

루프반응기에서 열분해로 제조한 폴리에틸렌 왁스의 물성에 대한 운전조건의 영향

최근호[†] · 안병준

한밭대학교 화학공학과
305-719 대전시 유성구 덕명동 산 16-1
(2002년 12월 9일 접수, 2003년 4월 5일 채택)

Effects of Operation Conditions on Properties of Polyethylene Wax Produced in a Loop Reactor by Thermal Degradation

Keun Ho Choi[†] and Byung Joon Ahn

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, San 16-1, Duckmyoung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received 9 December 2002; accepted 5 April 2003)

요 약

본 연구에서는 루프반응기를 사용한 열분해의 운전조건인 반응시간, 예비가열단계의 유무, 교반시작온도, 예비가열단계시간, 최종 교반속도가 점도, 연화점, 수평균분자량(M_n), 질량평균분자량(M_w) 그리고 다분산성지수(M_w/M_n)와 같은 PE 왁스제품의 물성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 반응시간이 증가할수록 제품의 점도와 연화점은 감소하였다. 교반시작온도를 증가시키면 열전달속도가 감소하기 때문에 최종 제품의 점도와 M_n 과 M_w 는 모두 증가하였으며, 예비가열단계시간이 60분일 때 최종 제품의 점도와 M_n 과 M_w 는 각각 최저값을 보였다. 최종 교반속도를 증가시키면 열전달속도가 향상되기 때문에 최종 제품의 점도와 M_n 과 M_w 그리고 M_w/M_n 는 모두 감소하였다. 상부공간의 깊이는 내용물의 온도가 본격적인 분해반응이 일어나는 데 약 380°C에 도달한 때에 최저값을 보여주었다. 운전조건의 변화는 최종 제품의 연화점과 수율에 거의 영향을 주지 않았다.

Abstract – The effects of the operation conditions, such as reaction time, introduction of preheating stage, temperature of starting stir, preheating stage time, and final stir speed, on the physical properties of the polyethylene wax produced in a loop reactor by thermal degradation were investigated. As the reaction time increased, the viscosity and the softening point of the products were decreased. The viscosity, M_n and M_w of the final products were increased with an increase of the temperature of starting stir due to a decrease of heat transfer rate. When the preheating stage time was 60 min, the viscosity, M_n and M_w of the final products showed the minimum values, respectively. As the final stir speed increased, the viscosity, M_n , M_w and M_w/M_n of the final products were decreased due to an increase of heat transfer rate. The deepness of the top void showed the minimum value when the medium temperature reached at about 380 °C because thermal degradation of the medium took place in good earnest at the temperature. The effects of the operation conditions on the softening point of the final products and the yield were negligible.

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 점성의 액체로 되는 물질을 의미한다. 합성 원료로부터 생산되는 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.

PE 왁스를 제조하는 방법에는 중합법과 열분해법이 있다. 중합법은

적절한 촉매와 chain transfer agent를 사용하여 대기압보다 높은 압력에서 에틸렌 단량체(monomer)를 중합시켜서 PE 왁스를 얻는 방법이다[2, 3]. 열분해법은 PE에 열을 가해서 고분자의 결사슬치기(chain branching) 지점에서 분해가 일어나도록 하여 PE 왁스를 제조하는 방법이다. 열분해법의 경우, 보통 진공 또는 압력이 걸린 교반조를 사용하여 공기 또는 다른 산화제가 없는 상태에서 PE를 290-600 °C로 가열하여 열분해반응을 일으키며[4, 5], 알려진 다른 열분해 공정은 압력을 가하여 원료인 PE가 가열되고 있는 작은 직경의 관을 통과하도록 하여 만드는 것이다[6].

한편, Kossiakoff와 Rice[7]는 radical의 느린 확산에 기인하는 '새장 효과(cage effect)'가 '긴 결사슬치기(chain branching)'를 야기한다고 보고하였다. 이러한 새장효과를 최소화하기 위하여 Guy와 Fixari[8]는 PE

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khchoi@hanbat.ac.kr

왁스보다 높은 끓는점을 갖는 phenylether을 열저항 용매(heat resistant solvent)로 사용하여 열저항 용매 내에서 PE를 열분해함으로써 가지는 작은 PE 왁스를 생산하였다.

PE 왁스의 경우, 다분산성지수가 낮을수록 가공성이 보다 우수해진다. 그러나 열분해법으로 PE 왁스를 생산하는 대부분의 공정은 원료인 PE의 낮은 열전도도 때문에 열분해반응이 완전하지 않거나 어떤 관점에서 과열에 놓이게 된다는 단점을 갖고며, 그러한 단점에 의해 낮은 다분산성지수를 갖는 PE 왁스의 생산이 방해받는다[4]. 그리고 기존의 열분해법은 교반조반응기나 관형반응기 내에 들어있는 PE를 단번에 일정한 반응온도로 가열하여 열분해함으로써 PE 왁스를 제조하는 것이 일반적이다. PE를 단번에 일정한 반응온도로 가열하여 낮은 분산성지수를 갖는 PE 왁스를 제조하려면 고압, 빠른 교반속도, 정밀한 온도조절, 긴 제조시간 등이 필요하다. 한편, 열저항 용매 내에서 열분해반응을 수행하는 방법 또한 사용되는 열저항 용매와 열분해반응의 생산품인 PE 왁스간의 화학적인 유사성으로 인하여 후속적인 용매제거에 있어서의 문제를 초래한다[4].

최근에 Choi[9]는 이러한 열분해법의 문제점을 해결하기 위하여 열분해반응이 본격적으로 일어나는 반응온도(380-400 °C)로 원료를 가열하기 이전에 반응온도보다는 낮은 온도(250-370 °C)로 원료를 가열하여 일정시간 유지하는 1개 이상의 예비가열단계를 두는 것을 특징으로 하는 계단식 가열방법을 제안하였다. 그는 예비가열단계를 두면 원료를 본격적으로 열분해하기 이전에 원료의 열전도도를 증가시키는 것이 가능하며, 루프반응기와 계단식 가열방법을 사용하면 대기압과 낮은 교반속도에서 정밀하게 온도 조절을 하지 않고서도 낮은 다분산성지수(3.90 이하)를 갖는 PE 왁스를 비교적 짧은 시간(5.40시간 이내)에 생산할 수 있었다고 보고하였다. 또한, 그는 예비가열단계의 온도가 제품의 다분산성지수와 점도 그리고 제조시간에 미치는 영향은 무시할만하고, 예비가열단계의 수를 증가시켜도 제품의 다분산성지수는 거의 변하지 않으며, 반응온도가 증가하면 반응속도가 빨라져서 특정한 점도를 갖는 제품을 생산하는데 필요한 반응시간은 감소한다고 보고하였다.

본 연구에서는 낮은 다분산성지수를 갖는 PE 왁스를 보다 경제적으로 생산할 수 있는 계단식 가열방법의 운전조건을 확립할 목적으로 반응시간, 예비가열단계의 유무, 교반시작온도, 예비가열단계시간, 최종 교반속도와 같은 운전조건이 점도와 연화점 그리고 다분산성지수와 같은 PE 왁스 제품의 물성에 미치는 영향에 대해 체계적으로 연구하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에 사용된 루프반응기를 포함하는 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 루프반응기를 구성하는 좌측 수직관(상승관)과 우측 수직관(하강관) 그리고 하부 연결관으로는 직경이 70 mm이고 두께가 5 mm인 스테인리스 스틸 관을 사용하였으며, 상부의 연결부분은 두께가 5 mm인 스테인리스 스틸 판으로 제작하였다. 반응기의 높이는 0.52 m이고 반응기의 내부 부피는 5 L이었다. 원료의 온도와 외벽의 온도를 측정하고 조절하기 위하여 2개의 열전대를 좌측 수직관의 내부(내벽으로부터 26 mm 떨어진 지점)와 외벽에 각각 설치하였다. 반응기에 필요한 열을 공급하기 위하여 상부 연결부분에 200 V, 900 W 용량의 가열 관을 부착하는 한편, 반응기의 하부(좌측 수직관, 우측 수직관과 하부 연결관을 포함하는 부분)는 200 V, 2 kW 용량의 열선을 감아주고 그 외부를 단열재로 감싸주어 외부와 단열이 되도록 하였다. 예비실험으로 PID 제어기의 자동설정(auto tuning) 기능을 사용하여 제어기의 매개변수를 설정하고 가열기에 공급되는 전압을 조절함으로써 내용물의 온도를 제어하였다.

반응기내에 들어 있는 원료의 순환과 혼합을 도모하기 위하여 순환류 발생 날개와 벽급을 날개 그리고 반경방향혼합 날개로 구성된 임펠러

11개를 스테인리스 스틸 판으로 제작하여 사용하였는데[9], 좌측 회전축에 6개를 그리고 우측 회전축에 5개를 각각 설치하였으며, 상승관에서는 상승 흐름이 생기도록 회전축을 반시계방향으로 돌려주었으며 하강관에서는 하강 흐름이 생기도록 회전축을 시계방향으로 돌려주었다.

2-2. 실험방법

본 연구에서 예비가열단계는 내용물의 열전도도를 증가시키기 위하여 분해반응이 급속히 일어나는 반응온도보다 낮은 어떤 온도로 가열한 후에 내용물을 그 온도에서 일정한 시간동안 유지하는 것을 의미하며, 반응단계는 비교적 급속히 분해반응이 일어나는 온도로 내용물을 가열하여 그 온도에서 일정한 시간동안 유지하는 것을 의미한다[9]. 한편, 내용물의 온도가 최초로 예비가열단계의 설정온도에 도달한 후로부터 제어기의 설정온도를 반응온도로 바꾸기 전까지의 시간을 예비가열단계시간으로 정의하였으며, 내용물의 온도가 최초로 반응온도에 도달한 때부터 측정된 시간을 반응시간으로 정의하였다.

실험을 위해 먼저 원료투입구를 열고, 밀도가 0.918 g/cm³이고 용융지수가 10인 PE 2 kg을 반응기내에 투입하였다. 그런 다음에 배기가스 밸브(valve 1)를 닫고 질소 주입 밸브(valve 2)를 열어서 2 atm의 질소를 주입한 후에 질소주입 밸브를 닫고 배기가스 밸브를 열어서 반응기내에 들어 있는 기체를 배출하는 방법을 8차례 수행함으로써 반응기내부를 불활성 기체 분위기로 만들었다. 이 작업이 끝나면 상부와 하부 가열기에 공급되는 최대전압을 200 V로 설정하여 내용물을 가열하기 시작하였다. 내용물을 가열하기 시작한 직후부터 5분 간격으로 열전대를 사용해서 반응기에 들어 있는 내용물의 온도와 반응기 외벽의 온도를 각각 측정하는 한편, 반응기 뚜껑에서 내용물의 상부표면까지의 거리인 상부공간의 깊이는 상부 연결부분에 설치된 관찰 창을 통하여 확인하고 줄자를 사용하여 측정하였다. 예비가열단계가 없는 경우에는 제어기의 설정온도를 처음부터 반응온도(390 °C)로 설정하여 내용물의 온도를 상승시키고 반응온도에서 일정한 시간동안 내용물을 열분해하였다. 계단식 가열방법을 사용할 때에는 예비가열단계로 제어기의 설정온도를 310 °C로 설정하여 내용물을 가열하고 예비가열단계가 끝나면 반응단계로 제어기의 설정온도를 반응온도(390 °C)로 설정하여 내용물의 온도를 상승시키고 반응온도에서 일정한 시간동안 내용물을 열분해하였다. 운전 중에 내용물의 온도가 최초로 교반시작온도에 도달하면 교반기를 20 rpm으로 회전하였다. 그 이후에는 교반기의 회전속도가 최종교반속도에 도달할 때까지 교반기의 회전속도를 매 5분마다 20 rpm씩 증가시켰다. 내용물의 온도가 최초로 반응온도에 도달한 후로부터 일정한 시간 간격(10분)으로 시료채취 밸브(valve 3)를 통하여 제품을 채취하여 제품의 점도와 연화점을 측정하였다. 내용물의 온도가 최초로 반응온도에 도달하여 60분이 지나면 열분해반응을 멈추기 위하여 상부와 하부 가열기의 전원을 모두 껐으며, 내용물의 온도가 대략 350 °C 이하에 도달할 때까지 냉각시켰다. 냉각된 최종 제품은 반응기 하부에 설치되어 있는 제품배출 밸브(valve 4)를 통하여 배출하였다.

교반시작온도가 제품의 물성에 미치는 영향에 대한 실험을 할 때에는 예비가열단계시간을 60분으로 최종 교반속도를 120 rpm으로 고정시키고 교반시작온도를 200, 250, 300 °C로 변화시켰다. 예비가열단계시간이 제품의 물성에 미치는 영향에 대한 실험을 할 때에는 교반시작온도를 250 °C로 최종 교반속도는 120 rpm으로 고정시키고 예비가열단계시간을 30, 60, 75, 90분으로 변화시켰으며, 최종 교반속도가 제품의 물성에 미치는 영향에 대한 실험을 할 때에는 교반시작온도를 250 °C로 예비가열단계시간을 60분으로 고정시키고 최종 교반속도를 60, 90, 120 rpm으로 변화시켰다.

반응물과 제품의 점도는 점도계(Brookfield, Model DV-II+)를 사용하여 140 °C에서 측정하였다. 제품의 연화점은 ring and ball apparatus를 사용하여 ASTM D36의 방법으로 측정하였다. PE 왁스의 수평균분자

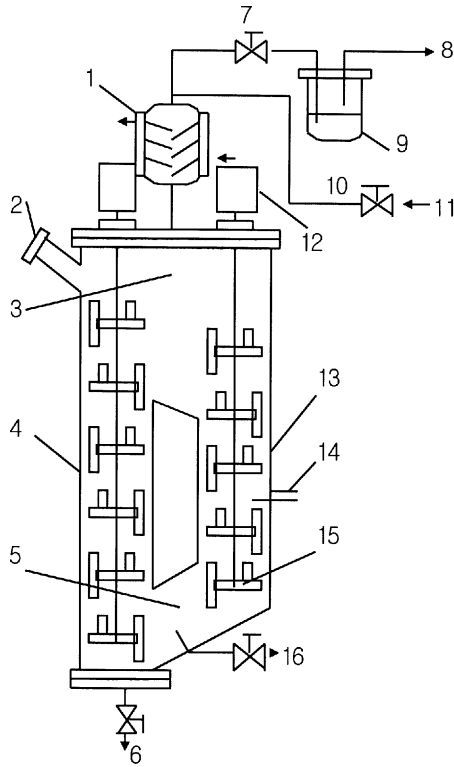


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 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 |

량(M_n)과 질량평균분자량(M_w) 그리고 다분산성지수(polydispersity index, M_w/M_n)는 gel permeation chromatography(Waters, GPC2000)를 사용하여 측정하였다. 이때에 칼럼(column)으로는 연속하여 연결된 3개의 칼럼(column)(HT-2,4,5)을 사용하였으며, 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 사용하였다. 운전온도, 유량 그리고 주입부피는 각각 140 °C, 0.917 ml min⁻¹ 그리고 200 μ l이었다. 시료는 주입을 위해 2시간동안 140 °C에서 용해되어 0.1%의 농도로 준비되었다.

3. 결과 및 고찰

원료의 비등은 열분해반응에 관한 thermogravimetry(Perkin-Elmer, Model 7 TGA) 자료는 Fig. 2와 같다. Fig. 2로부터 원료인 PE는 기본적으로 1 단계 분해됨을 알 수 있었다. 원료는 대략 287 °C에서 분해를 시작하였으며 50%와 90%의 무게손실은 466 °C와 482 °C에서 각각 관찰되었다. 즉, 무게손실이 0.7%인 350 °C까지는 비교적 분해반응이 느리게 일어남을 알 수 있었다. 예비가열단계의 온도는 적어도 내용물의 용융점보다는 높아야 하며 분해반응이 급격히 일어나는 온도보다는 낮아야만 된다[9]. 따라서 본 연구에서는 Fig. 2의 결과를 참고하여 내용물의 용융점보다는 높으면서 비교적 느린 분해반응이 일어나는 온도인 310 °C를 예비가열단계온도로 사용하였다.

Fig. 3은 예비가열단계를 갖지 않는 가열방법을 사용할 때에 운전시간의 증가에 따라 반응기내에 들어있는 내용물의 온도(T_M)와 반응기 외벽의 온도(T_W)의 변화를 나타낸 것이다. 한편, Fig. 4에는 예비가열단계

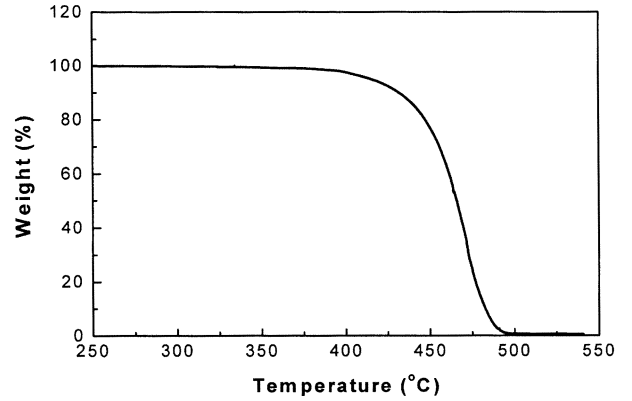


Fig. 2. Thermal gravimetric weight-loss analysis of raw material with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere.

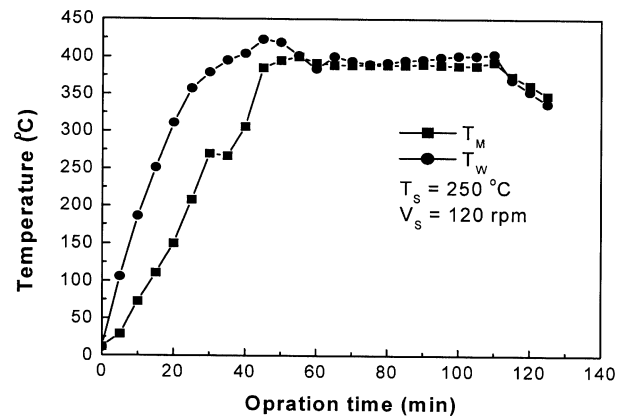


Fig. 3. Variation of the medium and wall temperatures with time for the operation without preheating step.

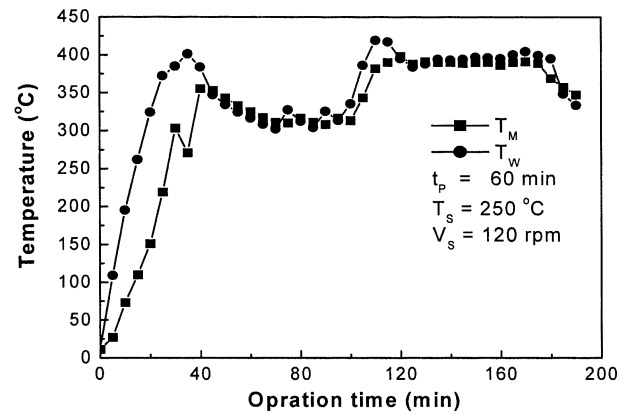


Fig. 4. Variation of the medium and wall temperatures with time for the operation with preheating step.

를 갖는 계단식 가열방법을 사용할 때 운전시간의 증가에 따라 내용물의 온도와 반응기 외벽의 온도의 변화를 나타내었다. PID제어를 하고 있는데도 불구하고 예비가열단계를 두는 계단식 가열방법을 적용하는 경우에는 내용물의 온도가 예비가열단계의 초기(대략 25분 정도)에 설정온도인 310 °C 보다 높았으며, 예비가열단계를 두는 것과는 상관없이 반응단계의 초기(대략 15분 정도)에도 내용물의 온도는 설정온도인 390 °C 보다 높았다(Fig. 3, Fig. 4). 이러한 현상이 일어나는 것은 근본적으로 그 때까지 열분해가 많이 일어나지 않아서 내용물의 열전도도가 낮기 때문이지만 내용물의 온도를 조절하는 데에도 그 원인이 있

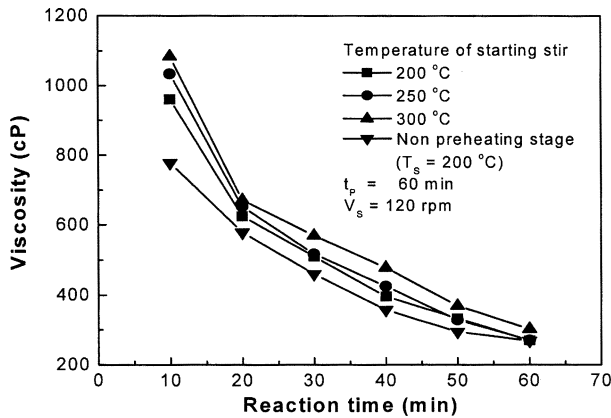


Fig. 5. Effect of the temperature of starting stir on the viscosity as a function of reaction time.

다. 한편, 예비가열단계를 두는 것과는 상관없이 내용물의 온도가 설정치 이하에서 증가하는 대부분의 구간에서는 가열기에 공급되는 전압은 200 V로 일정하였다. 즉, 반응기로 공급되는 열량이 비슷함에도 불구하고 예비가열단계 직후로부터 내용물의 온도가 반응온도에 이를 때까지 외벽의 온도와 내용물의 온도간의 차이는 예비가열단계를 두지 않는 경우의 같은 온도 구간과 비교할 때 상당히 작았다. 이러한 결과로부터 예비가열단계를 거치면 내용물의 열전도도가 예비가열단계를 거치지 않을 때보다 증가하는 것을 알 수 있다[9].

Fig. 5는 제품의 점도에 대한 교반시작온도의 영향을 반응시간의 함수로 나타낸 것이다. 평균분자량은 분해반응의 초기 단계에서 급속하게 감소하며 감소의 정도는 후반 단계에서 급속하게 느려지는 것으로 알려져 있다. 반응의 보다 빠른 단계에서는 분자량과 점도를 감소시키는 주로 두 가지의 비휘발성 단편(fragment)이 생산되며, 늦은 단계동안에는 사슬절단이 지배적이어서 용융체의 질량을 감소시키나 평균분자량은 거의 변하지 않게 놓아두는 휘발성 단편이 생산된다[5]. 따라서 예비가열단계를 갖는 계단식 가열방법을 사용하는 경우에 분해반응의 초기에서는 제품의 점도가 급격히 감소하였으나 제품의 점도가 감소하는 정도는 반응시간이 증가함에 따라서 점차 감소하였다. 예비가열단계를 두지 않는 경우에도 제품의 점도 변화는 이와 유사한 경향을 보여주었다[9]. 한편, 교반시작온도가 높다는 것은 교반을 보다 늦게 시작한다는 것을 의미한다. 즉, 교반시작온도가 증가하면 교반회전수가 최종 교반회전수에 도달하는 동안(최종 교반회전수가 120 rpm인 경우 25분)에 내용물의 혼합 및 순환의 정도는 떨어지므로 그동안의 열전달속도가 느려지게 된다. 교반을 시작하여 최종 교반회전수에 도달하는 동안에 외벽의 온도가 최고 402 °C까지 도달하므로 외벽근처에 있는 내용물의 열분해를 무시할 수 없으며, 열분해로 인한 점도의 감소와 열전도도의 증가 또한 무시할 수 없다. 따라서 교반시작온도가 증가할수록 외벽으로부터 내용물 쪽으로 열전달속도가 증가하기 때문에 더욱 빨리 열분해 반응이 진행되어서 제품의 점도는 감소하였다. 또한, 예비가열단계를 두지 않을 때 제조된 제품의 점도가 계단식 가열방법을 사용한 때의 제품의 점도보다 작았다. 이는 예비가열단계를 두지 않으면 내용물의 온도가 최초로 반응온도에 도달하는 시점의 전후에 외벽의 온도가 대략 20분 동안 400 °C 이상으로 상승하므로(Fig. 3) 저분자량의 왁스가 보다 많이 생산되기 때문으로 설명할 수 있다.

Fig. 6은 제품의 점도에 대한 예비가열단계시간의 영향을 나타낸 것이다. 원료의 열전도도가 낮기 때문에 내용물의 온도가 예비가열단계온도에 도달하는 시점 전후에서 외벽(≤402 °C)과 내용물의 온도(≤355 °C)가 예비가열단계 설정온도보다 높았다. 따라서 예비가열단계 초기에 가열기에 가해지는 전원이 일시적으로 차단되면서 외벽과 내용물의 온도가

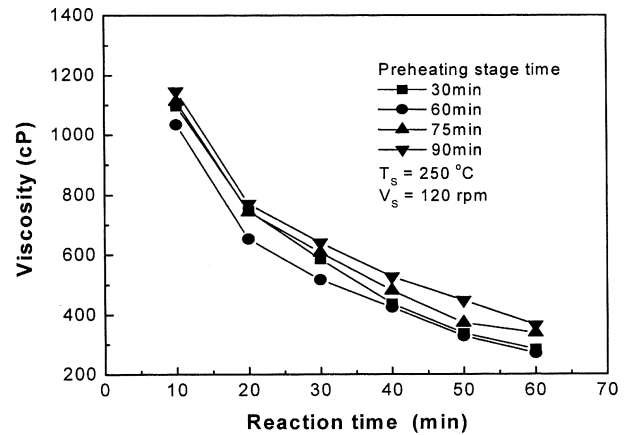


Fig. 6. Effect of the preheating stage time on the viscosity.

함께 예비가열단계온도로 떨어지는데 그동안 걸리는 시간이 대략 30분 정도이다. 즉, 예비가열단계시간이 30분이 될 때까지는 가열기의 전원이 꺼지기 때문에 내용물의 부피가 수축하면서 내용물의 내부에 있던 기포가 완전히 제거되는 현상이 일어났다. 기포가 완전히 제거되면 내용물의 열전도도는 증가하지만 걸보기 내용물의 점도는 커져서 혼합과 순환은 잘 되지 않는다. 예비가열단계시간이 대략 30분 이후에는 내용물의 온도를 예비가열단계온도로 유지하기 위하여 가열기에 전원이 다시 공급된다. 가열기에 전원이 공급되면 분해반응이 일어나서 다시 기포가 발생하였으며, 내용물 내에 들어 있는 기포의 양은 예비가열단계시간이 60분일 때보다 75분이나 90분일 때에 더 많은 것이 관찰되었다. 내용물 내에 기포가 많을수록 걸보기 내용물의 점도가 작아져서 혼합과 순환은 잘 되는 반면에 내용물의 열전도도는 떨어진다. 이러한 이유로 예비가열단계시간이 60분일 경우에 예비가열단계 이후의 온도 상승 기간동안에 외벽에서 내용물 쪽으로 열전달속도가 가장 빨라서 보다 빨리 열분해반응이 일어나기 때문에 제품의 점도가 가장 작았다.

Fig. 7은 제품의 점도에 대한 최종 교반속도의 영향을 나타낸 그림이다. 최종 교반속도를 증가하면 내용물의 혼합과 순환이 향상되므로 외벽에서 내용물 쪽으로의 열전달속도가 증가되어서 분해반응이 보다 빨리 일어난다. 따라서 최종 교반속도를 증가시키면 제품의 점도는 감소하였다.

Table 1은 운전조건들이 최종 제품의 수평균분자량, 질량평균분자량, 다분산성지수와 수율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 교반시작온도를 증가시키면 열전달속도가 감소하기 때문에 최종 제품의 수평균분자량과 질량평균분자량은 모두 증가하였다. 그러나 교반시작온도에 따라 다분산성지수는 크게 변하지 않았다. 예비가열단계시간이 60분일 경우의

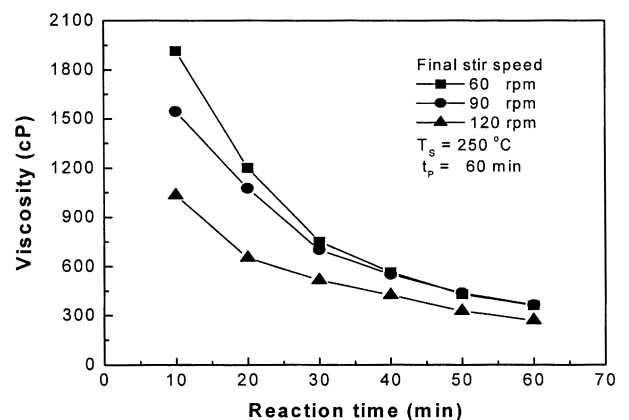


Fig. 7. Effect of the final stir speed on the viscosity.

Table 1. Operation conditions and physical properties of final products

	Non preheating stage	Temperature of starting stir (°C)			Preheating stage time (min)				Final stir speed (rpm)		
	-	200	250	300	30	60	75	90	60	90	120
M_n (g/mol)	2,485	4,164	4,294	4,447	4,403	4,294	4,370	4,681	4,806	4,546	4,294
M_w (g/mol)	13,387	16,393	16,827	17,488	17,257	16,827	17,310	19,684	19,538	18,229	16,827
M_w/M_n (-)	5.4	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	4.0	4.2	4.1	4.0	3.9
Yield (%)	95	95	95	95	95	95	95	96	96	96	95
Manu-fact-ure time (min)	109	173	172	173	142	172	187	201	167	169	172

열전달속도가 상대적으로 빠르기 때문에 예비가열단계시간이 60분일 때의 수평균분자량과 질량평균분자량의 값이 가장 작았으며, 예비가열단계시간이 증가할수록 다분산성지수는 증가하였다. 한편, 최종 교반속도가 증가할수록 열전달속도가 빨라지므로 수평균분자량과 질량평균분자량 그리고 다분산성지수가 모두 감소하였다. 그리고 예비가열단계를 두지 않는 가열방법의 경우에는 계단식 가열방법과 비교할 때에 원료가 국부적으로 과열상태에 놓이는 정도가 심하여 저분자량의 왁스가 보다 많이 생성되므로, 계단식 가열방법으로 생산된 최종 제품에 비해 예비가열단계를 두지 않는 가열방법으로 생산된 최종 제품의 수평균분자량과 질량평균분자량의 값은 모두 작았으나 다분산성지수의 값은 컸다. 한편, 수율은 95-96%로 운전조건에 따라 거의 변하지 않았다. Murty 등 [10]은 HDPE를 비축매 열분해반응하면 생산물의 대부분은 5%이하의 액체 수율을 갖는 왁스라고 보고한 바가 있다.

Fig. 8은 운전시간에 따른 반응기의 뚜껑과 용액사이 에 있는 상부공간 깊이의 변화에 교반시작온도가 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 교반시작온도가 200 °C일 경우에는 다른 경우들과는 달리 교반 초기에 교반기 축의 온도가 상대적으로 낮으며 부분적으로 용융된 고분자 물질의 점도 또한 상대적으로 높아서 부분적으로 용융된 고분자 물질이 교반기 축에 달라붙어 올라가면서 실타래 모양을 형성하였다. 이러한 현상 때문에 교반시작온도가 200 °C일 경우에는 교반 초기에 상부공간 깊이가 급격히 감소하였다. 그 후 계속해서 반응기의 벽면이 가열되면 형성되었던 실타래 모양이 점차 녹아내리기 때문에 상부공간의 깊이는 다시 증가하였다. 따라서 운전시간이 대략 25분일 때에 상부공간의 깊이가 급격히 감소하였다가 다시 증가하는 실험결과가 얻어졌다. 한편, 예비가열단계의 유무와는 관계없이 내용물의 온도가 분해반응이 본격적으로 일어나기 시작하는 온도(대략 380 °C)에 도달하였을 때 다량의 기체가 발생하여서 용액의 높이가 급격히 상승하므로 상부공간의 깊이는 그 시점에서 급격히 감소하였다. 그 직후에 내용물의 온도가 반응온도에 도달하면 가열기의 전원이 꺼지며, 상당기간 반응기에 가해지는 열이 차단되기 때문에 발생하는 기체의 양이 급격히 감소하였으며, 이로 인

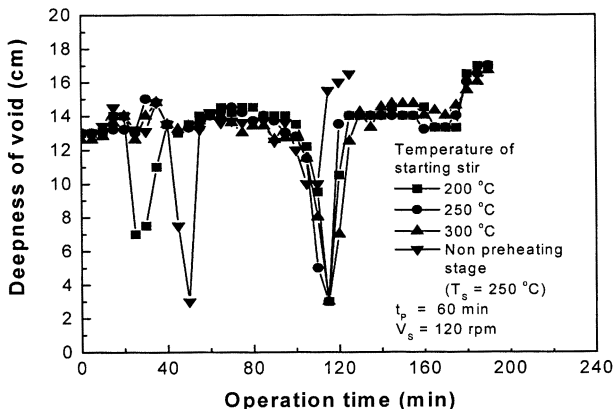


Fig. 8. Effect of the temperature of starting stir on the variation of deepness of the void with operation time.

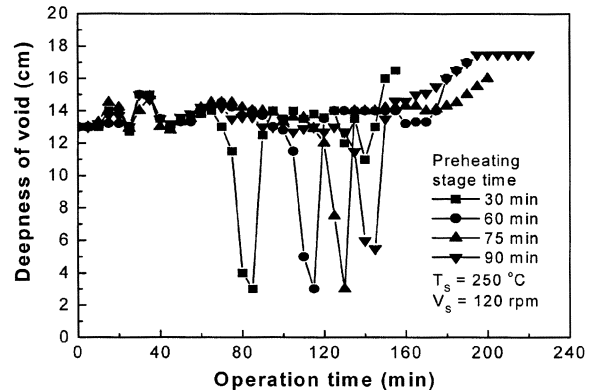


Fig. 9. Effect of the preheating stage time on the variation of deepness of the void with operation time.

상부공간의 깊이는 급격히 증가하였다. 따라서 운전조건과 관계없이 내용물의 온도가 대략 380 °C에 도달하여 반응이 본격적으로 일어나는 시점에서 상부공간 깊이는 최저값을 보여주었다.

Fig. 9는 운전시간에 따른 상부공간 깊이의 변화에 예비가열시간이 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 예비가열시간이 증가하면 예비가열시간이 증가한 만큼 내용물의 온도가 380 °C에 도달하는 시간이 지연되므로 상부공간의 깊이가 급격히 감소하였다가 증가하는 현상이 그 시간 만큼 각각 지연되어 나타났다.

최종 교반속도가 운전시간에 따른 상부공간 깊이의 변화에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9와 Fig. 10을 함께 살펴보면 내용물의 온도가 대략 380 °C에 도달하여 반응이 본격적으로 일어나는 시점에서 얻어지는 상부공간 깊이의 최저값은 예비가열시간이 90분일 때와 최종 교반속도가 60 rpm일 때에는 다른 조건의 경우와 비교하여 상당히 작음을 알 수 있다. 그러한 결과가 얻어진 이유는 이미 설명하였듯이 예비가열시간이 90분이거나 최종 교반속도가 60 rpm인 조건의 경우

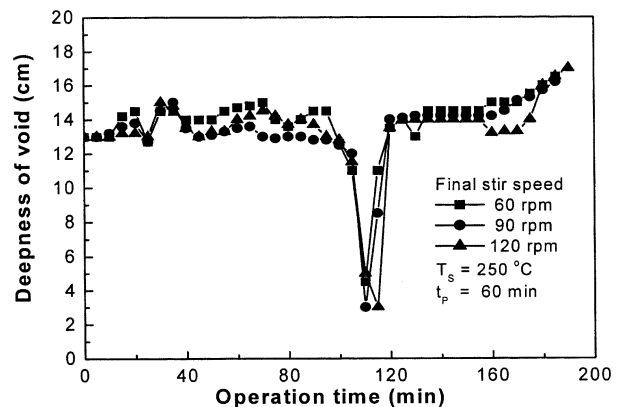


Fig. 10. Effect of the final stir speed on the variation of deepness of the void with operation time.

Table 2. Effect of operation conditions on softening point

Reaction time	Softening point (°C)						
	10	20	30	40	50	60	
Non preheating stage (°C)	390	104	104	103	102	101.5	101
Temperature of starting stir (°C)	200	105	104	103	102.5	102	101
	250	105	104	103.5	103	102	101
	300	105	104	104	103	102	101.5
Preheating stage time (min)	30	105	104	104	103	102	101.5
	60	105	104	103.5	103	102	101
	75	105	104	104	103	102	102
	90	105	104	104	103	103	102
Final stir speed (rpm)	60	106	105	104	103	103	102
	90	105.5	105	104	103	103	102
	120	105	104	103.5	103	102	101

에는 다른 조건들에 비해 열전달속도가 낮아서 열분해반응이 느리게 일어나기 때문이다. 한편, 예비가열시간이 90분일 때와 최종 교반속도가 60 rpm일 때를 제외한 대부분의 운전조건에서 상부공간 깊이의 최저값은 대략 3 cm이었다. 그 값을 사용하여 필요한 반응기의 최소부피를 계산하였다. 가열을 시작하기 전에 측정된 걸보기 원료 부피의 대략 1.4배였다. 즉, 본 연구에서 사용한 원료와 운전조건으로 PE 왁스를 제조할 때에 반응기의 부피를 적어도 걸보기 원료 부피의 1.4배보다는 크게 하여야 운전 중에 내용물이 열교환기쪽으로 넘쳐 나오는 현상을 방지할 수가 있음을 알 수 있다.

Table 2는 운전조건들이 최종 제품의 연화점에 미치는 영향을 보여주고 있다. 반응시간이 증가할수록 열분해반응이 더욱 진행되어서 평균분자량이 더욱 감소한 제품이 얻어지므로, 다른 운전조건의 변화와는 관계없이 반응시간이 증가할수록 제품의 연화점은 감소하였다. 한편, 예비가열단계의 유무와 본 연구에서 연구한 범위의 교반시작온도, 예비가열단계시간 그리고 최종 교반속도와 같은 운전조건의 변화는 최종 제품의 연화점에 거의 영향을 주지 않았다. 반응시간이 60분일 때에 얻어지는 최종 제품의 연화점은 101-102 °C이었다.

4. 결 론

본 연구에서 반응기로는 루프반응기를 사용하고 내용물의 온도를 제어할 때에 PE의 열분해 반응 운전조건인 반응시간, 예비가열단계의 유무, 교반시작온도, 예비가열단계시간 그리고 최종 교반속도가 점도, 연화점, 수평균분자량, 질량평균분자량과 다분산성지수와 같은 PE 왁스제품의 물성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 본 연구에서 얻은 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 다른 운전조건의 변화와 관계없이 반응시간이 증가할수록 제품의 점도와 연화점은 감소하였다.
- (2) 교반시작온도를 증가시키면 열전달속도가 감소하기 때문에 최종 제품의 점도, 수평균분자량, 질량평균분자량은 모두 증가하였다.
- (3) 예비가열단계시간이 60분일 때 최종 제품의 점도, 수평균분자량, 질량평균분자량은 최저값을 보였다.
- (4) 최종 교반속도를 증가시키면 열전달속도가 증가하기 때문에 최종 제품의 점도, 수평균분자량, 질량평균분자량, 다분산성지수는 모두 감소하였다.
- (5) 내용물의 온도가 본격적인 분해반응이 일어나는 대략 380 °C에 도달할 때에 상부공간의 깊이는 최저값을 보여주었다.
- (6) 운전조건의 변화는 최종 제품의 연화점과 수율에는 거의 영향을 주지 않았다.

사용기호

- M_n : number average of molecular weight [g/mol]
 M_w/M_n : polydispersity index [-]
 M_w : weight average of molecular weight [g/mol]
 T_M : medium temperature [°C]
 T_p : preheating stage temperature [°C]
 t_p : preheating stage time [min]
 T_s : temperature of starting stir [°C]
 T_w : wall temperature [°C]
 V_s : final stir speed [rpm]

참고문헌

1. Erkrone, D., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol 24, John Wiley & Sons, New York, 466(1984).
2. Buechner, O. and Immel, W., "Production of Low Molecular Weight Waxy Polyethylenes," U.S. Patent No. 3,557,074(1971).
3. Eberhardt, G. G., "Method of Producing Straight Chain Waxes by Catalytic Polymerization of Ethylene", U.S. Patent No. 3,567,703(1971).
4. Rätzsch, M. and Grundmann, H., "Process for Producing Waxlike Low Molecular Ethylene Polymers and Copolymers," U.S. Patent No. 3,441,628(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 Senda, H., "Preparation of Low Molecular Weight Polyolefin," Japan Patent Publication No. 03-062804(1991).
7. Kossiakoff, A. and Rice, F. O., "Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Resonance Stabilization and Isomerization of Free Radicals," *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 590-595(1943).
8. Guy, L. and Fixari, B., "Waxy Polyethylenes from Solution Thermolysis of High Density Polyethylene: Inert and H-Donor Solvent Dilution Effect," *Polymer*, **40**, 2845-2857(1999).
9. Choi, K. H., "A Method of Producing Polyethylene Wax Having a Low Polydispersity Index," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 667-672(2001).
10. Murty, M. V. S., Grulke, E. A. and Bhattacharyya, D., "Influence of Metallic Additives on Thermal Degradation and Liquefaction of High Density Polyethylene (HDPE)," *Polymer Degradation & Stability*, **61**, 421-430(1998).