

아크릴레이트 올리고머가 PVC 프탈레이트 가소제의 이행성에 미치는 영향

김영운 · 김도현 · 배진영[†] 

성균관대학교 고분자공학과

(2018년 1월 25일 접수, 2018년 2월 12일 수정, 2018년 2월 20일 채택)

Effect of Acrylate Oligomer on the Migration of PVC Phthalate Plasticizer

Young-Woon Kim, Do-Hyun Kim, and Jin-Young Bae[†] 

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

(Received January 25, 2018; Revised February 12, 2018; Accepted February 20, 2018)

초록: 본 연구는 프탈레이트 가소제가 도입된 연질 폴리(염화 비닐)(PVC)의 가소제 이행성을 저감시킬 수 있는 아크릴레이트계 올리고머의 분자량별 합성 및 그 특성에 대해 살펴보았다. 부틸 아크릴레이트 단량체를 group transfer polymerization 및 라디칼 중합을 이용하여 1000~2500 Da 구간대 분자량별 3종을 중합하였다. 합성된 3종의 분자량별 부틸 아크릴레이트 올리고머가 도입된 연질 PVC 필름을 solution casting으로 제조하였다. 아크릴레이트 올리고머가 첨가된 프탈레이트 가소화 PVC 필름과 첨가되지 않은 프탈레이트 가소화 PVC 필름의 투과도, shore A 경도, 연신율, 열안정성, T_g , 그리고 내이행성을 비교하여 아크릴레이트 올리고머의 도입이 프탈레이트 가소화 PVC의 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

Abstract: In this study, we investigated the effect of acrylate oligomers on the migration properties of phthalate of plasticized poly(vinyl chloride) (PVC). We synthesized various molecular weight acrylate oligomers and characterized the corresponding PVC compounds containing both acrylate oligomer and phthalate plasticizer. First, butyl acrylate monomer was polymerized by both group transfer polymerization and radical polymerization techniques to give the corresponding three oligomers in the molecular weight range of 1000~2500 Daltons. By solution casting method, flexible PVC films containing both phthalate and butyl acrylate oligomers (pBA1000, pBA1800, pBA2500) were fabricated. The corresponding PVC films were fully characterized by studying the film transmittance, shore A hardness, elongation, thermal stability, T_g and the degree of migration properties of phthalate plasticizer.

Keywords: phthalate plasticizer, poly(vinyl chloride), acrylate oligomer, migration.

서 론

가소제(plasticizer)는 주로 poly(vinyl chloride)(PVC) 등 수지의 기계적·열적 물성에 영향을 주고 연질성을 부여하는 물질이다. 특히 PVC의 유리전이온도를 낮추고 강인화도와 연신율을 증가시키며, 외부의 힘에 의해 변형할 수 있는 온도를 낮추는 특성을 갖고 있다.¹ 그 중 프탈레이트 가소제는 PVC 적용 가소제 중 90% 이상을 차지하고 있고 PVC에 약 50 phr 이상의 양이 첨가되어 사용되고 있다. 하지만, 프탈레이트 가소제는 주변 환경과 화학적·물리적 접촉 시 외부로 이행이 되어 연질화된 PVC의 기계적 물성과 연질성을 떨어뜨

리고 외부에 이행 시 내분비계 장애를 일으키는 환경호르몬으로 작용이 되어 인체 유해물질로 지정이 되어있어 각종 규제가 심해지고 있는 실정이다.²

현재 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위하여 많은 연구들이 다양한 방법으로 진행되고 있다.³ 첫번째로 기존의 프탈레이트계 가소제와 비슷한 구조인 에스테르기, 알킬기를 도입하고 벤젠링 대신 시클로헥산기가 도입된 저분자형 가소제(독일 바스프사 DINCH)가 시판되고 있다. 이러한 시클로헥산계 가소제의 경우 이행시에 내분비계 교란물질로 규제를 받지 않고 프탈레이트 가소제만큼의 가격경쟁력과 물성을 갖는 것이 주 목적이지만 저분자형 가소제 자체의 문제인 이행성은 극복하지 못하고 있는 현실이다. 두번째로 가소화 성능은 저분자형 가소제에 비해 다소 떨어지지만 더 높은 분자량의 고분자형 가소제를 개발하여 이행 자체를 억제하는 방법도 많은 연구가 이뤄지고 있다.⁴ 하지만, 고분자형 가소제의

[†]To whom correspondence should be addressed.
b521@skku.edu, ORCID  0000-0002-9269-0322
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

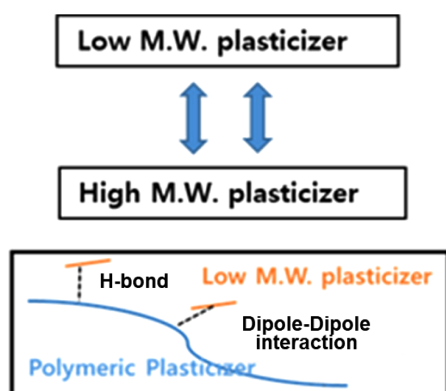


Figure 1. Hydrogen bonding and dipole-dipole interaction of polymeric plasticizer with low molecular weight (M.W.) plasticizer.

경우 이행성은 혁신적으로 줄일 수 있으나 높은 사용량 및 가격 그리고 기존의 프탈레이트계 가소제만큼 PVC 사슬에 침투하기 힘들어 PVC 사슬의 자유부피를 충분히 갖지 못해 높은 가소화 성능을 내기는 어려운 현실이다. 그 외에 PVC에 표면처리를 하거나 프탈레이트 가소제와 PVC 사슬을 공중합시키는 방법들이 개발되어 있으나 역시 공정이 복잡하고 가격이 비싼 단점이 있어 제한적으로만 사용되고 있다.⁵

본 연구에서는 앞서 소개한 방법과는 달리 Figure 1에서 나타내듯이 프탈레이트 가소제와 극성 결합 등의 상호작용을⁶ 할 수 있는 아크릴레이트계 올리고머를 합성, PVC에 적용하여 프탈레이트의 내이행성 향상을 연구하였다. 아크릴레이트계 올리고머형 가소제 합성을 위한 단량체의 선정은 PVC와 상용성이 좋고 프탈레이트 가소제와 상호작용할 수 있는 작용기인 에스테르 작용기를 갖고 group transfer polymerization (GTP) 리빙중합을 통해 분자량 조절이 용이한 부틸 아크릴레이트 단량체를 선정하였다. 부틸 아크릴레이트 올리고머의 분자량 조절을 위해 GTP 및 라디칼 중합을 이용하였으며 평균 분자량 1000-2500 사이의 분자량별 부틸 아크릴레이트 올리고머를 3종 합성하였다. 그리고 solution blending을 통하여 PVC, 프탈레이트 가소제 및 부틸 아크릴레이트 올리고머를 균질 혼합 후, solution casting 공정을 이용하여 연질 PVC 필름을 제조하여 투과도, shore A 경도, 연신율, 열안정성, T_g 그리고 내이행성을 측정·비교하여 부틸 아크릴레이트 올리고머가 프탈레이트 함유 연질 PVC의 기본 물성에는 악영향을 미치지 않으면서 프탈레이트의 이행을 억제할 수 있는지를 고찰하였다.

실 험

시약. 연질 PVC 제조를 위해 한화 케미칼의 PVC(KL-10)을 구매하여 사용하였고, 프탈레이트 가소제로 프탈레이트 가소제 중 가장 범용적으로 사용되는 bis(2-ethylhexyl) phthalate

(DEHP)를 Sigma Aldrich를 통해 구매해서 사용하였다. Solution casting용 solvent로는 tetrahydrofuran(THF)을 사용하였고, 열안정제로 송원산업의 Bz-191을 구입하여 사용하였다. 아크릴레이트계 올리고머의 합성을 위해 butyl acrylate를 선정하였다. 라디칼 중합용 개시제로 2,2-azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN)을, 분자량 조절을 위한 사슬 이동제(CTA)로 dodecanethiol(DT)을, 반응용매로는 toluene을 사용하였다. Group transfer polymerization(GTP) 반응용 촉매인 tetrabutylammonium-3-chlorobenzoate(TBACB)를⁷ 합성하기 위한 reagent로 *m*-chlorobenzoic acid와 tetrabutyl ammonium hydroxide solution를 사용하였고 촉매 반응용매로 methylene chloride(MC)를 사용하였다. 그리고 GTP 개시제로 methyl trimethylsilyl dimethyl ketene acetal(MTDKA)을, 반응 용매로는 anhydrous tetrahydrofuran과 촉매 활성을 위해 anhydrous acetonitrile을 같이 사용하였다. 합성에 사용된 시약은 모두 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

기기. 합성된 부틸 아크릴레이트 올리고머의 구조 분석을 위해 핵자기 공명 분광기(¹H NMR 500MHz, Unity inova, Varian Technology사)와, 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(FT-IR, IFS-66/S, Bruker Optics사), 젤 침투 크로마토그래피(GPC, SD -200, Rainin Dynamax사)를 사용하였다.

부틸 아크릴레이트 올리고머가 도입된 연질 PVC 필름의 투과율을 확인하기 위해 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Visible Spectrophotometer, V-770, JASCO사)를 이용하였다.

연질 PVC 필름의 열안정성을 확인하기 위해 열중량분석기(TGA, Q50, TA Analysis사)를 사용하였고, 유리전이온도를 확인하기 위해 동적역학분석기(DMA, DMA/SS6100, Seiko Exstar사)를 사용하였다.

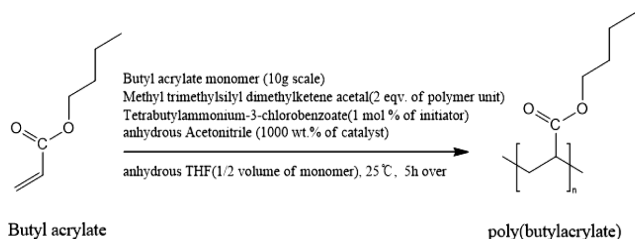
연질 PVC 필름의 기계적 특성을 확인하기 위해 ASTM D2240에 의거하여(30×30×15 mm) 시편 제작 후 shore A hardness를 측정하였고, 연신율을 확인하기 위해 ASTM D882에 의거하여(24.5×100×0.150 mm) 시편 제작 후 만능시험기(UTM, LR30K, LLOYD Instruments)를 사용하였다.

연질 PVC 필름의 내이행 특성을 측정하기 위해 ASTM D1239에 의거하여(50×50×0.150 mm) 시편 제작 후, 70 °C DI water와 25 °C 50% aq. EtOH수용액에서 24시간 동안 함침 테스트를 진행한 후 식 (1)에 의거하여 이행도를 측정하였다.⁶

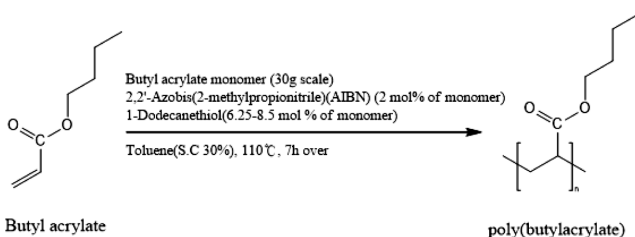
$$\text{Degree of migration (\%)} = \frac{W_{\text{before}} - W_{\text{after}}}{W_{\text{before}} \times x} \times 100 \quad (1)$$

(W_{before} : 함침 전 시편의 무게, W_{after} : 함침 후 시편의 무게, x : 시편 내 가소제의 무게 분율)

GTP 적용 목표 분자량 1000 아크릴레이트 올리고머의 합성. Scheme 1에 나타난 바와 같이 GTP를 이용하여 부틸 아크릴레이트 단량체를 목표 분자량 1000으로 중합하였다.



Scheme 1. Typical schematic description of the synthesis of poly(butyl acrylate) (pBA) by group transfer polymerization.



Scheme 2. Typical schematic description of the synthesis of poly(butyl acrylate) (pBA) by radical polymerization.

TBACB 촉매를 먼저 합성 후,⁸ 삼구 플라스크에 드로핑 펀넬, 열 교반기의 온도센서를 연결하고 질소로 퍼징한 뒤, tetrabutyl ammonium-3-chlorobenzoate 0.04 g, methyl trimethylsilyl dimethyl ketene acetal 1.74 g, THF 2.49 g, acetonitrile 0.4 g을 투입한 뒤, 상온에서 magnetic stirring bar를 이용하여 700 rpm으로 30분간 교반하여 활성화 시켜주었다. 30분 후 부틸 아크릴레이트 단량체 5 g을 드로핑 펀넬에 위치한 후, 약 1시간에 걸쳐 투입하였다. 반응은 상온에서 5 시간 동안 magnetic stirring bar를 이용해 700 rpm으로 진행하였다. 이 후, GPC를 이용하여 분자량과 PDI를 모니터링하여 목표 분자량에 근접함을 확인한 후 methanol을 투입해 반응을 종결시켰다. 반응 종결 후 50% aq. EtOH를 이용한 세척을 통해 잔존 단량체, 촉매, 개시제 등을 제거한 후 건조하여 올리고머 생성물을 얻었다(전환율: >95%, 수율: 90%).

라디칼 중합 적용 목표 분자량 1500 이상 아크릴레이트 올리고머의 합성. Scheme 2에 나타난 바와 같이 사슬 이동제를 사용한 라디칼 중합을 이용하여 목표 분자량 1800, 2500의 부틸 아크릴레이트 올리고머 2종을 중합하였다. 삼구 플라스크에 환류냉각기, 열교반기의 온도센서를 연결한 후, 부틸 아크릴레이트 단량체 30 g과 AIBN 0.66 g을 투입하고 dodecanethiol을 목표 분자량 1800의 경우에는 3.4 g 목표 분자량 2500의 경우에는 용매인 2.44 g 투입하였다. 이 후, toluene을 중량비 30%에 맞춰 투입하였다. 혼합물을 magnetic stirring bar를 이용해 800 rpm으로 교반하며 온도를 115 °C로 유지하면서 중합 반응을 진행시켰다. GPC를 이용하여 평균 분자량과 PDI를 확인한 후 반응을 air를 주입하여 반응을 종결하였다. 반응 종결 후 목표 분자량 1800의 반응물은 50%

Table 1. Composition of PVC Film Containing DEHP & Acrylate Oligomer

Plasticized PVC film	Composition			
	PVC (g)	DEHP (g/phr)	BZ-191 (g/phr)	Butyl acrylate oligomer (g/phr)
PVC/DEHP	20	(10/50)	(0.6/3)	-
PVC/DEHP /pBA1000	20	(10/50)	(0.6/3)	(1/5) (2/10)
PVC/DEHP /pBA1800	20	(10/50)	(0.6/3)	(1/5) (2/10)
PVC/DEHP pBA2500	20	(10/50)	(0.6/3)	(1/5) (2/10)

phr: parts per hundred resin.

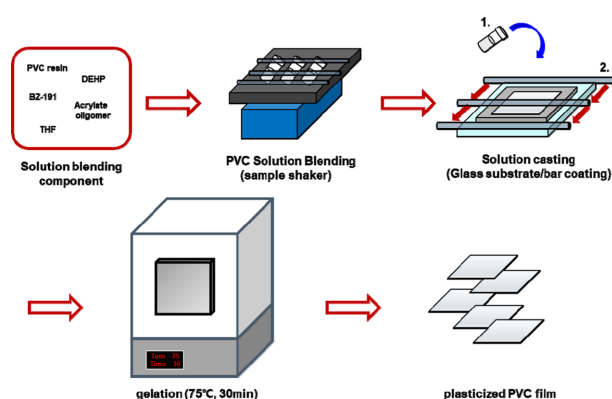


Figure 2. Fabrication of plasticized PVC film containing DEHP & acrylate oligomer by solution casting process.

aq. EtOH로, 목표 분자량 2500의 반응물은 *n*-hexane을 기반한 fractionation법을 이용하여 잔존 단량체, CTA, 개시제 등을 제거한 후, 건조하여 올리고머 생성물을 얻었다(전환율: 80%, 수율: 65%).

PVC/DEHP/아크릴레이트 올리고머 필름 제조. 합성한 3종의 부틸 아크릴레이트 올리고머와 상용 PVC 수지(KL-10) 및 DEHP 가소제를 사용하여 THF solution blending 및 casting 방식으로 연질 PVC 필름을 제조하였다. Table 1에 나타난 조성비로 PVC 혼합 용액을 제조한 후, orbital shaker (Vision scientific사)를 이용해 12시간 동안 혼합하였다. 제조된 용액을 Figure 2에 나타난 것과 같이 유리기판 위에 형성된 격벽(150×150×15 mm) 안에 부은 후 상온에서 THF 대부분을 건조, 제거 후 convection oven을 이용하여 75 °C에서 30분간 젤화하여 평균 두께 0.150 mm의 투명한 연질 PVC 필름을 제조하였다. 부틸 아크릴레이트 올리고머가 도입된 PVC 필름의 투과율, 열안정성, 유리전이온도, 기계적 특성을 측정하기 위한 시편에는 부틸 아크릴레이트 올리고머를 10 phr 도입한 필름을 사용하였다. 내이행 특성 측정 시에는 부틸 아

크릴레이트 올리고머의 도입량에 따라 내이행 특성에 변화가 있을것이라 사료, 부틸 아크릴레이트 올리고머가 5, 10 phr 도입된 필름을 사용하여 비교하였다.

결과 및 토론

부틸 아크릴레이트 올리고머의 합성. 부틸 아크릴레이트 단량체를 living polymerization인 GTP와 사슬 이동제를 이용한 라디칼 중합을 이용하여 목표 분자량 1000~2500의 부틸 아크릴레이트 올리고머(pBA) 3종을 각각 합성하였다. 분자량이 매우 작은 pBA1000은 이론적으로 라디칼 중합법을 통해서 얻을 수 없었으므로 GTP 중합법을 적용하였으며, pBA1800 및 pBA2500은 사슬 이동제를 과량 사용 시 라디칼 중합을 통해서 얻을 수 있었으나 PDI는 GTP 중합법보다 비교적 높은 수치를 나타내었으나 모두 $PDI < 2$ 이하로 좁은 구간의 분자량 분포를 얻었다.

Table 2에는 합성한 pBA 3종에 대한 각각의 올리고머에 대한 명명, M_w/M_n 그리고 PDI를 나타내었고, Figure 3에는 pBA 3종에 대한 GPC 분석 결과를 나타내었다.

Figure 4는 합성한 pBA 3종에 대한 각각의 FTIR 스펙트럼이다. 각각의 스펙트럼을 분석한 결과 중합 후 1540-1650 cm^{-1} 에서 나오는 아크릴 단량체의 C=C stretch 특성 피크가 사라짐을 확인할 수 있었고, 3000 cm^{-1} 이상 영역과 1650-1800 cm^{-1} 에서 확인 가능한 acrylate의 특성 피크인 alkyl C-H stretch와 C=O stretch가 특징적으로 잘 나타난 것을 확인

Table 2. Molecular Weight and PDI of Butyl Acrylate Oligomers (pBA)

Code	M_n	M_w	PDI
pBA1000	1011	1451	1.436
pBA1800	1759	3257	1.852
pBA2500	2509	4585	1.827

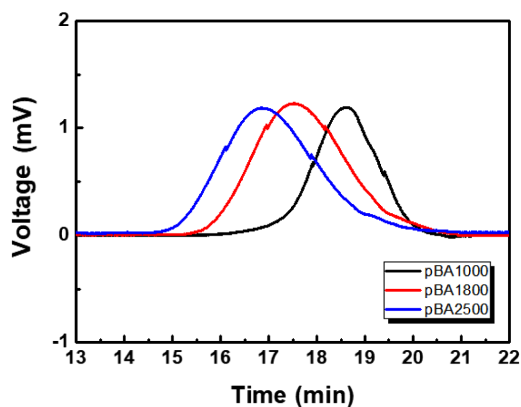


Figure 3. GPC traces of butyl acrylate oligomers (pBA1000, pBA1800, and pBA2500).

할 수 있었으며, 분석 결과를 통해 중합 및 분리정제가 잘 이뤄진 것을 관찰할 수 있었다.⁹⁻¹¹

Figures 5-7에는 합성한 부틸 아크릴레이트 올리고머의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내었다. 우선 GTP로 합성한 pBA1000의 스펙트럼을 나타내는 Figure 5를 보면 부틸기 말단의 Ha는 0.9 ppm에서 특징적으로 나타났고, ester 관용기 옆의 Hh는 4.0 ppm, 부틸기의 2~3번째 알킬기와 고분자 주사슬의

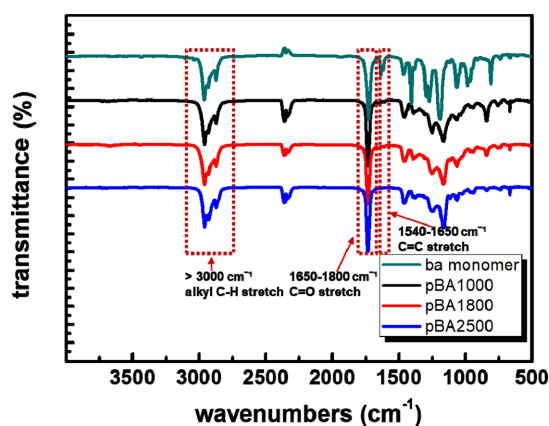


Figure 4. FTIR spectra of butyl acrylate oligomer (pBA1000, pBA1800 and pBA2500).

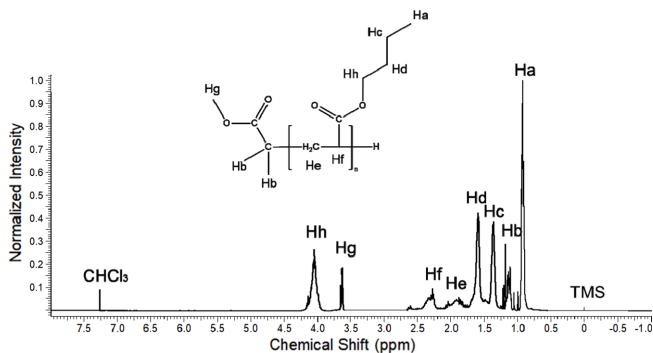


Figure 5. ^1H NMR spectrum of pBA1000.

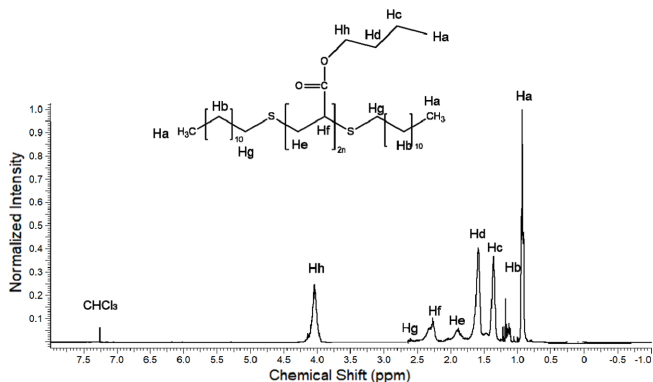


Figure 6. ^1H NMR spectrum of pBA1800.

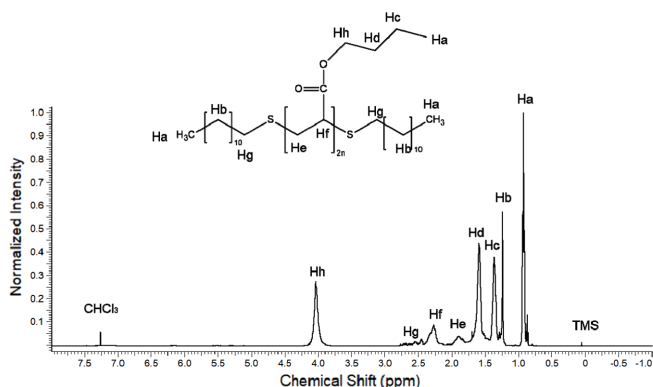


Figure 7. ^1H NMR spectrum of pBA2500.

Hc~Hf는 1.2~2.5 ppm에서 각각 특징적으로 관찰됐다. GTP 개시제의 Hb와 Hg는 각각 1.1, 3.6 ppm에서 특징적으로 나타난 것을 확인할 수 있었다. 한편, 라디칼 중합으로 합성한 pBA1800과 pBA2500을 나타낸 Figure 6과 7에서는 부틸기 끝의 Ha는 0.9 ppm에서 특징적으로 나타났고, ester 관능기 옆의 Hh는 4.0 ppm, 부틸기의 2~3번째 알킬기, CTA의 알킬 사슬과 고분자 주사슬의 Hb~Hf는 1.2~2.5 ppm에서 특징적으로 관찰됐다. 합성한 부틸 아크릴레이트 올리고머 3종의 ^1H NMR 스펙트럼을 분석한 결과 중합이 잘 이뤄진 것을 확인할 수 있었다.

부틸 아크릴레이트 올리고머가 첨가된 연질 PVC의 특성 분석. Table 3에는 합성한 부틸 아크릴레이트 올리고머와 PVC, DEHP와의 상용성 평가를 위해 각각의 solubility parameter의 이론 값을 구한 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머는 PVC 및 DEHP와 상용성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.¹²

Figure 8에는 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 연질 PVC 필름의 투과도에 영향을 주는지 평가하기 위해 PVC/

Table 3. Solubility Parameters of Butyl Acrylate Oligomers with PVC/DEHP

Sample	Solubility parameter (Theoretical value)	
	PVC	Acrylate
PVC/pBA1000		17.63
PVC/pBA1800	19.95	17.11
PVC/pBA2500		16.77
Sample	Solubility parameter (Theoretical value)	
	DEHP	Acrylate
DEHP/pBA1000		17.63
DEHP/pBA1800	18.51	17.11
DEHP/pBA2500		16.77

DEHP 필름을 reference로 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 측정했다. 분석 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머가 10 phr(parts per hundred) 도입된 연질 PVC의 투과도는 PVC/DEHP 필름과 비교 시 투과도에 영향을 거의 주지 않는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 부틸 아크릴레이트 올리고머가 PVC 및 DEHP와 상용성이 우수하다는 결과와 일치한다.^{13,14}

Figure 9에는 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 연질 PVC 필름의 열적성질에 영향을 주는지 평가하기 위해 DMA를 이용하여 T_g 를 측정한 것을 나타내었다. 분석 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머가 10 phr 도입된 연질 PVC 필름의 T_g 는 약 10 °C 정도 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 부틸 아크릴레이트 올리고머 자체가 PVC에 대한 가소화 효과가 있고 DEHP 단독 사용 시보다도 자유부피를 크게 증가시키는 것으로 사료된다. Table 4에는 DMA를 통해 측정한 연질 PVC 필름의 T_g 를 나타내었다. 부틸 아크릴레이트 올리고머의 분자량 변화에 따른 T_g 의 변화는 미미한 것으로 관찰되었다.¹⁵

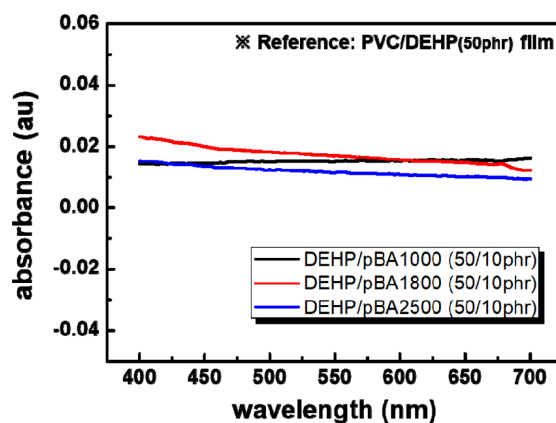


Figure 8. UV-visible spectra of DEHP-plasticized PVC films containing butyl acrylate oligomer.

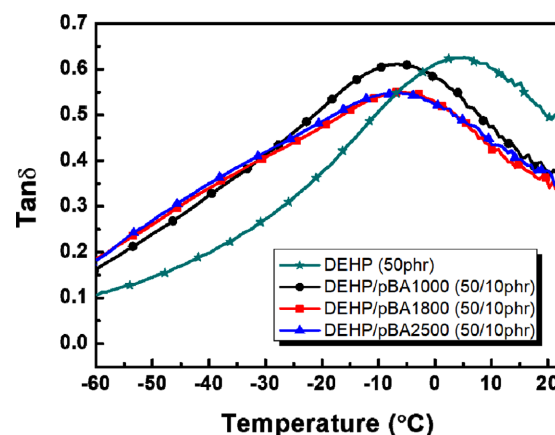


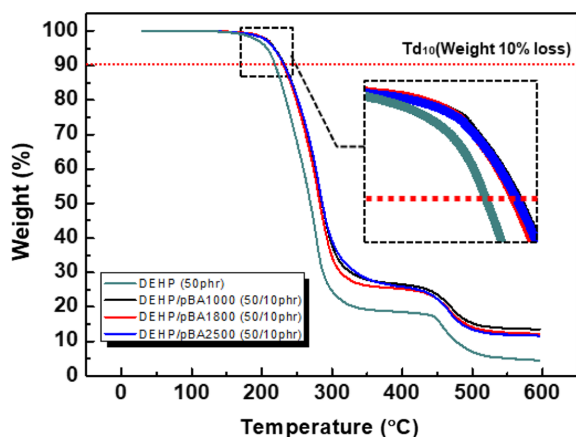
Figure 9. DMA analysis of DEHP-plasticized PVC film containing butyl acrylate oligomers.

Table 4. T_g of Plasticized PVC Film Containing Butyl Acrylate Oligomer Measured by DMA

	DEHP	DEHP/ pBA1000	DEHP/ pBA1800	DEHP/ pBA2500
T_g	5.2	-5.2	-5	-5.4

(unit: °C)

DEHP: 50 phr, butyl acrylate oligomer: 10 phr.

**Figure 10.** TGA thermograms of PVC films containing DEHP and butyl acrylate oligomers.**Table 5.** T_{d10} of Plasticized PVC Films Containing Butyl Acrylate Oligomers Measured by TGA

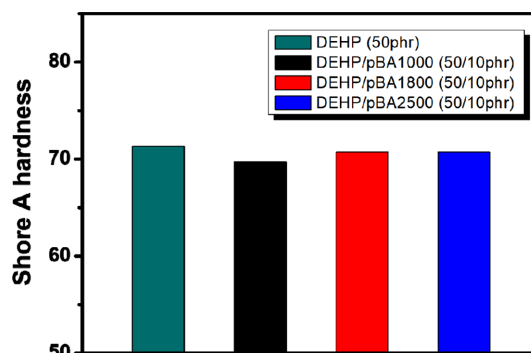
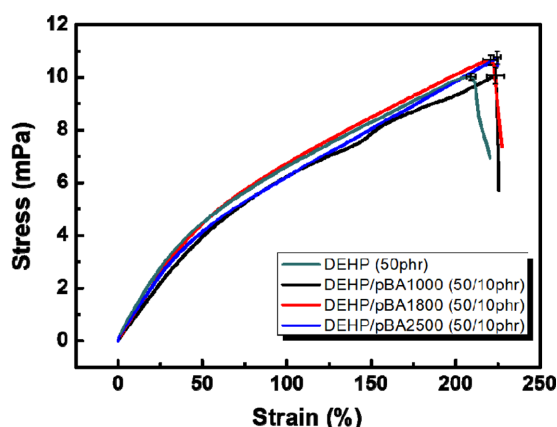
	DEHP	DEHP/ pBA1000	DEHP/ pBA1800	DEHP/ pBA2500
T_{d10}	219	232	231	232

(unit: °C)

DEHP: 50 phr, butyl acrylate oligomer: 10 phr.

Figure 10에는 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 DEHP 함유 PVC 필름의 열적성질에 어떠한 영향을 주는지 평가하기 위해 TGA를 이용하여 무게 10% 감소 온도(temperature of 10% weight loss, T_{d10})를 모니터링하였다. 열 분석 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머가 10 phr 도입된 DEHP 함유 PVC 필름의 T_{d10} 은 DEHP 단독 함유 PVC 필름의 T_{d10} 보다 약 10 °C 이상 상승하였으며 이는 부틸 아크릴레이트 올리고머가 DEHP와 극성결합을 통해서 PVC 내에서 잘 결합되어 열에 의한 필름 표면으로의 이행성이 감소되고, 후속적인 DEHP의 휘발이 감소되는 것으로 사료된다. Table 5에는 TGA를 통해 측정된 DEHP 함유 PVC 필름의 부틸 아크릴레이트의 도입에 따른 T_{d10} 을 나타내었다.

Figure 11에는 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 연질 PVC 필름의 가소화도에 어떠한 영향을 주는지 평가하기 위해 ASTM D2240에 의거하여 shore A 경도를 측정하였다. 각 시편의 경도 측정 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머 10 phr

**Figure 11.** Shore A hardness of plasticized PVC films containing butyl acrylate oligomer.**Figure 12.** Stress-strain curves of plasticized PVC films containing butyl acrylate oligomers.

의 도입이 DEHP 함유 PVC의 shore A 경도에 ± 1 이내의 차이로 거의 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.^{16,17}

Figure 12에는 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 DEHP 함유 PVC 필름의 연신율에 어떠한 영향을 주는지 평가하기 위해 ASTM D882에 의거하여 UTM을 이용해 연신율을 측정하였다. 측정 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 DEHP 함유 PVC의 연신율에 거의 영향을 주지 않는 것으로 확인되었으며, 이는 앞의 경도측정과 동일한 양상을 나타낸다.^{18,19}

부틸 아크릴레이트 올리고머가 첨가된 DEHP 함유 PVC 필름의 이행성 평가. DEHP 함유 PVC 필름의 광학적, 열적, 기계적 특성에 악영향을 끼치지 않는 것으로 관찰된 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입이 DEHP 함유 PVC 필름의 이행성에 어떠한 영향을 주는지 평가하기 위해 ASTM D1239에 의거하여 DEHP 및 부틸 아크릴레이트 올리고머 함유 PVC 필름 시편(50×50×0.150 mm) 제작 후, Figure 13에는 24 시간 동안 70 °C 증류수에 위치시킨 후 무게 측정에 의한 이행성 결과를, Figure 14에는 25 °C 50% aq. EtOH에서 이행성 평가를 진행한 결과를 나타내었다. 두 용매 시스템에서 가

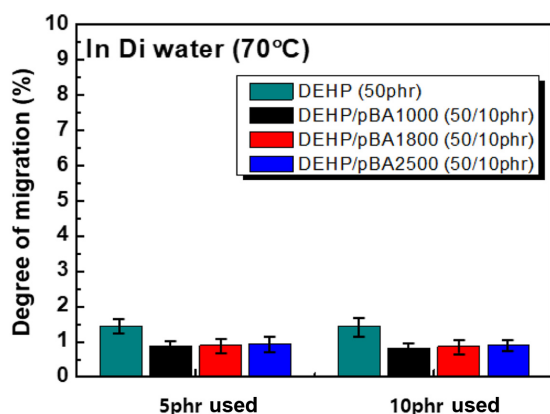


Figure 13. Migration test results of plasticized PVC films containing butyl acrylate oligomer in DI water (70 °C).

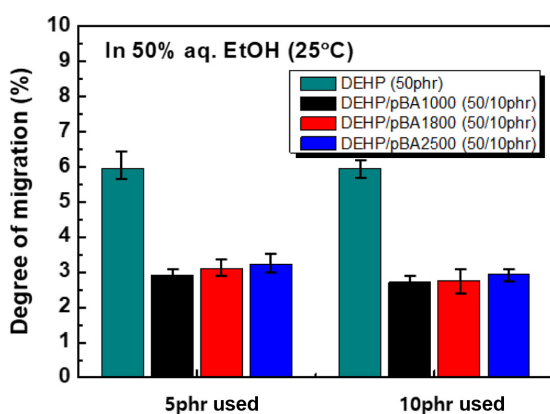


Figure 14. Migration test results of plasticized PVC films containing butyl acrylate oligomers in 50% aq. EtOH (25 °C).

소제 이행성 평가 결과 부틸 아크릴레이트 올리고머를 5-10 phr 도입 시 DEHP 함유 PVC 필름의 가소제 이행을 41~45% 저감시켜주는 것으로 확인되었고 부틸 아크릴레이트 올리고머의 분자량이 낮아질수록 이행 저감효율은 높아지는 것으로 확인되었다.^{20,21} 분자량이 더 큰 부틸 아크릴레이트 올리고머의 경우에는 자유부피가 증가하게 되어 PVC의 기계적 물성, 열적 특성에 영향을 미칠 정도는 아니지만 부틸 아크릴레이트와 DEHP간의 극성결합 효과가 부분적으로 상쇄되는 것으로 사료된다.²² 또한 solubility parameter 수치에 따라 부틸 아크릴레이트 올리고머의 분자량 증가에 따라 DEHP와의 혼화성이 감소하여 DEHP의 이행이 더 많이 진행되는 것으로 사료된다. 하지만, 부틸 아크릴레이트 올리고머의 첨가량의 증가는 프탈레이트 가소제의 이행성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되었다.

결 론

본 연구에서는 PVC에 보편적으로 적용되는 DEHP와 같은

프탈레이트 가소제의 최대 단점인 표면 이행성을 개선하기 위해 프탈레이트 가소제와 상용성 및 극성 결합을 유도할 수 있는 아크릴레이트 올리고머 개념을 도입하였다. 부틸 아크릴레이트 올리고머의 도입으로 인해 DEHP 함유 PVC의 열적, 물리적, 광학적 특성에는 악영향을 미치지 않고 DEHP 가소제의 내이행성을 높이고자 하였다.

본 연구에서 개발한 내이행성 증진용 아크릴레이트 올리고머로는 부틸 아크릴레이트 단량체를 GTP를 이용하여 평균 분자량 1000의 pBA1000을, 라디칼 중합과 사슬 이동제 적용기술을 이용하여 평균 분자량 1800, 2500의 pBA1800, pBA2500 총 3종을 합성하였다.

Solution casting 방식을 이용하여 3종류 분자량의 부틸 아크릴레이트 올리고머 10 phr을 도입한 DEHP 함유 PVC 필름을 제조 후, 필름의 투과율, T_g , 열안정성, shore A 경도, 연신율을 확인하였고, 5-10 phr을 도입해 내이행 특성을 확인하였다. 부틸 아크릴레이트 올리고머가 도입되지 않은 PVC 필름과 특성 비교 결과 투과율, shore A 경도에서는 오차범위 내에서 큰 차이가 없었고 T_g 는 10°C 정도 감소하여 가소화도가 더 좋아지고 부틸 아크릴레이트 올리고머와 DEHP 가소제의 혼화성을 확인할 수 있었다. TGA 분석 결과 T_{d10} 이 10°C 이상으로 높아졌으며 이는 가열에 따른 가소제의 내이행성이 증진되어 PVC 필름의 열안정성을 향상시켜주는 것으로 확인하였다. 마지막으로 PVC 필름의 각종 용매에 대한 내이행 특성에 있어서는 40-55% 이상의 저감효율을 보여 주었다.

따라서 본 연구에서는 DEHP와 같은 프탈레이트 가소제와 상호 결합력을 갖는 부틸 아크릴레이트 올리고머의 제조에 성공하였으며 부틸 아크릴레이트 올리고머를 연질 PVC 제조에 도입하여 기계·물리적 특성의 큰 저하 없이 프탈레이트 가소제의 이행을 효과적으로 억제할 수 있는 새로운 방안을 제시하였다.

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

참 고 문 헌

1. D. L. Pavia, *introduction to spectroscopy*, 4th edition, Pacific Groove, CA, 2009.
2. C. e. Carraher Jr., *Carraher's Polymer Chemistry Ninth Edition*, Talyer & Francis, Boca Raton, 2013.
3. R. Navarro, M. P. Perrino, M. G. Tardajos, and H. Reinecke, *Macromolecules*, **43**, 2377 (2010).
4. D. E. Rosenfeld, K. Kwak, Z. Gengeliczki, and M. D. Fayer, *J. Phys. Chem.*, **114**, 2383 (2010).
5. A. Lindström and M. Hakkarainen, *Biomacromolecules*, **8**, 1187 (2007).

6. B. Y. Yu, A. R. Lee, and S.-Y. Kwak, *Eur. Polym. J.*, **48**, 885 (2012).
7. S. J. Oh, I. S. Kim, and S. H. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 280 (2017).
8. H. Wang, G. Xie, M. Fang, Z. Ying, Y. Tong, and Y. Zeng, *Composites Part B*, **79**, 444 (2015).
9. L. Coltro, J. B. Pitta, and E. Madaleno, *Polym. Test.*, **32**, 272 (2013).
10. U. Schmalbrock and F. Bandermann, *Makromol. Chem.*, **194**, 2543 (1993).
11. R. Zhuang and A. H. E. Mueller, *Macromolecules*, **28**, 8035 (1995).
12. I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, and D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **23**, 4034 (1990).
13. D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, and G. M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473 (1987).
14. W. J. Brittain and I. B. Dicker, *Macromolecules*, **22**, 1054 (1989).
15. O. W. Webster, *Adv. Polym. Sci.*, **167**, 1 (2004).
16. M. Rahman and C. S. Brazel, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1223 (2004).
17. M. Hakkarainen, *Adv. Polym. Sci.*, **211**, 159 (2008).
18. J. A. Tickner, T. Schettler, T. Guidotti, M. McCally, and M. Rossi, *Am J. Ind. Med.*, **39**, 100 (2001).
19. B. L. Shah and V. V. Shertukde, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3278 (2003).
20. H. B. Pyeon, J. E. Park, and D. H. Suh, *Polym. Test.*, **63**, 375 (2017).
21. G. Wypuch, *PVC degradation & stabilization*, Chem Tec Pub., Toronto, Ontario, 2015.
22. E. A. Grulke, *Solubility Parameter Value*, University of Kentucky, USA, 2003.