

Teflon의 熱分解에 관한 研究

金 英 傑 · 李 時 雨*

韓國科學院 化學工學科

(1979년 10월 17일 접수)

Pyrolysis of Teflon

Young-Gul Kim & Shi-Woo Rhee*

Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

*Present address: Department of Chemical Engineering M. I. T., Cambridge, MA, U. S. A.

(Received October, 17, 1979)

要約: Teflon의 熱分解에서 主要生成物로 C_2F_4 , C_3F_6 및 cyclic- C_4F_8 를 얻었으며 熱分解 條件에 對한 이들 生成物 分布의 變化를 알아 보았다. Carrier gas를 使用한 實驗은 $550\sim 800^\circ C$ 의 溫度範圍에서 窒素의 流量을 $50\sim 170 ml/min$ 로 變化시켜가며 하였으며 流量이 增加함에 따라 C_2F_4 가 增加함을 알았다. 같은 溫度範圍內에서 壓力을 大氣壓에서 眞空까지 變化시켜가며 實驗하여 壓力이 낮아질수록 C_2F_4 가 增加하고 C_3F_6 , cyclic- C_4F_8 가 減少함을 알았다. 모든 경우에 溫度가 높아질수록 C_2F_4 의 量은 減少하고 C_3F_6 의 量은 增加하였다.

Cyclic- C_4F_8 는 高溫에서 不安定하여 分解되므로 量이 急激히 減少한다. 實驗結果로부터 Teflon의 熱分解 mechanism은 高分子사슬에서 C_2F_4 가 떨어져 나오며 그것이 다시 熱反應하여 다른 生成물이 생긴다는 假定이 妥當함을 알았다.

Abstract: Major products obtained from pyrolysis of Teflon are C_2F_4 , C_3F_6 and cyclo- C_4F_8 and mole percent distribution of each component varied with temperature, pressure and flow rate of inert carrier gas.

Experiments were performed under five temperatures between 550 and $800^\circ C$ and seven pressures between 760 and $2 mmHg$. Experiments were also performed under same five temperatures and four flow rates of nitrogen carrier gas between 50 and $170 ml/min$.

Accumulation of C_2F_4 was facilitated by reducing the pressure or increasing the flow rate of nitrogen carrier gas. Raising the pyrolysis temperature facilitated C_3F_6 formation but diminished C_2F_4 formation. Cyclo- C_4F_8 was unstable at high temperatures and its amount sharply decreased at high temperatures. It was confirmed from the experimental results that pyrolysis of teflon occurred via formation of C_2F_4 , which was further pyrolyzed to produce C_3F_6 and Cyclo- C_4F_8 .

1. 緒 論

Teflon은 直線構造로서 높은 結晶性을 가지고 있어 熱에 強하다. $360^\circ C$ 以上에서부터 熱分解가 始作되나 그 速度가 느리고 $550^\circ C$ 以上이 되

어야 本格的으로 分解反應이 일어난다. Teflon 熱分解에 관한 研究는 Park¹을 비롯한 du Pont의 研究陣에 의하여 始作되었으며 그들은 $570\sim 630^\circ C$ 의 溫度와 大氣壓에서 實驗하여 分解生成物로 C_2F_4 , C_3F_6 , cyclic- C_4F_8 와 higher boiling

Perfluoro compound를 確認하고 이들 生成物의 分布를 求하였다. 後 Lewis와 Naylor²는 600°C에서 壓力을 大氣壓에서 5mmHg까지 變化시켜 가며 實驗하여 壓力이 줄어들수록 C₂F₄가 增加하여 眞空中에서는 거의 C₂F₄만이 生成됨을 알아 내었다. 또한 그들은 分解生成物이 C₂F₄, C₃F₆, Cyclic-C₄F₈와 같이 간단한 것으로 미루어 보아 Teflon의 熱分解를 末端基에서 C₂F₄가 떨어져 나오는 mechanism이라고 說明하였다.

Madorsky³는 眞空中에서 Teflon 熱分解에 對한 反應速度를 測定하여 活性化에너지가 80.5 kcal로서 比較的 큰 값이고 一次反應임을 밝혔다. 本研究에서는 熱分解條件에 따른 生成物分布의 變化를 알아보았다. 먼저 이제까지 밝혀지지 않았던 Inert carrier gas의 流量이 生成物分布에 미치는 影響을 알아 보았으며 生成物分布에 거의 影響을 주지 않는다고 알려졌던 溫度의 效果를 밝혀 보았다. 또한 Teflon의 熱分解에서 生成되는 monomer, C₂F₄의 熱反應에 對하여 이제까지 研究된바를 檢討하므로써 實際로 反應器內部에서 일어나는 現象을 從前보다 더 明確히 說明하였다.

2. 實驗

2-1. 實驗裝置

Carrier gas의 流量에 對한 實驗을 하기위한 裝置를 Fig. 1에 圖示하였다.

Capillary manometer (B)의 容量은 0~200ml이고 反應器 (F)는 內徑 2.3cm, 길이 60cm의 stainless steel pipe이다. water trap (G)는 分解生成物에 微量섞여있을 HF와 固體가루를 除去하고 液體窒素 trap(I)에서 凝縮되지않는 部分은 vent(J)를 通하여 外部로 나간다.

壓力에 對한 實驗裝置는 Fig. 2에 圖示하였다.

流量에 對한 實驗裝置와 크게 다를바 없으나 carrier gas를 使用하지 않고 裝置全體의 壓力을 一定하게 維持해야 하므로 完全히 密閉된 狀態에서 眞空 pump와 壓力 regulator를 使用한다

2-2. 實驗方法

먼저 carrier gas의 流量에 對한 實驗의 경우

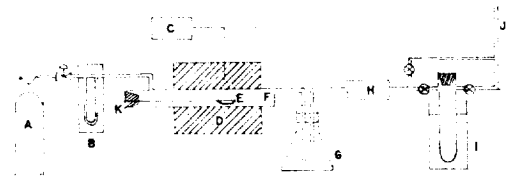


Figure 1. Apparatus for the pyrolysis of PTFE in nitrogen carrier gas.

- A: Nitrogen cylinder
- B: Capillary manometer
- C: Temperature controller
- D: Furnace
- E: Stainless steel sample boat
- F: Stainless steel reactor
- G: Water trap
- H: Glass wool, CaCl₂ column
- I: Liquid nitrogen trap
- J: Vent
- K: Rubber Stopper

窒素로 裝置全體를 purge하고 反應器의 溫度를 願하는 값으로 固定시킨 다음 sample boat에 1 gm의 試料를 담아 反應器에 넣고 마개를 막는다. 試料로는 du Pont Type-8A Teflon powder를 使用하였다. 分解生成物은 모두 氣體이며 窒素氣體에 실려 反應器 밖으로 나오게 된다.

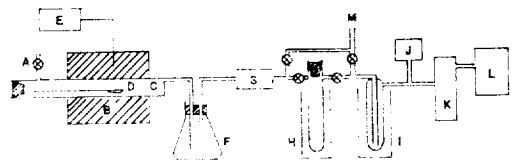


Figure 2. Apparatus for the pyrolysis of PTFE under reduced pressure.

- A: Vacuum release
- B: Furnace
- C: Reactor
- D: Sample boat
- E: Temperature controller
- F: Trap for solid particles
- G: Glass wool, CaCl₂ column
- H: Liquid nitrogen sample trap
- I: Liquid nitrogen trap for vacuum pump
- J: Vacuum gage
- K: Pressure regulator
- L: Vacuum pump
- M: Aspirator
- N: Rubber stopper

이 생성물들이 液體窒素 trap에서 固體로 잡히게 되는데 이때 water trap에서 氣體방울이 나오는 것을 觀察하여 熱分解時間을 大略 測定할 수 있다. 反應이 끝난後에도 數分間 窒素氣體로 反應器內部에 남아있는 生成물을 씻어낸다. trap 한쪽의 cock를 열어 眞空 pump로 trap안의 空氣를 全部 뽑아낸후 常溫에서 生成물을 氣化시키고 trap 上部의 고무다개를 通하여 注射器로 뽑아 gas-chromatograph로 分析하였다.

減壓下에서의 實驗에서는 Furnace의 溫度를 願하는 값에 固定시킨후 Sample boat에 1g의 試料를 담아 反應器에 넣고 마개를 막음과 同時에 眞空 pump를 作動시킨다. 이때 願하는 壓力으로 되는 時間이 10秒 內外이므로 試料가 反應溫度까지 到達하는 時間에 比하여 無視할 수 있다. 反應이 끝난후 pump를 멈추고 vacuum을 풀어 준다. 이때 심하게 날리는 固體가루는 F와 G trap에서 잡힌다. 낮은 眞空이 아닐경우 相當量의 生成물이 反應器內部에 남아 있음으로 aspirator로 數分間 뽑아낸다. 生成물을 處理 分析하는 것은 앞의 경우와 같다. Gas-chromatograph의 조작조건은 다음과 같다.

Column: stainless steel, $\frac{1}{4}$ in dia., 30ft long.

Packing material: Kel-F Oil coated on Chromosorb-R

Column Temperature: 20°C

Carrier Gas: Helium, 40ml/min

Sample volume: 0.5~0.7ml

3. 結果 및 考察

反應器內에 넣은 試料가 願하는 溫度에 到達해 反應이 始作되기까지 是 1~2分이 걸렸고 1g의 試料가 反應이 끝날때까지 所要된 時間은 566°C에서 28~30分, 624°C에서 11~12分, 677°C에서, 6~7分, 731°C에서 3~3.5分, 771°C에서 2~2.5分이었다. Gas-chromatograph에서 C_2F_4 , C_3F_6 , cyclic- C_4F_8 이후에 나타나는 peak는 量이 적으므로 숨겨져 higher boiling Perfluoro compound로 나타내었다. 이와같은 peak는 두개 나타났으며, (Fig. 3의 E, 와 F Peak) 그 成分은 각각 1-perfluorobutene, iso-perfluorobutene이다.

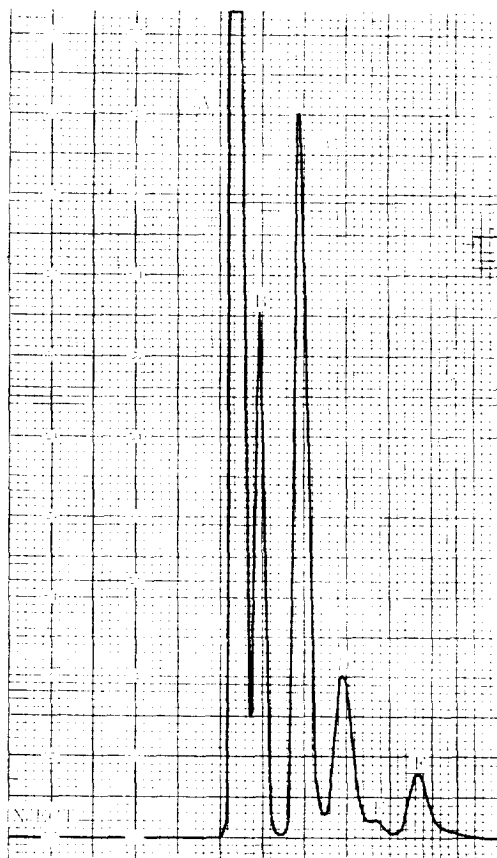


Figure 3. Chromatogram of products of PTFE pyrolysis at 771°C, 170ml/min N_2 flow rate.

A: Air impurity B: TFE
C: PFP D: C:PFB
E, F: HB

Carrier gas 流量 및 減壓下에서 溫度에 따른 熱分解生成물을 定量的으로 測定하여 (Table 1 과 2에) 各各 나타내었다.

3-1 反應 Mechanism

Teflon의 熱分解에 對하여 다음의 두가지 mechanism을 假定할 수 있다.

1. 末端基에서 C_2F_4 가 떨어져 나오고 그것이 反應器안에서 다시 熱反應하여 다른 分解生成물이 생긴다.

2. polyethylene과 마찬가지로⁴ 사슬이 임의로 끊어져 分解되는 random scission mechanism에 따라 生成물이 생긴다.

Table I. 1. Product Distribution in N₂ Carrier Gas

A: Tetrafluoroethylene
 B: Perfluoropropene
 C: Perfluorocyclobutane
 D: Higher boiling perfluorocompounds

Temp. °C	Flow rate ml/min	(mole %)				
		566	624	677	731	771
50	A	53	28	26	24	22
	B	15	23	28	40	56
	C	32	47	42	26	6
	D	0	2	4	10	16
90	A	72	40	32	26	25
	B	12	20	27	40	54
	C	16	38	38	27	9
	D	0	1	3	7	12
130	A	80	46	33	28	25
	B	9	19	25	36	50
	C	11	35	40	30	15
	D	0	0	2	6	10
170	A	83	58	37	29	27
	B	8	16	23	31	49
	C	9	26	39	34	16
	D	0	0	1	6	8

萬若 mechanism (1)이 맞다면 C₂F₄의 反應에 關한 mechanism과 거기서 生成되는 物質의 種類 및 分布로서 Teflon의 熱分解生成物의 分布를 說明할 수 있을 것이다.

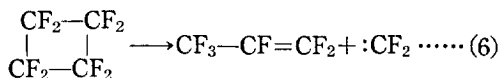
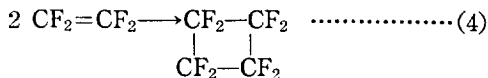
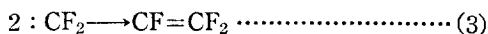
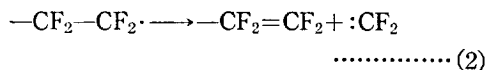
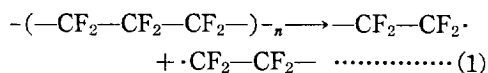
이와反對로 Mechanism (2)가 맞다면 生成物은 훨씬 다양해지고 또한 高分子의 사슬이 熱에 의해 끊어지는것이 壓力이나 carrier gas의 流量에 따라 크게 變한다고 볼 수 없으므로 이런條件이 生成物分布에 큰 影響을 미치지 못할 것이다. 다음節 『3-2. 生成物分布의 變化』에서 實驗結果를 자세히 檢査하며 說明하겠으나 本研究의 結果를 보면 Teflon의 熱分解에서 生成되는 物質은 C₂F₄의 熱反應에서 生成되는 物質과 같고 그 分布가 壓力 및 carrier gas의 流量에 따라 크게 變함으로 mechanism (1)이 옳다는 것을 알 수 있다. C₂F₄의 熱反應은 Atkinson⁵⁾에 의해 研究되었는데 그의 mechanism을 綜合하여 보면 Teflon의 熱分解에서 生成物이 생기는 反應 me-

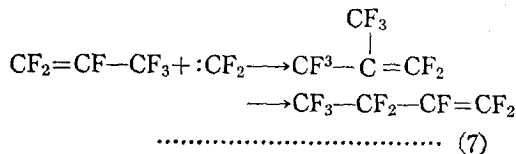
Table II. Product Distribution under Reduced Reduced Pressure

A: Tetrafluoroethylene
 B: Perfluoro propene
 C: Perfluorocyclobutane
 D: Higher boiling perfluoro compounds

Temp. °C	Press. mmHg	(mole %)						
		760	500	400	300	200	10	2
566	A	25	56	64	74	80	92	98
	B	18	11	7	4	4	3	2
	C	53	33	29	22	16	5	0
	D	4	0	0	0	0	0	0
624	A	25	51	57	63	74	89	97
	B	27	20	14	14	10	4	3
	C	43	28	27	23	16	7	0
	D	5	1	2	0	0	0	0
677	A	22	48	54	57	69	86	97
	B	35	24	18	18	12	6	3
	C	32	23	25	23	19	8	0
	D	11	5	3	2	0	0	0
731	A	22	45	51	55	65	79	93
	B	45	31	24	23	18	12	5
	C	18	20	20	18	17	9	2
	D	15	4	5	4	0	0	0
771	A	22	44	47	52	60	74	92
	B	53	39	36	33	28	18	6
	C	5	8	8	7	8	7	2
	D	20	9	9	8	4	1	0

chanism을 다음과 같이 쓸수 있다.





實際로 $[:CF_2]$ 는 比較的 安定한 radical로서 그의 存在는 여러가지 結果로 確認되어 있고⁶⁾ 위의 反應에서도 생겨 mechanism에 關與한다고 生覺된다.

3-2. 生成物分布의 變化

Fig. 4에 566°C에서 流量의 變化에 따른 生成物分布의 變化를 圖示하였다.

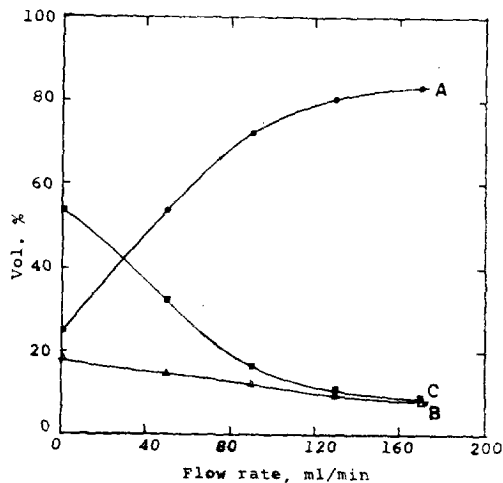


Figure 4. Product Distribution at various carrier gas flow rates at 566°C.

- A: Tetrafluoroethylene
- A: Perfluoropropene
- C: Perfluorocyclobutane

이 그림에서 보면 C_2F_4 의 경우 流量이 0이고 大氣壓에서 25%인 것이 流量의 增加에 따라 그 量이 늘어나 170ml/min일 때는 무려 83%로 增加한것을 알 수 있다. 그와 反面에 C_3F_6 는 流量이 增加할수록 그 量이 減少하였으며 cyclic C_4F_8 의 경우도 마찬가지이다. 이러한 現象은 앞에서 말한 mechanism式에서 보듯 (3)과(4)反應, (3)과 (5) 反應이 一種의 series reaction이며 流量이 빨라지면 (3) 反應으로 生成된 C_2F_4 의 反應器 內에서의 滯留時間이 짧아서 (4)와 (5) 反應에

關與할 機會가 줄어들기 때문이다. Fig. 5에는 731°C에서 流量에 따른 生成物分布가 圖示되어 있다.

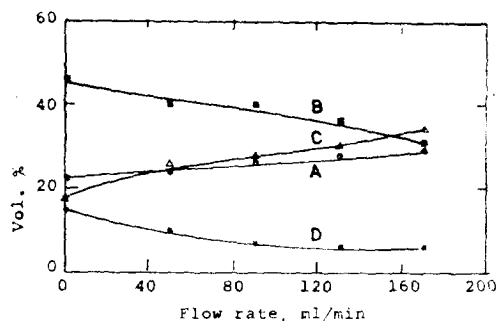


Figure 5. Product Distribution at various carrier gas flow rates at 731°C.

- A: Tetrafluoroethylene
- B: Perfluoropropene
- C: Perfluorocyclobutane
- D: Higher boiling perfluoro compounds

566°C의 경우와 比較하면 各生成物의 量이 流量에 따라 變하는 程度가 顯著히 줄어들었는데 이것은 溫度의 上昇에 따라 反應速度가 빨라져 流量의 效果가 減少하기 때문이라고 볼 수 있다 cyclic- C_4F_8 는 566°C의 경우와는 反對로 流量의 增加에 따라 그 量이 增加하는데 이것은 다음과 같이 說明할 수 있다. 卽 流量의 增加에 따라 反應物質의 滯留時間이 짧아지는데 이것은 두가지의 相互되는 現象을 이르게 된다.

(1) cyclo- C_4F_8 의 生成反應이 反應時間의 不足으로 減少한다.

(2) 高溫에서 不安定하여 分解를 이르게 될 cyclo- C_4F_8 가 分解時間의 不足으로 덜 分解한다.

731°C의 高溫에서는 (2)의 現象이 더 重要하게 作用하기 때문에 生成된 cyclo- C_4F_8 가 減少되지 않고 도리어 增加하게 된다.

Fig. 6에는 170ml/min의 流量에서 溫度에 따른 生成物分布를 圖示하였다.

溫度가 增加할수록 C_2F_4 는 減少하고 C_3F_6 와 higher-boiling perfluoro compounds는 增加한다. 이러한 現象은 (3), (5), (7) 反應이 모두 $[:CF_2]$ radical을 消費하는 一種의 competing reaction이며 (3) 反應은 두 radical이 結合하는 反應으로

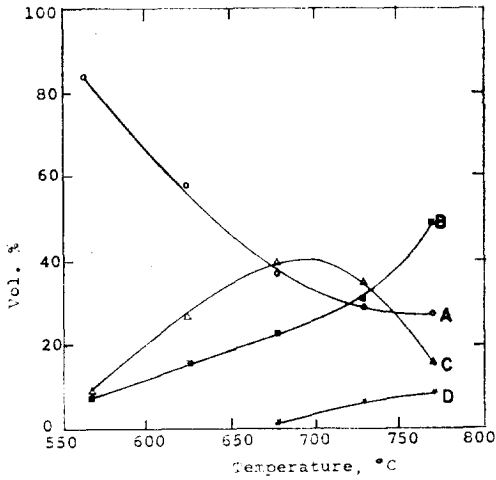


Figure 6. Product Distribution at various temperatures (Carrier gas flow rate: 170ml/min).

- A: Tetrafluoroethylene
- B: Perfluoropropene
- C: Perfluorocyclobutane
- D: Higher boiling perfluoro compounds

溫度的 影響을 거울 받지 않는데 비해 (5), (7) 反應은 溫度가 높을수록 促進되기 때문이다. cyclic-C₄F₈는 620°C 程度에서 最大値를 보이는 것으로 나타났는데 이것은 낮은 溫度에서는 溫度的

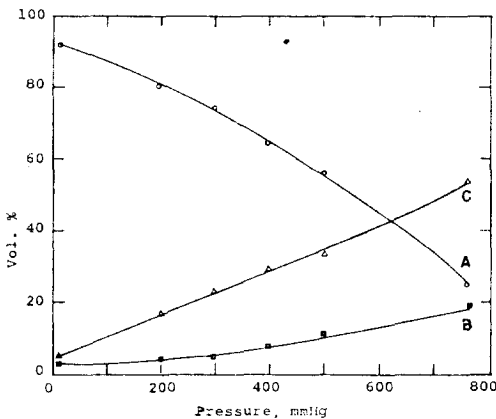


Figure 7. Product distribution under various pressures at 566°C.

- A: Tetrafluoroethylene
- B: Perfluoropropene
- C: Perfluorocyclobutane

上昇이 (4) 反應을 促進시키다가 높은 溫度에서는 (6) 反應을 促進시키기 때문이다.

Fig. 7에는 566°C에서 壓力에 따른 生成物分布의 變化를 圖示하였다.

反應器內部の 壓力을 낮추는것은 生成物을 그만큼 빨리 反應器 밖으로 뽑아내는 것을 意味함으로 그 效果가 流量을 增加시킬때와 같은 傾向을 보인다. 壓力이 낮아질수록 C₂F₄는 增加하고 C₃F₆, cyclic-C₄F₈는 減少한다. 特히 10mmHg以下の 낮은 壓力에서는 그 效果가 커서 生成物의 大部分이 C₂F₄이다.

Fig. 8에는 反應器內部の 壓力을 300mmHg로 固定시켰을때 溫度에 對한 生成物分布의 變化가 圖示되어 있다.

대체로 Fig. 5에 圖示된 流量에 對한 實驗과 같은 傾向을 보이나 溫度에 依한 效果가 줄어들었음을 알 수 있다. 流量에 對한 實驗의 경우는 溫度에 따라 反應速度가 變하더라도 carrier gas는 항상 一定하게 反應生成物을 反應器 밖으로 내보내게 된다. 그러나 壓力에 對한 實驗의 경우 反應速度가 빨라져 反應器內部的 壓力이 울

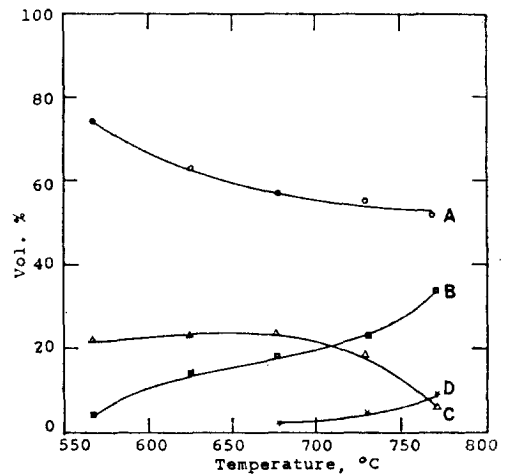


Figure 8. Product distribution under 300 mmHg at various temperatures.

- A: Tetrafluoroethylene
- B: Perfluoropropene
- C: Perfluorocyclobutane
- D: Higher boiling perfluoro compounds

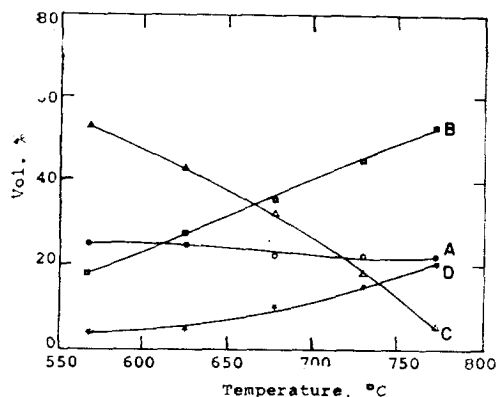


Figure 9. Product distribution under 760 mmHg at various temperatures.

- A: Tetrafluoroethylene
- B: Perfluoropropene
- C: Perfluorocyclobutane
- D: Higher boiling perfluoro compounds

라가면 그만큼 빨리 分解生成物을 뽑아내게 되므로 溫度의 效果가 相殺된다.

Fig. 9에는 大氣壓에서 溫度에 따라 生成物分布가 달라지는 것을 圖示하였다. C_2F_4 는 溫度에 따라 거의 變하지 않으며 溫度가 增加함에 따라 C_3F_6 와 higher boiling perfluoro compounds는 계속 增加하고 cyclic- C_4F_8 는 계속 減少한다. 大氣壓에서 實驗하는 경우 反應生成物이 反應器內에 머무는 時間이 길어 充分한 反應時間을 갖게되며 C_2F_4 의 경우는 (3) 反應에 의해 生成되는 量과 (4), (5), 反應에 의해 減少되는 量이 平衡을 이룬다고 볼 수 있다. cyclic- C_4F_8 의 경우는 反應時間이 길게되어 溫度의 上昇이 (4), (6) series reaction에서 두번째 段階인 (6) 反應에 더 重要하게 作用하므로 그 量이 계속 減少하고 이에 따라 C_3F_6 는 계속 增加한다.

4. 結 論

Teflon의 熱分解 實驗에서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Teflon 熱分解의 主要生成物은 C_2F_4 , C_3F_6 , cyclic- C_4F_8 이며 이들이 生成되는 量은 熱分解條件에 따라 달라진다.
2. Teflon의 熱分解 mechanism은 熱에 의해 末端基에서 monomer가 떨어져 나오는 것이며 다른 生成物은 이 monomer의 熱反應에 의해 生成된다.
3. C_2F_4 는 carrier gas의 流量의 增加하거나 壓力이 줄어들면 그 量이 增加하고 C_3F_6 는 減少한다.
4. 壓力과 流量에 對한 實驗에서 溫度가 높아지면 C_2F_4 는 減少하고 C_3F_6 는 增加한다. cyclic- C_4F_8 는 높은 溫度에서 分解하므로 急激히 減少한다.

5. 參 考 文 獻

1. J. D. Park, A. F. Benning and F. B. Downing, *u. s. patent* 2,394,581 (1946); *Chem. Abstr.* 40 (1946)3470⁷.
2. E. E. Lewis and M. A. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947), 1968.
3. S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Strauss and V. A. Sedlake, *J. Reserch Nat'l Bur. Standards*, **51** (1953), 327.
4. S. L. Madorsky, *Polymer Reviews Vol. VII, Thermal Deyradation of Organic Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., N. Y. U. S. A., 1964, p. 93.
5. B. Atkinson and U. A. Atkinson, *J. chem. Soc.*, (1957), 2086.
6. L. A. Errede, *J. Org. Chem.*, **27** (1962), 325.