Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 1, February 2017, 42-49
https://doi.org/10.14478/ace.2016.1099

Article

아세틸화 모노글리세라이드계 가소제 합성 및 PVC 가소성능에 관한 연구

이상준* · 육정숙* · 김아련* · 정지선*,** · 신지훈*,** · 김영운*,**,†

*한국화학연구원, 융합화학연구본부, 바이오화학연구센터, **과학기술연합대학원대학교, 청정화학 및 생물학 전공
(2016년 11월 2일 접수, 2016년 11월 17일 심사, 2016년 11월 28일 채택)

Polyvinylchloride Plasticized with Acetylated Monoglycerides Derived from Plant Oil

Sangjun Lee*, Jeong-Suk Yuk*, A-Ryeon Kim*, Ji Sun Choung*,, Jihoon Shin*,**, and Young-Wun Kim*,**,†**

**Center for Bio-based Chemistry, Convergent Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea*
***Department of Green Chemistry and Environmental Biotechnology, Korea University of Science and Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Republic of Korea*
(Received November 2, 2016; Revised November 17, 2016; Accepted November 28, 2016)

초 록

프탈레이트계 PVC 가소제를 대체하기 위해 식물유 기반 아세틸화 모노글리세라이드(AMG)계 가소제를 합성하여 PVC에 대한 가소성능을 평가하였다. 코코넛 오일과 글리세롤로부터 전이 에스테르화 반응과 아세틸화 반응을 거쳐 AMG-CoCo를 합성하였고 글리세롤 모노올리에이트(GMO)로부터 아세틸화 반응을 통해 AMG-GMO를 그리고 추가적으로 에폭시화 반응을 거쳐 AMG-GMO-Epoxy 합성하고 그 구조들을 확인하였다. AMG계 가소제의 열안정성을 평가한 결과, AMG-CoCo < AMG-GMO < AMG-GMO-Epoxy 순으로 열분해 온도가 높았으며 모두 상용 가소제인 DOP의 열분해 온도보다 높았다. AMG계 가소제를 함유한 PVC의 경우, 인장 신율은 770~810%, 인장 강도는 약 19~22 MPa로 DOP로 가소화된 PVC보다 우수하였다. DMA 분석 결과, AMG-GMO-Epoxy와 PVC는 매우 우수한 섞임성을 보여주었고 AMG-GMO-Epoxy를 50 phr 함유한 PVC의 T_g는 24 ℃까지 감소하였다. 물에 대한 가소제의 용출 실험 결과, AMG-GMO와 AMG-GMO-Epoxy를 50 phr 포함한 PVC 경우 무게 감소가 약 2%와 1%로 내용출성이 매우 우수함을 알 수 있었다. 따라서 AMG-GMO-Epoxy가 DOP를 대체할 PVC 가소제로 경쟁력이 있다고 할 수 있다.

Abstract

To replace phthalate plasticizer for PVC, acetylated monoglyceride (AMG) plasticizers were prepared from plant oil and their plasticization effects were also investigated. Transesterification of coconut oil by glycerol followed by acetylation with acetic anhydride gave AMG-CoCo (Coco : Coconut Oil). In addition, AMG-GMO (GMO : Glycerol monooleate) and AMG-GMO-Epoxy were synthesized by acetylation and epoxidation with glycerol monooleate. It was found that the thermal stability of AMG plasticizers increased in the following order: AMG-GMO-Epoxy > AMG-GMO > AMG-CoCo and all three plasticizers were thermally more stable than those of common petroleum-based plasticizer DOP (Dioctyl phthalate). The tensile strain values of the PVC containing AMG compounds were ca. 770~810%, while tensile strength values were ca. 19~22 MPa, which were higher than those of PVC containing DOP. DMA (Dynamic Mechanical Analysis) results showed that the miscibility of AMG-GMO-Epoxy in PVC was excellent and the T_g of PVC containing AMG-GMO-Epoxy at 50 phr decreased down to 24 ℃. Finally, the leaching experiment result showed that the weight loss values of PVC containing AMG-GMO and AMG-GMO-Epoxy at 50 phr were as low as 2 and 1%, respectively, indicating that they have high water migration resistance. The above findings suggested that AMG-GMO-Epoxy could be one of plant oil-based PVC plasticizers to replace DOP.

Keywords: *vegetable oil, acetylated monoglyceride, plasticizer, PVC*

1. 서 론

PVC (poly vinyl chloride)와 같이 가공하기가 어려운 딱딱한 플라스틱 등에 유연성을 부여함으로써 가공성을 높이는 첨가제로 가소제가 사용되고 있다. 이처럼 유연성을 발휘하도록 첨가하는 물질인 가소제는 프탈레이트, 아디프산 에스테르, 세바식산 에스테르, 인산 에스테르, 트리멜레이트 에스테르, 에폭시화 가소제, 폴리머형 가소제

† Corresponding Author: Center for Bio-based Chemistry, Convergent Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea
Tel: +82-42-860-7605 e-mail: ywkim@krict.re.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

등 많은 종류가 알려졌지만 1930년부터 프탈레이트계 가소제(Figure 1)가 주로 사용되고 있다[1]. 그러나 프탈레이트계 가소제는 사용 중에 쉽게 용출되어 내분비계 교란물질이나 발암물질의 원인으로 지목되고 있다. 최근에는 이와 같은 이유로 프탈레이트계 가소제의 사용이 EU 등을 중심으로 규제되고 있다. 특히 주방에 사용하는 플라스틱이나 어린이용 장난감의 경우 이러한 가소제들이 직접 인체에 들어올 가능성이 매우 높으므로 가소제를 사용하지 않는 플라스틱을 사용하거나 가소제를 사용하더라도 인체에 해가 없는 가소제를 이용해서 제조되는 플라스틱을 사용하는 방향으로 변화되고 있다[2-4].

PVC 랩, 환자용 수액 팩 등에 프탈레이트 가소제 사용이 금지되고 유해성 논란으로 BASF, ExxonMobil, Eastman, Ferro, Teknor Apex 등 외국 가소제 생산 기업들은 비 프탈레이트계 가소제 연구개발에 적극적으로 나서고 있다. 많은 연구자가 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위하여 친환경 가소제를 개발하고 있지만, 가소제의 구조에 따른 가소 성능을 고찰한 논문은 거의 발표되지 않았고 프탈레이트 구조만 단순히 포함하지 않는 석유 기반의 원료를 활용한 가소제 연구가 대부분이다. 한편, 바이오 기반의 원료를 활용한 친환경 가소제 연구는 숙신산 기반의 친환경 가소제[5], 식물유 기반 친환경 가소제[6-9], 이온성 액체 가소제[10-11], 이소솔바이드 가소제[12] 등에 관한 논문이 발표되었을 뿐이다. 하지만, 현재까지 개발된 바이오 기반 친환경 가소제들은 기존의 프탈레이트계 범용 가소제와 비교하면 물성이 제한적이고, 제품 경쟁력을 확보하지 못해 시장에서의 적용에 한계를 보여주고 있다[1,5,13-14]. 또한, 국내 가소제 연구는 일부 대학교 및 연구소 등에서 바이오디젤 부산물인 폐글리세롤을 이용한 친환경 가소제[15], 가지형 폴리카프로락톤을 이용한 내용출성을 강화한 연구[16] 결과가 발표되었지만, 가소제의 구조나 작용기에 따른 친환경 가소제의 개발에 관한 논문은 거의 없는 실정이며 가소제 생산기업을 중심으로 개발이 이루어지고 있다. LG하우시스는 세계 최초로 프탈레이트계 가소제가 사용되지 않는 천연 옥수수를 원료로 한 PLA (Poly lactic acid)가 적용된 친환경 벽지를 생산하고 있다. 애경유화는 시트릭산 기반의 친환경 가소제를, 한화석유화학은 BASF의 비프탈레이트계 가소제인 Hexamoll Dinch를 사용한 랩용 PVC를 생산・판매하고 있다.

본 연구에서는 내분비계 교란물질인 프탈레이트 가소제를 대체하기 위하여 식물유 기반의 지방족 에스테르계 친환경 가소제를 합성하고 지방족 알킬기의 구조에 따른 가소 성능에 대해 연구하였다. 합성한 가소제의 분자량 및 알킬사슬의 작용기의 영향을 고찰하기 위해 상대적으로 알킬 사슬의 길이가 짧은 코코넛 오일과 알킬 사슬의 길이가 길고 작용기를 가진 글리세롤 모노올리에이트를 이용하였다. 또한, 가소제의 작용기의 종류에 따른 PVC와의 섞임성을 평가하기 위해 에폭시기를 도입하였다. 이렇게 만든 세 가지 종류의 가소제와 프탈레이트 가소제의 가소 성능 및 용출 특성을 서로 비교하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 분석방법

본 연구에서는 코코넛 오일(Coconut Oil), 글리세롤 모노올리에이트(Glycerol monooleate, GMO, (주)일신웰스)를 사용하였다. 글리세롤(Aldrich, 99.5%), 아세트산 무수물(Aldrich, 98.0%), H_2O_2 (Aldrich, 30 wt% in H_2O), 포름산(Aldrich, 96.0%), 비스-2(에틸헥실) 프탈레이트(Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) or Dioctyl phthalate (DOP), Aldrich, 99.5%)를 별도의 정제 없이 사용하였다. 전이에스테르화 반응 촉매로 Potassium methoxide (PM, 한국정밀화학(주), 32% in MeOH), triethanol amine (TEA, Aldrich, 99.0%) 촉매를 사용하였다.

합성한 아세틸화 모노글리세라이드(AMG) 가소제의 구조분석을 위해 ^{1}H-NMR (500 MHz, Bruker), FT-IR (FTS165, Bio-Rad), GC/MS (7890A, Agilent Technologies)를 사용하였다. GC 분석 조건은 다음과 같다. 컬럼: HP-1 capillary GC column (30 m, 0.32 mm, 0.25 mm), 오븐 온도 : 50~320 ℃, 승온 조건 : 10 ℃/min, split ratio 1 : 50, injector temp. : 250 ℃, detector temp. : 300 ℃. 가소제의 열분해온도를 측정하기 위해 열중량 분석(Thermal gravimetric analysis, TGA)은 TA사의 Q-500 TGA instrument를 사용하였다. 10~20 mg의 시료를 질소기류 하에서 25~600 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 승온하여 측정하였다. 전산가(Total acid number, TAN)와 수산기값(Hydroxyl value, OHV)은 ASTM D664과 ASTM D1899 방법에 따라 Metrohm 888 Titrando titrator로 측정하였다.

2.2. PVC 필름 제조 및 분석방법

PVC 필름은 solvent-casting법을 이용하여 제조하였다. 먼저, PVC 수지에 프탈레이트 가소제인 DOP 또는 AMG계 합성 식물유 가소제를 30, 50 part per hundred resin (phr)만큼 넣고 클로로포름으로 5% (w/v) 용액이 되게 만든다. 완전히 녹을 때까지 3 h 이상 교반해준 다음 PFA (Perfluoroalkoxy) 시계 접시에 부어 상온에서 72 h, 진공 오븐에서 80 ℃, 72 h 건조하였다[17-18]. 모든 필름은 분석 전까지 데시케이터에 보관하였다. DOP 및 본 실험에서 합성한 AMG계 가소제를 함유하는 PVC 필름은 PVC/가소제(phr)로 명명하였다.

제조된 PVC 필름의 인장 강도 및 신율을 측정하기 위하여 micro-tensile bars (ASTM D1708) 형태로 시편을 제작하여 QURO사의 만능시험기(UTM, QRS-S11H)를 사용하였다. 상온에서 100 N load cell을 사용하여 100 mm/min의 속도로 실험하였다.

PVC 필름의 동적・기계적 특성에 대해 알아보기 위해 TA사의 Q-800 dynamic mechanical analyzer를 사용하였다. 직사각형 모양의 시편(7.5 mm × 5.3 mm × 0.30 mm)을 -100~150 ℃까지 3 ℃/min의 속도로 승온하여 저장 탄성률 및 tan delta를 온도의 함수로 얻었다.

가소제의 용출 안정성은 ASTM D1239 (Resistance of Plastic Films to Extraction by Chemicals)법에 따라 측정하였다. PVC 필름을 정사각형 모양(50 mm × 50 mm × 0.30 mm)으로 잘라 3차 증류수(500 mL)에 넣어 23 ± 2 ℃, 50 ± 5% 상대습도에서 24 h 보관하였다. 실험 후 시편을 80 ℃ 진공오븐에서 완전히 건조 후 무게 변화를 측정하였다.

2.3. 합성과정

식물유 기반 AMG계 가소제는 아래 Figure 2에서 보는 바와 같이 세 종류의 가소제(AMG-CoCo, AMG-GMO 및 AMG-GMO-Epoxy)를 합성하였다. AMG-CoCo는 코코넛 오일과 바이오디젤 생산 시 발생하는 부산물인 글리세롤을 사용하여 전이에스테르화 반응과 아세틸화 반응을 거쳐 합성하였다. 또한, 알킬사슬의 길이가 길고 이중결합을 가진 GMO를 사용하여 아세틸화 반응을 통하여 AMG-GMO를 합성하였으며 이에 에폭시화 반응을 더하여 AMG-GMO-Epoxy를 합성하였다. 합성한 AMG계 가소제의 구조를 ^{1}H-NMR, FT-IR, GC/MS, OHV, TAN을 통해 분석하였다.

2.3.1. AMG-CoCo 합성

코코넛 오일과 글리세롤을 사용하여 전이 에스테르화 반응을 통하여 모노 글리세라이드, 다이 글리세라이드 화합물을 합성하였다. 전이

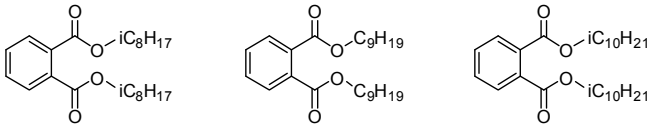

Figure 1. The chemical structure of common phthalates used as a plasticizer for PVC.

에스테르화 반응은 3구 반응기에 코코넛오일 766 g (1.2 mol), 글리세롤 546 g (6.0 mol), PM 1.2 g 및 TEA 2.4 g을 투입하여 230 ℃에서 3~5 h 동안 행하였다. 합성된 모노 및 다이 글리세라이드에 아세트산 무수물을 넣고 120 ℃에서 반응하여 FT-IR로 반응물의 -OH 작용기에 의한 흡수 띠가 사라짐을 관찰하여 반응을 종결시켰다. 반응이 종결되면 실온으로 내린 후 진공(15 mmHg) 상태에서 온도를 100 → 120 → 150 ℃로 단계적으로 올려 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류하여 제거하고 생성물 AMG-CoCo를 1097 g (전환율 99%, 수율 = 85%)얻었다. AMG-CoCo의 구조는 ^{1}H-NMR, FT-IR 및 GC/MS 분석을 통하여 확인하였다.

AMG-CoCo :

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 5.26 (m, 1H), 4.29 (m, 2H), 4.16 (m, 2H), 2.32 (m, 2H), 2.08 (m, 6H), 1.61 (s, 8H), 1.24~1.28 (m, 17H), 0.88 (t, 3H)

FT-IR : ν (cm^{-1}) = 2957, 2928, 2857, 1749, 1462, 1372, 1224, 1165, 1103, 1051, 960, 865, 723

OHV : 1.7 mg KOH/g

TAN : 0.5 mg KOH/g

2.3.2. AMG-GMO 합성

2구 반응기에 GMO 712 g (2 mol), 아세트산 무수물 459 g (4.5 mol)을 주입하고 온도를 100 ℃로 승온하여 4 h 반응한다. FT-IR로 반응물의 -OH 작용기에 의한 흡수 띠가 사라짐을 관찰하여 반응을 종결시켰다. 반응이 종결되면 실온으로 내린 후 진공(15 mmHg) 상태에서 온도를 100 → 120 → 150 ℃로 단계적으로 올려 아세트산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류하여 제거하고 생성물 AMG-GMO 837 g (전환율 99%, 수율 = 95%)을 얻었다. AMG-GMO의 구조는 ^{1}H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼 분석을 행하여 확인하였다.

AMG-GMO :

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 5.35 (m, 1.9H), 5.26 (m, 1H), 4.29 (m, 2H), 4.16 (m, 2H), 2.32 (m, 2H), 2.08 (m, 6H), 2.00 (m, 3H), 1.59 (s, 7H), 1.24~1.28 (m, 19H), 0.88 (t, 3H)

FT-IR: ν (cm^{-1}) = 3006, 2930, 2857, 1751, 1459, 1372, 1224, 1169, 1100, 1051, 961, 859, 724

OHV : 0.8 mg KOH/g

TAN : 0.5 mg KOH/g

2.3.3. AMG-GMO-Epoxy 합성

3구 반응기에 AMG-GMO 248.4 g (0.565 mol), 촉매 포름산 (AMG-GMO/포름산 = 1.0 mol/1.0 mol)을 넣고 균일하게 혼합한 후 0 ℃에서 과산화수소(AMG-GMO/과산화수소 = 1.0 mol/5.0 mol)를 정량 펌프로 10 mL/min의 속도로 주입하였다. 과산화수소 주입 후 상

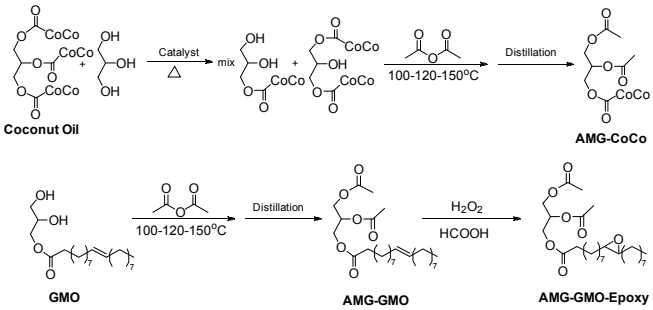

Figure 2. Synthetic scheme of acetylated monoglyceride plasticizers using coconut oil and glycerol monooleate.

온에서 30 min 동안 교반 후 환류장치와 온도계를 설치하여 반응물의 온도가 50 ℃가 되도록 승온 후 4 h 동안 반응을 진행하였다. 반응 후 H_2O/에틸 아세테이트를 사용하여 촉매를 제거하고, 상분리 된 유기층을 얻어 $MgSO_4$를 이용해 수분을 제거한 후 증류하여 순수한 AMG-GMO-Epoxy 224.0 g (전환율 99%, 수율 = 87%)를 얻었다. 합성한 AMG-GMO-Epoxy의 구조는 ^{1}H-NMR 및 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였다.

AMG-GMO-Epoxy :

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : δ (ppm) = 5.26 (m, 1H), 4.29 (m, 2H), 4.14 (m, 2H), 3.11~2.89 (m, 1.9H), 2.32 (m, 2H), 2.08 (m, 6H), 1.64 (m, 4H), 1.49~1.24 (m, 25H), 0.88 (t, 3H)

FT-IR : ν (cm^{-1}) = 2929, 2857, 1749, 1461, 1372, 1224, 1167, 1102, 1051, 960, 842, 724

OHV : 1.8 mg KOH/g

TAN : 0.5 mg KOH/g

3. 결과 및 고찰

3.1. 식물유 기반 친환경 가소제 합성

프탈레이트 가소제를 대체하기 위하여 친환경 가소제로 식물유 기반의 지방족 에스테르 3종을 합성하였다. 첫 번째 가소제는 코코넛 오일과 글리세롤의 전이 에스테르화 반응과 아세틸화 반응을 통하여 합성한 아세틸화 글리세라이드 가소제(AMG-CoCo)로 ^{1}H-NMR 분석 결과, 다이 아세틸화(Di-acetylated) 구조는 84~87%, 모노 아세틸화 (Mono-acetylated) 구조는 13~16%인 것으로 나타났다. 또한, GC/MS 분석에 의하면 AMG-CoCo의 알킬기 조성은 C6 : 0 = 1%, C8 : 0 = 7%, C10 : 0 = 6%, C12 : 0 = 48%, C14 : 0 = 16%, C16 : 0 = 10%, C18 : 0 = 3%, C18 : 1 = 6%, C18 : 2 = 3% 등의 조성으로 구성되어 있으며 알킬 사슬의 길이가 주로 C12~16이고 91% 이상이 포화 지방산으로 구성되어 있음을 알 수 있다. ^{1}H-NMR 분석 결과(Figure 3), 코코넛 오일 및 합성한 AMG-CoCo의 이중결합에 위치한 수소에 기인한 δ = 5.35 ppm 위치의 피크가 매우 작게 나타났다. AMG-CoCo는 아세틸화 반응을 통해 생성되는 메틸기의 수소에 기인한 δ = 2.08 ppm 위치의 피크(Figure 3, d)가 새로이 나타났으며 알킬 사슬의 메틸렌과 메틸기에서 기인한 δ = 1.24~1.28 ppm과 0.88 (t, 3H) ppm의 피크의 면적비가 코코넛 오일 대비 감소하였다. FT-IR 분석 결과 (Figure 4), 코코넛 오일과 AMG-CoCo는 큰 차이 없이 비슷한 스펙트럼을 나타내었는데 아세틸화 반응으로 인하여 ν = 3400 cm^{-1} 영역에서 글리세롤의 수산화 그룹(-OH)에 의한 피크가 사라지고 ν =

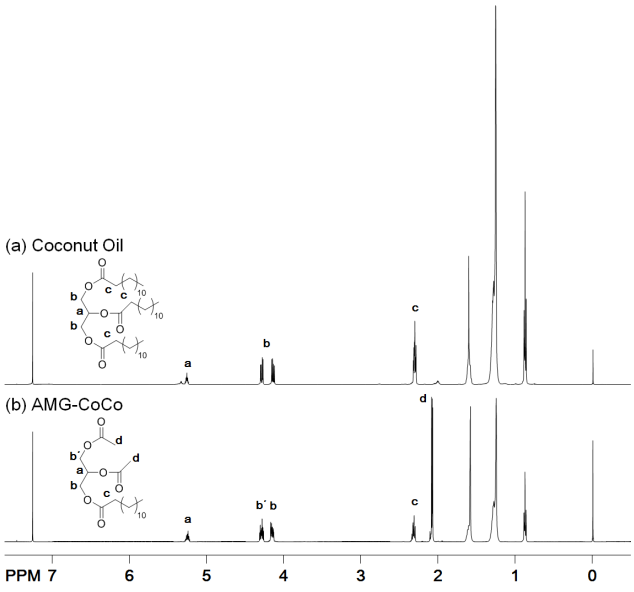

Figure 3. ^{1}H-NMR spectra of (a) coconut oil and (b) AMG-CoCo.

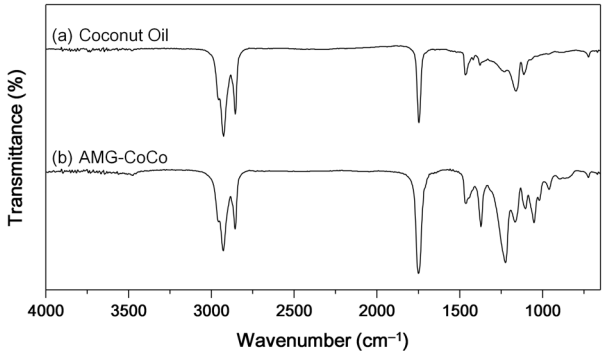

Figure 4. FT-IR spectra of (a) coconut oil, (b) AMG-CoCo.

1747~1749 cm^{-1}에서 아세틸화 에스테르에 기인한 강한 카르보닐 스트레칭(C=O) 피크와 ν = 1224~1161 cm^{-1}에서 C-O 스트레칭 피크가 관찰됨으로 원하는 구조가 합성되었음을 확인하였다. 또한, AMG-CoCo의 OHV는 1.7 mg KOH/g이고 TAN은 0.5 mg KOH/g인데 이는 미반응의 글리세롤 및 아세트산을 거의 함유하지 않는다는 것을 의미한다.

두 번째 가소제는 유화제로 주로 사용되고 있는 GMO를 활용하여 아세트산 무수물과의 아세틸화 반응을 통하여 합성한 AMG-GMO로 다이 아세틸화 구조 84~87%, 모노 아세틸화 구조 13~16%의 조성을 나타내었다. AMG-GMO 가소제는 AMG-CoCo 가소제에 비해 알킬 사슬의 길이가 C18 : 1로 길고 이중 결합도 사슬당 한 개가 존재하기 때문에 ^{1}H-NMR 분석에서 δ = 5.35 ppm의 피크(Figure 5, e)가 크게 나타났으며 알킬 사슬의 메틸렌 수소에 의한 피크도 더 크게 나타났다. Figure 5에서 보는 바와 같이, GMO가 아세틸화 반응을 거쳐 δ = 3.91 ppm과 δ = 3.67~3.57 ppm의 피크가 δ = 5.26 ppm과 δ = 4.29 ppm으로 이동하고 말단 아세틸기의 메틸 수소의 피크가 생성되었다. FT-IR로부터 아세틸화 반응을 통해 합성한 AMG-GMO 가소제는 GMO의 강한 수산기에 기인한 ν = 3410 cm^{-1}의 흡수 띠가 사라지고 ν = 1224 cm^{-1}에서 강한 C-O 스트레칭 피크가 관찰되었다. 또한, AMG-GMO의 OHV는 0.8 mg KOH/g이고 TAN은 0.5 mg KOH/g을 나타내어 미반응의 아세트산 및 GMO 화합물이 거의 함유되어 있지

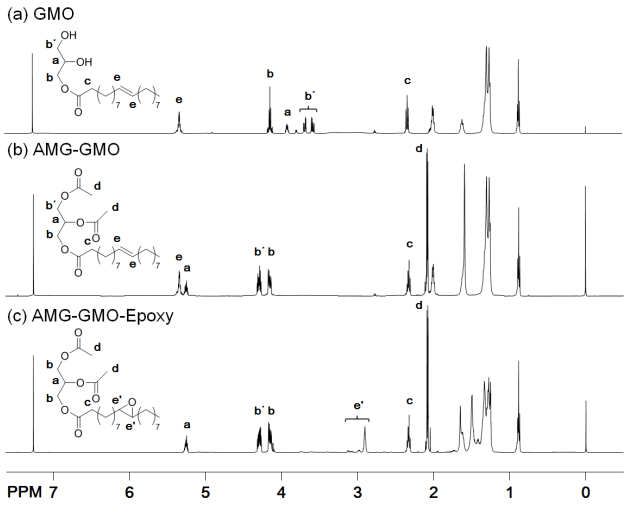

Figure 5. ^{1}H-NMR spectra of (a) GMO, (b) AMG-GMO and (c) AMG-GMO-Epoxy.

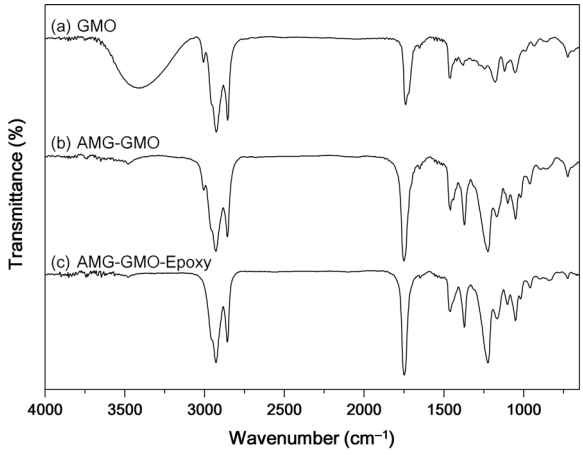

Figure 6. FT-IR spectra of (a) GMO, (b) AMG-GMO and (c) AMG-GMO-Epoxy.

않은 것으로 확인되었다.

세 번째 가소제는 AMG-GMO를 활용하여 불포화 알킬 사슬에 에폭시 그룹을 도입한 AMG-GMO-Epoxy로 ^{1}H-NMR 스펙트럼에서 AMG-GMO의 이중 결합 위치의 메틴 수소가 에폭시화 반응을 거쳐 δ = 5.35 ppm에서 δ = 3.11~2.89 ppm으로 이동하였으며 Figure 6의 FT-IR 스펙트럼에서는 이중 결합에서 기인한 ν = 3007 cm^{-1} 영역의 흡수 띠가 사라지고 에폭시 그룹에서 기인한 ν = 846 cm^{-1} 영역의 흡수 띠가 나타남을 통하여 원하는 가소제가 합성되었음을 확인하였다.

3.2. 식물유 기반 친환경 AMG계 가소제의 열안정성

일반적으로 PVC의 가공은 높은 온도에서 이루어지기 때문에 합성한 식물유 기반 AMG계 친환경 가소제의 열안정성을 열중량 시험법(Thermogravimetric analysis, TGA)을 통하여 평가하였다. Figure 7의 TGA 열분해 곡선 결과에 의하면, 모든 가소제가 단일 메커니즘으로 열분해가 일어나는 것을 알 수 있다. 프탈레이트계 가소제인 DOP와 AMG-CoCo의 경우 170 ℃ 부근에서 분해가 시작되었으며 각각 270, 300 ℃ 부근에서 모두 분해되었다. AMG-GMO와 AMG-GMO-Epoxy는 200 ℃ 이상에서 서서히 분해가 시작되었으나 AMG-CoCo 보다

Table 1. 5% Thermal Degradation Temperature, Molecular Weight (MW), and Weight Percentage of Acetyl Group in the Plasticizers

Plasticizer	$T_{d\text{-}5\%}$ (℃)	MW	Acetyl group/g(%)
DOP	192	390.6	0
AMG-CoCo	197	358.5	34.3
AMG-GMO	228	440.6	27.7
AMG-GMO-Epoxy	258	456.6	26.7

Table 2. Mechanical Properties and Glass Transition Temperatures of PVC, PVC/DOP, PVC/AMG-CoCo, PVC/AMG-GMO, and PVC/AMG-GMO-Epoxy Films

Plasticizers (phr)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Young's modulus (MPa)	T_d (℃)
Neat PVC	61.4 ± 0.9	24 ± 11	843 ± 7.5	72.3
PVC/DOP(30)	25.8 ± 0.7	504 ± 4	147 ± 1.5	58.7
PVC/AMG-CoCo(30)	26.2 ± 1.6	490 ± 51	189 ± 2.6	66.9
PVC/AMG-GMO(30)	26.3 ± 2.9	584 ± 84	128 ± 1.7	65.4
PVC/AMG-GMO-Epoxy(30)	23.5 ± 1.7	548 ± 81	65.0 ±1.3	47.8
PVC/DOP(50)	17.9 ± 0.5	699 ± 20	15.7 ± 0.2	29.2
PVC/AMG-CoCo(50)	21.5 ± 0.9	768 ± 9	30.0 ± 0.5	37.4
PVC/AMG-GMO(50)	20.1 ± 0.2	809 ± 14	32.9 ± 0.6	37.0
PVC/AMG-GMO-Epoxy(50)	19.2 ± 1.7	792 ± 14	12.6 ± 0.1	23.7

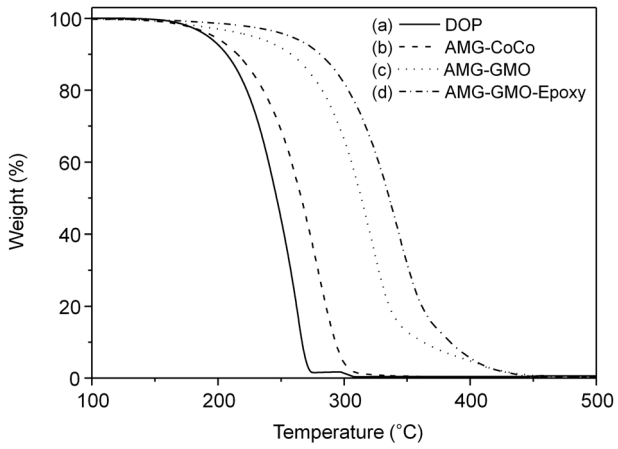

Figure 7. Thermogravimetric analysis curves of (a) DOP, (b) AMG-CoCo, (c) AMG-GMO and (d) AMG-GMO-Epoxy as a function of temperature.

높은 430 ℃ 부근에서 분해가 완료되었다. 중량이 5% 감소하였을 때의 온도인 $T_{d\text{-}5\%}$ 비교하였을 때의 값을 Table 1에 나타내었다. $T_{d\text{-}5\%}$는 다음 순서로 증가하였다: DOP < AMG-CoCo < AMG-GMO < AMG-GMO-Epoxy. 이 결과 AMG계 가소제는 DOP 보다 더 높은 온도에서 열분해 없이 사용할 수 있다는 것을 나타낸다. AMG-GMO의 열안정성이 AMG-CoCo의 열안정성보다 우수한 이유는 AMG-GMO의 분자량이 AMG-CoCo의 분자량보다 크기 때문에 Table 1에 나타낸 것과 같이 분자 내에 함유되어 있는 아세틸 그룹의 함량이 상대적으로 적기 때문으로 판단된다. 한편, AMG-GMO-Epoxy의 열안정성이 AMG-GMO의 열안정성 보다 우수한 이유는 AMG-GMO의 알킬 사슬에 함유되어 있는 열에 약한 이중 결합이 없어지고 상대적으로 열안정성이 높은 옥시란 고리 구조가 생성되었기 때문이라 생각된다 [19-20]. 또한, 에폭시 작용기는 PVC가 열분해 될 때 생성되는 HCl을 제거하는 능력이 있어 Epoxidized soybean oil (ESBO)이 PVC 열안정제로 많이 연구되고 있는데 AMG-GMO-Epoxy 또한 PVC의 열안정성을 향상시킬 것으로 생각된다[5-6,9,21-22].

3.3. 식물유 기반 친환경 가소제의 가소성능

Table 2에 합성한 AMG계 가소제 혹은 DOP를 30 phr 혹은 50 phr 농도로 넣은 PVC 필름 시편의 인장 강도(Stress at break), 인장 신율(Strain at break) 및 영률(Young's modulus)을 나타내었다. 일반적으로 물질의 인장 강도로부터 고분자 사슬의 응집력으로 인한 물질의 기계적 저항을 알 수 있으며 인장 신율은 물질의 가소성 및 유연성을 나타낸다. 영률은 초기 인장강도와 인장신율의 비로 구할 수 있는데 물질의 강성(stiffness)을 나타낸다[17]. 가소제를 함유하지 않은 PVC 필름의 경우 높은 강도(61.4 MPa)와 낮은 신율(24%)을 나타내는데 이는 고분자 사슬간의 강한 상호작용에 의해 고분자가 깨지기 쉽기 때문이다. 한편, AMG계 친환경 가소제를 30 phr 함유한 PVC/AMG-GMO (30) 및 PVC/AMG-GMO-Epoxy (30) 필름의 신율은 각각 약 580 및 550%를 나타내어 PVC/DOP (30) 필름의 신율(약 500%)보다 높은 값을 나타내었지만 PVC/AMG-CoCo (30) 필름의 인장 신율(약 490%)은 오히려 낮은 값을 나타내었다. 그러나, AMG계 친환경 가소제를 50 phr 함유한 PVC/AMG-CoCo (50), PVC/AMG-GMO (50) 및 PVC/AMG-GMO-Epoxy (50) 필름의 신율은 각각 약 770, 810 및 790%를 나타내어 PVC/DOP(50) 필름의 신율(약 700%)보다 높은 값을 나타내었다. 또한, AMG계 가소제의 함유량이 증가할수록 인장강도와 영률은 감소하였으며 인장 신율은 증가하였다. 특히, AMG-GMO 가소제와 AMG-GMO-Epoxy 가소제를 함유한 PVC 필름의 신율이 AMG-CoCo 가소제를 함유한 PVC 필름의 신율보다 높은 신율을 보였는데 이는 AMG-GMO 가소제에 함유되어 있는 불포화 그룹과 AMG-GMO-Epoxy 가소제에 함유되어 있는 에폭시 그룹이 PVC 사슬

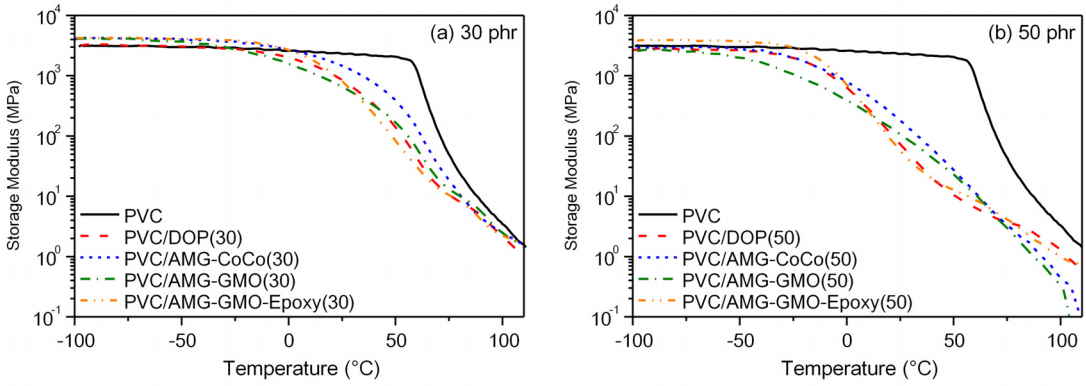

Figure 8. Storage modulus (E') of the PVC and PVC containing (a) 30 and (b) 50 phr of DOP, AMG-CoCo, AMG-GMO, or AMG-GMO-Epoxy as a function of temperature.

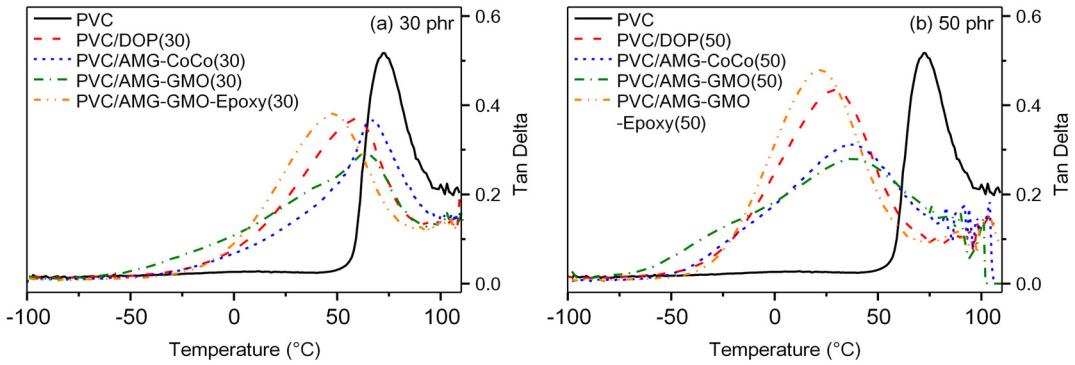

Figure 9. Tangent Delta of PVC and PVC containing (a) 30 and (b) 50 phr of DOP, AMG-CoCo, AMG-GMO, or AMG-GMO-Epoxy as a function of temperature.

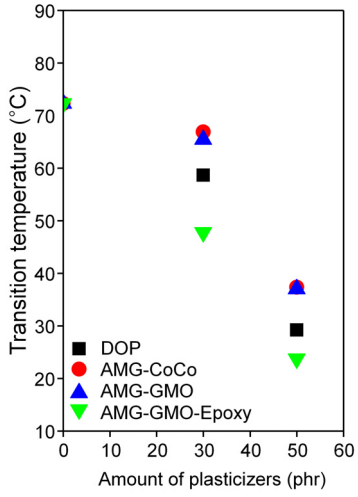

Figure 10. Glass transition temperatures of the PVC and PVC containing 30 and 50 phr of DOP, AMG-CoCo, AMG-GMO, or AMG-GMO-Epoxy as a function of the amount of the plasticizers in phr.

간의 강한 상호작용을 감소시켰기 때문으로 판단된다[1,23].

동적·기계적 물성과 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g) 값을 알아보기 위해 DOP 및 AMG-CoCo, AMG-GMO, AMG-GMO-epoxy를 함유한 PVC 필름의 DMA 분석을 수행하였다. Figure 8과 9에 온도에 따른 저장탄성률(storage modulus, E')과 tan delta 값을 나타내었다. 일반적으로 가소제를 함유하면 저장탄성률이 낮아지고 tan delta의 피크가 낮은 온도로 이동한다고 알려져 있다[17,24]. 먼저 Figure 8을 보면 PVC 자체의 저장 탄성률은 60 ℃까지 유리상 성질을 보여주다가 유리상에서 고무상으로의 물성 전이를 시작하는 온도인 유리전이온도 72 ℃를 지나면서 급격히 감소하기 시작하고 100 ℃ 이상의 온도에서는 시료 자체가 흐르기 시작하였다. DOP와 친환경 AMG계 가소제를 30 phr 함유한 PVC 필름의 경우에는 저장 탄성률이 약 -25 ℃ 근처에서 아주 서서히 감소하기 시작하고 순수 PVC 보다 낮은 온도에서 고무상 성질을 잠시 보여주다가 더 온도를 높이면 순수 PVC와 마찬가지로 흐르기 시작한다. 한편 첨가제를 50 phr 함유한 PVC의 경우에도 저장 탄성률이 약 -25 ℃ 근처에서 감소하기 시작하나 첨가제를 30 phr 함유한 PVC 보다 그 감소 정도가 커 저장 탄성률 곡선들이 전체적으로 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 특히, PVC/AMG-GMO-Epoxy (50)의 경우에는 PVC/DOP (50)와 매우 유사한 곡선 형태를 보였다. 한편, tan delta의 피크에 해당하는 온도를 T_g로 볼 수 있는데 Figure 9를 보면 AMG계 가소제를 첨가함에 따라 T_g가 낮아짐을 알 수 있다. 가소제와 고분자의 혼합성은 저장 탄성률의 감소와 tan delta의 피크의 형태를 통해 알 수 있다[11]. 각 시료의 tan delta 곡선을 자세히 보면 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 먼저 PVC/DOP와 PVC/AMG-GMO-Epoxy의 경우에는 tan delta 피크가 하나이고 상대적으로 폭이 좁은 모습을 보이나, PVC/AMG-CoCo와 PVC/AMG-GMO의 경우에는 피크의 폭이 상대적으로 넓고 상대적으로 낮은 온도 구간에서 어깨 형태의 약한 피크를 보여준다. 일반적으로 하나의 T_g를 나타냈을 때 고분자 복합체의 상용성이 뛰어나다고

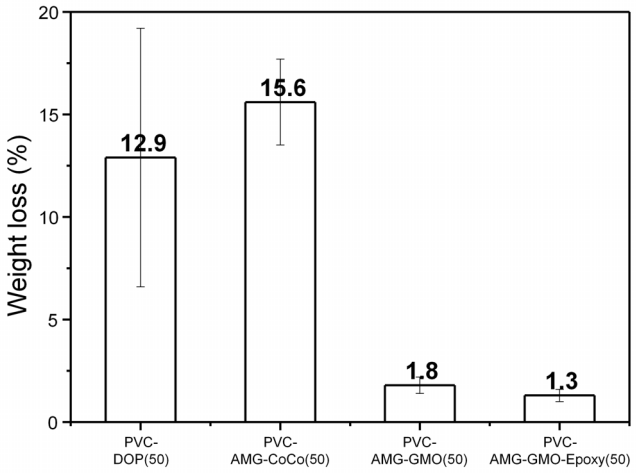

Figure 11. Percentage of the weight loss of the PVC films containing 50 phr of DOP, AMG-CoCo, AMG-GMO, and AMG-GMO-Epoxy, extracted in deionized water for 24 h.

알려져 있다[25-27]. 따라서 AMG-GMO-Epoxy와 DOP의 경우 섞임성이 우수하여 낮은 온도에서 하나의 피크를 나타내었고, 이와 반대로 AMG-CoCo와 AMG-GMO의 경우 제한적인 섞임성으로 인해 낮은 온도에서 가소제가 많은 영역의 T_g와 높은 온도에서 PVC 수지가 많은 영역의 T_g가 상분리된 형태로 나타난 것으로 생각된다. 또한, 가소제의 양이 많아질수록 PVC의 T_g도 더욱 감소하였다. AMG-GMO-Epoxy을 30 phr과 50 phr 함유한 PVC의 경우 T_g가 각각 48 ℃와 24 ℃로 감소하는데 이는 DOP를 30 phr과 50 phr 함유한 PVC의 경우와 비교하면(각각 59, 29 ℃) AMG-GMO-Epoxy가 DOP보다 더 뛰어난 가소 성능을 보인다고 이야기할 수 있다. 이는 에폭시 작용기를 AMG-GMO에 도입하여 PVC와의 상호작용이 한층 더 효율적으로 일어나기 때문에, 그 결과 첨가제와 PVC 간의 섞임성이 향상된 것이라고 생각된다.

3.4. 식물유 기반 가소제의 용출 안전성

가소제 용출 특성을 살펴보기 위해 50 phr의 가소제를 함유한 PVC 필름의 무게 변화를 아래의 식 (1)을 통해 계산하여 Figure 11에 나타내었다.

$$\text{Weight loss (\%)} = (W_1 - W_2 / W_1) \times 100 \quad (1)$$

여기에 W_1은 용출 시험 전 필름의 무게이고 W_2은 시험 후 필름의 무게이다. 고분자 첨가제의 용출은 고분자 사슬과 첨가제의 상호작용의 세기 및 분자량 등에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다[28-29]. Table 1에 각 가소제의 분자량을 나타내었다. 용출 실험 결과, Figure 11에서 보는 바와 같이, DOP 가소제 함유 PVC 필름의 용출량은 13%, AMG-CoCo 가소제 함유 PVC 필름의 용출량은 16%, AMG-GMO 가소제 함유 PVC 필름의 용출량은 2%, AMG-GMO-Epoxy 가소제 함유 PVC 필름의 용출량은 1%를 나타내었다. PVC는 물에 용해되지 않기 때문에 무게 감소는 저분자량의 첨가제가 PVC 고분자 필름에서 물 층으로 스며 나왔기 때문에 생긴 것이다. AMG-CoCo (MW = 358.5)의 경우 DOP (MW = 390.6)보다 분자량이 작고 DMA 결과에서 보다시피 PVC와의 섞임성이 떨어져서 16%의 많은 무게감소가 나타난 것으로 판단된다. 한편, AMG-GMO (MW = 440.6)와 AMG-GMO-Epoxy (MW = 456.6)의 경우, 상대적으로 큰 분자량 및 PVC 사슬과 상호 작용할 수 있는 작용기(불포화 그룹 및 에폭시 그룹)가 존재하기 때문에 PVC와의 섞임성이 증가하여 용출량 2%와 1%의 매우 우수한 내용출성을 보였다[17].

4. 결 론

프탈레이트계 가소제를 대체하기 위하여 식물유 기반 AMG계 친환경 가소제 3종을 합성하여 이들의 PVC에 대한 가소 성능 및 용출 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코코넛 오일 및 GMO를 활용하여 전이 에스테르화 반응, 아세틸화 반응 및 에폭시화 반응을 통하여 AMG-CoCo, AMG-GMO 및 AMG-GMO-Epoxy 3종의 가소제를 합성하였으며 열안정성을 분석한 결과 5% 중량손실 온도가 197~258 ℃로 DOP의 192 ℃보다 우수하였다.

2. 합성 AMG계 가소제를 함유한 PVC 필름을 성형한 결과, 필름의 상태가 균일하게 형성되었으며 합성 가소제와 PVC의 섞임성이 대체로 문제가 없는 것으로 판단되었다.

3. AMG계 가소제를 50 phr 함유한 PVC 필름의 가소 성능을 평가한 결과, 인장 신율은 770~810%의 값을 나타내었는데 이 값은 상용 가소제인 DOP를 50 phr 함유한 PVC 필름의 인장 신율(700%)보다 우수하였다.

4. 합성 AMG계 가소제의 물에 대한 용출 실험 결과, AMG-GMO와 AMG-GMO-Epoxy를 함유한 PVC 필름의 용출량이 1~2%를 나타내어 DOP 가소제 함유 PVC 필름의 용출량 13%보다 매우 우수한 내용출 특성을 나타내었다.

5. 이상의 결과를 보면 식물유 기반 AMG계 친환경 가소제, 특히 AMG-GMO-Epoxy는 기존의 상용 가소제인 DOP를 대체할 PVC 가소제로 충분한 경쟁력을 갖추었다고 하겠다.

감 사

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 유용자원재활용 기술개발사업단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다 (과제번호 : 2016002240003).

References

1. M. Rahman and C. S. Brazel, The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1223-1248 (2004).
2. J. R. Pena, M. Hidalgo, and C. Mijangos, Plastification of poly(vinyl chloride) by polymer blending, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1303-1312 (2000).
3. L. G. Krauskopf, How about alternatives to phthalate plasticizers?, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **9**, 159-171 (2003).
4. Y. Tsumura, S. Ishimitsu, A. Kaihara, K. Yoshii II, Y. Nakamura, and Y. Tonogai, Di(2-ethylhexyl) phthalate contamination of retail packed lunches caused by PVC gloves used in the preparation of foods. *Food Addit. Contam.*, **18**, 569-579 (2001).
5. A. Stuart, M. M. McCallum, D. Fan, D. J. LeCaptain, C. Y. Lee, and D. K. Mohanty, Poly(vinyl chloride) plasticized with succinate esters: synthesis and characterization, *Polym. Bull.*, **65**, 589-598

(2010).
6. P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, and R. Dahl, Thermal stability of poly (vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 2275-2281 (2009).
7. H. Baltacıoğlu and D. Balköse, Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2488-2498 (1999).
8. M. A. Semsarzadeh, M. Mehrabzadeh, and S. S. Arabshahi. Dynamic mechanical behavior of the dioctyl phthalate plasticized polyvinyl chloride-epoxidized soya bean oil, *Eur. Polym. J.*, **38**, 351-358 (2002).
9. P. Jia, M. Zhang, L. Hu, G. Feng, C. Bo, and Y. Zhou, Synthesis and application of environmental castor oil based polyol ester plasticizers for poly(vinyl chloride), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 2187-2193 (2015).
10. M. P. Scott, M. Rahman, and C. S. Brazel, Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1947-1953 (2003).
11. M. P. Scott, C. S. Brazel, M. G. Benton, J. W. Mays, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate), *Chem. Commun.*, **102**, 1370-1371 (2002).
12. B. Yin and M. Hakkarainen, Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2400-2407 (2011).
13. L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1507-1513 (1997).
14. N. Gil, I. Negulescu, and M. Saska, Evaluation of the effects of biobased plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1366-1373 (2006).
15. S.-J. Kang, S.-J. Bae, D.-E. Jin, and J. Kim, Development of an eco-friendly plasticizer using crude glycol derived from the biodiesel process, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **24**, 365-370 (2014).
16. J. 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).
17. S. Lee, K.-H. Ko, J. Shin, N.-K. Kim, Y.-W. Kim, and J.-S. Kim, Effects of the addition of dimer acid alkyl esters on the properties of ethyl cellulose, *Carbohydr. Polym.*, **121**, 284-294 (2015).
18. M. Tarvainen, R. Sutinen, S. Peltonen, P. Tiihonen, and P. Paronen, Starch acetate-A novel film-forming polymer for pharmaceutical coatings. *J. Pharm. Sci.*, **91**, 282-289 (2002).
19. V. B. Borugadda and V. V Goud, Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin(IR-120) as a catalyst, *Energy Procedia*, **54**, 75-84 (2014).
20. W. H. Park, R. W. Lenz, and S. Goodwin, Epoxidation of bacterial polyesters with unsaturated side chains. I. Production and epoxidation of polyesters from 10-undecenoic acid, *Macromolecules*, **31**, 1480-1486 (1998).
21. P. K. Gamage, A. S. Farid, and L. Karunanayake, Kinetics of degradation of PVC-containing novel neem oil as stabilizer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2151-2165 (2009).
22. F. E. Okieimen, Studies in the utilization of epoxidised vegetable oils as thermal stabilizer for polyvinyl chloride, *Ind. Crops Prod.*, **15**, 71-75 (2002).
23. D. Martinz and J. Quadros, Compounding PVC with renewable materials, *Plast. Rubber Compos.*, **37**, 459-464 (2008).
24. N. Kinjo and T. Nakagawa, Antiplasticization in the slightly plasticized poly(vinyl chloride), *Polym. J.*, **4**, 143-153 (1973).
25. M. B. Benaniba and V. Massardier-Nageotte, Evaluation effects of biobased plasticizer on the thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized PVC. *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 3499-3508 (2010).
26. J. W. Barlow and D. R. Paul, Polymer alloys, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **11**, 299-319 (1981).
27. N. Gil, M. Saska and I. Negulescu, Evaluation of the effects of biobased plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1366-1373 (2006).
28. N. Lardjane and N. Belhaneche-Bensemra, Migration of additives in simulated landfills and soil burial degradation of plasticized PVC, *J. Appl. Polym. Sci*., **111**, 525-531 (2009).
29. J. Kastner, D. G. Cooper, M. Marić, P. Dodd, and V. Yargeau, Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and "green" plasticizers from poly(vinyl chloride), *Sci. Total Environ.*, **432**, 357-364 (2012).