

탈염화수소후의 PVC형상과 화학구조

*申宣明 · 全好錫

韓國資源地質研究原 資源活用研究部

Chemical structure and PVC shape after dehydrochlorination of PVC

*Shun Myung Shin and Ho Seok Jeon

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

요 약

폴리염화비닐(PVC)을 0~2M NaOH 수용액중에서 반응온도 200~250°C, 반응시간 0~5시간으로 수열처리한 경우 탈염화수소한 PVC 잔류물의 형상과 구조를 조사했다. 잔류물의 형상은 NaOH 농도에 의해 크게 변화하였다. 수중에서는 잔류물이 응집하고, 표면에서는 약 10 μm이하의 세공이 생성되었다. 또한 잔류물의 내부는 촘촘한 망상구조로 되어 있었다. 반면에 NaOH 수용액 중에서는 잔류물의 응집이 거의 관찰되지 않았고 비교적 구상이었다. 그리고 250°C에서 수증과 NaOH 수용액 중에서의 잔류물의 IR Spectrum을 관찰한 결과 C=C 이중결합에 의한 흡수피크 및 방향환의 생성이 나타났다. 폴리염화비닐을 NaOH용액으로 탈염화수소 처리시 잔류물에서는 분자내 및 분자간에서 환화반응 또는 가교반응이 일어나는 것을 알 수가 있었다.

주제어: 폴리염화비닐, 수열처리, 잔류물, NaOH수용액, C=C이중결합

Abstract

PVC powder was dehydrochlorinated by hydrothermal reaction at reaction time 0~5 hr, reaction temperature 200~250°C in 0~2M NaOH solution, and shape and structure of the PVC residue was investigated. The shape of the residue was changed largely according to NaOH concentration. Most of the residue was cohered in the aqueous solution, and many pores less than 10 μm were formed on the surface. Dense network structure was well developed inside the residue. On the other hand, the residue in the NaOH solution was not cohered and its shape is roughly spherical. In the IR spectrum of the residue both in water and NaOH solution at 250°C, aromatic rings and absorption peak by C=C double bond were observed. From the results, it was observed that aromatic circle reaction and bridge reaction occurred inter and intra molecules.

Key word: PVC, hydrothermal reaction, residue, NaOH solution, C=C double bond

1. 서 론

플라스틱은 가볍고 견고하며 경제성의 이점 등으로 인해 각 분야에 널리 사용되어지고 있으며, 이러한 특성으로 생산량은 매년 증가하고 있다. 이와 더불어 배출되어지는 폐플라스틱의 비율도 매년 증가하고 있으나 대부분은 소각 또는 매립 처분되는 것이 현 실정이다. 폐플라스틱 중에서도 특히 PVC가 포함되어 있으면 소각처리의 경우 다량으로 발생하는 HCl에 의해 소각로

및 보일러관 등을 부식시키며 또한 다이옥신 등의 유해 물질을 부생하는 문제가 있다. 매립처분의 경우에는 난분해성으로 인해 매립지의 확보 등 어려운 문제가 있다.

현재 폐플라스틱의 유회 기술 개발이 적극적으로 행하여지고 있으며 일본에서는 혼합 폐플라스틱에 약 10% 포함되어져 있는 PVC의 처리대책으로써 열분해에 의한 탈 염화수소 공정^{1,2)}을 도입하고 있으나 유기 염소 화합물이 부생하기 때문에 고온 촉매층에서 처리하지만 고온 장치내에 있는 HCl의 발생 및 염소화합물의 잔류는 부인할 수 없으며 기름의 품질저하, 경제성등 여러 가지의 문제를 내포하고 있다. 또한 탈 염화수소된

* 2003년 11월 3일 접수, 2004년 4월 30일 수리

* E-mail: shin1016@kigam.re.kr

PVC는 유화되기가 어렵고 카본잔사로서 남는 것이 문제다. 이들 문제점을 해결하는 방법의 하나로 고온 알카리수용액을 이용한 산소산화법이 연구 되어졌으며 이 방법은 유기 염소 화합물이 부생하지않는 탈 염화수소 처리법으로서 기대됨과 동시에 PVC를 부가가치가 높은 화학원료인 oxalic acid 및 벤젠카르본산류로 전환할 수가 있다.^{3,4)}

본 연구에서는 탈 염화수소후의 PVC의 상세한 구조를 파악하기 위해서 고온 수용액 중에서 탈 염화수소한 후의 잔류물을 가지고 이들의 형상 및 화학구조 등 형태에 대하여 반응조건의 영향에 관해 검토하였으며 NaOH농도의 영향 및 탈 염화수소율에 따른 잔류물의 형상 그리고 화학구조에 관해 검토하였다.

2. 실험

2.1. 반응장치

실험장치는 내용적 1l의 Hastelloy-C lining Autoclave를 사용하였다.⁵⁾ Autoclave온도는 PID제어에 의해 설정온도의 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 제어했다. 용액의 교반속도는 외부모터에 의한 전자유도식 교반장치로 1200 rpm으로 하였다.

2.2. 실험방법 및 분석

전체 반응용액 500 ml 중에서 450 ml의 물 또는 NaOH수용액을 Autoclave에 넣고, 밀폐 후 질소치환을 하였다. Autoclave 용기안을 소정 온도로 승온시킨 후 시료 도입관을 이용하여 물 50 ml 와 더불어 PVC분말(PVC중합도 1000 ± 40 , 입자경 0.1 mm) 0.3 g을 Autoclave 용기 내에 넣어 온도가 안정된 시점부터 반응을 개시하였다. 온도는 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$, NaOH 농도는 $0\sim 2\text{ mol/l (M)}$, 교반속도는 1200 rpm으로 0~5시간 반응을 하였다. 일정 시간마다 반응용액을 sampling하여 반응용액 20 ml를 250 ml로 희석하여 이온크로마토용 시료로 하였다. 이때 NaOH반응용액은 희석할 때 양이온 교환수지에 의해 Na^{+} 을 제거하였다. 반응종류 후 잔류물은 감압건조 후 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

2.2. 탈염화 수소율의 정의

탈염화 수소율은 이하의 정의에 의해 반응 용액중의 염화물 이온농도에서 계산되어진다.

$$\text{탈염화수소율}(\%) = \frac{\text{반응용액중의 염화물이온농도}}{\text{가 완전히 탈 염화수소 했을 때의 용액중의 염화물 이온농도}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 잔류물의 형상

3.1.1. 고온 수중에서의 잔류물

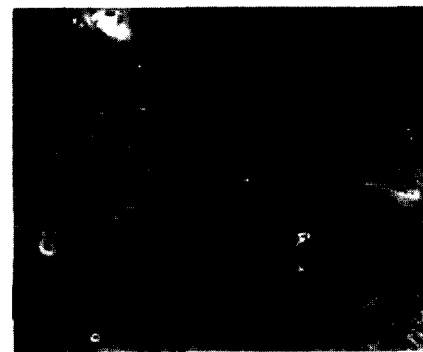
Fig. 1에서 PVC분말 및 230°C 수중에서 0시간 그리고 5시간 반응을 한 후의 잔류물의 SEM사진을 나타내었고, Table 1에는 각각의 탈 염화수소율을 나타내었다.



(a)



(b)



(c) 0.1 mm

Fig. 1. SEM photographs of PVC powder and residues in water at 230°C .

(a) PVC powder, (b) 0h, (C) 5h

탈 염화수소율은 0시간, 5시간에서 각각 2%, 52%였으며, 이들의 잔류물은 전부 응집 되어있고 표면에는 약 10 μm이하의 세공이 나타났다. 특히 5시간 에서는 표면에 세공이 많이 분포되어 있고, 반응개시때부터 응집되어 있는 것으로 보아 입자들의 응집은 세공간의 C-C 가교반응 및 환화반응등의 화학결합이 아니고 PVC의 용융에 의한 물리적 요인에 의한 것으로 생각되어진다. PVC의 용융온도는 약 170°C이기 때문에 본 연구에서는 230°C이상의 온도에서 반응이 시작 되었으므로 시료의 도입직후에 PVC분말이 용융상태로 되는 것으로 생각되어진다.

Fig. 2는 PVC의 분말 및 230°C 5시간 반응 후의 잔류물의 단면을 SEM으로 나타내었다. PVC분말의 내부는 약 수μm이하의 깨진 공극이 있는 것을 볼 수가 있다. 반면에 수중에서 반응시킨 후의 잔류물의 내부는 촘촘한 망상구조로 되어 있는 것을 알 수가 있었다.

3.1.2. 고온 NaOH 수용액 중에서 잔류물

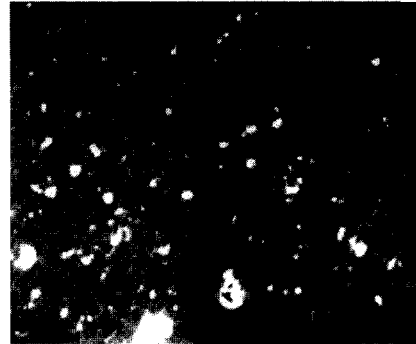
Fig. 3은 230°C, 0.01~2M NaOH 수용액 중에서의

Table 1. Degree of dehydrochlorination of residues in water at 230°C.

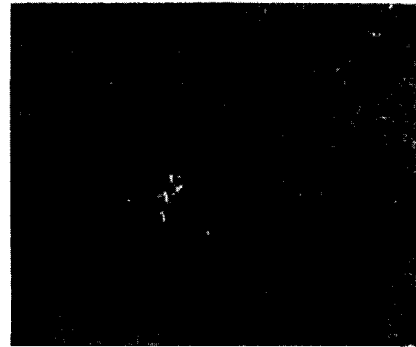
Time/h	DHC (%)
0	2
5	52

DHC : Dehydrochlorination

잔류물의 SEM사진을 나타내었고, Table 2는 각각의 탈 염화수소율을 나타내었다. NaOH 농도에 관계없이 입자



(a)

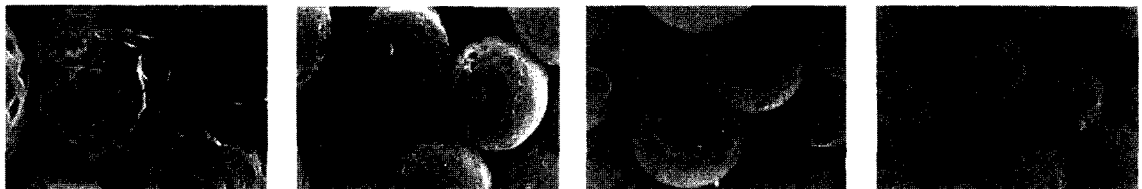


(b)

0.1 mm

Fig. 2. SEM photographs of sectional view of PVC powder and residue in water for 5h at 230°C.

(a) PVC powder, (b) Residue

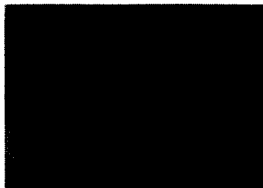


(a)

(b)

(c)

(d)



(e)



(f)



(g)

0.1 mm

Fig. 3. SEM photographs of residues in NaOH solution for 5h at 230°C.

(a) 0.01M, (b) 0.02M, (c) 0.1M, (d) 0.2M, (e) 0.5M, (f) 1M, (g) 2M

들의 응집은 보이지 않았다. 저농도 특히 0.01M 및 0.02M에서는 입자크기가 다른 농도의 것과 비교하였을 때 크고 0.2M까지는 농도의 증가와 더불어 입자크기는 감소하였다. 탈염화 수소율의 증가와 더불어 입자크기는 감소하였으나 입자크기는 탈염화 수소율에 의존하는 것이 아니라 NaOH농도에 크게 의존하는 것으로 생각되어진다. 0.01M에서는 잔류물의 표면이 10~수 십 μm 의 갈라진 곳 및 균열상의 오목한 부분이 있고, 0.02M에서는 세공이 많이 관찰되었다. 0.01M에 비해 0.02M에서는 표면이 더욱 더 부드러워지면서 세공의 크기는 작아지고, 0.1M이상에서는 거의 세공이 관찰되지 않은 것으로 보아 입자내부와 같이 NaOH가 표면에서의 세공형성을 억제하는 것을 시사한다.

Fig. 4는 230°C에서 0.01M, 0.1M 및 0.5M NaOH 수용액 중에서의 0시간 후, 5시간 후의 잔류물의 SEM 사진이고, Table 3에는 각각의 탈 염화수소율을 나타내었다. 0.01M, 0.1M에서는 탈 염화수소가 진행되에도 관계없이 0시간과 5시간에서의 잔류물의 형상에는 거의 차이가 없었고, 수중과 같이 반응시간의 영향은 없었다. 0.5M에서 0시간의 잔류물은 입자가 약간 비뚤어져 있으나 표면은 부드럽고, 5시간에서는 0시간에 비교해 약간 입자가 작고 표면은 촘촘하게 주름져 있으면서 돌기 부분이 많았다. 입자크기가 작아진 것은 탈 염화수소율

Table 2. Degree of dehydrochlorination of residues for 5 h at 230°C.

NaOH concn./M	DHC (%)
0.01	52
0.02	61
0.1	71
0.2	89
0.5	97
1	97
2	95

DHC : Dehydrochlorination

Table 3. Degree of dehydrochlorination of residues in NaOH solution at 230°C.

NaOH concn./M	Time/h	DHC/%
0.01	0	4
	5	52
0.1	0	8
	5	71
0.5	0	5
	5	97

DHC : Dehydrochlorination

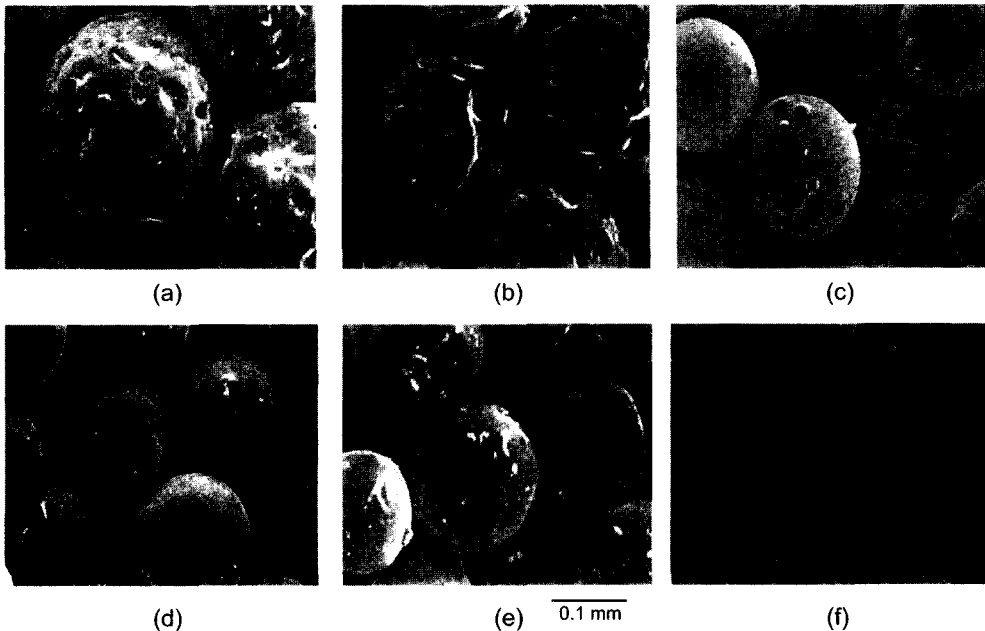


Fig. 4. SEM photographs of residues in NaOH solution at 230°C.

(a) 0.01M 0h, (b) 0.01M 5h, (c) 0.1M 0h, (d) 0.1M 5h, (e) 0.5M 0h, (f) 0.5M 5h

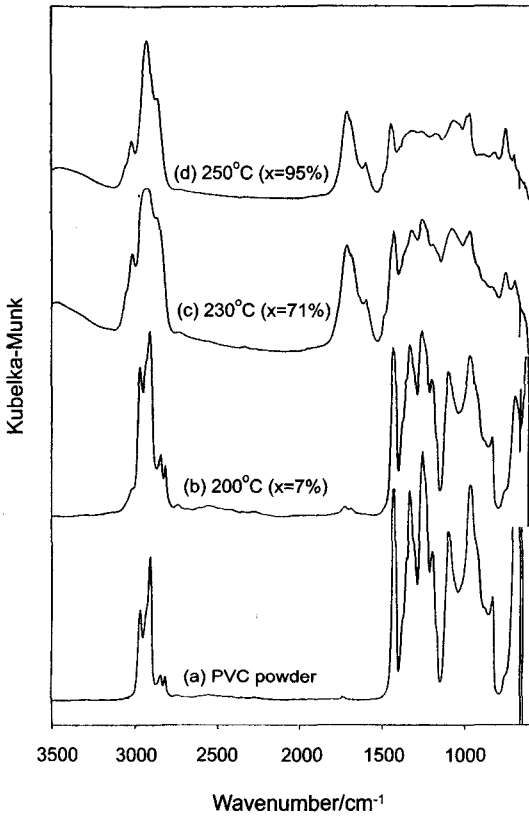


Fig. 5. IR spectra of PVC powder and residues in 0.1M NaOH solution for 5h.

이 97%인 0.5M이었고, 0.2이상에서 입자크기는 거의 일정하므로 탈염화 수소와 더불어 탄소-탄소 이중 결합 증가에 의한 입자자체의 수축은 탈 염화수소율이 약 90%이상에서 현저하게 나타날 것으로 생각되어진다.

3.2. 잔류물의 화학구조

Fig. 5에 200~250°C, 0.1M NaOH 수용액 중에서 5시간 반응후의 잔류물 및 PVC분말의 IR Spectrum를 나타내었다. 200°C에서는 탈 염화수소율이 약 7%가 진행된 상태로 PVC분말과 비교하였을 때 차이가 거의 없었다. 230°C 및 250°C에서는 탈 염화수소와 더불어 PVC의 특징적인 흡수피크인 700 cm⁻¹이하의 C-Cl 신축 진동에 의한 흡수가 감소하고, 3020, 1600~1700 및 970 cm⁻¹에 C=C 이중결합에서 C-H 신축진동, C=C 신축진동 및 C=C 공역이중결합의 C-H 면외변각 진동에 의한 흡수대가 관찰되었다. 또한 3060 cm⁻¹에서 방향환의 C-H 신축진동, 750 및 820 cm⁻¹에서 2치환

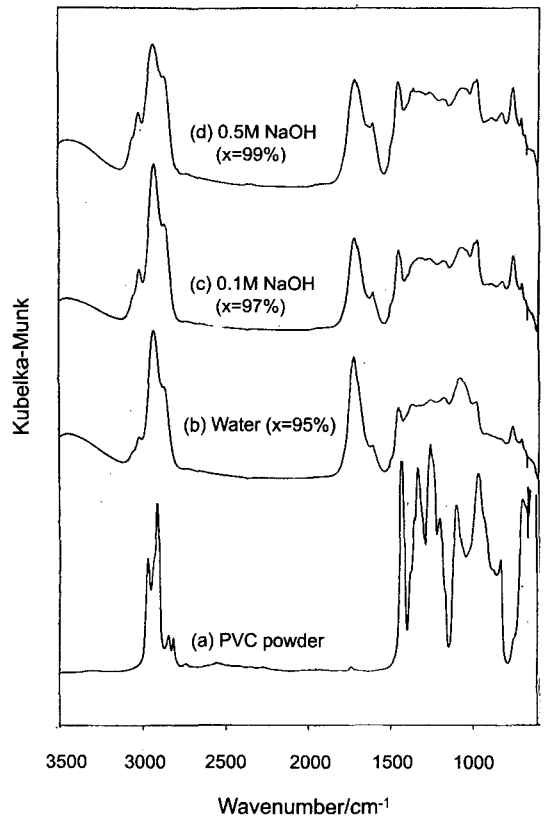


Fig. 6. IR spectra of PVC powder and residues for 5h at 250°C.

및 4치환방향환의 C-H 면외변각 진동에 의한 흡수대가 나타나 탈 염화수소와 더불어 잔류물중에 방향환이 형성하고 있는 것이 확인되었다.

Fig. 6에 250°C, 수증, 0.1M 및 0.5M NaOH 수용액 중에서의 잔류물의 IR Spectrum를 나타내었다. NaOH 농도에 관계없이 탈 염화수소율이 높으며 C=C 이중결합에 의한 흡수피크가 확인되었다. 또한 탈 염화수소에 의한 C=C 이중결합의 생성과 더불어 방향환의 생성이 나타나므로 분자내 및 분자간에서 환화반응 또는 가교반응이 일어나는 것으로 보아 수증 및 NaOH수용액 중에서는 기본적으로 잔류물의 화학구조에 큰 차이점을 발견할 수가 없었다.

4. 결 론

PVC분말을 고온 수용액 중에서 탈 염화수소 하였을 때 생성되는 잔류물에 관해서 반응조건에 의한 잔류물

의 형태에 관해서 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 잔류물의 형상은 NaOH 농도에 의해 크게 변화하였다. 수중에서는 잔류물은 응집하고, 표면에는 약 10 μm 이하의 세공이 생성하였다. 또한 잔류물의 내부는 촘촘한 망상구조로 되어 있는 것을 알 수가 있었다. 반면에 NaOH 수용액 중에서는 잔류물의 응집은 거의 관찰되지 않았고 비교적 구상이었다.

2) 0.01M 및 0.02M 등 NaOH 농도가 낮은 경우에 잔류물은 응집하지 않았으며, 입자크기가 크고, 표면에는 갈라진 곳 및 세공이 관찰되었다. 또한 0.01M에서 잔류물 내부는 수중과 같이 촘촘한 망상구조로 되어 있는 것을 알 수가 있었다.

3) NaOH 농도가 0.1M 이상에서는 잔류물 표면은 비교적 부드러우며 세공은 거의 발견할 수가 없었다. 또한 입자 내부에서는 PVC가 용융하면서 분말중의 공기가 팽창하여 생성되어졌다고 생각되는 세공이 분포하였다.

4) 250°C에서 수중, 0.1M 및 0.5M NaOH 수용액 중에서의 잔류물의 IR Spectrum를 관찰하여본 결과 C=C 이중결합에 의한 흡수피크 및 방향환의 생성이 나타나므로 분자내 및 분자간에서 환화반응 또는 가교반응이 일어나는 것으로 보아 수중 및 NaOH 수용액 중에서는 기본적으로 잔류물의 화학구조에 큰 차이점을 발견할 수가 없었다.

사 사

본 연구는 2002년도 한국학술진흥재단 연구비 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 申宣明, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, 1998: “農業用ポリ塩化ビニルフィルムの高温水溶液處理における分解挙動と生成する炭素質の特性” 廢棄物學會論文誌, **9**, 141
2. Talamini, G. and Pezzin, G., 1960: “Kinetic study on the reaction of polyvinyl chloride thermal dehydrochlorination” *Macromol. Chem.*, **39**, 26.
3. Yoshioka, T., Furukawa, K., Yasuda, S., Sato, T., Okuwaki, A., 1993: “Chemical Recycling of Poly (Vinyl Chloride) to Oxalic Acid and Benzenecarboxylic Acids by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at High Temperatures” The 2nd Int.Symp. on East Asian Resources Recycling Technology, 100.
4. 吉岡敏明, 安田眞也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣, 1992: “高温アルカリ水溶液におけるポリ塩化ビニル粉末の酸素酸化”, 日本化學會, **1**, 532
5. 신선명, 김종화, 이수, 2001: “순 PVC분말의 탈염화수소 거동” 자원리사이클링학회, **10**(3), 60-65.

申 宣 明

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 본 학회지 제10권 제6호 참조
-

全 好 錫

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
 - 본 학회지 제10권 제6호 참조
-