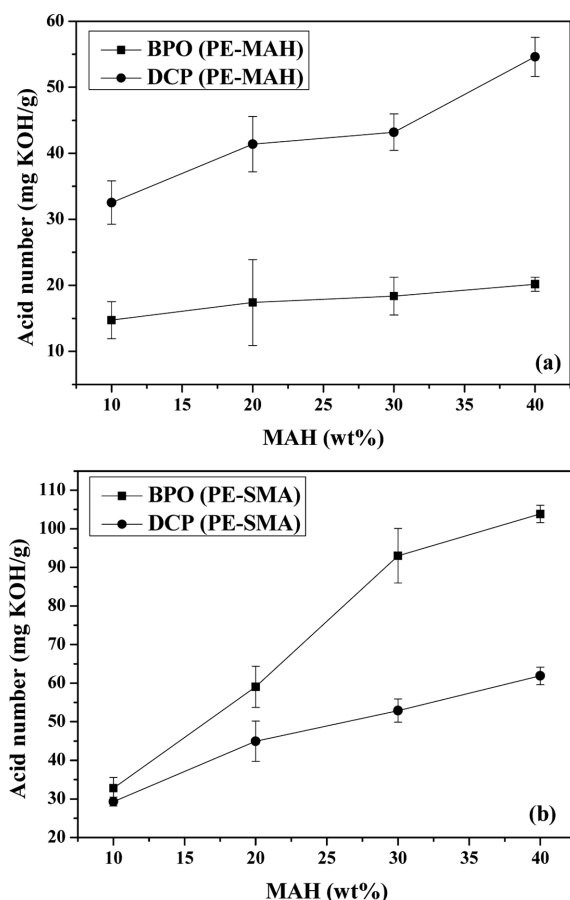


Figure 3. Variation of acid number of graft PE wax depending on types of initiators: (a) PE-MAH graft; (b) PE-SMA graft.

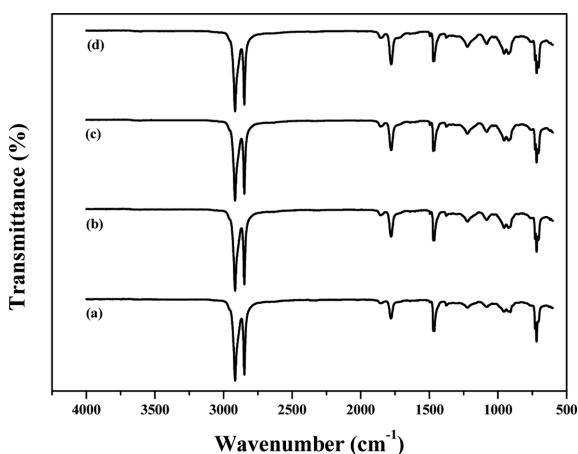


Figure 4. FTIR spectra of various samples: (a) PE-SMA 10; (b) PE-SMA 20; (c) PE-SMA 30; (d) PE-SMA 40.

프트 반응에서 단량체 함량이 증가함에 따라 PE 사슬에 그라프트 도입되는 SMA 함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

그라프트 반응조건으로 극성 단량체 MAH의 함량을

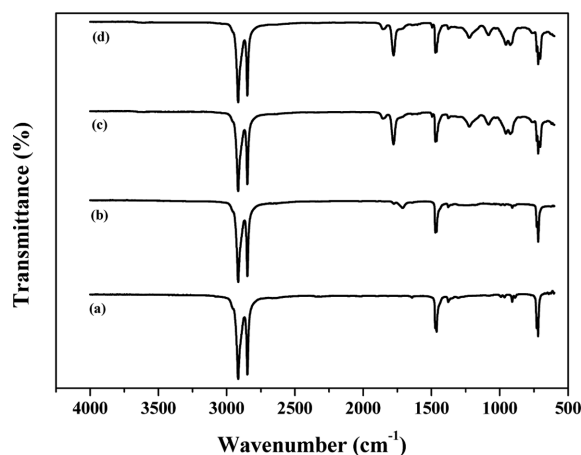


Figure 5. FTIR spectra of various samples: (a) PE; (b) PE-MAH 40; (c) PE-SMA 40; (d) PE-SMA-hydrolysis 40.

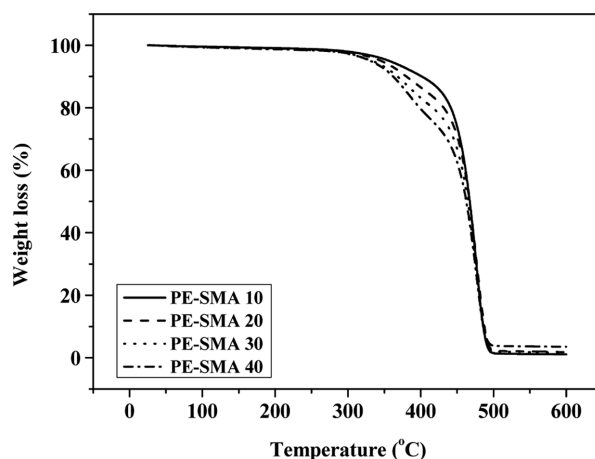


Figure 6. Thermograms of various SMA grafted PE wax samples.

40 wt%, 개시제를 BPO로 고정하여 반응시킨 후 단량체 구성 및 산무수물의 가수분해에 따른 그래프트 PE 왁스의 관능기 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그래프트된 PE 왁스에서는 모두 1750 cm⁻¹ 부근에서 카복시기의 C=O 피크가 확인되었다. 하지만, 무수말레인산 단독으로 그래프트 반응한 PE-MAH 40에 비하면 스타이렌-무수말레인산 조성으로 그래프트 반응한 PE-SMA 40이 훨씬 큰 C=O 피크를 나타내는 것이 확인되었다. 이는 스타이렌-무수말레인산 조성의 경우에 효율적으로 교대 공중합체를 형성함에 따라 무수말레인산의 입체장애 요인이 해소되어 훨씬 많은 양의 무수말레인산이 PE 사슬에 그래프트 반응되었기 때문이라고 판단되었다.

그라프트 PE 왁스의 열적 특성. SMA 그래프트 PE 왁스의 열적 특성을 조사하기 위하여 무수말레인산의 함량을 변화시켜 합성한 다양한 그래프트 PE 왁스에 대해 열중량분석을 진행하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로

PE 왁스 자체는 400 °C 이상에서 주된 열분해가 급격히 진행되는 특성을 보이지만, 저분자량 SMA 공중합체는 330~420 °C 범위에서 급격한 열분해가 진행되는 것으로 알려져있다.¹² SMA 그래프트 PE 왁스에 대해서 그래프트된 SMA 함량이 증가할수록 330~420 °C 부근에서의 열분해가 증가하는 경향이 확인되었다. 따라서 이러한 열분해 거동은 주로 그래프트된 SMA의 열분해로 인한 것이라고 판단되었다.

결 론

비극성의 열분해 PE 왁스에 대해 극성 관능기의 도입을 극대화시키기 위해 교대 공중합체 형성이 가능한 스타이렌-무수말레인산 조성을 단량체로 사용하여 그래프트 반응을 진행시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

SMA 교대 공중합체가 그래프트된 PE 왁스는 무수말레인산의 입체장애 효과를 배제하여 무수말레인산이 단독으로 그래프트된 PE 왁스보다 훨씬 높은 산도를 나타내었다.

스타이렌-무수말레인산 단량체 조성의 함량이 증가할수록 그래프트된 SMA 함량이 증가하여 그래프트 PE 왁스의 산도가 증가하였다.

스타이렌-무수말레인산 단량체 조성을 사용하여 그래프트 반응하는 경우에는 비교적 낮은 반응온도 조건에서 벤조일퍼옥사이드를 개시제로 사용하여 그래프트 반응시키는 것이 교대 공중합체 SMA의 그래프트 도입에 유리하였다.

SMA 그래프트 도입량이 증가할수록 SMA 그래프트의 특성에 따라 330~420 °C 범위에서의 열분해가 증가하였다.

감사의 글: 본 연구는 2017년 경제협력개발기구(과제번호 R0005753) 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. A. Marek, J. Zawadiak, T. Piotrowski, and B. Hefczyc, *Waste Manage.*, **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. of Korean Inst. Resources Recycling*, **23**, 48 (2014).
4. Y. Jia and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1476 (2013).
5. G. Liang, J. Xu, S. Bao, and W. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3974 (2004).
6. G. Chen, Y. Zhang, X. Zhou, and J. Xu, *Appl. Surface Sci.*, **253**, 1107 (2006).
7. J. S. Kim, H. C. Kim, J. H. Kim, J. H. Youn, and H. I. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 1 (2017).
8. M. Ghaemy and S. Roohina, *Iran. Polym. J.*, **12**, 21, (2003).
9. A. Sari, A. Bicer, and C. Alkan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **161**, 219 (2017).
10. I. Kaur, V. Kumari, and B. Singh, *Der Chemica Sinica*, **3**, 343 (2012).
11. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. Part C*, **13**, 235 (1975).
12. G. Schoukens and P. Samyn, *Thermochim. Acta*, **580**, 28 (2014).