The Recent Trend of PVC Resin

폴리염화비닐의 최근 동향

石動正和 / 폴리염화비닐식품위생협의회 상무이사

Ⅰ. 폴리염화비닐의 제조

폴리염화비닐 모노머는 분자량 62.5, 비점 −13.9℃의 고압가스이기 때문에 엄중한 품질 · 안전관리가 필요하다.

폴리염화비닐 모노머를 생산하는 데에는 '직접염소화법'과 '옥시염소화법'의 2가지 방법이 있다.

'직접염소화법'은 먼저 나프사를 열분해해 얻은 에틸렌과 식염을 전기분해해 얻은 염소를 촉매를 넣은 반응기 속에서 반응시키고, 중간체인 염화에틸렌(EDC)을 합성한다. 이어서 이 EDC를 수백 ℃의 열분해로에 넣어서 염비 모노머를 만드는 방법이다.

한편 '옥시염소화법'은 이때 부생하는 염화수소를 촉매와 공기 또는 산소의 존재 하에서 에틸렌과 반응시키면 다시 EDC가 생기는데, 이 EDC를 열분해해 폴리염화비닐 모노머를 만드는 방법이다.

폴리염화비닐수지는 일반적으로 '현탁(懸濁)중합법'이라는 합성방법으로 만든다. 미리 물과 현탁액을 넣은 반응기에 압력을 가해 액화시킨 원료인 염화비닐 모노머를 넣고, 고속으로 반죽해 염화비닐 모노머를 미소한 액체 방울로 한다.

이어서 중합반응의 개시제를 중합기에 넣고 수 기압, 40~60℃의 조건 하에서 반응시키는 것으로 염화비닐수지가 만들어진다.

현탁중합법으로 만든 염화비닐수지는 보통 직경 50~200㎛의 미립자로써 수중에 현탁한 상태가 되고 있기 때문에 중합기로부터 내놓은 뒤에 탈수, 건조를 하고, 스크린으로 입자 직경을 정돈해 백색 분말상태의 제품으로 만든다.

또한 중합반응 시에 반응이 없던 염화비닐 모노머는 스트리핑(stripping)공정 등을 거쳐 전량 회수, 정제 후에 다시 원료로 이용된다. 현탁중합 외에 유화중합이나 괴상(塊狀)중합이

[표 1] 표준배합 (phr)

배합	경질제품	연질제품
PVC	100	100
아디핀산 디-i-노닐	0	50
에폭시화 대두유	3	3
A 스테아린산 칼슘	0	0.5
스테아린산 아연	0	0.5
또는		
B 폴리(말레인산 디-n-옥틸 주석)	1	0
비즈(티오글리코올산 이소옥틸) 디-n-옥틸 주석	2	0
스테아릴 알코올	0.5	0.5

라는 제조방법도 있다.

II. 수지 특성

열가소성수지인 염화비닐수지는 비결정성 구조로 극성이 있는 염소 원자를 구성원소로 가진다는 특징을 가지고 있다. 염소 원자를 가지면 분자형태가 비결정성이 된다는 불가분의 관계가 있다. 이어서 화학적 안정성, 기계적 안정성, 성형가공성에 관해 소개한다.

화학적 안정성은 염소나 불소 등 할로겐 원소를 포함하는 소재의 공통 특성인데, 염화비닐 수지도 마찬가지이다. 또한 난열성, 내구성, 내유 · 내약품성도 뛰어나다. 염화비닐수지는 점탄성체이지만, 상온에서는 분자운동이 적다. 그 때문에 기계적 안정성, 예컨대 크리프(creep) 변형이 매우 작은 재료이다.

열가소성 수지의 가공성은 용융점도에 좌우된다. 염화비닐수지는 용융점도가 비교적 크기 때문에 대형 사출성형에는 적합하지 않지만, 용융상태에서 점탄성의 온도의존성이 비교적 적고 안정적이기 때문에 복잡한 단면구조의 이형 압출(건축자재)이나 대규모 캘린더(calender)가공(농업용 필름, 염화비닐레이저)이 가능하다. 성형품의 표면 외관도 좋고 다양한 표면가공이 가능하다.

또한 비결정성으로 상전이를 동반하지 않기 때문에 치수정밀도가 좋은 성형품을 만들 수 있다.

III. 첨가제 선정

여기에서는 협의회의 'JHP규격의 포지티브리스트 기재기준'에 의해 경질 제품과 연질 제품의 표준 배합을 살펴보고, 이 가운데 표준적 첨가제 선정의 사례를 소개한다([표 1]).

경질 염화비닐의 표준배합은 기폴리머 100phr에 대해 가소제로써 에폭시화 대두유를 3phr 첨가하고, 안정제로써 2종의 옥틸 주석화합물(상기의 B)을 총 3phr 첨가하고, 계면활성제 · 윤활제로써 스테아릴 알코올 0.5phr을 첨가한다.

한편 연질 염화비닐의 표준배합은 기폴리머 100phr에 대해 가소제로써 아디핀산 디-i-노닐을 50phr, 에폭시화 대두유를 3phr, 안정제로써 2종의 스테아린산염(상기의

A)을 총 1phr 첨가하고, 계면활성제 · 윤활제로써 스테아릴 알코올 0.5phr를 첨가한다. 표준배합에서는 에폭시화 대두유나 스테아릴 알코올은 경질, 연질 공통의 첨가제로 사용된다.

Ⅳ. 안전성

협의회는 1967년 염화비닐수지 제조사 및 염화비닐제품 제조사에 의해 설립되었다. 리스판서블 케어(responsible care) 개념을 선구적으로 받아들여 1970년 식품위생법에 근거해 자주규격 중 포지티브리스트를 정했다. 이 포지티브리스트는 1973년 제3판으로 개정되었는데, 당시 후생성은 '식품, 첨가물 등의 규격기준의 일부 개정에 관하여(시행 통달)' (1973년 7월 20일 후생성 환경위생국장 통지 환식화 제541호)에서 이 판을 염화비닐제 식품용 기구 · 용기포장에 관한 가이드라인으로써 각 지자체에 통지했다.

후생노동성은 2018년 6월 13일 공표된 개정식품위생법 제18조 제3항에 근거해 이 협의회의 포지티브리스트를 국가 입장에서 재구성하고, 법적 구속력이 있는 포지티브리스트로 검토했다. 앞으로 이 리스트(안)는 2019년 전반기에 WTO에 통보돼 퍼블릭 코멘트를 거쳐 2019년 후반 공시를 한 뒤 2020년 전반에 시행될 계획이다. 이처럼 협의회의 포지티브리스트는 필요한 리뷰를 거쳐 국가 리스트로써 운용되는 단계로 향하고 있다. 안전성의 수준은 당초 리스판서블 케어 단계에서부터 중립성 · 공평성 · 객관성을 겸비한 한 단계 높은 단계에 위치하고 있다.

Ⅴ. 환경문제

PVC제품이 과거 경험한 대표적 환경문제는 다이옥신문제와 내분비계 교란물질(이른바 환경 호르몬)문제이다. 둘 다 1998년경이 피크였다.

전자에 관해서는 환경에 방출된 다이옥신의 대부분이 농약에 유래한다는 것이 명확해지고, 또한 염소 함유 화합물질의 연소과정에서 발생하는 다이옥신에 관해서는 소스로 탄소, 수소, 산소, 염소의 4가지 원소가 있고, 부적절한 연소조건 하에서 이른바 소스에서부터 다이옥신이 생성한다는 것을 알 수 있었다. 염소 함유 화합물질 고유의 문제는

[표 2] 염화비닐제 식품용 기구 · 용기포장 출하량 (t)

연도	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
경질제품	2,887	3,360	5,607	8,709	5,489	5,584	5,402
연질제품	49,223	48,267	47,890	49,807	50,320	51,156	52,734

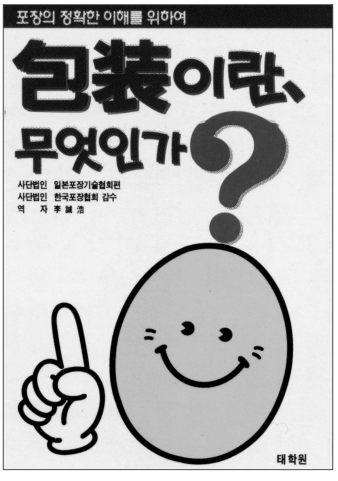
아니라는 것이 명확해졌다. 그 계기는 연소조건에 있었다. 공기와 충분히 혼합해 온도 800℃ 이상, 대류시간 2초 이상으로 연소하고, 연소 후 연소가스를 200℃ 이하로 급냉하면 해결된다는 것이 실증되었다.

한편 후자에 관해서는 환경청(당시)이 1998년 5월 '환경호르몬전략계획 SPEED 98'을 발표했다. 가열보도로 인해 사회문제화 된 점도 있다. 환경청은 2000년 11월 65가지 물질을 대상으로 평가를 했는데, 이 가운데 염화비닐제품에 사용될 가능성이 있는 화학물질은 모두 소견 대상이 되지 않았다. 환경성은 2010년 'ExTEND 2010'에서 이 문제를 장기 조사연구대상으로 지정, 오늘날에 이르고 있다.

이처럼 일본에서 발생한 다이옥신문제, 내분비계 교란물질문제 모두 PVC제품과 직접 관계가 있는 사안은 아니라는 결과가 나왔다.

Ⅵ. 용도

일본포장기술협회는 매년 월간지 '포장기술' 6월호에 '일본의 포장산업출하통계'를 게재하고 있다. 포장 · 용기 출하수량명세표로 수량 변화를 나타내고 있는데, 염화비닐제 식품용 기구 · 용기포장의 경우, 연질제품은 최근 수년간 비교적 안정적인 추세를 보이고 있고, 경질제품은 한정적이지만 새로운 제품 개발 움직임을 보이고 있다([표 2] 참조). 상세한 내용은 '염화비닐환경대책협의회 : PVC NEWS No. 102(2017. 11)'을 참고하길 바란다. PW



서적 안내

포장이란 무엇인가?

KOPA
KOREA PACKAGING ASSOCIATION INC.
(사)한국포장협회

· 가격 : 12,000원
· 구입 문의
TEL: (02)2026-8655
E-mail : kopac@chollian.net