

폴리스티롤의 열분해와 스티롤단량체의 생성에 미치는 염기성첨가제의 영향

리원일, 엄순영

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현시기 과학기술을 발전시키는데서 나서는 중요한 문제는 무엇보다도 원료와 연료, 동력문제를 해결하기 위한 과학기술적문제를 푸는것입니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 134페이지)

여러가지 첨가제를 리용하여 파수지를 분해시켜 원료 또는 연료를 얻기 위한 연구 [1]가 많이 진행되고있지만 폴리스티롤의 열분해에 의한 스티롤단량체의 제조에 첨가제를 적용한 구체적인 연구자료[3]는 적게 발표되였다.

우리는 폴리스티롤을 열분해시켜 스티롤단량체를 제조하기 위한 기초연구로서 폴리스티롤의 열분해와 스티롤단량체의 생성에 미치는 몇가지 염기성첨가제의 영향을 고찰하였다.

실 험 방 법

폴리스티롤의 열분해는 립도가 0.9mm이하로 되도록 분쇄한 100g의 폴리스티롤과 해당한 염기성첨가제(립도 0.1mm이하)를 10 : 1의 질량비로 섞어 반응기에 넣고 380℃에서 일정한 시간동안 유지하는 방법으로 진행시켰으며 폴리스티롤의 열분해률(a)은 다음식으로 계산하였다.

$$a = (m_0 - m) / m_0$$

여기서 m_0 과 m 은 각각 폴리스티롤의 초기 및 열분해후 질량(g)이다.

폴리스티롤의 열무게분석은 열무게분석기(《TGA-50H》)로, 폴리스티롤의 열분해생성물에서 스티롤단량체의 함량분석은 기체크로마토그래프(《GC-14B》)로 하였다.

실험결과 및 고찰

폴리스티롤열분해의 운동학적 및 열력학적특성에 미치는 염기성첨가제의 영향 염기성첨가제의 종류와 열분해시간에 따르는 폴리스티롤의 열분해률변화는 그림과 같다.

그림으로부터 염기성첨가제가 폴리스티롤의 열분해를 촉진시킨다는것을 알수 있다.

그림의 자료와 고분자물질의 열분해속도방정식[2]

$$da / dt = k(1 - a)^{n_1} a^{n_2}$$

을 리용하여 고찰한 염기성첨가제의 종류와 폴리스티롤열분해반응의 속도상수(k)사이의 관계는 표 1과 같다. 이 식에서 n_1 은 고분자사슬의 절단으로 생성된 라디칼들의 사슬 이동작용에 의한 자동촉매반응의 차수, n_2 는 고분자의 비촉매적인 열분해반응의 차수로서 속도상수와 함께 계산된다.

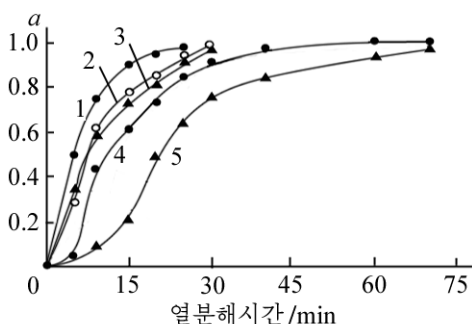


그림. 염기성첨가제의 종류와 열분해시간에 따른 폴리스티롤의 열분해율변화
1-산화마그네시움, 2-산화칼시움, 3-세멘트, 4-반소성고회석, 5-넣지 않은 경우

표 1로부터 폴리스티롤에 염기성첨가제 특히 산화칼시움 또는 산화마그네시움을 첨가하면 폴리스티롤열분해반응의 속도상수가 약 3배 커진다는것을 알수 있다.

염기성첨가제의 종류에 따르는 폴리스티롤의 열무게분석자료로부터 온도에 따르는 폴리스티롤의 열분해율을 결정하고 식[2]

$$g(a) = \int_0^a \frac{dy}{f(y)} = \int_0^a \frac{dy}{(1-y)^{n_1}(1+y)^{n_2}}$$

로부터 $g(a)$ 를 계산한 다음 Matlab의 기능을 이용하여 고분자물질이 열분해되는 경우의 적분형 비등온속도방정식[2]

$$\ln \frac{g(a)}{T^2} = -\frac{E^*}{RT} + \ln \frac{AE^*}{\beta R}$$

을 풀이하여 폴리스티롤열분해반응의 활성화에너지를 계산하였다.(표 2) 여기서 y 는 적분변수, E^* 은 활성화에너지, A 는 빈도인자, R 는 기체상수, T 는 열분해온도, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 은 가열속도이다.

표 1. 염기성첨가제의 종류와 폴리스티롤열분해반응의 속도상수사이의 관계

염기성첨가제	—	반소성고회석	세멘트	산화칼시움	산화마그네시움
$k/(\cdot 10^{-2}\text{s}^{-1})$	1.38	3.16	3.98	4.13	4.20

표 2. 염기성첨가제의 종류와 폴리스티롤열분해반응의 활성화에너지사이의 관계

염기성첨가제	—	반소성고회석	세멘트	산화칼시움	산화마그네시움
$E^*/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	211.7	180.1	178.9	173.0	170.9

표 2로부터 폴리스티롤에 염기성첨가제 특히 산화칼시움 또는 산화마그네시움을 첨가하면 폴리스티롤열분해반응의 활성화에너지가 약 40kJ/mol 작아진다는것을 알수 있다.

스티롤단량체의 생성에 미치는 염기성첨가제의 영향 염기성첨가제의 종류와 폴리스티롤의 열분해생성물에서 스티롤단량체의 함량사이의 관계는 표 3과 같다.

표 3. 염기성첨가제의 종류와 폴리스티롤의 열분해생성물에서 스티롤단량체의 함량사이의 관계

염기성첨가제	—	반소성고회석	세멘트	산화칼시움	산화마그네시움
스티롤단량체의 함량/%	44.5	67.3	69.6	74.2	75.7

열분해시간 1h

표 3에서 보는바와 같이 염기성첨가제 특히 산화칼시움 또는 산화마그네시움을 첨가하면 폴리스티롤의 열분해생성물에서 스티롤단량체의 함량이 약 30% 높아진다.

맺는 말

염기성첨가제 특히 산화칼시움과 산화마그네시움은 폴리스티롤의 열분해와 스티롤단량체의 생성을 촉진시키는 작용을 한다.

1) 폴리스티롤에 산화칼시움 또는 산화마그네시움을 첨가하면 폴리스티롤열분해반응의

속도상수는 약 3배 커지며 활성화에너지는 약 40kJ/mol 작아진다.

2) 산화칼슘 또는 산화마그네슘을 첨가하면 폴리스티롤의 열분해생성물에서 스티롤단량체의 함량이 약 30% 높아진다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 55, 2, 117, 주체98(2009).
- [2] 최명룡 등; 화학전서 36(화학운동학), 김일성종합대학출판사, 438~445, 1996.
- [3] J. Bruce et al.; J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 51, 157, 1999.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Influences of the Basic Additives on the Pyrolysis of Polystyrene and the Production of Styrene Monomer

Ri Won Il, Om Sun Yong

The basic additives, especially calcium oxide and magnesium oxide, accelerate the pyrolysis of polystyrene and the production of styrene monomer. When calcium oxide or magnesium oxide exists, the velocity constant of pyrolytic reaction of polystyrene increases about 3 times, the activation energy decreases about 40kJ/mol and the content of styrene monomer in the pyrolytic product increases about 30%.

Keywords: polystyrene, basic additive