高分子物質의 熱分解에 關한 研究

(第4報) Polyethylene 및 Polypropylene 의 熱分解에 關하여

成佐慶* · 盧益三** · 金鍾燁*** · 張宗俸****

(1963. 3. 29 受理)

On the Pyrolysis of Polymers

IV. Pyrolysis of Polyethylene and Polypropylene

By Chwa-Kyung Sung, Icksam Noh, Jung Yup Kim and Sung Bong Chang

National Industrial Research Institute

Pyrolysis of polyethylene and polypropylene has been studied in order to clarify the mechanism of chain scission and effect of oxygen on degradation. Rate of weight decrease was measured under nitrogen and air atmosphere at constant temperature for the samples of high density polyethylene, low density polyethylene and isotactic polypropylene, and then gaseous hydrocarbons produced from pyrolysis were analysed by gas chromatography.

Although there is little substantial difference between composition of hydrocarbon gases from pyrolysis of high density polyethylene and low density polyethylene except some difference in quantity of total gas produced, gas composition from polypropylene pyrolysis is differ from that of polyethylene pyrolysis. Gases from pyrolysis under air contain much more unsaturated hydrocarbons than those from pyrolysis under inert gas.

緒 論

高密度 Polyethylene(PE—HD)은 分岐鎖가 거의 없는 Polymethylene 에 가까운 構造이며 低密度 Polyethylene(PE—LD)은 不規則한 相當數의 分岐鎖를 가졌고, Polypropylene(PP)은 規則的인 分岐鎖를 가졌다는 點에서 構造와 熱分解와의 關係를 論하기가 便利한 對象이 된다. 이와같은 觀點에서 Oak 와 Richards 는 일찍이(HD 가 나오기 前) PE 의 分解가 分岐點에서 일어난다는 것을 밝혔으며[1] Wall 等은 線形 및 分岐鎖 PE 사이에 加熱時의 重量減少速度에 큰 差가 있음을 밝히고[2] 그後 Wall 과 Straus 는 그 原因을 究明코저 各種試料를 使用하여 動力學的 研究를 試圖하였다.[3,4] 이들은 眞空下에서 實驗을 實施하였다. 이들의 酸化에 關하여는 그리 높지않은 溫度에서의 酸素吸收量을 測定하여 分岐數가 많을수록 吸收量이 많다는 報告가 있고[5,6] 空氣中에서 加熱하였을때의 構造變化를 赤外線스펙트럼으로 追跡한 研究가 있다.[7] 그러나 分解해서 나오는 生成物에 關하여는 檢索되어 있지 않다.

著者等은 精製한 上記 3種試料에 對하여 우선 一定溫度下에서의 熱減量曲線을 窒素氣流下 및 空氣氣流下에서 測定하여 比較하고, 다시 空氣中 및 不活性氣體中에서의 高溫熱分解 까스生成物을 定量하고, 다시 熱分解時間經過에 따른 各 分解生成까스의 消長을 定量하였다.

實 驗 方 法

試 料

第1報 및 2報의것과 같은 試料이나 本實驗과 같은 目的으로는, 더욱 精製할 必要가 있어 PE—HD 및 PE—LD 는 各各 Soxhlet 에서 Acetone 으로 50時間 抽出하고 眞空乾燥하였으며 PP 는 美國某會社에서 Ziegler 觸媒로 Propylene 을 重合하여 重合體를 Ether 및 n-Heptane 으로 抽出하여 Atactic 部를 除去한 Isotactic

* ** *** **** 國立工業研究所

의 것이며 Ingredient는 含有치 않은 것으로 그대로 使用하였다.

重量減少曲線

第1報의 方法을 準用하였으나 窒素 및 空氣氣流下에서 一定溫度에서의 重量減少를 時間經過에 따라 記錄하였다. 까스의 流速은 每分 100 ml로 하였으나 試料의 量은 擴散의 影響을 줄이기 爲하여 50 mg을 使用하였다.

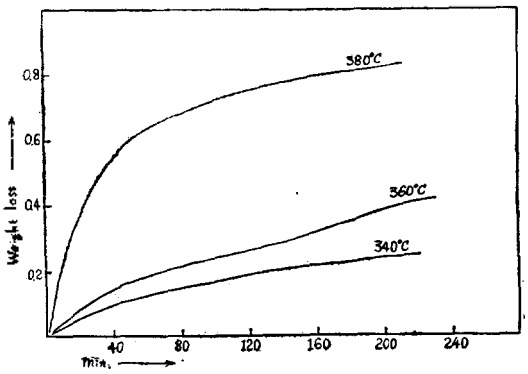

Fig. 1 Weight loss curve of PE-LD under nitrogen

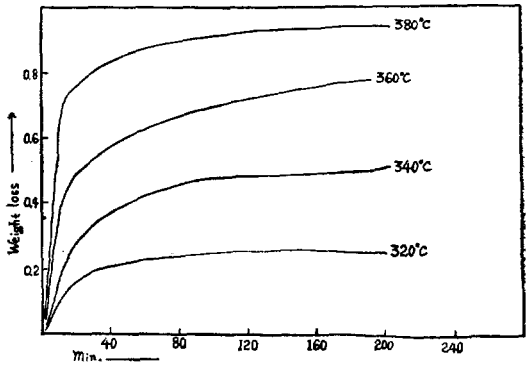

Fig. 4 Weight loss curve of PE-LD under air

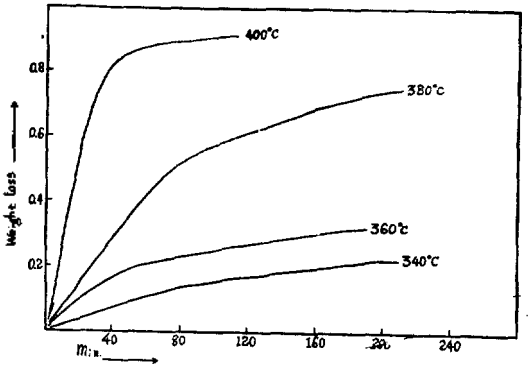

Fig. 2 Weight loss curve of PE-HD under nitrogen

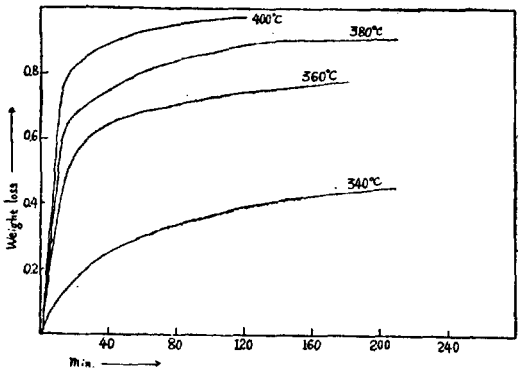

Fig. 5 Weight loss curve of PE-HD under air

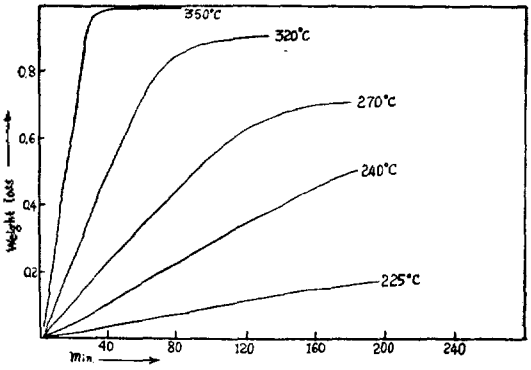

Fig. 3 Weight loss curve of polypropylene under nitrogen

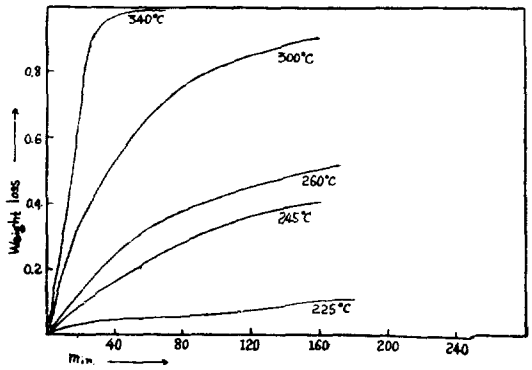

Fig. 6 Weight loss curve of polypropylene under air

熱分解生成物의 檢索

熱分解는 第2報 및 3報의 方式을 準用하였으며 헬륨氣流 및 空氣氣流中에서 試料 0.25g을 熱分解하였다. 各分解에 있어서는 一定時間마다 까스發生量을 測定하고 그 中의 各 까스炭化水素의 量을 定量하였다. 모든 分解는 450°C에서 實施하였다.

까스의 確認과 定量은 別途 報告하는 方式에 依하였다.[8] 即 40°C에서 Tetraethyleneglycol dimethylether column을 主로 使用하고 Silica gel column을 並用하였으며 Internal normalization 方式에 依하여 各 Peak 面積總計에 對한 各成分 Peak 面積의 比를 各成分의 容量百分率로 하였다. Peak 面積의 測定에는 自動積分計를 使用하였다.

實驗結果 및 討論

加熱에 依한 重量減少

PE—LD, PE—HD, 및 PP의 3種試料에 對하여 一定溫度下에서의 重量減少를 時間經過에따라 空氣 및 窒素氣流下에서 測定한 結果를 Fig 1, 乃至 6에 나타낸다. 窒素下에서의 曲線(Fig 1, 2, 3)을 볼때 Fig 1과 2는 類似하나 이것들이 3과는 若干다르다. 分解는 PP가 PE보다 훨씬 얕은 溫度에서 일어남을 알수 있고 第1報에서의 結果와 一致한다. PE에 對하여 眞空下에서의 旣往의 硏究와[9,10] 比較할때, 本實驗의 不活性氣流下의 減量曲線은 Mardorshy의 얻은 曲線과[10] 類似하다. Jellinek는 零次反應으로 하여 速度恒數를 求하고 있고[9] Madorsky는 重量減少를 a라 할때 log 100/(100—a)를 時間에 對하여 Plot 하고 이것이 相當한 範圍에 걸쳐 直線이 된다하여 이로부터 速度恒數를 求하고 있다. 即 一次反應으로 다룬 것이다. (이들의 試料는 PE—LD에 該當하는 것임) 本實驗結果를 一次反應으로 다루어보았으나 反應의 初期에는 이것이 適合한것 같으나 곧 이에 背違됨으로 本實驗에서 速度恒數는 求하지 않았다.

空氣氣流下에의 測定結果는 Fig 4, 5, 6과 같으며 窒素下에서의 結果에 比較할때 같은 溫度에 있어 空氣中에서는 훨씬 分解速度가 빠르고 短時間에 높은 分解率에 到達함을 알 수 있다.

PE, PP의 分解生成物을 보드래도 數많은 炭化水素의 生成을 보이며 比較的 規則的인 構造의 Isotactic PP에 있어서도 Propylene으로의 分解率은 얼마되지 않는다. 이것은 Polymer 鎖에 있어서의 無秩序한 分裂을 함을 나타내는 것으로서 減量曲線의 解析은 매우 어렵다.

熱分解生成物의 檢索

熱分解生成物의 確認은 別途報告하는 方式[8]에 依하여 Tetraethyleneglycol dimethylether column으로 大部分의 까스炭化水素를, Silica gel column으로 Methane과 C_2 炭化水素를 確認, 定量하였다. Fig 7은 PE-LD의 헬륨下熱分解生成物의 F-column에 依한 Chromatogram으로서 C_2 炭化水素, Propane, Propylene, i-Butane, n-Butane, Isobutylene, Butene 1, Butene-2 (Isopentane과 겹침), 및 Butadiene(n-Pentane과 겹

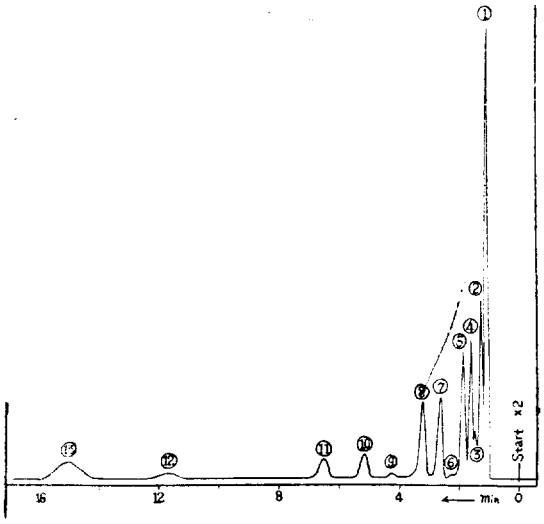

Fig. 7 Gas chromatogram of gases from PE—LD pyrolysis (F-column)

① Air ② C_2 Hydrocarbons ③ CO_2 ④ Propane ⑤ Propylene ⑥ Isobutane ⑦ n-Butane ⑧ Isobutylene ⑨ Butene-2 (Isopentane) ⑩ Butadiene (n-Pentane) ⑪⑬ C_5 Unsaturated hydrocarbons ⑫ Isoprene

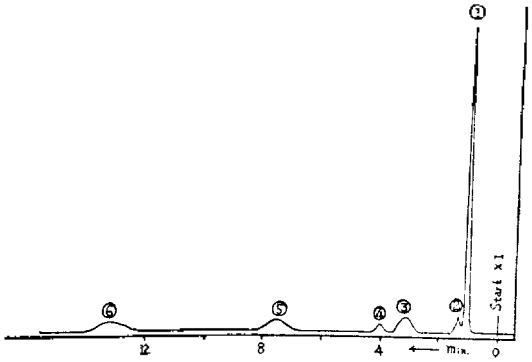

Fig. 8 Gas chromatogram of gases from PE—LD pyrolysis (J-column)

① Air ② Methane ③ CO_2+Ethane ④ Ethylene ⑤ Propane ⑥ Propylene

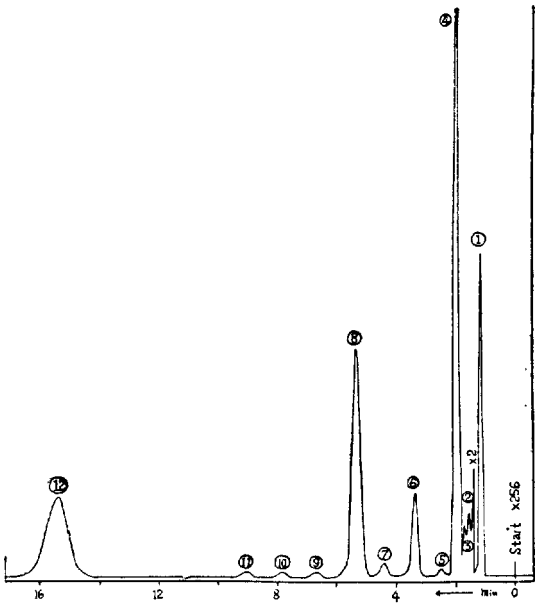

Fig. 9 Gas chromatogram of gases from PP Pyrolysis under helium

① Air ② CO_2 ③ Propane ④ Propylene ⑤ Isobutane ⑥ Isobutylene ⑦ Butene-2 (Isopentane, ⑧ Butadiene (n-Pantane) ⑨⑩⑪⑫ C-Unsaturated hydrocarbons.

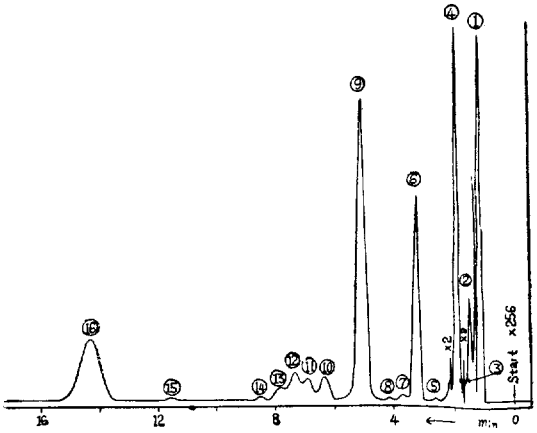

Fig. 10 Gas chromatogram of gases from PP pyrolysis under air

① Air ② CO_2 ③ Propane ④ Propylene ⑤ n-Butane ⑥ Isobutylne ⑦ Butene ⑧ Betene-2 (Isopentane) ⑨ Butadiene. (n-Pentane) ⑩⑪⑫⑬⑭⑯ C_5 unsaturated Hydrocarbons ⑮ Isoprene

침)의 在存를 알수 있고, Retention time 11.6 및 15.2에 各各 Peak가 存在한다. 第3報의 結果로 Isoprene의 Retention time이 11.7임이 밝여져 있다. 그러므로 大體로 Peak 10과 Peak 12사이는 C_5의 不飽和炭化水素가 나타날 領域으로 생각되며 Pentadiene 1, 3 같은 C_5의 n-Diene은 Isodiene보다 Retention time이길것이므로 Peak 11以後에 나타날것으로 Peak 13은 Pentadiene 1, 3이거나 或은 Hexene으로 推測된다. F-column에서는 C_2炭化水素의 分離能이 좋지 않고 特히 空氣下의 熱分解에 있어서는 多量의 空氣의 存在에 依하여 C_2炭化水素 Peak가 가려지는 傾向이 있으므로 J-column을 使用하여 이를 分離하였다. Fig 8은 PE—LD 熱分解까스의 J-column에 依한 Chromatogram으로서 Methane peak와 Ethylene peak를 確實히 認定할 수 있고 Ethane peak는 CO peak와 겹친다. 그러나 F-column에 있어서의 C_2炭化水素 Peak, CO_2 Peak 및 J-column에서의 Ethylene 및 CO_2와 Ethane의 겹친 Peak를 比較하므로서 Ethane의 存在 및 그 量을 알수 있다.

PE—HD의 熱分解生成까스의 成分檢索結果는 PE—LD 때와 大同小異하다. 다만 Ethylene을 거의 認定할 수 없었다. (LD 때도 Ethylene 生成量은 微量이었음)

Fig 9는 PP의 熱分解生成物의 F-column에 依한 Chromatogram으로서 PE 때와 比較할때 特히 큰 Propylene 및 Butadiene 및 n-Pentane에 該當하는 Peak가 눈에 띠이고 Butane, Isobutane 및 Butene-1이 거의 없으며 Retention time 7.9 및 8.6의 Peak가 새로 나타나며 15.2의 Peak가 特히 크다. Retention time 7.9와 8.6은 前述한바와같이 C_5의 monoolefine으로 추측된다.

Fig 10은 空氣存在下에서 PP의 熱分解生成까스의 F-column에 依한 Chromatogram이다. 헬륨下에서와 特히 틀리는 點은 不飽和炭化水素가 多量이며 多量의 CO_2가 認定된다는 點이다. 空氣中에서의 熱分解에서는 含酸素化合物의 生成을 豫測할수있으나 F-column에 있어서의 이런化合物들의 Retention time은 까스炭化水素들보다 길다는 것을 알았으며 檢索對象에서 除外하였다.

Table 1은 3種 Polymer의 不活性氣體下 및 空氣氣流下에서의 熱分解에 依하여 生成된 炭化水素까스의 Gas chromatagraphy에 依한 定量結果이다. 熱分解模樣이 時間的으로 어떻게 變化하는가를 明確히 하기 爲하여 各 Polymer의 加熱을 始作하고부터 1分後에서 5分間까지, 다시 1分後에 即 처음부터는 7分째부터 12分까지 5分間, 13分째부터 5分間, 20分째부터 5分間等 4回에 걸쳐 各各 該當時間에 發生하는 까스의 量과 그 까스中의 各成分의 量을 定量하였다. 그中

에서 第2區分의 結果를 綜合한것이 Table 1이다. Chromatogram의 Peak 面積으로부터 各成分의 量을 定하고 까스發生總量 및 試料量으로부터 polymer의 g當各까스의 生成量을 ml로 나타낸 것이다.

Table 1으로부터 炭化水素까스의 生成總量을 計算하면 헬륨下에서 PE—HD가 15.9 ml/g, PE—LD가 18.3 ml/g, PP가 56.2 ml/g가 되어 分岐領의 數가 많을수록 多量의 分解까스가 生成함을 알수있다. 空氣中加熱에서는 그 量은 더 많아지나 順序는 變化하지 않는다. 即 PE—HD가 60.4 ml/g, PE—LD가 75.8 ml/g이고 PP는 33.9 ml/g이다. 여기서 PP에서의 生成量이 적으나 PP에있어서는 第一區分에서 67.3 ml/g의 生成을 보이고 있다. 같은 區分에서의 窒素下에서의 PP로부터의 生成量은 35.8 ml/g이었다. PE는 헬륨下든 空氣中에서든 第2區分에서 第一 活潑히 까스의 發生을 보이며 헬륨下의 PP에서도 그렇한데 空氣中에서의 PP의 分解는 第一區分에서 第一 活潑히 까스의 發生을 보이고 漸次 까스生成量이 減少하는 것이다.

이와같이 空氣中加熱에서는 PE는 헬륨下에서보다 約 4倍에 達하는 炭化水素까스를 發生한다. 그러나 PP는 第一區分을 勘案하여도 까스發生量은 空氣中에서 헬륨下때보다 그렇게 增加하지 않는다.

헬륨下分解에있어서 PE에서의 分解까스中의 不飽和炭化水素가 不確實한 Retention time(RT) 15.2의 Peak를 加算하여도 分解까스中의 炭化水素까스 全量에 對한 比率이 LD가 49%, HD가 45.6%로 50%에 若干未達이나 空氣中에서의 生成까스에 있어서는 이것이 各各 76 및 74%가 된다.

PE에 있어서 空氣中分解에 있어서 헬륨下分解와 틀리는點은 Ethylene, Propylene의 生成量의 急激한 增加이다. Butene中에서는 Isobutylene의 量만이 增加를하고있고 그밖에 RT 6.5 및 15.2에 該當하는까스의 量이 相當히 增加하고 있고, Methane 發生量도 數倍의 增加를 보인다. 이런 傾向에 있어 LD와 HD사이에 根本的差異는 찾아볼수 없다. 그러나 PP에 있어서는 第1區分과 第2區分을 合하여도 Ethylene, Propylene, Isobutylene, RT 15.2의 Peak等의 量의 增加를 보이고 있으나, PE때와 같은 큰 增加는 보이고 있지 않다. 그리고 RT 7.4에 헬륨 分解에서는 볼수 없었던 새로운 Peak의 出現을 볼수 있었다. 그러나 第一 區分만을 比較하면 헬륨下에서보다 空氣中에서는 Ethylene 및 Propylene의 量이 各各 4倍 및 2.5倍 增加하고 있다

Table 1. Amounts of gases (ml/g of polymer) produced from PE and PP pyrolysis between 7 th minutes and 12 th minutes after heating at 450°C

	Under He			Under air		
	PE-LD	PE-HD	PP	PE-LD	PE-HD	PP
Methane	0.82	0.24	?	6.8	?	1.80
Ethane	2.25	2.58	0.71	2.57	2.08	?
Ethylene	0.64	—	0.63	22.8	21.00	1.32
Propane	2.35	1.90	1.18	1.63	1.39	trace
Propylene	2.65	2.66	17.85	17.3	15.1	10.05
Isobutane	trace	0.06	trace	0.27	0.4	trace
n-Butane	2.02	1.05	trace	1.84	1.36	trace
Isobutylene	2.30	1.00	3.58	8.55	7.1	2.86
Butene-1	0.15	0.21	trace	0.45	0.33	trace
Butene-2(i-C_5H_{12})	0.10	0.19	0.72	0.22	0.09	—
Butadiene (n-C_5H_{12})	1.05	1.16	14.55	0.30	2.42	5.55
RT 6.5	0.97	0.87	0.24	4.01	3.79	0.63
7.0	—	—	—	—	—	0.91
7.9	—	—	0.88	—	—	trace
8.6	—	—	0.52	—	—	trace
11.6	0.62	0.60	—	1.07	0.46	—
15.2	2.08	2.05	15.3	8.00	4.85	10.8
CO_2	1.32	1.36	2.08	23.20	20.9	25.0

炭化水素重合體의 熱分解에 關하여는 Free Radical 機構가 一般的으로 認定되어 있고 PE의 分解에 있어서도 같은 機構이다. 分解를 받기 쉬운點은 連鎖의 第一 弱한 點이며 PE에서는 連鎖의 分枝點 및 二重結合의 α-位가 이런 點이다. Smith는 高壓法製品 (DYNH, LD)과 低壓法製品(Super Dylan, HD)에 對하여 各各 分枝點인 三次炭素의 存在數와 二重結合의 數를 報告하였다[11]. 그 結果에 依하면 主鎖의 C 1000個當 分枝數는 LD에서 21.5, HD에서 3이며, 二重結合은 LD가 0.6, HD가 0.7이다.

本實驗試料에 있어서 PE의 HD와 LD의 分枝數와 二重結合의 數도 大略이에 準한다고 생각할 수 있을 것이다.

PP에 있어서는 分枝點의 數는 C 1000個當 500個이다. 勿論 이點이 全部 同時에 分解에 參與하지는 않겠으나 PE의 分枝點의 數와는 比較도 안되리 만큼 많으며 PE의 LD와 HD에 있어서의 그數의 差는 이에 比하면 極히 작다. 分解까스 總量이 HD, LD PP의 順으로 많아지

며 HD, LD의 差는 PP와 PE의 差에 比하면 매우 작다는 것이 이때문으로 推測된다.

PE는 LD에 있어서도 PP와 比較할때 主로 直鎖의 分裂에 依한 까스炭化水素의 生成이 主가 될것이므로 飽和 不飽和를 合한 C_2, C_3 및 C_4 炭化水素의 生成量사이에 別로 큰 差가 없으나 PP에서는 C_2가 매우 적으며 C_3 特히 Propylene이 많고 C_4에서는 n는 거의 없으며 主로 iso 炭化水素뿐이며 C_5 炭化水素가 相當量 存在하는것 等도 Polypropylene의 構造로 보아 推測할수 있는 것이다.

本實驗結果에 依하여도 上述한바와 같이 空氣中 및 헬륨中 3種試料의 熱分解에 있어 熱分解의 難易 및 分解生成物의 差異를 認定할 수 있으나 이 結果만으로 이와같은 炭化水素重合體의 分解機構를 論議하기에는 速斷의 憂慮性이 많다. 그러나 外觀上 거의 同一한 PE와 PP의 Identification으로는 不活性氣體下의 熱分解까스의 F-column(40°C에서)에 依한 Chromatogram을 比較하므로 그 目的을 達成할 수 있다. 即 PP熱分解까스의 F-column Chromatogram에 있어 PE 때의 그것과 特히 틀리는點은 Fig 7 및 9에서 보는 바와 같이 Propylene의 Peak, Butadiene에 該當하는 Peak 및 RT 15.2의 Peak가 特히 크다는 點, 그리고 RT 7.9 및 8.6의 Peak의 出現이다. 空氣中熱分解에있어서 PE 때의 特히 큰 Ethylene Peak의 存在도 特徵이다. 그러나 PE의 HD와 LD사이의 區別은 이 方式으로는 不可能하다.

引 用 文 獻

(1) W. G. Oakes & R. B. Richards; *J. Chem. Soc.* **1949**, 2929

(2) L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus & R. Simha; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3430 (1954)

(3) L. A. Wall & S. Straus; *J. Polymer Sci.*, **44**, 313 (1960)

(4) S. Straus & L. A. Wall; *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **65 A**, 221 (1961)

(5) T. H. Meltzer, J. J. Kelley & R. N. Goldey; *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 84 (1960)

(6) W. L. Hawkins, W. Matreyek & F. H. Winslow; *J. Polymer Sci.*, **41**, 1 (1959)

(7) J. P. Luongo; *J. Polymer Sci.*, **42**, 139 (1960)

(8) 成佐慶, 盧益三, 金鍾燁; 本誌 **7**, 128(1963)

(9) H. H. G. Jellinek; *J.Polymer Sci.*, **3**, 850 (1948) **4**, 1, 13 (1949)

(10) S. L. Madorsky, *J. Polymer Sci.*, **9**, 133 (1952)

(11) D. C. Smith; *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1161 (1956)