

지방산을 이용한 고리형 에스터 화합물의 합성 및 그의 가소 특성 연구

이한나 · 장혜진 · 우제완[†]

상명대학교 화학신소재학과
(2023년 3월 21일 접수, 2023년 3월 23일 수정, 2023년 3월 24일 채택)

Synthesis and Plasticity of Cyclic Ester Compounds Using Fatty Acids

Han-Na Lee, Hye-Jin Jang and Je-Wan Woo[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea
(Received March 3, 2023; Revised March 23, 2023; Accepted March 24, 2023)

초 록

본 연구에서는 내분비계 교란 물질로 알려진 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위하여 동·식물성 오일로부터 추출되는 지방산과 고리를 포함하는 알코올을 이용하여 가소제 후보물질을 합성하고, 가소화 효율을 포함한 가소제로서의 특성을 평가하였다. 지방산 3종(caprylic acid, capric acid, lauric acid)과 알코올 3종(solketal, benzyl alcohol, cyclohexanol)의 에스터화 반응으로 합성한 9종의 화합물의 구조는 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였다. 합성한 9종의 가소제 후보물질은 PVC 수지에 첨가하여 가소 특성을 평가하였고, 상용 가소제인 di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), di(isononyl)cyclohexane-1,2-dicarboxylates (DINCH), epoxidized soybean oil (ESO)과 비교·분석하여 대체 가소제로서의 가능성을 평가하였다. 결과에 따르면 가소화 효율은 DEHP 대비 0.96~1.02 배, ESO 대비 0.94~0.98 배로 비슷한 결과를 얻었으며, DINCH의 경우보다는 1.05~1.10 배 우수한 결과를 보였다. 열적 안정성은 DEHP, DINCH보다 다소 떨어지나 ESO의 경우보다는 우수한 결과를 나타내었다. 용출성 시험 결과, 수성용매인 물과 유성용매인 노말 헥세인에서 DEHP, DINCH보다 다소 높은 결과를 보였으나 ESO 대비 유사하거나 우수한 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

Abstract

In this study, to replace phthalate-based plasticizers known as endocrine disruptors, compounds as plasticizer candidates were synthesized by using alcohols containing rings and fatty acids extracted from animal and vegetable oils, and their properties as plasticizers, including their plasticization efficiency, were evaluated. Nine compounds synthesized by esterification of fatty acids (caprylic acid, capric acid, lauric acid) and alcohols (solketal, benzyl alcohol, cyclohexanol) were identified by ¹H-NMR. The nine synthetic compounds were evaluated for their plasticity by adding them to PVC resin, and compared with the commercial plasticizers DEHP, DINCH, and ESO. According to the results, plasticization efficiency was 0.96 to 1.02 times higher than DEHP, 0.94 to 0.98 times higher than ESO, and 1.05 to 1.10 times higher than DINCH. Thermal stability was somewhat lower than that of DEHP and DINCH, but showed better results than ESO. The results of the solvent extraction test showed that both aqueous and oily solvents showed higher values than DEHP and DINCH but showed similar or superior properties to ESO.

Keywords: Plasticizer, Cyclic ester compound, Di-2-ethylhexyl phthalate, Epoxidized soybean oil, Di(isononyl)cyclohexane-1,2-dicarboxylates

1. 서 론

가소제는 가장 일반적으로 사용되는 열가소성 소재 중 하나인 Polyvinyl chloride (PVC)에 첨가하여 소재의 유연성과 성형성을 높이는 물질이다[1,2]. PVC의 외부가소화는 편재화된 C-Cl 결합과 극성을

띠는 가소제의 정전기적 상호작용으로 이루어진다. 정전기적 상호작용(Van der Waals force, dipole-dipole interaction)은 1차 화학결합보다 약한 힘이지만 결합을 유지하기에 충분하므로 벤젠 고리나 에스터와 같은 극성결합을 포함하는 가소제가 고분자의 무정형 영역에서 용매화된다. 그리고 가소제의 side chain 길이, 가지화 정도에 따라 고분자의 유리전이온도를 낮춰 가소화 효율을 높일 수 있다. 대표적으로, 가소제가 첨가된 PVC는 의료기기, 포장재, 장난감, 전자기기 등의 제품으로 생산하는 데 이용된다[3-5].

가소제 소비량의 80%를 차지하는 프탈레이트계 가소제는 우수한 상용성 및 가소화 효율, 높은 겔화 능력, 낮은 휘발성, 저렴한 비용 등의 장점이 있어 산업에서 다양하게 사용되었다[6,7]. 그러나, 제품의

[†] Corresponding Author: Sangmyung University
Department of Chemical Engineering and Materials Science, Seoul 03016, Republic of Korea
Tel: +82-2-2287-5301 e-mail: jwwoo@smu.ac.kr

사용과 폐기 과정에서 외부로 용출되어 환경과 인체에 악영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다. 인체에 노출 시 내분비계 교란 물질로 작용하여 생식 기형, 알레르기, 천식 등을 유발할 수 있고[8,9] 환경 호르몬 bisphenol A (BPA)와 유사하게 인체 건강에 유해할 수 있음을 나타내는 연구 결과가 발표되었다[10]. 독성에 대한 논란이 계속되면서, 유럽(EU)과 미국은 장난감과 유아용품에 대한 프탈레이트계 가스제의 사용을 규제하고, 제품에 사용 가능한 함량을 0.1 wt% 이하로 제한하였다[11].

전 세계적으로 안전에 대한 관심이 꾸준히 증가하여 독성물질로 의심받는 프탈레이트계 가스제를 대체하기 위한 친환경 가스제를 개발하려는 연구가 활발하다.

가공 제품으로부터 용출되는 문제를 개선하기 위해 고분자 형태의 가스제가 연구된 바 있다[12,13]. 그러나 이는 분자량이 크기 때문에 용출과 휘발성 문제를 개선할 수 있으나, 고분자 수지와의 혼합이 어렵고 사슬의 얽힘과 결정화로 인해 가스화 효율을 감소시킨다는 단점을 갖는다.

저분자량의 가스제는 분자량이 작아 약한 interaction을 형성한 고분자로부터 쉽게 용출되는 문제가 있다[14]. 또한, 나프타 분해 공정에서 발생하는 부산물 중 cyclopentadiene (CPD), dicyclopentadiene (DCPD)을 활용하여 제조한 norbornene dialkyl ester 화합물을 대체 가스제로서 평가한 연구들이 보고된 바 있다. 결과에 따르면 DEHP 대비 물리적 물성이 우수하고 극성부인 norbornene 구조로 인해 고분자로부터 용출이 감소함을 보였다[15-22]. 이는 석유 화학 공정에서 발생한 C5 무용 자원을 이용하여 친환경적이고, 물성이 우수한 비프탈레이트계 가스제로서 주목받고 있으나 최종 단가가 높아 상용화에 어려움이 있는 것으로 보인다.

독성이 없는 가스제를 개발하기 위해 바이오 기반의 원료를 이용한 가스제 연구 또한 활발하게 진행되고 있다. 식물성 유지계 가스제인 epoxidized soybean oil (ESO)는 PVC에 첨가하여 유연성을 높이고, PVC 제품의 열분해를 최소화하는 안정제로도 사용되고 있다. Epoxide 고리에 있는 산소 원자는 PVC 분해 시 생성되는 HCl과 반응하고, 불안정한 염소 원자를 PVC 사슬로 복원해주는 역할을 한다 [23,24]. 그 외에도 cardanol[25], isosorbide[26], citric acid[27] 등의 식물성 원료 기반의 가스제 합성 연구가 발표되었다.

이처럼 고분자의 물성을 개선하기 위해 첨가되는 가스제는 고분자 수지에 대한 높은 상용성과 낮은 용출성, 저렴한 가격 및 무독성 등이 요구된다. 가스제 시장에서 소비량이 가장 많은 프탈레이트계 화합물은 일부 독성을 일으켜 안정성의 문제가 제기되고 있어 그를 대체할 친환경 가스제의 개발이 시급한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 프탈레이트계 가스제에 대체할 친환경적인 가스제를 개발하기 위해 동식물성 오일로부터 추출되는 다양한 지방산을 이용하여 고리를 포함하는 에스터 화합물을 합성하고 그들의 가스특성을 분석하여 대체 가스제로서의 적용 가능성을 확인하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

Caprylic acid, capric acid, lauric acid는 TCI사에서 구입하였고, sol-ketal, benzyl alcohol, cyclohexanol은 Alfa Aesar에서, p-toluene-sulfonic acid monohydrate, DEHP는 Sigma Aldrich에서, Hexamol® DINCH는 BASF, ESO는 Aladdin Industrial Corp에서, toluene, diethyl

ether는 (주)대정화학으로부터, sodium chloride, sodium bicarbonate, celite545, anhydrous magnesium sulfate, tetrahydrofuran, n-hexane, ethyl acetate는 (주)삼전화학에서, P-1000 (PVC, 평균중합도 1000)은 한화 케미칼에서 구입하였으며, 구입한 모든 화합물은 추가정제 없이 사용하였다.

2.2. 고리형 에스터의 합성

2구 등근바닥 플라스크에 지방산(1.0 mol), 알코올(0.5 mol)과 촉매 (0.01 mol)를 투입한 뒤 온도설정을 130 °C로 하여 6 h 동안 환류시키며 교반하였다. 반응 종결은 Dean-Stark trap에 수집된 물의 양 및 TLC (thin layer chromatography, eluent: ethyl acetate / n-hexane = 1 / 4)로 확인하였다. 생성물은 상온까지 냉각 후 포화 NaHCO₃ solution으로 씻어준 후 ether (30 mL)로 3회 추출하여 미반응 산과 촉매를 중화시켰다. 추출한 유기층은 증류수(15 mL)와 brine (10 mL)으로 3회 씻어 준 후 MgSO₄ 로 건조하여 감압여과 하였다. 미반응 알코올은 진공 감압 증류를 이용하여 제거 후 고리형 에스터계 화합물을 합성하였다. 합성된 9종의 화합물은 (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl octanoate (SOC), (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl decanoate (SDE), (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl dodecanoate (SDO), benzyl octanoate (BOC), benzyl decanoate (BDE), benzyl dodecanoate (BDO), cyclohexyl octanoate (COC), cyclohexyl decanoate (CDE), cyclohexyl dodecanoate (CDO)이며 ¹H-NMR (¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy, Bruker, AVANCE 250MHz spectrometer)을 이용하여 구조를 확인하였고 ¹H-NMR 용매는 chloroform-d (CDCl₃, Cambridge isotope laboratories Inc.)을 사용하였다.

2.3. 연질 PVC 필름 제작

PVC 필름은 tetrahydrofuran (THF)에 PVC 100 part per hundred resin (phr)과 합성된 고리형 에스터계 화합물 50 phr을 섞은 후 mechanical stirrer를 이용하여 상온에서 36~48 h 교반하였다. 투명해진 용액은 유리 살레에 기포가 생기지 않게 부은 후 상온에서 48 h 동안 서서히 용매를 증발시킨 다음 50 °C, 진공상태에서 48 h 동안 건조시켜 연질 PVC 필름을 제작하였다.

2.4. 가스화 효율(E) 평가

DEHP를 기준으로 한 가스화 효율(E)을 계산하기 위해 PVC 필름의 유리전이온도(T_g)를 측정하여 식(1)에 적용하였다. DSC (differential scanning calorimetry, DSC-Q2000, TA Instrument LTD) 분석 조건은 5 mg의 분석 샘플을 취하여 질소 분위기(100 mL/min)에서 10 °C/min의 승온 속도로 -100 °C에서 100 °C까지 가열하여 유리전이온도를 측정하였다.

$$\text{가스화 효율}(E) = \frac{T_g(NON) - T_g(SAMPLE)}{T_g(NON) - T_g(DEHP)} \quad (1)$$

2.5. 용출성 평가

American standard test and method (ASTM) D 1239-07, D5227-95의 시험법을 따라 수성 용매인 물과 유기 용매인 노말 헥세인에 대한 화합물의 용출성 평가를 진행하였다. 시편은 크기 10 × 10 mm의 PVC 필름으로 준비하여 수성 용매인 물(100 mL)에서 넣고 상온에서 24 h 방치 후 초기 질량대비 질량손실률 및 용출량을 계산하였다. 노말 헥세인에 대한 용출시험은 10 × 10 mm의 PVC 필름을 250 mL

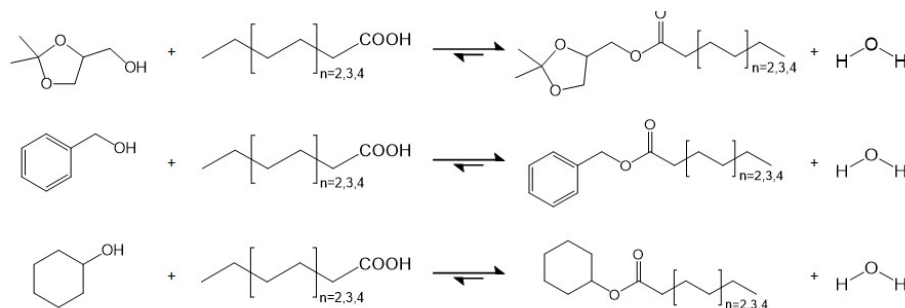


Figure 1. Reaction scheme for synthesis of cyclic ester compounds.

Table 1. Optimized Reaction Condition and Results of Esterification Aliphatic Acids and Cyclized Alcohols under *p*-TsOH as Catalyst at 110 °C and 6 h

Name	Abbr.	Acohol	Fatty acid	Mol ratio	Yield (%)
(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl ocatanoate	SOC	solketal	caprylic acid	0.5:1	66.17
(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl decanoate	SDE	solketal	capric acid	0.5:1	73.30
(2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl dodecanoate	SDO	solketal	lauric acid	0.5:1	69.50
benzyl ocatanoate	BOC	benzyl alcohol	caprylic acid	2:1	88.90
benzyl decanoate	BDE	benzyl alcohol	capric acid	2:1	95.69
benzyl dodecanoate	BDO	benzyl alcohol	lauric acid	2:1	96.73
cyclohexyl ocatanoate	COC	cyclohexanol	caprylic acid	2:1	93.36
cyclohexyl decanoate	CDE	cyclohexanol	capric acid	2:1	94.87
cyclohexyl dodecanoate	CDO	cyclohexanol	lauric acid	2:1	90.44

용매에 넣어 50 °C에서 2 h 동안 용매를 환류시키며 교반 후, 12 h 이상 상온에서 완전히 건조시킨 필름의 질량을 측정하여 초기 질량대비 손실률 및 용출량을 계산하였다.

2.6. 열안정성 평가

합성한 고리형 에스터 화합물의 열안정성을 평가하기 위하여 TGA (thermogravimetric analysis, TGA-Q50, TA Instrument LTD)를 이용하여 열적 분해 거동을 측정하였다. TGA 분석 조건은 질소 분위기 (100.0 mL/min)에서 온도 범위를 상온에서 600 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시키며 샘플이 5%, 10%, 50% 분해되는 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고리형 에스터의 합성 및 분석

고리형 에스터계 화합물을 합성하기 위한 반응식을 Figure 1에 나타내었으며, 예비 실험을 통해 얻은 결과를 반영하여 산 촉매로는 *p*-TsOH 0.01 mol, 반응 온도 130 °C, 반응 시간 6 h으로 고정시킨 조건에서 알코올/지방산의 몰 비를 0.5, 1.0, 2.0으로 변화시켜 가장 높은 수율을 보이는 조건에서 9종의 화합물을 합성하였다. 수율과 반응 조건은 Table 1에 정리하였다.

Solketal/지방산의 몰 비 = 0.5에서 에스터화 반응을 수행하여 3종의 화합물을 합성하였고, 이 때 수율은 SOC 66.17%, SDE 73.30%, SDO 69.50%로 나타났다. 이는 벤질이나 사이클로 헥실기를 포함하는 다른 6종의 에스터 합성 시에 얻은 수율에 비하여 현저히 낮은 결과인데, 고리에 산소 원자 2개를 포함하는 1,3-다이옥솔레인(1,3-Dioxolane) 에스터 화합물(SOC, SDE, SDO)의 경우 반응 온도인 130 °C에서 일부

분해되는 모습이 관찰되었으며, 이로 인해 상대적으로 수율이 낮은 것으로 판단된다. Benzyl alcohol/지방산의 몰 비 = 2.0에서 에스터화 반응을 수행하여 3종의 화합물을 합성하였으며 이때 얻은 수율은 BOC 88.90%, BDE 95.69%, BDO 96.73%로 나타났다. Cyclohexanol 지방산의 몰 비 = 2.0에서 에스터화 반응을 수행하여 COC 93.36%, CDE 94.87%, CDO 90.44%의 수율을 얻었다. 합성한 9종의 고리화된 에스터 화합물의 구조는 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였고 이를 Figure 2(a)-(c)에 나타내었다.

Solketal과 지방산(caprylic acid, capric acid, lauric acid)이 에스터화 반응하여 합성한 화합물 SOC, SDE, SDO의 ¹H-NMR은 Figure 1(a)에서 보는 바와 같이, 0.70~0.89 ppm에서 지방산의 말단기에 있는 CH₃ peak (a), 1.04~1.45 ppm에서 지방산 CH₂ peak (b)와 solketal의 neopentyl기 peak (b), 1.50~1.62 ppm에서 carbonyl기의 β 탄소 CH₂ peak (c), 2.24~2.33 ppm에서 carbonyl기 α 탄소의 CH₂ peak (d), 3.38~4.33 ppm에서 peak (e)를 통하여 합성한 화합물 SOC, SDE, SDO의 구조를 확인하였다. Benzyl alcohol과 지방산(caprylic acid, capric acid, lauric acid)이 에스터화 반응하여 합성한 화합물 BOC, BDE, BDO의 ¹H-NMR은 Figure 1(b)에 나타내었다. 0.77~0.83 ppm에서 지방산의 말단기에 있는 CH₃ peak (a), 1.19~1.25 ppm에서 지방산 CH₂ peak (b), 1.51~1.63 ppm에서 carbonyl기의 β 탄소 CH₂ peak (c), 2.24~2.31 ppm에서는 carbonyl기의 α 탄소의 CH₂ peak (d), 5.04~5.12 ppm에서 peak (e), 7.18~7.36 ppm에서 benzyl기 부분의 peak (f)를 확인하여 합성한 화합물 BOC, BDE, BDO의 구조를 확인하였다. Cyclohexanol과 지방산(caprylic acid, capric acid, lauric acid)이 에스터화 반응하여 합성한 화합물 COC, CDE, CDO의 ¹H-NMR은 Figure 1(c)에 나타내었다. 0.64~0.91 ppm에서 지방산의 말단기에 있는 CH₃ peak (a), 1.03~

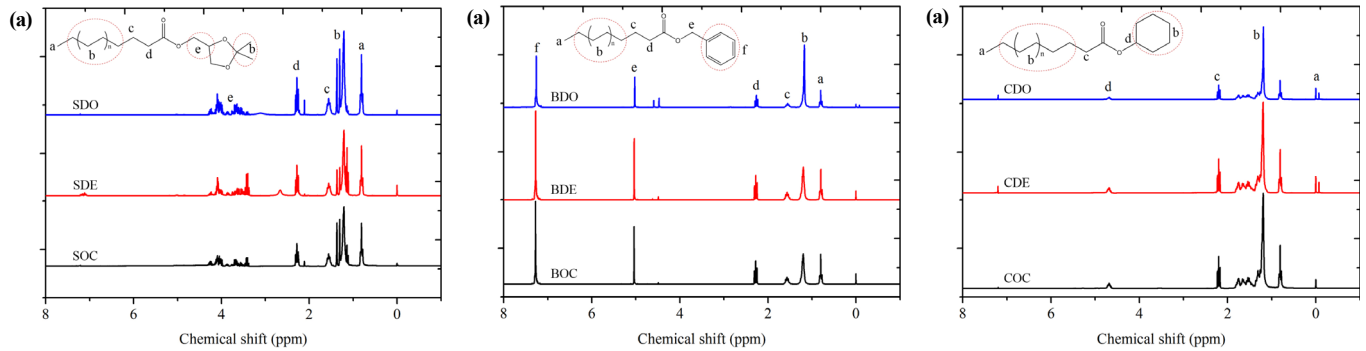


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (a) (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl carboxylates, (b) benzyl carboxylates and (c) cyclohexyl carboxylates.

Table 2. Glass Transition Temperature(T_g) and Plasticization Efficiency(E) of PVC Films Containing Synthesized Compounds and Commercial Plasticizers

	NON	DEHP	ESO	DINCH	SOC	SDE	SDO	BOC	BDO	BDE	COC	CDE	CDO
T_g (°C)	46.63	15.65	14.94	18.45	16.20	16.80	16.93	16.69	15.58	15.62	16.51	16.06	16.14
E	-	1.00	1.02	0.90	0.98	0.96	0.96	0.97	1.02	1.00	0.97	0.99	0.98

1.88 ppm에서 지방산 CH₂ peak (b)와 cyclohexyl기의 CH₂ peak(b) 2.10~2.28 ppm에서 carbonyl기의 α 탄소 CH₂ peak (c), 4.61~4.83 ppm에서는 cyclohexane과 carbonyl기가 연결된 탄소의 CH peak (d)를 확인하여 합성한 화합물 COC, CDE, CDO의 구조를 확인하였다.

3.2. 가소화 효율

합성한 고리형 에스터계 화합물 9종과 상용화된 가소제 3종(DEHP, DINCH, ESO)를 포함한 PVC 필름의 유리전이온도를 측정하고, 식 (1)에 적용하여 구한 가소화 효율을 Table 2에 정리하였다. 그 결과 합성한 고리형 에스터 화합물의 가소화 효율은 DEHP를 기준으로 0.96~1.02배로 확인되었고, ESO 대비 0.94~0.98배로 확인되었다. 상용화된 가소제 DEHP, ESO 대비 낮거나 비슷하였고, DINCH와 비교해서는 1.05~1.10배의 우수한 결과를 나타내었다. 이는 Figure 3으로 설명되는 것처럼 고리형 에스터계 화합물들이 고분자 사이에서 free volume을 형성하여 가소화 되었음을 알 수 있으며 벤질기를 포함하는 고리형 에스터계 화합물 BDE, BDO의 경우 극성부의 benzen ring이 작용하는 요인으로 상용성과 안정성을 제공하여 가장 우수한 결과를 나타낸 것으로 보인다. 또한 고리형 에스터계 화합물의 비극성부 알킬기에 의해 PVC 분자 간 free volume이 증가하여 PVC 구조에 유연성을 부여할 수 있는 것으로 판단된다.

3.3. 용출성 평가

용출성 평가는 일상생활에서 가장 자주 사용하는 용매인 물과 식물성 오일, 상대적으로 가혹한 조건으로는 극성용매인 50% 에탄올, 비극성 용매인 n-헥세인에 대한 용출성 시험을 진행하였으나, 각각의 합성 화합물의 용출성은 사용한 용매의 극성에 크게 영향을 받는 결과를 보여주어 50% 에탄올의 경우에는 물을 사용한 시험 결과와 대단히 유사하였으며, 식물성 오일을 사용한 시험 결과는 비극성 용매인 n-헥세인에 대한 용출성 시험 결과와 거의 유사하였다. 그러므로 본 논문에서는 물과 n-헥세인에 대한 용출성 시험을 중심으로 설명하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

증류수에서 용출성 평가 결과 DEHP 및 DINCH를 가소제로 사용한 경우와 비교하면 다소 높은 양의 용출이 확인되었으며, 이는 가지가

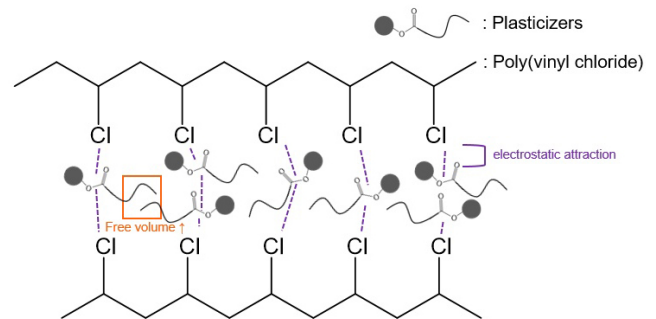


Figure 3. Plasticization of cyclic ester compounds in PVC polymers.

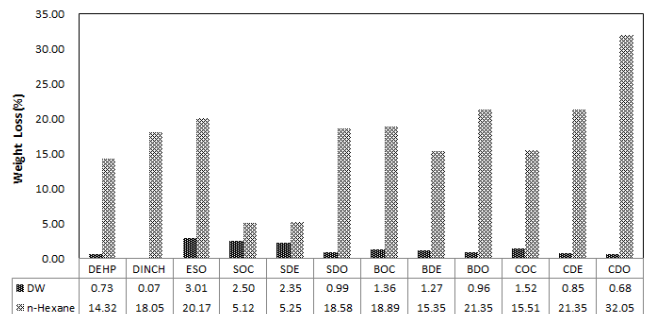


Figure 4. Migration test results from PVC film involving synthesized compounds and commercial plasticizers into distilled water and n-hexane.

많아 입체 장애가 상대적으로 큰 화합물인 DEHP나 DINCH의 경우보다 PVC 고분자로부터의 분자의 이동이 비교적 자유롭기 때문일 것으로 사료된다. 같은 이유로 본 연구에서 합성한 고리형 에스터 화합물들이 ESO 보다는 분자의 이동이 자유롭지 못하기 때문에 용출성이 낮은 결과를 나타낸 것으로 보인다. 또한 알킬그룹의 탄소수가 증가할수록 물에 대한 용해도를 낮아지므로 용출성이 감소하는 경향을 보였고, 방향족 고리를 포함하는 BOC, BDE, BDO의 경우 지방족 고리

Table 3. Decomposition Temperature of PVC Films Involving Synthesized Compounds and Commercial Plasticizers

Weight Loss	DEHP	DINCH	ESO	BOC	BDE	BDO	COC	CDE	CDO
5% (°C)	212.1	227.3	192.4	166.3	140.5	162.8	185.3	144.1	138.0
10% (°C)	229.2	246.4	220.3	214.9	161.0	187.0	236.3	173.1	154.7
50% (°C)	294.2	298.4	290.4	296.7	286.8	288.1	298.5	287.5	269.5

를 포함한 화합물보다 적은 용출을 보였는데, 이는 PVC와의 상용성이 높아졌기 때문으로 판단된다. 노말 헥세인에서는 고리형 에스터계 화합물 모두 상용화된 가소제 DEHP, DINCH의 경우보다 용출성이 높게 나타났으나, ESO와 비교할 경우 사이클로헥실 그룹을 포함하는 에스터 화합물 CDO와 CDE 그리고 벤질 그룹을 포함하는 BDO를 제외하고 화합물 대부분은 우수한 용출 특성을 나타내었다. 여기에서 물에서의 용출 특성과 반대로 노말 헥세인에서는 알킬그룹의 사슬길이 가 길수록 친유성이 증가해 용출이 잘 일어나는 것을 확인할 수 있다.

3.4. 열안정성 평가

산소 원자 2개를 포함하는 1,3-다이옥솔레인(1,3-Dioxolane) 고리의 에스터 화합물 3종(SOC, SDE, SDO)의 경우 반응온도인 130 °C에서도 일부 분해되는 현상을 보이고 또 예비 실험 결과 열적 안정성이 낮은 것으로 판단되어 본 평가에서 제외하고, 벤젠 고리를 포함하거나 사이클로헥실 고리를 포함하는 화합물 6종과 상용 가소제를 포함하는 PVC film의 5%, 10%, 50% 분해온도를 Table 3에 나타내었고, 이들 PVC film의 온도 상승에 따른 TGA상의 질량 감소 곡선을 Figure 5에 나타내었다.

그 결과 화합물 사슬의 탄소수가 적을수록 열안정성이 우수한 경향을 보였는데, 이는 화합물의 비극성인 선형 알킬 사슬이 길어질수록 PVC 분자 사슬의 free volume을 증가시키지만 PVC 분자 사슬과 화합물간의 정전기적인 결합력이 상대적으로 감소되기 때문인 것으로 사료된다. 초기 5%에서 10% 질량 손실이 있는 영역에서 분해온도가 DEHP나 DINCH의 경우보다 다소 낮았으나, COC의 경우 ESO에 비해 열안정성이 높음을 확인할 수 있었다. 또한 열안정성은 지방족 사슬의 길이에 더 큰 영향이 있는 것으로 나타나는데, 길이가 짧을수록 상대적으로 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 비슷한 구조의 고리를 포함한 화합물이나 지방족 사슬의 길이를 변화시킨다면 PVC와의 상용성을 더욱 개선하면서 높은 열안정성을 가진 가소제 후보물질을 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 동식물성 오일에서 추출되는 지방산 3종과 고리를 포함하는 알코올 3종을 반응시켜 9종의 고리형 에스터 화합물을 합성하고, 이들 화합물들을 PVC 수지에 적용하여 가소화 효율, 용출성 및 열안정성 등 가소특성을 평가하였다. 상용 가소제인 DEHP, DINCH, ESO와 비교 분석한 결과 합성된 고리형 에스터계 화합물을 적용한 PVC 필름의 가소화 효율은 DEHP 대비 0.96~1.02 배, ESO 대비 0.94~0.98 배로 비슷한 결과를 얻었으며, DINCH의 경우보다는 1.05~1.10 배 우수한 결과를 보였다. 또한 9종의 화합물을 적용한 용출성 시험 결과 물과 유기성 용매인 노말 헥세인(CDO 제외)에서의 용출성은 ESO의 경우보다는 대체적으로 우수한 결과를 보여 대표적인 식물성 유지계 가소제 ESO를 대체할 PVC 친환경 가소제로서 경쟁력을 갖춘 것으로 사료된다. 하지만 석유 기반의 화합물인 DEHP이나

DINCH과 비교한 용출성은 다소 불리한 결과를 얻었다. 열적 안정성은 1,3-다이옥솔레인(1,3-Dioxolane) 고리의 에스터 화합물 3종(SOC,

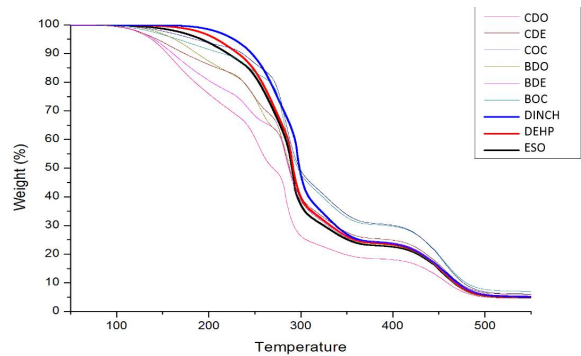


Figure 5. TGA curves of the PVC films involving synthesized cyclic ester compounds and commercial plasticizers.

SDE, SDO)을 제외한 6개의 화합물의 경우 DEHP, DINCH와 비교하여 비슷하거나 근소하게 열세를 보였지만 ESO에 비해서는 우수한 결과를 얻었으므로 추후 연구에서 천연기반의 지방산과 알코올의 화학구조를 최적화한다면 상업성을 확보한 가소제를 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2018년도 상명대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. M. Sadat-Shojai and G. Bakhshandeh, Recycling of PVC wastes, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 404-415 (2011).
2. S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, and S. Valiyaveetil, Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability, *Carbon.*, **49**, 198-205 (2011).
3. M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos, and M. M. Beppu, Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *Eur. Polym. J.*, **47**, 254-263 (2011).
4. P. H. Daniels, A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **15**, 219-223 (2009).
5. I. Omrani, A. Ahmadi, A. Farhadian, H. K. Shendi, N. Babanejad, and M. R. Nabid, Synthesis of a bio-based plasticizer from oleic acid and its evaluation in PVC formulations, *Polym. Test.*, **56**,

- 237-244 (2016).
6. J. Chen, Z. Liu, J. Jiang, X. Nie, Y. Zhou, and R. E. Murray, A novel bio-based plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: synthesis and application in soft poly (vinyl chloride) films, *RSC Adv.*, **5**, 56171-56180 (2015).
 7. M. Bocqué, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol, and J. Robin, Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **54**, 11-33 (2016).
 8. S. Magdoui, R. Daghbir, S. K. Brar, P. Drogui, and R. D. Tyagi, Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: A critical review, *J. Environ. Manage.*, **127**, 36-49 (2013).
 9. J. Jurewicz and W. Hanke, Exposure to phthalates: Reproductive outcome and children health, A review of epidemiological studies, *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, **24**, 115-141 (2011).
 10. S. Singh and S. S. Li, Bisphenol A and phthalates exhibit similar toxicogenomics and health effects, *Gene*, **494**, 85-91 (2012).
 11. O. Fenollar, L. Sanchez-Nacher, D. Garcia-Sanoguera, J. López, and R. Balart, The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer, *J. Mater. Sci.*, **44**, 3702-3711 (2009).
 12. S. Y. Soong, R. E. Cohen, and M. C. Boyce, Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly(vinyl chloride), *Polymer*, **48**, 1410-1418 (2007).
 13. J. Choi and S. Kwak, Hyperbranched poly(ϵ -caprolactone) as a nonmigrating alternative plasticizer for phthalates in flexible PVC, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3763-3768 (2007).
 14. K. W. Lee, J. W. Chung, and S. Kwak, Synthesis and characterization of bio-based alkyl terminal hyperbranched polyglycerols: a detailed study of their plasticization effect and migration resistance, *Green Chem.*, **18**, 999-1009 (2016).
 15. J. S. Park and J. W. Woo, Eco-friendly esterification of dicarboxylic acid using recovered boric acid, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 72-76 (2013).
 16. Y. W. Jin, J. S. Park, Y. S. Park, and J. W. Woo, The synthesis and characterization of nadic dialkyl-ester derivatives with trialkyl borate, *Adv. Mater. Res.*, 1849-1852 (2012).
 17. S. H. Park, J. S. Park, T. W. Ko, Y. S. Park, and J. W. Woo, Esterification of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride under titanium catalyst, *Adv. Mater. Res.*, 642-646 (2013).
 18. J. S. Park, D. H. Yun, T. W. Ko, Y. S. Park, and J. W. Woo, Kinetic study of the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with bis(2-ethylhexyl) maleate, *Adv. Mater. Res.*, 634-638 (2013).
 19. J. S. Park, H. C. Oh, Y. S. Park, and J. W. Woo, Synthesis of norbornene derivative using Diels-Alder reaction, *Adv. Mater. Res.*, **421**, 136-139 (2012).
 20. D. H. Yun, T. W. Ko, and J. W. Woo, Study on physical properties of PVC involving norbornene dialkyl ester, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 602-606 (2014).
 21. H. Jeong, N. C. Jo, and J. W. Woo, Study on processing and physical properties of isoprene rubber involving norbornene dialkyl ester, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 259-264 (2016).
 22. H. J. Jang, S. H. Park, and J. W. Woo, A study on the elution of the pvc film containing norbornene dialkyl ester, *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 225-228 (2018).
 23. C. Bueno-Ferrer, M. Garrigós, and A. Jiménez, Characterization and thermal stability of poly (vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2207-2212 (2010).
 24. T. F. Parreira, M. M. Ferreira, H. J. Sales, and W. B. Almeida, Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Appl. Spectrosc.*, **56**, 1607-1614 (2002).
 25. A. Greco, D. Brunetti, G. Renna, G. Mele, and A. Maffezzoli, Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2169- 2174 (2010).
 26. C. Cui, Y. Zhen, J. Qu, B. Chen, and T. Tan. Synthesis of biosafe isosorbide dicaprylate ester plasticizer by lipase in a solvent-free system and its sub-chronic toxicity in mice, *RSC Adv.*, **6**, 11959-11966 (2016).
 27. G. Feng, L. Hu, Y. Ma, P. Jia, Y. Hu, and M. Zhang, An efficient bio-based plasticizer for poly(vinyl chloride) from waste cooking oil and citric acid: Synthesis and evaluation in PVC films, *J. Clean. Prod.*, **189**, 334-343 (2018).

Authors

- Han-Na Lee; M.Sc., Research Engineer, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea; hnlee04@gmail.com
- Hye-Jin Jang; M.Sc., Research Engineer, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea; janghj91@naver.com
- Je-Wan Woo; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea; jwwoo@smu.ac.kr