

낮은 다분산성지수를 갖는 폴리에틸렌 왁스의 제조방법

최 근 호

한밭대학교 화학공학과
(2001년 1월 10일 접수, 2001년 9월 19일 채택)

A Method of Producing Polyethylene Wax Having a Low Polydispersity Index

Keun Ho Choi

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
(Received 10 January 2001; accepted 19 September 2001)

요 약

본 연구에서는 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 낮은 다분산성지수를 갖는 폴리에틸렌 왁스를 생산하기 위한 새로운 열분해법을 개발하였다. 새로운 열분해법의 특징은 반응단계 이전에 예비가열단계를 갖는 것이다. 예비가열단계는 원료의 열전도도를 증가시키기 위하여 반응온도(380-400 °C)보다 낮은 온도(250-370 °C)로 원료를 가열하여 그 온도에서 일정한 시간동안 유지하는 것을 의미한다. 효과적인 열전달을 위하여 특수하게 설계된 임펠러가 내부에 설치되어 있는 외부순환형 루프반응기와 새로운 열분해법을 사용하여 다분산성지수(3.90이하)가 낮은 폴리에틸렌 왁스를 5.40시간 이내에 생산할 수 있었다. 예비가열단계의 온도가 제품의 다분산성지수, 내용물의 점도, 제조시간에 미치는 영향은 무시할 만하였다. 예비가열단계의 수를 증가시켜도 제품의 다분산성지수는 거의 변하지 않았다. 반응온도가 증가하면 내용물의 점도는 시간이 증가할수록 보다 빨리 감소하며 그것으로 인하여 반응시간은 감소하였다. 내용물의 점도는 반응시간이 증가함에 따라서 감소하였다.

Abstract – In this study, to solve the problems of previous techniques, a new thermal degradation method was used for producing polyethylene wax having a low polydispersity index. The thermal degradation method was characterized by putting the preheating stage before the reaction stage. At the preheating stage, to increase the thermal conductivity of raw material, the raw material was heated up to a certain temperature(250-370 °C), which was lower than the reaction temperature(380-400 °C), and was remained at that temperature for a certain time. Polyethylene wax with a low polydispersity index(less than 3.90) could be produced within 5.40 hr using both the thermal degradation method and an external-loop reactor in which specially designed impellers were installed for more effective heat transfer. The effect of the temperature of preheating stage on the polydispersity of product, the viscosity of medium and the manufacturing time was negligible. An increase in the number of preheating stage only marginally affected the polydispersity index of product. When the reaction temperature increased, the viscosity of medium was more rapidly decreased with time and, hence, the reaction time was decreased. The viscosity of medium was decreased with increasing the reaction time.

Key words: Polyethylene Wax, Thermal Degradation, Stepped Heating Method, Polydispersity Index

1. 서 론

왁스란 임의의 온도에서 플라스틱과 같은 고체(plastic solid)이지만 온도가 상승하면 낮은 점성 액체가 되는 물질을 보통 의미한다. 수세기 동안 벌집(즉, 밀랍)은 왁스와 불리던 일반적인 물질이다. 합성 원료로부터 생산되는 왁스는 대표적인 합성왁스로는 폴리에틸렌 왁스(PE 왁스)와 폴리프로필렌 왁스(PP 왁스)가 있다[1]. PE 왁스는 수평균분자량이 대략 500-10,000 g/mol인 저분자 폴리에틸렌을 의미한다. 일반적으로 상업적으로 이용이 가능한 대부분의 고분자 물질은 서로 다른 사슬길이

및 분자량을 갖기 때문에 폭넓은 분자량 분포를 갖는데, 분자량 분포가 크고 다분산성지수가 증가하게 되면 타제품으로 제조할 때에 가공성이 현저히 떨어지게 된다. 따라서 고분자의 분자량 분포를 좁히고 다분산성지수를 낮추게 되면 타제품으로의 가공이 우수한 고분자 물질을 얻게 된다.

PE 왁스를 제조하는 방법에는 중합법과 열분해법이 있다. 중합법은 chain transfer agent(propane, butane 그리고 그와 유사한 물질) 또는 수소를 첨가하여 에틸렌 단량체(monomer)를 절절한 촉매(Ziegler형 촉매나 LiR과 비방향성인 tertiary amine을 조합하여서 제조한 촉매)를 사용하여 대기압보다 높은 압력에서 중합시켜 PE 왁스를 제조하는 방법이다[2, 3].

폴리에틸렌(PE)의 열분해는 고분자의 결사슬치기(chain branching) 지점에서 명백하게 일어난다. 주의 깊게 시간, 온도, 교반을 조절하면 원

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khchoi@hyunam.tnut.ac.kr

료인 PE보다 상대적으로 분자량이 낮고 분자량분포가 좁은 열분해된 PE 왁스를 얻을 수 있다. 열분해반응은 290-425 °C 가량의 온도에서 행하여진다. 열분해반응은 진공 또는 압력이 걸린 교반조에서 공기 또는 다른 산화제가 없이 행하여진다. 다른 알려진 공정은 PE를 100-300 °C의 온도와 140-420 기압의 압력에서 열분해가 일어나는 작은 직경의 관을 통과시키면서 열을 전도시키는 것으로 구성된다[4].

일정한 온도가 유지될 때에 분해곡선은 어떤 기간 동안에 휴식을 보여준다. 이러한 결과를 이용하여 Ratzch과 Grundmann[4]은 특별히 플라스틱을 만드는 데에 더 이상 사용할 수 없는 하급의 플라스틱 물질로부터 왁스를 제조하기 위하여, 교반기와 배수관을 갖는 교반조반응기내에 radical-forming agents 또는 분자량 조절제를 각각 알려진 방법으로 분해 공정의 이전이나 도중에 초기 제품에 넣고, 공기 또는 산소가 존재하지 않는 상태에서 플라스틱과 같은 고분자량의 에틸렌 중합체와 공중합체를 300과 600 °C 사이의 온도에서 30초에서 5시간까지의 체제시간(dwelling time)동안에 부분적으로 분해된 에틸렌 중합체와 공중합체의 준비된 용융체 속으로 주입하여 열분해함으로써 저분자량을 가지며 사실상 선형인 PE 왁스를 생산하였다.

신 등[5]은 20 kg/cm²의 고압력과 1,000 rpm으로 비교적 빠르게 교반되는 조건으로 고압반응기내에서 melt flow index가 10.0이고 밀도가 0.923이며 인장강도가 110 kg/cm²이며 수평균분자량이 9,931인 PE 2 kg을 360-390 °C의 반응온도에서 1-3시간동안 열분해하여 수평균분자량이 1,588-4,980 g/mol이고 분산성지수가 1.62-3.58인 PE 왁스를 제조하였다.

Nishimoto와 Chida[6]는 static mixer가 연결되거나 연결되지 않은 2개 이상의 직렬로 연결된 관상반응기(길이가 5-100 m)를 사용하여 0.2-20 kg/cm²의 압력과 5-100 m/hr의 선속도 그리고 300-450 °C의 반응온도와 불활성 기체 분위기에서 PE를 0.5-10시간 열분해하여 수평균분자량이 500-10,000 g/mol인 PE 왁스를 연속적으로 제조하였다.

열분해에 의해 PE 왁스를 생산하는 대부분의 공정은 PE와 생산된 PE 왁스의 낮은 열전도도 때문에 열분해반응이 완전하지 않거나 어떤 관점에서 과열에 놓이게 된다는 단점을 갖는다. 그러한 단점에 의해 균일한 분자량 또는 낮은 다분산성지수를 갖는 PE 왁스의 생산이 방해받는다[4]. 한편, Rice와 Kossiakoff[7]는 radical의 느린 확산에 기인하는 “새장 효과(cage effect)”가 “긴 결사슬치기(chain branching)”를 야기한다고 주장하였다. 257 kJ mol⁻¹의 결합 분해반응 에너지(bond dissociation energy)에 의해 가지친 점들 중에서 가장 민감한 것(즉, 수지 내에 존재하는 allylic 결합)의 탄소-탄소 결합의 끊어짐을 초래하는 개시 단계(initiation step)이후에 분자간 반응에 의해 radical의 방출이 분자내의 radical에 호의적이다. 따라서, 전개 단계(propagation step)들과 종결 반응(termination reaction)들은 점성 용액 내에서의 radical의 확산에 의해 제어된다. 이러한 현상들을 최소화하는 단순한 방법은 액체 paraffin[4]이나 phenylether[8]과 같이 PE 왁스보다 높은 끓는점을 갖는 적절한 열저항 용매(heat resistant solvent)내에서 열분해반응을 수행하는 것이다. Guy와 Fixari[8]는 수평균분자량이 2,000-6,000 g mol⁻¹인 왁스 제품을 얻기 위하여 HDPE의 회분식 열분해를 회석 용액 속에서 수행하였다. 그들은 가지가 달린 왁스 생산품을 제공하는 전형적인 부피 열분해반응(390 °C, 6 hr)에서 phenylether를 사용한 회석은 생산물의 특성(저분자량, 좁은 분포, 높은 결정성, 풍부한 α -olefins 그리고 적은 양의 긴 가지의 형성)을 개량하는 확산반응을 제한한다고 보고하였다.

폐 플라스틱을 열적 또는 촉매적인 분해를 통하여 왁스를 포함하는 유용한 화학물질과 기름을 생산하기 위한 연구들도 수행되고 있다. Uddin 등[9]은 폐 PE의 열적인 그리고 촉매를 이용한 분해를 통하여 유용한 화학물질과 기름을 생산하기 위하여 4개의 다른 종류의 PE, 소위 고밀도 PE(HDPE), 저밀도 PE(LDPE), 선형 저밀도 PE(LLDPE) 그리고 가교된 PE(XLPE)를 회분식으로 430 °C에서 고체 산촉매로 silica-alumina를 사용하거나 어떤 촉매도 없이 열적으로 분해하였다. 열분해에서 분

해되는 고분자의 구조는 생산물의 수율에 영향을 주기 때문에, HDPE와 XLPE의 경우에는 상당한 양의 왁스가 생산되었으며 액체 제품의 수율(58-63 wt%)또한 LDPE와 LLDPE의 경우(76-77 wt%)에 비하여 낮았으며, LDPE와 LLDPE의 경우는 매우 작은 양의 왁스가 생산된다고 보고하였다. Murty 등[10]은 HDPE를 열분해하여 액체 원료를 생산하는데 있어서 고분자 충전제(polymer filler)의 효과를 평가하였다. 그들은 금속첨가물[Al(OH)₃·xH₂O, AlCl₃, Al₂O₃, CaCO₃, CuO, ZnO, Fe₂O₃]의 존재나 부재 하에서 HDPE를 열분해하였는데, Al₂O₃의 사용은 HDPE의 액화를 지연하였으며 왁스의 형성을 초래하였고, PE의 비촉매 열분해반응에서 생산물의 대부분은 5%이하의 액체 수율을 갖는 왁스라고 보고하였다.

앞에서 언급한 중합법은 연속공정으로 운전할 수 있기 때문에 대량 생산이 가능하며 분자량의 조절이 용이하다는 장점이 있으나 장치의 거대화화 및 투자비가 크다는 단점이 있다. 그리고 종래의 열분해법은 교반조반응기나 관형반응기 내에 들어있는 PE를 단번에 일정한 반응온도로 가열하여 열분해함으로써 PE 왁스를 제조하는 것이 일반적이다. 따라서, PE와 PE 왁스의 열전도도가 낮기 때문에 종래의 열분해법을 사용하여 낮은 분산성지수를 갖는 PE 왁스를 제조하려면 고압을 유지해야 하거나 빠른 속도로 교반기를 회전해야 하거나 원료의 온도를 매우 정밀하게 조절해야 하거나 제조시간을 길게 해야 하는 문제점이 있다. 한편, 열저항 용매 내에서 열분해반응을 수행하는 방법 또한 사용되는 열저항 용매와 열분해반응의 생산품간의 화학적인 유사성으로 인하여 후속적인 용매제거에 있어서의 문제를 초래하며, 고려할만한 비용이 요구되는 문제점이 있다[4].

따라서 본 연구에서는 이러한 기존 기술의 문제점을 해결하기 위하여 보다 온화한 조건(대기압과 낮은 교반속도)에서 정밀하게 온도 조절을 하지 않고서도 낮은 분산성지수를 갖는 PE 왁스를 비교적 짧은 시간에 생산할 수 있는 새로운 열분해방법과 장치에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2-1. 열분해반응기

균일한 반응과 단축된 반응시간을 얻기 위해서는 먼저 가열되고 있는 반응기의 벽면으로부터 원료로의 열전달속도가 빨라야 하며 원료의 혼합이 효과적이어야 한다. 열전달속도는 열을 주고 받는 물질간의 온도차와 열전달면적에 비례한다. 따라서, 반응기 벽면의 온도와 원료의 온도가 일정한 경우에 원료 단위부피당의 열전달면적을 증가시키면 반응시간을 단축시킬 수가 있다. 기존에 일반적으로 사용되고 있는 열분해반응기는 교반조반응기인데, 그 경우에 반응기의 외벽을 가열하여 반응에 필요한 열량을 공급하고 있으므로 열전달면적은 가열기가 설치되어 있는 벽의 면적이다. 외부순환형 루프반응기의 경우에 수직으로 설치된 2개의 수직관(상승관과 하강관)의 외벽과 함께 이들 수직관을 연결하는 상부와 하부의 연결부위의 외벽을 모두 가열면으로 사용할 수 있어서 기존의 교반조반응기에 비하여 훨씬 큰 원료 단위질량당의 열전달면적을 제공할 수 있기 때문에 제품의 제조시간을 크게 단축시킬 수 있으리라 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 교반조반응기 대신에 외부순환형 루프반응기를 열분해반응기로 사용하였다.

본 연구에 사용된 외부순환형 루프반응기를 포함하는 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 좌측 수직관(상승관)과 우측 수직관(하강관) 그리고 하부 연결관으로는 직경이 70 mm이고 두께가 5 mm인 스테인레스 스틸 관을 사용하였으며, 상부의 연결부분은 두께가 5 mm인 스테인레스 스틸 판으로 제작하였다. 반응기의 높이는 0.52 m이고 반응기의 내부 부피는 5 L였다. 원료의 온도와 외벽의 온도를 측정하고 조절하기 위하여 2개의 열전대를 좌측 수직관의 내부(내벽으로부터 26 mm 떨어진 지점)와 외벽에 각각 설치하였다. 상부 연결부분에 200 V, 900 W 용량

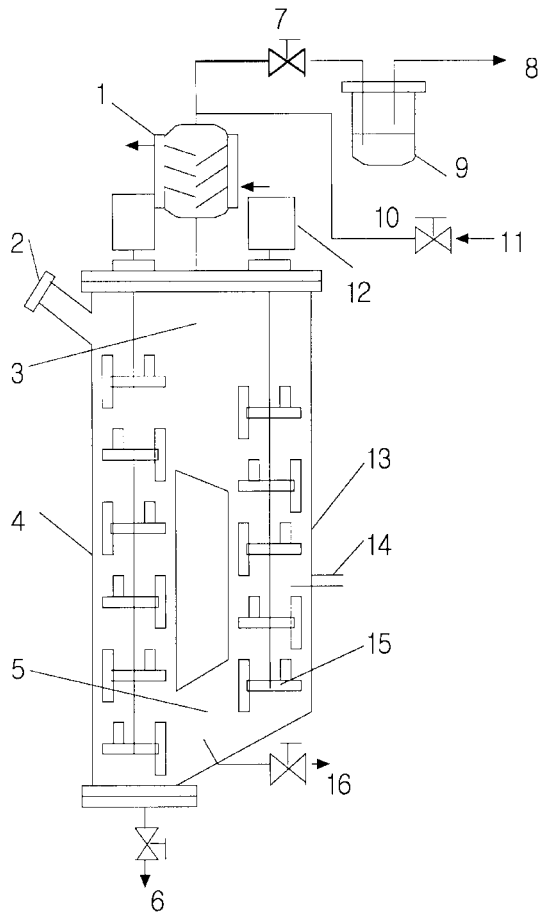


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1. Heat exchanger | 9. Gas absorption tank |
| 2. Raw material input cap | 10. Valve 2 |
| 3. Top connection | 11. N ₂ line |
| 4. Riser | 12. Motor |
| 5. Bottom connection | 13. Downcomer |
| 6. Valve 4 | 14. Thermocouple |
| 7. Valve 1 | 15. Impeller |
| 8. Vent line | 16. Valve 3 |

의 가열기 1개를, 그리고 반응기의 하부(좌측 수직관, 우측 수직관과 하부 연결관을 포함하는 부분)에는 200 V, 2 kW 용량의 가열기 1개를 각각 설치하였다. PID 제어기를 사용하여 가열기에 공급되는 전압을 조절함으로써 원료의 온도를 조절하였다.

Fig. 1에서 열교환기는 반응 중에 발생하는 휘발성 물질을 응축시켜서 반응기로 되돌려 보내는 기능을 한다. 기체흡수조에는 부피의 절반정도에 해당하는 물을 채우고, 기체흡수조에 있는 2개의 관중에서 열교환기에 연결되는 긴 관은 물에 잠기게 설치하고, 배출관에 연결되는 짧은 관은 물에 닿지 않게 설치한다. 그러면 기체흡수조는 열교환기를 통과해서 나오는 휘발성 물질 중에서 물에 녹는 물질을 배출가스로부터 흡수하여 제거하는 기능과 열교환기에서 응축되지 않고 나오는 저분자량의 왁스를 모으는 역할을 하게 된다.

2-2. 임펠러

반응기의 형태와 벽면의 온도가 고정되었을 때에 반응물질의 혼합을 보다 균일하게 하면 열전달속도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 외부순환형 루프반응기내에 들어 있는 원료의 순환과 혼합을 도모하기 위하여 Fig. 2와 같은 임펠러를 제작하여 사용하였다. 본 연구에

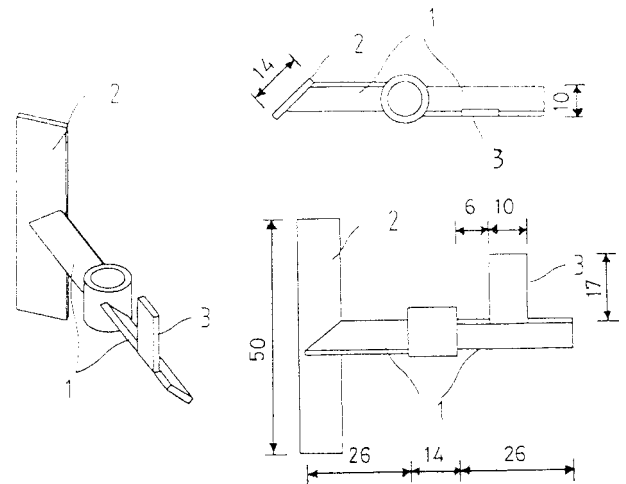


Fig. 2. Details of impeller.

서 사용된 임펠러는 순환류발생 날개(1)와 벽굽을 날개(2) 그리고 반경방향 혼합 날개(3)로 구성되었다. 순환류발생 날개는 회전축에 직각 방향으로 좌우가 서로 엇갈리게 비스듬하게(45°) 설치되어 회전축의 회전 방향에 따라서 상승 또는 하강하는 순환류를 발생시킨다. 즉, 회전축이 반시계방향으로 회전하면 상기 순환류발생 날개는 상승하는 흐름을 발생시키며 회전축이 시계방향으로 회전하면 하강하는 흐름을 발생시키며, 이렇게 발생된 흐름이 반응기 내부에 있는 원료의 축방향 혼합을 가져오게 된다. 순환류발생 날개의 한쪽 끝에 비스듬하게(45°) 부착된 벽굽을 날개는 벽면에 근접해 있는 원료를 긁어서 회전축 쪽으로 움직이게 하는 역할을 하며, 순환류발생 날개의 다른 쪽 중간 부분에 회전축 방향으로 위치한 반경방향혼합 날개는 회전축 부근에 있는 원료를 벽면 쪽으로 움직이게 하는 역할을 함으로써 반경방향의 혼합을 향상시킨다.

본 연구에서는 이러한 기능을 하는 임펠러 11개를 스테인레스 스틸 판으로 제작하여 좌측 회전축에 6개를, 그리고 우측 회전축에 5개를 각각 설치하였으며, 상승관에서는 상승 흐름이 생기도록 회전축을 반시계 방향으로 돌려주었으며 하강관에서는 하강 흐름이 생기도록 회전축을 시계방향으로 돌려주었다.

2-3. 실험방법

먼저 원료투입구를 열고, 밀도가 0.924 g/cm³이고 융점이 110 °C이며 수평균분자량이 대략 23,000 g/mol이고 다분산성지수가 7.44인 PE 2 kg 을 반응기내에 투입하였다. 그런 다음에 배기가스 밸브(valve 1)를 닫고 질소주입 밸브(valve 2)를 열어서 2 atm의 질소를 주입한 후에 질소주입 밸브를 닫고 배기가스 밸브를 열어서 반응기 내에 들어 있는 기체를 배출하는 방법을 8차례 수행함으로써 반응기 내부를 불활성 기체 분위기로 만들었다. 이 작업이 끝나면 상부와 하부 가열기에 공급되는 최대 전압을 200 V로 설정하여 원료를 가열하기 시작하였다.

본 논문에서는 예비 가열단계와 반응단계로 구성된 가열방법을 ‘계단식 가열방법’이라고 칭하였다. 여기서, 예비가열단계는 원료의 열전도도를 증가시키기 위하여 분해반응이 급속히 일어나는 반응온도보다 낮은 어떤 온도로 가열한 후에 원료를 그 온도에서 일정한 시간동안 유지하는 것을 의미하며, 반응단계는 비교적 급속히 분해반응이 일어나는 온도로 원료를 가열하여 그 온도에서 일정한 시간동안 유지하는 것을 의미한다. 예비가열단계가 없는 경우에는 제어기의 설정온도를 처음부터 반응온도(380-400 °C)로 설정하여 원료의 온도를 상승시키고 반응온도에서 일정한 시간동안 원료를 열분해하였다. 계단식 가열방법의 경우에는 예비가열단계로 제어기의 설정온도를 250-370 °C로 설정하여서 원

료의 온도가 최초 설정온도에 도달한 후로부터 1시간 동안 원료를 가열하였다. 예비가열단계가 끝나면 반응단계로 제어기의 설정온도를 다시 반응온도(380-400 °C)로 설정하여 원료의 온도를 상승시키고 반응온도에서 일정한 시간동안 원료를 열분해하였다.

원료의 온도가 최초로 반응온도에 도달한 때부터 일정한 시간 간격(5-20 분)으로 시료채취 밸브(valve 3)를 통하여 반응물을 채취하여 반응물의 점도를 측정하였다. 채취한 반응물의 점도가 320 ± 47 cP에 도달하면 열분해반응을 멈추기 위하여 상부와 하부 가열기의 전원을 모두 끄고, 반응물의 온도가 대략 350 °C이하에 도달할 때까지 냉각시켰다. 냉각된 제품은 반응기 하부에 설치되어 있는 제품배출 밸브(valve 4)를 통하여 배출하였다.

운전도중에 원료의 온도가 최초 130 °C에 도달하면 교반기를 20 rpm으로 회전하였다. 원료의 온도가 250 °C에 도달하면 교반기의 회전속도를 40 rpm으로 증가시켰으며, 그 이후에는 교반기의 회전속도가 120 rpm이 될 때까지 매 5분마다 20 rpm씩 증가시켰다.

2-4. 물성치 측정

반응물과 제품의 점도는 점도계(viscometer)(Brookfield, Model DV-II+)를 사용하여 140 °C에서 측정하였다. 원료와 PE 왁스의 수평균분자량(M_n)과 질량평균 분자량(M_w) 그리고 다분산성지수(polydispersity index, M_w/M_n)는 gel permeation chromatography(Waters, GPC2000)를 사용하여 측정하였다. 이때에 컬럼(column)으로는 연속하여 연결된 3개의 컬럼(column)(HT-2,4,5)을 사용하였으며, 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 사용하였다. 운전온도, 유량 그리고 주입부피는 각각 140 °C, $0.917 \text{ ml min}^{-1}$ 그리고 $200 \mu\text{l}$ 였다. 시료는 주입을 위해 2시간동안 140 °C에서 용해되어 0.1%의 농도로 준비된다. 한편, 반응기에 들어 있는 원료 또는 반응물의 온도와 반응기 외벽의 온도는 열전대를 사용해서 원료를 가열하기 시작한 직후부터 5분 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

예비가열단계의 온도를 설정하기 위하여 열중량법(thermogravimetry)(Perkin-Elmer, Model 7 TGA)를 사용하여 원료인 PE의 비등온 열분해 반응에 관한 자료를 얻었다. 원료의 비등온 열분해반응에 관한 열중량법(thermogravimetry)의 자료는 Fig. 3과 같다. Fig. 3으로부터 원료 PE는 기본적으로 1 단계로 분해됨을 알 수 있었다. 원료는 대략 288 °C에서 분해를 시작하여 50%와 90%의 무게손실은 456 °C와 478 °C에서 각각 관찰되었다. 즉, 370 °C까지는 비교적 분해반응이 느리게 일어남을 알

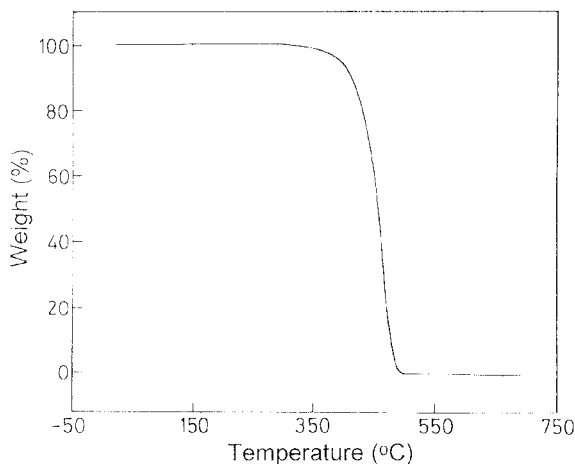


Fig. 3. Thermal gravimetric weight-loss analysis of raw material with a heating rate of $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under nitrogen atmosphere.

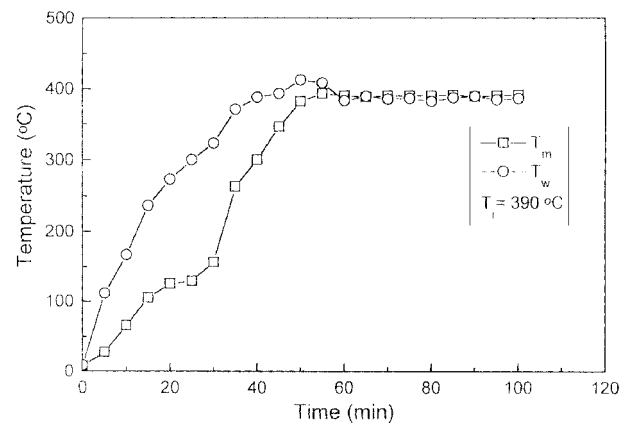


Fig. 4. Variation of the medium and wall temperatures with time (operation without preheating step).

수 있었다. 원료인 PE bead가 용융될 때에 bead사이의 공간에 있던 기체 중의 일부가 기포로 용융된 원료 내에 포함되므로, 기포를 포함하는 용융된 원료의 열전도도는 PE 자체만의 열전도도보다도 오히려 낮게 된다. 예비가열단계의 목적은 이렇게 원료가 용융할 때에 포함된 기체 중의 일부를 제거하여 용융된 원료의 열전도도를 높이는 것이다. 따라서, 예비가열단계의 온도는 적어도 원료의 용융점(대략 110 °C)보다는 높아야 하며 분해반응이 급격히 일어나는 온도보다는 낮아야만 된다. 따라서, 본 연구에서는 Fig. 3의 결과를 참고하여 원료의 용융점보다는 높으면서 비교적 느린 분해반응이 일어나는 반응온도까지를 포함하는 온도 범위인 270-370 °C로 예비가열단계의 온도를 변화시켰다.

Fig. 4는 반응온도(T_r)가 390 °C이며 예비가열단계를 갖지 않는 가열 방법을 사용하는 경우에 시간의 증가에 따른 반응기내에 들어있는 내용물의 온도(T_m)와 반응기 외벽의 온도(T_w)의 변화를 나타낸 것이다. 한편, Fig. 5에 1개의 예비가열단계를 갖는 계단식 가열방법(steped heating method)을 사용하는 경우에 시간의 증가에 따른 내용물의 온도와 반응기 외벽의 온도의 변화를 나타내었다. Fig. 5인 경우에 예비가열단계의 설정온도(T_p)는 310 °C였으며 반응온도는 390 °C였다. 원료의 용융점이 대략 110 °C이므로 우선 두 경우 모두 외벽의 온도가 계속 상승하는데도 불구하고 원료가 용융되는 동안(대략 10분)에 원료의 온도는 130-140 °C의 온도로 유지되었다. 측정된 온도가 용융점보다 조금 높은 것은 열전대 가 반응기 내벽으로부터 26 mm 떨어진 지점에 설치되어 있었기 때문이다. 또한, 원료의 열전도도가 낮기 때문에 PID제어를 하고 있는데도 불구하고 예비가열단계의 초기에는 상당기간(대략 30-50분) 외벽의

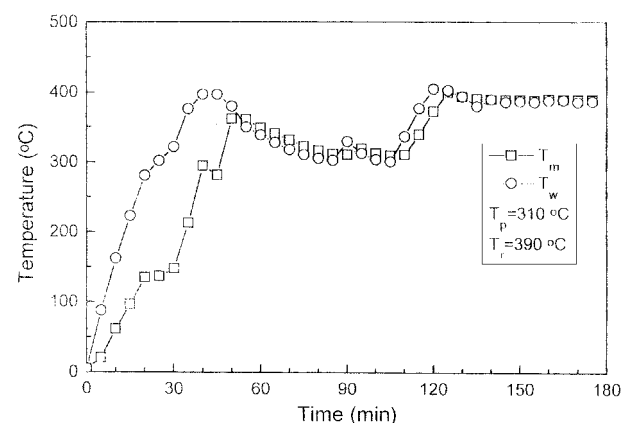


Fig. 5. Variation of the medium and wall temperatures with time (operation with preheating stage).

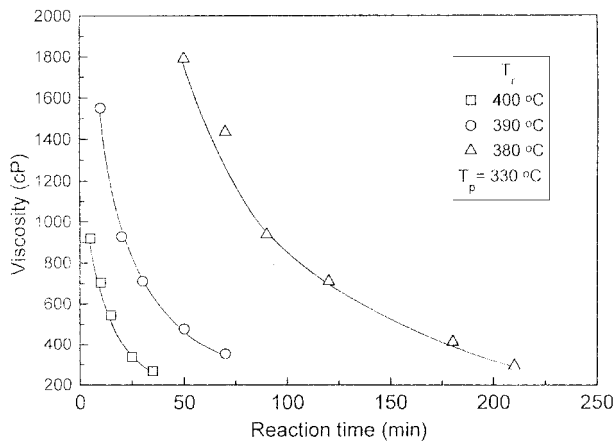


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the viscosity.

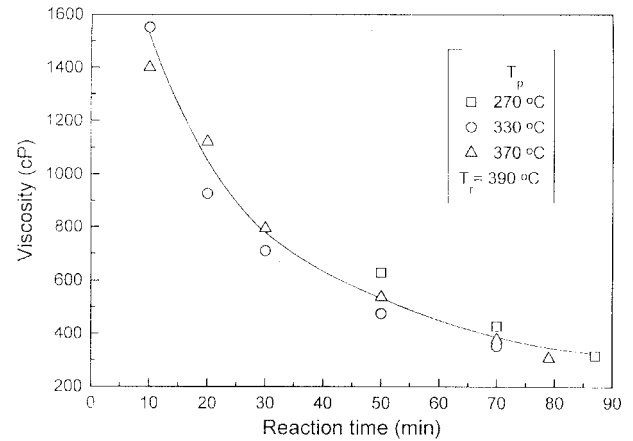


Fig. 7. Effect of preheating stage temperature on the viscosity.

온도와 내용물의 온도 모두가 설정온도 이상으로 유지되었다. 예비가열 단계 직후로부터 원료의 온도가 반응온도에 이를 때까지 외벽의 온도와 내용물의 온도간의 차이는 예비가열단계를 두지 않는 경우의 같은 온도 구간과 비교할 때에 상당히 작았다. 이는 예비가열단계를 거치면서 원료가 완전히 용융될 뿐만 아니라 용융된 원료 내에 섞여 있던 기포중의 일부가 제거되면서 원료의 열전도도가 크게 증가하기 때문이라 생각된다.

Fig. 6은 1개의 예비가열단계를 갖는 경우에 반응시간의 증가에 따른 반응물의 점도의 변화를 반응온도를 변수로 하여 나타낸 것이다. 여기서, 반응시간이란 설정한 내용물의 온도가 반응온도에 도달한 때부터 시작하여 측정된 시간을 의미한다. 평균분자량은 분해반응의 초기 단계에서 급속하게 감소하며 감소의 정도는 후반 단계에서 급속하게 느려지는 것으로 알려져 있다. 반응의 보다 빠른 단계에서는 분자량과 점도를 감소시키는 주로 비휘발성 단편(fragment)이 생산되며, 늦은 단계동안에는 사슬절단이 지배적이어서 반응기내에 들어있는 반응물의 질량을 감소시키거나 평균분자량은 거의 변하지 않게 놓아두는 휘발성 단편이 생산된다[5]. 따라서, 본 연구에서도 분해반응의 초기에서는 반응물의 점도가 급격히 감소하였으나 반응물의 점도가 감소하는 정도는 시간이 증가함에 따라서 점차 감소하였다. 예비가열단계를 두지 않는 경우에도 반응물의 점도 변화는 이와 유사한 경향을 보여주었다. PE의 열분해반응은 흡열반응이므로 반응온도가 증가하면 열분해반응의 속도는 증가한다. 따라서, 반응온도가 증가할수록 반응물의 점도는 보다 빨리 감소하였다.

Fig. 7에 예비가열단계의 온도가 시간의 증가에 따른 반응물의 점도의 변화에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 7로부터 본 연구에서 실험한 범위 내에서의 예비가열단계 온도의 변화는 반응물의 점도에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이것은 그 범위 내에서의 예비가열단계 온도의 변화는 특정한 점도를 갖는 제품을 만드는데 걸리는 제조시간

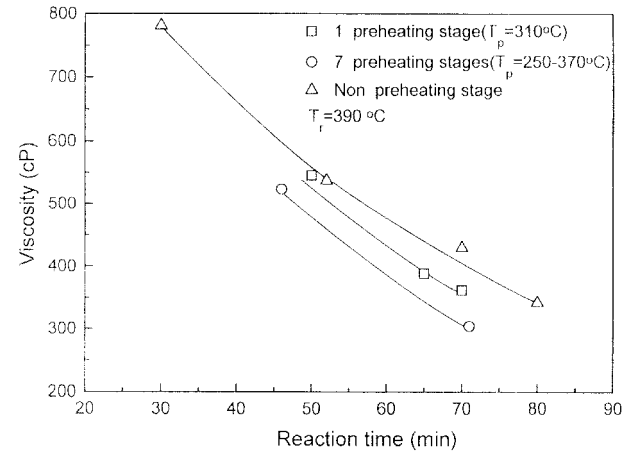


Fig. 8. Effect of the number of preheating stage on the viscosity.

에 크게 영향을 미치지 않는 것을 의미한다. 이러한 결과와 Table 1의 결과를 종합하면, 본 연구에서 실험한 범위의 온도를 갖는 예비가열단계를 두면 원료의 열전도도를 증가시키는 효과를 얻을 수 있으며, 그 범위에서 예비가열단계 온도를 변화시켜도 얻을 수 있는 효과의 크기는 비슷함을 알 수 있다.

Fig. 8은 예비가열단계의 수가 시간의 증가에 따른 반응물의 점도의 변화에 미치는 영향을 보여주고 있다. 7개의 예비가열단계를 두는 경우에는 예비가열단계의 온도를 최초에 250 °C로부터 시작하여 370 °C에 이를 때까지 20 °C씩 증가시키면서 모두 7번의 예비가열을 수행하였다. 예비가열단계의 온도가 분해반응이 일어나기 시작하는 온도(대략 288 °C 이상)이상인 경우에 예비가열단계의 수가 증가할수록 반응물의 점도는 조금 빨리 감소하였다. 이것은 예비가열단계의 온도가 분해반응이 일어

Table 1. Operation conditions and physical properties of the products

	L Co.	A-C 6A	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8
$T_r(^{\circ}\text{C})$	390	-	390	390	390	380	390	400	390	390
$T_p(^{\circ}\text{C})$	-	-	-	310	250-370 (7 steps)	330	330	330	270	370
Viscosity(cP)	293	372	344	367	288	274	322	295	316	342
$M_n(\text{g mol}^{-1})$	2139	2548	2508	4481	4312	5941	4918	4983	5214	5243
$M_w(\text{g mol}^{-1})$	18683	11248	23138	9232	15773	21426	17821	15158	17814	18759
$M_w/M_n(-)$	8.74	4.41	9.23	3.83	3.66	3.61	3.62	3.04	3.42	3.58
Manufacturing time including the reaction step(hr)	8	-	2.17	3.15	9.33	5.36	3.10	2.28	3.28	3.17

나기 시작하는 온도이상인 경우에는 예비가열단계를 수행하는 동안에도 원료의 열분해가 일부 일어나기 때문이다.

Table 1에 본 연구를 통하여 생산한 제품과 Allied Chemical사의 A-C 6A 그리고 국내 L사 제품의 물성을 비교하였다. 4가지 제품의 점도는 모두 L사가 원하는 범위(330 ± 100 cP)내에 들어간다. 그러나 단번에 반응온도로 원료를 가열하여 분해하는 가열방법으로 생산된 L사 제품과 Run 1의 제품의 경우는 상대적으로 큰 다분산성지수를 보여 주었다. 한편, 예비가열단계를 거쳐서 원료의 열전도도를 증가시킨 이후에 반응온도로 가열하는 계단식 가열방법(Run 2-Run 8)으로 생산된 왁스 제품은 중합법으로 생산되는 A-C 6A보다도 낮은 다분산성지수(3.90이하)를 보여 주었다. 이것은 앞에서 언급했듯이 예비가열단계를 두면 예비가열단계를 수행하는 동안에 용융된 원료 내에 들어 있던 기포 중에 일부가 제거되어 원료의 열전도도가 증가되기 때문이다. 예비가열단계를 두면 원료의 열전도도가 증가하여서 반응단계에 도달하는 동안에 외벽의 온도가 비교적 빠른 분해반응이 일어나는 온도인 390°C 이상으로 유지되는 기간이 예비가열단계를 두지 않는 경우에 비해서 훨씬 짧아졌다(Fig. 4, 5). 원료의 열전도도가 낮으면 반응기의 반경방향으로의 온도구배가 커지고 국부적으로 특히 벽면 근처에서 원료가 과열상태에 놓이는 시간이 길어져서 좁은 분자량분포 또는 낮은 다분산성지수를 갖는 제품의 생산이 어려워진다. 반대로 원료의 열전도도가 높으면 반경방향으로의 온도구배가 작아지고 벽면 근처에서 원료가 과열상태에 놓이는 시간이 짧아져서 보다 균일한 분해반응이 일어나므로 낮은 다분산성지수를 갖는 제품의 생산이 가능하다. 따라서, 반응단계이전에 원료의 열전도도를 낮춰주는 예비가열단계를 갖는 것을 특징으로 하는 계단식 가열방법을 사용하면 예비가열단계를 갖지 않는 기존의 가열방법을 사용할 때와 비교하여 낮은 다분산성지수를 갖는 왁스 제품을 생산할 수 있음을 알 수 있다.

본 논문에서 제조시간은 특정한 범위의 점도(320 ± 47 cP)를 갖는 제품을 생산하는데 걸리는 반응단계까지를 포함하는 시간을 의미한다. 일반적으로 제조시간은 원료의 양과 반응기의 형태와 크기, 가열면적의 크기, 가열기의 용량 또는 외벽의 온도 그리고 교반속도 등에 의존한다. 따라서, 반응기의 형태와 크기, 가열기의 용량 그리고 외벽의 온도가 다른 L사의 경우와 단순 비교하는 것은 의미가 적을 수도 있다. 그러나, 1개의 예비가열단계만을 갖는 계단식 가열방법의 경우에 반응단계까지를 포함한 제조시간은 5시간 40분으로 L사 제품을 만드는데 걸리는 시간인 8시간보다 짧았다. 결국, 지금까지 얻은 연구결과를 종합하여 보면 본 연구를 통하여 대기압에서 낮은 교반속도로 정밀하게 온도조절을 하지 않고서도 낮은 다분산성지수를 갖는 왁스를 생산할 수 있는 새로운 가열방법인 계단식 가열방법과 이를 수행하는데 적절한 반응기를 개발하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 기술의 문제점을 해결하기 위하여 보다 온화한 조건(대기압과 낮은 교반속도)에서 정밀하게 온도 조절을 하지 않고서도 낮은 분산성지수를 갖는 PE 왁스를 생산할 수 있는 새로운 열분해 방법과 장치를 개발하기 위하여, 열분해반응기로 외부순환형 루프반응기를 사용하는 한편, 열분해반응의 주요 운전변수인 예비가열단계의 수와 예비가열단계의 온도, 반응온도 그리고 반응시간이 반응물의 점도와 수평균분자량, 질량평균분자량 그리고 다분산성지수에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 본 연구에서 얻은 실험결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 본 연구에서 제안한 임펠러가 장착된 외부순환형 루프반응기를 사용하고 1개의 예비가열단계를 두는 계단식 가열방법을 사용하여 5.40 hr 이내에 낮은 다분산성지수(3.90이하)를 갖는 PE 왁스를 생산할 수 있었다.

(2) 예비가열단계를 갖는 계단식 가열방법을 사용하면 예비가열단계가 없는 가열방법을 사용할 때보다 낮은 다분산성지수를 갖는 PE 왁스를 생산할 수 있었으며, 예비가열단계의 수를 1보다 증가시켜도 다분산성지수는 거의 변하지 않았다.

(3) 예비가열단계의 온도(250 – 370°C)가 다분산성지수, 점도, 제조시간에 미치는 영향은 무시할 만하였다.

(4) 반응온도가 증가할수록 제조시간(특정한 점도에 도달하는데 걸리는 시간)은 감소하였다.

(5) 반응물의 점도는 반응시간이 증가함에 따라서 반응초기에는 급격히 감소하나 그 이후에는 서서히 감소하였다.

감 사

본 연구는 제7차 산·학·연 공동기술개발 지역전소사업의 과제로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 관련 기관들에게 깊은 감사를 드립니다.

사용기호

M_n	: number average of molecular weight [g/mol]
M_w	: weight average of molecular weight [g/mol]
T	: temperature [$^\circ\text{C}$]
t	: time [min]
T_m	: medium temperature [$^\circ\text{C}$]
T_p	: preheating stage temperature [$^\circ\text{C}$]
T_r	: reaction temperature [$^\circ\text{C}$]
t_r	: reaction time [min]
T_w	: wall temperature [$^\circ\text{C}$]

참고문헌

1. Erkrone, D.: "Encyclopedia of Chemical Technology," 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, **24**, 466(1984).
2. Buechner, O. and Immel, W.: U.S. Pat. 3, **557**, 074(1971).
3. Eberhardt, G. G.: U.S. Pat. 3, **567**, 703(1971).
4. Ratzch, M. and Grundmann, H.: U. S. Pat. 3441628(1969).
5. Shin, D. K., Kim, Y. C., Shim, S. M. and Choi, J. W.: "A Study on the Preparation of Medium Molecular Polyethylene Wax," MOST(1983).
6. Nishimoto, H. and Chida, A. E.: Japan Open Patent Notice, 3-62804 (1991).
7. Rice, F. O. and Kossiakoff, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 590(1943).
8. Guy, L. and Fixari, B.: *Polymer*, **40**, 2845(1999).
9. Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K. and Sakata, Y.: *Polymer Degradation & Stability*, **56**, 37(1997).
10. Murty, M. V. S., Grulke, E. A. and Bhattacharyya, D.: *Polymer Degradation & Stability*, **61**, 421(1998).