

폴리염화비닐수지의 탈염화수소반응 연구

전해상·우성일·김영걸*

한국과학기술원 화학공학과

* 포항공과대학 화학공학과

(1987년 6월 24일 접수, 1987년 8월 12일 채택)

Kinetic Study of Dehydrochlorination Reaction of Poly (vinyl chloride)

H.S. Jun, S.I. Woo and Y.G. Kim*

Department of Chemical Engineering, KAIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

* Department of Chemical Engineering, POSTECH, Pohang 680, Korea

(Received 24 June 1987; accepted 12 August 1987)

요 약

폴리염화비닐수지의 탈염화수소반응을 연속식 관상형 반응기에서 온도, 시료용기의 재질, 티타늄 옥사이드의 첨가, 자외선 조사 등 여러가지 조건에서 연구하였다. 반응속도는 생성되는 HCl에 의한 pH 변화를 연속적으로 측정하였다. 이 방법은 종래의 방법보다 감응도가 우수하여서 전환률이 1% 미만인 경우에도 정확하게 측정을 할 수 있었다. 모든 실험조건에서 탈염화수소반응은 염화수소에 대해서 자가촉매현상을 보여주고 있다. 유도기간(induction period)이 들어가는 두 정수 모델에서 얻어지는 n 값이 자가촉매현상 정도를 잘 나타내 주고 있다. 처음으로 HCl의 자가촉매현상을 branched chain radical mechanism으로 설명하였다. 반응온도가 올라감에 따라 n 값이 증가하였으며, 시료용기의 재질이 철인 경우에는 철의 촉매 효과가 관찰되었다. TiO_2 첨가에 따라 반응속도 및 n 의 값이 증가되었고, 자외선 조사는 211.6°C에서는 30분 정도까지 반응속도가 증가하나 그 후에는 감소 경향을 보였으며, 반응온도가 221.8°C 이상에서는 처음에는 속도가 증가하나 그 후에는 자외선 조사기간에 큰 영향을 받지 않는다.

Abstract— The effects of reaction temperatures, reactor materials, addition of TiO_2 , and irradiation of UV on the PVC sample on the dehydrochlorination reaction were studied in the continuous tubular reactor. The extent of reaction was measured with the changes in pH due to the evolution of HCl, which is the most sensitive method ever. The autocatalytic effect of HCl was observed in all experiments. Reaction rates were fitted with two parameter models which include the induction time and the degree of autocatalysis (n). For the first time, branched chain radical mechanism was proposed to explain the autocatalytic effect of HCl. As the reaction temperature increased, n increased. In the case of Fe sample holder, the promoting effect of Fe was observed. The addition of TiO_2 into PVC sample increased reaction rate and n .

1. 서 론

폴리염화비닐수지(PVC)의 열분해반응 연구는

Druesdow와 Gibbs[1]에 의해서 처음 연구된 이래로 많은 연구가 진행되어 왔다. PVC는 다른 범용수지에 비해서 열 안정성이 크게 떨어지는데 이러한 단점을 없

애기 위해서 열분해반응의 초기 단계인 탈염화수소반응 (Dehydrochlorination)이 많이 연구되었다[2]. 가공도중에 변색(discoloration) 현상이 일어나는 경우에 불량한 제품을 얻게 되는데, 변색의 원인은 HCl이 고분자 사슬로부터 분해되어 나와서 고분자 사슬에 Polyene이 형성되기 때문이다[3, 4, 5]. 이렇게 형성된 Conjugate된 이중 결합이 황색을 가지게 된다. 발색의 원인이 되는 polyene의 형성을 막아주기 위해서 열 안정제가 개발되었다.

탈염화수소반응 연구결과가 서로 일치하지 않는 경우가 많은데 그 원인은 순수한 Kinetic effect에 의한 실험을 하기가 어려우며, 많은 실험변수를 가지고 있기 때문이다[3]. 탈염화수소반응에 영향을 주는 주요 변수로는 시료의 형태 및 크기[4], HCl의 확산속도[4, 5], 분해된 고분자의 형태(morphology)[6], 비정형 부분의 점도[7], 반응기내의 기체분위기[8, 9], PVC의 입체 규칙도(tacticity)[10], 분자량[10, 11] 등이 있다. 이러한 변수와 탈염화반응속도와와의 관계를 구하기 위해서 실험방법으로는 PVC의 탈염화수소반응에 따른 무게 감량 측정법[2], 250 nm-500 nm 사이의 polyene의 UV-VIS Spectrum의 흡수 강도 측정법[4], 전기전도도 측정법[3, 10], 증기압 측정법[12]들이 보고되었으나, 본 연구에서는 반응 초기상태의 반응속도를 측정하고, sensitivity를 증가시키기 위해서 처음으로 생성되는 HCl을 HCl absorber에서 포집한 후 pH를 연속적으로 측정함으로써, 측정 감응도를 크게 향상시킬 수가 있었다.

본 연구에서는 이러한 새로운 pH 측정법으로 반응기 시료 holder의 재질, 첨가제의 종류, 반응온도, 자외선 조사의 탈염화수소반응의 영향을 조사하였으며, 얻어진 반응속도를 유도된 model에 적용하여 parameter 값들을 구하여 실험변수의 영향을 비교하였다. 관찰된 HCl의 autocatalytic effect를 radical mechanism과 HCl 확산속도를 고려하여서 설명하였다.

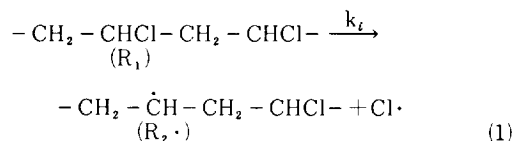
2. 이론적 고찰

2-1. Autocatalytic 탈염화수소반응의 반응기구

탈염화수소반응이 mechanism으로 ionic mechanism[13, 14], radical mechanism[2], molecular mechanism[15]이 제안되었다. 이 중에서 molecular mechanism은 생성된 HCl의 자가촉매현상(autocatalysis)을 설명하기 위해서 Troitskii 등에서 제안되었

다[15]. 본 연구에서도 pH 측정법의 결과에 의하면 모든 경우에 HCl의 자가촉매현상이 관찰되었다. 생성물인 HCl의 고분자 matrix내에서 확산속도가 생성속도보다 늦게되는 경우에 자가촉매현상을 radical mechanism으로 설명하기 위해서 다음과 같은 branched chain mechanism을 처음으로 제안하여 보았다.

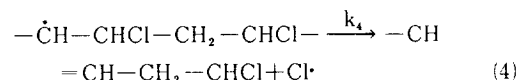
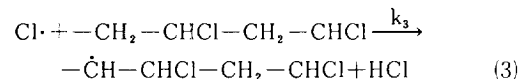
주요 개시반응이 다음과 같이 일어난다.



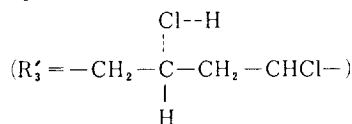
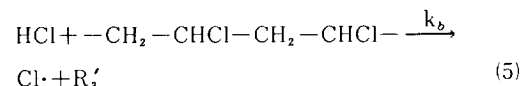
이 반응속도 r_i 는 다음과 같이 표시된다.

$$r_i = k_i (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-) \quad (2)$$

개시반응에서 생긴 $\text{Cl}\cdot$ 이 다음과 같이 반응을 한다.



여기서 생성된 HCl이 다시 active center인 $\text{Cl}\cdot$ 과 $\text{R}_3\cdot$ 을 다음과 같은 반응에서 형성시킨다.



R_3' 는 불안정하여 다시



로 $\text{R}_3\cdot$ 를 형성하면서 HCl을 다시 내놓는다. 위의 과정을 가지화과정(branching step)이라고 하는데, 그 이유는 HCl과 고분자 사슬로부터 두개의 active center가 생겼기 때문이다.

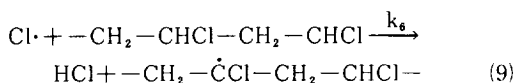
가지화반응속도 r_b 는

$$\begin{aligned} r_b &= k_b (\text{HCl}) (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-) \\ &= a_b (\text{HCl}) \end{aligned} \quad (7)$$

로 나타내진다.

또한 다음과 같은 정지반응이 일어난다고 가정을 할 수 있다.





여기서 $\text{Cl}\cdot$ 과 $\text{Cl}\cdot$ 의 결합은 생성물중에서 염소 기체가 검출되지 않으므로 고려하지 않는다. 또한 k_6 가 아주 작은 값을 가지는 것으로 가정하면, 정지속도 r_t 는

$$r_t = a_t (R_2\cdot) \quad (10)$$

로 표시된다. 동력학적 사슬길이(kinetic chain length)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{a_4 (R_2\cdot)}{a_t (R_2\cdot)} = \frac{a_4}{a_t} \quad (11)$$

전파단계 반응속도는 개시단계 반응속도보다 kinetic chain length를 곱한 것이 된다. 즉

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = (2r_i + 2r_b) \frac{a_4}{a_t} = 2r_i \frac{a_4}{a_t} + 2a_b \frac{a_4}{a_t} (\text{HCl}) \quad (12)$$

윗 식에서 생겨난 생성물인 HCl이 반응속도식에 나타나는 것으로 보아서 autocatalytic reaction의 일반적인 형태를 나타내주고 있다. 따라서 라디칼 메카니즘으로도 HCl의 자가촉매현상을 설명할 수 있다. 종래에는 Molecular mechanism 또는 Ionic mechanism으로 설명을 해왔었다[13, 14, 15]. Factor가 2인 것은 개시단계와 가지화단계(branching step)에서 각각 2개의 active center가 생기기 때문이다.

2-2. 염화수소의 확산속도가 탈염화수소반응에 미치는 영향

2-1에서 언급된 것과 같이 HCl이 autocatalyst로 탈염화수소반응에 참여하기 때문에 폴리머 매트릭스내에서 빠져나오는 확산속도가 PVC Sample내에서의 농도를 결정하게 된다. 따라서 시료의 크기, 형태, 분자량, morphology에 따라서 탈염화수소 반응속도가 영향을 받게 된다. Fig. 1과 같이 시료가 slab 형식으로 되어 있다면, HCl의 mass balance equation으로부터 다음과 같은 식이 얻어진다.

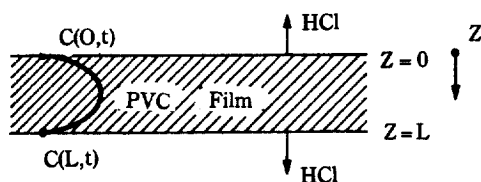


Fig. 1. HCl concentration profile across the PVC film.

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + k_o + kC(z, t) \quad (13)$$

$C(z, t)$ = 시간 t 와 z 에서의 염화수소 농도 (mole/cm³)

k_o = 탈염화수소 반응속도중에 HCl에 의해서 촉매반응이 안되는 경우의 반응속도상수 (mole/cm³·sec)

k = HCl에 의해서 촉매반응이 되는 경우의 반응속도상수 (sec⁻¹)

D = HCl의 확산 계수 (cm²/sec)

윗 식에서 탈염화수소 반응속도는

$$\frac{dC}{dt} = k_o + kC(z, t) \quad (14)$$

로 표시되었다. 경계조건과 초기조건은 다음과 같다.

$$B.C. : C(0, t) = C(L, t) = 0 \quad (15)$$

$$I.C. : C(z, t) = 0 \quad (16)$$

식 (13)을 $k=0$ 인 경우, 즉 HCl의 autocatalytic effect가 없는 경우에 superposition theorem을 써서 (15), (16)의 B.C.와 I.C.조건에서 analytic solution을 구하게 되면

$$\begin{aligned} C(z, t) = & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2k_o L^2}{D n^3 \pi^3} (\cos n\pi - 1) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \\ & \sin \frac{n\pi}{L} z + \frac{k_o z}{2D} (L - z) \end{aligned} \quad (17)$$

의 해가 얻어진다. 시료 1cm³당 나올 수 있는 HCl의 총량을 μ mole이라고 하면 전환율 x 는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\begin{aligned} x = & \frac{-DA \left(\frac{dC(z, t)}{dz} \right) \Big|_{z=L} - DA \left(\frac{dC(z, t)}{dz} \right) \Big|_{z=0}}{AL\mu} \\ = & \frac{-2D \frac{dC(z, t)}{dz} \Big|_{z=L}}{L\mu} \end{aligned} \quad (18)$$

A : slab의 area (cm²)

(17)에서 $\frac{dC(z, t)}{dz} \Big|_{z=L}$ 을 구하여 (18)에 대입하면

$$x = \frac{2}{L\mu} \left\{ \frac{k_o L}{2D} t - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4k_o L^3}{D^2 n^4 \pi^4} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \right\} \quad (19)$$

(단, n 은 홀수)

로 구해진다. (19)에서 나타나듯이 autocatalytic effect가 없는 경우 시간에 따라서 k_o/μ 의 기울기를 가지게 된다.

Autocatalytic effect가 있는 경우, 즉 $k \neq 0$ 일 때 conversion x 는 (20)과 같이 표시된다.

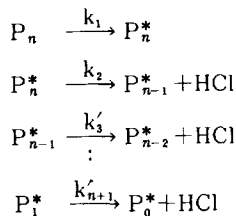
$$\begin{aligned}
 x = & \frac{2\sqrt{D}k^{1/2}}{L\mu k_o^{1/2}} \left(\frac{1 - \cos \sqrt{\frac{k}{D}} L}{\sin \sqrt{\frac{k}{D}} L} \right) t - \frac{D\pi}{L^2\mu} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-4k}{k_o\pi} \right. \\
 & - \frac{2LDnk}{k_o(n\pi^2 D - kL^2)} \left. \right) \{ (-1)^n \sqrt{\frac{k}{D}} (1 - \cos \sqrt{\frac{k}{D}} L) \\
 & + \frac{n\pi}{L} (-1 + (-1)^n \cos \sqrt{\frac{k}{D}} L) \} \\
 & \exp \left[- \left(\frac{Dn^2\pi^2}{L^2} - k \right) t \right] \quad (20)
 \end{aligned}$$

(20)에서 보듯이 $k \gg \frac{Dn^2\pi^2}{L^2}$ 일 경우에는 전환율 x 가 지수적으로 증가하는 것을 알 수 있고 $k \ll \frac{Dn^2\pi^2}{L^2}$, 즉 HCl의 생성속도가 확산속도보다 작을 경우에는 x 가 시간에 따라서 직선이 되는 것을 알 수 있다.

2-3. Autocatalytic effect를 나타낼 수 있는 탈염화 수소 반응속도식

2-3-1. Zipping mechanism에 의한 두 정수 모델 (Two parameter system)

Danforth와 Takeuchi[16]는 HCl이 Zipping mechanism에 의해서 고분자 사슬의 맨 끝에서 부터 떨어지고, 고분자의 중합도가 모두 같다고 하면 k_1 과 k_2 의 두 정수에 의해서 반응속도식을 유도하였다. k_1 은 단위시간당 활성화가 되는 고분자 사슬의 분율을 나타내고, k_2 는 단위시간당 활성화된 사슬이 분해되는 분율을 나타낸다. 즉



탈염화수소반응을 한 fraction α 는

$$\alpha = \frac{(P_n)}{(P_n)_0} = \prod_{i=1}^{n+1} (1 - \exp(-k_i t)) \quad (21)$$

로 주어진다.

(21)식에서 $k_2 = k_3' = \dots = k_{n+1}'$ 이라고 두면

$$\alpha = [1 - \exp(-k_1 t)] [1 - \exp(-k_2 t)]^n \quad (22)$$

이 된다. 여기서 Zipping mechanism에 의해서 HCl이 떨어지는 것을 0차반응이라고 가정하면 α 는 다음과 같이 표시된다[16].

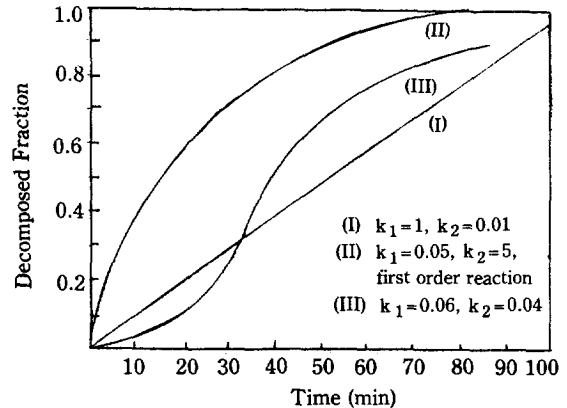


Fig. 2. Calculation of decomposed fraction by the non-steady state two parameter model.

$$\alpha = k_2 t + \frac{k_2}{k_1} (e^{-k_1 t} - 1) \quad \text{at } 0 \leq t \leq \frac{1}{k_2} \quad (23)$$

$$\alpha = \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \exp(-k_1 t) \{ 1 - \exp(k_1/k_2) \} + 1 \quad \frac{1}{k_2} \leq t < \infty \quad (24)$$

Fig. 2에 k_1 과 k_2 값에 따른 α 값의 형태를 나타내었다. 즉 두 정수 모델로 autocatalytic effect를 나타내는 복잡한 형태의 α 를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

2-3-2. Induction Period를 포함하는 두 정수 모델

대부분의 autocatalytic reaction에 있어서 전환율과 시간의 plot은 S자형태의 Sigmoid 모양을 하고 있다. $\frac{d\alpha}{dt}$ 와 α 의 plot에서 (Fig. 3) 최대반응속도를 가지는 α 값에서 일차 반응속도식을 만족할 때의 $\frac{d\alpha}{dt}$ 값을 v_0

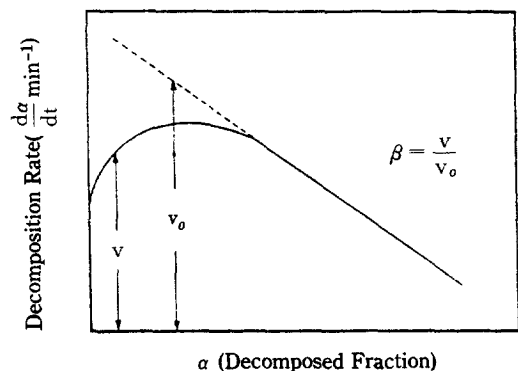


Fig. 3. Plot of decomposition rate ($\frac{d\alpha}{dt}$) vs. decomposed fraction (α) in the autocatalytic reaction.

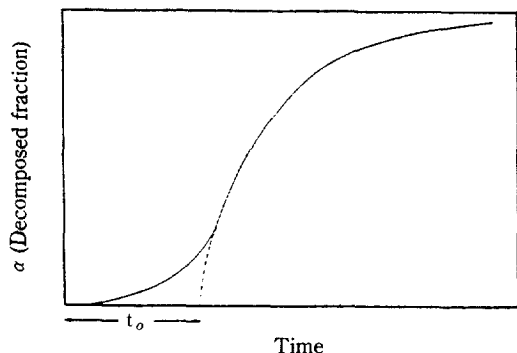


Fig. 4. Typical plot of the decomposed fraction (α) vs. pyrolysis time (t) with the induction period time (t_0).

라고 하고 각 α 에서의 반응속도를 v_o 로 normalize시키면 다음과 같은 두 정수 모델을 얻게 된다. 즉

$$\ln[\beta/(1-\beta)] = a_o + k'_o t \quad (25)$$

여기서 $\beta = \frac{v}{v_o}$ 이고

a_o 와 k'_o 는 plot에서 얻어지는 상수이다.

Davies 등[11]은 (25)식에서 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\ln(1-\alpha) = -\frac{k'_o}{k_o} \ln \left[\frac{1 + \exp(a_o + k'_o t)}{1 + \exp(a_o)} \right] \quad (26)$$

1차 반응이 아니고 일반적인 n 차 반응인 경우에 α 는

$$\alpha = 1 - \exp(-k_n t^n) \quad (27)$$

로 표시되며, $\log t$ 와 $\log(\ln \frac{1}{1-\alpha})$ 의 plot에서 k_n 와 n 을 구할 수 있으며, 이때 n 은 autocatalytic effect의 정도를 나타내 주게 된다. Induction period가 끝난 후에 반응식이 1차 반응에 잘 맞으면 다음과 같은 속도식이 얻어진다.

$$\alpha = 1 - \beta_r \exp(-k_1 t) \quad (28)$$

여기서 $\beta_r = \exp(kt_o)$ 이며, t_o 는 induction time을 나타낸다(Fig. 4 참조). (27)과 (28)식을 가지고 탈염화수소 반응속도식을 구하였다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험 재료

Wakao Chemical Company에서 만든 additive가 없고 M_n 이 75,000인 PVC powder(100 mesh)를 시료로 전처리없이 사용하였다. 열분해반응에서 carrier

gas로 사용된 질소의 순도는 99.95%였다. 첨가제로 사용된 TiO_2 도 Wakao Chemical Co.에서 만든 화학식약용 grade로 분말 크기가 200 mesh 정도 되었다.

3-2. 실험장치 및 방법

관상반응기 형태의 열분해 장치가 Fig. 5에 표시되어 있다. Carrier gas로는 질소를 사용하였고 regulator로 유량을 조절하였다. B는 molecular sieve로 H_2O 를 제거할 수 있도록 흡수 column이 부착되었고 일정 기간 후 가열 재생할 수 있다. Cu_2O column은 질소중에 있는 극소량의 산소를 제거하기 위해서 설치되었다. $340^\circ C$ 이상에서 Cu_2O 가 activation되어야만 CuO 로 되면서 산소를 제거한다. 재생은 H_2 를 flushing시켜서 CuO 를 Cu_2O 로 환원시키므로써 가능하다. G는 vycor tube를 사용하여서 만들었는데, 그 이유는 높은 온도에서 견딘다는 것 외에 pyrex나 금속재질은 촉매역할을 하므로 kinetics가 복잡하게 되기 때문이다. F는 high gain proportional temperature controller이고 정확도는 $\pm 1^\circ C$ 이다. H는 HCl absorber인데 HCl과의 접촉시간과 면적을 증가시키기 위해서 길고 좁게 만들었다. 그리고 high speed magnetic stirrer를 사용하여서 발생되는 HCl gas와 물이 잘 접촉되도록 하였다. HCl 농도의 변화는 Fisher pH meter로 연속적으로 측정할 수 있도록 하였다. J는 반응이 끝난 후 반응기내에 남아있는 열분해 생성물을 제거하기 위해서 aspirator로 연결하였다.

실험방법은 다음과 같다. 처음 질소 기체로써 반응기

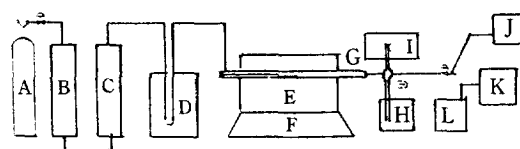


Fig. 5. Schematic diagram of PVC pyrolysis experimental set-up.

- A: Nitrogen cylinder
- B: Molecular sieve (H_2O -remover)
- C: Cu_2O column (O_2 -remover)
- D: Capillary manometer
- E: Electric furnace
- F: Temperature controller
- G: Sample boat and vycor tube
- H: HCl absorber
- I: pH-meter
- J: Aspirator
- K: Gas chromatograph
- L: Liquid nitrogen trap

내의 공기를 씻어낸다. 시료 holder에다가 PVC를 50 mg씩 단다. 반응기의 온도를 원하는 탈염화수소 반응온도에 고정을 시킨다. 60 ml/min의 유속으로 질소 기체를 흘리면서 시료 holder를 반응기 내부에 밀어 넣는다. 이때부터 시간에 따른 pH의 변화를 pH meter로 연속적으로 기록한다. 첨가제로 TiO_2 를 넣는 경우는 원하는 양만큼 PVC 시료에 넣은 후 잘 혼합하여서 위와같이 실험을 반복하였다. 자외선 전처리 효과를 알아보기 위해서는 PVC 시료를 30분, 1시간, 1시간 30분, 2시간 동안 PVC 분말을 얇게 펼쳐서 Hanovia 자외선 조사기내에서 자외선 처리를 하였다.

4. 결과 및 검토

4-1. pH 측정법에 의한 탈염화수소 반응속도 측정

탈염화수소 반응을 220.8°C에서 시켰을 경우에 염화수소 트랩에서의 시간에 따른 pH의 변화를 Table 1에 나타내었다. 표에서 나타난 바와같이 탈염화수소 반응의 진행 정도를 약 10^4 order의 scale sensitivity를 가지고 측정할 수 있었으며, 특히 전환율이 아주 작은 (1% 미만) 영역에서 정확한 탈염화수소 반응속도를 측정할 수 있었다. 종래의 방법보다 pH 측정법의 장점을 위에서와 같이 찾을 수 있었다. 탈염화수소 반응을

Table 1. Measurement of the rate of dehydrochlorination reaction at 220.8°C.

Time(min)	pH	Time(min)	pH	Time(min)	pH
0	6.63	20	3.560	40	2.910
1	6.628	21	3.515	41	2.892
2	6.620	22	3.471	42	2.878
3	6.585	23	3.429	43	2.862
4	6.430	24	3.385	44	2.848
5	5.900	25	3.350	45	2.832
6	5.050	26	3.312	46	2.828
7	4.670	27	3.276	47	2.805
8	4.280	28	3.240	48	2.795
9	4.280	29	3.200	49	2.784
10	4.160	30	3.169	50	2.778
11	4.060	31	3.136	55	2.741
12	3.982	32	3.105	60	2.715
13	3.915	33	3.075	65.5	2.690
14	3.855	34	3.052	70	2.681
15	3.800	35	3.026	76	2.660
16	3.745	36	3.000		
17	3.695	37	2.980		
18.5	3.625	38	2.952		
19	3.602	39	2.930		

210~290°C 사이에서 수행하였는데 그 이유는 200°C 미만에서는 반응속도가 느려 HCl의 확산이 유효단계가 되며 300°C 이상에서는 반응속도가 너무 빠르며 HCl 외에 다른 생성물이 생기기 때문이다.

4-2. HCl의 자가촉매현상

모든 실험조건에서 HCl이 자가촉매 역할을 하는 것이 관찰되었다. 자가촉매현상을 나타내는 전환율과 반응시간의 plot는 Sigmoid의 형태를 취하게 된다(Fig. 6, Fig. 7). 반응 초기에 conversion이 작을 때의 전환율을 잘 측정하지 못하면은 1차, 3/2차 또는 2차 반응속도식에 잘 맞는 것같이 보이게 된다. 본 실험에서는 감도가 높은 pH 측정법으로 전환율을 측정하였기 때문에 모든 경우에 자가촉매현상을 나타내는 것을 알 수 있었다. Gupta와 Pierre[17]는 M_n 이 54200인 PVC 시료를 가지고 탈염화수소 반응을 시켰을 때 반응속도는 고분자 사슬중에서 분해되지 않은 fraction에 1차 반응임을 보고하였으나, 자가촉매현상이 관찰되지 않았다. Palma와 Carenza[12]는 80°C와 130°C 사이에서 압력 측정법에 의해서 반응속도를 측정하였는데 반응속도가 라디칼 생성속도에 1차적으로 비례한다고 보고하였으나, 자가촉매현상이 관찰되지 않았다. Abbas와 Sorrik[8]도 전기전도도 측정법으로 탈염화 반응속도를 측정하였는데 반응 초기에 짧은 induction

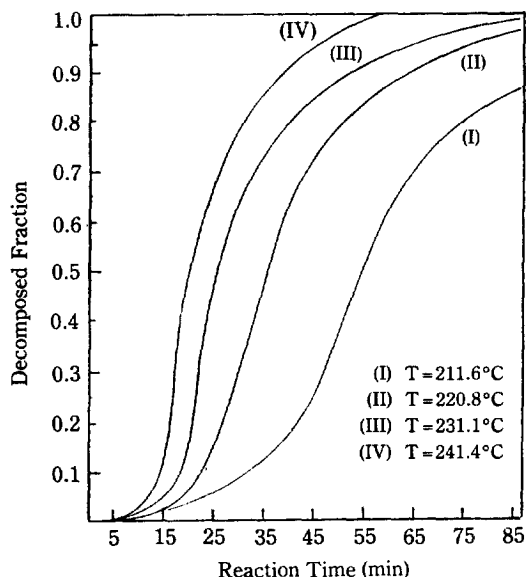


Fig. 6. Plot of the decomposed fraction vs. dehydrochlorination time at different reaction temperatures with vycor holder.

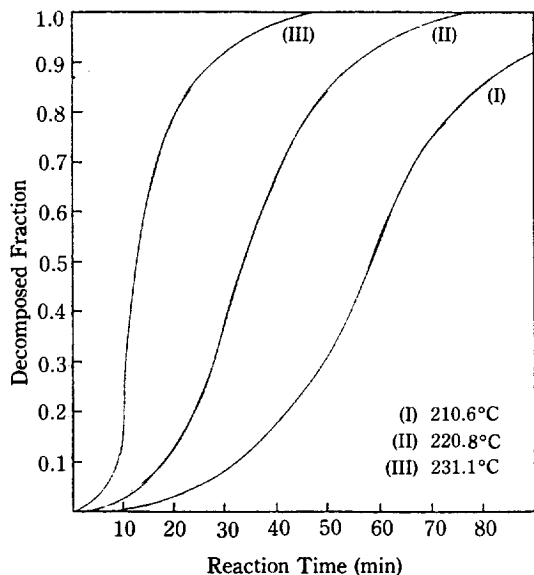


Fig. 7. Plot of the decomposed fraction vs. reaction time in the dehydrochlorination reaction at 210.6°C in the presence of TiO_2 .

period가 존재하나 그 후에는 1차 반응임을 밝혔다. 본 연구에서는 반응속도가 작은 초기 induction period에서의 반응속도를 감도가 큰 pH 측정법으로 측정할 수 있었기 때문에 모든 실험에 있어서 자가촉매 현상을 관찰할 수 있는 것으로 생각이 된다.

탈염화수소 반응의 자가촉매현상은 2-1에서 이론적으로 설명한 바와같이 branched chain radical mechanism으로 설명이 되고, 2-2에서 유도한 바와같이 HCl의 확산속도가 HCl의 생성속도보다 적게 되면 HCl이 고분자 사슬 구조내에 존재하게 되어서 자가촉매현상을 보이는 것을 알 수 있다. 분말 상태의 시료를 가지고 탈염화수소 반응을 일으켜도, 용융점 이상에서 시료가

녹아 서로 달라 붙어서 PVC sheet를 형성하기 때문에 HCl이 확산되어서 나가야 될 경로가 길어져서 HCl이 고분자 구조내에 존재하게 된다.

4-3. 온도에 따른 자가촉매현상의 변화

2-4-2의 이론적인 고찰 부분에서 유도된 식 (27)을 가지고 Vycor 시료 holder인 경우에 data를 처리하였을 때 얻어지는 n 과 k_n 값을 Table 2에 나타내었다. 자가촉매현상의 차수 n 을 살펴보면 온도가 증가함에 따라서 210.6°C에서 2.07, 281°C에서는 5.4로 증가되는 것을 알 수 있다. 이것은 위에서 설명한 대로 반응온도에 따른 HCl의 생성속도의 증가가 확산속도의 증가보다 크기 때문에 고분자 사슬내에 존재하는 HCl의 농도가 더 커지기 때문이다. 식 (28)에 의해서 똑같은 data를 처리한 경우 k_1 값이 210.6°C에서 0.040 min^{-1} 이었던 것이 281°C에서는 0.27 min^{-1} 로 증가하는 것을 알 수 있으며, t_0 (induction time)가 45분에서 2분으로 감소하는 것을 볼 수 있다.

4-4. 시료 용기의 재질에 따른 탈염화수소 반응속도의 변화

시료 용기의 재질에 대한 반응속도의 변화를 알아보기 위해서 시료 용기를 철과 Vycor의 두 가지 재질로 제작하였다. 식 (28)에 의해서 data를 처리하여서 induction time과 반응속도 상수 k_1 을 Table 2에 나타내었으며, Fig. 8에 Arrhenius plot을 나타내었다. 온도가 올라감에 따라 다같이 induction period는 감소하였으며, 활성화에너지는 Fe 시료 용기를 썼을 경우 18.4 Kcal/mol이고 Vycor를 사용했을 경우 23.0 Kcal/mole인데 Fe 용기를 사용했을 경우가 더 작게 되는데 이것은 Agostini와 Gatzke[13]의 연구 결과와 같이 HCl이 Lewis 산을 만들 수 있는 금속의 촉매역할 때문인 것으로 생각이 된다. Fe과 HCl 또는 Cl-은

Table 2. Reaction rate constants, induction time, and the degree of autocatalysis for the dehydrochlorination of PVC.

Temperature (°C)	Fe-holder		Vycor holder			
	$k_1(\text{min}^{-1})$	$t_0(\text{min})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	$t_0(\text{min})$	n	$k_n \times 10^4$
210.6	0.039	60	0.040	45	2.07	26.95
220.8	0.072	30	0.054	30	2.25	60.95
231	0.082	20	0.110	16	3.38	4.98
241	0.13	15	0.16	5.5	4.71	1.97
271.5	0.46	6	—	—	—	—
281	0.88	9	0.27	2.5	5.40	5.68

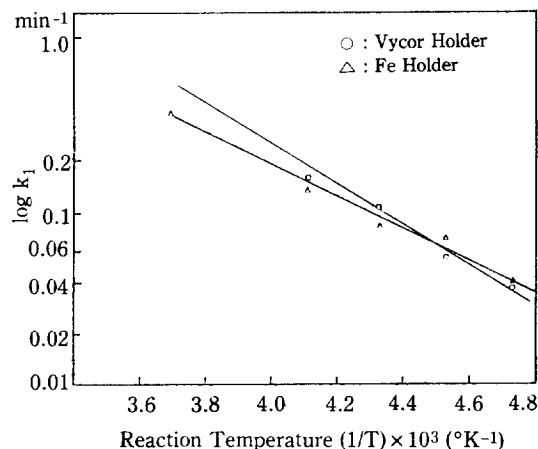
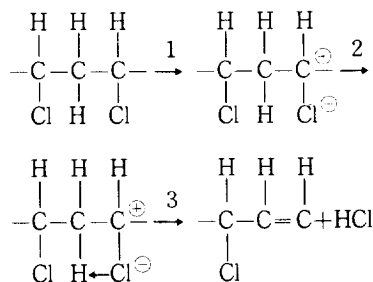


Fig. 8. Arrhenius plot for the dehydrochlorination of PVC with vycor and Fe holders.

200°C 이상에서 FeCl_3 를 형성하게 되고 FeCl_3 는 고분자 시료와 접촉면에서 개시반응을 촉진하게 된다. 즉



위의 과정에서 FeCl_3 가 Cl^{\ominus} 를 공격하여 FeCl_4^{\ominus} 를 형성하게 되어서 고분자 사슬에 붙어있는 H를 떼어내는데 도와주게 되어서 탈염화소 반응을 촉진하여 주게 된다.

4-5. 티타늄 옥사이드 첨가 및 자외선 조사 효과

TiO_2 를 20%, 40%, 60% 첨가하였을 경우의 210.6

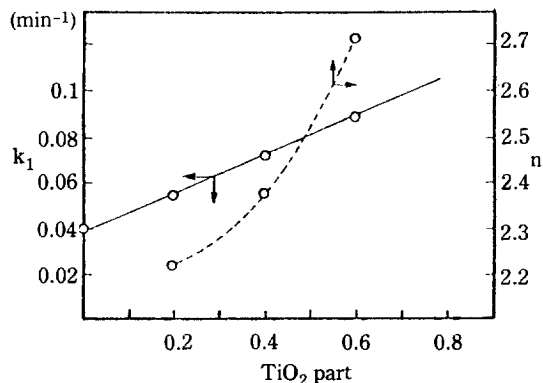


Fig. 9. The effect of addition of TiO_2 on the reaction rate constant (k_1) and the degree of autocatalysis (n).

°C에서의 탈염화소 반응속도를 식(28)에 의하여 처리하였을 경우의 k_1 값과 식(27)에 의해서 얻어진 n 값을 Fig. 9에 나타내었다. 반응속도 상수 k_1 은 넣어준 TiO_2 의 양에 직선적으로 증가하게 된다. 자가촉매현상을 나타내 주는 n 은 넣어준 TiO_2 양에 대해서 지수 함수적으로 증가하게 된다. 이것은 TiO_2 미세 분말이 고분자 시료내에 존재하여서 HCl의 확산에 대한 저항이 더 커져서 자가촉매현상이 더 심하게 나타나며, 또한 TiO_2 가 HCl을 흡착할 수 있는 능력이 있어서 시료내의 HCl 농도를 증가시켜 줄 수 있기 때문으로 생각된다. 반응온도를 220.8°C, 231.1°C로 올렸을 경우에도 같은 결과를 나타내 주고 있다(Table 3).

상온에서 자외선 조사를 30, 60, 90, 120분동안 시킨 PVC 시료를 가지고 221.6°C, 221.8°C, 231.1°C에서 Vycor 시료 용기와 Fe 시료 용기를 가지고 탈염화소 반응속도를 측정하였다(Table 4). Fig. 10에 나타나듯이 Vycor 시료 용기를 사용하여 211.6°C에서 반응을 시켰을 경우에 자외선 조사 시간에 따라 처음 30

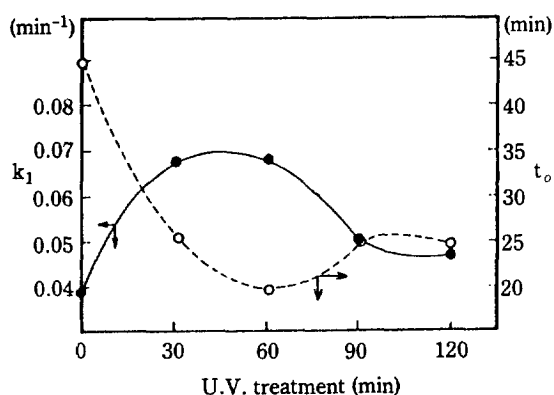
Table 3. Rate constants, induction time, and the degree of autocatalysis for dehydrochlorination of PVC in the presence of TiO_2 additive with Vycor sample holder.

Part of additive*	210.6°C			220.8°C			231.1°C		
	k_1	t_0	n	k_1	t_0	n	k_1	t_0	n
0.2	0.056	50	2.25	0.072	30	2.54	0.2	9	4.01
0.4	0.072	50	2.36	0.082	30	2.90	0.22	12	4.17
0.6	0.088	23	2.75	0.096	25	3.27	0.25	15	4.33

$$\text{part}^* = \frac{\text{Wt. of } \text{TiO}_2}{\text{Wt. of pure PVC}}$$

Table 4. Reaction rate constants, induction time, and the degree of autocatalysis for dehydrochlorination of PVC after UV was irradiated on the sample.

UV-irradiation time (min)	Vycor-holder									Fe-holder					
	211.6°C			211.8°C			231.1°C			211.6°C		220.8°C		231.1°C	
	k_1	t_o	n	k_1	t_o	n	k_1	t_o	n	k_1	t_o	k_1	t_o	k_1	t_o
0	0.040	45	2.069	0.054	30	2.246	0.11	16	3.376	0.039	60	0.072	30	0.082	20
30	0.068	25	4.011	0.092	25	3.078	0.16	10	3.732	0.064	42	0.088	30	0.168	12
60	0.068	20	2.989	0.096	15	3.487	0.144	6	3.271	0.044	47	0.152	18	0.144	20
90	0.050	27.5	2.824	0.12	15	3.732	0.16	14	4.511	0.036	45	0.128	18	0.132	22
120	0.047	25	2.747	0.128	8	3.867	0.16	14	3.487	0.030	45	0.136	22	0.12	20


Fig. 10. The effect of UV irradiation time on the reaction rate constant (k_1) and the induction time (t_o) in the dehydrochlorination of PVC at 211.6°C with vycor-holder.

분까지는 k_1 값이 증가를 하나 그 후에는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. Induction time은 k_1 과 정반대 경향을 보여서 60분까지는 감소하나 그 후에는 약간 증가하고 있다. 이것은 30분동안 자외선 조사를 하게 되면 고분자 사슬내에 $\text{Cl}\cdot$ 이 생성되었다가 반응온도에서 개시반응이 용이하게 일어나서 k_1 값이 증가하고, induction time은 감소하게 된다. 그러나 과다하게 UV를 쬌 경우에는 고분자 사슬의 분해반응이 촉진되어서 사슬자체가 분해되는 곳이 생겨 zipping reaction이 일어날 수 있는 사슬길이 짧아져서 개시반응을 여러번 하여야 되기 때문에 k_1 값이 약간 감소하게 된다. 자외선 조사 시간이 30분일 경우에 최대반응속도를 가지며, 이때 n 값도 최대치를 가지는데 이것은 HCl 의 생성속도가 확산속도보다 클수록 n 의 값이 증가한다는 사실과 잘 부합되고 있다. 반응온도를 221.8°C

로 올렸을 경우 자외선 조사 시간에 따라서 반응속도가 처음에는 증가하나 나중에는 거의 변하지 않고 있다. n 값도 거의 변하지 않는다. 231.1°C에서 자외선 조사 시간에 따라 반응속도가 처음에는 증가하나 나중에는 거의 변하지 않으며, n 값도 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이것은 반응온도가 올라가면 개시반응이 쉽게 thermally activation되기 때문에 고분자 사슬의 길이가 짧아져도 반응속도가 감소하지 않으며, 사슬의 길이에 상관없이 zipping reaction의 전파단계의 반응속도 상수는 크게 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. Fe holder인 경우에도 대체로 비슷한 경향을 나타내고 있다.

4-6. Zipping mechanism에 의한 두 정수 Model을 이용한 탈염화수소 반응모사화

위에서 탈염화수소 반응속도를 induction period를 갖는 두 정수 모델을 가지고 처리했다. 여기서 얻어지는 parameter의 값들이 물리적으로 타당한 의미를 가지며 만족할 만한 fitting을 얻을 수 있었다. Danforth와 Takeuchi[16]가 제안한 zipping mechanism에 대한 두 정수 model을 가지고 Fe 시료 용기를 사용하였을 경우 각 반응온도에서 k_1 과 k_2 값을 수치해석방법으로 구하였다(Table 5). k_1 은 개시반응의 반응속도 상수를 나타내고 k_2 는 zipping reaction의 전파반응단계의 반응속도 상수를 나타낸다. k_1 은 온도에 따라서 증가하다 감소하나 k_2 는 온도가 증가함에 따라서 증가하고 있다. 따라서 온도가 올라감에 따라 반응속도가 증가하는 것은 개시반응의 반응속도가 커져서 가 아니고 전파단계의 반응속도가 커지기 때문인 것으로 생각이 된다. 그러나 시료의 분자량이 같고, zipping reaction이 고분자 사슬에서 일어나며 같은

Table 5. k_1 and k_2 values in the dehydrochlorination reaction of PVC with Fe holder estimated with two parametric model in zipping reaction mechanism.

Temperature	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	k_2/k_1
211.6°C	5.44×10^{-2}	2.44×10^{-2}	0.448
221.8°C	7.8×10^{-2}	3.01×10^{-2}	0.426
231°C	6.77×10^{-2}	3.20×10^{-2}	0.474
291.8°C	6.09×10^{-2}	0.14	2.346

k_1 : first order initiation reaction constant

k_2 : propagation rate (Oth order)

속도로 진행된다는 본 모델의 가정이 실제와 맞지않는 것을 감안하여야 한다.

5. 결 론

본 연구에서는 PVC 수지의 열분해 초기 반응인 탈염화수소 반응속도를 감도가 높은 pH측정법을 사용하여 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탈염화수소 반응은 자가촉매반응이다.
2. HCl의 자가촉매 역할은 branched chain radical mechanism으로 설명될 수 있으며, 고분자 사슬내에서 HCl의 확산속도가 생성속도보다 적을 때 항상 관찰된다.
3. 탈염화수소 반응속도는 zipping mechanism에 의한 두 정수 모델과 induction period가 있는 두 정수 모델에 잘 맞는다.
4. 반응온도가 올라갈수록 자가촉매현상의 정도를 나타내는 n 이 급격하게 증가한다.
5. Fe 시료 용기를 사용하는 경우 Fe가 개시반응에 촉매로 참여하여 활성화에너지가 Vycor 용기를 사용했을 때보다 작다.
6. TiO_2 를 첨가함에 따라 k_1 값이 선형적으로 증가하고 n 은 지수 함수적으로 증가한다.
7. 자외선 조사 시간에 따라 처음에는 k_1 값이 증가하나, 과다하게 조사를 하는 경우에는 탈염화수소 반응 또는 고분자 사슬의 분해반응이 일어나서 반응온도가 낮은 경우에는 반응속도가 감소하게 되고, 높은 온도에서는 변화가 거의 없게 된다.

NOMENCLATURE

A : Area of sample (cm²)

- a_o : constants
 a_b : k_b [HCl]
 a_i : k_5 [Cl·]
 $C(z,t)$: Concentration of HCl (mole cm⁻³)
 D : Diffusivity of HCl (cm²/sec)
 L : Thickness of sample (cm)
 k : Catalyzed dehydrochlorination reaction rate constant (sec⁻¹)
 k_o : Uncatalyzed dehydrochlorination reaction rate constant (mole cm⁻¹sec⁻¹)
 k_i : Initiation reaction rate constant (sec⁻¹)
 k_3, k_4 : Propagation reaction rate constant (cm³ sec⁻¹mole⁻¹)
 k_b : Branching reaction rate constant (cm³ sec⁻¹mole⁻¹)
 k_5, k_6 : Termination reaction rate constant (cm³ sec⁻¹mole⁻¹)
 k_1 : Fraction of polymer activated per second (sec⁻¹)
 k_2 : Fraction of a started chain that decomposes per second (sec⁻¹)
 k_o' : constant
 k_i' : First order reaction rate constant (sec⁻¹)
 n : Degree of autocatalysis
 r_b : Branching reaction rate (mole cm⁻³sec⁻¹)
 r_i : Initiation reaction rate (mole cm⁻³sec⁻¹)
 t_o : Induction time (sec)
 t : Time (sec)
 z : Distance from the surface of polymer (cm)

Greek Letters

- α : Decomposed fraction of polymer chain
 β : v/v_o
 μ : Total amount of HCl produced per 1 cm³ of sample (cm³)

REFERENCES

1. Druessdow, D. and Gibbs, C.F.: *Mod. Plast.*, **31**, 123 (1953).
2. Stromberg, R.R. and Straus, S.: *J. Polym. Sci.*, **35**, 355 (1959).
3. Abbas, K.B. and Sorrik, E.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3561 (1973).
4. Carenza, M., Morseev, Yv. and Palma, G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2685 (1973).
5. Wall, L.A.: *塩ビとポリマ*, **13**, 14 (1973).
6. Chan, R.K.S. and Beale, J.: *Polym. J.*, **3**, 690 (1972).
7. Jellinek, H.H.G.: *Polym. J.*, **4**, 489 (1973).
8. Abbas, K.B. and Sorrik, E.M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3577 (1973).
9. Everett, D.H. and Taylor, D.J.: *Trans. Faraday*

- Soc.*, **67**, 402 (1971).
10. Millan, J. and Modruga, E.L.: *J. Polym. Sci. A-1*, **2**, 3299 (1973).
11. Davies, D.H., Everett, D.H. and Taylor, D.J.: *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1971 (1971).
12. Palma, G. and Carenza, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1737 (1970).
13. Agostini, D.E. and Gatzke, A.L.: *J. Polym. Sci., A-2*, **2**, 649 (1973).
14. Guyot, A. and Bert, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 753 (1973).
15. Troitskii, B.B., Troitskaya, L.S., Myakov, V.N. and Lepaev, A.F.: *J. Polym. Sci.*, **42**, 1347 (1973).
16. Danforth, J.D. and Takeuchi, T.: *J. Polym. Sci., A-1*, **2**, 2083 (1973).
17. Gupta, V.P. and Pierre, L.E.: *J. Polym. Sci., A-1*, **2**, 1841 (1973).