

PVC 제조 공정 및 가공

(Streight Resin)

원 호 연 · 김 일 원

1. 개 요

Poly(vinyl chloride)(PVC)는 광범위하게 사용되는 대표적인 범용수지중의 하나로서 전세계적으로 연간 약 2,000만톤의 생산능력을 가지고 있다. 이중 약 82%는 현탁중합공정(Suspension Polymerization Process)으로, 10%는 유화중합공정(Emulsion Polymerization Process)으로, 7~8%는 괴상중합공정(Bulk Polymerization Process)으로, 그리고 나머지 1% 미만의 양이 용액중합공정(Solution Polymerization Process)으로 생산되고 있다. PVC의 이론적인 용점은 220℃이나 그보다 훨씬 낮은 온도인 100℃에서부터 열분해를 시작하며 자외선에 의해서도 노화(Degradation)를 일으키는 단점을 가지고 있고, 또 비교적 연화점(Softening Point)이 낮아서 80℃ 부근에서는 기계적 강도가 급격히 떨어지는 단점이 있다. 그러나 내화학성이 우수하고 불꽃이 제거되면 바로 불이 꺼지는 난연성을 가지고 있다. 그리고 가소제, 활제, 열안정제, 충전제등과 같은 다양한 첨가제들과 혼화성(Compatibility)이 있으며, 다른 고분자 물질들과도 상당히 잘 섞이므로 그 가공범위가 매우 넓다. 따라서 취약한 열안정성을 극복하고 가장 다양한 용도의 플라스틱 소재로 발전하였다.

PVC는 경질제품으로서는 창틀, 파이프, 빗물 홈통등의 구조재로 이용되며 연질제품으로는 전선 피복재, 의료용 튜브, 완구류, 바닥장식재, 1회용 장갑등의 제조에 이용된다. 또한 자동차용 내장재, sealant, 성형품에도 이용되는 등 그 용도는 헤아릴 수 없을 정도로 많다. 또한 투명성이 우수하므로 투명한 플라스틱병이나 film, sheet 등에도 이용되고 있다.

PVC를 생산하는 공정은 이미 언급한 바와 같이 4가지이다. 현탁중합공정은 PVC homopolymer, copolymer를 모두 생산하는 가장 중요한 공정이다. 반응기의 규모는

10~200 m³정도이며 모두 회분식(batch)반응을 하여 생산한다. 반응매체로서 순수(deionized water)가 들어가고 여기에 액화된 Vinyl Chloride Monomer(VCM)와 monomer에 용해되는 개시제(Initiator), VCM과 물사이의 계면장력을 낮추어 보호 콜로이드를 형성해 주는 현탁제(Suspending Agent) 그리고 기타 부원료를 반응기에 넣은후 강력한 교반에 의해 VCM 액적을 형성하여 반응시킨다. 개시제가 VCM에 용해되므로 중합반응은 액적내에서 진행된다. 최종 제품은 100~150 μm의 직경을 갖는 다공성(porous)의 입자(grain)형태로 얻어진다. PVC의 가공과정은 이 다공성의 입자에 가소제나 열안정제등과 같은 첨가제를, 강한 교반력을 갖춘 혼합기(super mixer)를 이용하여 powder blending하고, 이 혼합물(compound)을 압출,



원호연

1978 서울대학교 공업화학과 (학사)
1982 서울대학교 공업화학과 (석사)
1988 미국 Michigan대 고분자공학 (박사)
1988~ 현재 한화그룹 종합연구소 제1그룹 Leader



김일원

1981 서울대학교 공업화학과 (학사)
1992 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
1981~ 현재 한화그룹 종합연구소 책임연구원

Manufacture and Processing of PVC Streight Resin

한화그룹 종합연구소(H. Y. Won and I. W. Kim, Hanwha Group Research & Engineering Center, Yusing-ku, Daejeon, Korea, P. O. Box 25)

사출, Calendering 등의 공정을 거쳐서 가공제품을 생산한다. 따라서 우수한 품질의 가공제품을 얻기 위해서는 적절한 가공배합과 가공방법의 선택이 중요하지만, 근본적으로 PVC 분자량과 입자의 평균입경 및 그 크기의 분포, 다공성(porosity), 겉보기 밀도(Apparent Density 혹은 Bulk density) 등의 수치특성이 매우 중요하다. 현탁중합 PVC (Suspension PVC : SPVC)는 물을 사용하는 공정으로 생산되므로 건조공정을 거치게 되는데 건조공정에 사용되는 열에너지의 절약을 위하여 개발된 공정이 피상중합공정이다. 이 공정에 의해 생산된 PVC는 외관과 평균입경등은 SPVC와 거의 비슷하다. 그러나 앞서 언급한 porosity와 입자의 형상등 morphology가 다소 다르고 일반적으로 겉보기 밀도(BD)가 SPVC에 비하여 높은 특성을 가지고 있어서 주로 경질제품에 사용된다.

유화중합공정은 PVC가 공업화된 초기부터 사용되어온 공정이다. 이 공정은 순수하고 액화 VCM, 수용성 개시제 그리고 VCM을 유화시키기 위한 유화제(Emulsifier) 및 기타 부원료를 반응기에 투입하여 중합반응을 시킨다. 이 공정은 VCM 및 일부원료를 반응중 계속 일정량씩 주입하고 제품은 batch식으로 생산하는 semicontinuous 공정, 원료와 제품을 연속적으로 주입하여 생산하는 continuous 공정 그리고 현탁중합공정과 마찬가지로 batch식 공정이 모두 가능하다. 수용성 개시제를 사용하므로 중합반응은 수상에서 진행되며 개시제의 농도와 유화제의 농도에 의해 입자의 size가 결정된다. 유화중합공정과 매우 비슷한 공정으로서 micro-suspension 공정이 있다. 이 공정은 유화제를 사용하는 면에서는 유화중합공정과 유사하나 개시제를 VCM에 녹는 용성을 사용하므로 반응기구는 현탁중합공정과 동일하다. 2 공정에서 생산되는 PVC는 일반적으로 0.05~10 μ m 범위의 입자 size 분포를 갖는데 입자의 morphology는 거의 구형에 가까운 치밀한 입자이다. 이 수지는 가소제(주로 DOP)에 분산시켜 paste상의 plastisol을 만들어 가공하므로 Paste Resin 혹은 EPVC라고 부른다. 2 공정에서 생산된 PVC는 각각 입도분포나 plastisol의 점도거동이 다르므로 용도가 다른 경우가 많이 있다.

용액중합공정은 PVC 특수 copolymer 생산에만 적용되는데 이 제품의 용도는 도료, 잉크, 프라이머등에 binder로서 사용된다. 이 공정에서 생산되는 copolymer는 투명성이 우수하고 용제용해성이 우수하지만 공정의 생산성이 낮아서 가격이 비싸지는 단점이 있다.

2. PVC 공업의 발전

1835년 프랑스의 화학자인 Henri Victor Regnault이 VCM의 합성법을 발견하였고, 1872년 독일의 E. Baumann이 햇빛에 의해 자연중합된 PVC를 발견하였으나 고

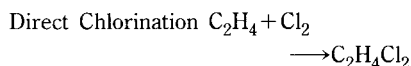
분자물질에 대한 지식이 별로 없었던 19세기에는 관심의 대상이 될 수 없었다.

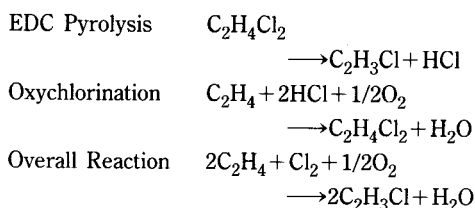
20세기에 들어와서 1912년에 독일의 F. Klatte가 Acetylene과 HCl을 이용하여 VCM을 대량으로 생산할 수 있음을 발명하였고 1914년 Greisheim은 PVC와 poly(vinyl bromide)를 생산하는 기술에 대한 특허를 출원하였다. 그러나 이 특허는 1926년까지 실시되지 않으므로써 특허권이 소멸되었다. 1936년에 이르러 미국의 Carbide and Carbon Co.에서 PVC 상업 플랜트를 건설하여 PVC의 공업화가 시작되었다. 그 이후 영국과 독일에서 계속적으로 상업화가 이루어 졌으며 이 당시의 공정은 대개 유화중합공정이었으나 독일은 현탁중합공정을 발전시켰다. 열안정제의 발견으로 PVC의 한계가 극복되기 시작하였으며, 역시 1930년대에 미국의 B. F. Goodrich사가 현재 가장 보편적으로 쓰이는 가소제 2-ethylhexyl phthalate(DOP)의 특성을 규명함으로써 PVC의 가공영역은 급격히 팽창하게 되었다. 2차세계대전을 거치면서 군사적인 목적으로 PVC 수요가 급격히 향상되었으며, 지속적인 생산기술의 발전과 생산능력의 확장으로 현재에 이르고 있다.

3. Vinyl Chloride Monomer(VCM)의 제법과 특성

PVC의 수요가 증가하면서 그 원료인 VCM을 저가로 생산할 수 있는 공정개발에 많은 관심이 집중되었다. 초기에는 acetylene에 염화수소를 부가반응시켜서 VCM을 제조하는 공정이 발전하였다. 이 공정은 1940년대 후반까지 사용되었다.

Acetylene은 calcium carbide(CaC_2)로부터 제조되는데 이 카바이드를 만들기 위해서는 굉장히 많은 에너지를 필요로 한다. 따라서 1950년대에 들어와 ethylene을 이용하는 공정이 발전되면서 카바이드 공정은 발전하지 못하게 되었다. 미국에서 발전된 새로운 VCM 제조 공정은 ethylene에 염소를 부가반응시켜 ethylene di-chloride(EDC)를 제조하고 이를 cracking하여 VCM을 제조하는 공정으로 direct chlorination(DC)공정이라고 한다. 그러나 이 DC 공정은 부산물로 다량의 염화수소를 발생시키므로 이 염화수소의 소모를 위하여 카바이드 공정을 가동하여 균형을 이룰수 있었다. 1960년대에 들어오면서 산소와 염화수소를 이용하여 ethylene으로부터 VCM을 제조하는 oxychlorination(OC)공정이 개발되면서 부산물로 물이 얻어지므로써 카바이드 공정은 그 종말을 맞게 되었다. 그러나 OC 공정의 염화수소 공급을 위해서는 DC 공정은 계속 필요하므로 현재 이 2 공정을 동시에 가동하고 있다.





1960년 이후부터는 모든 VCM이 DC/OC 공정으로 생산되고 있다.

3.1 VCM의 물리적 성질

VCM의 대표적인 물리적 성질을 표 1에 실었다. VCM은 상온, 상압하에서 무색의 기체이며 달콤한 향이 있다. 공기와 혼합되면 폭발성이 있으며 충분한 VCM 분위기에서 불을 붙이면 많은 그을음을 발생시키면서 연소한다. 대부분의 유기용제 즉, 포화 탄화수소, 알코올, 염소화 탄화수소에 잘 녹는다.

3.2 VCM의 화학적 성질

물과 산소가 없으면 순수한 VCM은 매우 안정한 화합물이며 mild steel을 부식시키지 않는다. 그러나 물과 산소가 혼합되면 스스로 중합반응을 일으킬 가능성이 높아지며 부식성을 갖게된다. VCM과 산소가 반응하면 과산화물을 형성하고 이 물질은 스스로 연쇄반응을 일으킨다. 또한 가수분해에 의하여 염산을 생성하여 보관용기를 부식시킨다. 심한 경우에는 이 부식반응에 의해 생긴 철이온이 촉매로 작용하여 조절할 수 없는 연쇄중합반응을 일으켜 폭발이나 화재등의 재해를 발생시킬 수도 있다. 따라서 VCM을 장기 보관하거나 운송할 때에는 hydroquinone과 같은 반응금지제를 첨가한다.

충분한 산소분위기하에서 VCM을 연소시키면 이산화탄소, 물 그리고 염화수소를 발생시킨다. 그러나 산소가 충분치 못할 경우에는 극미량의 phosgene을 발생시킬 수도

표 1. Vinyl Chloride의 물리적 성질

Property	Value	Value at		
		-40°C	-20°C	0°C
molecular weight	62.500			
melting point, °C	-153.8			
normal boiling point, °C	-13.4			
critical pressure, kPa ^b	5600			
critical temperature, °C	156.6			
critical volume, m ³ /mol	169×10 ⁻⁶			
refractive index at 15°C	1.398			
dielectric constant at 15°C	6.26			
latent heat of fusion, kJ/kg ^c	76.0			
standard enthalpy of formation, kJ/mol ^c	35.991			
standard Gibbs free energy, kJ/mol ^c	51.517			
flash point(open cup), °C	-77.75			
autoignition temperature, °C	472			
lower flammable limit in air, % v/v	4.0			
upper flammable limit in air, % v/v	22.0			
solubility of VCM in water at 20°C, mg/kg	1100			
solubility of water in VCM at -15°C, mg/kg	300			
<i>Liquid properties</i>				
latent heat of vaporization, kJ/kg ^c		374	362	349
liquid density, kg/m ³		1014.4	983.4	947.1
viscosity, mPa · s (=cP)		0.35	0.29	0.23
thermal conductivity, W/(m · K)		0.14	0.136	0.129
surface tension, mN/m(=dyn/cm)		26	23	20
specific heat, kJ/(kg · K) ^c		1.361	1.375	1.394
liquid saturated vapor pressure, kPa				
$P^\circ = A + B/(T + C)$, for T in K				
A	21.331			
B	-2366.4			
C	-18.455			
<i>Gas properties at 25°C, 101.3kPa^b</i>				
viscosity, mPa · s(=cP)	0.011			
thermal conductivity, W/(m · K)	0.010			
specific heat, kJ/(kg · K) ^c	0.872			

^a Refs. 6~8

^b To convert kPa to atm, divide by 101.3

^c To convert kJ to kcal, divide by 4.184

있다. 무수 VCM은 450°C 까지는 열에대해 안정하지만 이보다 높은 온도에서는 분해하여 acetylene과 염화수소로 된다.

4. PVC현탁중합공정

앞에서 언급한 바와 같이 PVC는 4가지 공정으로 제조되나 이글에서는 생산량의 대부분을 차지하는 현탁중합공정에 대해서 설명하고자 한다. 전세계에서 생산되는 PVC homopolymer와 copolymer는 거의 모두가 이 공정으로 생산되는데 SPVC(Suspension PVC) 혹은 Straight PVC라고 불리운다.

현탁중합공정은 안전하고 효율적으로 PVC를 생산할 수 있으며 소비자들의 요구사항을 충족시키는 물성의 설계가 용이하다. 대부분의 PVC를 가공하는 과정의 시작단계는 powder blending인데 PVC와 첨가제들을 고속으로 교반하여 혼합하는 과정으로 이 혼합공정에 적합한 PVC가 우수한 제품이다. 따라서 다음과 같은 점을 충분히 고려하여 제품을 생산해야 한다.

- 최종제품의 물성과 가공성을 고려한 분자량
- PVC 용융물의 유동성을 고려한 공중합물등의 화학구조
- 입자의 평균크기와 그 분포
- 가소제를 포함한 첨가제와의 혼용성과 미반응 VCM을 쉽게 제거할 수 있는 입자의 porosity
- 미반응 VCM과 이물이 없을 것
- powder취급 및 super mixer에서의 작업의 용이성과 관련이 있는 적절한 겉보기 밀도(Bulk Density ; BD)
- 투명성과 열안정성
- 체적고유저항

PVC는 소재로서의 물리적 화학적 특성이 중요함은 물론 이려니와 가공성과 관련이 되는 입자의 morphology 또한 제품의 품질로서 대단히 중요한 요소이다.

4.1 중합공정

VCM은 대기압하에서 비점이 -13.4°C인 기체로서 순수, 개시제, 현탁제 및 기타 부원료와 함께 액화상태로 반응기에 투입된다. 반응기는 냉각을 위하여 Jacket이 부착되어 있고 반응온도에 대응하는 VCM의 증기압을 견딜 수 있는 고압용기로 설계되며, 각 업체별로 독특한 형태의 교반기를 갖추고 있다. 반응기의 부피는 10~200 m³의 규모로 매우 다양하지만 생산성이 높은 대형반응기를 선호하는 추세이다. 그림 1은 현탁중합공정의 개요도이다.

현탁제는 hydroxy화 methylcellulose나 poly(vinyl alcohol)(PVA)과 같은 수용성 고분자를 주로 사용하는데 1가지 혹은 2가지 이상을 혼합하여 사용한다. 개시제는 VCM에 용해되는 유기과산화물계열이나 Azo계열의 화합물을

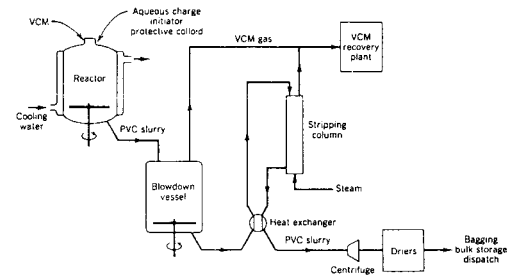


그림 1. PVC 현탁중합 공정의 요약도.

사용한다. 기타 첨가제로서는 분자량을 낮추기 위한 연쇄이동제, 분자량을 높이기 위한 가교제, 공중합체 생산을 위한 comonomer, 반응계의 PH를 조절하기 위한 완충용액 등 제품에 따라 매우 다양하다. 전형적인 PVC 현탁중합 처방의 예를 표 1에 실었다. 그러나 실제 PVC중합처방은 같은 분자량의 제품이라하더라도 소비자의 요구나 용도에 따라 달라지며 제조업체별로도 매우 다르다.

반응물은 PVC의 제품에 따라 45~75°C 범위의 온도로 가열되며, 반응온도에 도달하면 개시제가 분해하여 자유 radical을 생성하므로써 중합반응이 시작된다. 반응은 VCM 액적내에서 일어나며 전화율이 증가하면서 액상에서 고체상으로 변화해 간다. 중합반응 발열반응이므로 발생하는 중합열은 계내의 물에 확산되고 Jacket의 냉각수에 의해 제거된다. PVC는 VCM에 용해되지 않으므로 액적내에 PVC가 생성되면 곧바로 submicron 크기로 석출하며 이 입자들이 응집하여 응집체(agglomerate)를 형성한다. PVC는 VCM을 7 : 3의 비율로 머금을(swell) 수 있으므로 전화율이 70%에 도달하면 액적내에 유리되어 있는 VCM은 없어지며, 중합반응은 고체상인 PVC입자내에서만 진행된다. 이때부터 반응압이 감소하기 시작하며 일반적으로 반응압이 0.5~5.0 kg/cm²강하했을 때 중합반응을 중지한다. 이때의 총 반응전화율은 75~90%이다.

반응을 중지시키는 방법은 반응금지제를 반응기에 투입한 후 Slurry 상의 반응물을 Blow Down Tank로 이송하여 미반응 VCM을 제거한다. 잔존 monomer가 제거된 Slurry는 연속적으로 건조기로 보내어져 건조를 한다.

전화율을 너무 높게하면 반응시간의 지연에 따르는 경제적 손실은 물론이려니와 입자의 porosity를 크게 줄이게 되므로 VCM의 제거가 어렵고 가공시 첨가제의 배합에 불

표 2. PVC 현탁중합 처방 예

Ingredient	VCM, wt %
water	100~130
VCM	100
protective colloid(s)	0.05~0.15
initiator	0.03~0.07

리하다. 따라서 제품의 용도에따라 전화율을 다르게 조절한다. 미반용 VCM을 제거하기 위해서는 vessel을 이용하여 batch식으로 하는방법과 column을 이용하여 연속식으로 하는 방법이 있는데 최근의 신규 공정들은 대부분 연속식 column을 사용하고 있다. 이후 slurry는 탈수기를 거치면서 15~25%의 수분을 함유한 cake상으로 되고 이 cake를 유동층 건조기나 Flash dryer 등을 이용하여 건조한 후 bag포장을 하거나 silo에 보관하였다가 bulk로 출하하기도 한다.

반응시간은 여러가지 공정조건에 영향을 받으나, 발생하는 중합열의 제거능력이 가장 중요한 인자이다. 일반적으로 1batch 중합을 하는데 소요되는 시간은 250~600분 정도이다. 여기에 반응기 청소시간, 원료 투입시간, 승온시간 등을 포함하면 cycle time은 350~800분 정도가 된다.

SPVC 입자의 크기는 앞서 언급한 바와 마찬가지로 약 100~150 μm 정도이며 Scanning Electron Micrograph (SEM)에 의한 사진을 그림 2에 실었다. 각 입자들은 약 40~80 μm 크기의 액적으로부터 형성된 입자들이 1~4개

씩 응집되어 이루어지며 그입자의 내부에는 1~5 μm 크기의 primary particle들이 포도상으로 응집되어 있다. 그리고 입자의 외곽에는 약 2 μm 정도 두께의 skin층이 있다. 이러한 PVC 입자의 형태는 사용한 현탁제의 종류와 양, 그리고 중합온도등에 의해 영향을 받는다.

그림 3을 보면 PVC 입자의 크기는 교반속도가 증가하면 어느 point까지는 감소하다가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 또 현탁제에 대해서도 종류에따라 수치는 다르나 어느 농도까지는 입자의 크기가 감소하다가 농도가 증가하면 입자의 크기가 다시 증가한다. 그림 4는 PVA의 겹화도와 porosity 그리고 입자크기와의 관계를 보여준다. PVC 입자의 크기에 영향을 주는 또다른 요소는 순수과 주원료인 VCM의 순도이다. 순수는 이온교환법으로 제조하여 사용하는데 PH조절을 위하여 완충용액을 첨가하는 경우도 있다. VCM을 정제하기 위해서는 가성소다를 이용하여 반응금지제와 같은 불순물을 제거하기도 한다. 수중에 녹아있는 산소의 농도(대개 0~20 ppm)가 증가하면 PVC입자의 크기가 감소한다. 그러나 산소는 PVC의 열안정성을 해치고

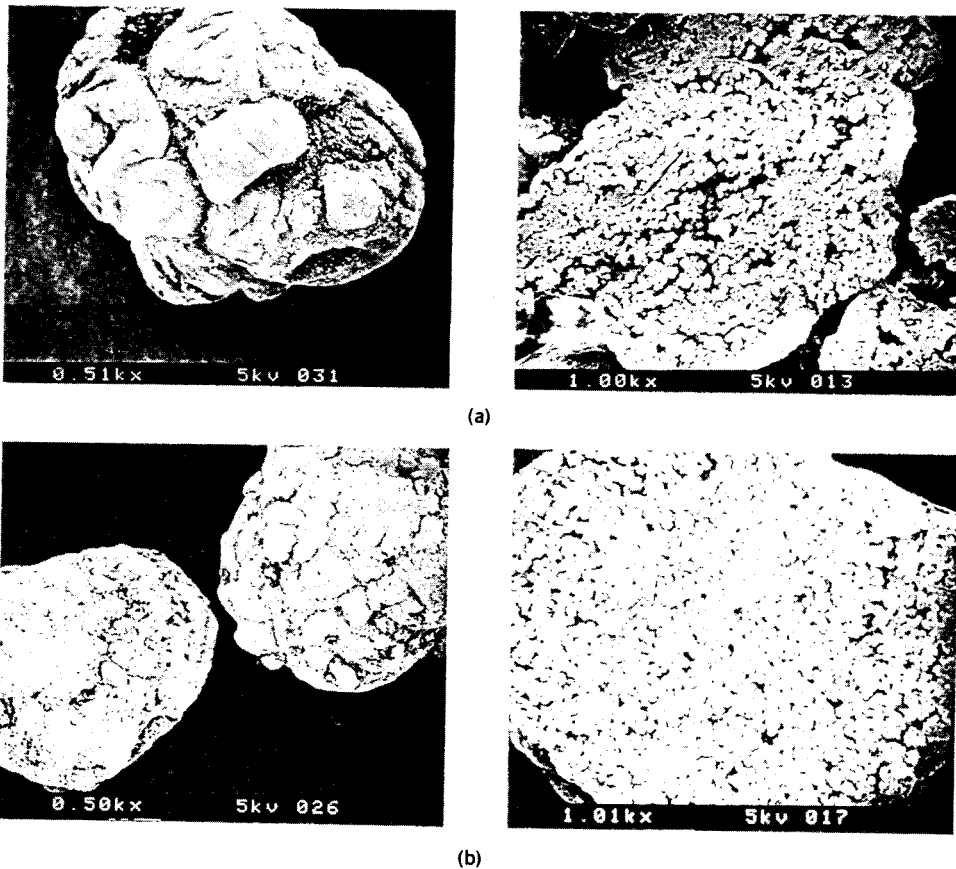


그림 2. SPVC의 입자구조 (a) DP=1300 (b) DP=800.

반응시간을 지연시키므로 가능한 제거하는 것이 좋다. 그리고 개시제의 종류에 따라서도 입자의 크기가 영향을 받는다.

PVC의 분자량은 반응온도가 증가하면 감소하는데 특히 불행한 것은 온도의 증가에 따라 porosity가 감소하는 것이다. 표 2에 중합온도에 따르는 PVC의 분자량과 porosity의 data를 실었다. 연쇄이동제를 사용하면 PVC의 분자량을 감소시킬 수 있으나, 이로부터 다른 문제점을 야기할 수 있으므로 특수한 경우에만 사용한다.

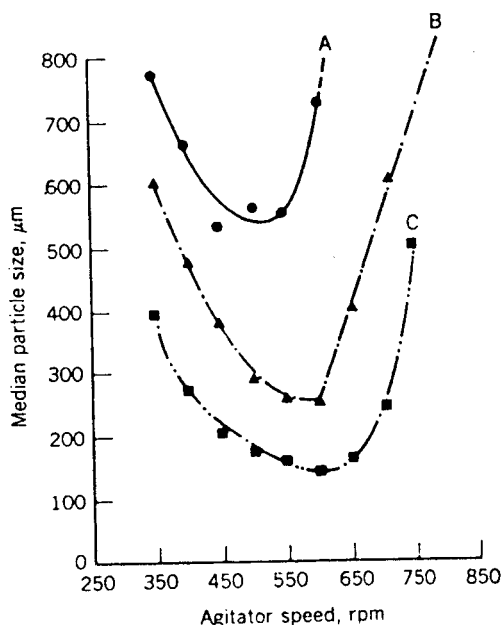
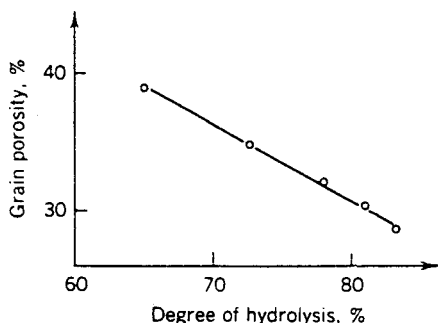
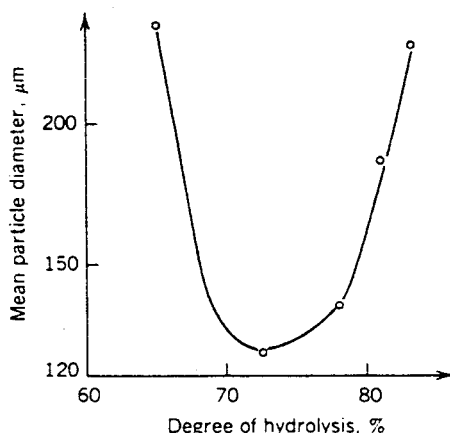


그림 3. PVC입자의 Median Size와 교반속도와와의 관계, VCM 100 g에 현탁제를 A, 0.06 g; B, 0.09 g; C, 0.12 g 사용한 경우, Courtesy of Marcel Dekker, Inc.



(a)



(b)

그림 4. PVA의 겔화도에 따른 porosity와 입자크기의 변화.

표 3. 중합온도와 PVC물성과의 관계

중합온도 °C	K-value ^a	수평균분자량 ($\bar{M}_w$)	porosity (CPA) ^b , %
50	73	67,000	29
57	67	54,000	24
64	61	44,000	13
71	57	33,000	7

^a A measure of molecular weight from the equation

$$\log \eta = c \frac{75K^2 \times 10^{-6}}{1 + 1.5K_c \times 10^{-3}} + K \times 10^{-3} \text{ Lager}$$

K values indicate higher molecular weight

^b Cold plasticizer absorption

PVC는 열안정성이 나빠므로 중합시에나 건조시에 과열되지 않도록 주의하여야 투명성과 열안정성을 해치지 않는다. 이물에 의한 오염은 PVC의 품질을 해치는 중요한 요인이므로 설비의 청결유지에 만전을 기해야 한다. 특히 육안으로 관찰되는 fish eye와 같은 결점은 여러가지 요인에 의해 발생하지만 가장 큰 원인중의 하나가 2번 중합된 입자이므로 반응이 끝난 후 반응기에 PVC가 남아있지 않도록 각별히 신경을 써야한다.

4.2 반응 Mechanism

현탁중합의 반응 mechanism은 2부분으로 나눌 수 있다. 첫번째는 물과 VCM의 계면장력과 이를 조절하는 현탁제와 관련된 부분으로 입자의 크기와 morphology를 결정하는 부분이다. 두번째는 VCM 액적내부에서 일어나는 중합반응 부분으로 이는 PVC의 분자량과 입자의 morphology를 결정한다.

4.2.1 입자의 크기

반응기의 교반력에 의해 VCM은 1~50 μm 크기의 액적으로 수중에 분산된다.(그림 5a) 이 과정에서 현탁제는 주

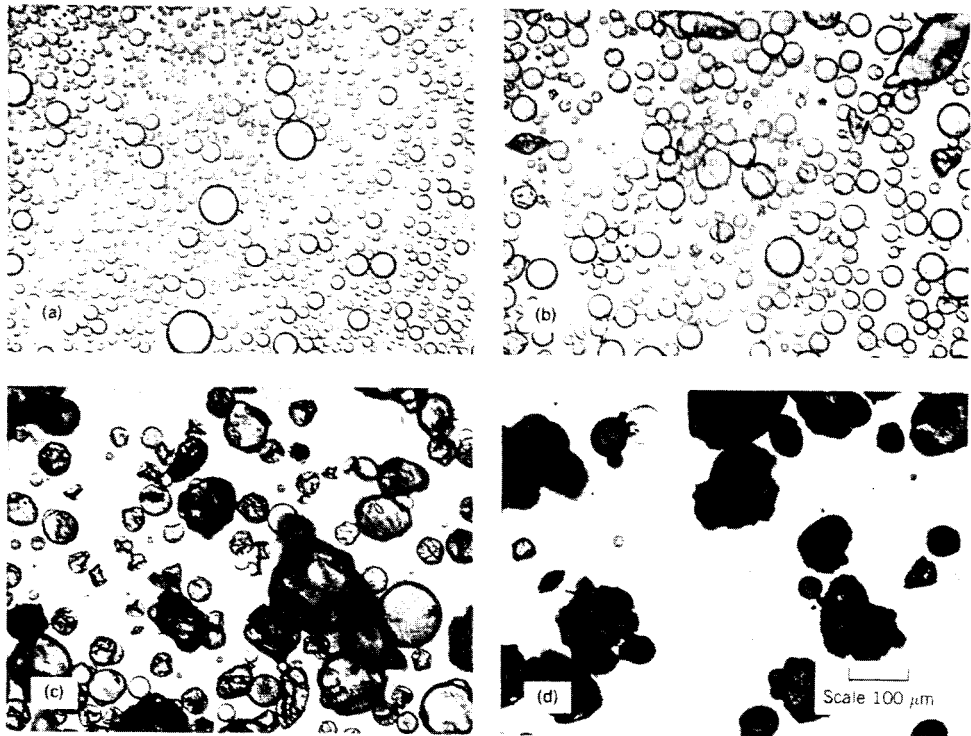


그림 5. 중합이 진행되는 동안 VCM 액적의 변화하는 모습, 중합온도 57°C, 현탁제 PVA 사용, 전화율 (a) 0, (b) 3, (c) 7, (d) 16%.

로 물과 VCM 액적의 계면에 흡착되어 계면장력을 감소시키므로써 액적을 안정화 시킨다. 그림 6에 액적의 안정화에 필요한 에너지를 나타내었다. 시간이 경과하여 중합이 진행됨에 따라 현탁제분자가 계면에서 재배치를 하기때문에 계면장력이 감소한다. 현탁제의 농도가 크고 교반력이 낮은 경우는 균일한 크기의 액적을 형성하며, 반대의 경우는 VCM 액적이 분산과 응집을 반복하면서 동적인 교반력과 VCM과 물의 계면장력이 평형을 이루는 점에서 입자의 크기가 결정된다. 반응기를 가열하여 중합온도에 도달하면 대부분의 현탁제들의 수용해도가 감소하여 좀더 많은 양의 현탁제가 VCM 액적의 계면에 흡착하게 된다. 전화율이 커지면서 계면장력이 감소하는 이유는 현탁제에 VCM이 grafting 되어 copolymer를 형성하기 때문인 것으로 추정된다. 이 층이 VCM으로 부터 석출되어 박막을 이루게 되는데 이것이 SPVC의 표면에 존재하는 skin이다.

중합이 점차로 진행되어감에 따라 VCM 액적내에서 형성된 PVC 분자들이 석출하고 이들이 액적을 흐리게 만든다. (그림 5b와 5c) 반응 전화율이 약 10~15%에 도달하면 액적들이 응집을 시작하여 약 100~180 μm의 응집체를 형성한다. (그림 5d) 이후에는 액적의 점도가 커져서 더이상 응집과 분산을 하지않게되므로 결국 최종 입자의 크기가 이때 결정된다. 이때부터는 교반력을 아무리 강하게 하여도 입자가 작아지지 않는다.

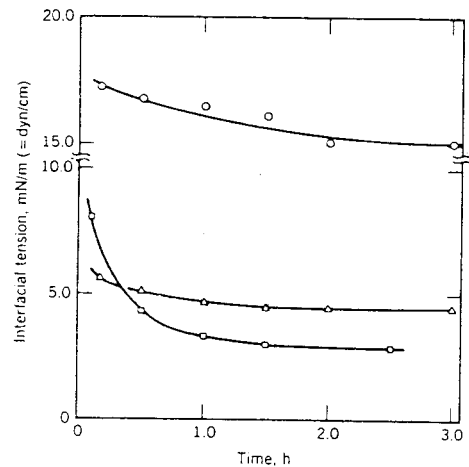


그림 6. 시간의 경과에 따른 VCM과 물사이의 계면장력 변화(20°C), ○ hydroxypropyl cellulose 10 ppm, △ hydroxyethyl cellulose, □ PVA, Courtesy of Elsevier Applied Science Publisher.

4.2.2 PVC 입자내의 polymer형성

PVC는 VCM에 녹지 않으므로 단량체인 VCM이 10개 정도 중합되면 액적내에서 석출하기 시작한다. 석출된 PVC 분자들은 응집을하여 15~20 nm 크기의 microdomain을 형성하고 그 내부에 약 20개 정도의 활성화 된 ra-

dical을 함유하고 있다. 이때까지의 전화율은 약 0.001% 정도이다. 이 microdomain들은 매우 불안정하여 다시 응집을 일으켜 0.1 μm 크기의 domain을 형성한다. 반응 초기의 입자를 SEM으로 촬영해보면 domain을 관찰할 수 있다. 이 domain이 형성된 이후에는 새로운 microdomain이 형성되지 않으며 형성된 domain에 VCM이 스며들어 반응이 계속 진행되는 것으로 추정된다. 이 domain들이 성장하여 primary particle이 되면 매우 안정화 된다. primary particle이 형성되는 시점은 전화율이 0.02~0.1%일 때이다. primary particle들은 표면에 음전하를 띠고 있으며 이로인하여 입자간의 응집이 일어나지 않는다. 이 primary particle들은 1~5 μm 까지 성장하게 되며 VCM을 머금고 있는 입자는 T_g 가 -70°C 정도인 gel상을 이루고 있다. gel상의 PVC는 변형이 가능하며 입자들간에 접합이 이루어지기도 한다. 중합이 진행될수록 이러한 gel의 부피가 계속 증가하며 전화율이 5~20% 정도되면 입자들끼리 연결되어 입자의 내부가 포도송이 형태로 된다.

액적내부가 이렇게 변화해 가는 과정이 결국 최종 PVC 입자의 morphology를 결정하게 된다. PVC의 밀도는 1.4 g/cm^3 로서 VCM의 0.85 g/cm^3 (at 25°C)보다 크므로 반응이 진행되는 동안 부피축소가 일어난다. 만약 액적상태에서 부피축소가 계속된다면 PVC입자는 porosity를 갖지 못하

게 될것이다. 그러나 반응초기에 액적의 표면에 skin이 형성되고 앞서 언급한 바 처럼 primary particle들이 형성되어 이들이 부피축소를 억제한다. 그리고 반응이 진행되면서 PVC의 농도가 증가하면서 T_g 가 증가하게 되므로 부피축소를 방해하게 된다. 따라서 표면이 균일하지 않고 내부에 pore를 갖는 입자의 형태를 가지게 된다.

이러한 pore는 반응 전화율과도 관계가 있는데 높은 porosity를 원하는 경우는 반응을 일찍 중단시키고 반대의 경우는 전화율을 올리므로써 조절할 수 있다. 그림 7은 PVC 입자의 내부를 SEM으로 촬영한 사진이다.

4.3 현탁중합 반응의 Kinetics

그림 8은 전형적인 PVC 현탁중합 공정의 반응곡선이다. 반응기에 모든 반응물이 투입된 후 Jacket에 뜨거운 물이나 Steam을 통과시켜 반응물의 온도를 상승시킨다. 반응온도에 도달하여 반응이 시작되면 발열이 시작되므로 Jacket에 냉각수를 통과시켜 중합열을 제거한다. 중합이 진행되면서 반응속도가 점차로 빨라지기 때문에 점차로 많은 양의 냉각수가 필요해진다. 그림 8에서 보듯이 냉각수의 양이 일정할 경우에는 그 온도가 점차로 내려감을 알 수 있다. 중합속도는 압력강하가 일어나는 점에서 최대가 된다. 전형적인 free radical 중합반응의 kinetics는 다음과 같다.

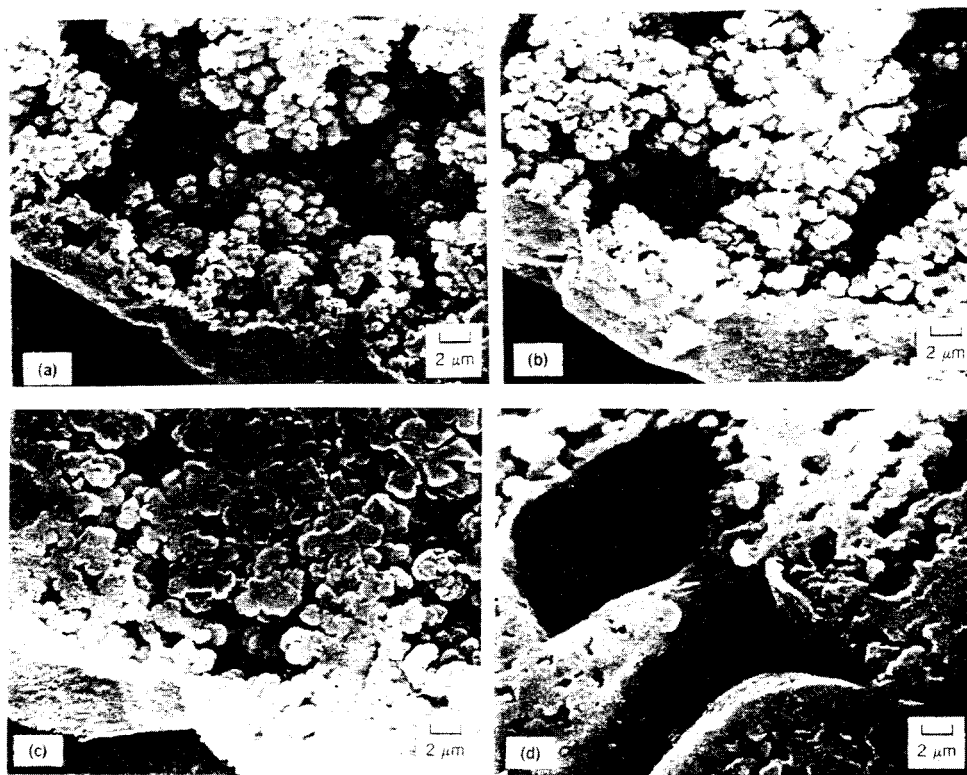


그림 7. PVC 입자의 내부 모습(SEM), 51°C 에서 PVA를 사용하여 전화율 (a) 17, (b) 44, (c) 68, (d) 85%일때의 모습.

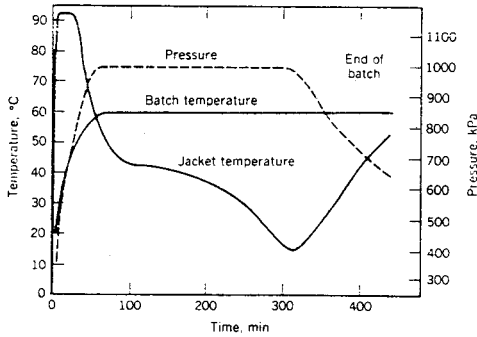


그림 8. PVC 중합반응 곡선, Courtesy of Elsevier Applied Science Publishers.

4.3.1 개시반응(Initiation)



율속단계는 (1)항이므로 개시반응의 속도는

$$R_i = 2 f k_d [I_2] \quad (3)$$

f : 개시제 효율상수($0 < f \leq 1$)

좀더 정확한 표현은

$$R_i = 2 f k_d [I_2]_0 \exp(-k_d t) \quad (4)$$

$[I_2]_0$: 반응초기의 개시제 농도

t : 반응시간

개시제의 반감기 $t_{1/2}$ 와 분해속도상수 k_d 는 다음의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$k_d = \log_e 2 / t_{1/2} \quad (5)$$

4.3.2 성장반응(Propagation)



성장반응의 속도는

$$R_p = k_p [P_n\cdot] [M] \quad (7)$$

4.3.3 연쇄이동(Chain Transfer)

모든 중합반응에는 연쇄이동이 일어난다. 그런데 PVC 중합의 경우에는 중합온도가 T_g 이하에서 진행되므로 성장하고 있는 PVC chain의 유동성이 거의 없다. 따라서 radical간의 충돌에 의해 일어나는 정지반응이 잘 안일어나며 VCM으로 연쇄이동을 하게된다. 특히 VCM은 다른 monomer들과 비교해 보면 연쇄이동상수가 매우 큰 monomer이다.



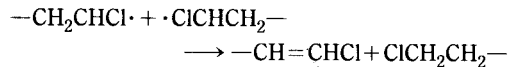
$$R_{tr} = k_{tr} [P_n\cdot] [M] \quad (9)$$

연쇄이동계수는 연쇄이동 속도상수대 성장반응 속도상수의 비값으로 나타낸다.

$$C_{tr} = k_{tr} / k_p \quad (10)$$

4.3.4 정지반응(Termination)

정지반응은 2개의 free radical이 반응하여 결합(coupling)하던지 아니면 불균제화(disproportionation)되어 radical이 없어지게 되는 반응이다. PVC의 경우는 전화율이 낮은 경우에는 정지반응이 진행되는데 일반적으로 불균제화 반응이 많이 일어난다.



속도론적인 표현으로는



$$R_t = 2 k_t [P_n\cdot] [P_m\cdot] = 2 k_t [P\cdot]^2 \quad (12)$$

$[P\cdot]$: free radical 전체농도

4.3.5 분자량

PVC의 경우는 VCM으로 연쇄이동 반응이 정지반응에 비하여 훨씬 우세하게 진행되므로 그 분자량은 정지반응보다 연쇄이동반응의 지배를 받는다. 따라서 평균중합도(degree of polymerization)는

$$\begin{aligned} DP &= \frac{\text{rate of propagation}}{\text{rate of chain transfer}} = \frac{k_p [P_n\cdot] [M]}{k_{tr} [P_n\cdot] [M]} \\ &= \frac{k_p}{k_{tr}} \quad (13) \end{aligned}$$

k_p 와 k_{tr} 은 온도에만 의존하는 변수이므로 PVC의 분자량은 단지 중합온도에 의해 결정된다.

$$DP = k_p / k_{tr} = 9.2 \times 10^{-3} \exp(7400/RT) \quad (14)$$

R : 기체상수

T : 중합온도

4.3.6 중합반응 속도

총괄중합반응 속도는 전통적인 정상상태 가정에 의해 구할 수 있다. 중합속도가 일정하기 위해서는 계내의 radical 전체농도가 일정해야 하므로 개시반응 속도와 정지반응의 속도가 일정해야한다는 가정이다.

$$\begin{aligned} R_i &= 2 f k_d [I_2] = 2 k_t [P\cdot]^2 = R_t \\ [P\cdot] &= \{f (k_d / k_t) [I_2]\}^{1/2} \quad (15) \end{aligned}$$

(15)식을 성장반응식인 (9)식에 대입하면

$$\begin{aligned} R_p &= - \frac{d[M]}{dt} = k_p [P\cdot] [M] = k_p [M] \{f (k_d / k_t) [I_2]\}^{1/2} \\ & \quad (16) \end{aligned}$$

(16)식은 반응초기의 반응속도를 예측하는데에는 사용할 수 있다. 중합이 진행되는 동안 중합계의 상이 변화하므로 VCM을 머금고 있는 PVC상과 유리되어 있는 VCM상의 2부분에서 중합반응이 진행된다. 각 상마다 물질들의 확산속도가 다르고 특히 점도가 높은 PVC상에서는 PVC radical들의 유동성이 없어져서 정지반응이 잘 진행되지 않는다. 따라서 monomer로의 연쇄이동이 지배적으로 일어나고 개시제의 분해는 계속되므로 radical의 농도가 증가하게 되어 반응속도는 점차로 빨라지게 된다. 그러므로 (16)식은 PVC중합의 경우는 잘 맞지 않게 된다.

실제로 PVC 중합반응은 다음과 같이 3단계로 진행된다.

(1) 전화를 0~0.1% ; 중합은 monomer상에서만 일어난다. polymer의 양이 아주 적으므로 무시할 수 있다.

(2) 전화를 0.1~70% ; 중합반응이 polymer가 많은 gel상과 free monomer상의 2곳에서 진행되는데, gel상에서의 반응속도가 빠르다.

(3) 전화를 70% 이상 ; free monomer가 입자내에서 사라지고 gel상에서만 반응이 진행되며, VCM의 소모로 gel상의 점도가 급격히 상승한다. 따라서 중합속도도 증가하지만 일정시점이 지나면 monomer의 농도가 감소하므로 중합속도도 감소하게 된다.

5. 현탁중합 PVC의 가공과 그 용도

PVC 수지는 매우 다양한 용도로 사용되고 있다. 비록 PVC의 근본적인 물성은 그렇게 우수하지는 못하지만 여러 가지 첨가제들을 사용하여 물성을 다양하게 변화시킬 수 있다. Plastisol을 포함하는 여러가지 다양한 PVC 가공기술은 많은 사람들의 노력에 의해 꾸준히 발전하여 왔으며 앞으로도 계속적인 발전이 기대된다.

5.1 PVC 혼합물의 물성

PVC의 유연화적인 특성은 SPVC의 특이한 입자구조 때문에 상당히 복잡하다. 일반적으로 고분자물질들은 열을 가하면 원래의 형태가 사라지게 되나, PVC는 내열성 때문에 지속적인 열을 가할 수 없고 가공조건도 용융상이 아닌 고무상이므로 입자의 구조가 가공성에 영향을 주게 된다. 산업계에서는 gel화(gelation)라는 용어와 용융(fusion)이라는 용어가 폭넓게 같은 의미로 사용되고 있으나 PVC는 용융상태에서 가공하는 것이 아니므로 gelation쪽이 좀더 옳은 표현이다. 이 gelation은 PVC입자의 skin이 파괴되고 primary particle들의 표면간에 경계가 사라져서 균일한 상으로 바뀐 상태를 의미한다. PVC의 특이한 입자구조는 유연화적인 성질은 물론 최종제품의 물성에까지 영향을 준다.

5.1.1 입자의 파괴

최종 가공제품에는 PVC의 입자형태가 남아있지는 않다.

PVC입자의 다공성 구조는 압출가공시 쉽게 파괴된다. 150℃이하의 온도에서 PVC 입자는 작은 외력에 의해 쉽게 파괴되며 primary particle 수준으로 분쇄된다. 이러한 현상은 milling, 사출, Calendering등 대부분의 가공 공정에서 일어난다. PVC 입자의 파괴거동에 대하여 연구하는데 가장 널리 이용되는 기기는 Brabender Plastograph이다. 이 torque rheometer는 PVC 제조업체에서 매우 다양하게 이용되고 있다. 압출을 포함하여 몇가지 PVC 가공 공정에서는 shear가 매우 낮아서 입자가 가공 공정의 초기단계에서 충분히 파괴되지 않는 경우가 있다. 입자가 파괴되지 않으면 CDFE-compaction, densification, fusion, elongation-gelation이 진행된다. 이 경우 compaction과 densification은 공정의 온도와 압력의 영향을 받는다. 입자들 사이에서 용융이 시작되면 shear stress의 전달이 가능하고 흐름이 이어난다.

제품내에 입자가 얼마나 파괴되어 있는가는 SEM 사진 촬영을 통하여 알 수 있다. PVC에 잘 섞이지 않는 첨가제들은 그 농도차이가 관찰된다. 어떤 경우에는 입자가 완전히 파괴되지 않으므로써 fish eye와 같이 눈으로 보이는 결점이 될 수도 있다.

5.1.2 무가소화 PVC(Unplasticized PVC ; UPVC)

UPVC는 PVC의 분자량과 배합처방에 의해 유연화적 특성이 달라진다. 많은 배합에서 부적합한 활제의 사용으로 미끄러짐 현상이 일어나 plug flow를 형성하게되고 이로인하여 원하는 물성을 얻지 못하는 경우가 있다. 통상적 가공온도인 160~195℃의 범위에서 PVC는 특별한 mechanism으로 유동한다. powder blending을 하는 보편적인 PVC의 가공공정에서 온도가 상승하면 PVC는 입자들이 파괴되어 primary particle로 되고 이 작은 입자들이 흐름현상의 기본단위가 된다. 그러나 용융물의 온도가 190℃를 넘어서면 primary particle들의 경계가 사라지기 시작한다. 온도가 더욱 높아지면 primary particle 표면의 PVC분자들이 유동성이 생기면서 다른 고분자 물질들과 유사한 유동특성을 보이게 된다. 그 결과로서 그림 9와 같은 flow curve를 보인다. 이 curve에서의 전환점들은 PVC의 분자량(K-value)과 밀접한 관계가 있다.

온도가 상승하면 유동단위들간의 상호작용이 활발해지므로 die swell 현상이 증가한다. 가공조제도 이러한 현상을 촉진하므로 역시 die swell이 커지고 용융물의 인장강도를 증가시킨다. SPVC의 가공시 유향중합 PVC(EPVC)를 첨가하면 비슷한 효과를 볼 수 있는데 실제로 Europe에서는 die swell과 표면광택을 필요로 하는 제품에 이 점을 많이 응용하고 있다.

PVC의 gel화 정도를 측정하기 위하여 많은 연구들을 하고 있는데 그중 대표적인 것이 acetone이나 methylene chloride와 같은 PVC의 poor solvent를 이용하여 얼마나 녹는지를 평가하는 방법이다. 이 방법은 어떤 절대치를 측정하

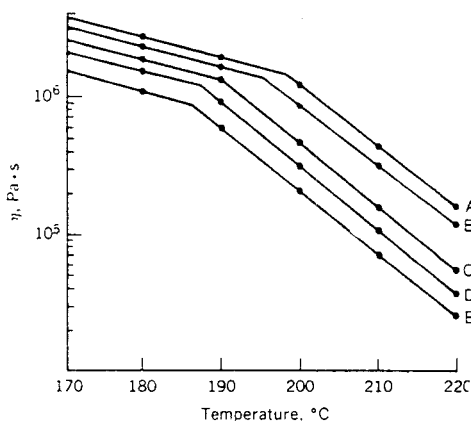


그림 9. Viscosity(at $\gamma=0.1s^{-1}$)와 온도 및 K-value와의 상관관계 (A) K=72, (B) K=66, (C) K=64, (D) K=61, (E) K=58.

는 것은 아니고 상대적인 값을 비교한다.

5.1.3 가소화(Plasticized PVC : PPVC)

PPVC 배합물은 UPVC 배합물에 비하여 가소제의 첨가에 의해 유동점도가 급격히 낮아지므로 가공성이 매우 좋다. 연질제품에는 평균중합도가 1000~1700 범위의 PVC를 사용한다. PVC의 porosity가 연질제품의 가공에는 매우 중요한데 그 이유는 PVC와 가소제를 혼합하는 과정에서 혼합시간이나 혼합물의 균일도등에 변수로 작용하기 때문이다. 그러나 porosity가 가공과정의 유동성에 영향을 주지는 않는다. 가소제는 PVC 분자 사이에 스며들어서 분자간 거리를 확보하게 해므로써 PVC를 연질화 시킨다. 투명 제품이나 포장용 재료에 있어서 가장 중요한 것은 가공되지 않은 입자 즉 fish eye의 존재이다. 이 fish eye는 가소제가 충분히 분산되지 않아 가공성이 균일하지 않게 되었을 때 많이 발생하며, PVC 자체의 입자가 불균일하거나 분자량이 불균일할 때 발생한다. 중합시에 생긴 치밀한 구조의 입자들이나 오염물들은 가소제를 흡수하지 않으므로 다른 입자들이 파괴되어 가공될 때에도 가공되지 않고 결점으로 남는다.

5.2 가공기술

PVC는 매우 다양한 제품에 이용되고 있다. 가공방법은 최종제품의 용도에 따라 결정된다. 가공성과 기계적 물성에 가장 많이 영향을 주는 인자는 역시 PVC의 분자량이다. 상업화된 PVC의 평균중합도는 500에서 2500 정도의 범위이나 널리 사용되는 것은 700에서 1300사이의 제품들이다. 평균중합도가 낮으면 가공성은 우수하나 물성이 떨어지고, 중합도가 높으면 그 반대이다. 평균중합도가 2000이상인 제품들은 특수한 용도로만 사용된다.

입자의 porosity는 평균중합도가 감소하면 낮아지는데 이는 중합온도와 관계가 있다. 따라서 포장용 film이나 sheet와 같이 낮은 중합도의 PVC를 사용하는 경우에는 잔

존 VCM의 제거에 만전을 기하여야 한다. 일반적으로 시판되는 PVC의 porosity는 $0.1 \sim 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다. Pipe와 같은 전형적인 압출공정에서는 압출생산성을 높이기 위해 porosity가 낮은 PVC를 사용하는 것이 좋다. 연질제품의 가공에는 가소제가 잘 혼합되는 것이 중요하므로 porosity가 높은 PVC를 사용하는 것이 좋다. PVC의 BD는 PVC 입자의 평균 입자경, 크기 분포, 입자의 모양 그리고 porosity등에 의하여 결정된다. PVC의 BD는 일반적으로 $0.45 \sim 0.60 \text{ g/cm}^3$ 이다. 그러나 BD가 0.60 g/cm^3 이상이 되면 porosity가 거의 없어져서 가공성이 급격히 나빠지므로 주의하여야 한다.

5.2.1 배합(혼련) 기술

모든 PVC는 가공과정을 거치기 전에 각종첨가제와 혼련과정을 거치게 된다. 이 혼련과정은 가공공정에서 PVC의 열안정성을 확보하고 최종제품의 물성을 구현하기 위하여 열안정제, 활제, 충전제, 충격보강재등과 가소제를 PVC와 균일하게 섞는 공정이다. PVC 혼련공정은 많은 성분들을 섞는 과정이므로 여기에 사용되는 설비는 각성분들을 정확히 계량할 수 있어야 하고, 각 장치들이 잘 control 될수 있어야하며 경제성을 고려하여 설계되어야 한다. 가장 넓게 사용되는 장치는 Super Mixer라고 불리는 배합기로서 강력한 교반력을 갖추고 있다.

5.2.1.1 Powder Mixing

첨가제들은 PVC 입자의 morphology에 따라 분산성이 달라지므로 이를 잘 파악하여 가능한 균일하게 배합이 되도록 주의를 해야한다. powder mixing은 ribbon blender나 super mixer를 사용하는데 최근에는 거의 super mixer를 사용하고 있다. super mixer에서는 고속교반에 의해 PVC입자간의 마찰로 자체발열이 일어나며 이 열을 이용하여 첨가제가 PVC에 스며들거나 흡착하게 되어 powder상으로 배합물을 만들게 된다. 이 powder상의 배합물을 dry blend 혹은 dry compound라고 한다.

5.2.1.2 고온 용융 배합

배합물을 고온에서 용융상태로 만들수도 있다. powder mixing에 의해 만들어진 dry blend를 압출기를 이용하여 pellet 형태로 만든다. 이렇게 할경우 1차가공이 된 상태이기 때문에 배합물의 균일성이 우수하고 최종제품의 가공이 용이해진다. 그러나 별도의 설비와 인력이 필요하므로 특수한 배합물의 경우를 제외하고는 이공정을 사용하는 경우는 점차로 감소하고 있다. 다만 대형 가공설비에서 배합물을 연속적으로 공급하기 위하여 dry blend를 만든후 압출기를 continuous feeder로 사용하는 경우는 많이 있다. 그림 11은 SPVC의 가공과정을 요약한 것이다.

5.3 PVC 가공제품의 용도

PVC 가공제품의 주 용도를 표 3에 실었다. 공중합체는 주로 film, foil, 음반등에 이용되고 solvent에 용해시켜 접착제, 잉크, 니스, sealant등에 사용된다. PVC는 가소

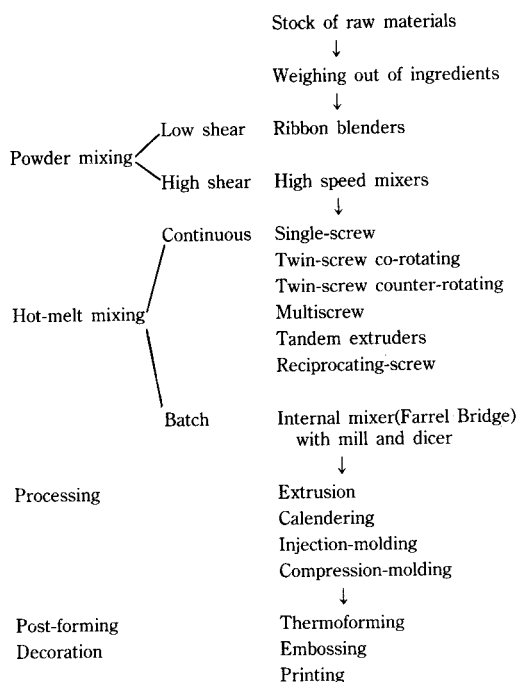


그림 10. SPVC의 가공 공정 요약도.

표 4. SPVC의 응용분야

Processing Technique	Application	
	Rigid	Plasticized
Injection Molding	pipe fittings electrical and equipment housing bottles : injection stretch blow	footwear novelties components
Calendered sheet	flooring packaging sheet film and foil decorative laminates thermoforming sheet rigid sheet	flooring sheet and foil swimming pool liners waterproof membranes toys
Extrusion	bottles : blow molding OPVC bottles pipe : pressure water irrigation drain/vent/waste conduit sewer/drain profiles/GP profiles window profile composite windows siding/cladding drawer components curtain rails sheet and foils foam sheet, pipe, and profile	hoses, tubes, film cables belting waterstops and seals trim

표 5. SPVC 배합에 사용되는 주요 첨가제의 종류^a

Unplasticized		Plasticized
Processing enhancers	Property modifiers	
lubricants (internal, external)	impact modifiers	primary and secondary plasticizers flame retardants pigments gases(foam) fungicides
process aids	fillers	
	miscible blends	
	gases(foam)	
	smoke retardant	
	pigments	
	ultraviolet stabilizers	
	antistatic agents	
	reinforcements	

^a In both UPVC and PPVC, the polymer is combined with a heat stabilizer

제를 첨가하므로써 그 물성의 범위가 커진다. 따라서 용도는 매우 광범위하며 대표적인 것으로서는 경질로서는 pipe, 창틀, tile, 포장재(blister package) 등이며 연질로서는 인조가죽, 바닥재, film 등이다.

5.4 첨가제

PVC 배합물을 구성하는 첨가제는 그 종류가 매우 다양하다. 그리고 그 종류가 다양한 만큼이나 다양한 물성을 낼 수 있다. 주로 사용되는 것은 열안정제, 활제, 충전제, 충격보강제, 가소제, 발포제 안료 등이다.

최종제품의 기능과 용도 그리고 가공성과 가격을 고려하여 사용할 첨가제를 선택하여야 한다. 또한 용도에 따라 식품포장용과 같은 경우에는 FDA와 같은 국가기관의 승인을 받은 것만을 사용해야한다. 표 4에는 주요 첨가제들을 실었다. 어떤 첨가제들은 2가지 이상의 기능을 가지고 있는데 예를 들면 coating된 CaCO_3 는 충전제이면서 배합물에 활성을 부여한다. 그러나 비록 여러가지 기능을 가지고 있다 하더라도 사용량을 결정할 때에는 주기능을 고려하여 결정하여야 한다.

5.4.1 열안정제(Thermal Stabilizer)

열안정제는 PVC 가공에는 필수적으로 들어가야 한다. PVC가 열을 받으면 분해되어 염화수소가 발생하는데 이 염화 수소는 PVC chain을 공격하여 계속적으로 분해가 일어나도록 하는 unzipping reaction을 일으킨다. 열안정제는 발생된 염화수소와 반응하여 열분해반응을 억제 시킨다. 그리고 PVC chain중에는 구조상 결합에 의한 불안정상태의 염소가 존재하는데 이 염소원자가 radical화 되면서 열분해 반응을 시작하기도 한다. 이러한 불안정상태의 염소 원자들은 안정한 구조를 갖는 다른 화학구조로 대체시킬 수 있는데 안정제는 이러한 반응에도 관여한다.

열안정제들은 분해산물인 염화수소와 반응을 하는데 실제로 납계열의 안정제들은 PbCl_2 를 형성한다. 하지만 아직까지도 정확한 열안정제의 mechanism은 규명되지 못했다.

한편 형성된 염화물들은 다시 PVC를 공격하는 촉매로 작용을 하는 경우도 있으므로 열안정제는 1가지를 사용하는 것이 아니라 2가지 이상을 복합적으로 사용하는 것이 좋다. 잔존 개시제나 산소등은 PVC의 열분해를 촉진하므로 가능한 이런 물질은 중합과정에서 배제되도록 하여야 한다. 열안정제를 사용하는 기술은 다른 배합제들과도 상관관계가 있고 열안정제의 분산상태 그리고 가공과정과도 밀접한 관계가 있다.

5.4.1.1 Lead Salts

납계열의 유기금속염은 PVC 열안정제로 가장 널리 사용되고 있다. 이 안정제는 가격이 저렴하며 열안정성이 매우 우수하다. PVC 절연피복재에 사용할 경우에는 체적고유저항을 높게 유지시키며 기타 일반적인 목적으로 광범위하게 사용된다.

그러나 투명제품에는 사용할 수 없으며 납의 독성이 사용상의 한계점이다. 가공기술과 배합기술이 발전하면서 이 안정제의 사용량은 감소 추세에 있다. 표 6에 여러 종류의 납안정제를 실었다.

5.4.1.2 Mixed Metal Soap

몇가지 종류의 칼복실산 금속비누 혼합물은 PVC에 열안정성을 부여한다. barium-cadmium, barium-zinc, cadmium-zinc, calcium-zinc계 carboxylic soap들이 대표적인 예이다. 특히 cadmium과 zinc계는 PVC의 색상을 유지해주는 효과가 우수하다. 이들의 기능은 PVC chain중의 불안정한 염소를 치환하거나 발생되는 HCl을 중화시키는 것으로 추정된다. 그러나 이들의 금속염화물도 역시 PVC의 열분해를 촉진시킬 수 있다. 다행히 barium-calcium soap는 cadmium이나 zinc의 염화물과 반응하여 이들을 제거한다. 따라서 이들을 사용할 때에는 안정제의 조합에 주의를 기울여야 하며 epoxy가소제와 병용하는 것이 좋다.

표 6. PVC에 사용되는 납계열 안정제

Name	Formula	Application
basic lead carbonate	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	flexible applications ; not used for high temperature
tribasic lead sulfate	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	both flexible and rigid applications
dibasic lead phthalate	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb(OOC)}_2\text{C}_6\text{H}_4$	high temperature flexible applications including cables
dibasic lead phosphite	$2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	excellent high temperature properties and weather resistance ; outdoor applications, sometimes in combination with other stabilizers
dibasic lead stearate	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb(C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO)}_2$	low melting point (105~110°C) ; mainly used as lubricant
normal lead	$\text{Pb(C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO)}_2$	

barium-cadmium계 안정제는 액체와 고체형태의 2종류가 있다. 흰색 창들의 경우에는 고체상태의 안정제를 사용하면 내열성및 내후성이 우수하다. 가소제를 사용하는 연질제품의 배합에는 액상의 안정제가 유리하다.

barium-zinc계 안정제들은 PVC 연질제품을 가공하는 Calendering 공정에서 많이 사용한다. 이 안정제는 barium-cadmium계 안정제들 보다 가공성이 우수하다.

calcium-zinc계 안정제들은 식품포장재, 완구류, 의료용 등 무독성 배합에 사용된다. 이 안정제는 미국의 FDA에서 사용을 허가한 안정제이다. 열안정제로서의 성능은 다소 부족하지만 가공기술의 발전으로 그 사용량이 점차 늘고 있는 추세이다.

유기 주석(tin)계의 안정제들은 +4가의 주석산계 유기염으로서 alkyl기 2개와 산기를 2개 함유하며 alkyl기의 종류에 따라 특성이 변화한다. 이 안정제는 alkyl기의 탄소수가 증가할수록 독성이 급격히 감소하므로 식품포장재에도 사용이 가능하며 특히 투명성이 우수하다. 유허성분을 함유하는 thiotin계—dibutyltin bis(isooctyl mercaptoacetate)—의 안정제는 투명성과 열안정성은 매우 우수하지만 유허화합물의 냄새를 가지고 있고 자외선에 약한 것이 결점이다. 내후성을 요구하는 제품에는 유허성분이 없는 dibutyl maleate와 같은 안정제가 좋다. 그러나 주석계 안정제는 가격이 매우 고가이므로 사용에 제약이 있다.

5.4.1.3 활제(Lubricant)

활제는 PVC 가공시에 작용하는 변형력을 감소시켜 마찰에 의한 PVC의 열분해를 감소시키고 가공성을 향상시키기 위하여 사용한다. 활제는 외부활제와 내부활제의 2종류로 구분할 수 있다.

외부활제는 PVC와 완전히 compatibility가 없는 물질로서—예를 들면 polyethylene wax—PVC와 가공기계의 금속표면 사이에서 작용한다. gel화가 진행되는 동안 마찰을 감소시키는 역할을 하지만 많이 사용하면 가공제품에서 침출되어 제품의 품질과 수명을 해치며 심한 경우에는 gelling을 지연시키거나 방해하여 물성을 나빠지게 한다.

내부활제는 PVC와 다소 compatibility가 있는 물질로서—예를 들면 butyl stearate—PVC에 스며들어 primary particle간의 마찰을 감소시켜 gelling을 촉진시키며 용융물의 점도를 감소시킨다. 가장 이상적인 내부활제는 배합물의 T_g 를 낮추면서 물성에는 영향을 주지않는 물질이다.

PVC 가공에서 활제의 배합비율은 매우 중요하므로 신중하게 결정하여야 한다. 내, 외부 활제 배합의 균형이 맞지 않으면 최종제품의 물성이 현격하게 나빠진다. 표 5에 활제의 종류를 실었다.

5.4.1.4 가공조제(Processing Aid)

가소제를 사용하지않는 경질 PVC의 가공에 있어서는 gelling이 일어나기가 어렵고 용융물의 점도도 매우 높다. 가공조제는 이러한 경질 PVC 배합물의 가공특성을 개선하

표 7. PVC 가공에 사용하는 활제의 종류

External	Mixed/Internal
lead stearate	calcium stearate
12-hydroxystearic acid	paraffin wax
stearic acid	low molecular weight polyethylene waxes
montanic acid	oxidized polyethylene waxes
	ester waxes
	glycerol monostearate
	cetyl/stearyl alcohol
	cetyl/stearyl acid metal salts
	steramide

기 위하여 사용한다. PMMA나 SAN과 같이 PVC와 혼용성이 있는 비결정성 고분자물질을 주로 사용하는데 이들은 용융점도를 낮추어 주고 PVC입자 사이에서 먼저 용융되어 PVC 입자가 빨리 파괴되어 용융되도록 도와준다. 그러나 가공조제는 die swell을 증가시키고 가공온도를 다소 높게 해주어야 하므로 사용량에 신경을 써야한다.

5.4.1.5 충격보강재

경질 PVC는 질긴 물질이지만 순간적인 충격에는 쉽게 부서진다. 따라서 순간적인 충격에 견디기 위해서는 충격보강재를 사용해야한다. 특히 창틀과 같이 겨울철에도 충분한 충격강도를 가져야 하는 경우에는 더욱 필요하다.

충격보강재는 고무상의 물질로서 PVC와 2상으로 분리되어야 하며 그 계면에는 충분한 접착력이 있어야 한다.

투명성을 유지해야 하는 경우에는 methyl methacrylate-butadiene-styrene(MBS)이나 ABS 계의 충격보강재를 사용한다. 이들은 PVC와 비슷한 굴절율을 가지고 있기 때문에 투명bottle이나 sheet의 제조에 사용된다. acryl계 rubber나 chlorinated polyethylene(CPE), ethylene vinyl acetate copolymer(EVA) 등도 PVC의 충격강도를 향상시켜 준다. 일반적으로 충격보강재는 PVC 100PHR에 대해 6~20PHR을 사용하는데 많이 사용하면 PVC의 인장강도나 경도와 같은 기계적 물성을 감소시킨다.

5.4.1.6 충전재(Filler)

충진재는 경질이나 연질제품 모두에 사용된다. 일반적으로 UPVC는 많은양의 충전재를 혼합할 수 없는데 그 이유는 filler의 양이 많아지면 잘 부숴지기 때문이다. 표면처리된 탄산칼슘 충전재는 약 15~20PHR까지는 경질제품에 사용할수 있다. 미세한 입자의 충전재는 어느정도 양까지는 PVC의 충격강도를 향상시켜 준다.

연질제품에는 20~60PHR의 충전재를 사용한다. Kaolin은 전선용 배합에 우수한 전기적 특성을 부여한다. 충전재를 가장 많이 사용하는 제품은 tile인데 이 경우는 PVC가 binder의 개념이 될 정도로 많은 양의 충전재를 사용한다.

충진재중에서도 유리섬유 같은 경우는 PVC의 내열성이나 켓수안정성등을 향상시켜주는데 이러한 충전재에 대한 연구는 향후 PVC의 새로운 용도를 개발하는데 크게 기여할

것으로 예상된다.

5.4.1.7 Blends and Alloys

PVC는 여러 종류의 다른 고분자물질들과 섞인다. 이들 blending된 물질들은 가공온도 범위가 상당히 넓다. 혼용성이 있는 경우에는 물성이 개선되는 경우도 있다. 저렴한 가격과 우수한 내약품성 그리고 난연성을 가지고 있는 PVC와 가공성과 내열성이 우수한 ABS, EVA, CPE, SAN, PMMA, nitrile rubber, polyurethane, polyacrylic imide, polycaprolactone 등 여러 종류의 polymer들과 blending 하여 새로운 소재로 사용하기 위한 시도가 계속되고 있다.

5.4.1.8 발포제(Blowing Agent)

발포제는 연질 PVC에 사용되어 여러가지 용도에 이용되고 있는데 대표적인 것이 인조가죽이다. 발포제의 종류는 주로 azo계열의 화합물로서 azodicarbonamide가 가장 많이 사용된다. 어떤 배합에는 발포를 촉진하기 위하여 kicker를 사용하는데 이는 zinc계의 화합물이다.

5.4.1.9 안료(Pigment)

PVC는 우수한 인쇄성과 착색성을 가지고 있다. 따라서 다양한 색상의 제품을 제조할 수 있다. 창틀, blind, siding, 장식용 sheet등 여러가지 무늬와 색상을 표현한다. 그러나 안료의 종류에 따라서는 PVC의 내열성이나 내후성을 해치는 경우가 있으므로 유의하여야 한다. 백색을 내는데 이용되는 TiO_2 는 대표적인 안료로서 PVC의 내충격성과 내후성을 향상시켜 준다.

5.4.1.10 가소제(Plasticizer)

가소제는 PVC의 유리전이온도(T_g)를 낮추어 상온에서 고무와 같은 특성을 갖도록 하는 물질이다. 가소제의 사용으로 PVC의 용도는 급격히 늘어날 수 있었으며 고무가 사용되던 많은 부분을 대체할 수 있었다. 가장 대표적인 것이 전선의 절연피복으로 과거에는 고무를 사용했었다. 가소제는 2가의 산과 alcohol류로 제조되는 diester류가 주종을 이루며(DOP, DOA, DINP, DIDP 등), PVC의 열안정성을 향상시켜 주는 epoxized soy bean oil과 같은 epoxy계, 난연성이 우수한 염화파라핀류등 여러 종류가 있다. 범용가소제로서는 DOP가 가장 널리 사용되며 저온 유연성을 주기 위해서는 azelaic acid나 sebacic acid계의 diester 가소제를 사용한다.

PVC에 특수한 성질을 부여하기 위하여 반응성 가소제를 사용하기도 하지만 많은 연구가 아직 필요한 부분이다.

6. 결 언

PVC는 저렴한 가격과 우수한 내약품성, 난연성, 그리고 기계적성질로 인하여 1940년대부터 인류가 가장 많이 사용하는 범용수지중의 하나로 성장해왔다. 석유화학의 발전으

로 ethylene으로 부터 출발하여 EDC, VCM을 거쳐 PVC를 생산하는 공정은 나날이 대형화 되는 추세에 있으며 우리나라도 1967년 이래 계속적인 사용량의 증가로 세계 11위에 해당하는 생산능력(70만톤/년)을 보유하고 있다. 현재는 Naphtha Cracking 으로부터 출발하여 염소 및 EDC, VCM등의 중간공정과 PVC중합 및 가공공정을 모두 국내에 보유함으로써 세계적으로도 경쟁력이 있는 화학산업이 되었다. 다만 아쉬운 점은 다른 화학산업과 마찬가지로 우리 고유의 기술을 보유하지 못하고 있는 점이다. 그러나 어느 산업보다도 국제경쟁력을 갖추고 있는 분야로서 독자기술 개발에 노력을 기울인다면 멀지 않은 장래에 우리 기술로 우리 공장을 건설하고 기술수출도 기대할 수 있는 산업이라 하겠다.

참 고 문 헌

1. M. D. Rosenzweig, *Chem. Eng.*, **10**, 105 (1971).
2. K. J. McNaughton, *Chem. Eng.*, **54** (Dec. 12, 1983).
3. R. V. Carrubb and J. L. Spencer, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**, 414 (1970).
4. L. F. Albright, *Chem. Eng.*, **219**(Ap. 10, 1967).
5. C. M. Schillmoller, *Hydrocarbon Proc.*, **89**(Mar. 1979).
6. C. M. Fontana and co-workers, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 363 (1952).
7. H. Germar, H. K. H. Hellwege, and U. Johnson, *Markromol. Chem.*, **60**, 106 (1963).
8. A. Guyot, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 833 (1985).
9. W. H. Starnes and co-workers, *Macromolecules*, **12**, 13 (1979).
10. R. W. Smith and C. E. Wilkes, *Polym. Lett.*, **5**, 433 (1967).
11. D. G. H. Ballard, A. N. Bruggess, J. M. Dekoninck, and E. A. Roberts, *Polymer*, **28**, 3 (1987).
12. J. W. Summers, *J. Vinyl Tech.*, **3**(2), 107 (1981).
13. J. K. Sears and J. R. Darby, *The Technology of Plasticizers*, Interscience Publishers, New York, 1986.
14. A. Gonze and J. C. Chauffoureaux, *Pure Appl. Chem.*, **35**(3), 317 (1973).
15. D. Braun and E. Bezdadea in L. I. Nass and C. A. Heiberger, eds., *Encyclopedia of PVC* Volume 1, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
16. R. W. Hertzberg and J. S. Nanson, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1554 (1973).
17. C. A. Daniels and E. A. Collins, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 8 (1979).
18. J. A. Wingrave and M. C. Feden, *J. Vinyl Tech.*, **1**, 107 (1979).
19. G. Mennig, *Rheol. Acta*, **15**(3/4), 199 (1976).
20. G. C. Portingell in G. Butters, ed., *Particulate Nature of PVC*, Applied Science Publishers, London, 1982.
21. J. C. Vyvoda, M. Gilbert, and D. A. Hemsley, *Polymer*, **21**, 109 (1980).
22. W. Henschel and P. Franz in W. V. Titow, ed., *PVC Technology*, 4th ed., Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., Barking, UK, 1984.
23. E. D. Owen, *Degradation and Stabilization of PVC*, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., Barking, UK, 1984.
24. K. Mathur, L. Rodgers, and M. Tapper, *J. Vinyl Tech.*, **8**(3), 120 (1986).
25. E. W. J. Michell, *J. Vinyl Tech.*, **8**(2), 55 (1986).
26. M. J. Bunten, M. W. Newman, P. V. Smallwood, R. C. Stephenson, *PVC Its Production and Use*, John Wiley & Sons, 1989.