

高分子物質의 劣化에 關한 海外 研究動向

金 鍾 爽*

1. 序 言

高分子物質에 對한 劣化現象을 과학적으로 연구하기 시작한 것은 “천연고무에 대한 劣化研究”라는 것은 다 아는 사실이다.

英國 고무협회의 Balland, Bateman 등이 중심이 되어 천연고무의 劣化에 대한 研究로 自動酸化 mechanism을 확립한 것이 世界 第2次 大戰 直后인 1940年代였다.

大戰后 경제부흥에 힘입어 새로운 高分子材料가 개발되기에 이르렀고 천연고무의 劣化에 대한 自動酸化 理論은 合成 高分子의 劣化에도 적용되었으며 더우기 機器分析의 진보로 因하여 劣化研究는 현저하게 발전되었다. 따라서 열화에 수반하여 화학구조의 변화, 분자량의 변화, 物性의 변화등 高分子의 구조와 관련하여 자세하게 연구되었다. 그리하여 劣化現象이 서서히 究明되었고 따라서 高分子物質을 안정화시키는 기술도 현저하게 진보됨으로서 안정화된 일반용 高分子材料의 생산 보급도 충분하였다. 經濟의 고도성장은 高分子産業에서도 예외는 없는것이라 高分子材料의 大量生産→大量消費→大量廢棄의 形態로 변하게되자 새로운 현상이 나타났다 즉 “폐기 플라스틱·고무”에 대한 사회적 문제이다. 이러한 문제점으로 熱分解, 再活用, 熱利用등을 중심으로하는 폐기 고분자 재료를 유효하게 이용할려는 기술개발연구가 성행되었으며 이와 더불어 폐기후 자연환경조건 아래에서 쉽게 붕괴되고 또 生態界에 악영향을 끼치지 않으면서 환경을 오염시키지 않는 소위 崩壞性高分子 다시말하면 高分子材料의 壽命을 규제하는 연구

에도 주력되었다. 이처럼 崩壞性高分子에 대한 연구 이와같이 高分子 劣化研究의 推移는 변천하는 사회적동향을 민감하게 반영시키고 있는데 그간의 기술진보도 현저하였지만 이러한 기술동향을 완전히 파악한다는 것은 무척 어려운 일이라 본고에서는 高分子材料의 劣化要因으로 가장 중요한 熱과 빛에 관한 최근 해의 연구동향을 소개하는 정도로 요약하고 동시에 참고문헌을 소개하여 필요한 독자들에게 다소라도 도움이 될까 합니다.

로서 고분자의 劣化 mechanism에 많은 資料가 얻어졌고 이 분야의 연구발전을 촉진시켰다.

그러나 1973年 10月 세계적인 石油과동으로 GNP 제일주의의 사상이 팽대되었으며 先進諸國에서는 資源 및 에너지 절약型的 安定成長期를 접하게되자 耐候性을 向上시켜야한다는 과제가 다시 중요한 과제로 등장되었다.

또 高分子의 劣化를 決定하는 開始反應을 中心으로 하는 素反應 mechanism의 해석, 安定劑의 작용 mechanism 등의 기초연구가 시작되었고 活性酸素(一重酸素, $\cdot O_2$), 生體內酸化反應등이 활발하여 機能性高分子材料가 등장되었으며 에너지 문제등과 관련된 연구에 관심이 모여지고 있다.

2. 熱에 의한 劣化

高分子의 熱劣化反應에 關한 研究는 分析裝置의 현저한 진보와 발달로 高分子物質의 定性 및 定量分析이 발전되었을 뿐만 아니라 微細構造나 分解 mechanism등에 대해서도 광범위하게 발전되었다.

熱分析裝置로는 열중량측정(TG), 示差熱分析(DTA), 示差走査熱量測定(DSC), 熱分解-Chroma-

C: 탄소의 수

C₁₁ 이상인 長鎖狀 fragments 에서는 S=0.07 이고 C₁₁ 이하인 것에서는 비통계적 절단이 일어나므로 다음 반응식 1.로 나타냈다. Seeger⁷⁾는 그후 다른 실험에서 S=0.06라는 값을 얻었으며 이 값은 장치나 최종 온도에는 무관하다고 했다.

또 Seeger는 같은 방법으로 PE에 대하여 연구한 결과 fragments 中の iso-alkane의 收率 및 분포는 분枝에 민감하다는 것과 3級탄소에 있어서 α- 또는 β-位的 C-C 결합은 直鎖中的 그것보다 약 2 배 빨리 절단된다는 것, 사용한 저밀도 PE에서는 3- 및 5-methyl 이 高收率로 얻어지고 1,000개의 탄소마다 약 20개의 ethyl 기와 10개의 buthyl기가 있음을 인정하였다⁸⁾ 또 plasma 중합 PE는 보통의 PE와는 달리 분枝가 다소 많고 불포화기를 가진 網狀구조로 되어 있다고 보고하였다⁹⁾

Gillham¹⁰⁾은 Mass-Chromatography로 PE을 열분

해시켜 많은 분해생성물(C₃~C₂₈까지)에 대한 분자량과 성분을 구명하였다. 여기서 이들 생성물은 1級 macro radical의 分子内이동에 의한 것이라고 했다.

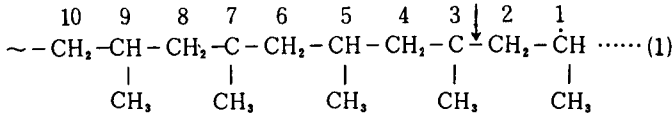
2.1.2. 폴리프로필렌(PP)

폴리프로필렌에 대해서는 PP의 微細구조와 열분해 생성물 및 그들의 立體구조에 관한 연구가 활발하다.

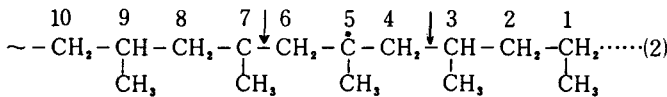
Seno¹¹⁾는 염소화폴리에틸렌을 열분해시킬 때 脫鹽化水素의 環化반응으로 생성되는 각종 芳香族化合物은 高分子 中の 異種結合(머리-머리결합)에 관계된다는 것을 인정하고 iso-PP와 atac-PP에서 각각 약 2.5%, 9.5%가 존재하고 atac-PP의 비결정은 tactic 만이 아니라 異種結合에도 관계된다고 보고되고 있다.

Tsuchiya, Sumi¹²⁾는 PP의 C₁₂이하의 분해생성물

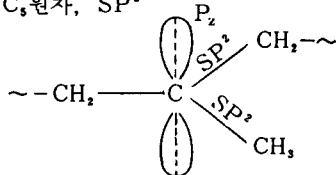
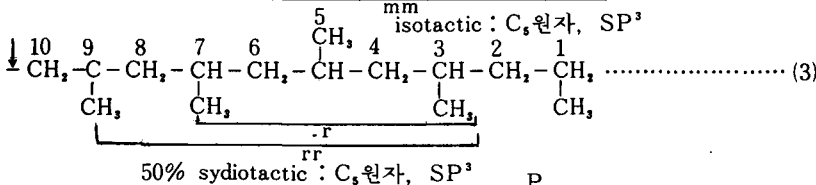
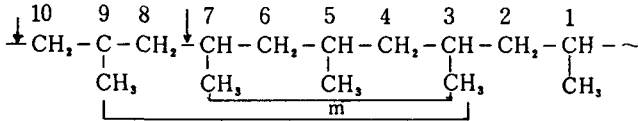
開始: PP의 통계적 radical 분해



isotactic 골격: C₅의 전자궤도는 SP³ 4 면체 구조
Monomer 탈리[적으면(1) ↓] 또는 C₅ 원자로 radical 이동(2)



C₅ 원자의 radical 상태: SP² 평면구조
不對 π-궤도는 이面에 수직



β-位的 절단{(2) ↓} 또는 C₅ 원자로 radical 이동(3)

반응식 2. isotactic polypropylene의 열분해時的 異性化¹³⁾

을 검토한바 수소 이동의 중요성을 지적하였다.

Seeger, Cantow¹³⁾는 PP를 500~1000°C로 고온 열분해할 때 일어나는 분해 생성물의立體配置에 관한 것을 구명하고자 既知의 tactic-PP를 PE와 같은 방법으로 연구한 結果 PP의 열분해 fragment 분포는 PE와 마찬가지로 통계적절단과 비통계적 절단을 습한 것으로 설명하였는데 高分子鎖 中の C-C 結合의 무질서 분해 확율은 고분자의 tactic에 관계없이 0.15 (±0.02) 이고 또 열분해할 때는 異性化가 일어나므로 生成 fragment의立體配置는 시료로 사용한 PP와는 다르다는 것을 확인하고 반응식 2와 같은 異性化 mechanism을 발표했다.

이러한 異性化반응은 環化과정(수소가 빠져나갈 때의 전이 상태)에 있어서 radical의 순차적인 이동으로 인하여 주로 생겨지는데 iso-PP의 완전한 열분해시에 특히 많다고 했다.

이에 反하여 Audisio, Bajo¹⁴⁾는 이와같은 異性化가 일어나는 것은 水素化가 部分的인 異性化와 tactic 測定時의 混亂이 한 원인이 된다고 생각하여 atactic PP, isotactic PP, syndiotactic PP의 열분해-GC를 4 量體 成分 即 4,6-dimethyl nonane, 2,4,6-trimethyl-1-nonene, 2,4,6,8-tetra methyl-1-nonene에 특별한 관심으로 연구하였다. 그 결과 분자량이 높은 fragment 일수록 高分子 원래의立體구조를 유지하고 있음이 인정되었지만 兩者를 精量적으로 관련시키지는 못했다. 한 예로서 分子量이 높은 2,4,6,8-tetramethyl-1-nonene은 高分子의立體구조가 가장 잘 유지되고 있지만 分子量이 낮은 4,6-dimethyl nonane은 거의 모두가 異性化된다.(表1참조) 이와같이 다른점은 radical종류(1級, 2級)의 平均수명 차이에 따라 나타나며 또 분해 시간이 길수록 異性化가 크다고 설명하고 있다.

또 飯田¹⁵⁾은 500g의 iso-PP를 380°C에서 열분해

시켜 얻어진 分解油에서 GC의 主成分 약 92%(wt)를 모아 ¹³C-NMR로 검토한 결과 열분해할 때 異性化가 일어난다고 하고 그 mechanism을 고찰하였다.

Gillham¹⁶⁾은 iso-PP의 열분해를 GC로 검토하면서 분자량 42~462까지의 분해 생성물을 확인하고 이들의 생성 mechanism을 고찰하였다.

2.1.3. 폴리스틸렌 (PSt)

폴리스틸렌의 열분해는 보통 다음 2 단계로 일어난다.

첫째: 高分子鎖 中の weak points (머리-머리 결합, 分枝, 不飽和結合 등)에서의 random한 開裂.

둘째: 짧은 쇠사슬이 解重合되어 주로 monomer와 oligomer (2,3,4 量體)로 된 휘발성 생성물

여기에서 중량손실은 주로 둘째의 解重合 과정에 의한 것이라 생각되고 있으며¹⁶⁻¹⁸ 또 반응 次數도 “첫째”는 0次, “둘째”는 一次가 되어 그 活性에너지도 다르다고 보고되어 있다.

Malhotra¹⁹⁾는 분자량이 800~1,800,000인 PSt를 230~330°C에서의 열분해 반응을 DTG, DSC 및 GC로 연구한 결과 PSt의 분해과정은 시료의 분자량에 현저한 영향을 미친다고 했다. 분자량 160,000 이상에서는 2개의 분해 과정이 있다. 그 초기단계에서는 活性化 에너지가 적은 무질서 분해가 주로 일어나지만 분자량이 160,000 이상에서는 활성화에너지가 큰 解重合이 우선적으로 일어난다고 했다.

또 Tsuge²⁰⁾은 PSt를 열분해-GC를 사용하여 515~650°C에서 연구한바 고분자량의 PSt은 분자량에 관계없이 一定分子量(ML)까지는 무질서 분해되고 계속하여 解重合이 일어나는데 ML값은 온도에 따라 다르다. 즉 550°C까지는 2.5×10⁴, 580°C까지는 1.7×10⁴, 650°C까지는 1.2×10⁴의 분자량으로 분해된다고 보고하고 있다.

表 1 Polypropylene의 pyrogram의 相對強度 (디아스테레오머에 대하여)¹⁴⁾

	pyrogram signal 강도% (디아스테레오머 對)						PP의 입체구조	
	4,6-dimethyl nonane		2,4,6-trimethyl-1-nonene		2,4,6,8-tetra-methyl-1-nonene		메 소 diads	세 라믹 diads
	1011 ^{b)}	1014 ^{b)}	1069 ^{b)}	1073 ^{b)}	1115 ^{b)}	1121 ^{b)}	(%)	(%)
isotactic PP	49	51	65	35	80	20	98	2
syndiotactic PP	39	61	32	68	28	72	15	85
heterotactic PP	45	55	46	54	54	47	-	-

a) NMR에 의한 측정

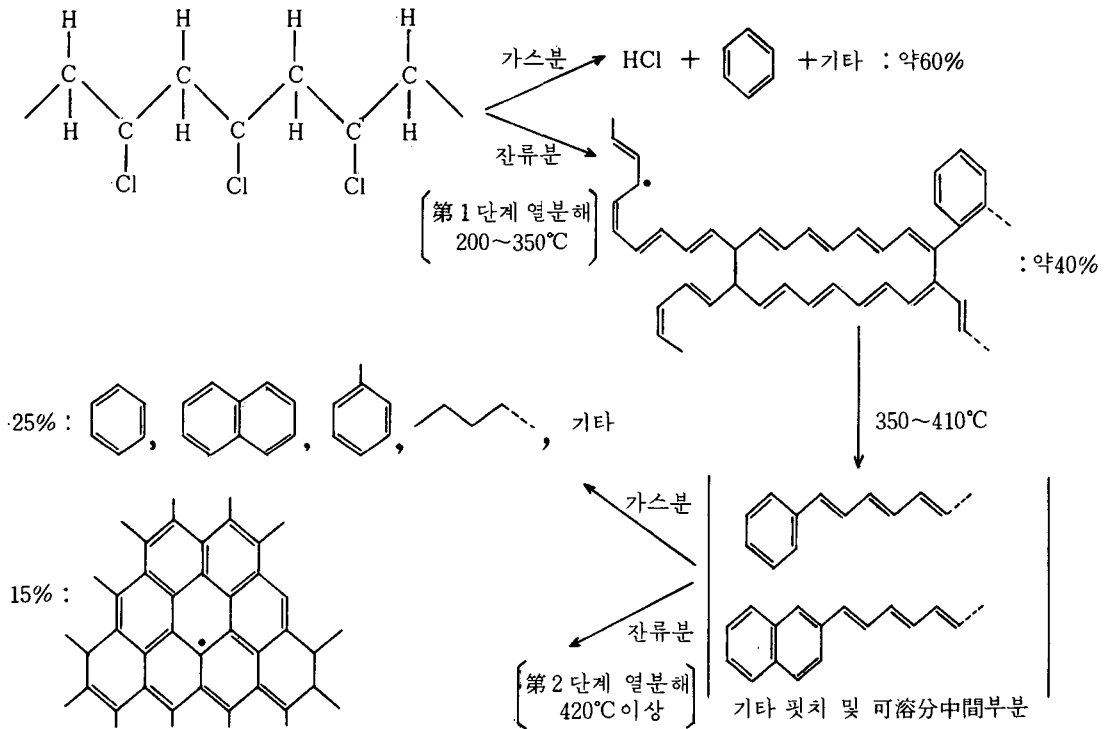
b) 디아스테레오머 signal의 retention indicis

또 Malhotra는 저분자량 PSt ($M_w=1.03 \times 10^4$)의 경우 분자량과 분자량 분포는 거의 변화 없고 무게 감소(解重合)만이 일어나지만 고분자량일 경우에는 초기단계에서 분자량의 급격한 저하가 일어나긴 하지만 무게감소는 적다고 했다. 그래서 PSt 열분해시의 異性化반응에 대하여서는 명확하게 究明되고 있지 않다.

2.1.4. 폴리염화비닐(PVC)

PVC는 원래가 熱에 不安定할뿐 아니라 열분해시에도 독특한 側鎖反應(脫鹽化水素-環化)을 일으키므로 많은 연구가 이루어 지고 있다.

下川²¹⁾은 N_2 氣流下에서 $150 \sim 610^\circ C$ 에서의 PVC 열분해반응을 TG, DSC 및 ESR로 연구검토하여 반응식 3을 발표했다.



반응식 3 PVC의 열분해 반응²¹⁾

여기서 PVC의 열분해과정은
 ① 脫鹽化水素를 주체로한 제 1차 열분해과정 ($150 \sim 350^\circ C$)
 ② 계속 감량이 적은 中間 열분해 영역 ($350 \sim 410^\circ C$)
 ③ 主鎖의 절단 \rightarrow 炭化에 이르는 제 2차 열분해과정 ($410 \sim 550^\circ C$ 이상)의 3 과정으로 구분하였다. 또 脫 HCl 과정은 제 2 단계에서 진행되지만 $150 \sim 210^\circ C$ 에서는 radical은 관측되지 않고 $220^\circ C$ 에서 부터 관측되지만 $Cl \cdot$ 및 $H \cdot$ 의 존재는 확인되지 않았다. 또 ESR spectrum으로는 꽤 긴 Polyene radical의 존재가 나타난다고 했다.

분해시켜 구조변화를 연구한바 主鎖의 절단은 없고 가교반응이 일어나는데 脫 HCl 反應率 0.3%에서 분자량이 증대됨을 인정하였다. 또 Polyene구조(共役 2重結合)의 生長은 分枝點과 側鎖의 chloromethyl基에 의해 정지되고 polyene구조가 길고 高脫 HCl 反應率일 때는 가교반응과 polyene生長反應(zipper의生長)이 경쟁되기 때문에 polyene의 평균 鎖長은 약 10 정도로 추정되고 있다.

Abbas²³⁾는 PVC의 脫鹽化水素반응을 상세히 검토한바 이 반응의 開始點은 주로 allyl鹽素(分子内不飽和點)이고 또 3級鹽素나 不安定한 末端基의 영향을 무시할 수는 없지만 머리-머리 結合, syndiotactic 구조는 그다지 중요치 않다고 했다.

2.2 熱酸化分解

高分子의 熱分解에 있어서 酸素가 존재(熱酸化分解)할 때는 산소가 존재하지 않을 때와 비교하면 다소 低溫에서도 용이하기 때문에 高分子物質의 劣化와 安定化라는 實用的인 觀點에서 주목되는 것이다. 여기에는 polymer 中の 異種結合(머리-머리 結合, 分枝구조, 불포화기, 카아보닐基, hydroperoxide基等) 및 微量金屬과 그 化合物이 중요한 역할을 한다는 것이 지적되고 있다. 따라서 이러한 요인과 관계되는 연구는 polyolefine 등의 일반용 高分子에 대해 광범위하게 이루어 졌다. 본고에서는 高分子物質 各各에 대하여 요인을 중심으로 최근의 기초연구를 살펴본다.

2.2.1 반응 메커니즘

Niki²⁴⁾는 APP 중에서 di-t-butylperoxioxalite (DBPO)를 25~55°C에서 열분해시킬 때 polymer radical의 생성율은 DBPO의 농도, 온도, 산소의 유무에 따라 1~26%의 범위로 변함을 알았고 다시 생성 radical의 舉動을 연구하였다. 그 후 t-butoxy radical(t-BUO·)에 대한 PSt, PP의 반응성²⁵⁾ 및 용액, 분자량, 온도의 영향²⁶⁾을 검토한 결과 t-BUO·의 반응성은 분자량이 증가하면 저하되고, 아세트산과 같은 貧溶媒를 첨가하면 고분자의 반응성은 저하되는데 低分子model 自体보다 현저하게 저하된다고 했다. 또 APP는 分子內 生長反應을 일으키기때문에 低分子model化合物보다 酸化가 용이하고 또 t-buthylperoxy radical(t-BuOO·)의 3級水素에 대한 반응성은 2級水素 그것보다 약 10배 크다고 했다²⁷⁾, 또 model化合物의 自動酸化의 動力學的 研究를 행하였다²⁸⁾

Gabby²⁹⁾는 poly(1-pentene)의 열산화분해 메커니즘은 PP, poly(1-butene)과 비슷함을 인정하고 열산화생성물을 GC(산소 氣流下에서 分解) - 質量分析으로 CO₂가 65%, 아세트산이 8%, 프로피온산이 7.6%, 물 4% 등을 검출하고 그 분해 메커니즘을 나타냈다. 계속 연구로 poly(4-methyl-1-pentene)에 대해서도 같은 방법으로 검토한바 CO₂가 42~47%, 물과 iso-valeraldehyde가 12%, iso-buthyl aldehyde가 14%, 아세트산 5% 등을 검출하고 그 분해 메커니즘을 발표했다³⁰⁾ 또 iso 구조는 hetero 구조보다 열산화가 용이한데(活性에너지가 iso-구조는 28 Kcal/mol, hetero-구조는 43 Kcal/mol임) 이것은

chain의 굴곡부분에서 산화가 우선되기 때문이라고 했다.

Billingham³¹⁾은 Gabby의 해석과는 달리 poly(4-methyl-1-pentene)의 열산화는 酸素壓에 對한것이 1次的이고 또 結晶領域 부분은 非結晶領域 부분보다 밀도가 적어(側鎖가 極端에 크기 때문) 산소의 확산이 용이하므로 산화가 용이하다고 설명하고 있다.

Chien³²⁾은 benzoyl peroxide를 開始劑로하여 PP 熱酸化의 生長 및 停止 速度定數를 연구한바 그 값은 각각

$$K_p = 1.61 \times 10^7 \exp(-12,080 / RT) \quad (M \cdot \text{sec})^{-1}$$

$$K_t = 1.11 \times 10^9 \exp(-11,600 / RT) \quad (M \cdot \text{sec})^{-1}$$

이다. 이 값은 model化合物 및 poly(4-methyl-1-pentene)과 실험오차범위 이내로 일치되지만 poly(1-butene)의 K_p, K_t, E_a(活性化 에너지)는 PP보다 는 크다고 했다.

2.2.2 立体構造

高分子의 熱酸化分解에 영향을 미치는 立体規則性에 關하여 이미 Dulog³³⁾가 trichlorobenzene 中에서 PP와 poly(butene-1)의 自動酸化를 연구하여 isotactic-polymer와 atactic polymer의 熱酸化의 動力學的 舉動이 다르며 또 열산화분해는 isotactic이 atactic보다 용이하다고 했다. 그리고 iso-구조의 3급 탄소에 있는 수소는 peroxy-radical에 의하여 back biting(인접 3급 수소의 탈리)되기 쉽고 또 hydroperoxide의 2분자분해를 有利하도록 하기 때문이라고 했다. 또 Kamiya도 PP³⁴⁾, 및 PSt³⁵⁾의 코발트鹽 接觸酸化에 대하여 같은 결과를 인정하였다.

Van Sickle³⁶⁾은 벤젠 中에서 PP의 熱酸化 研究結果 iso-PP가 atac-PP 보다 열산화가 다소 용이하지만 별차이는 없는것으로 보고되고 있다. 또 最近에 Chien, Wang³²⁾은 PP film에 대한 熱酸化分解의 動力學的 研究로 反應率 0.6~2%(산소 흡수량 3.5~11.7ml/g)인 초기단계에서는 立体構造의 영향은 인정되지 않는다고 했다. 그러나 polymer 中の 極微量의 異種構造, 不純物 등이 高分子의 熱酸化分解(持히 開始反應)에 영향을 미치므로 반응을 2% 이내의 초기단계에서 비교한다는것은 적당치 않다고 보고 있다.

Osawa³⁷⁾ 등은 抽出分別한 PP의 熱酸化分解를 trichlorobenzene 中에서 시험하여 反應 초기단계에서는 立体規則性이 적을수록 열산화가 용이하고 誘導

期가 없을수록 直線으로 산화가 진행되는데 對하여 iso-PP는 誘導期를 넘기면 명확한 自動促進現象이 나타나는것을 인정했다. 또 atac-PP를 환원시켜 異種結合을 제거시키면 誘導期가 나타나지만 自動促進現象은 나타나지 않음을 인정했다.

따라서 Dulog³⁹⁾의 주장이 옳은것 같다.

Gabby, Stivala³⁹⁾는 iso-poly(4-methyl-1-pentene)은 atac-poly(4-methyl-1-pentene)보다 열산화가 용이함을 인정하였으며 이것은 굴절부분의 반응성이 풍부하기 때문이라고 설명하였지만 Billingham³¹⁾은 酸素의 擴散度에 起因되었다고 생각한다.

2.2.3 金屬化合物 및 異種結合

金屬化合物이 열산화에 미치는 영향은 여러가지로 연구되어 金屬不活性化劑도 많다.

Egorenkov³⁸⁾은 熔融 PE의 열산화에 대한 금속의 영향을 조사한 결과 Cu, Pb, Ag, Zn는 促進效果가 크지만 Cu, Pb의 효과는 초기단계에서만 서서히 활성이 저하되다가 드디어 반응을 중지시킴이 인정되었다. 그리고 이들 금속은 카르본산과 같은 酸化生成物과 鹽을 만들기 때문이라고 했다.

Polyolefine의 銅接觸酸화와 그 방지책에 대한 Bell 研究所의 先驅의 연구에 계속하여 Allara³⁹⁾가 銅의 接觸 메커니즘과 oxide를 中心으로한 金屬不活性化劑의 작용 메커니즘을 새로운 분석방법으로 연구하였다. Cu-高分子의 界面化學이 高分子의 熱酸化反應을 전부 지배하는데 열산화 초기단계의 극히 빠른 시점에서 생성된 Cu-카르본酸鹽이 접촉작용을 일으킨다고 했다. 또 이 Cu鹽은 40~87°C의 저온에서는 수천 Å의 깊이까지 도달하며 그 최고 농도는 0.1M가 되지만 高温에서는 Cu鹽은 分解活性이 낮아진다고 했다. 따라서 oxide 등의 金屬不活性化劑의 작용도 이와같은 界面化學으로 이해할 수 있다고 했다.

Niki⁴⁰⁾는 PP용액 中에서의 열산화에서 Cu, Mn, Fe化合物의 효과가 크다고 했고 大澤 등⁴¹⁾은 PP의 용액산화에 대한 스테아르酸 遷移金屬鹽의 접촉작용 順位는 Cu > Mn > Fe > Cr > Co > Ni > Ti > control > Al > Zn > V 으로서 bulk경우와는 다소 다르다고 했다. 또 Cu鹽은 일정시간 후에는 禁止作用을 나타내는바 이것은 銅鹽과 각종 酸化生成物間에 禁止劑가 생성되기 때문이라고 했다.

Polymer에 含有된 미량의 異種結合(HPO, >C=O, >C=C< 등)은 열산화분해의 開始點이라는 것이

자주 지적되고있다. 그러나 異種結合이 없는 순수한 시료는 연기가 어려워 低分子model化合物이 이용되고 있다.

Osawa³⁷⁾ 등은 抽出分別한 立體規則도가 다른 PP의 열산화에서 異種結合이 많은 atac-PP의 열산화에서는 誘導期가 없고 초기단계에서 오히려 iso-PP보다 산화되기 쉽다고 했다. 다시 Rh 化合物인 Wilkinson촉매로 還元시키면 異種結合은 완전히 없어져서 다소 긴 誘導期가 인정되어 열안정성이 向上되는것으로보아 異種結合의 영향이 크다는 것을 인정했다.

2.3 폐기 高分子材料의 열분해

각종 폐기된 플라스틱의 처리와 再活用(연소가스, 油, 약품, 活性炭 등의 回收에 의한 資源절약)에 대한 연구는 1973년 석유파동 이후에 급격한 발전이 있었고 Plant maker도 호응하였다. 日本의 경우는 “大澤善次郎, 都市と 廢棄物, 1, 20(1971), 浜谷資郎, 化學教育, 22, 220(1974); 高分子, 23, 39(1974), 安藤宏, 高分子, 21, 665(1972), 金武克己, 化學と工業, 25, 773(1972), 平川芳彦, プラスチック廢棄物” 理學書院(1972), 西崎寬樹, 高分子, 26, 334(1977), 등에 상세하게 기술되고 있다.

飯田 등^{15) 42)}은 PE의 열분해생성물을 요소화합물 등으로 분리시켜 연구했고 일본 北海道工業開發試驗所에서는 流動P方式에 의한 廢물플라스틱 및 타이어의 열분해에 대한 광범한 연구와 安藤 등⁴³⁾은 screw式 연속열분해장치를 개발하여 PVC, PE, PP, PSt, PMMA의 열분해제동과 각 분해생성물에 대한 연구를, 村田 등⁴⁴⁾은 연속열분해장치와 열분석을 병행시켜 PE, PP, PSt의 열분해를 행하고 분해 메커니즘을 연구하였으며 黒木, 池村 등⁴⁵⁾은 “플라스틱 폐기물의 유효이용”에 관한 一連의 연구를 반응 공학적인 문제로 광범하게 연구하였다. 小平 등⁴⁶⁾은 천연 제오라이트를 사용하므로 PP의 열분해 온도를 약 100°C정도 낮게 할 수 있으며 또 그 생성물은 olefin이 적어진다고 했다.

3. 光劣化

高分子物質의 光劣化는 전자스핀공명(ESR) 스펙트럼의 해석으로 반응과정에서 생성된 활성 라디칼의 확인, 發光스펙트럼 측정에 의한 勵起상태(勵

기에 光吸收되어 일어나고 이 때 생성된 radical은 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$ 와 $\cdot\text{CH}_2$ 로서 (立體規則性이 적은 PP에서는 radical이 많이 생긴다) 이것은 열처리에 따라 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-$ 의 一部는 allyl radical과 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 로 변하며 atactic PP와 stereo block PP에서는 acyl radical이 생기고 isotactic PP에서는 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 가 많이 생긴다고 보고했다.

發光 spectrum 측정으로 高分子의 光劣化 메커니즘을 연구한 것도 많다.

George⁶⁴는 發光測定으로 PSt의 光劣化는 $>\text{C}=\text{O}$ 기로 開始된다고 했으며 Wintle⁶⁵는 發光現象을 理論적으로 잘 설명하였다. Ni-chelate에 의한 PP, PSt의 光劣化 抑制 메커니즘도 發生 spectrum으로 연구되고 있다.⁶⁶ Allen⁶⁷과 Osawa⁶⁸는 각종 高分子의 發生 spectrum을 測定하여 光劣化 메커니즘을 고찰했다.

Grassie⁶⁹는 blend polymer, copolymer에 대한 연구를 행하였다.

4. 주요 단행본

- 1) L. Lundberg, "Autoxidation and Antioxidants", Interscience, New York (1962)
- 2) M. B. Neiman, "Aging and Stabilization of Polymers" Consultants Bureau Enterprises, New York (1965) [日書 13] 參照]
- 3) N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. K. Maizus, "Liquid Phase Oxidation of Hydrocarbos," Plenum Press, New York (1967)
- 4) L. Reich and S. S. Stivala, "Autoxidation of Hydrocarbos and Polyolefins Kinetics and Mechanism" Marcel Dekker, New York (1969) [日書 17] 參照]
- 5) R. T. Conley, "Thermal Stability of Polymers," Marcell Dekker, New York (1970)
- 6) L. Reich, S. S. Stivala, "Elements of polymer Degradation" McGraw-Hill, New York (1971) [日書 20] 參照]
- 7) J. E. Guillet ed., "Polymers and Ecological Problems," Plenum Press, New York (1973)
- 8) C. H. Bamford, C. F. H. Tipper ed., "Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 14, Degradation of Polymers," Amsterdam (1975)
- 9) B. Rånby, J. F. Rabek, "Photodegradation Photooxidation and Photostabilization of Polymers," Wiley, London (1975)
- 10) G. Geuskens ed., "Degradation and Stabilization of Polymers," Applied Sci., London (1975)
- 11) N. Grassie ed., "Developments in Polymer Degradation" Applied Sci., London, Vol. (1977); Vol. II (1979)
- 12) H. H. G. Jellinek ed., "Aspects of Degradation and Polymers," Elsevier, Amsterdam (1978)
- 13) 阿部嘉長, "プラスチック用安定劑(PVC)" 日刊工業(昭和41年)
- 14) 稲葉彌之助, 飯山比呂美 譯, "高分子の劣化, その機構と防止法," 産業圖書(昭和41年初版) [M. B. Neiman 著, 洋書 2] 參照]
- 15) 栗原福次, "プラスチックの劣化," 日刊工業(昭和45年)
- 16) 神戸博太郎篇, "高分子の耐熱性" 培風館(昭和45年)
- 17) 松崎啓, 大澤善次郎 譯, "自動酸化-化學的機構と應用" 丸善(昭和47年) [L. Reich, S. S. Stivala 著, 洋書 4] 參照]
- 18) 神谷佳男, "有機酸化反應" 技報堂(昭和48年)
- 19) 神戸博太郎編, "高分子の熱分解と耐熱性" 培風館(昭和49年)
- 20) 岡村誠三, 山岡仁史, 辻孝三 譯, "ポリマーの分解", 化學同人(昭和49年) [L. Reich, S. S. Stivala 著, 洋書 6] 參照]
- 21) 武内次夫, 柘植新, "高分子の熱分解クロマトグラフィ" 化學同人(昭和52年)

참고문헌

- 1) L. Reich, S. S. Stivala, "Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins" Marcel Dekker (New York) 1969.
- 2) E. Kiram, J. K. Gilham, J. Appl. Polymer Sci., 20, 931 (1976)
- 3) R. T. conley, "Thermal Stability of Polymer." Marcell Dekker, (New York) p. 12 (1970)
- 4) L. Reich, S. S. Stivala, "Elements of Polymer Degradation." McGraw-Hill (New York) 1971.
- 5) 武内次夫, 柘植新, "高分子の熱分解ガスクロ

- マトグラフィー,” 化學同人, 日本(1977).
- 6) M. Seeggr, H. J. Cantow, *Makromol. Chem.* **176**, 1411 (1975)
 - 7) M. Seeger, R. J. Gritter, Preprints of IUPAC 15th Prague Microsymposium A3 (1975).
 - 8) M. Seeger, E. M. Barrall, *J. Polymer Sci. Chem.*, **13**, 1515 (1975)
 - 9) M. Seeger, E. M. Barrall, M. Shen, *ibid.*, **13**, 1541 (1975)
 - 10) M. Kiram, J. K. Gillham, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2045 (1976)
 - 11) Seno, S. Tsuge, T. Takeuchi, *Makromol. Chem.*, **16**, 185 (1972)
 - 12) Y. Tsuchiya, K. Sumi, *J. Polymer Sci.*, A-1, **7**, 1599 (1969)
 - 13) M. Seeger, H. J. Cantow, *Makromol. Chem.*, **176**, 2059 (1975)
 - 14) G. Audisio, G. Bajo, *ibid.*, **176**, 991 (1975)
 - 15) 飯田武揚, 飯田武夫, 野崎弘, 鋤柄光則, 日化, **837**, (1976)
 - 16) H. H. G. Jellinek, *J. Polymer Sci.*, **3**, 850 (1948), **4**, 13 (1949)
 - 17) N. Grassie, W. W. Kerr, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1050 (1959)
 - 18) G. G. Cameron, N. Grassie, *Makromol. Chem.*, **51**, 130 (1962), **53**, 721 (1963).
 - 19) S. L. Malhotra, J. Hesse, L. P. Blanchard, *Polymer*, **16**, 81 (1975)
 - 20) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *J. Gas Chromatog.*, **7**, 250 (1969)
 - 21) 下川繁三, 大野泰熙, 相馬純吉, 平野晴望, 遠藤一夫, 日化, **2016** (1973)
 - 22) K. Abbås, E. M. Sörvik, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2991 (1975)
 - 23) K. Abbås, E. M. Sörvik, *ibid.*, **20**, 2395 (1976)
 - 24) E. Niki, C. Dekker, F. R. Mayo, *J. Polymer Sci. Chem.*, **11**, 2813 (1973)
 - 25) E. Niki, Y. Kamiya, *J. Org. Chem.*, **38**, 1043 (1973) *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2129 (1974)
 - 26) E. Niki, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc., Perkin II.*, 1221 (1975)
 - 27) E. Niki, Y. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3226 (1975)
 - 28) 二木鋭雄, 高石陽一, 神谷佳男, 日化, **1559** (1975)
 - 29) S. M. Gabby, S. S. Stivala, et al., *Polymer*, **16**, 749 (1975)
 - 30) S. M. Gabby, S. S. Stivala, L. Reich, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2391 (1975), *Polymer*, **17**, 137 (1976)
 - 31) N. C. Billingham, T. J. Walker, *J. Polymer Sci., Chem.*, **13**, 1209 (1975)
 - 32) J. C. W. Chine, D. S. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 920 (1975)
 - 33) L. Dulog, et al., *Makromol. Chem.*, **66**, 1 (1963); **118**, 66 (1968)
 - 34) Y. Kamiya, *J. Polymer Sci., A-1*, **6**, 2561 (1968)
 - 35) Le-Khac-Bi, Y. Kamiya, *ibid.*, **7**, 1113 (1969)
 - 36) D. E. Van Sickle, *ibid.*, **10**, 355 (1972)
 - 37) Z. Osawa, T. Saito, Y. Kimura, *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, 563 (1978)
 - 38) N. I. Egorenkov, D. G. Lin, V. A. Bely, *J. Polymer Sci. Chem.*, **13**, 1493 (1975)
 - 39) D. L. Allara, et al., *J. Polymer Sci. Chem.*, **14**, 93, 1857 (1976)
 - 40) E. NiKi, T. Shiono, T. Ido, Y. Kamiya, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 3341 (1975)
 - 41) Z. Osawa, T. Saito, *Advances in Chem. Series* 169 “Stabilization and Degradation of Polymers,” (Ed. L. Allara, W. L. Hawkins,) *Amer. Chem. Soc.*, (Washington D. C. 1978), p. 159
 - 42) T. Iida, K. Honda, N. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1480 (1973)
 - 43) 安藤宏ら, 公害, **7**, 14 (1972); 燃料協會誌, **53**, 646, 715 (1974); 公害資源研彙報, **2**, 43 (1972), **4**, 1, 33, (1974), **5**, 13 (1975)
 - 44) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, **2414** (1972), **124**, 192 (1975)
 - 45) 黒木健, 池村糺ら,
 - a) 日化, **322**, **328**, **1766** (1976); **565**, **894**, **1056**, **1220**, **1717** (1977); **293** (1978); **754** (1980)
 - b) 高分子論文集, **35**, 581 (1978)
 - 46) 小平勲, 安藤宏, 大澤普次限, 日化, **1892** (1977)
 - 47) 織高研究報告, “光分解型プラスチックの開発に關する研究(特集號) 第114號(1977年) [工業技術院. 纖維高分子材料研究所]
 - 48) Y. Shimura, *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, 1491

- (1978)
- 49) G. Scott et al., *J. Polymer Sci., C* [40] 67(1973); *Europ. Polymer J.*, **10**, 1019(1974); *J. Polymer Sci., (Letters)*, **13**, 71(1975)
- 50) 中村賢一郎, 本多健一, *高分子論文集*, **31**, 373(1974), **32**, 79(1975)
- 51) E. Cernia, et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 15(1975)
- 52) V. Pozzi, A. E. Silvers, L. Giuffre, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 923(1975)
- 53) a) J. E. Guillet, et al., *Macromolecules*, **6**, 218, 228, 230(1973); **7**, 233, 942(1974);
b) *Polymer Eng. Sci.*, **14**, 482(1974);
c) J. E. Guillet, *Environmental Science and Technology*, **8**, 919(1974)
- 54) L. Alexandru, J. E. Guillet, *J. Polymer Sci., A-1*, **13**, 483(1975)
- 55) G. Scott, *Biological Recycling of Polymers*, **6**, 54(1975)
- 56) D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C*, **14**[1]65, [2]155(1976)
- 57) M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, *J. Polymer Sci. (letters)*, **9**, 565(1971)
- 58) A. Zweig, W. A. Henderson, *J. Polymer Sci., A-1*, **13**, 719, 993(1975)
- 59) J. E. Rabeck, B. Rånby, *Polymer Eng. Sci.*, **15**, 40(1975)
- 60) D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 991(1974); *Can. J. Chem.*, **52**, 3728(1974); **53**, 2337(1975)
- 61) K. Tsuji, *Adv. Polymer Sci.*, **12**, 131(1973)
- 62) S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, *J. Polymer Sci., A-2*, **8**, 1291(1970)
- 63) Y. Hama, T. Ooi, M. Shiotsubo, K. Shinohara, *Polymer*, **15**, 787(1974)
- 64) G. A. George, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 419(1974)
- 65) H. J. Wintle, *Polymer*, **15**, 425(1974)
- 66) a) D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Macromolecules*, **7**, 259(1974);
b) D. J. Harper, J. F. Mckeller, P. H. Turner, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1233, 2805(1974),
c) G. A. George, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 177(1974)
- 67) N. S. Allen et al., *J. Polymer Sci. Letters*, **12**, 253(1974);
Br. Polym. J., **7**, 11(1975); *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 2261, 3147(1977);
J. Polymer Sci. Macromolecular Review, **13**, 241(1978);
Makromol. Chem., **179**, 2103(1978);
J. Appl. Polymer Sci., **22**, 625(1978)
- 68) a) Z. Osawa, K. Nakano, *J. Polymer Sci. Symp.*, No. 57, 267(1976)
b) Z. Osawa, K. Nagashima, *Polymer Degradation and Stability*, **1**, 311(1979)
- 69) a) N. Grassie, W. B. H. Leewing, *Coatings and Plastics Preprints*, **35**, 173(1975);
Europ. Polymer J., **11**, 819(1975);
b) N. Grassie, A. Scotney, T. I. Davis, *Makromol. Chem.*, **176**, 963(1975)