

Norbornene Dialkyl Ester가 첨가된 PVC의 물성 연구

윤대희 · 고태원 · 우제완[†]

상명대학교 공업화학과
(2014년 9월 1일 접수, 2014년 9월 15일 심사, 2014년 9월 19일 채택)

Study on Physical Properties of PVC Involving Norbornene Dialkyl Ester

Dae-Hee Yun, Tae-Won Ko, and Je-Wan Woo[†]

Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Republic of Korea
(Received September 1, 2014; Revised September 15, 2014; Accepted September 19, 2014)

초 록

본 연구에서는 norbornene dialkyl ester 8종을 PVC에 적용하여 물리적 물성의 변화를 관찰하였다. PVC 시편은 PVC와 norbornene dialkyl ester, 안정제 등을 배합하여 제작하였고, 경도, 인장강도, 신율, 인열강도, 투과도, 투명도, 황변지수를 측정하여 DOP를 적용한 경우와 비교하였다. 경도는 dicyclohexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DCHN)를 제외한 화합물 7종이 DOP와 동등 이상의 값을 나타내었다. DCHN을 적용한 경우 경도가 매우 높아 인장 특성 및 인열강도를 분석하지 못하였다. 인장 특성은 diisononyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DINN)을 제외한 6종의 화합물이 인장강도와 신율이 모두 개선되는 결과를 나타내었다. 인열강도와 투과도는 측정된 모든 화합물이 DOP를 적용한 경우와 동등 이상의 물성을 보였으며, 투명도는 DDN을 제외한 다른 norbornene 유도체들은 양호한 상태를 나타내었다. 황변지수에서는 DPN과 DON이 DOP와 유사한 결과를 나타내었다.

Abstract

In this study, we observed changes in the physical properties of norbornene dialkyl ester applied to a PVC. The PVC specimens were prepared by blending PVC, norbornene dialkyl ester and stabilizers. Then, the hardness, tensile strength, elongation, tearing strength, transmittancy, haze and yellowness index of these specimens were measured, and were compared with DOP. The hardness of compounds except dicyclohexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DCHN) were an equal to or higher than that of DOP. The tearing strength and tensile characteristic of DCHN could not be analyzed due to its high hardness. Tensile properties such as the tensile strength and elongation were improved for six compounds except diisononyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DINN). All compounds measured showed better tearing strength and transmittancy than those of DOP. Also all norbornene derivatives except DDN showed good haze indices. The yellowness index of DON and DPN showed similar values as DOP.

Keywords: Norbornene dialkyl ester, Plasticizers, Poly vinyl chloride (PVC), Mechanical properties

1. 서 론

Poly vinyl chloride (PVC)는 열가소성 수지로써 범용으로 사용되는 4대 수지 중 하나이다. PVC는 염소원자를 포함하기 때문에 자기소화성을 갖고, 결정성이 낮아 연질 제품으로 파이프, 전선 절연체, 포장재 및 자동차 부품 등 각종 산업에 사용된다[1,2]. PVC 수지는 유리전이 온도가 약 80 °C이고, 100 °C부터는 열분해가 시작되므로 제품의 노화를 일으키는 단점이 있어 PVC 단독으로는 가공 공정에 적용하는데 어려움이 있다. 그러므로 안정제, 가소제, 산화방지제 등 첨가제의

사용으로 수지의 가공을 용이하게 하고, 제품의 성능을 향상시킬 수 있다[3-5]. 이 중 가소제는 일부 합성 고무에도 사용되고 있지만 대상이 되는 플라스틱의 대부분은 PVC 제품이다.

가소제는 프탈산계, 아디핀산계, 인산계 등으로 나눌 수 있지만 생산되는 가소제의 70% 이상은 프탈산계가 차지하고 있다. 대표적인 프탈산계 가소제로는 DBP (Dibutyl phthalate), DOP (Diocetyl phthalate), DINP (Diisononyl phthalate), DIDP (Diisodecyl phthalate) 등이 있으며, 이 중 DOP와 DINP의 수유가 프탈산계 가소제 중 90%로 차지하고 있다[6,7]. 하지만 1990년대 말부터 환경호르몬에 대한 관심이 대두되면서 프탈산계 가소제가 환경호르몬 물질로 의심받기 시작하였고, 이후 유전·생식독성 등 인체에 유해하다는 연구결과[8]로 인하여 유럽을 시작으로 유해 화학 물질 군에 DOP를 비롯한 프탈산계 가소제를 포함시켜 규제를 강화하고 있다. 국내에서는 현재 유아용품이 규제 대상이며, 벽지, 바닥재 등 각종 산업 전반에 걸쳐 규제가 시작되고 있다. 국가기술표준원에서는 2013년 1월부터 ‘품질경영 및 공산

[†] Corresponding Author: Sangmyung University,
Industrial Chemistry, Honggi-Dong 7, Jongno-Gu, Seoul 110-743, Republic of Korea
Tel: +82-2-2287-5301 e-mail: jwwoo@smu.ac.kr

Table 1. Compounding Ratio of PVC Specimens

Materials	Amount (phr)	Description
PVC	100	Average degree of polymerization 1000 (P-1000, Hanwha Chemical Co., Ltd.)
Plasticizers	50	Synthesized compounds or DOP
E-700	2	Epoxidized soybean oil (Songwon Co., Ltd.)
BZ-150T	1.5	Ba/Zn system liquid stabilizer (Songwon Co., Ltd.)
BP-251S	0.5	Ba/Zn system powder stabilizer (Songwon Co., Ltd.)

품안전관리법'을 시행하여 관리되는 모든 어린이 용품에 대해 납, 카드뮴, 프탈산계 가소제 등의 사용을 제한하고 있다. 이에 따라 그 동안 일부품목에 대해 적용되던 유해물질 안전요건이 14세 미만을 대상으로 한 모든 어린이용 공산품에서 프탈산계 가소제의 함유량을 총 함유량 0.1% 이하로 제한시켰다[9,10]. 이와 같이 프탈산계 가소제의 규제가 점차 강화됨에 따라 이를 대체하는 대체 가소제의 개발이 시급한 현황이다.

본 연구에서는 가소제로 사용이 가능한 것으로 연구되고 있는 norbornene dialkyl ester[11,12] (Figure 1)를 PVC에 적용하여 DOP를 첨가한 경우와 비교 분석하여 PVC 가소제로 사용 시 물성 변화를 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

PVC에 적용하는 norbornene dialkyl ester는 선행연구의 방법[13-15]으로 합성하여 사용하였다. 합성된 화합물은 DPN (Dipentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DIPN (Diisopentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DHN (Dihexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DCHN (Dicyclohexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), D2EHN (Di-(2-ethylhexyl)-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DON (Dioctyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DINN (Diisononyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate), DDN (Didecyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate)이다. PVC는 한화케미칼의 P-1000 (평균 중량도 1,000)을 사용하였고, 그 밖에 Epoxidized soybean oil은 E-700 ((주)송원산업), Ba/Zn계 액상안정제는 BZ-150T ((주)송원산업), Ba/Zn계 분말 안정제는 BP-251S ((주)송원산업)을 일정 비율로 배합하여 PVC 시편을 제작하였다.

2.2. 시편 제작 및 측정

시편은 PVC를 기준으로 Table 1에 나타난 비율로 배합하여, Hobart mixer로 120 °C에서 15 min간 혼합하였다. 혼합된 배합물은 roll milling하고, 180 °C에서 압착하여 1 mm 두께로 제작하였다. 제작된 시편은 Universal Testing Machine (Instron, Model: 4204)을 이용하여 인장강도(tensile strength)와 신율(elongation)을 측정하였고, Shore-D 경도 시험기(Mitutoyo)로 경도(hardness)를 측정하였다. 인열강도(tearing strength) 측정은 Elmendorf Tear Tester (THWING-ALBERTIST CO. (ProTear))을 사용하였으며, BYK-Gardner (Model: Haze-gard plus)로 고분자 필름의 투과도 및 투명도를 확인하였다. 이 밖에 황변지수를 측정하여 합성된 화합물을 적용한 PVC의 물성을 분석하였다.

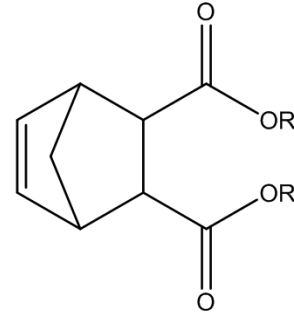


Figure 1. Norbornene dialkyl ester.

2.3. Norbornene dialkyl ester의 합성

PVC에 적용한 norbornene dialkyl ester는 ester기에 다양한 알킬기를 치환한 화합물인 DPN, DIPN, DHN, DCHN, D2EHN, DON, DINN, DDN으로 선행 연구[11-15]의 방법에 따라 합성하였다. 합성은 dicyclopetadiene (DCPD)를 열분해하여 얻은 cyclopentadiene (CPD)를 maleic anhydride와 반응하여 Figure 2의 경로에 따라 5-norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (NDA)를 제조한 후 상응하는 alcohol과 titanium 촉매 하에서 반응시켜 norbornene dialkyl ester를 얻었다. 합성한 화합물의 구조는 ¹H-NMR로 확인하였고, 이에 대한 chemical shift 및 순도와 수율은 Table 2에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경도(Hardness)

DOP와 norbornene dialkyl ester 화합물을 포함한 PVC의 경도 측정 결과는 Figure 3에 나타내었다. 경도는 침투, 마멸 및 굽힘 등에 대한 저항의 척도가 되며 일반적으로 경도가 높을수록 내마모성이 증가하여 수명이 길어지는 효과가 있다[16]. Norbornene 유도체를 투입한 ester기의 경우 DPN, DHN, DON, DDN이 각각 34.5, 35, 39, 39이었고, DIPN, DINN의 경우 38, 52로 치환된 탄소사슬의 길이가 증가할수록, 가지형 구조일수록 미세하지만 경도가 커지는 경향을 보였다. 또한 DOP와 ester기에 치환된 탄소사슬의 길이와 구조가 같은 DON의 경우 더 높은 경도가 측정되었는데 이는 norbornene 고리의 입체적인 구조의 영향인 것으로 판단된다. DOP의 경우 방향족 고리를 포함하여 더욱 rigid한 반면 DON의 경우 norbornene 고리가 벤젠고리에 비해 유연한 구조이지만 methylene bridge 때문에 고리의 volume이 크게 작용할 수 있을 것으로 사료된다. DCHN의 경우 치환기가 고리형으로 경도 측정결과 77로 다른 화합물에 비해 매우 크게 측정되어 제품으로 활용 시 수명을 연장하는 데 효과를 나타낼 것으로 기대하였으나, 너무 큰 경도로 인해 인장 특성 등의 다른 물성을 측정할 수 없었다. DCHN은 성상이 상온에서 고형으로 다른 화합물에 비해 점도가 높다. Leilich's rule에 따르면, 가소제의 점도가 클수록 가소화된 PVC의 경도가 높은 것으로 알려져 있으므로[16] DCHN의 경도가 매우 높게 측정된 것으로 판단된다.

3.2. 인장 특성

인장강도는 재료가 인장 하중에 의해 파단될 때의 최대 응력이며, 신율은 재료가 인장 하중에 의해 파단될 때의 최대 늘어난 길이이다.

Table 2. ¹H-NMR Chemical Shift, Yield and Purity of Norbornene Dialkyl Esters

Name	Chemical shift (ppm)	Yield (%)	Purity (%)
DPN	0.86-0.91 (m, 6H), 1.21-1.32 (m, 10H), 1.51-1.62 (m, 4H), 3.87-4.19 (m, 4H), 6.19-6.22 (m, 2H)	97.50	99.99
DIPN	0.84-0.89 (m, 12H), 1.38-1.46 (m, 4H), 1.56-1.64 (m, 2H), 3.09 (s, 2H), 3.21 (s, 2H), 3.90-4.03 (m, 4H), 6.14-6.19 (m, 2H)	95.00	98.98
DHN	0.85-0.91 (m, 6H), 1.94-1.38 (m, 12H), 1.49-1.69 (m, 6H), 3.23 (s, 2H), 3.27 (s, 2H), 3.88-4.20 (m, 4H), 6.19-6.21 (m, 2H)	95.00	99.23
DCHND	1.21-1.85 (m, 22H), 3.14-3.28 (m, 4H), 4.42-4.71 (m, 2H), 6.20-6.27 (t, 2H)	96.02	96.60
D2EHN	0.86-0.91 (m, 12H), 1.18-1.62 (m, 20H), 3.06-3.28 (m, 4H), 3.76-4.02 (m, 4H), 6.20-6.24 (m, 2H)	95.72	98.69
DON	0.84-0.89 (m, 6H), 1.27-1.32 (m, 21H), 1.43-1.59 (m, 5H), 3.13 (s, 2H), 3.26 (s, 2H), 3.90-4.06 (m, 4H), 6.19-6.26 (m, 2H)	97.29	99.64
DINN	0.79-0.91 (m, 24H), 1.03-1.55 (m, 12H), 3.09-3.21 (m, 4H), 3.89-4.04 (m, 4H), 6.14-6.19 (m, 2H)	89.50	95.20
DDN	0.85 (t, 6H), 1.24-1.30 (m, 30H), 1.52-1.57 (m, 4H), 3.12 (s, 2H), 3.24 (s, 2H), 3.89-4.05 (m, 4H), 6.17-6.22 (m, 2H)	90.46	98.72

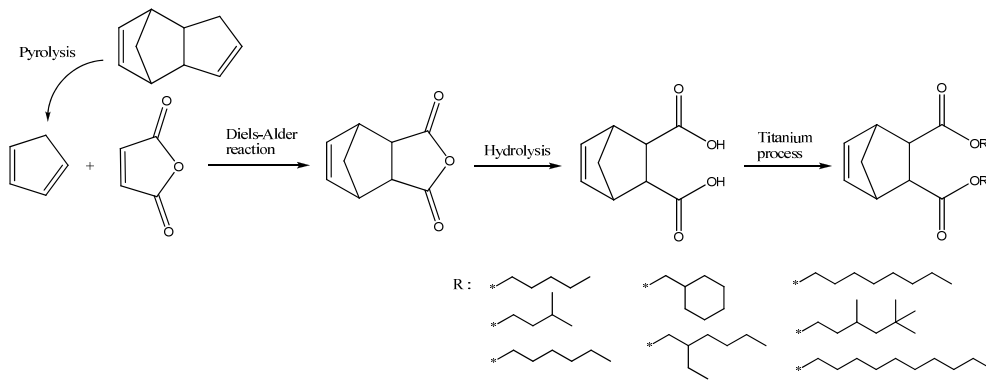


Figure 2. Synthetic route of compounds.

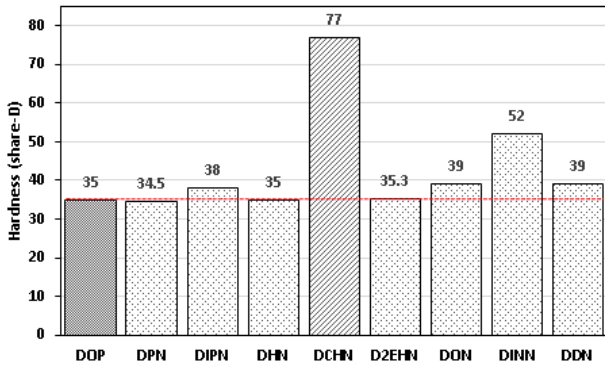


Figure 3. Hardness of PVC specimens.

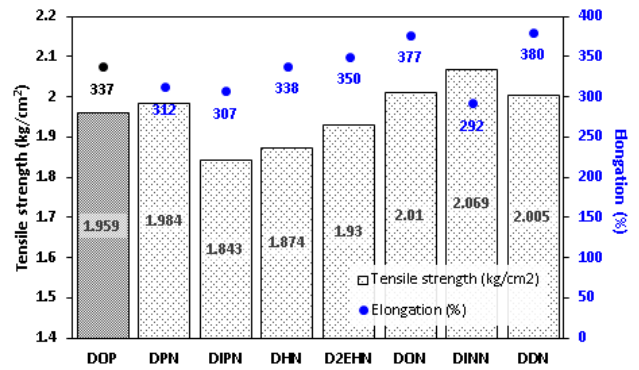


Figure 4. Tensile characteristics of PVC specimens.

Figure 4에 PVC의 인장강도와 신율을 그래프로 나타내었다. Norbornene 유도체를 적용한 PVC의 인장 강도는 1.843~2.069 kg/cm²에서 측정되었으며, DOP를 적용한 경우 1.959 kg/cm²로 이와 유사한 값을 나타내었다. 신율은 norbornene dialkyl ester 화합물을 적용한 경우 292~380% 이었다. DON은 DOP와 같이 8개의 탄소사슬을 가진 구조로 인장강도는 2.01 kg/cm²로 미세하게 DOP보다 증가하였고, 신율은 377%로 DOP보다 12% 향상되었으므로 DOP의 벤젠구조보다 norbornene dia-

lkyl ester의 norbornene 고리 구조로 변화할 때 기계적 물성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 또한 분자량 측면에서는 일반적으로 분자량이 증가하면서 인장강도는 감소하고, 신율은 증가하는 것으로 알려져 있으나[16,17] Figure 4에서 보면 DIPN 1.848 kg/cm², DHN 1.874 kg/cm², D2EHN 1.93 kg/cm²이며 이때의 신율은 DIPN 307%, DHN 338%, D2EHN 350%로 앞의 이론과 상이하게 인장강도가 증가하면서 신율도 함께 증가하는 경향을 보였다. 이는 앞서 언급

Table 3. Yellowing Degree of PVC Specimens

Name	L	a	b	YI (Yellowness Index)	Color-difference meter
DOP	90.36	-1.13	1.93	3.06	
DPN	90.10	-1.36	2.88	4.84	
DIPN	88.88	-2.04	6.72	12.33	
DHN	89.51	-1.73	4.77	8.46	
DCHN	89.23	-1.80	6.56	12.15	
D2EHN	85.37	-1.25	3.24	5.97	
DON	89.99	-1.23	2.67	4.50	
DDN	88.41	-1.34	3.68	6.62	

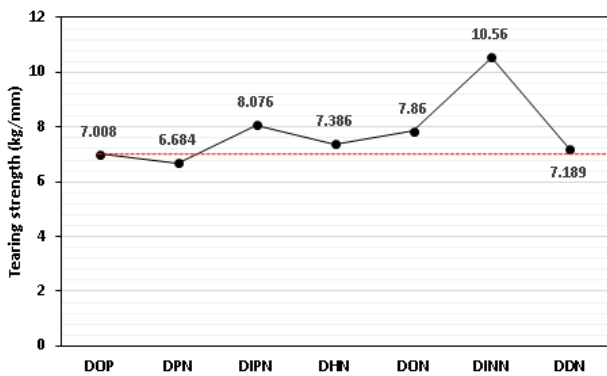


Figure 5. Tearing strength of PVC specimens.

한 바와 같이 norbornene dialkyl ester 화합물의 norbornene 고리 구조가 기계적 물성을 향상시키며, norbornene의 methylene bridge 때문에 고리의 volume이 크게 작용하여 신율도 향상시킨 것으로 생각된다. 이에 따라 norbornene dialkyl ester는 PVC에 적용 시 유연성을 부여하면서 강도를 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다.

3.3. 인열강도(Tearing strength)

Figure 5에는 PVC의 인열강도를 측정할 결과를 나타내었다. 인열강도는 필름의 양쪽을 잡고 서로 반대쪽으로 찢을 때 저항하는 강도이며, 제품의 성능을 유지하는 능력을 판단하는 물성 중 하나이다. 측정 결과 치환된 탄소사슬이 길수록 인열강도가 높았으나 DDN을 적용한 경우는 DHN 보다도 낮았다. 이는 치환기의 길이와 강도는 비례관계가 성립하는 것이 아니므로 적절한 길이의 치환기를 도입해야 한다는 것을 의미한다. 또한 선형구조인 DPN은 6.684 kg/mm이며, 사슬의 탄소수가 같으며 가지형구조인 DIPN은 8.076 kg/mm으로 측정되었고, 탄소 사슬이 가장 긴 선형구조의 DDN은 7.189 kg/mm이며, 가지형구조인 DINN은 10.56 kg/mm로 측정된 결과 선형보다 가지형 사슬을 가진 화합물의 경우 인열강도가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 치환된 사슬의 탄소수가 같은 DOP와 DON의 경우 DOP는 7.008 kg/mm이고, DON은 7.86 kg/mm으로 norbornene 구조인 DON이 벤젠 고리를 가진 DOP보다 우수한 결과를 나타내었다. 이는 인장강도 결과와 마찬가지로 norbornene 구조가 기계적 물성을 개선하는 효과를 미치는 것으로 생각된다.

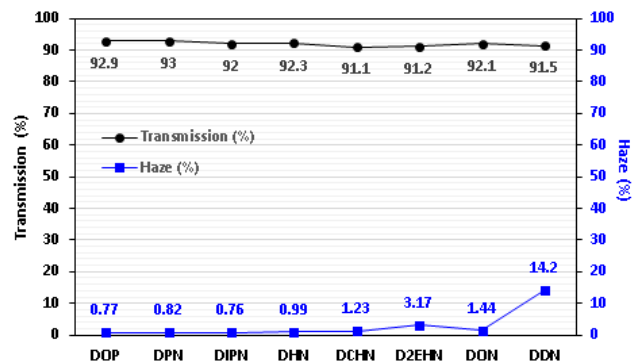


Figure 6. Transmission and haze of PVC specimens.

3.4. 투과도 및 투명도

투명도는 초기 발사되는 beam에 대하여 시편을 통과한 빛의 백분율로 정의하며, 빛이 시편을 많이 통과할수록 투명도 수치가 작아지며 투명성이 좋아지는 것이다. 그러므로 투과도와 투명도는 반비례 관계임을 알 수 있다. Figure 6에는 DOP 및 norbornene dialkyl ester를 적용한 PVC의 투과도(transmission)와 투명도(haze)를 나타내었다. 투과도는 DOP를 적용한 경우와 비교하였을 때 합성된 norbornene dialkyl ester를 적용한 경우는 91.1~93% 정도로 DOP의 92.9%와 유사한 결과를 나타내었고, 투명도는 DDN 14.2%를 제외한 모든 화합물이 0.76~3.17%로 DOP의 0.77%와 비교하였을 때 양호하였다. 이의 결과를 바탕으로 norbornene dialkyl ester는 DOP와 마찬가지로 PVC 제품에 활용이 가능할 것으로 보인다. 일반적으로 결정수지는 투명성이 낮은 반면 비결정수지는 투명성이 높는데, 결정성 수지의 경우 결정부와 비결정부에서 빛의 굴절률 차이가 있어 빛이 산란되기 때문에 투명성이 저하되는 것이다[18]. 그러므로 투명도 측정결과에서 DPN은 0.82%, DHN은 0.99%, DON은 1.44%, DDN은 14.2%로 ester기에 치환된 탄소 사슬의 수가 증가할수록 투명도가 높게 측정되어 투명성이 저하되는 것을 확인하였다. 또한 같은 탄소수를 가진 DHN과 DCHN을 비교하면 각각 0.99, 1.26%로 고리형 사슬구조를 가진 화합물의 투명성이 낮았으며, DON과 D2EHN의 경우도 각각 1.44, 3.14%로 선형보다 가지형 사슬을 가진 화합물의 투명도가 높게 측정되어 투명성이 낮아졌으므로 고리형 사슬이나 가지형 사슬이 선형 사슬보다 결정성을 높이기 때문에 이러한 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

3.5. 황변지수

PVC 시편의 황변지수(yellowness index, YI)를 측정된 결과를 Table 2에 정리하였다. 황변 현상이 진행된 정도를 계량적으로 표시하는 방법으로는 YI가 가장 널리 사용되고 있다. Norbornene계 화합물을 적용한 시편의 황변지수는 DOP를 적용한 경우보다 모두 높은 값을 나타내었으며, 이 중 DIPN과 DCHN은 다른 화합물에 비해 다소 높은 수치를 보였다. 이는 norbornene 고리의 이중결합이 반응성이 높으므로 외부 환경에 노출 시 황변가능성이 있는 것으로 사료된다. 또한 모든 플라스틱은 옥외 노출 시 UV에 의해 표면에 손상을 입게 되어 황변 현상이 발생되며, 결국 내충격도가 약해지게 된다. 그러므로 DIPN과 DCHN의 경우 옥외 노출되는 제품에는 다른 화합물에 비해 상대적으로 적용이 어려울 것으로 판단된다. DPN과 DON을 적용한 경우는 황변지수가 각각 4.83, 4.50으로 DOP를 적용한 경우의 황변지수 3.06과 유사하여 다른 norbornene dialkyl ester 화합물 중 DOP 대체 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 norbornene dialkyl ester 8종을 선행연구된 방법에 의거하여 합성하였고, 이를 PVC에 적용하여 기계적 특성과 물리적 특성을 DOP를 적용한 경우와 비교 분석하였다. 경도, 인장특성, 투과도에서는 norbornene 고리를 포함한 norbornene dialkyl ester가 벤젠고리를 포함한 DOP보다 동등하거나 우수한 물성을 갖는 것을 확인하였다. 특히 인장특성에서는 인장강도와 신율이 반비례 관계를 나타내는 일반적인 현상과 달리 DINN을 제외한 norbornene 유도체들은 인장강도와 신율 모두 증가하는 경향을 나타내어 두 특성이 동시에 개선될 수 있음을 확인하였다. 황변지수는 DOP보다 norbornene계 화합물이 유사하거나 높게 측정되어 일부 화합물은 옥외에 노출되는 제품에 적용하기 어려울 것으로 판단되나 DPN과 DON의 경우 DOP와 유사하므로 옥외에 노출되는 제품에도 적용 가능할 것으로 보인다.

감 사

본 연구는 2012학년도 상명대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드리며, 물성 평가에 도움을 준 한화케미칼(주) 중앙연구소에 감사드립니다.

References

1. A. Lindstrom and M. Hakkarainen, Environmentally friendly plasticizers for poly(vinyl chloride)-Improved mechanical properties and compatibility by using branched poly(butylene adipate) as a polymeric plasticizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2180-2188 (2006).
2. M. K. Mundra, A. Ghosh-Dastidar, R. F. Eaton, and N. Chin, Performance comparison of bio-based plasticizers with selected phthalate and non-phthalate alternatives in wire & cable jacket application, *Proceeding of the 61st IWCS Conference*, November 11-14, Rhode Island (2012).
3. Y. H. Choi and W. K. Lee, Effect of plasticizers on physical properties of poly(vinyl acetate-co-ethylene) emulsion, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 459-463 (2009).
4. R. Navarro, M. P. Perrino, M. G. Tardajos, and H. Reinecke, Phthalate plasticizers covalently bound to PVC: plasticization with suppressed migration, *Macromolecules*, **43**, 2377-2381 (2010).
5. S. J. Hong, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, A study on the pyrolysis characteristics of poly(vinyl chloride), *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 515-521 (1999).
6. M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, and L. O. dos Santos, Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, *Eur. Polym. J.*, **47**, 254-263 (2011).
7. C. H. N. Laufer, B. I. Chaudhary, R. F. Eaton, and B. D. Nguyen, Performance analysis of bio-based vs. non-bio-based plasticizers for PVC, *Proceeding of the 59th IWCS Conference*, November 7-10, Rhode Island (2010).
8. H. H. Cho, Epigenetic control of endocrine disrupting chemicals on gynecological disease: focused on phthalates, *Kor. J. Obstet Gynecol.*, **55**, 619-628 (2012).
9. S. Genay, C. Luciani, B. Decaudin, N. Kambia, T. Dine, N. Azaroual, P. D. Martino, C. Barthelemy, and P. Odou, Experimental study on infusion devices containing polyvinyl chloride: To what extent are they di(2-ethylhexyl)phthalate-free?, *Int. J. Pharm.*, **412**, 47-51 (2011).
10. J. S. Choi and S. Y. Kwak, Hyperbranched poly(ϵ -caprolactone) as a nonmigrating alternative plasticizer for phthalates in flexible PVC, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3763-3768 (2007).
11. J. S. Park and J. W. Woo, Eco-friendly esterification of dicarboxylic acid using recovered boric acid, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 72-76 (2013).
12. 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. Mat. Res.*, **415-417**, 1849-1852 (2012).
13. 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. Mat. Res.*, **634-638**, 642-646 (2013).
14. 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. Mat. Res.*, **634-638**, 541-545 (2013).
15. J. S. Park, H. C. Oh, Y. S. Park, and J. W. Woo, Synthesis of norbornene derivative using Diels-Alder reaction, *Adv. Mat. Res.*, **421**, 136-139 (2012).
16. D. H. Oh, D. J. Kim, and K. H. Seo, Effect of plasticizers on mechanical properties of PVC compounds, *Elastomer*, **34**, 391-398 (1999).
17. B. Yin and M. Hakkarainen, Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2400-2407 (2011).
18. M. A. da Silva, M. C. A. Vieira, A. C. G. Macumoto, and M. M. Beppu, Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through poly-esterification of rice fatty acid, *Polym. Test.*, **30**, 478-484 (2011).