

폴리에틸렌 왁스의 산화변성에 관한 연구

최병렬·박양준

호남석유화학(주) 대덕연구소
(1997년 7월 9일 접수, 1997년 9월 5일 채택)

Studies on Oxidation Modification of Polyethylene Wax

Byung-Ryul Choi and Yang-Jun Park

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

(Received July 9, 1997, Accepted September 5, 1997)

요약 : 산화형 폴리에틸렌 왁스 제조에 있어서 주요 반응인자인 사용 왁스의 물성, 산화시간, 산화온도, 공기의 주입량 등에 따른 산가의 변화와 산화에 따른 폴리머의 물성을 분석하였다. 실험결과 주어진 반응조건 하에서 산화온도에 대한 산가의 변화는 160 °C까지는 증가하였지만 170 °C에서는 오히려 산가가 감소하는 경향을 보였고, 공기 주입량에 비례하여 산가는 증가하였다. 또한 사용한 왁스의 분자량이 낮을 수록 산가가 높았다. 분자량과 밀도차가 공존하는 시료의 산화반응에서는 가지의 길이, 수 등에 의한 밀도보다는 분자량에 의한 영향이 큰 것으로 생각되었다. 산화가 진행됨에 따라 분자량은 감소하고 분자량 분포는 넓어짐을 알 수 있었다. 온화한 조건 하에서 고산가를 얻기 위하여 자유라디칼 개시제를 촉매로 사용하였는데 같은 조건 하에서 무촉매인 경우에 비하여 고산가의 산화형 왁스를 얻을 수 있었다. 또한 DCPO(dicumylperoxide), HOPO(t-butyl peroxy 2-ethyl hexanoate), BPO(butylperoxide) 순으로 반감기가 긴 촉매가 효율적이었다.

Abstract : In oxidized polyethylene wax preparation, the effects of main parameters such as the property of used wax, oxidation time, oxidation temperature, air feed rates on the change of acid-numbers were investigated. The change in polymer property was also investigated. The results showed under given reaction conditions, the acid numbers with oxidation temperature increased upto 160 °C, but at higher temperature, it decreased. The base resin which was lower molecular weight had higher acid number. The result showed molecular weight as a experimental parameter was more effective than density in oxidation experiment. In milder condition, free radical initiator was used for catalyst to get higher acid-numbers, which was successful in comparison to the non-catalyst system. Also the catalyst with longer half-life was efficient, in order of DCPO, HOPO and BPO.

1. 서 론

케이블 충진제, 안료분산제, 인쇄잉크첨가제, 고무배합제, 광택제, 섬유처리제 등으로 널리 사용되고 있는 왁스는 쉽게 용융되고 다양한 광택도를 가지며 미끄럼성과 가소성을 갖는 유질상의 고체(unctuous solid)로 평균 분자량이 500~10,000의 범위를 갖는 저분자량 물질을 말한다.

왁스를 분류하면 천연계와 합성계로 구분되며, 천연계에는 식물계(carnauba, candelilla 등), 동물계(bee wax, wool grease), 광물계(montan wax, ozocelite wax, ceresin wax), 석유계(paraffin wax, microcrystalline wax) 등이 있다. 합성계는 탄화수소계(low molecular weight polyethylene wax, Fischer-Tropsch wax), 지방족계(polyethylene glycol wax, stearic acid/sorbitol wax), 수소화계(castor wax, opal wax), 아민계

(acra wax, armour wax), 기타 알파올레핀 왁스 등으로 분류된다[1].

합성계 탄화수소 왁스 중 폴리에틸렌 왁스의 제조방법으로는 에틸렌 중합에 의한 제조방법, 고분자량 폴리에틸렌을 열분해하는 방법, 고밀도폴리에틸렌 제조시의 부산물을 분리 정제하는 방법 등이 알려져 있다[2~6].

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

본 연구에서는 중합형 폴리에틸렌 왁스를 사용하여 산화형 왁스를 제조하는데 있어 산화되는 정도, 즉 산가(acid number)의 변화를 살펴보기 위하여 공기 주입량, 산화온도, 반응시간, 개시제 종류 등의 반응인자와 사용한 원료(base resin)의 물성 차이에 따른 영향에 대하여 조사하였다.

2. 이 론

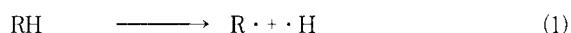
산화형 왁스의 반응기구는 일반 폴리머의 자유라디칼 중합 구조를 따르며, 이를 Fig. 1과 같이 표현할 수 있다[7, 8].

산화반응은 마크로라디칼(macroradical), 퍼록시마크로라디칼(peroxy macroradical), 마크로하이드로퍼록사이드(macrohydroperoxide)를 생성한 후 여러가지 수반반응에 의해 산소를 함유하는 케톤, 알코올, 하이드로퍼록사이드, 알데히드, 산, 에스테르, 무수화합물이 생성된다.

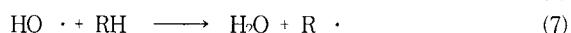
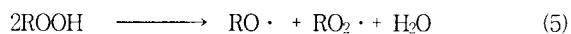
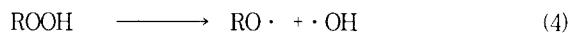
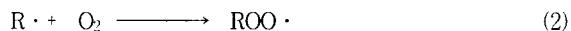
최종 산화형 왁스는 카르보닐그룹과 에스테르그룹 등을 함유하며[9], 이들의 함량은 산가(acid number)나 비누화값(saponification number)으로 측정한다.

이러한 산화반응기구를 Fig. 1에 나타냈으며 각 단계별로 구분하면 다음과 같다.

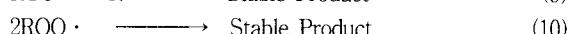
Initiation



Propagation



Termination



산화속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다[7].

$$\frac{-d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{R} \cdot] [\text{O}_2]$$
 (11)

식 (1)에서와 같이 라디칼이 생성되고 이 생성된 라디칼이 산소와 결합하여 식 (2)의 퍼록시라디칼(peroxy radical)과 식 (4)와 (5)의 알콕시라디칼(alkoxy radical)을 형성한다. 이어서 계속된 산소 공급을 통해 일정시간이 경과하면 식 (9), (10)의 안정한 산화형 폴리에틸렌 왁스가 형성된다. 시간이 경과함에 따라 산화반응이 점차적으로 증가하여 고산가의 왁스를 만들 수 있다. 여기서 산화가 이루어지기 위한 2시간 미만의 일정 산화유도시간(oxidative induction time)이 필요하다[9].

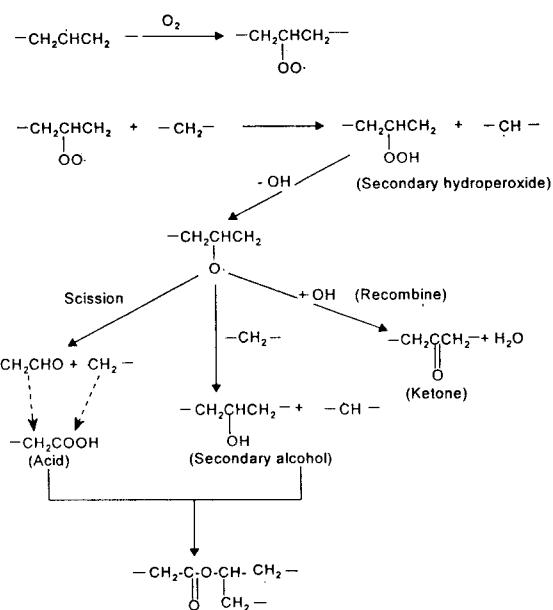


Fig. 1. Typical oxidation mechanism for synthesis of polyethylene wax.

3. 실험

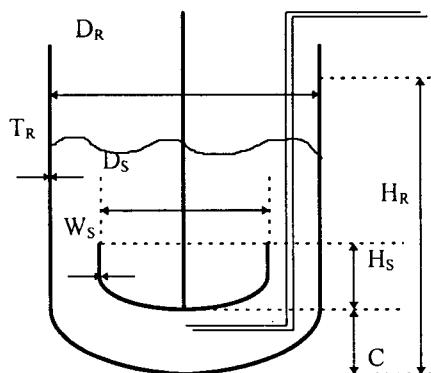
3.1. 시약

공기(대성산소(주))는 분자체(molecular sieve)층을 통과시켜 사용하였고, 촉매로 사용한 자유라디칼 개시제는 Aldich사의 퍼록사이드(peroxyde)계열 BPO(benzoyl peroxide), DCPO(dicumylperoxide), HOPO(t-butyl peroxy 2-ethyl hexanoate)를 사용하였다.

실험에 사용한 폴리에틸렌 왁스는 중합형 왁스(일본 삼정석 유화학사)로 대표적 물성은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of Polyethylene Wax Used

Properties	100P	110P	200P	220P	400P
Mn	790	880	1300	1400	2800
MWD	2.1	2.0	3.1	3.3	3.5
Density (g/cc)	0.95	0.90	0.97	0.92	0.97
Melting Point (°C)	115	105	124	105	129
Soften Point (°C)	120	103	129	113	132
Hardness(10^{-1}mm)	2	30	1	15	1
Melt viscosity at 140°C (cp)	17	15	70	70	550
Total branch per 1000 carbon	-	60.9	-	58.6	-



C(Clearance) : 22mm, D_R(Reactor diameter) : 153mm, D_S(Stirrer diameter) : 74mm, H_R(Reactor height) : 240mm, H_S(Stirrer height) : 93mm, T_R(Reactor wall thickness) : 8mm, W_S(Anchor impeller width) : 13mm, Reactor volume : 4L, Max.speed : 2000rpm, Torque : 360NCM, Operation press. : 80bar

Fig. 2. Schematic diagram and dimensions of reactor.

3.2. 반응장치 및 산화방법

Fig. 2와 같이 앵커형의 교반기(Ernest Haage, 4L)를 이용하였다. 승온과 냉각을 용이하게 하기 위하여 가열기와 냉각기를 설치했으며, 공기는 반응기 하단부에 설치된 노즐을 통하여 공급할 수 있도록 Fig. 3과 같은 장치를 구성하였다. 산화반응에서 반응기의 형태, 교반기의 형태, 공기의 주입방법 등에 따라 산화거동이 상이할 수 있다. 구성한 장치에서 산화실험은 400g의 폴리에틸렌 왁스를 넣고 일정 온도로 상승시켜 완전히 용융시킨 후 반응기에 공기를 일정속도로 주입하여 산화를 유도하였다. 이 때 교반속도는 반응기의 방해판이 없는 점을 고려하여 200 rpm으로 교반을 시켰다.

3.3. 분석

3.3.1. 산가

ASTM 1386에 따라 시료 2g을 정량한 후 삼각 플라스크에 넣고 크실렌 40mL를 넣었다. 온도를 승온하여 시료가 무색 투명한 용액이 되면 페놀프탈레인 용액 2~3 방울을 첨가하였다. 이어서 0.1N KOH용액으로 적정하여 용액의 색이 약 10초간 유지될 때를 최종점(end point)으로 결정하고 다음의 수식에 의해 산가를 측정하였다.

$$\text{Acid number} = (\text{AN} \times 56.1)/\text{B} \quad (12)$$

A = 시료의 적정에 사용된 알칼리 용액의 부피(mL)

N = 사용된 알칼리 용액의 노르말 농도

B = 적정에 사용된 시료의 량(g)

3.3.3. 용융점도

Brookfield사 Model DV-III을 이용하여 ASTM D2669-87에 따라 측정하였다.

3.3.4. 폴리머의 조성 및 구조분석

폴리머의 조성과 구조는 ¹³C-NMR (Bruker Co. DRX 400,

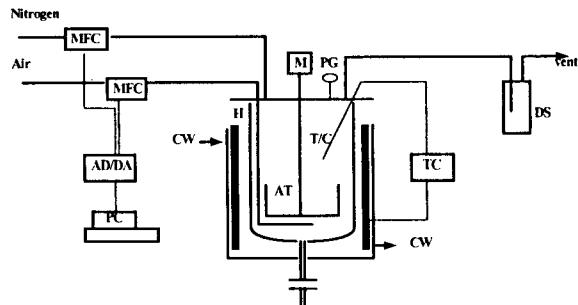


Fig. 3. The apparatus for oxidation polymerization of batch reaction system. AD/DA : analog-digital/digital-analog converter, AT : agitator, CW : cooling water, DS : drop separator, H : heating coil, MFC : mass flow controller, PG : pressure gauge, M : motor, PC : personal computer, T/C : thermocouple, TC : temperature controller.

400MHz)과 FT-IR(Perkin-Elmer Co. 1760X)로 측정하였다. 또한 폴리머 중에 함유되어 있는 촉매잔사 등의 회분 함량은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy ; Noran Co. model Voyager II)를 이용하여 측정하였다.

3.3.5. 열적 특성

폴리에틸렌 왁스의 녹는점(T_m), 용융열(heat of fusion) 등의 열적특성은 DSC(Dupont Co., model 2000)으로 측정하였다. 측정시 승온속도는 분당 10 °C였으며 승온시 200 °C까지, 냉각시 30 °C까지 측정하였다.

3.3.6. 분자량 및 분자량 분포

평균 분자량과 분자량 분포는 GPC(Waters Co. GPC-150)을 사용하여 측정하였으며, 용매는 1,2,4-트리크로로벤젠을 사용하여 140 °C에서 측정하였다. 측정된 분자량은 polystyrene으로 보정한 상태 분자량으로 conversion factor는 0.65였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 산화온도에 따른 영향

Fig. 4는 산화유도시간(oxidative induction time)을 찾기 위해 정해진 온도에서 일정량의 공기를 공급하면서 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 산가를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 초기 약 1시간이 경과될 때까지는 산가를 나타내지 않았고, 약 2시간이 경과한 후 부터는 산가가 급격히 증가하였다. 따라서 약 1시간 정도의 산화유도시간이 필요함을 알 수 있었다. 이것을 통해서 식 (11)에서처럼 공기 주입량과 산화온도가 가장 큰 반응인자로 작용하며, 약 2시간의 산화유도시간이 필요한 것으로 보아 폴리머 사슬에 열이 가해져 라디칼을 형성하는 개시과정이 반응 속도를 결정하는 유효단계(rate determination step)인 것으로 추정되었다.

Fig. 5의 FT-IR 분석 결과에서 시간이 경과함에 따라 산화에 의해 형성된 1720 cm⁻¹의 카르보닐 피크가 점점 커짐을 알 수 있었다[6].

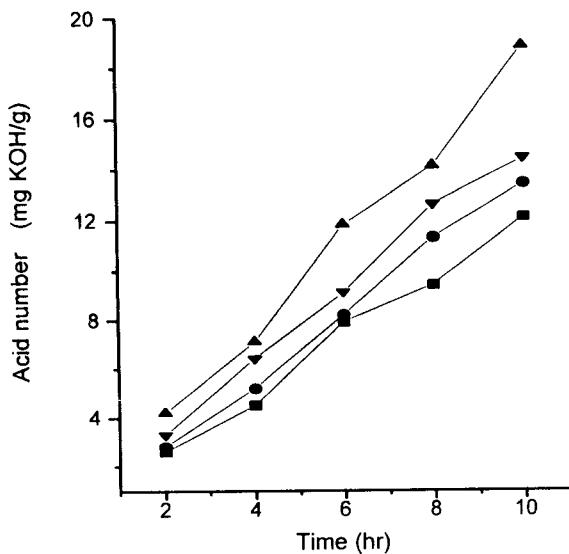


Fig. 4. Oxidation kinetics at constant air flow rate.
(■: 140 °C, ●: 150 °C, ▲: 160 °C, ▽: 170 °C, air flow rate: 4.6 L/min, base resin: 100P)

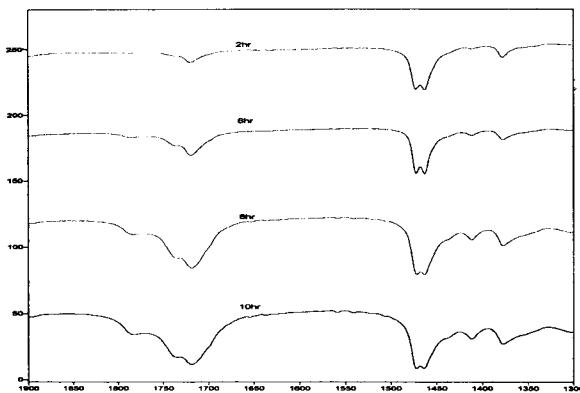


Fig. 5. FT-IR spectroscopy of showing the effect of oxidation time on the quantity of carbonyl group in polyethylene wax (base resin: 100P, temperature: 140 °C, air flow rate: 4.6 L/min, rpm: 200).

Fig. 4에 나타난 바와 같이 산가는 온도가 높을수록 증가하였다. 결정성 폴리에틸렌 왁스의 용점 부근인 140 °C에서는 산화의 진행이 아주 느린 속도로 나타나지만, 온도가 증가함에 따라 산가는 증가하고, 산화유도시간은 감소하였다.

그러나 160 °C의 경우 산가는 10시간 경과시 19 mgKOH/gwax를 나타내었지만, 170 °C에서의 산가는 오히려 160 °C의 경우 보다 낮은 14 mgKOH/gwax를 보였다. 170 °C의 경우 식(8)과 같이 생성된 동종 라디칼의 결합반응이 우선적으로 일어나 카르보닐 그룹의 생성들을 방해하여 산가가 낮은 것으로 추정되었다. 또한 산화전후의 왁스 분자량을 분석한 결과 수평균 분자량이 790인 왁스를 160 °C에서 10시간 산화과정을 거친 후에는 분자량이 310으로 크게 감소하는 경향을 보였으나 170 °C의 경우에는 분자량이 650으로 크게 감소하지 않아 동종 라

Table 2. The Change of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution According to Oxidation(base resin: 400P, temperature: 160 °C, air feed rate: 4.6 L/min)

Div.	0	2	4	6	8	10
Mn	2800	2500	2460	2450	2300	2000
MWD	3.4	3.5	3.7	4.0	4.2	5.0
Acid No.	-	2.5	3.3	4.5	5.2	6.3
E_{1720}/E_{1460}	-	0.707	0.909	1.309	1.575	1.936

디칼의 결합반응을 확인할 수 있었다.

또한 산화시간에 따른 분자량 변화를 조사한 결과 Table 2에서처럼 산화가 진행되어 산가가 증가함에 따라 사슬의 결단에 의해 분자량이 감소한 반면, 분자량 분포는 넓어지는 것을 알 수 있었다. 또한 FT-IR분석에서 폴리에틸렌 사슬의 피크(1460 cm^{-1})와 산화에 의해 생성된 카르보닐 피크(1720 cm^{-1})의 비인 카르보닐 지수(E_{1720}/E_{1460})도 산가에 비례함을 알 수 있다. 위의 결과로써 산화반응의 적정 산화온도는 160 °C임을 확인할 수 있었다.

4.2. 공기량에 따른 산화실험

공급되는 공기량에 따른 산가의 변화를 알아보기 위하여 160 °C에서 공기 주입량을 1~5.3 L/min으로 변화시킨 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 공기주입량이 1 L/min인 경우 10시간 산화반응을 시킨 결과 산가는 15 mgKOH/gwax를 넘지 못하였다. 그러나 공기를 중량함에 따라 산가는 비례해서 증가하여 주입량이 5.3 L/min인 경우 산가가 26 mgKOH/gwax에 이르는 고산가의 왁스를 얻을 수 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5에서 고산가를 얻기 위해서는 적정한 산화온도를 선정하여 주입 공기량을 늘리면 도료개질제, 활제, 섬유가공조제에 유용한 고산가형을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 공기중 산소의 농도를 높이거나 용융시 왁스의 용융체와 산소의 효율적인 접촉이 이루어지면 반응인자에 따른 산가는 다소 차이를 나타낼 것으로 판단된다.

4.3. 분자량에 따른 산화실험

산화반응에서 평균 분자량, 분자량 분포, 이중결합의 형태와 농도, 사슬의 수와 형태 등의 폴리머 구조는 산화반응에 크게 영향을 미친다. 분자량이 다른 3종의 시료를 이용하여 분자량이 산화반응에 미치는 영향을 조사했다. 여기서 사용한 왁스의 평균밀도는 0.95~0.97 g/cc로 거의 일정한 값을 갖는 것을 사용했다. 반응조건은 온도 160 °C, 공기 주입량 4.6 L/min으로 10시간 동안 실험을 하였다.

Fig. 7과 같이 사용한 왁스의 분자량이 클수록 산가가 낮았는데, 이것은 사용한 왁스의 용융점도 차에 기인하는 것으로 추정된다. 100P, 200P, 400P의 용융점도는 17 cp, 70 cp, 550 cp로 용융점도가 낮은 100P를 산화시켰을 때 산가가 가장 높게 나타났다. 이는 용융상태의 왁스와 산소의 반응에서 용융점도가 공기의 확산에 크게 영향을 미치는 것으로 용융점도가 낮을수록 산화가 잘 일어나는 것을 알 수 있었다.

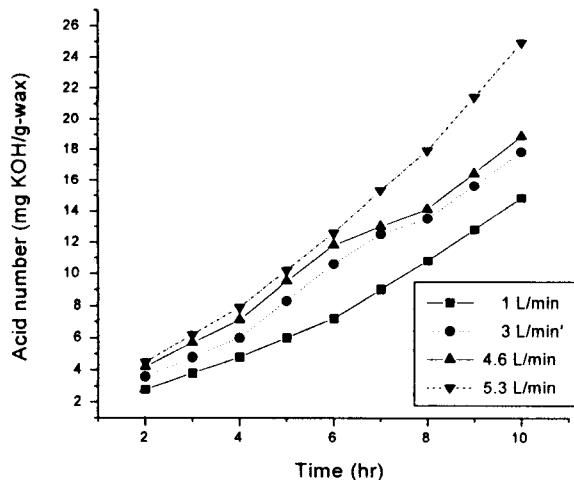


Fig. 6. Oxidation kinetics at constant temperature and different air flow rate (base resin: 100P, temperature: 160 °C, rpm: 200).

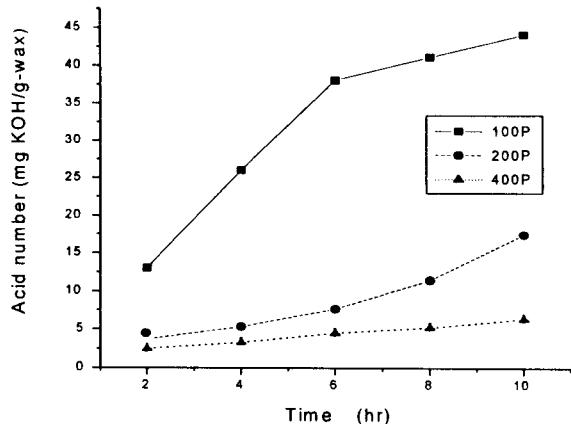


Fig. 7. Oxidation kinetics according to molecular weight of polyethylene wax (temperature: 160 °C, air flow rate: 4.6 L/min, rpm: 200).

4.4. 밀도에 따른 영향

왁스의 분자량이 비슷한 경우에 있어서 밀도가 다른 경우의 산화반응의 결과를 나타내었다. 고밀도인 100P($M_n = 790$, $d = 0.95$), 200P($M_n = 1300$, $d = 0.97$)의 경우가 저밀도인 110P($M_n = 880$, $d = 0.90$), 220P($M_n = 1400$, $d = 0.92$)의 경우보다 높은 산ガ를 나타내었다. 이 실험으로 미루어 보아 일반적으로 고밀도형의 왁스가 산화안정성이 좋아 산화형으로의 변성이 어려운 것으로 생각되었으나 실험결과는 그와는 반대로 나타나는 것으로 보아 두가지 왁스의 분자량차가 산화에 더욱 지배적인 영향을 미치는 것으로 판단되며 추가적인 산화거동 조사가 필요함을 알 수 있었다. 분자구조에 따른 산화반응의 영향을 검토하기 위하여 NMR분석을 실시한 결과 Table 1에서처럼 저밀도형인 110P와 220P는 사슬(110P : 60.9개/1000 C, 220P : 58.6개/1000 C)이 많지만 100P와 200P는 거의 사슬을 갖지 않았다.

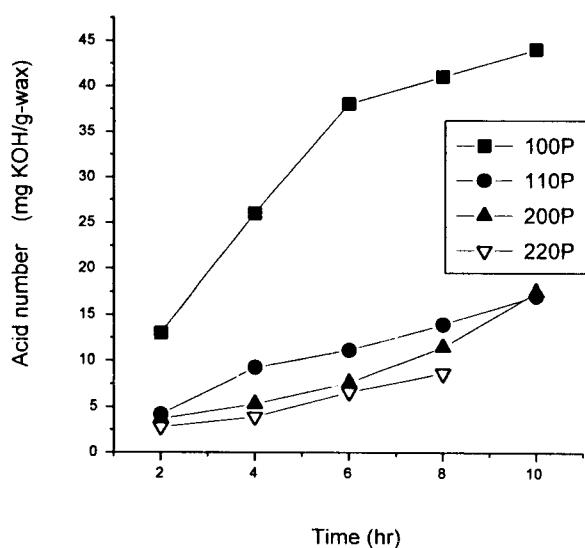


Fig. 8. Oxidation kinetics according to density of polyethylene wax used (temperature: 160 °C, air flow rate: 4.6 L/min, rpm: 200).

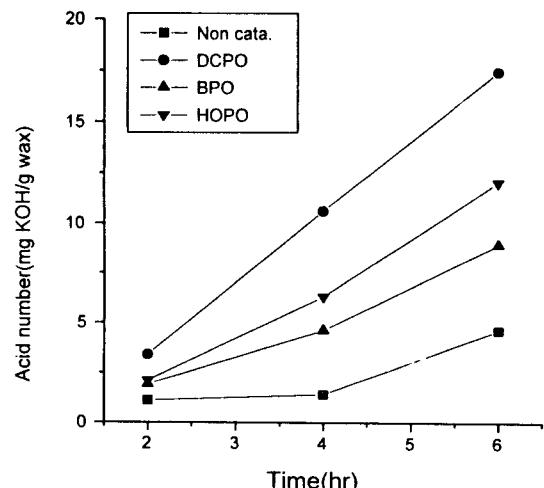


Fig. 9. Oxidation kinetics of polyethylene wax in the presence of catalysts (base resin: 200P, temperature: 140 °C, air flow rate: 4.6 L/min, catalyst: 1.2g / 400g wax).

또한 밀도 차가 큰 200P와 220P의 산가 차이는 크지 않으나, 분자량 차가 큰 100P와 200P의 산가 차이는 아주 큰 것으로 보아서 밀도의 영향보다 분자량의 영향이 더 큼을 알 수 있었다.

4.5. 촉매에 의한 산화실험

산화유도시간을 단축하고 산화를 최대한 빨리 진행시키기 위하여 적절한 촉매가 필요하였다. 촉매로는 자유라디칼을 생성시킬 수 있는 유기화합물인 퍼록사이드 계열을 주로 이용하였다[11].

본 연구에서도 Table 3과 같은 BPO, DCPO, HOPO를 사용하여 실험한 결과 Fig. 9에서처럼 무촉매의 경우에 비하여 산가는 상당히 증가하였다. 또한 촉매를 사용하였을 때 반감기가

Table 3. Properties of Radical Initiator used in Oxidation Polyethylene Wax

Division	Molecular weight	Structure	Half-life at temperature
DCPO	270.38		1min(179°C) 60min(137°C)
BPO	242.23		1min(130°C) 60min(91°C)
HOPO	216.32		1min(135°C) 10hr(72°C)

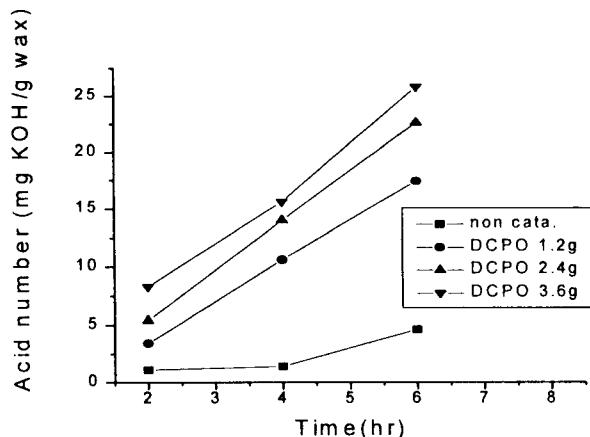


Fig. 10. Oxidation kinetics of polyethylene wax according to concentration of catalysts (base resin : 200P, temperature : 140 °C, air flow rate : 4.6 L/min).

긴 DCPO가 가장 효과적이었다. 고온의 산화반응에서도 촉매가 긴 반감기를 유지할 때 높은 산가가 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 10에서 DCPO 양이 증가할수록 높은 산가와 짧은 산화유도시간을 보였다.

특히 BPO와 HOPO의 촉매 분해속도상수(K_d)는 대략 $1.15 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (130 °C), $1.15 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (135 °C)로 나타났으며 이로 볼 때 이 촉매들은 반감기가 너무 짧아 생성 라디칼의 반응에 여유 문제가 있는 것으로 판단된다. 반면 DCPO의 경우 분해 속도상수(K_d)는 대략 $1.925 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (137 °C)로 나타나났으며 이는 라티칼 개시제의 사용범위로 알려져 있는 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 와도 일치함을 알 수 있었으며 이로 볼 때 반응온도에서 DCPO의 생성라디칼이 산화반응에 효과적으로 참여할 수 있음을 알 수 있었다.

4.6. 촉매잔사의 영향

실험에 사용된 중합형왁스는 Ziegler-Natta촉매를 이용한 예

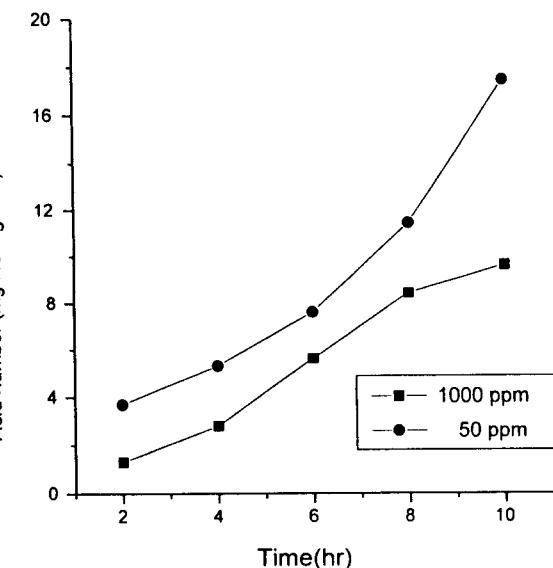


Fig. 11. The effect of catalyst residue on the acidnumber with oxidation time (base resin : 200P, temperature : 160°C, air flow rate : 4.6 L/min).

틸렌 중합에 의해 얻어진 것을 사용하였다. 이 중합형왁스에는 촉매 잔사인 Ti염($TiCl_4$)이 약 50 ppm 정도 잔존해 있다. 이와 같은 촉매잔사는 폴리머의 산화안정성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 왁스의 산화반응에 미치는 촉매잔사의 영향을 조사하였다.

반응기에 중합형왁스(Ti염 50 ppm 함유)를 넣어 완전히 용융시킨 후, 산화실험을 실시하였다. 또한, 왁스 중의 Ti염의 비율을 변화시키기 위해 일정량의 Ti염을 첨가하여 산화실험을 실시하였다. 촉매잔사 함유량과 시간에 따른 왁스의 산가변화를 Fig. 11에 나타냈다. 산화실험 10시간 경과 후 산가는 Ti화합물이 50 ppm일 때 17.4 mgKOH / gwax, 1,000 ppm일 때 9.6 mgKOH / gwax였다. 이와 같이 촉매잔사인 Ti염의 양이 증가함에 따라 산화반응속도가 저하되어 낮은 산가를 나타냈다.

산화반응에서 전이금속은 히드로퍼록사이드를 분해하여 라디칼을 급속히 생성시켜 고산가를 나타내지만, 전이금속인 촉매잔사의 함량이 높을 경우 일차적으로 생성된 라디칼이 다시 촉매잔사와 반응하여 안정화됨에 따라 산화가 억제되는 것으로 보고되고 있다[12, 13]. 본 실험에서도 촉매잔사로 존재하는 Ti염의 농도변화에 의한 산화반응 실험을 실시했을 때, Ti염의 농도가 증가할수록 산화반응이 억제되는 일치된 결과를 얻었다(Fig 11).

이와 같이, 전이금속계 촉매잔사는 왁스의 산화안정성에 영향을 주기 때문에, 산화형 왁스를 생산하기 위해서는 중합시 사용되는 촉매의 종류 및 촉매잔사의 영향을 충분히 검토하여야 할 것으로 판단된다.

5. 결 론

산화형 폴리에틸렌 왁스 제조연구에 있어 인자에 따른 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 산화반응에서 주요 인자는 산화시간, 산화온도, 공기 주입량이었다.
- 2) FT-IR 분석결과를 통해 산화가 진행됨에 따라 1720 cm^{-1} 의 카르보닐그룹 피크가 증가하고 이에 따라 산가도 증가하였다. 또한 산화가 진행됨에 따라 분자량은 감소하고 분자량 분포는 넓어지는 것을 알 수 있었다.
- 3) 실험조건에서 산화온도가 160°C 까지는 산가가 증가하였으나 그 이상의 온도에서는 마크로라디칼 등의 동종 라디칼의 재결합이 우선적으로 일어나 산가는 오히려 낮았다.
- 4) 폴리에틸렌 왁스의 분자량이 낮을수록 산가가 높았으며 이것으로 산화반응에서 분자량이 산화반응에 미치는 영향을 알 수 있었다. 그리고 분자량과 밀도의 차이 중 분자량의 차가 산화반응에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다.
- 5) 퍼록사이드 계열의 개시제를 사용한 촉매반응에서 DCPO, HOPO, BPO순으로 효과적이었는데, 이는 산화온도에서 각 촉매의 분해상수차에 기인하는 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. M. Salaices and J. Goin, CEH product review waxes, SRI international (1991).

2. BP 569,043.
3. USP 2,504,400.
4. USP 2,683,141.
5. USP 2,928,816.
6. 日特公昭 43-9,368.
7. 大澤善次郎, "高分子の劣化と安定化", 武藏野クリエイト, 東京 (1992).
8. F. A. Bovey and F. O. Schilling, *ACS Adv. in Chem. Series*, 169, 133 (1977).
9. D. Munteanu and F. Toma, Controlled oxidation and modification of low molecular weight polyethylene, proceedings of the twelfth annual international conference on advances in the stabilization and controlled degradation of polymers, Luzern, Switzerland, May 21-23, 197-214 (1990).
10. M. O. Brunson and L. D. Queen, *Soap chem. Specialties*, 41, 103 (1965).
11. A. L. Berg, "Plastics additives Handbook", ed. R. Gachter and H. Muller, 3, 833~862, Hanser Publishers, New York (1990).
12. F. Harber, J. Weiss, Proc. Royal Soc., A147, 332 (1934).
13. C. E. H. Bawn, J. F. Jolly, Roray Soc., A237, 297 (1956).