

노보넨 다이알킬에스터를 포함한 PVC 필름의 용출성 연구

장혜진 · 박성호 · 우제완[†]

상명대학교 화공신소재학과
(2017년 11월 24일 접수, 2017년 12월 21일 심사, 2018년 1월 31일 채택)

A Study on the Elution of the PVC Film Containing Norbornene Dialkylester

Hye-Jin Jang, Seong-Ho Park, and Je-Wan Woo[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea
(Received November 24, 2017; Revised December 21, 2017; Accepted January 31, 2018)

초 록

열가소성고분자에 첨가되는 가소제는 외부로의 용출로 인해 제품의 수명을 단축시키고, 일부는 환경, 인체에 유해한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 발암물질로 의심되는 프탈레이트계 가소제의 사용이 점차 금지됨에 따라 이를 대체할 수 있는 친환경 가소제에 대한 필요성이 요구되며 대부분의 물질은 수지와와의 상용성이 다소 떨어지거나 단가가 높으며 구체적인 안전성 검증이 부족한 문제가 있다. 따라서, 본 연구에서는 대체 가소제 후보물질로서 우수한 물리적 물성과 독성 평가에서 안전한 화합물로 보고되어진 노보넨 다이알킬에스터 화합물 4종을 PVC 수지에 첨가하여 용출에 의한 인체 노출 가능성을 평가하고 상용가소제 DEHP, DINCH, DOTP와 비교 분석하여 대체 물질로서의 가능성을 평가하고자 하였다. 시험은 american standard test method (ASTM) 규격에 준하여 시행하였으며 결과에 따르면, 수성 용매에서 di-2-ethylhexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DEHN), 유성용매에서 diisopentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DIPN) 화합물이 DEHP 대비 우수하거나 동등한 수치를 나타내었다. 또한 4종의 노보넨 화합물 모두 환경에 영향을 미칠 수 있는 수준으로 평가되는 100 ppm보다 낮은 수치를 나타내었으며 이는 극성부인 노보넨 구조가 용출성에 영향을 미친 것으로 보여진다.

Abstract

Plasticizers added to thermoplastic polymers are known to shorten the life of products due to the elution to outside, and some of them are harmful to our environment and human body. Since the use of phthalate plasticizers suspected of being carcinogens has been gradually prohibited, there is a need for environmentally friendly plasticizers that can replace them. Most of the substances have a low compatibility with resin, high cost and lack of safety verification. Therefore, in this study, four kinds of norbornene dialkyl ester compounds possessing excellent physical properties, which are also reported as safe compounds from the toxicity evaluation, were added to PVC resin to evaluate the possibility of human exposure by leaching, and also the potential usage as plasticizer candidates alternative to commercial ones including DEHP, DINCH and DOTP. The test was carried out according to the American standard test method (ASTM). The results showed that di-2-ethylhexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DEHN) in aqueous solvents and diisopentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DIPN) compounds in oil solvents were superior or equivalent to DEHP. In addition, all four norbornene compounds showed lower values than 100 ppm, which is considered to have an influence on the environment, indicating that the polar norbornene structure affects the elution.

Keywords: Norbornene dialkylester, Plasticizer, Migration, Di-2-ethylhexyl phthalate, DINCH

1. 서 론

Polyvinyl chloride (PVC)는 식품 포장재, 벽지, 장난감, 파이프, 호스, 케이블, 의료용품 등에 쓰이는 고분자이며, 물리적 물성이 우수하

고 열적·화학적 안정성이 뛰어난 뿐만 아니라 가격이 저렴하여 polyethylene (PE), polypropylene (PP) 다음으로 가장 많이 소비되고 있는 물질이다[1,2].

단단하고 깨지기 쉬운 성질의 PVC는 다량의 가소제를 첨가하여 용융점도와 elastic modulus는 낮추고, 유연성 및 탄성을 갖는 다양한 용도의 제품으로 생산된다. 상용 가소제 중에서 프탈레이트계 화합물 di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)는 벤젠 고리 1개와 알킬기 2개가 포함된 저분자량의 유기화합물로 PVC와의 상용성이 뛰어나며 가격 대비 가소화 효율이 우수한 장점을 갖는다. 그러나 다량의 가소제가 포함된 최종 제품은 외부 환경에 노출되어 시간이 지날수록 가소제가

[†] 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

Table 1. ¹H-NMR Chemical Shift, Yield and Purity of Synthesized Norbornene Dialkylesters

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
DEHN	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)	96.02	98.69

빠져나오는 용출 현상이 일어나는데 프탈레이트계 화합물의 경우 독성, 낮은 생분해성으로 환경오염의 우려가 있는 것으로 보고된 바 있다[3-5]. 유럽, 미국 등 선진 국가에서는 DEHP를 내분비계 교란물질 또는 발암물질로 선정하고 유아용품, 장난감의 제조 시 사용을 전면 금지하고 있으며 이를 해결하기 위해 대체 가소제의 개발 및 가소화된 PVC의 표면 개질 등 가소제의 용출을 줄이기 위한 다양한 연구들이 발표되고 있다[6,7]. 하지만 crosslinking, coating과 같은 가소화된 PVC의 표면개질은 용출 억제 효과는 있으나 제품의 물리적 물성이 저하되는 단점이 있으며 대체 가소제로서 저분자량 비-프탈레이트계 화합물의 경우 분자 사이즈가 작고 PVC와의 약한 결합력으로 인해 용출이 증가하는 문제점이 있다. 고분자 화합물의 경우 용출 억제 효과는 우수하지만 사슬의 얽힘, 결정화로 인한 chain mobility가 감소하여 가소화 효율이 우수하지 못했다[8-12].

결과적으로, 가소제 연구에서는 용출 안정성과 PVC에 대한 유연성을 동시에 부여하는 무독성, 친환경 가소제의 개발이 필요하다. 비-프탈레이트계 가소제로서 주목되는 노보넨 다이알킬에스터 유도체의 경우, 나프타 분해공정에서 생산되는 C5 부산물을 원료로 합성할 수 있고, cyclopentadiene (CPD), dicyclopentadiene (DCPD)와 같은 단순 연료용 물질의 부가가치를 향상시킬 수 있는 방법이 보고된 바 있다 [13-14]. 또한 합성된 노보넨 다이알킬에스터 화합물 6종을 PVC의 가소제로서 적용하여 DEHP 대비 물리적 물성(경도, 인장강도, 신율, 인열 강도, 투과도, 투명도, 황변지수)을 비교했을 때 우수한 수치를 보이는 것으로 보고되었으며[15] 노보넨 다이알킬에스터 화합물 4종에 대해 유해성 평가 결과 급성독성이 나타나지 않은 안전한 물질로 평가받고 있다[16]. 하지만 용출안정성에 대한 구체적인 언급이 이뤄지지 않아 본 연구에서는 대체가소제 후보물질로서 노보넨 다이알킬에스터 화합물 4종을 PVC에 적용하여 제품이 일정 시간 외부 환경에 노출되었을 때 화합물의 용출량과 가소특성 시험을 수행하고 이와 유사 구조의 비-프탈레이트계 가소제인 DINCH, DOTP와 비교 분석하여 대체 가소제로서의 가능성을 평가하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

5-Norbornene-2,3-dicarboxylic anhydride (NDA)는 TCI, 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol, 2-ethyl-1-hexanol, titanium(IV) isopropoxide, DEHP, dioctyl terephthalate (DOTP)는 Sigma Aldrich, 1-octanol, 1-decanol은 Alfa Aesar, Hexamol[®] DINCH는 BASF, sodium chloride, sodium hydroxide, celite545, anhydrous magnesium sulfate, tetrahydrofuran, n-hexane, ethanol은 (주)삼전화학, PVC (P-1000, 평균 중합도 1000)는 한화케미칼에서 구입하였으며, 모두 추가정제 없이 사용하였다.

2.2. 노보넨 다이알킬에스터의 합성

2구 둥근바닥 플라스크에 NDA (50 mmol), 알코올(125 mmol)과 촉매인 titanium(IV) isopropoxide (0.5 mmol)을 투입한 뒤 약 100 °C까지 가열하여 10~15 min 동안 교반시켜 NDA를 완전히 용해 후 온도 설정을 180 °C로 하여 8 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 10% NaOH solution으로 씻어준 후 ether로 추출하였다. 부생성물인 mono-ester의 제거를 위해 유기층을 증류수와 brine으로 3회 씻어준 후 MgSO₄로 건조하였고, 미반응 알코올은 진공 증발시켜 완전히 제거 후 노보넨 다이알킬에스터 화합물을 합성하였다[13-14]. 합성된 4종의 화합물은 dipentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DPN), diisopentyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DIPN), dihexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DHN), di-2-ethylhexyl-5-norbornene-2,3-dicarboxylate (DEHN)이며, 수율 및 순도는 Table 1에 정리하였다.

2.3. 연질 PVC 필름 제작

PVC 필름은 tetrahydrofuran (THF)에 PVC 100 part per hundred resin (phr)와 합성된 노보넨계 화합물 50 phr를 섞은 후 mechanical stirrer로 상온에서 36~48 h 교반하였다. 투명한 용액을 유리 살레에 기포가 생기지 않게 부은 후 상온에서 48 h 동안 서서히 용매를 증발시킨 후 50 °C, 진공상태에서 48 h 동안 건조시켜 연질 PVC 필름을 제작하였다.

2.4. 용출성 평가

PVC에 가소제로 사용된 노보넨 다이알킬에스터의 용출성 평가는 american standard test method (ASTM D 1239-07, D 5227-95)에 의거하여 진행하였다. 10 × 10 mm의 PVC 필름을 용매(물, 식물성 오일, 50% 에탄올) 100 mL에 넣고 상온에서 12 h 방치 후 초기 질량대비 질량손실률 및 용출량을 계산하였다. 노말 헥산에 대한 용출시험은 10 × 10 mm의 PVC 필름을 250 mL 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 [17,18].

2.5. 가소화 효율

DEHP 대비 가소화 효율(E)은 PVC 필름의 유리전이온도(T_g)를 측정하여 Equation (1)에 적용하여 계산하였다. DSC (differential scanning calorimetry)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.

Table 2. Migration Test Results of PVC Films Containing DEHN

Plasticizer	Distilled water		Vegetable Oil		50% Ethanol		n-Hexane	
	Weight loss (%)	Leaching (ppm)						
DEHN (30 phr)	0.03	0.20	0.22	1.10	0.00	0.00	4.57	14.84
DEHN (50 phr)	0.02	0.20	1.35	9.50	0.29	2.40	7.80	23.44
DEHN (70 phr)	0.07	0.40	5.62	36.7	1.31	6.90	16.01	44.32

Table 3. Plasticization Efficiency of PVC Films Containing Synthesized Compounds and Commercial Plasticizer

	NON	DEHP	DINCH	DOTP	DEHN	DPN	DHN	DIPN
T _g (°C)	80.53	59.05	60.16	59.23	46.43	52.18	45.53	52.88
E (%)	-	1.0	0.9	1.0	1.6	1.3	1.6	1.3

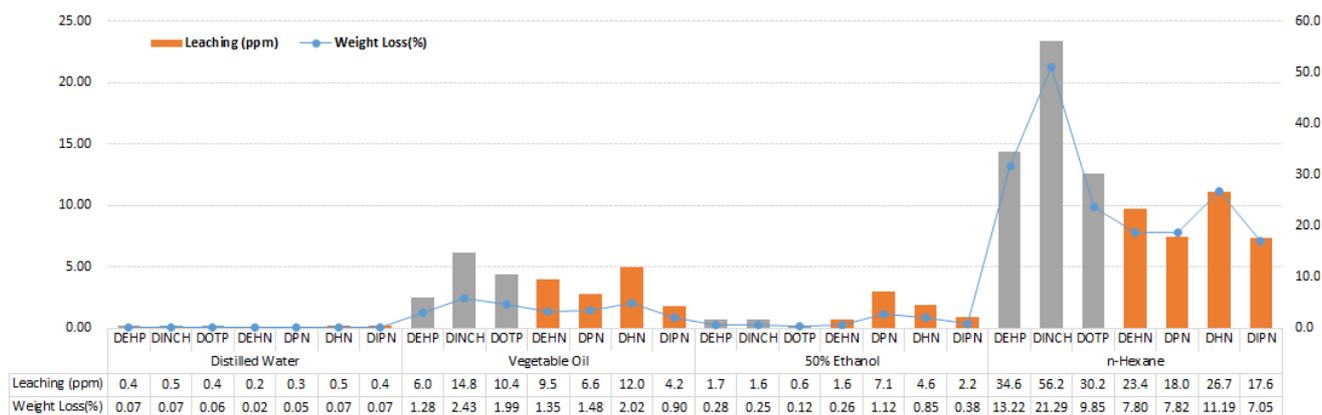


Figure 1. Migration test results of PVC films containing synthesized compounds into various solvents.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 용출성 평가

일상 생활에 노출 가능한 조건인 물(증류수), 식물성 오일, 50% 에탄올과 상대적으로 가혹한 조건인 노말 헥산에 대한 용출 시험을 진행하여 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

증류수에서는 DEHP 및 노보넨계 화합물 모두 용출량이 1.0 ppm 이하로 매우 안정한 상태를 나타내었다. 이는 모든 화합물이 극성 에스터 구조를 포함하지만 탄소수가 10 이상으로 사슬이 길어 물에 대한 용해도를 낮추므로 상온의 증류수에서는 용출이 거의 나타나지 않는 것으로 보인다. 식물성 오일에서는 노보넨계 화합물이 4.2~12.0 ppm에서 용출되었다. 친환경 가스제로 사용되는 DINCH와 DOTP 보다 용출은 낮거나 동등하지만 DEHP 대비 다소 높은 양의 용출이 확인되었다. 그러나 DIPN의 경우 DEHP 보다 낮은 용출량으로 가장 우수한 결과를 나타내었다. 50% 에탄올에서는 1.6~7.1 ppm에서 노보넨계 화합물이 용출되었다. 이는 대조군인 DEHP 및 DINCH, DOTP보다 다소 높은 결과를 보였으며, 특히 선형구조인 DPN, DHN의 용출량이 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 상용화된 가스제 3종과 다른 노보넨계 화합물 2종의 경우 모두 분자 구조적으로 가지형을 가지고 있어 알콜에 대한 용해도를 낮추는 결과를 보인 것으로 판단된다. 노말

헥산에서는 노보넨계 화합물 모두 상용화된 가스제 대비 용출성이 낮게 나타났다. 특히, 사슬의 길이가 짧거나 가지형 구조를 갖는 경우 용출량이 적어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 노보넨계 화합물의 구조적 특성이 용매에 대한 용출성에 영향을 주는 요인임을 확인하였다. 또한 일반적으로 가스제가 잘 용해되는 노말 헥산에 대한 용출성 시험임에도 불구하고, 노보넨계 화합물은 30 ppm 이하의 용출로 우수한 결과를 나타내었다.

가스제 후보물질인 DEHN의 함량을 30/50/70 phr로 변화시켜 제작한 PVC 필름의 용출 시험을 진행하였다(Table 2). 증류수에서는 비율의 변화와 관계없이 극미량이 용출되어 별다른 경향을 찾을 수는 없었다. 또한 50% 에탄올의 경우 질량 손실률은 1.5% 미만으로 함량 증가에 따른 손실률의 변화가 큰 폭으로 나타나지 않았다. 식물성 오일과 노말 헥산에서는 함량이 증가됨에 따라 질량 손실률의 비율도 증가되었다. 다만, 30 phr 대비 50 phr PVC 필름의 경우 질량 손실률의 증가폭 보다 50 phr 대비 70 phr PVC 필름의 질량 손실률 증가폭이 더 큰 것으로 확인되었다.

3.2. 가스화 효율

노보넨계 화합물의 가스화 효율은 DEHP 대비 1.3~1.6배로 확인되었고, 상용화된 가스제 대비 모두 우수한 결과를 나타내었다(Table 3). 이는 노보넨계 화합물의 경우 극성부의 bridge 구조 및 비극성부의 알킬기에 의한 PVC 분자 간 free volume 확보가 용이하여 PVC 구조에 유연성을 더 부여할 수 있는 것으로 판단된다. 노보넨계 화합물 중에

서는 상대적으로 사슬의 탄소수가 많은 DEHN과 DHN의 가스화 효율이 더 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 비-프탈레이트계 가소제로서 주목받는 노보넨 다이알킬에스터 화합물 4종(DEHN, DPN, DHN, DIPN)을 합성하고 PVC에 대한 용출 안정성 및 가스 특성을 평가하였다. 이를 상용화된 가소제 3종(DEHP, DINCH, DOTP)을 적용한 경우와 비교 분석한 결과 합성된 노보넨 다이알킬 에스터를 적용한 PVC 필름의 용출성은 증류수에 대해 거의 용출이 일어나지 않았고 50% 에탄올에 대해서는 1.6~7.1 ppm, 식물성 오일에 대해서는 4.2~12.0 ppm으로 비-프탈레이트계 가소제인 DINCH, DOTP 대비 동등 이상의 특성을 보였을 뿐만 아니라 환경에 영향을 미칠 수 있는 수준으로서 평가되는 100 ppm보다 매우 낮은 결과를 나타내었다. 또한 가혹한 조건의 노말 헥산에 대한 용출성 시험에서도 노보넨계 화합물의 경우 용출성 30 ppm 이하로 매우 우수한 결과를 나타내었다. 특히 DEHP, DOTP, DEHN의 경우 세 화합물의 작용기가 모두 같은 구조임을 감안한다면 극성부인 노보넨 구조가 용출성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 가스화 효율 또한 DEHP 대비 1.3~1.5배의 효율을 보여 노보넨계 화합물의 고리쪽 bridge 부분 및 비극성부인 알킬기에 의한 PVC 분자들 사이의 free volume의 확보가 유리한 것으로 판단된다. 이상의 결과를 보면 노보넨 다이알킬에스터 화합물 4종은 프탈레이트계 가소제를 대체할 PVC 가소제로서 경쟁력을 갖춘 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2016년도 상명대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. P. R. Graham, Phthalate ester plasticizers-why and how they are used, *Environ. Health Perspect.*, **3**, 3-12 (1973).
2. 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).
3. M. Ghisari and E. C. Bonefeld-Jorgensen, Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions, *Toxicol. Lett.*, **189**, 67-77 (2009).
4. N. S. Gayathri, C. R. Dhanya, A. R. Indu, and P. A. Kurup, Changes in some hormones by low doses of di (2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP), a commonly used plasticizer in PVC blood storage bags & medical tubing, *Indian J. Med. Res.*, **119**(4), 139-144 (2004).
5. K. Y. Lee, M. Shibutani, H. Takagi, N. Kato, S. Takigami, C. Uneyama, and M. Hirose, Diverse developmental toxicity of di-n-butyl phthalate in both sexes of rat offspring after maternal exposure during the period from late gestation through lactation, *Toxicology*, **203**(1), 221-238 (2004).
6. 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).
7. T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, and D. Bressler, Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 13379 (2013).
8. 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).
9. N. Lardjane, N. Belhaneche-Bensemra, and V. Massardier, Migration of new bio-based additives from rigid and plasticized PVC stabilized with epoxidized sunflower oil in soil, *J. Polym. Res.*, **20**, 209-219 (2013).
10. A. Lindström 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).
11. L. Coltro, J. B. Pitta, P. A. da Costa, M. Á. Fávoro Perez, V. A. de Araújo, and R. Rodrigues, Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study, *Food Control*, **44**, 118-129 (2014).
12. Y. Y. Byong, W. C. Jae, and S. Y. Kwak, Reduced migration from flexible poly(vinyl chloride) of a plasticizer containing β -cyclodextrin derivative, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7522-7527 (2008).
13. 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).
14. 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.*, **634-638**, 642-646 (2013).
15. D. H. Yun, T. W. Ko, and J. W. Woo, Study on Physical Properties of PVC Involving Norbornene Dialkyl Ester, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(6), 602-606 (2014).
16. T. W. Ko, Norbornene Diester Derivatives : Applicability as Plasticizer and Their Hazard Assessment by QSAR Approach, PhD Dissertation, Sangmyung University, Seoul, Korea (2015).
17. ASTM D 1239-07, Standard Test Method for Resistance of Plastic Films to Extraction by Chemicals, American Society for Testing and Materials (ASTM), Pennsylvania, USA (2007).
18. ASTM D 5227-01, Standard Test Method for Measurement of Hexane Extractable Content of Polyolefins, American Society for Testing and Materials (ASTM), Pennsylvania, USA (2008).