

## 高分子物質의 热分解에 關한 研究

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

成佐慶\* · 盧益三\*\* · 金霆燁\*\*\* · 張成偉\*\*\*\*

(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 Polymethylene에 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 가진다는點에서 構造와 热分解와의 關係를 論하기가 便利한 對象이 된다. 이와 같은 觀點에서 Oak 와 Richards는 일족이(HD가 나오기 前) PE의 分解가 分岐點에서 일어난다는 것을 밝혔으며<sup>1)</sup> 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<sup>2)</sup> 그後 Wall과 Straus는 그 原因을 実明코자 各種試料를 使用하여 動力學的研究를 試圖하였다.<sup>3,4)</sup> 이들은 真空下에서 實驗을 實施하였다. 이들의 酸化에 關하여는 그리 높지 않은 渦度에서의 酸素吸收量을 測定하여 分岐數가 많을수록 吸收量이 많다는 報告가 있고<sup>5,6)</sup> 空氣中에서 加熱하였을 때의 構造變化를

赤外線스펙트럼으로 追跡한 研究가 있다.<sup>7)</sup> 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 热減量曲線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를 定量하고, 다시 热分解時間經過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의 것과 같은 試料이나 本實驗과 같은目的으로는, 더욱 精製할 必要가 있어 PE-HD 및 PE-LD는 각각 Soxhlet에서 Acetone으로 50時間 抽出하고 真空乾燥하였으며 PP는 美國某會社에서 Ziegler觸媒로 Propylene을 重合하여 重合體를 Ether 및 n-Heptane으로 抽出하여 Atactic部를 除去한 Isotactic

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에

서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 為하여 50 mg을 使用하였다.

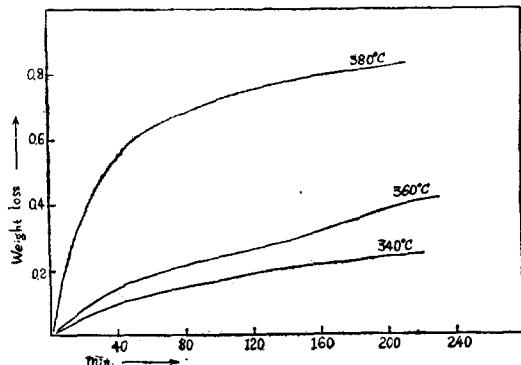


Fig. 1 Weight loss curve of PE-LD under nitrogen

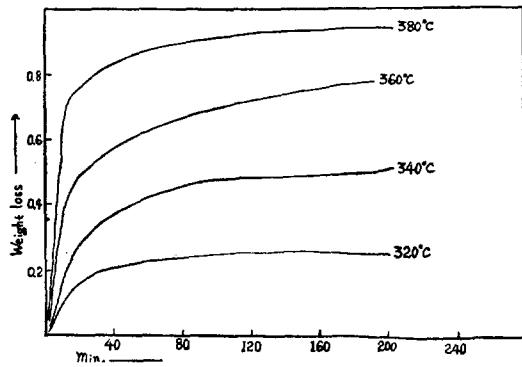


Fig. 4 Weight loss curve of PE-LD under air

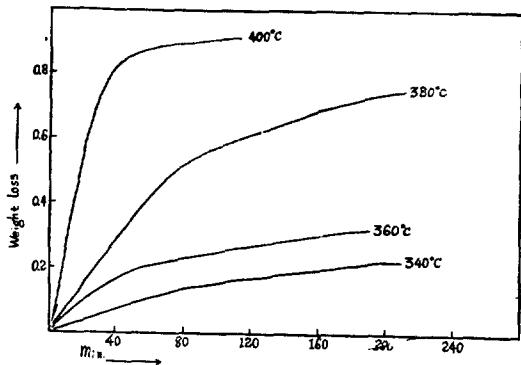


Fig. 2 Weight loss curve of PE-HD under nitrogen

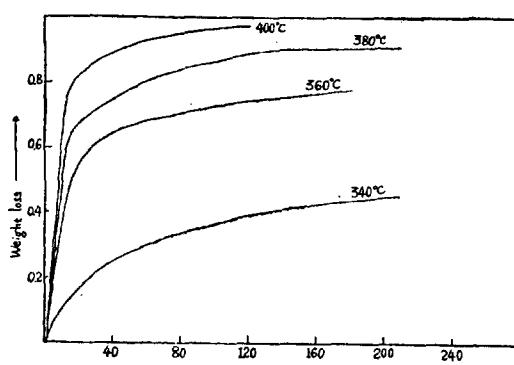


Fig. 5 Weight loss curve of PE-HD under air

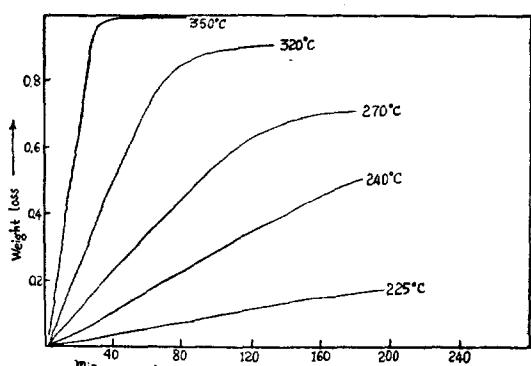


Fig. 3 Weight loss curve of polypropylene under nitrogen

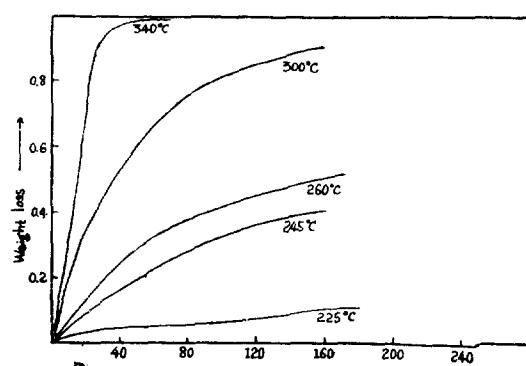


Fig. 6 Weight loss curve of polypropylene under air

### 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 0.25 g 을 热分解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.<sup>8)</sup> 即 40°C에서 Tetraethyleneglycol dimethyl-ether 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 討議

#### 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에 따라 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 볼 때 Fig 1과 2는 類似하나 이것들이 3과는 若干다르다. 分解는 PP가 PE보다 훨씬 얇은 溫度에서 일어남을 알 수 있고 第 1 報에서의 結果와 一致한다. PE에 對하여 真空下에서의 既往의 研究와<sup>9, 10)</sup> 比較할 때, 本實驗의 不

活性氣流下의 減量曲線은 Mardorshy의 일은 曲線과<sup>10)</sup> 類似하다. Jellinek는 零次反應으로 하여 速度恒數를 求하고 있고<sup>9)</sup> Madorsky는 重量減少를  $a$  라 할 때  $\log 100/(100-a)$ 를 時間에 對하여 Plot하고 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 다른 것이다. (이들의 試料는 PE-LD에 該當하는 것임) 本實驗結果를 一次反應으로 夾우어보았으나 反應의 初期에는 이것이 適合한 것 같으나 끝 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할 때 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 엘마되어 않는다. 이것은 Polymer鎖에 있어서의 無秩序한 分裂을 합을 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<sup>8)</sup>에 依하여 Tetraethyleneglycol dimethyl-ether column으로 大部分의 까스炭化水素를, Silica gel column으로 Methane과 C<sub>2</sub> 炭化水素를 確認, 定量하였다. Fig 7은 PE-LD의 헬륨下热分解生成物의 F-column에 依한 Chromatogram으로서 C<sub>2</sub> 炭化水素, Propane, Propylene, i-Butane, n-Butane, Isobutylene, Butene 1, Butene 2 (Isopentane과 겹침), 및 Butadiene(n-Pentane과 겹침)

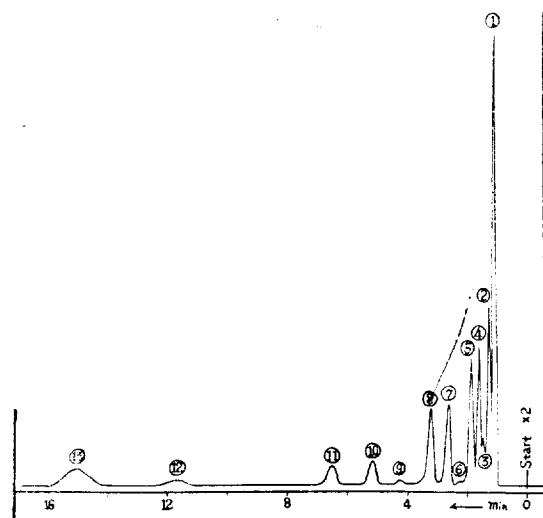


Fig. 7 Gas chromatogram of gases from PE-LD pyrolysis (F-column)

- ① Air
- ② C<sub>2</sub> Hydrocarbons
- ③ CO<sub>2</sub>
- ④ Propane
- ⑤ Propylene
- ⑥ Isobutane
- ⑦ n-Butane
- ⑧ Isobutylene
- ⑨ Butene-2 (Isopentane)
- ⑩ Butadiene (n-Pentane)
- ⑪ ⑫ C<sub>5</sub> Unsaturated hydrocarbons
- ⑬ Isoprene

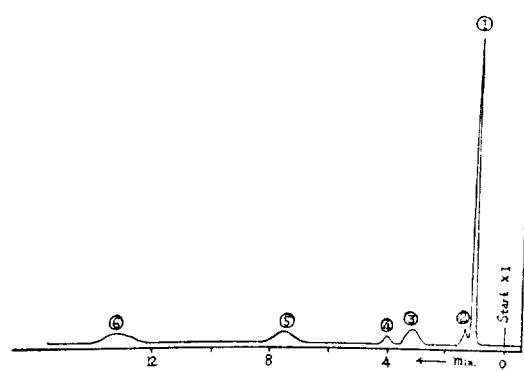


Fig. 8 Gas chromatogram of gases from PE-LD pyrolysis (J-column)

- ① Air
- ② Methane
- ③ CO<sub>2</sub>+Ethane
- ④ Ethylene
- ⑤ Propane
- ⑥ Propylene

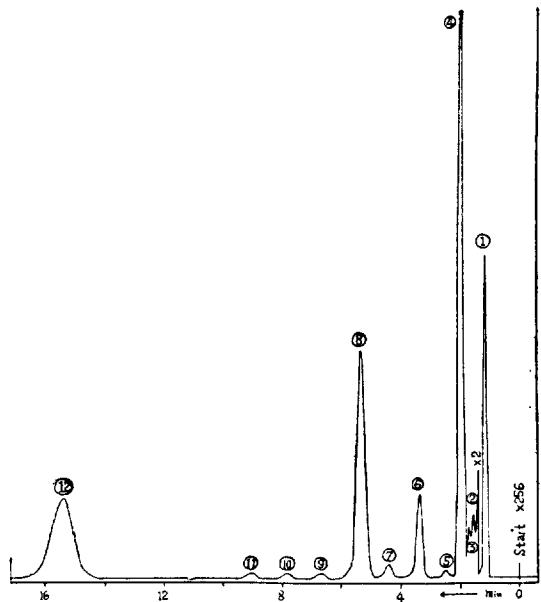


Fig. 9 Gas chromatogram of gases from PP Pyrolysis under helium

① Air    ② CO<sub>2</sub>    ③ Propane    ④ Propylene  
 ⑤ Isobutane    ⑥ Isobutylene    ⑦ Butene-2 (Isopentane)  
 ⑧ Butadiene (n-Pentane)    ⑨⑩⑪⑫ C.  
 Unsaturated hydrocarbons.

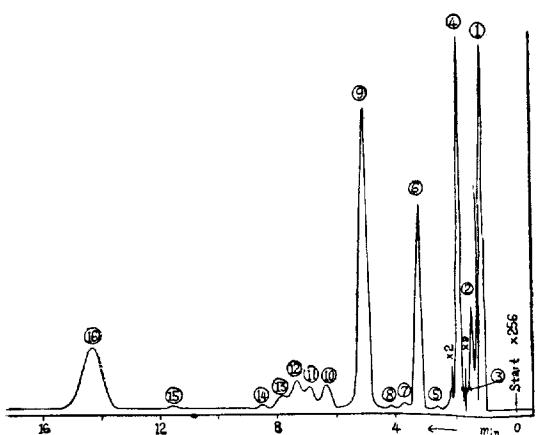


Fig. 10 Gas chromatogram of gases from PP pyrolysis under air

① Air    ② CO<sub>2</sub>    ③ Propane    ④ Propylene  
 ⑤ n-Butane    ⑥ Isobutylene    ⑦ Butene-2 (Isopentane)  
 ⑧ Butadiene (n-Pentane)    ⑨⑩⑪⑫ C.  
 ⑬⑭⑮ C<sub>5</sub> unsaturated Hydrocarbons    ⑯ Isoprene

침)의 在存를 알수 있고, Retention time 11.6 및 15.2에 각各 Peak 가 存在한다. 第 3 報의 結果로 Isoprene의 Retention time 이 11.7 임이 밝여져 있다. 그러므로 大體로 Peak 10 과 Peak 12 사이는 C<sub>5</sub>의 不飽和炭化水素가 나타날 領域으로 생각되며 Pentadiene 1, 3 같은 C<sub>5</sub>의 n-Diene 은 Isodiene 보다 Retention time 이 길것이므로 Peak 11 以後에 나타날것으로 Peak 13 은 Pentadiene 1, 3 이거나 或은 Hexene 으로 推測된다. F-column 에서는 C<sub>2</sub>炭化水素의 分離能이 좋지 않고 特히 空氣下의 热分解에 있어서는 多量의 空氣의 存在에 依하여 C<sub>2</sub>炭化水素 Peak 가 가려지는 傾向이 있으므로 J-column 을 使用하여 이를 分離하였다. Fig 8 은 PE-LD 热分解生成까스의 J-column 에 依한 Chromatogram 으로서 Methane peak 와 Ethylene peak 를 確實히 認定할 수 있고 Ethane peak 는 CO peak 와 겹친다. 그러나 F-column 에 있어서의 C<sub>2</sub>炭化水素 Peak, CO<sub>2</sub> Peak 및 J-column 에서의 Ethylene 및 CO<sub>2</sub> 와 Ethane의 겹친 Peak 를 比較하므로서 Ethane 的 存在 및 그量을 알수 있다.

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

Fig 9는 PP의 热分解生成物의 F-column 에 依한 Chromatogram 으로서 PE 때와 比較할때 特히 큰 Propylene 및 Butadiene 및 n-Pentane 에 該當하는 Peak 가 눈에 띠이고 Butane, Isobutane 및 Butene-1 이 거의 없으며 Retention time 7.9 및 8.6의 Peak 가 새로 나타나며 15.2의 Peak 가 特히 크다. Retention time 7.9와 8.6은前述한바와같이 C<sub>5</sub>의 monoolefine 으로 추측된다.

Fig 10은 空氣存在下에서 PP의 热分解生成까스의 F-column 에 依한 Chromatogram 이다. 헬륨下에서와 特히 틀리는 點은 不飽和炭化水素가 多量이며 多量의 CO<sub>2</sub> 가 認定된다는 點이다. 空氣中에서의 热分解에서는 含酸素化合物의 生成을豫測할수 있으나 F-column 에 있어서의 이원化合物들의 Retention time 은 까스炭化水素들 보다 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 热分解에 依하여 生成된 炭化水素까스의 Gas chromatography에 依한 定量結果이다. 热分解模様이 時間의으로 어떻게 變化하는가를 明確히 하기 为了各 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 각各 該當時間に 生成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 1 이다. Chromatogram 의 Peak 面積으로부터 各成分의 量을 定하고 까스發生總量 및 試料量으로부터 polymer 的 g 當各까스의 生成量을 ml 로 나타낸 것이다.

Table 1 으로부터 炭化水素까스의 生成總量을 計算하면 헬륨下에서 PE-HD 가 15.9 ml/g, PE-LD 가 18.3 ml/g, PP 가 56.2 ml/g 가 되어 分岐鏈의 數가 많을수록 多量의 分解까스가 生成함을 알수 있다. 空氣中 加熱에서는 그 量은 더 많아지나 順序는 變化하지 않는다. 即 PE-HD 가 60.4 ml/g, PE-LD 가 75.8 ml/g 이고 PP 는 33.9 ml/g 이다. 여기서 PP 에서의 生成量이 적으나 PP 에 있어서는 第一區分에서 67.3 ml/g 의 生成을 보이고 있다. 같은 區分에서의 窒素下에서의 PP로부터의 生成量은 35.8 ml/g 이었다. PE 는 헬륨下에서 空氣中에서 第 2 區分에서 第一 活潑히 까스의 發生을 보이며 헬륨下의 PP 에서도 그程한데 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 PE 는 헬륨下에서보다 約 4 倍에 達하는 炭化水素까스를 發生한다. 그러나 P

P 는 第一區分을勘案하여도 까스發生量은 空氣中에서 헬륨下보다 그렇게 增加하지 않는다.

헬륨下分解에 있어서 PE 에서의 分解까스中의 不飽和 炭化水素가 不確實한 Retention time(RT) 15.2의 Peak 를 加算하여도 分解까스中의 炭化水素까스 全量에 對한 比率이 LD 가 49%, HD 가 45.6% 로 50%에 若干未達이나 空氣中에서의 生成까스에 있어서는 이 것이 각각 76 및 74% 가 된다.

PE 에 있어서 空氣中分解에 있어서 헬륨下分解와 틀리는點은 Ethylene, Propylene 的 生成量의 急激한 增加이다. Butene 中에서는 Isobutylene 的 量만이 增加를 하고있고 그밖에 RT 6.5 및 15.2에 該當하는 까스의 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 LD 와 HD 사이에 根本的 差異는 찾아볼수 없다. 그러나 PP 에 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, PE 때와 같은 큰 增加는 보이지 않다. 그리고 RT 7.4에 헬륨 分解에서는 볼 수 없었던 새로운 Peak 的 出現을 볼수 있었다. 그러나 第 1 區分만을 比較하면 헬륨下에서보다 空氣中에서는 Ethylene 및 Propylene 的 量이 각각 4倍 및 2.5倍 增加하고 있다

炭化水素重合體의 热分解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  $\alpha$ -位가 이런 點이다. Smith 는 高壓法製品(DYNH, LD)과 低壓法製品(Super Dylan, HD)에 對하여 각각 分枝點인 三次炭素의 存在數와 二重結合의 數를 報告하였다<sup>11)</sup>. 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 LD 가 0.6, HD 가 0.7이다. 本實驗試料에 있어서 PE의 HD 와 LD의 分枝數와 二重結合의 數도 大略이 예 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 LD 와 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

Table 1. Amounts of gases (ml/g of polymer) produced from PE and PP pyrolysis between 7th minutes and 12th 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 <sub>4</sub> H <sub>12</sub> )	0.10	0.19	0.72	0.22	0.09	—
Butadiene (n-C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> )	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 <sub>2</sub>	1.32	1.36	2.08	23.20	20.9	25.0

여 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<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub> 炭化水素의 生成量사에 別로 큰 差가 없으나 PP에서는 C<sub>2</sub>가 매우 적으며 C<sub>3</sub> 특히 Propylene이 많고 C<sub>4</sub>에서는 n는 거의 없으며 主로 iso炭化水素뿐이며 C<sub>5</sub>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 热分解에 있어 热分解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 热分解가스의 F-column(40°C에서)에 依한 Chromatogram을 比較하므로 그 目的을 達成할 수 있다. 即 PP热分解가스의 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. 空氣中热分解에 있어서 PE 때의 特히 큰 Ethylene Peak의 存在도 特徵

이다. 그러나 PE의 HD와 LD 사이의 差別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, 金霆憲; 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)