

1. 서론

1-1. PVC의 역사

- 1838 Regnault VCM이 하얀색 가루로 변화함을 관찰
- 1872 Baumann VCM 중합반응 실험
- 1912 Klatte VCM 중합기술 확립
- 1928 Du Pont, CCC, IG PVC 특허 출원
- 1930 DBP의 가소화 특성 발견
- 1931 B.F.Goodrich 연질 PVC 소개
- 1942 ICI PVC 상업생산
- 1966 HCC 부강공장 PVC 생산(Suspension Proc.)

1-2. PVC 수요량

PVC is Second Largest Thermoplastic...

	Global PVC Demand (million metric tons)		Average Annual Growth Rate, %
	1990	1995	1990 - 1995
Polyethylenes	30.2	39.1	5.3
PVC	17.5	21.1	3.8
Polypropylene	12.6	19.0	8.6
Polystyrene	8.9	10.6	3.5

主要地域のPVC需要

	1988年	1989年	1990年	1991年	1992年	1993年
アメリカ	3,520 (6.0%)	3,420 (▲2.8%)	3,650 (6.7%)	3,430 (▲6.0%)	3,910 (14.0%)	4,125 (5.5%)
西欧	4,920 (8.6%)	5,170 (5.1%)	5,190 (0.4%)	5,210 (0.4%)	5,250 (0.8%)	4,930 (▲6.1%)
日本	1,806 (6.7%)	1,933 (7.0%)	2,024 (4.7%)	1,993 (▲1.5%)	1,847 (▲7.3%)	1,780 (▲3.7%)
韓国	424 (12.5%)	498 (17.5%)	598 (20.1%)	625 (4.5%)	650 (4.0%)	675 (3.8%)
台湾	886 (▲0.2%)	881 (▲0.6%)	985 (11.8%)	1,089 (10.6%)	1,151 (5.7%)	1,210 (5.1%)
その他アジア合計	1,322 (8.5%)	1,381 (4.5%)	1,571 (13.8%)	1,697 (8.0%)	1,910 (12.6%)	2,151 (12.6%)
タイ	132	148	165	185	230	270
インドネシア	98	105	146	140	160	190
マレーシア	29	33	36	40	44	48
フィリピン	33	37	40	39	44	50
シンガポール	50	52	53	54	56	58
中国	742	755	853	940	1,053	1,180
インド	215	225	250	269	291	320
パキスタン	23	26	28	30	32	35

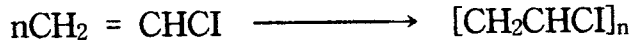
単位 千t/y
() 対前年伸

2. PVC 수지의 제조방법

■ 중합방법

- 현탁중합 : 물, 현탁제, VCM, 개시제, Buffer, PVC 전체 생산량의 91.3% 차지, Straight Resin
- 유화중합 : 물, 유화제, VCM, 개시제, PVC 전체 생산량의 약 5% 차지, Paste Resin
- 괴상중합 : VCM, 개시제, PVC 전체 생산량의 약 3.5% 차지, B.D.는 높으나 가공성이 떨어짐
- 용액중합 : 용매, VCM, 개시제, PVC 전체 생산량의 0.2% 미만, 특수용도의 PVC Copolymer 생산에 이용

중 합



■ 제조방법 및 용도

중 합 방 법	촉 매	분산제	가공법, 용도
괴상 중합법	유용성	없 음	압출, 사출, Calender, Blow
현탁 중합법	유용성	고분자분산제	압출, 사출, Calender, Blow
유화 중합법	수용성	유화제	Paste가공, Latex가공
Micro-suspension	유용성	유화제	Paste가공, Latex가공
용액 중합법	유용성	없 음	도료, Coating가공

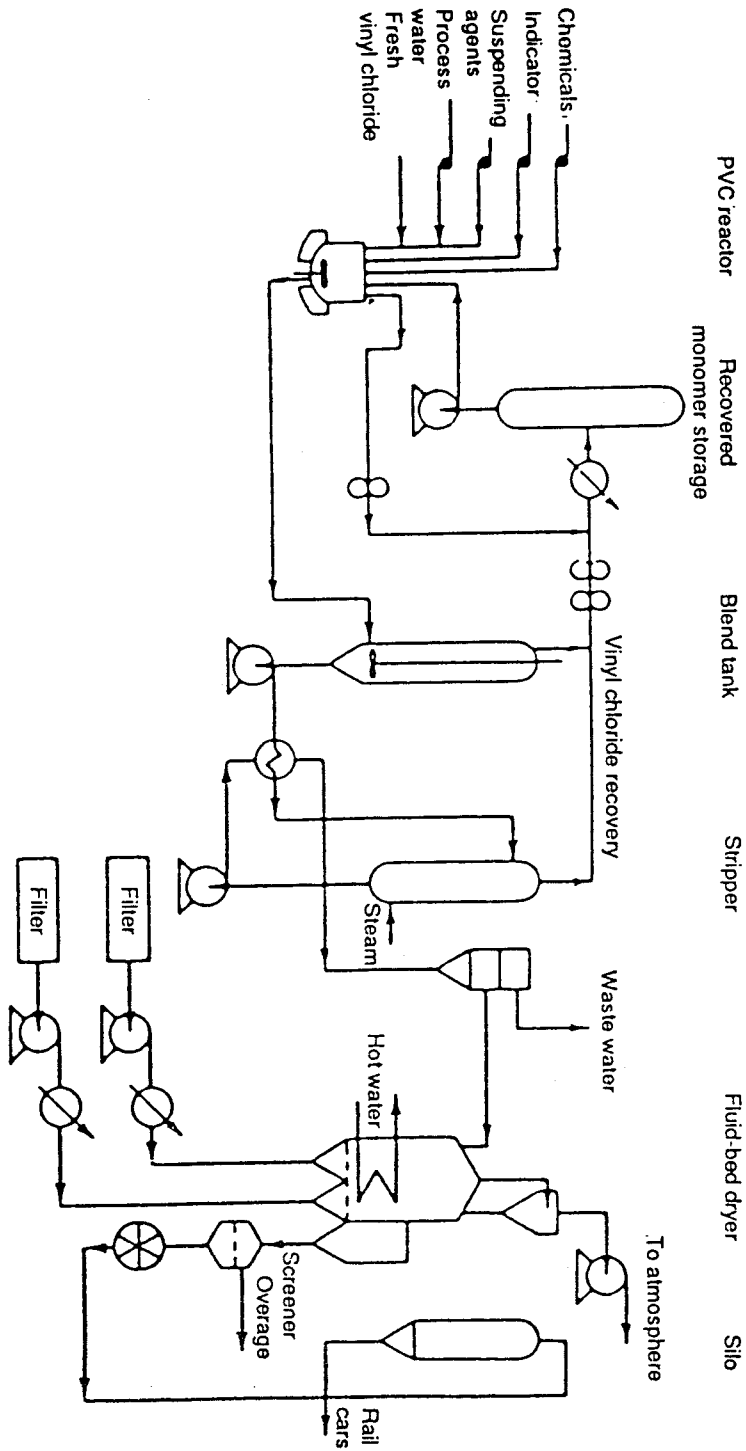
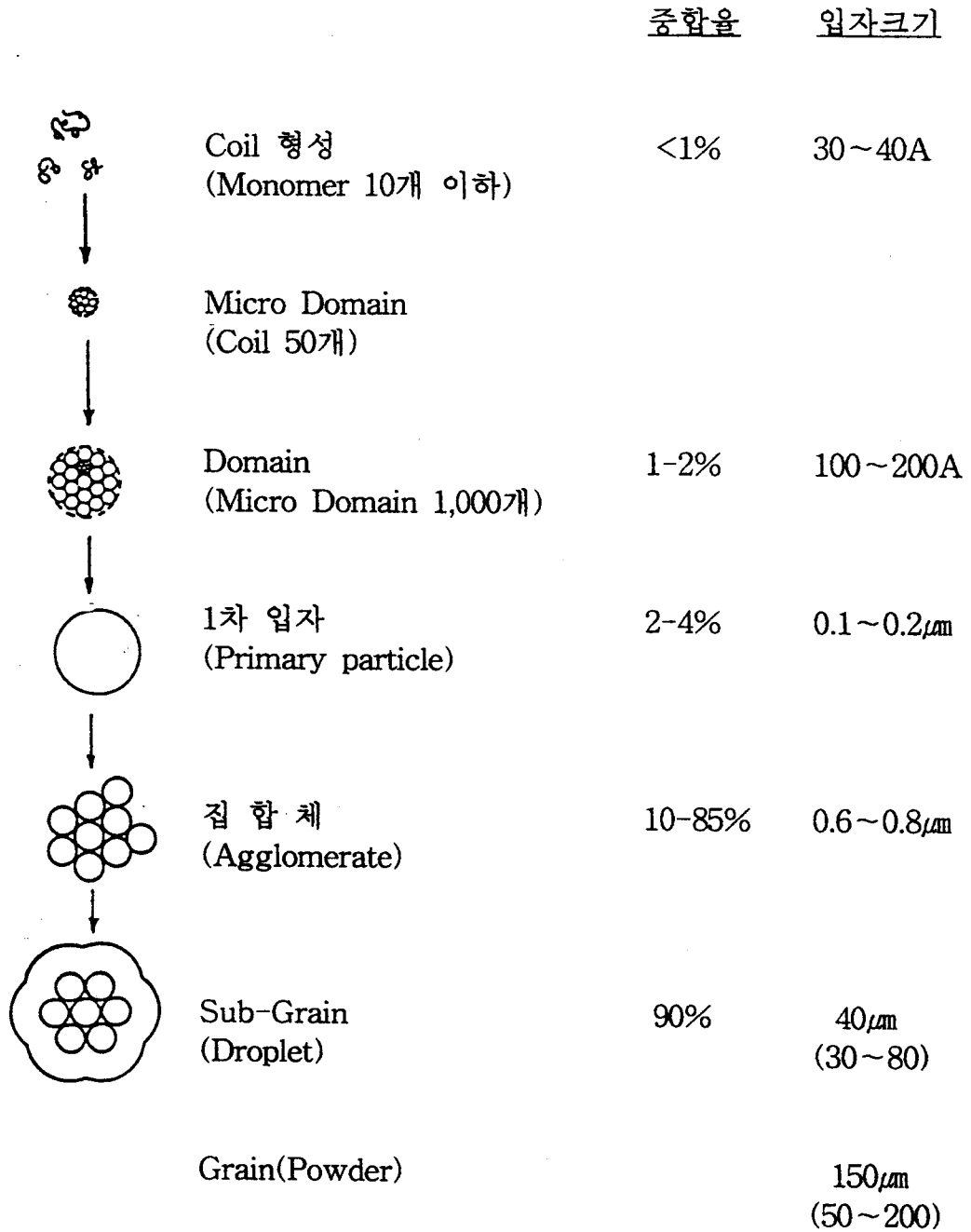


FIG. Suspension polyvinyl chloride polymerization process

▣ PVC 수지입자의 형성 과정



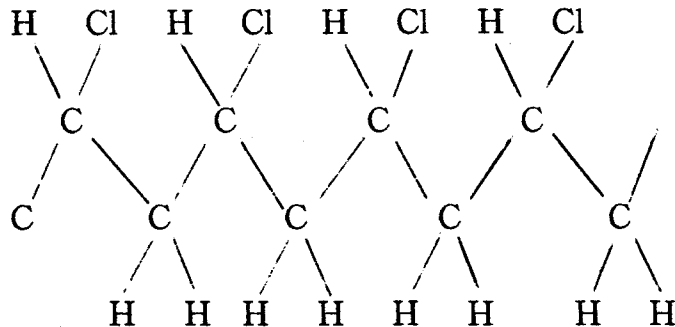
3. PVC 수지의 특성

■ 열적 특성

- T_g : 82~84°C
- T_m : 결정부분 210~225°C
완전결정 260~310°C
- 120~210°C에서 Ordered 영역은 열이력에 매우 민감
- 용융시의 흐름
 - 가공온도 영역(160~195°C) : 1차 입자 또는 Domain들의 흐름
 - 200°C 이상 : 분자의 흐름

■ 분자 구조

- 비정형(Amorphous) 고분자
- 결정화도 : 7~20%
- 밀도 : 결정부분 $\sim 53\text{g/cm}^3$
비결정부분 $\sim 1.337\text{g/cm}^3$
- Head-to-Tail 구조
- Syndiotactic 구조 : $\sim 65\%$ (중합온도가 낮을수록 커짐)



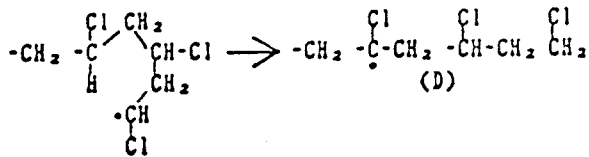
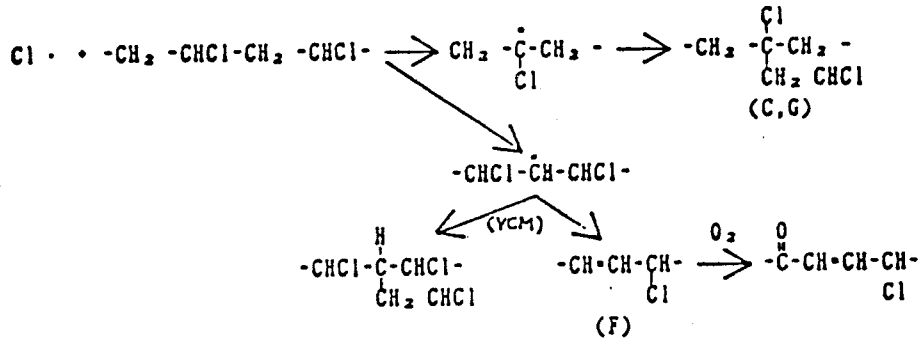
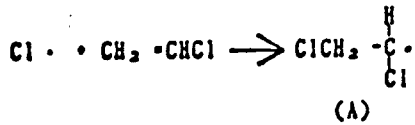
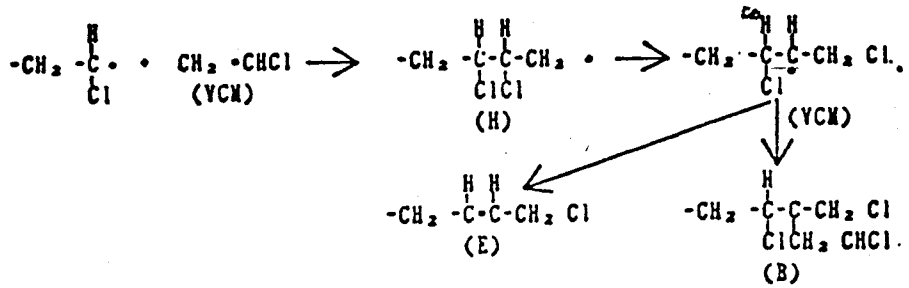
■ 구조 결함(Defect)

- $-\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CHCH}_2$: 0.8~0.9개/분자(A)
- 분지(Branch)
 - Chloromethyl($-\text{CH}_2\text{Cl}$) : 4개/1000VCM(B)
 - 2-Chloroethyl($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) : <0.5개/1000VCM(C)
 - 2,4-Dichlorobutyl($-\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) : 1개(1000VCM(D))
 - 장쇄분지(Long Branch) : <0.5개/1000VCM
- 총불포화도(Total Unsaturation) : 1개/분자
 - $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$: 0.7개/분자(E)
 - Internal C=C : 0.1~0.2/1000VCM(F)
 - Polyene : $<5 \times 10^{-2}/1000\text{VCM}$
- Tertiary Chlorine : 0.5~1.5개/1000VCM(G)
- Head-to-Head 구조 : 0.2개/1000VCM
- 개시제 분해물(Initiator Residue) : 0.2개/분자

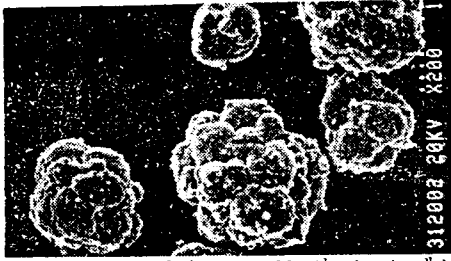
■ 화학적 성질

- 화학적 성질이 우수
- Solvent : THF, Cyclohexanone, Hot EDC 등

■ Defect 생성 반응



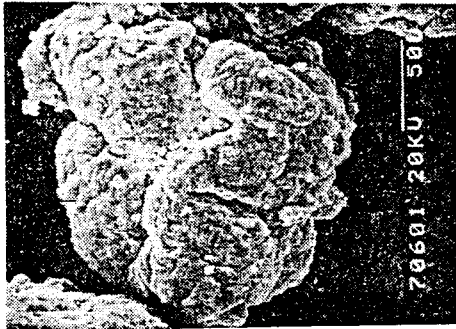
4. PVC 수지의 Morphology



(a-1) Grain입자: 30~80 μ 의 droplet에서 형성



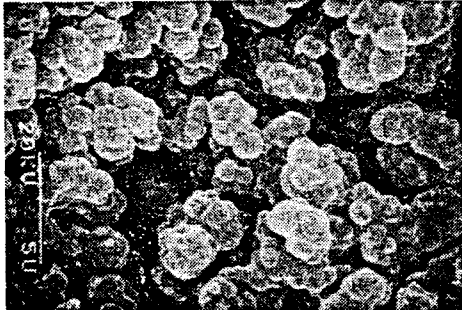
(b-1) Grain 입자



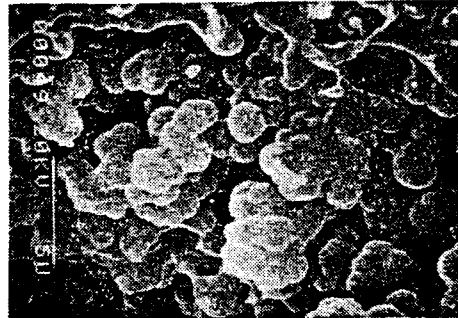
(a-2) Grain입자의 확대사진: 표면막과 미세입자의 부착이 보인다.



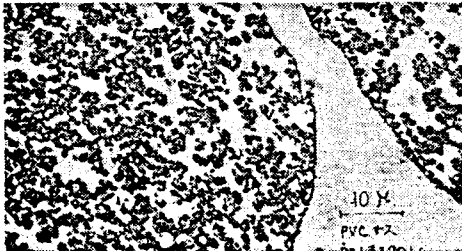
(b-2) Grain입자의 확대사진: 표면막이 존재하지 않는다.



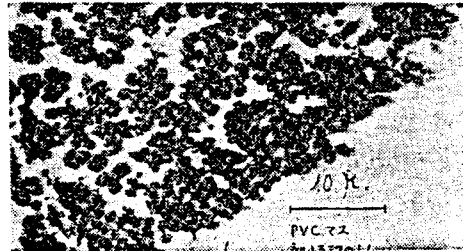
(a-3) Grain 내부사진: 1차 입자가 수습개 응집하였다.(Agglomerate)



(b-3) Grain 내부사진: 본질적으로는 (a-3)과 동일



(a-4) Grain 입자와 절단한 TEM사진: Grain 표면에 표면막이 보인다.

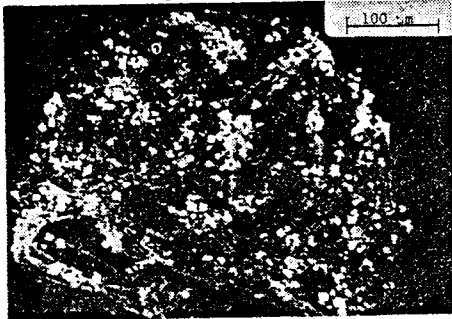


(b-4) Grain 입자를 절단한 TEM사진: 표면막이 보이지 않는다.

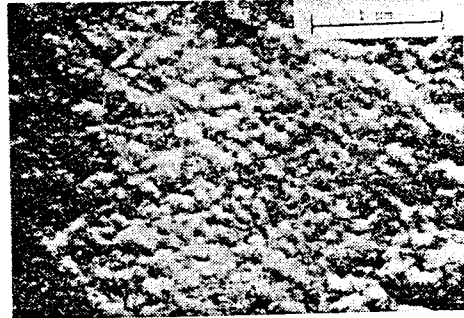


(a-5) Grain 입자를 절단한 TEM사진: 표면막이 보인다.

그림 . 현탁·괴상중합 PVC의 morphology

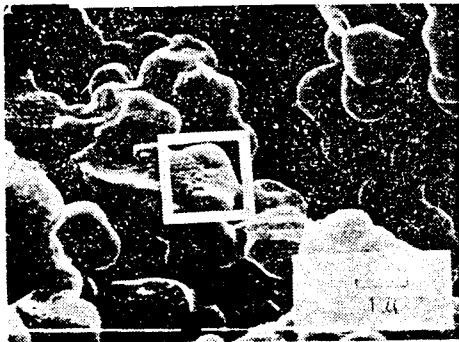


(a) 투과형광현미경사진 .

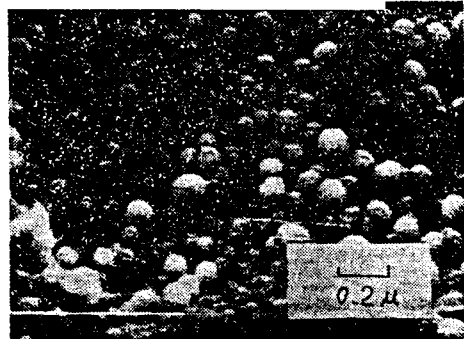


(b) 주사형 전자현미경(미소입자가 점착하여 있는 것을 알 수 있다.

그림 THF 중에 현탁중합 PVC용해 후의 잔유물(skin층)의 사진



(a) 1차 입자의 파단면사진



(b) (a)의 사각면의 확대사진

그림 1차 입자 파단면 사진

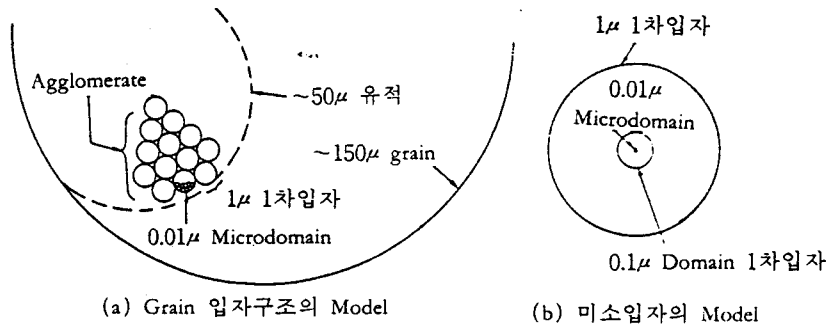


그림 PVC 입자구조 Model

표 . PVC입자구조의 명칭

입자구조명칭	Size(μ)	특 징	종 래 의 호 칭
Grain	50-200	육안으로 관찰되는 분체	Granule, Cellular Grain 3차 입자
Droplet	30-80	중합한 Monomer 액적 현탁중합에서 관찰된다.	Sub Granule, Sub Grain Unicell
Agglomerate	3-10	1차입자의 약한 결합에 의한 응집체	Aggregate, Cluster Macro Globule
1차 입자 (Primary Particle)	0.1-1	Domain입자의 강한 응집체 성형가공, 물성 발현상의 중요한 의미를 갖는다.	Microgranule Primary Particle Granule, Micro-globule Particle 2차 입자
Domain	0.01-0.1	Microdomain 응집체 1차입자의 핵(Seed)	Primary Nucleus, Granule Particle
Microdomain	-0.01	현재 관찰된 최소입자 결정구조를 포함	Basic Particle, Particle, Nodules
단분자입자 (Molecular Particle)	0.003-0.004	실같은 PVC 분자쇄 현재 관찰 불가능	1차 입자

5. PVC 수지의 물성을 결정하는 요인

1) 중합도(Defree of Polymerization)

- 기본물성을 결정
 - 경질용 : 700~1,000
 - 연질용 : 1,000~2,500

2) 다공성(Porosity)

- 첨가제의 흡수와 밀접한 관계
 - 경질 : 활제의 흡수에 중요
 - 연질 : 가소제 흡수속도에 영향
- 첨가제가 존재하는 위치(입자의 내/외부)가 중요
- 다공성이 적을 경우 활제의 사용량을 줄이거나, 배출온도를 높인다.

3) 겉보기 비중(Bulk Density)

- Pipe 같은 경질제품에서는 BD가 생산성과 관련 있다.
- BD가 낮을 경우 배출온도를 높여 준다.
- 배출온도와 BD와의 관계

배출온도(℃)	25	68	90	120
BD(g/cm ³)	0.49	0.59	0.61	0.66

■ Particle Size Conversion Table

Mesh	μ m	inch
35	500	0.0197
40	420	0.0165
45	354	0.0139
50	297	0.0117
60	250	0.0098
70	210	0.0083
80	177	0.007
100	149	0.0059
120	125	0.0049
140	105	0.0041
170	88	0.0035
200	74	0.0029
230	63	0.0025
270	53	0.0021

▣ PVC 수지의 특성 비교

분석항목		울산 P-1000	여천 P-1000	LM-105	LS-100
입 도 분 포 (%)	297 μ m	-	-	-	-
	250 μ m	0.2	-	0.3	0.3
	177 μ m	11.5	6.2	1.8	7.6
	149 μ m	35.3	34.2	4.6	22.8
	105 μ m	41.6	49.8	75.4	68.2
	74 μ m	11.1	9.7	16.2	10
	63 μ m	0.1	0	0.9	0.6
63 μ m이하	0.2	0.1	0.8	0.5	
B. D(g/cc)		0.542	0.546	0.525	0.51
Porosity(cc/g)		0.202	0.16	0.304	0.21

4) Fish-Eye와 이물

- 수지 제조시 생기며, 제품의 외관불량 원인이 됨.
- 열을 가하거나 재가공시 없어지는 것은 배합 불량에 의한 비영구 Fish-Eye 임.

5) 열안정성

- 내열성은 수지나 배합물이 받은 총 열이력과 관계
- 잔류 VCM을 제거하기 위하여 Stripping 시간을 늘리면 열안정성을 해침.

6. PVC 수지의 분해

- 100℃에서 부터 PVC의 열분해가 시작됨
- 가공온도에서는 열안정제의 사용이 필수임
- 일단 분해되어 2중 결합이 생기면 Allylic 위치에서 연속적으로 분해 반응이 시작됨
- 연속적인 분해에 의해 Polyene 구조가 형성되는데 약 10개 정도가 생기면 착색

7. 한화종합화학 PVC의 제품규격

Grade	중 합 도		B.D. g/cm ³	휘발분 %	입 도 42 Mesh	용 도
P-700	700+50	57~60	>0.5	<0.3	100%통과	경질 Sheet
P-800	800+50	60~63	>0.5	<0.3	100%통과	경질 Sheet, 이음판
P-1000	1000+50	65~67	>0.5	<0.3	100%통과	F/S/L,Pipe,R,Sash
P-1000HB	1000+50	65~67	>0.55	<0.3	100%통과	F/S/L,PIPE,골판
P-1000SB	1000+50	65~67	>0.56	<0.3	100%통과	PIPE,골판
P-1000TF	1000+50	65~67	>0.46	<0.3	100%통과	RTF,Soft Film
P-1000GP	1000±50	65~67	>0.50	<0.3	100%통과	Pipe
P-1100SB	1000±50	65~67	>0.56	<0.3	100%통과	Sash, Pipe
P-1300	1300+70	70~72	>0.48	<0.3	100%통과	AF,L
P-1700	1700+100	75~77	>0.48	<0.3	100%통과	AF,L,전선피복
P-2500	2500+100	85~87	>0.45	<0.3	100%통과	L,내열전선피복
CP-427	450+50	49~52	>0.45	<3.0	100%통과	Coating,Sealing
CP-705	720+50	58~60	>0.45	<3.0	100%통과	Tile, 경질판
CP-710	700+50	57~60	>0.45	<3.0	100%통과	상재 Chip, 연필심
시험규격	JIS K-6721	DIN 53726	ASTM D-1895	ASTM D-3030		

8. PVC와 환경문제

- 폐기시 토양, 수질오염
- 소각시 대기오염
- Recycle
 - 동일제품은 수거하여 사용 가능(비용 발생)
 - Fuel Oil로 회수 연구
 - Zeolite Type 촉매를 사용하여 HCl 제거

◆ 분해성 플라스틱

- 종류 : 광분해성
생분해성
생분괴성
- 문제점 : 완전한 분해가 아니다
Cost가 많이 소요된다

9. 결론

PVC 소비량과 경질용도 비율

