



Cyclohexanedimethanol Pitch 기반 가소제 합성 및 PVC 적용 연구

한영광 · 조민철 · 노경현 · 김수진 · 배진영[†] 

성균관대학교 고분자공학과

(2023년 6월 21일 접수, 2023년 9월 5일 수정, 2023년 9월 30일 채택)

Synthesis of Cyclohexanedimethanol Pitch Based Plasticizer and Its Application to Poly(vinyl chloride) Fabrication

Young-Kwang Han, Min-Chul Cho, Kyung-Hyun No, Sujin Kim, and Jin-Young Bae[†] 

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 16419, Korea

(Received June 21, 2023; Revised September 5, 2023; Accepted September 30, 2023)

초록: Poly(vinyl chloride)(PVC)는 전 세계에서 널리 사용되는 범용 플라스틱 수지의 하나로 일반적으로 성형품을 제작할 때는 di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP) 등과 같은 프탈레이트계 가소제가 반드시 필요하다. 하지만 최근 프탈레이트계 가소제가 인체 및 환경에 유해하다는 연구 결과가 나오면서 이러한 문제를 개선하는 (독)BASF사의 diisononylcyclohexane-1,2-dicarboxylate(DINCH) 및 (한)한화케미칼의 eco-diethyl hexyl cyclohexane(DEHCH)와 같은 시클로헥산 기반의 친환경 가소제가 출시되었다. 본 연구에서는 시클로헥산 구조를 함유한 3성분 cyclohexanedimethanol pitch를 원료로 하여 2-ethylhexanoic acid와 반응시켜 3성분 혼합물 형태의 가소제를 합성하였다. 합성된 가소제 혼합물을 PVC에 적용하여 다양한 PVC 시편을 제작하였으며 각 시편의 기계적 특성, 이행 특성 및 열적 특성을 분석하여 PVC용 가소제로서의 효과를 확인하였다.

Abstract: Poly(vinyl chloride)(PVC) is one of the world's most widely used plastic resins, and phthalate-based plasticizers such as di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) are often used for manufacturing products. However, recent research results have shown that phthalate plasticizers are harmful both to human body and environments, and environmentally friendly plasticizers (diisononylcyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) from BASF & eco-diethyl hexyl cyclohexane (DEHCH) from Hanwha) that could resolve these problems have led to the world's attention. In this study, the plasticizer was synthesized by reacting 2-ethylhexanoic acid with 3-component 1,4-cyclohexanedimethanol pitch containing cyclohexane structure. PVC specimens were fabricated by applying the synthesized 3-component plasticizer to PVC, and the resulting mechanical properties, migration properties, and thermal properties of the specimens were analyzed in detail.


Keywords: poly(vinyl chloride), plasticizer, 1,4-cyclohexanedimethanol, cyclohexanedimethanol pitch.

서 론

Poly(vinyl chloride)(PVC)는 전 세계에서 가장 널리 사용되는 범용 고분자 수지 중 하나로¹ 낮은 절연특성과 내화학성, 내구성 등 우수한 특성을 가지고 있으며 첨가제와의 우수한 혼합성 그리고 가공성이 뛰어나 실내 장식품, 건축 자재, 영유아용 완구, 그리고 의료용품² 등 매우 다양한 분야에서 사용되고 있다. 하지만 순수한 PVC 자체는 매우 단단한 성질을 가지고 있기 때문에 가공이 까다로워 PVC 성형품 제작 시

수지의 유연성을 향상시키기 위해 가소제(plasticizer)라는 첨가제가 반드시 필요하다.³

가소제는 PVC 고분자 수지에 유연성을 부여하고, 유리전이온도(T_g)를 낮추어 수지의 가공성을 향상시킨다.⁴ 특히, 연질 PVC 제품 제조 시 사용되는 가장 전통적인 가소제는 국내의 가소제 시장의 90% 이상을 차지하고 있는 프탈레이트계 가소제로 dibutyl phthalate(DBP), di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP), diisononyl phthalate(DINP), 그리고 di-*n*-octyl phthalate(DNOP)등 다양한 종류가 존재한다. 프탈레이트계 가소제는 소비자 가격의 합리성과 PVC에 우수한 가소화 효율을 보여주기 때문에 전 세계적으로 독보적으로 사용되어왔다. 그러나 프탈레이트는 PVC 수지와 화학적 결합이 아닌 고분자 주쇄 사이에 물리적으로 배치되기 때문에 용매 또는 열과 같은

[†]To whom correspondence should be addressed.
b521@skku.edu, 0000-0002-9269-0322
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

환경에 노출 시 PVC 성형품 외부로 이행되어 품질을 저하시키는 단점을 가지고 있다.⁵ 심지어 최근 연구로 밝혀진 바로는 프탈레이트가 환경에 유해한 영향을 일으킬 수 있으며 인간이 흡입 시 인체의 내분비계를 망가트릴 수 있는 환경 호르몬 물질로 인식되고 있는 상황이다.^{6,7} 따라서 프탈레이트계 가소제가 적용된 PVC 제품이 다양함에도 불구하고 국내외 많은 환경 법규는 프탈레이트 구조를 가지는 가소제 사용에 대한 규제를 점차 강화하고 있는 실정이다.⁸ 이에 따라 많은 연구기관에서는 프탈레이트계 가소제를 대체할 수 있는 다양한 친환경 가소제(green plasticizer) 개발 연구를 진행하고 있다.⁹⁻¹¹

친환경 가소제는 가소화 효율이 기존 사용하던 프탈레이트 가소제와 유사해야 하며 고분자 수지에서의 이행이 어느 정도 발생해도 가소제 자체가 인체와 환경에 무해한 비프탈레이트계 및 비방향족 화합물을 의미한다.¹² diisononylcyclohexane-1,2-dicarboxylate(DINCH)는 독일의 BASF사가 개발한 가소제로 방향족이 배제된 시클로헥산 구조를 가지고 있으며, 기존 프탈레이트계 가소제와 견줄만한 가소화 효율을 가지고 있기 때문에 오늘날 사용되는 대표적인 친환경 가소제 중 하나이다.¹³

DINCH는 DINP를 수소화 환원 반응을 거쳐 생산된다. 하지만 이러한 제조 공정을 거치는 동안 DINP 프탈레이트 원료가 완전히 제거가 되지 않아 DINCH를 정밀 분석해보면 소량의 방향족 원료가 남아있다는 것이 업계의 평가이다. 따라서 DINCH 가소제로 프탈레이트 및 방향족 물질의 완전한 탈피가 현실적으로 불가능하기에 근본적으로 프탈레이트가 존재하지 않고 인체에 무해한 PVC용 가소제의 개발이 필요하다.

1,4-Cyclohexanedimethanol(CHDM)은 육각형 고리 구조를 함유하는 ‘디올(diol)’ 물질로 dimethyl terephthalate(DMT)를 2 단계 수소화 공정을 거쳐 최종적으로 부산물인 CHDM pitch와 함께 제조된다(국내 SK케미칼 프로세스).¹⁴ CHDM 및 CHDM pitch는 앞서 언급한 DINCH와 달리 방향족이 완전 배제된 화합물로 이에 대한 활용 연구가 가소제 뿐만 아니라 다양한 분야에서 진행 중이다.¹⁵⁻¹⁸ 특히, CHDM pitch는 CHDM과 비교하여 매우 저렴한 가격이기 때문에 여러 분야에서 활용성이 기대되는 화합물 중 하나이다.¹⁹ CHDM pitch는 소량의 CHDM을 포함하여 2종의 이합체(dimer) 물질이 혼합되어 있는 3성분 혼합물로 무색, 그리고 무취의 액체이며 비교적 높은 점도 특성을 가지고 있다. Table 1에 CHDM pitch가 이루고 있는 3성분 물질의 화학구조 및 조성을 각각 나타내었다.

본 연구는 CHDM을 이용한 PVC용 가소제의 후속 연구로서,²⁰ CHDM pitch를 주원료로 사용하고 2-ethyl hexanoic acid와 에스테르 반응을 수행하여 CHDM pitch 기반의 제작한 PVC 시편을 사용하여 UTM 및 Shore A durometer 분석을 통해 합성한 가소제의 기계적 특성을 알아보았으며, 가소제를 합성하였다. 다양한 용매를 사용하여 PVC 시편에서의 가소

Table 1. Components of CHDM Pitch and Their Chemical Structure

Component	Chemical structure	Ratio (%)
CHDM		10
CHDM pitch 1		30
CHDM pitch 2		60

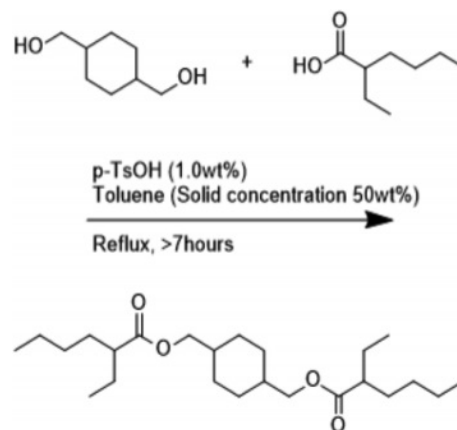
제의 이행 특성을 조사하였다. 또한 TGA를 사용하여 합성한 가소제가 적용된 PVC 시편의 분해 온도를 분석하여 열적 특성을 확인하였다.

실 험

재료. 신규 가소제 합성을 위해 다음과 같은 시약을 사용하였다. CHDM 및 CHDM pitch는 SK Chemical(한국)에서 구입하였고, 2-ethylhexanoic acid는 Sigma Aldrich(USA)에서 구입하여 사용하였다. 촉매인 p-toluenesulfonic acid monohydrate는 Sigma Aldrich(USA)에서, 반응 용매인 toluene은 삼전순약(한국)에서 구입하였고, 그 외 sodium carbonate(삼전순약, 한국), magnesium sulfate anhydrous(Sigma Aldrich, USA) 등을 구입하여 사용하였다. PVC 시편 제작에 사용된 PVC 수지(KL-10 등급)은 한화케미칼(한국)에서, 열 안정제는 송원산업(한국)으로부터 BZ-191를 구입하였고, tetrahydrofuran(THF)는 삼전순약(한국)에서 구입하여 사용하였다.

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(2-ethylhexano-ate)의 합성. Scheme 1을 이용하고 주 반응 원료인 CHDM과 2 당량 이상의 2-ethylhexanoic acid를 사용하여 에스테르 반응을 수행하였다.²⁰

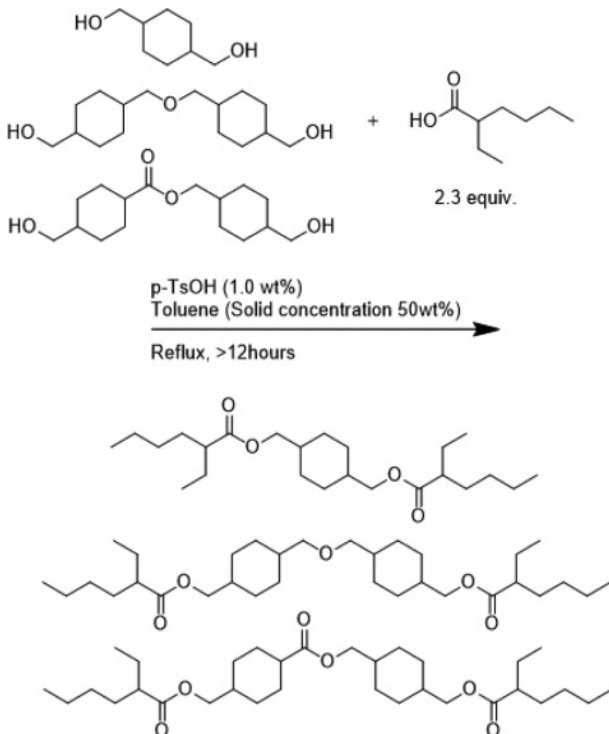
콘덴서, 온도 컨트롤러, 교반기 그리고 dean-stark trap을 갖



Scheme 1. Esterification of CHDM with 2-ethylhexanoic acid.

준 4-neck round bottomed flask에 CHDM 106.06 g(735.465 mmol), 2-ethyl hexanoic acid 243.94 g(1691.56 mmol) (CHDM : 2-EHA의 몰비 1:2.3)를 투입하였다. 그리고 반응촉매 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate 3.5 g(고형분 100 중량부에 대해 1 중량부)을 투입하고 반응 용매인 toluene 402.30 mL을 투입하였다. 반응물이 투입된 반응기를 oil bath에 설치 후 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 사용하여 반응기 내부를 교반시키면서 열을 가하여 공비점까지 서서히 승온하였다. 반응을 진행하면서 박막 크로마토그래피(TLC)를 사용하여 반응의 전환을 주기적으로 확인하였고, 약 7시간 후 반응을 종결하였다. 합성된 가소제가 포함된 혼합물을 sodium carbonate 수용액 10 wt% 용액 700 mL를 사용하여 분리 깔때기(separatory funnel)에서 중화 처리를 하였고 상층액을 분리하여 잔여 2-ethylhexanoic acid를 제거하였다. 그리고 증류수로 추가 세척 후 다시 상층액을 분리하여 잔여 sodium carbonate와 *p*-toluenesulfonic acid를 제거하였다. 그리고 magnesium sulfate를 사용하여 여과를 진행하여 화합물 내부의 미량의 수분을 제거하였고 마지막으로 회전식 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 감압 조건 하에 toluene을 증발시켜 최종 생성물인 1,4-cyclohexanedimethanol bis(2-ethylhexanoate)(CHDMDEH)를 높은 수율(> 90%)로 분리정제하였다.

1,4-Cyclohexanedimethanol Pitch Bis(2-ethylhexanoate)의 합성. 1,4-Cyclohexanedimethanol bis(2-ethylhexanoate)의 합성 과정과 동일한 방법으로 CHDM pitch와 2-ethylhexanoic



Scheme 2. Esterification of CHDM pitch with 2-ethylhexanoic acid.

acid를 사용하고 에스터 반응을 수행하여 CHDM pitch ester(CHDM PITCHDEH)를 높은 수율(> 90%)로 획득하였다(Scheme 2).

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(2-ethylhexanoate) (CHDMDEH, Figure 1): Yield 90%, viscous oil, ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), 0.86-1.06(m, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.19-1.34(m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.39-1.44(m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.46-1.54(m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.57-1.65(m, 2H, $-\text{CH}-$), 1.68-1.85(m, 2H, $-\text{CH}-$), 2.21-2.28(m, 2H, $-\text{CH}-$), 3.90-4.00(m, 2H, $-\text{CH}-$).

1,4-Cyclohexanedimethanol Pitch Bis(2-ethylhexanoate) (CHDM PITCHDEH, Figure 2): Yield 91%, viscous oil,

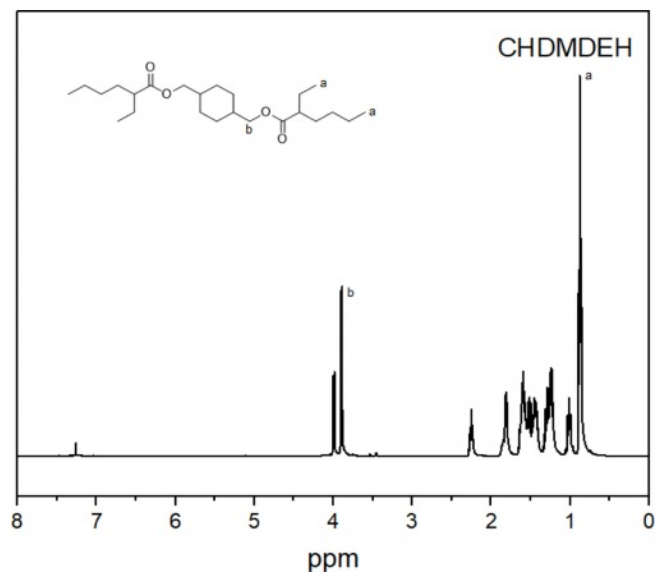


Figure 1. ^1H NMR spectrum of CHDMDEH.

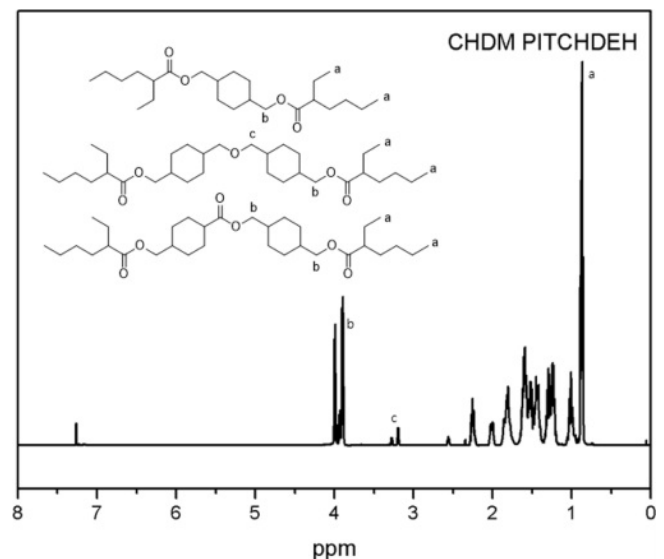


Figure 2. ^1H NMR spectrum of CHDM PITCHDEH.

Table 2. p-PVC Formulations

	PVC (g)	THF (g)	CHDM DEH (phr)	CHDM PITCH DEH (phr)	Thermal stabilizer (phr)
Sol-gel process	100	-	60	-	3
	100	-	-	60	3
Solution casting process	100	45	60	-	3
	100	45	-	60	3

¹H NMR(500 MHz, CDCl₃), δ(ppm), 0.86-1.01(m, 18H, -CH₃), 1.20-1.35(m, 12H, -CH₂-), 1.38-1.41(m, 6H, -CH₂-), 1.44-1.51(m, 12H, -CH₂-), 1.55-1.66(m, 6H, -CH-) 1.73-1.82(m, 2H, -CH-), 1.98-2.03(m, 2H, -CH-), 2.25(m, 2H, -CH-), 3.18-3.29(m, 2H, -CH-), 3.91(m, 2H, -CH-), 4.00(m, 6H, -CH-).

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(2-ethylhexanoate) 및 1,4-Cyclohexanedimethanol Pitch Bis(2-ethylhexanoate) 함유 PVC(이하 p-PVC) 시편 제작. 신규 가소제를 PVC 수지에 적용하여 PVC 시편(p-PVC)을 제작하였다. 신규 가소제의 기계적 특성 평가를 위해 졸-겔(sol-gel) 공정방법으로 coin 형태 및 dog-bone 형태 시편을 제작하였고 PVC로부터 가소제의 이행 특성 및 열적 특성 평가를 수행하기 위해 THF를 용매로 사용하여 solution casting 방법으로 필름 형태의 PVC 시편을 제작하였다. Table 2에 p-PVC 제작 배합 비율을 나타내었다.

p-PVC 시편의 기계적 특성 평가. 합성된 2종의 가소제가 적용된 p-PVC 시편의 기계적 특성에 대하여 분석하였다. 우선 Shore A durometer(Kobunshi Keike Co. Ltd, Asker, 일본)를 사용하여 p-PVC의 경도(Shore A hardness)를 측정하였다. 제작한 coin형 p-PVC를 Shore A durometer에 올려놓은 후 그 위에 500 g의 추를 올려놓아 표시된 경도를 확인하였다.

그리고 만능시험기(universal testing machine, UTM, LLOYD Instruments, LR 30K, 영국)를 사용하여 인장강도(tensile strength), 신율(elongation) 그리고 모듈러스(modulus at 100% elongation)를 측정하였다. 제작한 dog-bone 형태 p-PVC를 50 mm/min의 인장 속도로 시편이 끊어질 때까지 당기어서 나온 측정값을 분석하였다.

p-PVC 시편의 가소제 이행성 평가. 합성한 가소제가 적용된 필름형 p-PVC를 이용하여 용매 및 열에 의한 이행 특성을 조사하였다. 분석 시편은 두께 0.1 mm의 p-PVC를 가로 50 mm, 세로 50 mm로 재단하여 준비하였다. p-PVC로부터 이행되는 가소제의 이행률(degree of migration)은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Degree of migration (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100(\%)$$

W₀은 p-PVC 필름 샘플의 최초 무게, 그리고 W₁은 24시간 함침 후 건조된 p-PVC의 나중 무게를 의미한다.

p-PVC의 용매에 의한 이행 특성 평가를 위해 분석 용매를

deionized(DI) water, aq. 50% ethanol, aq. 50% acetic acid, 그리고 olive oil로 선정하였다. 준비된 p-PVC의 중량 측정을 하여 최초 무게를 확인하였고 분석 용매에 24시간 동안 함침 시켰다. 그리고 꺼내어서 건조를 충분히 진행하였고 다시 중량 측정을 하여 나중 무게를 확인하여 무게 변화량을 계산하였다.

p-PVC로부터 가소제의 열에 의한 이행 특성 측정을 위해 준비된 필름형 p-PVC의 중량을 측정하여 최초 무게를 확인하였다. 그리고 100 °C에서 168시간 동안 방치 후 다시 중량 측정을 하여 나중 무게를 확인하여 최종 무게 변화량을 계산하였다.

p-PVC 시편의 열적 특성 평가. 합성 가소제가 적용된 필름형 p-PVC를 이용하여 열적 거동에 대해 분석하였다. p-PVC의 열분해 온도는 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA, TA Instruments, Q50, USA)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(2-ethylhexanoate) 및 Cyclohexanedimethanol Pitch Bis(2-ethylhexanoate)의 합성. CHDM과 CHDM Pitch를 2-ethylhexanoic acid와 각각 에스터 반응을 수행하여 90% 이상의 높은 수율로 CHDMDEH 및 CHDM PITCHDEH를 획득하였다. 획득한 2종의 가소제의 구조 분석을 위해 ¹H NMR 및 FTIR 스펙트럼 분석을 수행하였다. Figure 1 그리고 Figure 2에 합성한 2종의 가소제의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내었다. ¹H NMR 스펙트럼 분석을 통해 3.90-4.00 ppm 사이에 에스테르에 해당하는 관능기인 OCO-CH₂-Cyclohexane 피크와 0.86-1.01 ppm 사이에 해당하는 -CH₃ 피크가 관찰되었다.

Figure 3 및 4는 합성한 2종 가소제의 FTIR 스펙트럼이다. CHDMDEH의 경우 원료인 CHDM 알콜의 hydroxyl 관능기에 해당하는 3600-3100 cm⁻¹에서 피크가 관측되지 않았으나, 에스터 관능기에 해당하는 1750-1700 cm⁻¹와 1300 cm⁻¹ 부근에서 피크가 각각 관측되었다. 또한 3000 cm⁻¹ 부근에서 지방족 피크도 관측되었다. CHDM PITCHDEH의 경우에도 알콜 관능기에 해당하는 3600-3100 cm⁻¹에서 피크가 관측되지 않았으나 에스터 관능기는 관측되었다.

p-PVC 시편의 기계적 특성 평가. Shore A durometer를

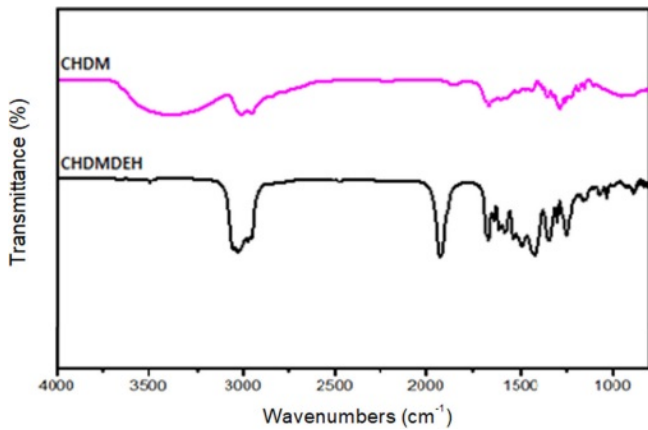


Figure 3. The FTIR spectra of cyclohexanedimethanol and CHDMDEH plasticizer.

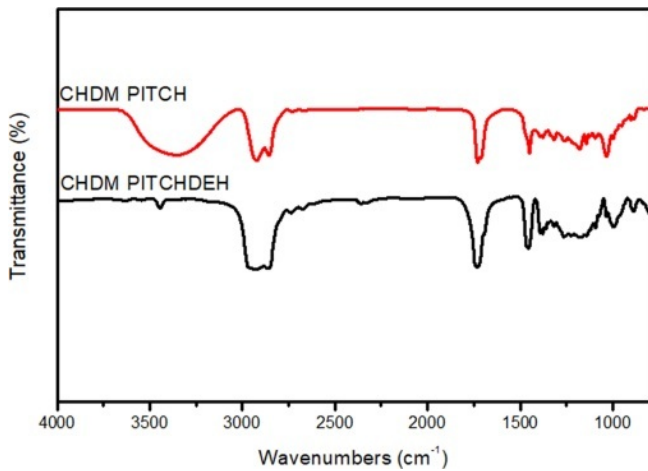


Figure 4. FTIR spectra of 1,4-Cyclohexanedimethanol pitch and CHDM PITCHDEH plasticizer.

Table 3. Shore A Hardness Values of Plasticized p-PVC

	PVC/CHDMDEH (60 phr)	PVC/CHDM PITCHDEH (60 phr)
Shore A hardness	73.1	74.2

사용하여 p-PVC의 가소화 특성을 분석하였다. Table 3에 동일 함량(60 phr)의 가소제가 배합된 p-PVC의 Shore A hardness에 대한 측정값을 나타내었다. CHDMDEH보다 CHDMPITCHDEH가 약간 더 높은 경도값을 보여주었으며, 이는 CHDMPITCHDEH가 탄소수가 많은 이합체(dimer) 구조를 ~90% 정도 가지고 있어 CHDMDEH보다 가소화 효율을 약간 감소시킨 것으로 관찰되었다. Table 4에는 p-PVC 샘플의 UTM 측정값을 나타내었다. 연신율은 CHDMPITCH DEH가 CHDMDEH 적용 시보다 낮게 측정되었고 인장강도와 탄성률은 증가하는 경향을 보여주었다. UTM 측정 결과, Shore A 경도 측정 결과와 마찬가지로 CHDMDEH가 CHDMPITCH DEH 보다 더 높은 가

Table 4. Mechanical Properties of p-PVC Samples Containing 2 Different Plasticizers

	PVC/ CHDMDEH (60 phr)	PVC/CHDM PITCHDEH (60 phr)
Elongation at break (%)	452.63	410.05
Tensile strength (MPa)	11.06	15.93
Modulus at 100% elongation (MPa)	4.61	5.84

Table 5. Migration Test Results of p-PVC Samples Containing 2 Different Plasticizers, in DI Water, aq. 50% Ethanol, 50% Acetic acid and Olive Oil, Respectively

	PVC/ CHDMDEH (60 phr)	PVC/CHDM PITCHDEH (60 phr)
DI Water	1.3230	0.6452
50% ethanol	20.0209	2.6475
50% acetic acid	2.9252	0.5711
Olive oil	13.5182	13.0326

Table 6. Volatile Loss Test Results of p-PVC Samples Containing 2 Different Plasticizers

	PVC/ CHDMDEH (60 phr)	PVC/CHDM PITCHDEH (60 phr)
Volatile loss (%)	5.6875	4.0298

소화 효율을 보여주었다. 이러한 경향은 가소제의 분자량이 증가하면 가소화 효율이 낮아져서 경도, 그리고 인장강도 등이 증가한 것으로 보인다.

p-PVC 시편의 가소제 이행성 평가. 합성한 2종의 가소제가

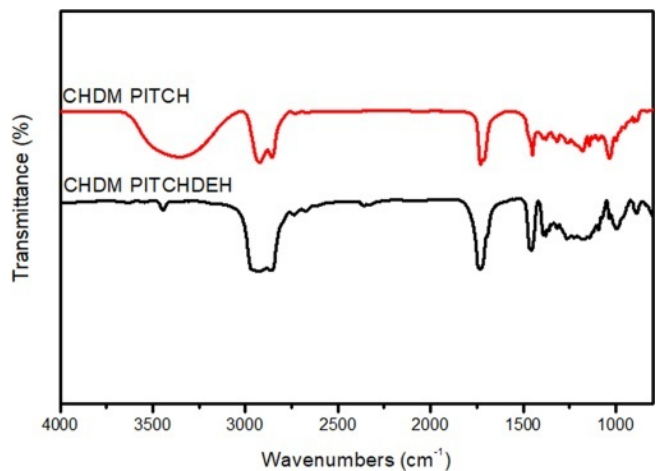


Figure 5. TGA traces of p-PVC samples containing 2 different plasticizers under N₂ condition.

Table 7. Mass Loss Temperatures for p-PVC Samples Containing 2 Different Plasticizers

	T_{onset} (°C)	T_{10} (°C)	T_{30} (°C)	T_{50} (°C)	Residue at 600 °C (%)
PVC/CHDMDEH (60 phr)	224.4	242.1	277.4	295.0	12.4
PVC/CHDM PITCHDEH (60 phr)	224.1	241.9	272.2	294.7	19.0

적용된 필름형 p-PVC를 사용하여 용매 및 열에 의한 이행 특성을 분석하였다. Table 5 및 6에 p-PVC로부터 가소제의 용매에 대한 이행 정도에 대한 측정값, 그리고 p-PVC로부터 가소제의 열에 의한 이행성 측정값을 나타내었다. 다양한 용매에 의한 p-PVC에서의 가소제의 내이행성은 CHDM PITCHDEH가 CHDMDEH보다 더 좋은 특성을 보였으며, 열에 의한 p-PVC에서의 가소제의 내이행성도 용매에 의한 이행 특성 분석 결과와 동일하게 CHDM PITCHDEH가 CHDMDEH보다 더 좋은 특성을 보여주었다.

p-PVC 시편의 열적 특성 평가. 합성한 2종의 가소제의 열적 거동 분석을 위해 TGA를 사용하여 필름형 p-PVC의 분해 온도를 측정하였다. Figure 5를 이용하여 가소제가 배합된 p-PVC 시편에 대한 TGA 결과를 나타내었고 Table 7에 각각의 무게 손실률에 해당하는 온도와 잔탄량에 대해 수치화 하였다. 열분해가 시작되는 지점을 T_{onset} , 10% 무게가 손실되었을 때는 T_{10} , 30% 무게가 손실되었을 때는 T_{30} , 마찬가지로 50% 무게가 손실되었을 때는 T_{50} 으로 각각 표기하였다. TGA 분석 결과 [PVC/CHDMDEH] 및 [PVC/CHDM PITCHDEH] 모두 유사하게 특정 온도에서의 무게 손실률이 5 °C 미만의 차이를 보여주었으나 300-600 °C 고온 영역에서의 최종적인 탄화물 양에 있어서는 분자량이 더 큰 가소제를 함유한 [PVC/CHDM PITCHDEH]가 더 높은 잔탄량을 나타내었다(600 °C 에서 각각 12%와 19% 수준에서 확인). 결과적으로 CHDM PITCHDEH가 CHDMDEH보다 분자량이 높고 사이즈가 클 에도 불구하고 열에 의한 무게 손실률의 차이는 비슷하다는 것을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 CHDM과 저렴한 부산물인 CHDM pitch를 합성 원료로 각각 사용하여 2-ethylhexanoic acid와 에스테르 반응을 수행하여 2종의 가소제를 각각 합성하였다. 획득한 가소제를 ¹H NMR 및 FTIR을 사용한 분석을 통하여 화합물의 구조를 확인하였으며, PVC에 동일한 함량(60 phr)으로 적용하여 p-PVC를 제작하고 가소제로서의 적용 가능성을 검토하였다. 다양한 분석 기구를 사용하여 합성한 신규 가소제가 적용된 p-PVC의 기계적, 열적 특성을 분석하였다. 동일 함량의 가소제를 PVC에 적용하였을 때 CHDM PITCHDEH보다 CHDMDEH의 경도가 비교적 낮게 측정되었고 연신율도 높

은 값을 가지기에 CHDMDEH의 PVC에 대한 가소화 특성이 더 우수함을 보여주었다. 하지만 가격이 저렴한 CHDM PITCHDEH도 PVC 가소제로써 긍정적인 결과를 보여준 것으로 사료된다. 다양한 용매 및 열에 의한 이행성 분석 결과, 예상대로 분자량과 사이즈가 더 큰 가소제인 CHDM PITCHDEH가 용매에 의한 이행 특성이 더 우수한 결과를 보여주었으며, 열에 의한 이행 특성도 CHDM PITCHDEH가 더 우수한 결과를 나타내었다. 마지막으로 TGA를 사용하여 합성한 2종의 가소제가 적용된 p-PVC의 열적 거동을 분석하였고 CHDMDEH와 CHDM PITCHDEH는 큰 열분해 차이를 보이지 않았음을 보여주어 결과적으로 CHDMDEH 및 CHDM PITCHDEH 모두 PVC용 친환경 가소제로써 적용이 가능함을 보여주었다.

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

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Montero de Espinosa, L.; Gevers, A.; Woldt, B.; Graß, M.; Meier, M. A. R. Sulfur-containing Fatty Acid-based Plasticizers via Thiol-ene Addition and Oxidation: Synthesis and Evaluation in PVC Formulations. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1883-1896.
- 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.
- Soong, S. Y.; Cohen, R. E.; Boyce, M. C. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as a Novel Plasticizer for Poly(vinyl chloride). *Polymer.* **2007**, *48*, 1410-1418.
- Rahman, M.; Brazel, C. Review: An Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends for Development of Novel Plasticizers. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223-1248.
- Tüzüm Demir, A.; Ulutan, S. Migration of Phthalate and Non-phthalate Plasticizers Out of Plasticized PVC Films Into Air. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 1948-1961.
- Jeon, S.; Kim, K.-T.; Choi, K. Migration of DEHP and DINP Into Dust From PVC Flooring Products at Different Surface Temperature. *Sci. Total Environment.* **2016**, *547*, 441-446.
- Ventrice, P.; Ventrice, D.; Russo, E.; De Sarro, G. Phthalates: European

- Regulation, Chemistry, Pharmacokinetic and Related Toxicity. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **2013**, 36, 88-96.
8. Kumar, S. Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl chloride): a Review. *Industrial & Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 11659-11672.
 9. Bueno-Ferrer, C.; Garrigós, M.; Jiménez, A. Characterization and Thermal Stability of Poly(vinyl chloride) Plasticized with Epoxidized Soybean Oil for Food Packaging. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 2207-2212.
 10. Kastner, J.; Cooper, D. G.; Marić, M.; Dodd, P.; Yargeau, V. Aqueous Leaching of di-2-ethylhexyl Phthalate and "green" Plasticizers from Poly(vinyl chloride). *Sci. Total Environment.* **2012**, 432, 357-364.
 11. Pyeon, H. B.; Park, J. E.; Suh, D. H. Non-phthalate Plasticizer from Camphor for Flexible PVC with a Wide Range of Available Temperature. *Polym. Test.* **2017**, 63, 375-381.
 12. Jamarani, R.; Erythropel, H. C.; Nicell, J. A.; Leask, R. L.; Marić, M. How Green is Your Plasticizer?. *Polymers* **2018**, 10, 834.
 13. Silva, M. J.; Jia, T.; Samandar, E.; Preau Jr, J. L.; Calafat, A. M. Environmental Exposure to the Plasticizer 1,2-cyclohexane Dicarboxylic Acid, Diisononyl Ester (DINCH) in US Adults (2000-2012). *Environ. Res.* **2013**, 126, 159-163.
 14. SK chemicals. Chromium-free Catalyst and Method for Preparing Cyclohexanedimethanol Using the Same. Kr Patent 10-2021-0091174, **2021**.
 15. Turner, S. R. Development of Amorphous Copolyesters Based on 1,4-cyclohexanedimethanol. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 5847-5852.
 16. Kasmí, N.; Majdoub, M.; Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N. Synthesis and Crystallization of New Fully Renewable Resources-based Copolyesters: Poly(1,4-cyclohexanedimethanol-co-isosorbide 2, 5-furandicarboxylate). *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 152, 177-190.
 17. SK Chemicals. Heat Shrinkable Film Comprising Copolymer Polyester Resin. KR Patent 10-2014-0072810, 2014.
 18. WIZCHEM. A Preparative Method for 1,4-disubstituted Cyclohexane Derivatives. KR Patent 10-2009-0093521, 2009.
 19. Huinnovation. Cyclohexanedimethanol Pitch-based Plasticizer and Resin Composition Comprising the Same. KR Patent 10-2018-0068570, **2018**.
 20. Kim, D. H.; Kim, Y. W.; No, K. H.; Han, Y. K.; Bae, J. Y. Synthesis of 1,4-Cyclohexanedimethanol Bis(aliphatic carboxylate) Plasticizers and Its Application to Poly(vinyl chloride) Fabrication. *Polym. Korea* **2021**, 45, 179-184.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.