

알카리水溶液중에서 PVC Sheet로부터 可塑劑의 抽出

申宣明 · 全好錫 · 韓五炯

韓國地質資源研究院 資源活用研究部, *朝鮮大學校 資源工學科

Elution of Plasticizer from PVC Sheet in Alkaline Solutions

Shun Myung Shin, Ho Seok Jeon and Oh Hyung Han

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

*Dept. of Resource Engineering, Chosun University

요 약

PVC(polyvinyl chloride)sheet를 NaOH수용액 중에서 반응온도 80~150°C, 반응시간 0~7시간으로 처리하여 가소제의 침출에 관해서 검토하였다. DOP의 가수분해에 의해서 생성된 프탈산 수율은 알카리촉매로써 NaOH농도의 증가와 온도의 상승으로 인해 증가하고, 150°C, 10M NaOH, 3시간이상에서 프탈산 수율은 거의 100%에 달했다. 따라서 PVC sheet에 30% 포함되어져 있는 가소제는 알카리수용액 중에서 탈염화수소가 일어나기 이전에 가수분해되어졌다. 또한, PVC필름의 수열처리에서는 DOP의 가수분해로 인해 세공이 생성되었다.

주제어: PVC sheet, 가소제, 프탈산, 가수분해, 탈염화수소

ABSTRACT

PVC sheet was treated in 0~10M NaOH solutions at 80~150°C for 0~7 hour, in order to study the leaching phenomena of plasticizer. The yield of phthalic acid produced by hydrolysis of DOP was increased greatly with increasing temperature and NaOH concentration by accelerating of alkali catalyst. The yield of phthalic acid was reached ca.100% in 10M NaOH at 150°C over 3 hours. Therefore, the plasticizer containing 30% in PVC sheet could be hydrolyzed in alkali solutions before the occurrence of dehydrochlorination. Besides, in the thermal reaction, the pores were produced in the PVCsheet by the hydrolysis of DOP.

Key words: PVC sheet, Plasticizer, Phthalic acid, Hydrolysis, Dehydrochlorination

1. 서 론

가정에서 배출되어지는 도시쓰레기 중에서 폐플라스틱이 차지하는 비율은 매년 증가하고 있으나 대부분은 소각 또는 매립 처분되어지고 있는 것이 현 실정이다. 일반 쓰레기 중에 특히 PVC가 포함되어 있으면 소각 처리의 경우에 다량으로 발생하는 HCl에 의해 소각로 및 보일러관 등을 부식시키고 또한 다이옥신 등의 유해 물질이 부생되는 문제가 있다. 매립처분의 경우에는 토

양오염 등의 환경에의 영향, 또한 난분해성으로 인해 매립지의 확보 등의 어려운 문제가 있다. 또한 PVC재료는 안정제 및 가소제 등의 첨가제와 복합되어 경질 및 연질 PVC재료로써 여러 분야에 사용되고 있는데 예를 들면 연질PVC재료로서는 Sheet로서 농업용 필름, 관리형의 최종처분장 침출수의 누수방지 Sheet 및 전선피복용으로 사용되고 있다. 이들 PVC재료를 리사이클하는 데 있어서는 material recycle(물성적 재활용)이 주로 이루어지고 있으나 이러한 방법으로는 한계가 있기 때문에 리사이클율을 높이기 위해서는 Feed-stock recycle로써 새롭고 고도로 이용하는 것이 기대되어진다.

* 2002년 1월 23일 접수, 2002년 3월 20일 수리

* E-mail: shin1016@kis.kigam.co.kr

PVC재료의 화학원료 재활용기술은 분별침전을 이용한 cemi-chemical recycle, 열분해를 이용한 탈염화수소 처리, 가스화, 유화 및 활성탄 제조 등에 사용되고 있다. 이 중에서도 분별침전에 의한 cemi-chemical recycle은 PVC와 DOP의 용매에 대한 용해도의 차를 이용하는 방법이고, 20~69°C의 톨루엔, 벤젠, 이황화탄소, 디에틸 에테르, n-헥산등의 유기용매에 PVC재료를 용해시켜, 이것을 메탄올에 적하해 PVC를 석출분리하는 방법이다. 그러나 많은 종류가 복합된 폐기물을 대상으로 하기에는 다종의 가스제 및 이외의 불용분을 분리하지 않으면 안된다. 그리고, 페플라스틱의 처리는 PET수지 및 페플라스틱을 부가가치가 높은 화학원료로 전환하는 chemical recycle방법으로, 고온 수용액을 이용한 PVC 재료를 산소산화하여 다이옥신류를 부생시키지 않고 카르복실산으로 전환하는 방법과 동시에 PVC재료의 탈염화수소의 속도론적인 연구가 진행되어 왔다.^{1,6)} 그러나 혼합플라스틱 중에 포함되어져 있는 프탈산 에스테르류와 PVC로부터 나오는 탈염화수소로 인해 내분비계 교란물질로 추정되어지는 유기염소화합물이 발생하는 위험이 있다. 최근, 페플라스틱의 chemical recycle의 대표적인 수단으로서 유화기술이 있다.⁷⁾ 그러나 PVC재료는 가스제, 안정제에 의해 복합되어 있으므로 리사이클 하기가 곤란하기 때문에 이들을 선택적으로 분리하는 기술개발이 바람직하다.

따라서, 본 연구에서는 알칼리수용액중에서 PVC sheet로부터 가스제를 선택적으로 분리하기 위하여 첨가제의 침출에 관해 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 연구에서는 Table 1 에 나타난 조성의 PVC Sheet를 사용했다. 이외의 시약은 전부 시판의 특급시약을 사용했다.

Table 1. Composition of PVC sheet

Ingredient	Composition
PVC	64.5
DOP	32.2
Epoxy plasticizer	1.29
Surface active agent	1.29
Ca-Zn stabilizer	0.64
UV absorption agent	0.06

2.2. 실험방법 및 분석

내용적 35 ml의 SUS-316 스텐레스관에 시료 0.5 g 을 0~10M NaOH수용액 20 ml와 함께 넣고, 이것을 실리콘 오일베이스에 설치하여 온도 80~120°C, 0~7시간에서 반응시켰다. 반응 후 수냉과정을 거친 후 흡인 여과하여 반응용액과 잔류물을 분리하여 잔류물은 핵산으로 추출하고, 감압건조하여 주사형전자현미경(SEM)에 의해 표면관찰을 하였다. 반응용액 중의 프탈산 및 염화물이온은 이온크로마토그래피(IC)에서 정량하여, 가스제 용출률 및 탈염화수소율을 구했다.

2.3. 정 의

프탈산 수율 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 m_{DOP} 는 반응전 시료중의 DOP의 몰수, m_{ph} 는 반응 생성액 중 프탈산의 몰수를 나타낸다. 그리고 $m_{cl,o}$ 는 반응전 PVC sheet 중의 Cl의 몰수, $m_{cl,t}$ 는 시간에 있어서 반응 생성액 중의 Cl 몰수를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVC sheet의 분해에 대한 중량감소와 반응조건의 영향

3.1.1. 중량감소와 탈염화수소

150°C, 10M NaOH에 있어서 중량감소율과 탈염화수소

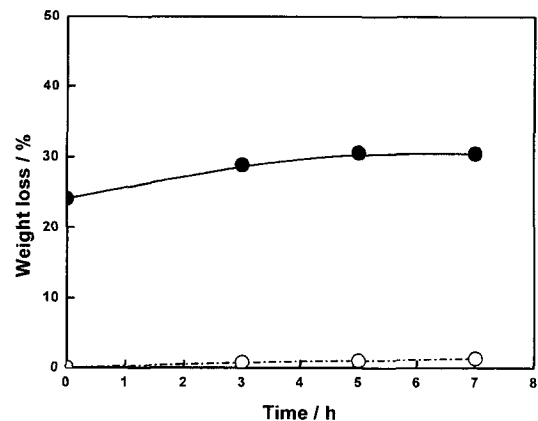


Fig. 1. Comparison of observed and calculated weight loss of PVC sheet in 10M NaOH at 150°C.

○ : observed weight loss ● : calculated value due to the dehydrochlorination

소만으로 예상되어지는 중량감소율의 변화를 Fig. 1 에 나타내었다. 중량감소율은 승온과정에서 24%, 3시간, 5 시간 및 7시간에는 각각 29%, 31% 그리고 32%에 달해, 탈염화수소만으로 계산되어진 중량감소율(Fig. 1 점선)보다 높고, 또한 3시간이상부터 그들의 차는 거의 일정했다. 3시간이 되었을 때 중량감소율이 약 29%이었다는 점과 PVC로부터의 탈염화수소가 거의 일어나지 않았다는 점으로 보아, PVC sheet중에 포함되어 있는 DOP가 3시간 이상에서 대부분 가수분해·추출이 가능하다는 것을 나타내어준다.

이와같이 수용액 중에서 PVC재료중 DOP의 선택적 가수분해·추출이 가능하다는 것은, 본연구에서 처음으로 분명하게 밝혀진 것이다.

PVC 재료를 포함한 혼합 plastic의 건식 탈염화수소에 있어서, 다량으로 포함되어져 있는 PVC재료중의 가소제도 유기염소화합물의 생성원인⁸⁾으로써 문제된 점으로 미루어볼 때, PVC sheet중의 가소제를 미리 가수분해·추출하는 것이 본 연구로써 가능하다는 것을 알 수 있다.

3.1.2 NaOH 농도의 영향

150°C, 5~10M NaOH에 있어서 PVC sheet의 중량감소곡선을 Fig. 2 에 나타내었다. PVC sheet의 분해에 의한 중량감소는 주로 DOP의 가수분해·추출과 탈염화수소에 의한 것으로,⁹⁻¹⁰⁾ Fig. 2 에 나타난 바와 같이, 중량감소율은 반응시간이 길면 길수록 높았다. 중량감소율은 승온 과정에서 9~24%에 달했으며, 알카리농도와 더불어 서서히 증가했다. 이것은 알카리촉매에 의해 DOP의 가수분해가 촉진된 것을 시

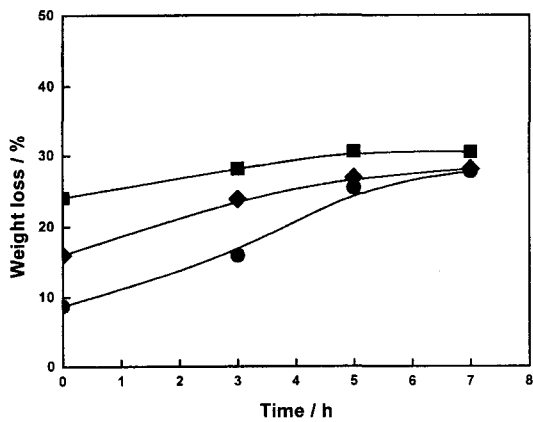


Fig. 2. Weight loss curves of PVC sheet in NaOH at 150°C. NaOH/M : ● 5, ◆ 7.5, ■ 10

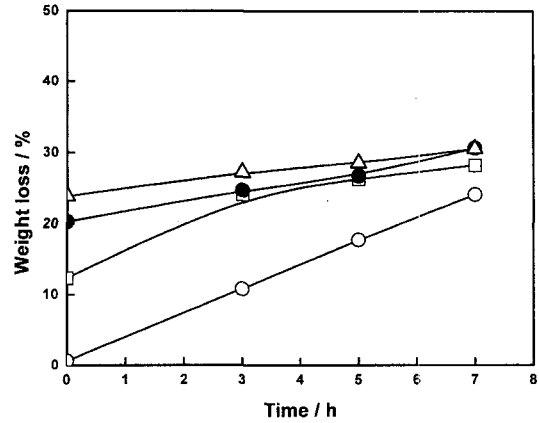


Fig. 3. Effect of temperature and reaction time on the weight loss of PVC sheet in 10M NaOH. Temp.(°C) : ○ 80, □ 100, ● 120, △ 150

사한다.

3.1.3 온도의 영향

80~150°C, 10M NaOH에 있어서 PVC sheet의 중량감소곡선을 Fig. 3 에 나타내었다. 80°C에서는 시간과 더불어 중량감소율은 서서히 증가하여, 100°C, 3시간에서는 급격히 증가하였으며, 5시간이상에서는 거의 일정치를 이루었다. 또한 150°C, 0시간에서도 24%에 달했고, 3시간이상에서는 거의 일정했다. 그 결과, PVC sheet는 온도에 의해 급격히 분해되는 것을 알 수가 있었다.

3.2. DOP의 가수분해·추출에 의한 반응조건의 영향

PVC sheet에 포함되어져 있는 DOP는 Fig. 4 에 나

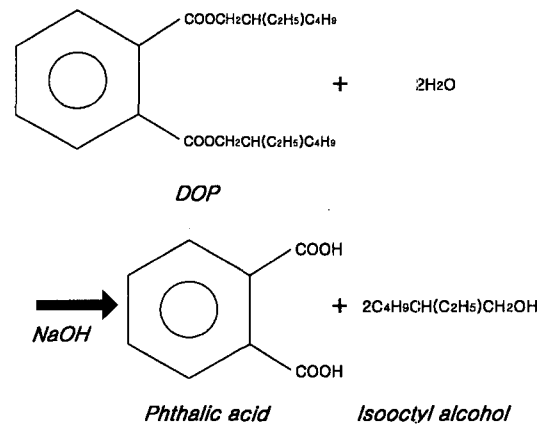


Fig. 4. Chemical reaction behavior of DOP from PVC sheet.

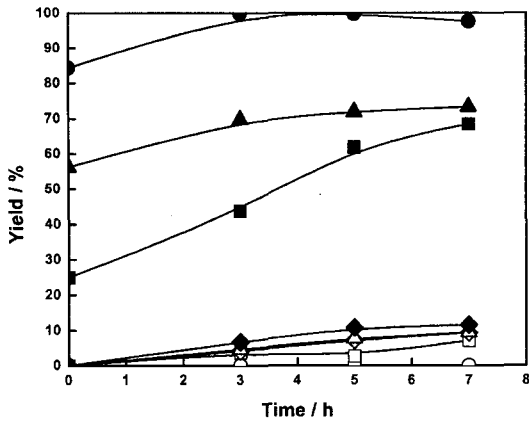


Fig. 5. Effect of NaOH concentration on the yield of phthalic acid at 150°C.
NaOH /M : ○ water, □ 0.25, ◇ 0.5, △ 0.75, ◆ 1, ■ 5, ▲ 7.5, ● 10

타난 바와 같이 알카리수용액 중에서 가수분해·추출되어 프탈산(phthalic acid)과 이소옥탈알코올(isooctylalcohol)이 생성된다.

3.2.1. NaOH의 영향

150°C, 0~12시간에 있어서 프탈산 수율에 대한 NaOH농도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. NaOH농도가 1M이하에서는 프탈산 수율은 낮았으며, 용출속도도 느렸다. 이것은, 가소제의 가수분해는 알카리 촉매에 의한 것으로 농도가 낮았을때는 이 효과가 적었기 때문이라고 사료되어진다. 반면에, 5M이상에서는 프탈산 수율

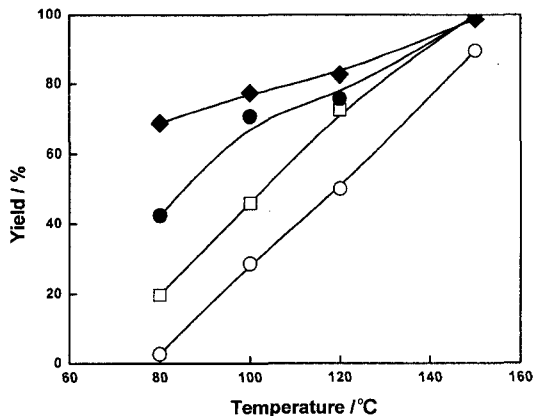


Fig. 6. Effect of temperature on the yield of phthalic acid in 10M NaOH.
Temp.(°C) : ○ 0, □ 3, ● 5, ◆ 7

은 급격히 증가해, 10M, 3시간이상에서는 거의 100%에 달했다. 이때, PVC sheet로부터의 탈염화수소는 거의 일어나지 않았다.

3.2.2. 반응온도의 영향

10M NaOH에 있어서 프탈산 수율에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 80°C에서 프탈산 수율은 0시간에서는 3%밖에 도달하지 않았으나, 온도와 더불어 급격히 증가해 100°C에서는 29%, 150°C에서는 89%였다. 또한 3시간에서의 프탈산의 용출속도는 온도가 높으면 높을수록 빨라져, 100°C, 120°C에서는 각각 46%, 73%의 수율을 얻었다. 또한 150°C에서는 거의 100%로 DOP가 거의 정량적으로 분해된 것을 시사한다. 또한 이것에 대한 탈염화수소는 거의 일어나지 않았다.

이상으로, 알카리농도와 반응온도를 조절함으로써 인해 탈염화수소를 동반하지 않고 가소제만을 선택적으로 추출하는 것이 가능하다.

3.2.3 시료 양의 영향

150°C, 10M, 3시간에 있어서 프탈산 수율과 탈염화수율에 대한 시료양의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 0.2g의 시료를 투입하였을 경우는 고체·액체 접촉이 충분하였으므로 프탈산 수율은 거의 100%에 달했으나, 시료의 양이 증가함에 따라 프탈산 수율은 감소해, 2g을 투입하였을 경우는 86%, 4g을 넣었을 경우는 76%가 되었다.

이상의 결과 고체·액체 접촉을 충분히 행할 필요가 있을 것으로 사료되어진다.

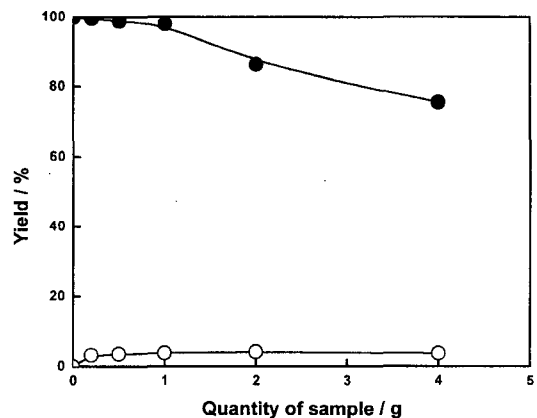


Fig. 7. Effect of sample weight on the yield of phthalic acid and degree of dehydrochlorination.
○ Dehydrochlorination, ● phthalic acid

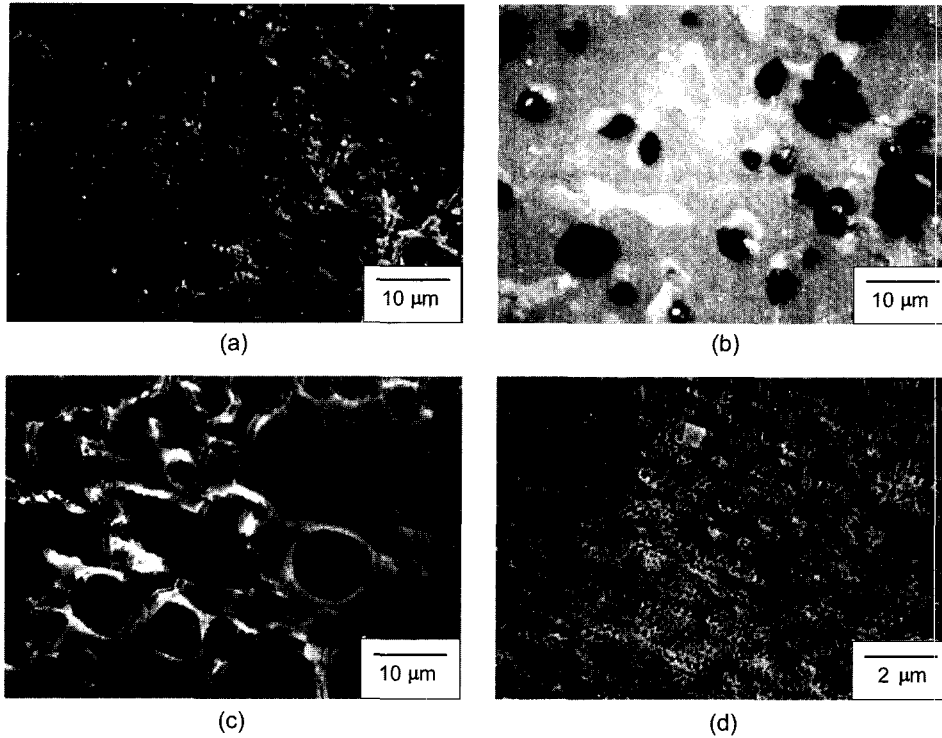


Fig. 8. SEM photographs of residues at 3 hour in 10M NaOH.
(a) 80°C, (b) 100°C, (c) 120°C, (d) 150°C

3.3. 잔류물의 특성

80°C~150°C, 10M, 3시간에 있어서 잔류물의 형태변화의 SEM사진을 Fig. 8에 나타내었다. 프탈산 수율은 80°C에서 20%, 100°C 그리고 120°C에서는 각각 46% 그리고 73%였으며, 탈염화수소는 거의 일어나지 않았으나, DOP가 가수분해·추출하여 생겼다고 사료되어지는 큰 세공이 관찰되었다. 150°C에서는 프탈산 수율이 약 100%였으며, 탈염화수소는 0~2%범위내에서 발생하였으며, PVC 필름이 수축해, 세공이 전체적으로 관찰되어졌다.

4. 결 론

이상 본 연구에서는 고온수용액중에 있어서 PVC sheet의 분해거동을 DOP의 가수분해·추출에 주목해 검토하였으며, 또한 잔류물의 형태에 관해 검토했다.

1. 10M NaOH 수용액중에서, 150°C 승온과정에서 중량감소율은 약 24%, 5시간에서는 약 31%에 달했으며, 이 수치는 DOP의 함유율에 거의 일치했

다. 또한 탈염화수소는 거의 일어나지 않음으로써 DOP는 탈염화수소가 일어나기 전에 선택적으로 추출되었다.

2. DOP는 알카리촉매로써 NaOH농도의 증가와 온도의 상승으로 인해 증가하고, 150°C, 10M NaOH, 3시간에서 또한 프탈산 수율은 거의 100%에 달했다.
3. PVC필름의 수열처리에서는, DOP의 가수분해로 인해 생성하는 세공이 SEM에서 관찰되었다.

참고문헌

1. Talamini, G. and Pezzin, G., "Kinetic study on the reaction of polyvinyl chloride thermal dehydrochlorination" *Macromol. Chem.*, 39, 26 (1960).
2. 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", *日本化学會*, 1, 532 (1992).
3. T. Yoshioka, K. Furukawa, S. Yasuda, T. Sato, A. Okuwaki, "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 (1993).
4. T. Yoshioka, A. Hasome, S. Watanabe, S. M. Shin, A. Okuwaki and H. Mametsuka, “Determination of Oxalic Acid and Benzenecarboxylic Acids from PVC Materials by Oxygen Oxidation in NaOH Solutions at Elevated Temperatures” Proc., The 2nd Int., Conf. Solvo-Thermal React., 18 (1996).
 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).
 7. 三方信行 “廢プラ油化處理技術の現像と展望” 工業技術會, 東京, 6-1 (1994).
 8. プラスチック處理促進協會 “廢プラスチックの熱分解・油化技術調査研究報告”, 49 (1993).
 9. 申宣明, 全好錫, 朴讚英, “軟質PVC材料로부터의 溶出舉動” 자원리사이클링, 10, 6, 3-8 (2001).
 10. 申宣明, 金鍾和, 李 帥, “高溫水溶液중에서 PVC필름의 分解舉動” 자원리사이클링, 10, 1, 25-31 (2001).

全 好 錫



- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부 선임 연구원
- 本 學會志 第10卷 6號 參照

申 宣 明



- 현재 한국지질자원연구원 자원활용 연구부 Post Doc.
- 本 學會志 第10卷 6號 參照

韓 五 炯



- 1973년 조선대학교 자원공학과 공학사
 - 1978년 조선대학교 자원공학과 공학 석사
 - 1988년 전남대학교 자원공학과 공학 박사
 - 현재 조선대학교 자원공학과 교수
 - E-mail: ohhan@mail.chosun.ac.kr
-