

軟質 PVC材料로부터의 添加劑의 溶出舉動

†申宣明* · 全好錫* · 朴讚英**

*韓國地質資源研究院 資源活用部, **釜慶大學校 工科大學 高分子工學科

Elution Behavior of Additive Agent from Flexible PVC

†Shun Myung Shin*, Jeon Ho Seok* and Park Chan Young**

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of
Geoscience and Mineral Resources

요 약

연질PVC(polyvinyl chloride)재료를 알카리수용액 중에서 반응온도 80~120°C, 반응시간 0~24시간으로 처리하였을 경우 PVC의 탈염소가 일어나기 이전에 첨가제만을 선택적으로 분리·회수하는 목적으로서 가소제의 침출거동에 관해서 검토하였다. 100°C 이하에서는 연질PVC재료에서의 탈염소는 거의 일어나지 않았으며 또한 NaOH 농도가 5M 이상에서는 가소제의 용출율은 100%였다. 따라서 반응온도 및 NaOH 농도를 조절함으로써 연질PVC재료로부터 탈염소가 일어나기 이전에 가소제만을 선택적으로 분리하는 것이 가능했다.

주제어: 연질PVC재료, 알카리수용액, 탈염소, 가소제, 침출

ABSTRACT

This study was examined about leaching behavior in order to separate plasticizer selectively before dechlorination from flexible PVC material in alkali solutions at 80~120°C. The dechlorination of that was not almost occurred below 100°C. But the yield of elution of plasticizer was 100% above 5M NaOH. Therefore, by controlling alkali concentration and reaction temperature, it is possible to extract the plasticizer selectively without taking dechlorination.

Key words: flexible PVC material, alkaline solution, dechlorination, plasticizer, leaching

1. 서 론

상업용 PVC재료는 가소제 및 안정제 등의 첨가제에 의해 복합되어 있기 때문에 폐PVC재료를 재활용하는 데에는 매우 어려움이 있다. 가소제로써는 프탈산 에스테르계, 인산 에스테르계, 에틸렌 글리콜계 등이 사용되고 있으나 대부분은 프탈산 에스테르계가 주류를 이루고 있다. 사용되기 시작한 시점에서는 프탈산 에스테르계 가소제에 급성독성이 없다고 인식되어졌으나, 현재에는 만성독성이 있는 것으로 알려져 있으며, DDT등의 염소계살충제, 폴리염화비페닐(PCB), 다이옥신과 더불어

어 내분계교란물질(EDC)로 불리어지고 있다. EDC는 인간의 호르몬을 혼란시키고, 생식 및 발육의 이상, 암 발생 등을 일으키는 것으로 보고되어져 있다.

폐플라스틱의 재활용에 있어서 PVC의 존재는 매우 민감한 부분을 차지하고 있으며, 이 중에서도 PVC의 탈염화수소 거동에 관해서는 많은 연구가 진행되어져 왔다.¹⁻⁶⁾ 그러나 PVC재료로부터의 가소제의 추출에 관한 연구는 지금까지 PVC와 첨가제의 분리·회수를 주목적으로 하는 톨루엔 침적법, 디메틸 호름아미드(DMF) 메탄올계에 의한 용해 재침전법 등의 유기용매를 이용한 방법이 주로 연구되어졌으나, 폐플라스틱의 효과적인 재활용으로서는 충분한 방법이라 말할 수 없으므로 새로운 처리방법이 요구된다. Thermal Recycle 및

* 2001년 10월 5일 접수, 2001년 11월 16일 수리

† E-mail: shin1016@yahoo.co.kr, shin1016@kis.kigam.re.kr

Chemical Recycle의 경우에는 폐플라스틱 중에 PVC가 혼합되어 있으므로 전처리로서 탈염화수소가 필수적이거나, 상업용PVC재료에는 가소제 및 안정제 등의 첨가제가 섞여있으므로 인하여, 탈염화수소가 일어나기 이전에 선택적으로 분리하는 것이 바람직한 일이다. 또한 가소제·안정제를 그대로 분리하는 것만으로는 환경적인 문제가 대두되므로 다른 안전한 화학물질로써 분리·회수하는 화학적 재활용방식이 유용하리라 사료되어진다. 그리고 가소제·안정제의 선택적 분리와 탈염화수소 처리를 연속적으로 하는 경우, 유해한 유기염소화합물을 부생시키지않는 탈염화수소 방법인 알카리용액 중에서의 처리가 요구되어지고 있다.

따라서 본 연구에서는 상업용 PVC재료로부터 탈염화수소가 일어나기 이전에 첨가제만을 선택적으로 분리·회수하기 위해 탈염화수소가 일어나기 어려운 비교적 저온에서 알카리용액 중에 연질PVC재료에 대한 가소제의 침출거동에 관해서 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

실험에서는 Table 1에 나타난 조성의 연질 PVC pellet를 사용했다. 이외의 시약은 전부 시판의 특급시약을 사용했다.

2.2. 실험방법 및 분석

내용적 35 ml의 SUS-316 스테인레스관에 시료 0.5 g을 0~10M NaOH수용액 20 ml와 함께 넣고, 이것을 실리콘 오일베스에 설치하여 온도 80~120°C, 0~24시간에서 반응시켰다. 반응 후 수냉과정을 거친 후 흡인 여과하여 반응용액과 잔류물을 분리하여 잔류물은 핵산에 의해 추출하고, 감압건조하여 주사형전자현미경(SEM)에 의해 표면관찰을 하였다. 반응용액 중의 프탈산 및 염화물이온은 이온크로마토그래피(IC)에서 정량하여, 가소제 용출률 및 탈염화수소율을 구했다.

Table 1. Composition of flexible PVC pellet (%)

PVC	36.8	Alkylbenzene	1.84
CaCO ₃	28.3	Pb stabilizer	1.10
DINP	23.9	Calcium Stearate	0.74
Chlorinated paraffin	6.99	Wax	0.37

DINP(Diisononyl phthalate):C₆H₄(COOC₉H₂₀)₂

2.3. 정 의

프탈산수율 및 탈염화수소율은 다음과 같이 정의한다.

$$\text{프탈산수율 (\%)} = (m_{ph}/m_{DOP}) \times 100$$

$$\text{탈염화수소율 (\%)} = [(m_{cl,o} - m_{cl,t})/m_{cl,o}] \times 100$$

여기서 W₀, W_t는 각각 반응전의 PVC 필름 중량과 반응후의 잔류물 중량을 나타내며, m_{DOP}는 반응전 시료중의 DOP의 몰수, m_{ph}는 반응 생성액 중 프탈산의 몰수를 나타낸다. 그리고 m_{cl,o}는 반응전 PVC필름 중의 Cl의 몰수, m_{cl,t}는 시간에 있어서 반응 생성액 중의 Cl⁻ 몰수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈염화수소에 의한 반응조건의 영향

5M, 80~120°C에서의 탈염소율을 Fig. 1에 나타내었다. 120°C, 24시간에서 탈염소율은 4.4%이었지만, 100°C 이하에서는 약1% 이하로서 탈염소는 거의 일어나지 않았으며, 염소의 탈리 속도는 매우 작아 탈염소율은 80°C와 100°C에서는 거의 같았다.

2.5~10M NaOH 수용액, 100°C에서의 탈염소율을 Fig. 2, 120°C에서의 탈염소율을 Fig. 3에 나타내었다. 100°C에 있어서는 탈염소율은 약간의 오차는 보이지만 24시간에서도 탈염소율은 거의 3% 이하였으며, NaOH 농도의 영향은 거의 나타나지 않았다. 그러나 120°C에서는 탈염소율이 NaOH 농도의 증가와 더불어 증가하여 24시간에 도달하였을때는 2.5M에서는 1.1%였으나, 10M에서는 11%까지 탈염소가 진행됨을 알 수가 있었

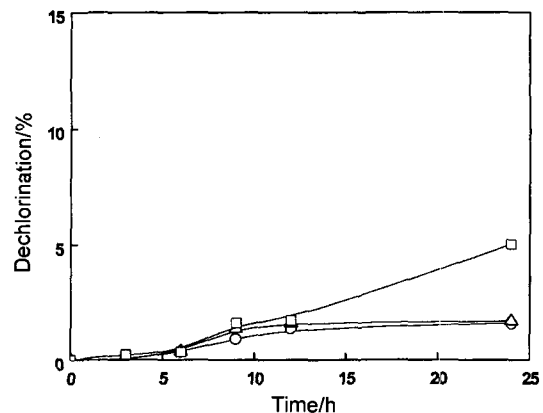


Fig. 1. Effect of temperature on dechlorination in 5M NaOH. Temp.(°C): ○ 80, △ 100, □ 120

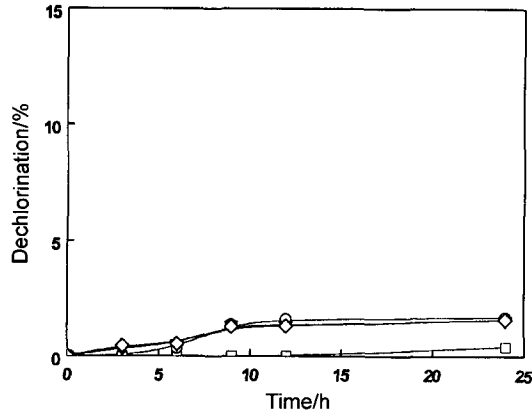


Fig. 2. Effect of NaOH concentration on dechlorination at 100°C. NaOH(M): □ 2.5, ○ 5, ▽ 7.5, ◇ 10

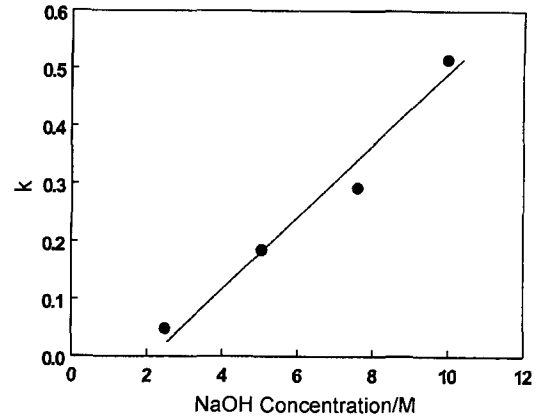


Fig. 4. Effect of NaOH concentration on the apparent rate constant k at 120°C.

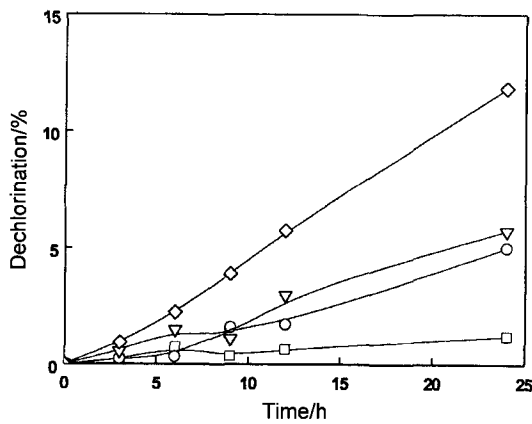


Fig. 3. Effect of NaOH concentration on dechlorination at 120°C. NaOH(M): □ 2.5, ○ 5, ▽ 7.5, ◇ 10

다. 또한 탈염소율은 시간에 대해 직선적으로 증가하고 있고 외견상 0차반응으로 진행됨을 알 수가 있다. 이때의 외견상의 속도정수 k 와 NaOH 농도와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 양호한 직선관계가 얻어짐으로 인하여 탈염소는 NaOH 농도에 비례하여 진행될 것으로 사료되어진다.

이상으로 100°C 이하에서는 탈염소는 거의 일어나지 않고 120°C고온에서는 급격하게 진행될 것으로 사료되어진다. 본 실험에 사용한 시료 중에는 함염소물질이 PVC와 염소화파라핀의 두 종류가 있고, PVC의 탈염소는 약 190°C에서 일어나는 것으로 보고되어져 있다. 단 여기에서는 HCl로서 탈리하는 탈염화수소와 수산기와의 치환으로 인한 탈염소가 발생원인으로 생각되어짐으로 이 두가지를 합하여 탈염소로서 정의하였다.

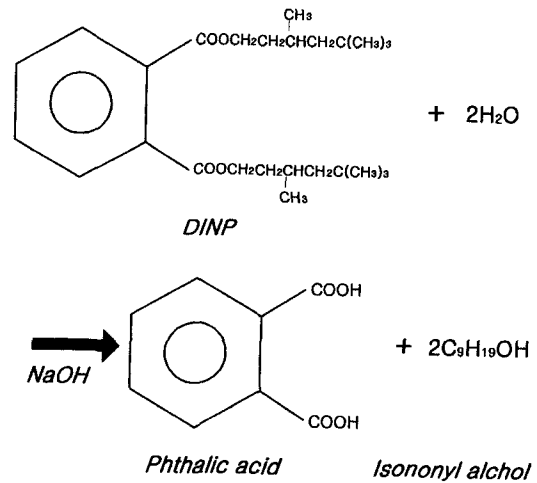


Fig. 5. Chemical behavior of DINP from flexible PVC pellet.

3.2. 가소제용출에 의한 반응조건의 영향

가소제인 DINP의 가수분해 반응식을 Fig. 5에 나타내었다. DINP(Diisononyl phthalate)는 알칼리에 의해서 프탈산과 이소노닐알코올로 가수분해된다. 따라서 반응용액중의 프탈산 이온양을 용출한 가소제양으로 수율을 구할 수 있다.

3.2.1 반응온도의 영향

5M, 80~120°C에서의 가소제 용출율을 Fig. 6에 나타내었다. 가소제 용출율은 반응시간과 더불어 자기 촉매적으로 증가했다. 또한 온도가 높으면 높을수록 가소제 용출율은 높고, 6시간, 80°C에서는 5%였으나 100°C에서는 18%, 120°C에서는 약 100%에 도달했다. 120°C에서는 가소제 용출속도가 크기 때문에 외견상 1

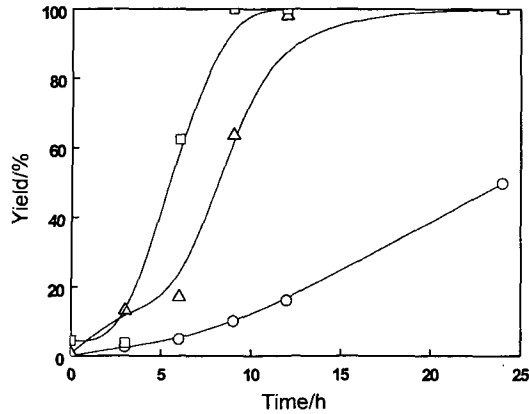


Fig. 6. Effect of temperature on the yield of phthalic acid in 5M NaOH. Temp.(°C): ○ 80, △ 100, □ 120

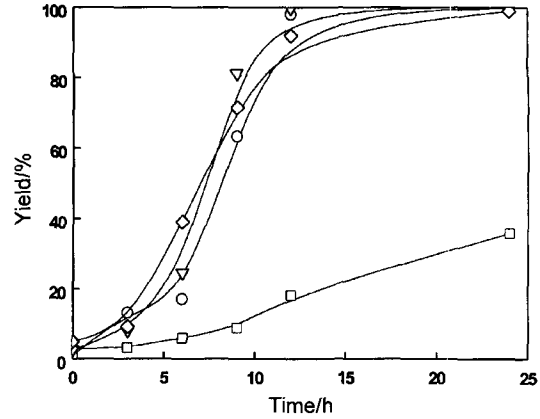


Fig. 8. Effect of NaOH concentration on the yield of phthalic acid at 100°C. NaOH(M): □ 2.5, ○ 5, ▽ 7.5, ◇ 10

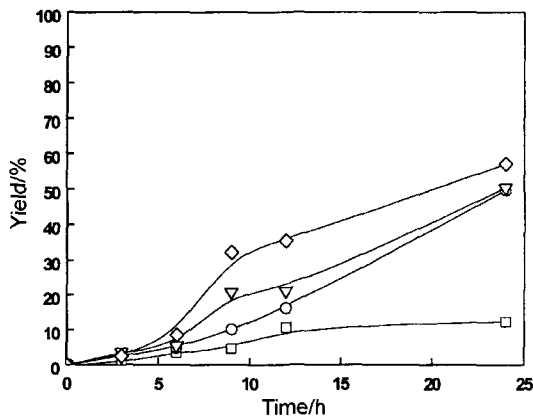


Fig. 7. Effect of NaOH concentration on the yield of phthalic acid at 80°C. NaOH(M): □ 2.5, ○ 5, ▽ 7.5, ◇ 10

차반응으로 진행되는 것으로 보여진다.

3.2.2 NaOH 농도의 영향

2.5~10M NaOH 수용액 중, 80°C에 있어서 가스제 용출율을 Fig. 7에 나타내었고, 100°C에서의 가스제 용출율을 Fig. 8에 나타내었다. NaOH 농도가 낮을수록 가스제 용출율은 낮아, 80°C, 12시간에서는 10M에서는 35%, 5M에서는 17%였고, 2.5M에서는 11%였다. 이것은 가스제의 가수분해가 알카리에 의해 촉매역활을 함으로 인해 농도가 낮을수록 이 효과가 작아지는 것으로 사료되어진다. 80°C, 24시간에 있어서는 10M에서 57%, 5M 그리고 7.5M에서는 50%로 반응초기에 비해 농도에 의한 차가 작아지는 것을 알 수가 있다.

또한 100°C에 있어서는 반응시간이 9시간일 경우

10M에서는 71%이였으나 7.5M에서는 80%로 가스제 용출율은 NaOH 농도가 높을수록 낮았다. 또한 NaOH 농도가 0M의 수준에 있어서는 본 실험조건 하에서는 프탈산이온은 검출한계 이하였기 때문에 중성영역에서는 가스제의 가수분해속도는 매우 작을것으로 사료되어진다.

이상의 결과, 100°C이하에서 탈염소는 거의 일어나지 않고, 그리고 NaOH 농도를 5M 이상으로 했을 때 가스제를 100% 회수가능 한 것을 알 수가 있었다. 따라서 반응온도 및 NaOH농도를 제어함으로써 탈염소를 발생시키지 않고 가스제만을 선택적으로 회수할 수가 있다.

3.3. 진류물의 표면변화

반응시키기 전과 5M, 80~120°C에서 반응시킨 후의 시료표면의 SEM사진을 Fig. 9에 나타내었다. 반응전의 시료에 있어서는 세공은 거의 볼 수가 없었으나 성형할 때 생긴 것으로 추정되어지는凹凸이 확실히 관찰되었다. 이에 반해 반응후의 시료에는 반응온도가 높을수록 표면변화가 명확하게 나타나는 것을 볼 수가 있다. 세공수는 80°C에서 소수밖에 관찰되지 않았지만 100°C에서는 다수 관찰되어 세공경도 크게 되었다. 또한 120°C에서는 석출물이 많이 나와 이것에 의해 세공이 덮혀져 있어 외견상은 100°C에 비해 세공의 수는 작고, 석출물은 반응온도가 높으면 높을수록 많았다. 2.5~10M NaOH 수용액 중 100°C에 있어서 반응후의 시료표면의 SEM사진을 Fig. 10에 나타내었다. 농도가 높으면 높을

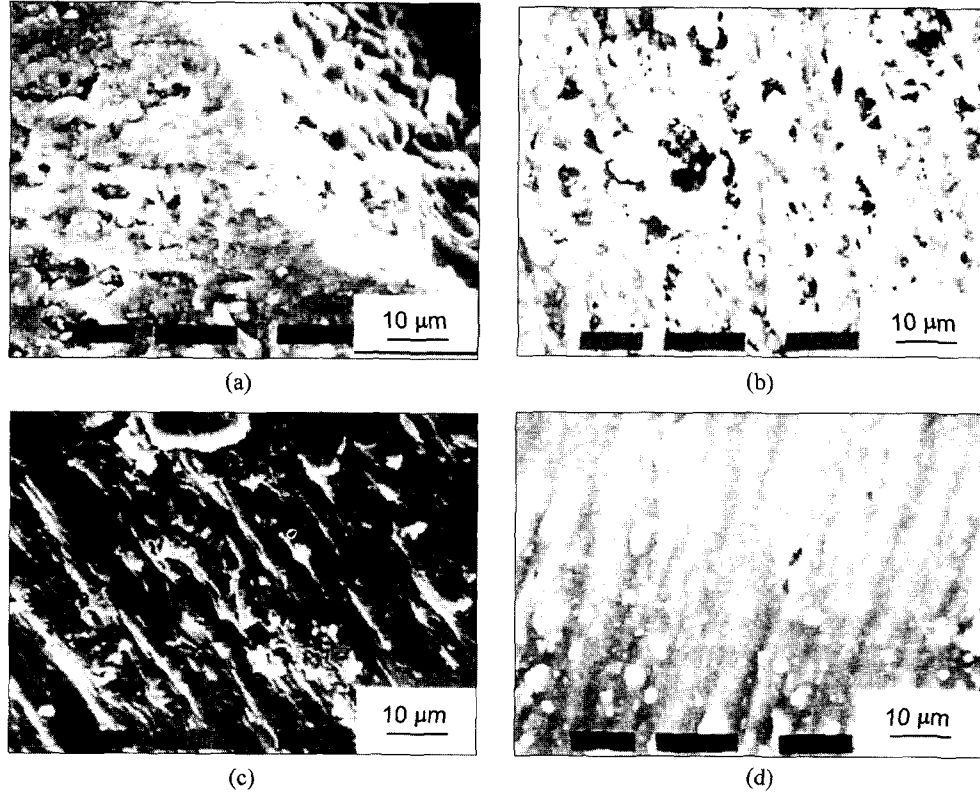


Fig. 9. SEM photographs of flexible PVC pellet at 80~120°C in 5M NaOH. (a) before reaction, (b) 80°C, 24h, (c) 100°C, 9h, (d) 120°C, 3h

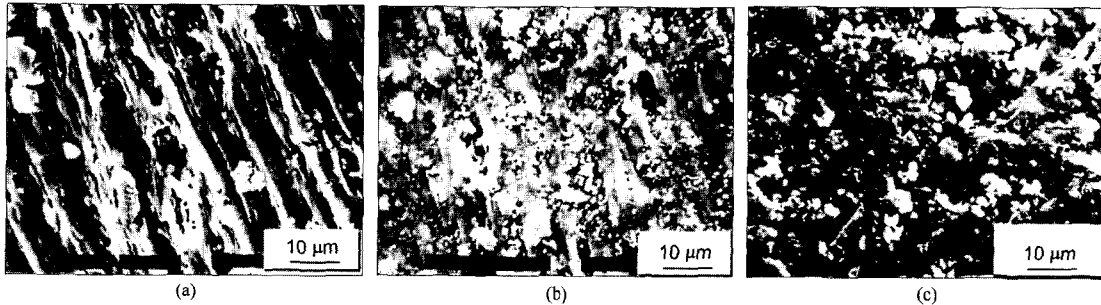


Fig. 10. SEM photographs of flexible PVC pellet at 100°C in 2.5~10M NaOH. (a) 2.5M, 24h, (b) 5M, 6h, (c) 10M, 6h

수록 석출물이 표면위에 쌓이는 비율이 높았다. 2.5M에서는 석출물은 거의 없고, 세공이 확실히 관찰되었으며, 5M에서는 표면이 확실히 보이면서 일부는 석출물이 표면 위에 쌓이는 것을 볼 수 가 있었다. 10M에서는 표면의 대부분이 석출물에 가리워져 있어 확인할 수 있는 세공은 거의 없었다. 또한 농도가 높을수록 석출속도는 빠르고, 2.5M에서는 24시간에서 석출물이 거의 없는 것에 반해 5M에서는 24시간, 10M에서는 6시간 각각 표

면의 대부분이 석출물에 의해 가리워져 있었다.

이들의 관찰로부터 석출물의 양은 반응온도가 높을수록, NaOH 농도가 높을수록 많았다. 가소제 용출의 결과로부터 용출속도는 반응온도가 높을수록 높은 것으로 보아 용출에 있어서 반응온도에 비해 석출물에 의한 용출방해의 영향은 작은 것으로 사료되어진다. 여기에 비해 용출속도는 NaOH 농도에 의존하나, 이 영향은 5M 이상의 고농도에서는 반응시간이 길면 길수록 낮아지는

것으로 시사되었으나 이것은 고농도가 되면 될수록 석출속도가 크기 때문에 용출속도에 영향이 나타날 것으로 사료되어진다.

4. 결 론

이상 본 연구의 결과를 나타내면 다음과 같다.

1. 100°C 이하에서는 연질 PVC재료로부터의 탈염소는 거의 일어나지 않았다.
2. NaOH 농도가 5M 이상, 반응온도 120°C 및 반응시간 6시간이상에서 가소제 용출률은 100%였다.
3. 반응온도 및 NaOH농도를 제어함으로 인해 연질 PVC재료로부터 가소제만을 선택적으로 분리하는 것이 가능하다.

참고문헌

1. D. E. Winkler : "Mechanism of Polyvinyl chloride Degradation and stabilization" *J. Polym. Sci.*, XXXV.3-16 (1959).
2. Talamini, G. and Pezzin, G. : "Kinetic study on the reaction of polyvinyl chloride thermal dehydrochlorination" *Macromol. Chem.*, 39, 26 (1960).



申 宣 明

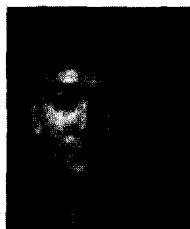
- 1997년 일본 동북대학 박사
- 1999년 일본 과학기술 진흥사업단
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 Post Doc.

3. 申 宣明, 金 鍾和, 李 帥 : "고溫水溶液중에서 PVC필름의 分解學動" *자원리사이클링*, 10, 1, 25-31 (2001).
4. 申 宣明, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣 : "農業用ポリ鹽化ビニルフィルムの高溫水溶液處理における 分解學動と生成する炭素質の特性" *廢棄物學會論文誌*, 9, 141 (1998).
5. Shun-Myung Shin, T. Yoshioka and A. Okuwaki : "Dehydrochlorination Behavior of Rigid PVC Pellet in NaOH Solutions at Elevated Temperature" *Polymer Degradation and sta.*, 61, 2, 349-353 (1998).
6. Shun-Myung Shin, T. Yoshioka and A. Okuwaki : "Dehydrochlorination Behavior of Flexible PVC Pellets in NaOH Solutions at Elevated Temperature" *J. Appli. Polym. Sci.*, 67, 2171-2177 (1998).



全 好 錫

- 1994년 강원대학교 자원공학 박사
- 2000년 Virginia Polytechnic & Institute State Uni. Post Doc.
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용연구부 선임연구원



朴 讚 英

- 현재 부경대학교 공과대학 고분자공학과 교수