

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(aliphatic carboxylate) 가소제의 합성과 Poly(vinyl chloride) 적용 연구

김도현 · 김영운 · 노경현 · 한영광 · 배진영[†]

성균관대학교 고분자공학과

(2019년 10월 15일 접수, 2019년 12월 19일 수정, 2019년 12월 23일 채택)

Synthesis of 1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(aliphatic carboxylate) Plasticizers and Its Application to Poly(vinyl chloride) Fabrication

Do-Hyun Kim, Young-Woon Kim, Kyung-Hyun No, Young-Kwang Han, and Jin-Young Bae[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University

300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Korea

(Received October 15, 2019; Revised December 19, 2019; Accepted December 23, 2019)

초록: Poly(vinyl chloride)(PVC) 수지에 연성을 부여하기 위해 전통적으로 DBP, DEHP, DINP 등과 같은 phthalate 계 가소제가 사용되어 왔다. 최근에는 시클로헥산 구조를 가지는 cyclohexanedicarboxylate계 가소제인 DINCH(diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate)가 독일의 BASF사로부터 생산되어 인체 및 환경 독성이 매우 적은 친환경 가소제로써 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 시클로헥산 구조를 갖는 1,4-cyclohexanedimethanol과 4종의 aliphatic acid(butyric acid, hexanoic acid, octanoic acid 및 decanoic acid)의 에스터화 반응을 통해 4종의 1,4-cyclohexanedimethanol bis(aliphatic carboxylate)를 합성하였다. 합성된 가소제 4종은 FTIR과 NMR을 이용하여 구조 분석하였고, PVC 수지에 적용하여 다양한 PVC 배합 시편을 제작하였다. 가소제 함유 PVC 샘플은 UTM, TGA, 및 DMA 등을 이용하여 기계적, 열적 특성에 대해 조사하였고, 다양한 용매 조건에서 가소제의 이행성을 관찰하였다.

Abstract: Phthalate plasticizers such as DBP, DEHP, and DINP have been traditionally employed to impart flexibility towards poly(vinyl chloride) (PVC). Recently, the cyclohexanedicarboxylate plasticizer containing cyclohexane structure, namely DINCH(diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate), has been commercialized by German company, BASF, and recognized as an eco-friendly plasticizer showing minimal human and environmental toxicity. In this study, we synthesized 4 different 1,4-cyclohexanedimethanol bis(aliphatic carboxylate) plasticizers employing 1,4-cyclohexanedimethanol and 4 different aliphatic acids (butyric acid, hexanoic acid, octanoic acid, and decanoic acid) via esterification reaction. The newly synthesized 4 kinds of plasticizers were structurally characterized by FTIR and NMR, and were employed to make various PVC samples. The mechanical and thermal properties of the PVC samples were characterized by UTM, TGA, and DMA. The plasticizer migration properties of PVC samples were also investigated in various solvents.

Keywords: poly(vinyl chloride), plasticizer, 1,4-cyclohexanedimethanol, aliphatic acid, esterification.

서 론

Poly(vinyl chloride)(PVC)는 에틸렌의 수소 원자가 염소로 치환된 염화비닐 단량체를 중합시켜 얻은 고분자 수지로서 다용도성, 낮은 생산비용, 그리고 내화학성 및 기계적 강도 등이 우수하여 polyethylene, polypropylene과 더불어 전 세계에서 가장 많이 소비되는 범용 고분자이다.¹⁻³ 이러한 PVC의

우수한 물성과 경제성으로 파이프, 전선 피복재 등 산업 자재에 사용되고 있을 뿐만 아니라 벽지, 유아용 완구, 합성 피혁, 의료용 튜브 등 생활용품 및 의료산업 분야에서도 역시 흔히 사용되고 있다.^{1,2} 이 중에서도 유아용 완구 또는 의료용 튜브 등의 제품에는 높은 수준의 연성을 필요로 하기 때문에 많은 양의 가소제 첨가를 필요로 한다.^{1,4}

PVC의 가소화를 위해 사용되는 전통적인 가소제 중 DBP, DEHP, DINP, 및 DnOP 등 4종의 프탈레이트계 가소제는 PVC 산업의 약 90% 이상을 차지하고 있다.² 한편, 가소화된 PVC로부터 가소제가 이행되는 경우 물성을 약화시키는 단점이 존재하며 더 나아가 에스트로겐과 유사구조를 갖는 프탈

[†]To whom correspondence should be addressed.
b521@skku.edu, ORCID[®]0000-0002-9269-0322
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

레이트계 가소제가 인체 내로 유입되는 경우 에스트로겐 수용체와 결합하여 스테로이드 호르몬의 활성 및 장애를 초래하여 인체의 내분비계 교란을 야기하여 환경호르몬으로 간주된다.^{4,5,7} 또한 잠재적인 발암물질로 간주되어 간, 뇌하수체 등의 장기에 영향을 준다는 보고가 있다.^{4,7} 이러한 이유 등으로 우리나라를 포함한 여러 국가에서는 유아용과 의료용 PVC 제품의 경우 프탈레이트계 가소제의 사용을 엄격히 제한 및 규제하고 있다.^{5,7}

현재까지, 인체 유해물질로 지정된 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위해서 국내외로 친환경 가소제 연구가 진행되어 왔다.^{4,5,8-12} Ortho-phthalate 구조를 벗어나 iso-phthalate, terephthalate 구조 또는 cyclohexane 구조를 갖는 가소제가 개발되어 왔다.¹³ 비프탈레이트 가소제 중, 시클로헥산 구조를 갖는 독일 BASF사의 DINCH(diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate)는 플라스틱 줄 제조 시 낮은 점도를 보여줄 뿐만 아니라 연신율, 인장강도 등이 기존 전통적인 DEHP(di-2-ethylhexyl phthalate) 가소제의 기계적 특성과 견줄만한 물성을 보여주는 대표적인 친환경 가소제이다.¹²

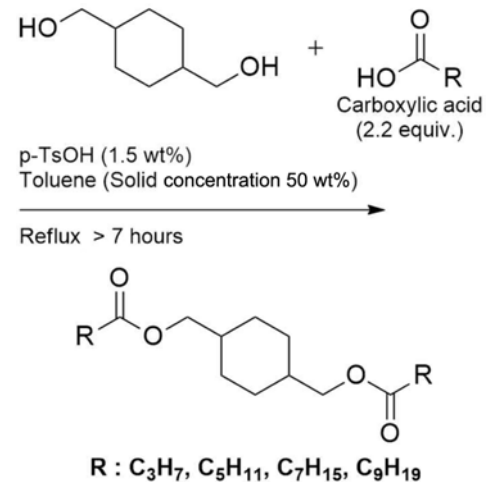
본 연구에서는 1,4-cyclohexanedimethanol(이하 CHDM)과 butyric acid, hexanoic acid, octanoic acid 및 decanoic acid를 각각 에스터화 반응을 진행하여 4종의 1,4-cyclohexanedimethanol bis(aliphatic carboxylate) 생성물을 획득하였고, 이들의 구조를 FTIR과 ¹H NMR을 이용하여 확인하였다. 합성된 4종의 생성물을 PVC paste 수지에 적용하여 다양한 PVC 배합 시편을 제작하였다. 이를 이용하여 aliphatic carboxylate 구조 및 길이에 따른 PVC 샘플의 연신율, 인장강도, 탄성률과 shore A 경도 등을 측정하였다. 한편, TGA와 DMA를 이용하여 PVC 배합 시편의 열적 특성을 조사하였으며, 70 °C 온도 분위기에서 DI water, 50% ethanol 수용액과 olive oil을 각각 사용하여 PVC 샘플로부터의 가소제의 이행성을 알아 보았다.

실 험

재료. 1,4-Cyclohexanedimethanol bis(aliphatic carboxylate)의 합성을 위하여 CHDM은 SK chemical(한국), 지방산 4종인 butyric acid, hexanoic acid, octanoic acid, 및 decanoic acid는 Sigma Aldrich(USA)에서 각각 구입하여 반응물로 사용하였다. 반응 촉매 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate는 Sigma Aldrich(USA), 반응 용매 toluene과 그 외 sodium bicarbonate, magnesium sulfate, anhydrous, tetrahydrofuran을 삼전순약(한국)에서 각각 구입하였다.

합성된 4종의 시클로헥산계 가소제 적용 시 사용한 PVC 수지는 한화케미칼(한국)의 P-1000과 KL-10을 사용하였고, 열 안정제는 송원산업(한국)의 BZ-191을 사용하였다.

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(aliphatic carboxylate)



Scheme 1. Esterification of CHDM with various aliphatic carboxylic acids.

의 합성. Scheme 1과 같은 화학반응식에 기초하여 CHDM과 지방산 4종을 각각 에스터화 반응으로 생성물을 획득하였다. 에스터화 반응 부산물인 물을 효과적으로 제거하기 위해서 dean-stark trap을 사용하였으며, 온도계를 장착한 3-neck round bottomed flask에 CHDM(0.329 mol), aliphatic carboxylic acid(0.725 mol, 2.2 equiv.), *p*-toluenesulfonic acid 1.5 wt%, 그리고 toluene 104 mL를 투입하였다. Magnetic bar를 사용하여 혼합물을 교반을 하면서 oil bath의 온도를 110 °C까지 승온시켰고, 7시간 동안 에스터화 반응을 수행하였다.

반응 종결 후, 과량의 carboxylic acid와 반응 촉매인 *p*-toluenesulfonic acid를 제거하기 위해 10 wt% sodium carbonate 수용액으로 추출하였고, DI water로 추가적으로 세척하였다. 반응혼합물의 toluene을 제거하기 위해서 rotary evaporator를 사용하였으며, 최종적으로 진공 증류하여 1,4-cyclohexanedimethanol bis(aliphatic carboxylate) 4종을 각각 얻었다.

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(butyrate) (이하 CHDMDB): Yield 84%, viscous oil, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ(ppm), 0.93(t, 3H), 1.38~1.83(m, 4H), 2.27(t, 2H), 3.88(d, 2H), 3.97(d, 2H).

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(hexanoate) (이하 CHDMDH): Yield 87%, viscous oil, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ(ppm), 0.88(t, 3H), 1.12~1.87(m, 6H), 2.29(t, 2H), 3.88(d, 2H), 3.97(d, 2H).

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(octanoate) (이하 CHDMDO): Yield 85%, viscous oil, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ(ppm), 0.87(t, 3H), 1.27~1.84(m, 8H), 2.29(t, 2H), 3.88(d, 2H), 3.97(d, 2H).

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(decanoate) (이하 CHDMDD): Yield 81%, viscous oil, ¹H NMR(500 MHz,

CDCl₃), δ(ppm), 0.87(t, 3H), 1.11~1.85(m, 10H), 2.29(t, 2H), 3.88(d, 2H), 3.97(d, 2H).

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(aliphatic carboxylate) 함유 PVC 배합 샘플 제조. 기계적 특성평가를 위한 PVC 배합 시편을 제조하기 위해서 본 연구에서 각각 합성한 4종의 가소제(60 phr)와 열 안정제(3 phr)를 PVC paste 수지(100 phr)에 각각 첨가하여 감압 조건하 기포를 제거하면서 충분히 교반시켜 PVC 졸 4종을 각각 제조하였다. 그리고 각각의 PVC 졸을 주형에 넣고, 가열 판의 온도 185 °C에서 약 6분 동안 4.0 ton의 하중을 주어 hot press를 이용하여 덩벨형과 코인 형태의 PVC 시편을 각각 제작하였다.

한편, 열분석과 가소제의 이행성 평가에 사용된 PVC 필름 시편은 PVC 수지를 tetrahydrofuran 용매에 10 wt% 농도로 용해시킨 후, 앞에서 합성한 4종의 가소제를 각각 첨가하여 충분히 교반하여 PVC 배합 용액을 제조한 후 용액을 주형에 넣은 후, 용매를 완전히 제거하여 필름형 PVC 배합 시편을 각각 제작하였다.

PVC 배합 시편의 기계적 특성 평가. 제작된 덩벨형 PVC 배합 시편을 사용하여 연신율, 인장강도 및 탄성률을 각각 측정하였다. 분석 장비는 LLOYD Instruments사(영국) LR 30K 모델의 UTM(universal testing machine)을 사용하였다. 측정 조건은 ASTM D648에 준하여 PVC 배합 시편은 길이 33 mm, 너비 0.25 inch, 그리고 두께 3 mm의 샘플을 제작하여 사용하였고, 인장 속도 50 mm/min.으로 설정하여 분석하였다.

코인형 PVC 배합 시편은 shore A durometer를 이용하여, ASTM D2240에 따라 경도를 분석하였다.

PVC 배합 시편의 열적 특성 평가. 제작된 필름 형태의 PVC 배합 시편의 열 안정성을 분석하기 위해서 TA사(USA) Q50 모델의 TGA(thermogravimetry analysis) 기기를 사용하였다. 질소 분위기 조건하, 온도 범위 40~600 °C, 그리고 승온 속도 10 °C/min으로 설정하여 열분석을 실시하였다. PVC 샘플의 유리 전이온도를 분석하기 위해서 Seiko Exstar사(일본) DMA/SS6100 모델의 DMA(dynamic mechanical analysis)를 사용하였고, 1 Hz, 온도 범위 -60~60 °C, 그리고 승온 속도 10 °C/min으로 설정하여 조사하였다.

PVC 배합 시편의 가소제 이행성 평가. PVC 시편에서의 가소제의 이행성을 알아보기 위해 제작한 필름형 PVC 배합 시편을 가로 50 mm, 세로 50 mm, 그리고 두께 0.25 mm로 준비하였다. PVC 시편은 ASTM D1239에 준하여, 70 °C DI water, olive oil, 및 50% ethanol 수용액에 각각 24시간 동안 함침, 그리고 완전히 건조한 후 필름형 시편의 무게 변화를 측정하였다. 이행 정도는 식 (1)을 통해 산출하였다.

$$\text{Degree of migration (\%)} = \frac{W_{\text{before}} - W_{\text{after}}}{W_{\text{before}} \times \chi} \times 100 \quad (1)$$

W_{before} : 함침 전 필름 시편 무게

W_{after} : 함침 후 필름 시편 무게

χ : 필름 시편 내 가소제의 무게 분율

결과 및 토론

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(aliphatic carboxylate) 가소제의 합성. CHDM과 카본 수가 다른 4종의 지방산을 각각 용액 반응시켜 4종의 에스터화 생성물을 높은 수율(> 80%)로 획득하였다. 4종의 1,4-cyclohexanedimethanol bis(aliphatic carboxylate)(이하 CHDM계 가소제) 구조를 ¹H NMR을 이용하여 분석하였다. Figure 1은 각 생성물의 스펙트럼을 보여주고 있다. 먼저, 지방산의 말단 -CH₃에 해당하는 피크는 약 0.9 ppm(triplet)에서 관찰되었고, aliphatic과 cyclic 단위구조의 -CH₂-에 해당하는 피크들은 1.1~1.9 ppm 영역에서, -CH-의 피크는 약 1.8 ppm(multiplet), carbonyl group 옆의 -CH₂- 피크는 2.3 ppm(triplet)에서 각각 관찰되었다. 한편, 본 연구에서 사용한 CHDM은 질량비 약 3대7 비율의 cis-와 trans- 이성체 혼합물을 사용하였고, 그에 해당하는 피크들이 각각 약

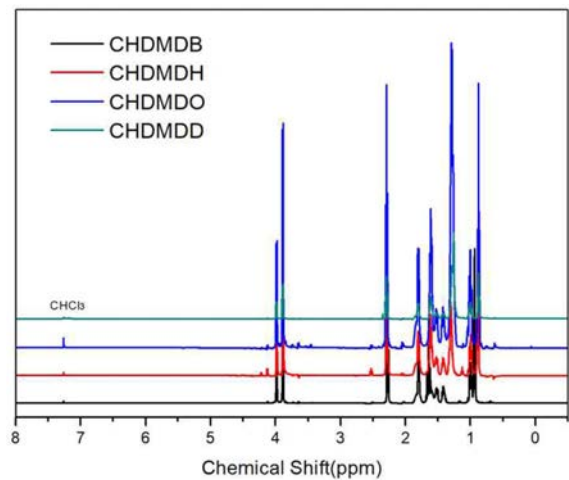


Figure 1. ¹H NMR spectra of 4 different CHDM based plasticizers.

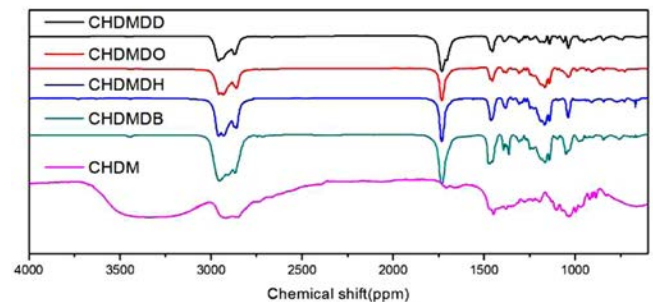


Figure 2. FTIR spectra of CHDM and four CHDM-based plasticizers, respectively.

3.8과 3.9 ppm에서 doublet 형태로 존재하는 것을 관찰하였다.

Figure 2은 합성된 4종의 CHDM계 가소제에 대한 FTIR 스펙트럼이다. CHDM의 -OH 관능기는 스펙트럼에서 3500~3100 cm⁻¹의 영역에서 관찰되나, 에스터화 반응 후의 생성물의 경우 이에 해당하는 피크는 관찰되지 않는 것을 확인하였다. 그리고 CHDM계 가소제 생성물 4종에서 ester 관능기에 해당하는 피크가 1750과 1300 cm⁻¹에서 각각 관찰되었다.

PVC 배합 시편의 물리적 특성 평가. Figure 3과 Table 1은 합성된 4종의 가소제가 동일 함량(60 phr)으로 첨가된 PVC 배합 샘플의 strain-stress curve와 그 측정 결과이다. 연신율은 가소제의 지방산 단위구조의 길이가 길어질수록, 즉 CHDMDB, CHDMDH, CHDMDO, 그리고 CHDMDD 순으로 감소하였고, 인장강도 및 탄성률의 경우에는 반대로 지방산의 단위구조의 길이가 길어질수록 증가하는 경향을 보여주었다. 비교적 카본 수가 적은 butyrate(C4) 및 hexanoate(C6) 구조 함유 CHDM계 가소제가 PVC에 대해서 가소화 효율이 더욱 우수하며, 지방산 단위구조의 길이가 커질수록(즉, C8 및 C10 경우) 가소화 효율이 작아지는 것으로 관찰되었다.

Figure 4는 shore A 경도의 분석 결과를 보여준다. 가소제의 지방산 단위구조의 길이가 길어질수록 높은 경도 값을 갖는 것으로 관찰되었고, 이러한 경향은 gel 이론과 lubricity 이론으로 설명 가능하다.⁷ 가소제의 분자량이 증가하면 PVC에 실질적으로 첨가되는 가소제의 몰수는 감소하고 연화 효과도 낮아져서 경도가 증가하는 것이다. PVC 샘플의 경도 측정 결

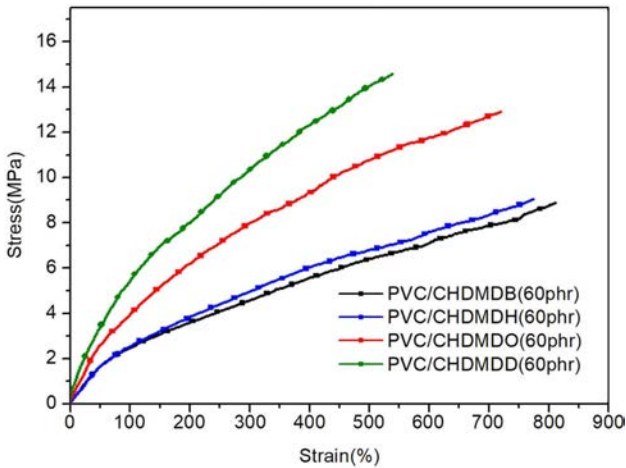


Figure 3. Stress-strain curves of CHDM-based plasticizer containing PVC samples.

Table 1. Mechanical Properties of PVC Samples Containing 4 Different CHDM Based Plasticizers (60 phr)

	CHDMDB	CHDMDH	CHDMDO	CHDMDD
Elongation at break (%)	809.4±30.7	797.8±25.2	709.6±10.3	545.3±15.2
Tensile strength (MPa)	8.9±0.8	9.5±0.9	13.2±1.0	15.1±0.9
Modulus at 100% elongation (MPa)	2.4±0.3	3.6±0.3	4.9±0.2	5.9±0.3

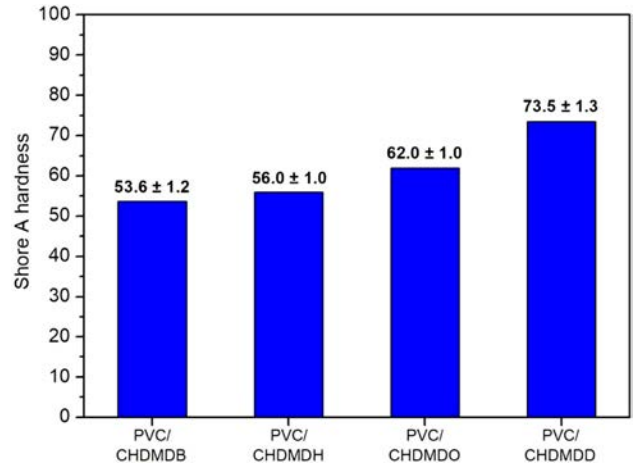


Figure 4. Shore A hardness of CHDM based plasticizer (60 phr) containing PVC samples.

과는 UTM 측정 결과와 동일한 경향을 나타낸다.

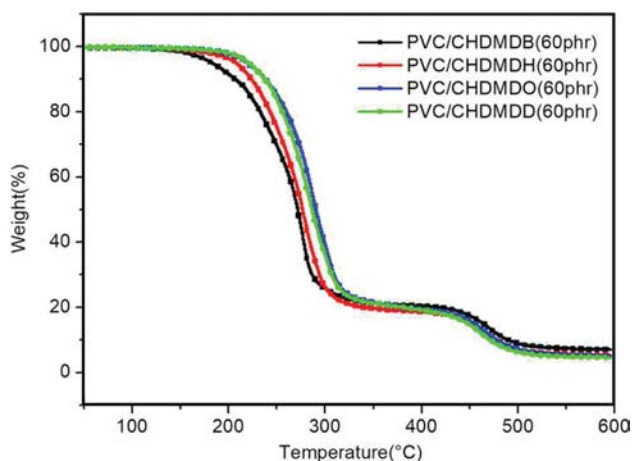
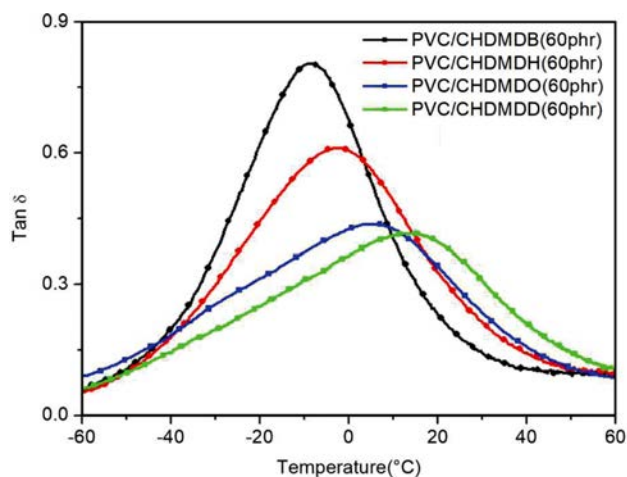
PVC 배합 시편의 열적 특성 평가. PVC는 적절한 가소제 없이는 가공이 불가능하고 200 °C 전후의 고온에 노출 시 내열성이 약한 가소제는 표면이행이 관찰되며 열분해와 더불어 탄화 과정도 발생한다.¹³

본 연구에서는 합성한 CHDM계 가소제가 PVC의 열 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 TGA를 이용하여 열분석을 수행하였다. Table 2 및 Figure 5는 4종의 CHDM계 가소제가 동일 함량(60 phr)으로 각각 첨가된 PVC 배합 시편의 TGA 결과를 보여주고 있다. 200 °C 전후의 1차적 무게 감소는 가소제의 표면이행 및 휘발로 기인하며 열분해의 경우, CHDMDB, CHDMDH, CHDMDO, 그리고 CHDMDD 순서로 무게 감소가 관찰되었으며, 지방산의 탄소 수가 가장 작은 그리고 분자량이 가장 작은 CHDMDB 가소제가 가장 빠르게 무게가 감소하였으며, 분자량이 가장 높은 CHDMDD가 가장 늦게 무게가 감소되는 것을 보여주었고, temporary char가 모든 가소제 함유 샘플에서 관찰되었으며, 600 °C 부근에서는 최종적인 탄화물이 12% 이상 수준에서 관찰되었다.

Table 2는 특정 무게 감소 영역에서의 온도를 나타낸다. PVC 배합 시편의 무게 손실률이 5%에서는 $T_{dec, 95\%}$ 로 나타내었고, 10%의 경우 $T_{dec, 90\%}$ 로, 50%에서는 $T_{dec, 50\%}$ 로 각각 표시하였다. $T_{dec, 95\%}$, $T_{dec, 90\%}$, 및 $T_{dec, 50\%}$ 모두 연속적인 무게 감소 범위에 속하며, 이 범위에서는 CHDM계 가소제가 함유한 지방산 단위구조의 길이가 길어질수록 PVC 시편의 특정 무

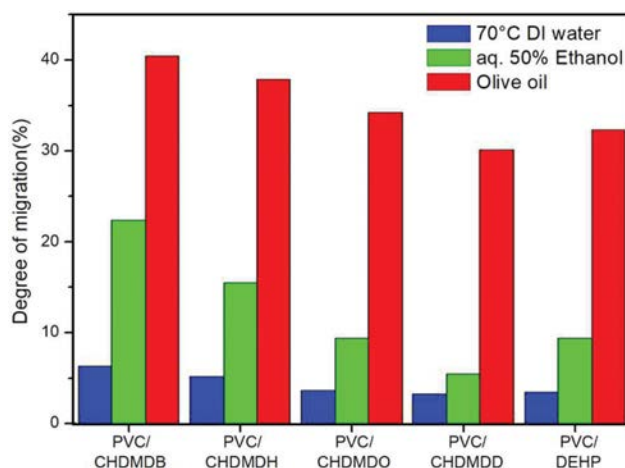
Table 2. TGA Results of CHDM-Based Plasticizer (60 phr) Containing PVC Samples Under N₂ Conditions

Samples	$T_{dec,95\%}$ (°C)	$T_{dec,90\%}$ (°C)	$T_{dec,50\%}$ (°C)	Residue (%), 600 °C
CHDMDB	188.58	212.97	275.26	14.23
CHDMDH	212.06	227.72	280.88	12.72
CHDMDO	214.15	230.51	286.18	12.58
CHDMDD	225.10	241.79	291.47	12.02

**Figure 5.** TGA traces of CHDM based plasticizers (60 phr) containing PVC samples under N₂ conditions.**Figure 6.** DMA curves of 4 PVC samples containing various CHDM-based plasticizers (60 phr).

계 손실률에서의 온도가 높은 것을 관찰하였다. 이를 통해 CHDM계 가소제의 지방산 단위구조의 길이가 더 클수록 PVC 배합 시편의 가소제 내이행성이 향상되는 것을 확인하였다.

한편, 다양한 PVC 배합 시편의 유리 전이온도(T_g)를 측정하기 위해서 DMA 분석을 실시하였다. 유리 전이온도 분석은 합성된 CHDM계 가소제가 PVC 수지에 미치는 가소화 효율을 예측할 수 있는 효과적인 방법이다. Figure 6은 다양

**Figure 7.** Degree of plasticizer migration for PVC samples containing various CHDM-based plasticizers (60 phr) for 24 h in 70 °C DI water, 50% ethanol and olive oil, respectively.

한 CHDM계 가소제(60 phr) 함유 PVC 배합 시편 4종의 온도에 따른 $\tan \delta$ 값을 보여주고 있다. 각 피크의 최대값은 PVC 시편의 유리전이온도를 의미하며 CHDMDB의 경우 T_g -8.4 °C, CHDMDH T_g -2.7 °C, CHDMDO의 T_g 4.8 °C, 그리고 CHDMDD는 13.2 °C의 T_g 값을 갖는 것으로 관찰되었다. 이를 통해서 동일 함량 조건에서 합성된 CHDM계 가소제가 갖는 지방산 단위구조의 길이가 짧아질수록 PVC에 대한 가소화 효율은 증가하는 것을 확인하였다.

PVC 배합 시편의 가소제 이행성 평가. 가소제가 첨가된 PVC 배합물의 이행성 특성은 매우 중요한 요소이다. 가소제가 많이 이행되는 PVC 제품은 가소성이 저하되어 내구성이 약하게 되며 특히, 특정 계열의 가소제가 이행되어 인체로 유입될 시 독성을 보이는 현상을 보여주고 있다.⁴ 본 연구에서는 합성된 CHDM계 가소제의 이행정도를 다양한 용매 조건 하에서 조사하였고, Figure 7에는 PVC 배합 시편 4종과 DEHP 가소제가 동일 함량으로 첨가된 PVC 배합 시편 1종의 이행 정도를 함께 그래프화하였다. 이행 정도는 전반적으로 CHDM계 가소제의 지방산 단위 구조의 길이가 길어질수록 감소하였고, 특히 탄소 수가 가장 긴 지방산 단위구조를 가지는 CHDMDD는 동일한 함량으로 포함된 DEHP 가소제보다도 낮은 이행성을 보여주고 있다.

결 론

본 연구에서는 CHDM 원료를 기반으로 하여 다양한 탄소 수(C4-C10)의 지방산 4종을 이용하여 PVC 적용 목표 CHDM 계 신규 가소제를 성공적으로 합성하였다. 합성된 가소제를 각각 사용하여 PVC 배합에 적용 및 시편 제작을 수행하였고, 이 PVC 시편을 사용하여 기계적, 열적 특성 및 PVC 시편으로부터 가소제의 이행성을 각각 조사하였다. 결과적으로, CHDM계 가소제의 지방산 단위구조의 탄소 수가 증가할수록 연신을 감소, 인장강도 및 탄성률은 증가하였고, shore A 경도는 증가하였다. 이를 통해, 합성된 CHDM계 가소제의 지방산 단위구조의 탄소 수가 적을수록 PVC의 가소화 효율 및 연화 효과가 우수해지는 것을 확인하였다. 열적 특성의 경우에는 합성된 CHDM계 가소제의 지방산 단위구조의 탄소 수가 증가할수록 PVC 시편의 열적 안정성과 유리 전이온도가 증가하는 경향을 보여줬다. 마지막으로 PVC 시편으로부터 합성된 CHDM계 가소제의 이행성은 지방산 단위구조의 길이가 커질수록 용매에서 이행성이 낮아지는 결과를 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 생활공감 환경보건기술 개발 사업(과제번호 2016002040001)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Chiellini, F.; Ferri, M.; Morelli, A.; Dipaola, L.; Latini, G. Perspectives on Alternatives to Phthalate Plasticized Poly(vinyl chloride) in Medical Devices Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1067-1088.
- Kim, J. K.; Kang, E.; Huh, K. M. Synthesis of a Coconut Oil-based Bioplasticizer and Its Effects on the Rheological and Fusion Properties of Poly(vinyl chloride). *Polym. Korea* **2019**, *43*, 778-786.
- Oh, S. J.; Kim, I. S.; Kim, S. H. Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Properties of Plasticized Poly(vinyl chloride)/TiO₂ Composites. *Polym. Korea* **2017**, *41*, 280-286.
- Lee, K. Y.; Lee, S. H. Effect of Di(2-ethyl hexyl)phthalate(DEHP) on the Onset of Puberty in Female Rat. *Dev. Reprod.* **2006**, *10*, 147-154.
- Chen, J.; Liu, Z.; Jiang, J.; Nie, X.; Zhou, Y.; Murray, R. E. A Novel Biobased Plasticizer of Epoxidized Cardanol Glycidyl Ether: Synthesis and Application in Soft Poly(vinyl chloride) Films. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56171-56180.
- Schettler, J. A. T.; Guidotti, T.; McCally, M. Health Risks Posed by Use of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: A Critical Review. *Am. J. Ind. Med.* **2001**, *39*, 100-111.
- Miao, Y.; Wang, R.; Lu, C.; Zhao, J.; Deng, Q. Lifetime Cancer Risk Assessment for Inhalation Exposure to Di(2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 312-320.
- Ferrer, C. B.; Garrigos, M. C.; Jimenez, A. Characterization and Thermal Stability of Poly(vinyl chloride) Plasticized with Epoxidized Soybean Oil for Food Packaging. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2207-2212.
- Palacios, O. Y. S.; Rincon, P. C. N.; Corriou, J. P.; Pardo, M. C.; Fonteix, C. Low-molecular-weight Glycerol Esters as Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *J. Vinyl Addit. Technol.* **2014**, *20*, 65-71.
- Jia, P. Y.; Zhang, M.; Hu, L. H.; Feng, G. D.; Bo, C. Y.; Zhou, Y. H. Synthesis and Application of Environmental Castor Oil Based Polyol Ester Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2187-2193.
- Neuse, E. W.; Van Schalkwyk, J. D. Cardanol Derivatives as PVC Plasticizers. II. Plasticizer Evaluation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21*, 3023-3033.
- Crespo, J. E.; Sanchez, L.; Balart, R.; Lopez, J. Mechanical Properties and Fracture Surface Morphology of DEHP and DINCH Based Vinyl Plastics. *J. Elastom. Plast.* **2009**, *41*, 145-161.
- Dupont, L. A.; Gupta, V. P. Degradative Transesterification of Terephthalate Polyesters to Obtain DOTP Plasticizer for Flexible PVC. *J. Vinyl Technol.* **1993**, *15*, 100-104.