

## 純 PVC 粉末의 脫鹽化水素 舉動

申宣明\* · 金鍾和\*\* · 李 帥\*

\*昌原大學校 産業技術研究所, \*\*昌原大學校 工業化學科

### Dehydrochlorination Behavior of Pure PVC Powder

Shun-Myung Shin\*, †Jong-Hwa Kim\*\* and Soo Lee\*

*\*Institute of Industrial Technology Chang-won University*

*\*\*Dept. of Chemical Technology College of Engineering Chang-won University*

#### 요 약

폴리염화비닐(PVC)을 0~2 M NaOH수용액중에서 반응온도 200~250°C, 반응시간 0~5시간으로 수열처리한 경우 PVC의 탈염화수소 속도에 관해서 조사했다. 수중에서는 PVC분말의 탈염화수소반응은 외견상 0차반응으로 진행되며, 이때의 활성화에너지는 약 46 kcal/mol이다. NaOH중에서의 탈염화수소에서는 NaOH농도가 0.5 M까지는 탈염화수소반응은 촉진되어지며 탈염화수소반응은 외견상 1차반응으로 진행되었다. 또한 0.5 M이상에서는 반응속도는 거의 일정했다. 0.1 M 및 0.5 M NaOH수용액중에서의 탈염화수소반응의 활성화에너지는 약 46 kcal/mol로서 수중의 경우와 거의 같았다.

주제어: 폴리염화비닐, 수열처리, 탈염화수소, 활성화에너지, NaOH수용액

#### ABSTRACT

The PVC powder was treated at 200~250°C, in 0~2 M NaOH solutions for 0~5 h to study the kinetics of dehydrochlorination. In the case of water, the dehydrochlorination of PVC powder proceeded by the zero order reaction with X(the degree of dehydrochlorination), and the apparent activation energy was about 46 kcal/mol. The rate of dehydrochlorination increased with concentration to 0.5 M NaOH, and proceeded by the first order reaction with X. And, the kinetics of dehydrochlorination was almost equal above 0.5 M NaOH. The apparent activation energies of dehydrochlorination in 0.1 M and 0.5 M NaOH was about 46 kcal/mol, respectively.

**Key words:** PVC, Hydrothermal, Dehydrochlorination, Apparent activation energy, NaOH solution

#### 1. 서 론

폐플라스틱문제는 폐기물처리 문제중에서도 환경, 자원·에너지와 불가분의 관계를 갖고있다. 폐플라스틱 중에서도 특히 PVC는 열이나 빛에 의해 탈염화수소되기 쉽고, 소각처리할 경우에 다량으로 발생하는 HCl에 의해 소각로 및 보일러관 등을 부식시킬 뿐 만 아니라 다이옥신 등의 유해물질을 부생시키기 때문에, 재자원화를 포함한 처리에 많은 과제를 가지고 있다. 그러므

로 자원고갈문제 및 환경보전의 관점에서 새로운 리사이클방법의 개발에 큰 기대를 하고 있다.

본 연구에서는 폐PVC재료의 리사이클에 목적에 두고, 먼저 순수한 PVC분말을 가지고 고온수용액중에 있어서 PVC의 탈염화수소속도에 관하여 연구하였다. 고온수용액중에서 PVC의 탈염화수소속도에 관한 연구는 행하여졌지만,<sup>1,2)</sup> 여기에서 NaOH가 PVC의 탈염화수소에 직접 영향을 주지 않는다는 보고와 PVC재료의 탈염화수소에 있어서 NaOH가 탈염화수소 촉매로서 영향을 준다는 보고가 있다.<sup>3)</sup> 따라서 본 연구에서는 고온수 및 고온 NaOH수용액중에서 PVC분말의 탈염화수소에

† 2001년 4월 26일 접수, 2001년 5월 23일 수리

\* E-mail: jongkim@changwon.ac.kr

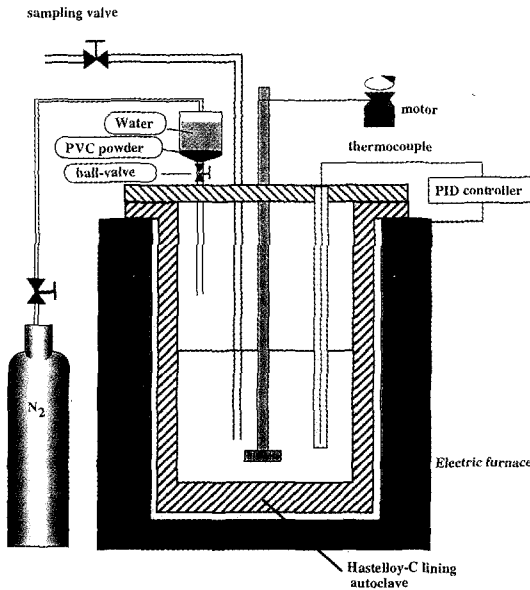


Fig. 1. Experimental apparatus.

대한 반응온도, NaOH농도등 반응조건의 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 반응장치

Fig. 1 에 나타난 바와 같이 실험장치는 내용적 1l의 Hastelloy-C lining Autoclave를 사용하였다. Autoclave 온도는 PID제어에 의해 설정온도의 ±1°C로 제어했다. 용액의 교반속도는 외부모터에 의한 전자유도식교반장치로 1200 rpm으로 하였다.

### 2.2. 실험방법 및 분석

전체 반응용액 500 ml중에서 450 ml의 물 또는 NaOH수용액을 Autoclave내에 넣고, 밀폐후 질소치환을 하였다. Autoclave용기안을 소정온도로 승온시킨후 시료도입관을 이용하여 물 50 ml와 더불어 PVC분말 0.3 g을 Autoclave용기내에 넣어 온도가 안정된 시점부터 반응을 개시하였다. 온도는 200~250°C, NaOH농도는 0~2 mol/l(M), 교반속도는 1200 rpm으로 0~5시간 반응을 하였다. 일정 시간마다 반응용액을 sampling하여 이온크로마토그래프에서 정량하였으며, 반응종료후 잔류물은 감압건조 후 주사형 전자현미경(SEM) 관찰을 행했다.

### 2.3. 탈염화수소율의 정의

탈염화수소율은 이하의 정의에 의해 반응용액중의 염화물이온농도에서 계산되어진다.

$$W_{Cl}(\%) = [(m_{Cl,o} - m_{Cl,t}) / m_{Cl,o}] \times 100 \quad (1)$$

$W_{Cl}$  : 탈염화수소율(%)

$m_{Cl,o}$  : 반응전의 PVC Powder 중의 Cl의 몰수

$m_{Cl,t}$  : 시간에 있어서 반응생성액중의 Cl의 몰수

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. PVC의 탈염화수소

#### 3.1.1. 수중에서의 영향

반응온도 200~250°C에 있어서 수중에서의 PVC분말의 탈염화수소율을 Fig. 2 에 나타내었다. 이 온도영역에서는 탈염화수소율은 반응시간과 더불어 증가하며, 또한 온도가 높을수록 탈염화수소율도 높아, 5시간의 경우 200°C에서는 4%, 230°C에서는 52% 그리고 250°C에서는 1시간의 경우에서도 약 78%에 도달했다. 탈염화수소율이 약80% 부근까지는 반응시간에 대해 직선적으로 증가하며, 탈염화수소는 탈염화수소율 X에 대해서 0차 반응으로 진행되고, 이 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$X = kt \quad (2)$$

X: 탈염화수소율(%) k: 겉보기 속도상수 t: 시간(h)

Fig. 2 의 직선의 기울기로부터 얻어진 외견상의 속도

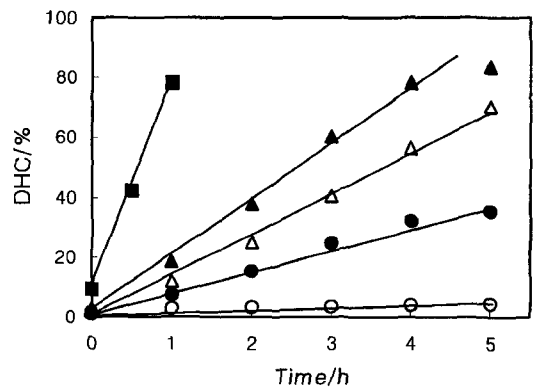


Fig. 2. The effect of temperature on the degree of dehydrochlorination of PVC powder in water. Temp.°C: ○200, ●220, △230, ▲235, ■250 DHC: Dehydrochlorination.

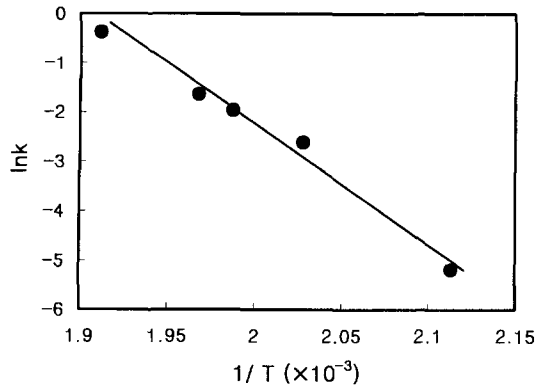


Fig. 3. Arrhenius plot of the apparent rate constants of dehydrochlorination of PVC powder in water.

정수  $k$ 의 아레니우스 값을 Fig. 3에 나타내었다. 이 값들은 도표상에서 거의 직선이며, 이 기울기로부터 얻어진 탈염화수소 반응의 외견상 활성화 에너지는 약 46 kcal/mol이었다.

225°C 및 250°C에서는 탈염화수소율이 80% 이상에서 속도의 저하가 나타났으며, 이 원인은 탈염화수소가 진행되면 시료중에 미반응부분의 탈염화수소를 억제하는 구조가 형성되는 것과 시료의 PVC분말중의 비교적 탈염화수소하기 어려운 부분이 존재하여 이 비율이 전체의 약 20%를 차지하는 것으로 사료되어진다.

### 3.1.2. NaOH의 영향

230°C, 0~2 M NaOH 수용액중에서 탈염화수소율을 Fig. 4에 나타내었다. 0.01 M 및 0.02 M NaOH에서 탈염화수소속도는 물과 거의 같은 경향을 나타내며, 외

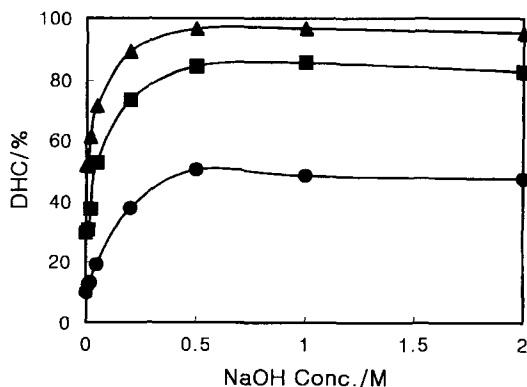


Fig. 4. The effect of NaOH concentration on the degree of dehydrochlorination of PVC powder at 230°C. Time/h: ●, 1, ■, 3, ▲, 5, DHC: Dehydrochlorination.

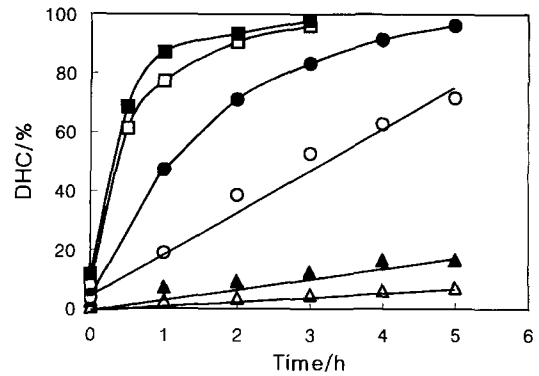


Fig. 5. The degree of dehydrochlorination of PVC powder in 0.1 M and 0.5 M NaOH solution.  $\triangle$ : 0.1 M 200°C,  $\circ$ : 0.1 M 230°C,  $\square$ : 0.1 M 250°C,  $\blacktriangle$ : 0.5 M 200°C,  $\bullet$ : 0.5 M 230°C,  $\blacksquare$ : 0.5 M 250°C, DHC: Dehydrochlorination.

견상 0차반응으로 진행되는 것처럼 보인다. 이러한 이유는 0.01 M 및 0.02 M NaOH 수용액에서는 생성되는 탈염화수소에 의해 NaOH가 중화되었기 때문에 NaOH에 의한 영향이 나타나지 않는 것으로 사료되어진다. 0.1 M 이상에서는 탈염화수소반응은 외견상 1차반응으로 진행되며 0.5 M까지는 농도의 증가와 더불어 속도도 증가되었으나, 0.5 M 이상에서의 속도는 거의 변하지 않았다. 이것은 탈염화수소가 탈리됨에 따라 PVC사슬중에서 C=C 이중결합의 생성, C-C 가교반응 및 환화반응들이 일어나서 미반응부분의 성질이 수시로 변하기 때문으로 사료되어진다. 또한 230°C의 물에서는 탈염화수소율이 반응시간과 더불어 직선적으로 증가하는 반면에 0.5 M NaOH 수용액중에서는 반응초기의 탈염화수소 속도는 매우 컸으며, 반응시간에 따라 속도는 감소했다.

200~250°C에 있어서 0.1 M 및 0.5 M NaOH 수용액중에서의 탈염화수소율을 Fig. 5에 나타내었다. 각 농도의 탈염화수소율은 물중에서의 반응과 비교하였을 때 탈염화수소율은 높았으며, 특히 반응속도가 작은 200°C 및 230°C에서 이러한 경향은 현저하게 나타났다. 그리고 NaOH 수용액중에서의 탈염화수소반응은 외견상 탈염화수소율  $X$ 에 대해서 1차 반응으로 진행되고, 이 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\ln(1-X) = kt \quad (3)$$

$X$ : 탈염화수소율(%)  $k$ : 결보기 속도상수  $t$ : 시간(h)

0.1 M 및 0.5 M NaOH 수용액중에 있어서 탈염화수소 속도의 1차 plot를 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6, 7의

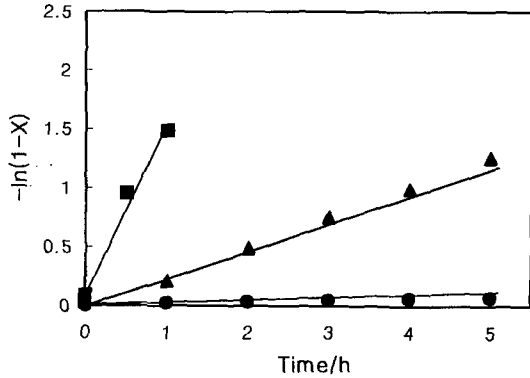


Fig. 6. First order plot of the dehydrochlorination rate of PVC powder in 0.1 M NaOH solution.

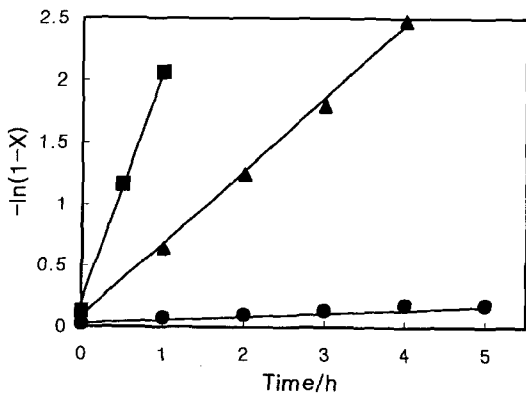


Fig. 7. First order plot of the dehydrochlorination rate of PVC powder in 0.5 M NaOH solution.

직선의 기울기로부터 얻어진 외견상의 속도정수  $k$ 의 아레니우스 값을 Fig. 8에 나타내었다. 이 값들은 도표상에서 거의 직선이며, 이 기울기로부터 얻어진 탈염화수소 반응의 외견상 활성화 에너지는 약 46 kcal/mol이었으며 수중에서와 거의 변함이 없었다. 따라서 고온수용액중에서 PVC분말의 탈염화수소반응의 외견상 활성화 에너지는 크고, 온도에 크게 의존하는 것을 알 수가 있었다. 또한, 수중에서 PVC의 탈염화수소반응의 활성화 에너지는 46 kcal/mol이며, 0.1 M 및 0.5 M NaOH수용액중에서도 거의 같은 값을 얻을 수 있었다. 그러나 같은 온도에 있어서 탈염화수소속도를 비교하여 보면 NaOH수용액의 경우가 수중에서보다 탈염화수소율이 높고, 탈염화수소반응이 촉진되었다. 이것은 탈염화수소반응의 개시점이 많은 것, 생성하는 폴리엔사슬이 긴 것, 또는 둘다 동시에 일어나기 때문으로 사료되어 진다. 따

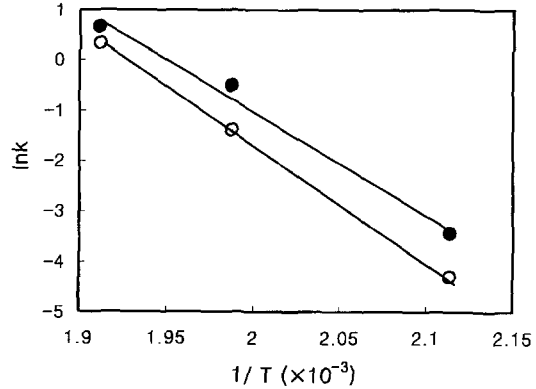
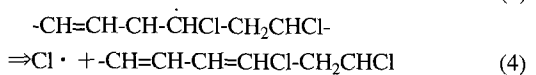
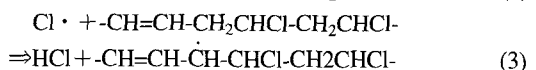
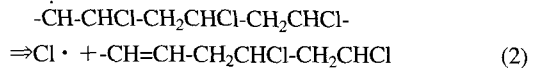
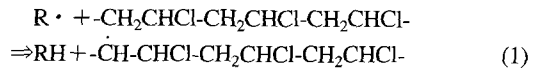


Fig. 8. Arrhenius plot of the apparent rate constants of dehydrochlorination of PVC powder in 0.1 M and 0.5 M NaOH solution.

라서 수용액중에서 PVC의 탈염화수소반응은 NaOH가 촉매로 작용하고 있다는 것을 보여준다.

### 3.2. 탈염화수소기구

PVC의 탈염화수소기구로서는 라디칼에 의한 Zipper reaction이 잘 알려져 있다.<sup>4)</sup> 이것은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



개시제 또는 산화에 의해 생성된 개시라디칼은 PVC 분자중에있는 메틸렌기의 수소를 빼내어 (1), 계속해서 분자를 안정화시키기 위해 불안정한  $\beta$  염소원소를 라디칼로서 방출하여 이중결합을 생성한다(2). 이 염소라디칼은 바로 옆에 있는 메틸렌기의 수소를 공격하여 염화수소(3)와 다른 불안정한 염소라디칼을 주어(4), 이와같은 순환을 반복하여 폴리엔구조를 형성한다.

### 3.3. 탈염화수소 PVC의 형태

PVC분말을 고온수용액중에서 탈염화수소하면 물 및 NaOH수용액중에서는 탈염화수소한 PVC이고 잔류물의 형태는 크게 달랐다. Fig. 9에 미반응의 PVC분말(a),

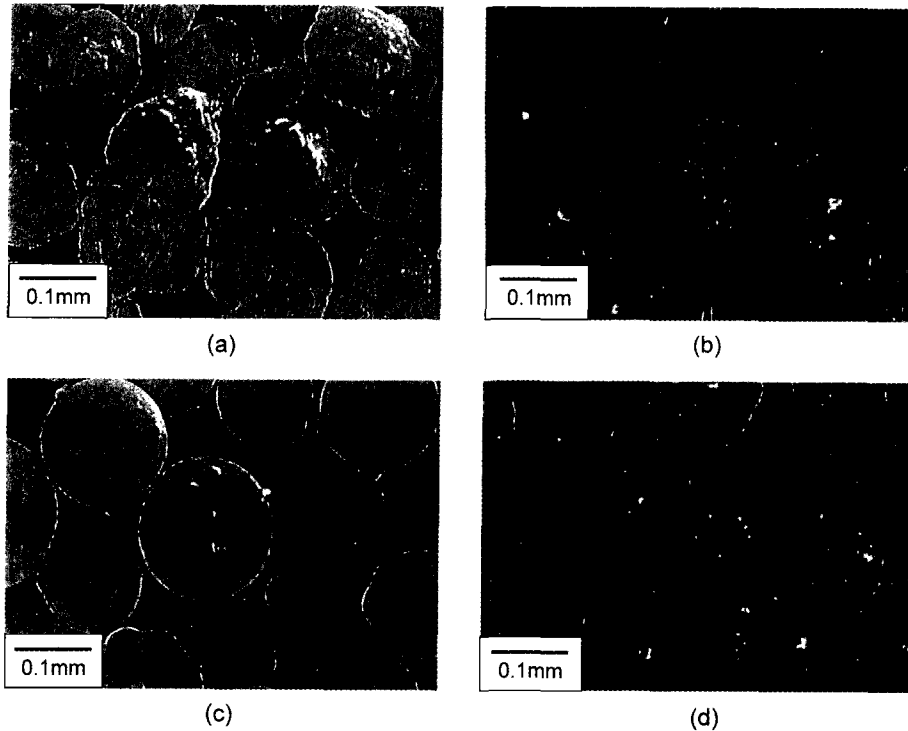


Fig. 9. SEM photographs of PVC powder and residues for 5 h at 230°C. (a): PVC powder, (b): in water, (c): in 0.1 M NaOH solution, (d): in 0.5 M NaOH solution

반응온도 230°C, 5시간반응후의 잔류물의 SEM사진을 나타내었다. 수중에서 반응시킨후의 잔류물(b)는 시료가 응집되어져 있으며 표면에는 비교적 크기가 큰 세공이 생성되어져 있는 것을 볼 수가 있다. 반면 0.1 M NaOH 수용액중에서 반응후의 잔류물(c), 0.5 M NaOH수용액중에서의 잔류물(d)는 대부분이 응집되어 있지않고 입자는 거의 구형으로 되어 있는 것을 알 수가 있었다. 0.1 M NaOH수용액중에서 반응후의 잔류물(c)와 0.5 M NaOH 수용액중에서의 잔류물(d)를 비교하여 보면 (d)쪽의 입자가 약간 작았으나, 이것은 탈염화수소율이 높은쪽이 매트릭스가 수축함으로 인하여 입자가 작아지는 것으로 사료되어진다. 또한 (c) 및 (d)의 잔류물의 내부는 PVC필름의 분해거동<sup>5)</sup>에서와 같이 매우 조밀한 망상형구조였다.

#### 4. 결 론

이상 본 연구의 결과를 나타내면 다음과 같다.

1. 수중에서는 PVC분말의 탈염화수소반응은 외견상

0차반응으로 진행되며, 이때의 활성화에너지는 약 46 kcal/mol이다.

2. NaOH중에서의 탈염화수소는 NaOH농도가 0.5 M 까지는 탈염화수소반응이 촉진되어져 탈염 화수소 반응은 외견상 1차반응으로 진행되었다. 또한 0.5 M 이상에서는 반응속도는 거의 일정 했다.
3. 0.1 M 및 0.5 M NaOH수용액중에서의 탈염화수소 반응의 활성화에너지는 약 46 kcal/mol로서 수중의 경우와 거의 같았다.
4. 잔류물의 형태는 반응용액에 따라 크게 달랐다. 수중에서의 반응은 PVC분말이 응집되어 표면에 세공이 생성되어졌으나, NaOH수용액중에서의 반응은 PVC분말의 응집은 거의 보이지 않고 거의 구상의 상태이며, 내부는 매우 조밀한 망상형구조였다.

#### 참고문헌

1. 吉岡敏明, 安田眞也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣 : “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 (1992).
2. S. M. Shin, T. S. Watanabe, Yoshioka, A. Okuwaki : "Dehydrochlorination Behavior of Flexible PVC Pellet and Rigid PVC Pellet in NaOH Solutions at Elevated Temperature", The 4th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, 382-389 (1997).
  3. 本兵治, 築山厚志 : "醫學用鹽と廢棄物の脱鹽素化處理", 第3回廢棄物學會研究發表會 講演論文集, 547 (1992).
  4. D. E. Winkler : "Mechanism of Polyvinyl Chloride Degradation and Stabilization", Journal of Polymer Science, XXXV.3-16 (1959).
  5. 申宣明, 金鍾和, 李 帥 : "高溫水溶液中에서 PVC 필름의

**申 宣 明**

- 1991년 동아대학교 자원공학과 석사
- 1997년 일본동북대학 공학연구과 응용화학전공(박사)
- 현재 창원대학교 산업기술연구소 특별연구원



**金 鍾 和**

- 1990년 오사카대학 화학공학과 공학박사
- 현재 창원대학교 공업화학과 교수



**李 帥**

- 1977년 서울대학교 공업화학과 공학사
- 1983년 국방과학연구소 연구원
- 1988년 미국루이지애나 주립대학 화학과 이학박사
- 1989년 남미시시피주립대학 고분자학과 Postdoc
- 1989년 미국 루이지애나 주립대학 고분자분석실 staff
- 1992년 한일합성 기술연구소 부장
- 현재 창원대학 공과대학 공업화학과 교수