

## PVC 컴파운드의 기계적 물성에 대한 가소제의 영향

오 대 희\* · 김 대 진 · 서 관 호†

경북대학교 고분자공학과, \*부경대학교 화학공학부 공업화학과  
(1999년 8월 25일 접수)

## Effect of Plasticizers on Mechanical Properties of PVC Compounds

D. H. Oh\*, D. J. Kim, and K. H. Seo †

Depart. of Polymer science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

\*Depart. of Industrial Chemistry, Pukyung National Univ, Pusan 608-739, Korea

(Received August 25, 1999)

**요 약 :** 폴리염화비닐(PVC)에 프탈산계 가소제인 di-2-ethyl hexyl phthalate (DOP)와 아디프산계 가소제인 di-2-ethyl hexyl adipate (DOA)를 혼련하였다. 혼련한 컴파운드의 비중, 인장강도, 신율, 경도, 내마모성, 내한굴곡성을 측정하였다. 먼저 PVC의 중합도에 따른 물성을 알아보면, 중합도 2500인 PVC를 사용한 컴파운드(이하 P2500계)가 중합도 1300인 PVC를 사용한 컴파운드(이하 P1300계)보다 인장강도, 경도에서 상대적으로 우수하게 나타났고, 신율, 내마모성, 내한굴곡성에서는 P1300계가 P2500계 보다 우수하게 나타났다. 그리고, 비중은 PVC의 중합도에 상관없이 비슷하게 나타났다. 또 가소제의 종류에 따른 PVC컴파운드의 기계적 물성을 알아보면, 가소제로 DOP를 첨가한 PVC컴파운드(이하 DOP계)가 DOA를 첨가한 PVC컴파운드(이하 DOA계)보다 인장강도, 신율에서 우수하게 나타났고, 내마모성, 내한굴곡성에서는 DOA계가 상대적으로 DOP계보다 우수하게 나타났다. 그리고 경도는 DOP계가 높게, 비중은 DOA계가 더 낮게 나타났다.

**ABSTRACT :** Di-2-ethyl hexyl phthalate (DOP) and di-2-ethyl hexyl adipate (DOA) were mixed with poly(vinyl chlorides) [PVC] which have different degrees of polymerization (DP). Tensile strength, elongation, density, abrasion resistance, and hardness of these compounds were measured. High molecular weight PVC(DP 2500) was superior to that of DP 1300 for tensile strength, Hardness. But elongation and abrasion resistance of P1300 systems were better than those of P2500 systems. The densities of both systems were almost same. On the other hand, DOP Plasticized PVC was superior to DOA plasticized one for tensile strength, elongation, hardness. In cases of density, abrasion resistance, and flexual resistance, DOA systems were better than those of DOP systems.

**Keywords :** PVC, DP, DOP, DOA, density.

† 대표저자(e-mail : KHSEO@ba.kyungpook.ac.kr)

## I. 서 론

가소제는 수지에 첨가되어 수지의 용융온도 및 용융점도를 저하시켜 성형가공을 용이하게 하는 물질로<sup>1,2</sup> 1868년 니트로 셀룰로오스에 카파를 첨가하여 가소성을 얻은 후 1883년 현재 사용되는 대표적 가소제인 프탈산에스테르가 개발되었다. 1935년 독일 IG사에서 PVC의 상업화가 이루어지면서<sup>3</sup> 가소제의 사용량도 급속히 증가하였고, 여러 특성을 갖는 가소제가 개발되기 시작하였다.

일반적으로 선상폴리머는 분자사슬 사이의 인력 때문에 폴리머 사슬의 운동(마이크로 브라운 운동)이 방해를 받아 유연성이 없는 딱딱한 상태를 유지하게 된다. 따라서 수지에 유연성을 부여하기 위해서 분자간 결합을 약하게 하거나 파괴해 주어야 하는데 이와 같은 역할을 가소제가 수행하게 된다.

PVC의 분자사슬은 염소의 전기음성도에 의해 극성을 띠며, 이 극성에 의해 분자사슬사이가 약한 정전기적 결합을 하고 있다. 연질 PVC의 성형가공시 PVC를 가열하면 분자 사슬간 결합이 약해지고 간격이 넓어지게 된다. 이 사슬에 가소제 분자가 침투하면 분자사슬의 분극부와 가소제의 극성부 사이에 정전기적 인력으로 인해 가소제가 고정되고, 냉각 후에도 그 위치에 남아서 PVC 분자사슬의 접근을 방해하며, PVC 분자사슬의 마이크로브라운 운동을 가능하게 하여 PVC에 유연성을 주게된다.

가소화 이론에는 젤 이론(gel theory)<sup>4</sup>, 윤활 이론(lubrication theory)<sup>5</sup> 및 자유공간이론(free volume theory)<sup>6</sup> 등이 있다. 특히, 자유공간이론은 폴리머 거대분자들 사이에 가소제 분자가 끼어들어 자유공간이 생기게되고 따라서 거대분자가 쉽게 움직일 수 있게되어 폴리머가 유연하게 된다는 이론이다.

이와 같이 가소화 이론에 적합한 가소제의 구조는 폴리머 사슬과 정전기적 결합을 할 수

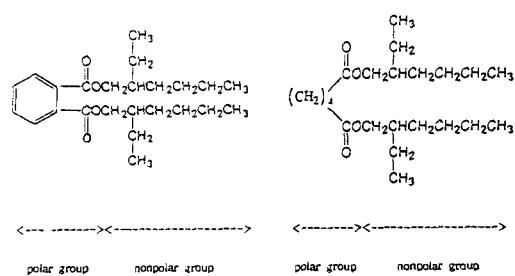


Fig. 1. The structure of plasticizers.

있는 극성부와 폴리머 사슬과 정전기적 결합을 하지 않는 비극성부로 구성되는 것이 일반적이다.

Fig. 1에서는 di-2-ethyl hexyl phthalate(DOP), di-2-ethyl hexyl adipate(DOA)의 구조를 나타내었다. 그림에서와 같이 DOP, DOA는 2개의 에스테르 결합과 적당한 길이를 갖는 메틸렌사슬의 극성부와 비극성부로 이루어져 있다. 메틸렌사슬 혹은 알킬기의 탄소수는 보통 3-8개로서 탄소수가 이보다 많게 되면 상용성이 떨어지고 내휘발성, 내이행성은 우수해지며 특히 가지 달린 사슬구조의 가소제는 내휘발성, 내이행성은 우수한 반면 가소화 효율 및 내한성은 떨어진다고 알려져 있다.

PVC소재는 지난 25년간 제화 산업에서 사용되어 왔으며, 초기에는 일부 고무 성형창(moulded rubber sole)을 대신하여 소량만이 사용되어 왔으나, 현재는 저가의 샌들부터 부츠용까지 그 사용 범위가 확대되어 전세계적으로 사용되는 신발용 창(shoe sole)소재 중 약 28% 정도를 차지하고 있다. PVC를 신발용 창소재로 사용하는 경우 고무재료보다 가격이 저렴하고, 상대적으로 단순한 사출성형기(injection moulding machine)로도 쉽게 가공이 가능하여 공정 단계가 단순하고, 제조 시간이 짧아 생산비용의 절감 효과를 가져올 수 있으며, 고무성형창과는 달리 한번 사용한 제품을 다시 재사용하는 것이 가능하다는 장점을 가진다. 그러나, 신발용 창소재로써 PVC를 사용할 경우 고무 제

품에 비해 내한성이 떨어지고 무겁다는 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 앞에서 제시한 PVC가 가지는 단점을 개선하기 위하여 중합도가 서로 다른 PVC를 사용하고, PVC 가소제중 가장 우수한 효과를 나타내는 것으로 알려진 DOP와 DOA를 가소제로 사용하여 가소제의 종류를 변화시키면서 다양한 종류의 컴파운더를 제조한 뒤 이들의 비중, 내마모성, 내한굴곡성, 인장강도, 신율 및 경도등의 물성을 조사하였다.

## II. 실험

재료 PVC는 한화(주)에서 혼탁중합에 의해 제조된 중합도 2500(P2500), 1300(P1300)의 스트레이트 수지를 사용하였다. 가소제는 한화(주)의 di-2-ethylhexylphthalate (DOP), di-2-ethylhexyl adipate(DOA)를 사용하였고, 열안정제는 Ba-Zn계 유기복합체인 송원산업의 BZ-806P를 사용하였다. 본 실험에 사용한 가소제의 특성을 Table 1에 나타내었다.

조성 및 혼련 컴파운딩은 Table 2에 나타낸 조성으로 상온에서 PVC에 가소제를 24시간 wetting한 후 Brabender Plasticorder를 사용하여 150°C, 50rpm으로 7분동안 혼련하였으며, 혼련된 시료를 160°C의 유압프레스에서 압착하여 1400mm×100mm×2mm크기의 시트를 제조하였다. Table 2에서 중합도 2500인 PVC를 P2500으로, 중합도 1300인 PVC를 P1300으로 나타내었고, 가소제 DOP는 P로, DOA는 A로 나타내었다. 가소제 첨가량은 PVC량을 기준으로 70phr부터

Table 1. Typical Properties of Plasticizer

Plasticizer	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (30°C cps)	Solubility parameter (δ)
DOP	0.987	43.4	8.9
DOA	0.928	9.60	8.6

Table 2. Formulation of PVC Compounds

Code	Compound designations (part per hundred gr of resin, phr)				
	PVC2500	PVC1300	DOP	DOA	BZ-806P
P2500P70	100	-	70	-	2
P2500P80	100	-	80	-	2
P2500P90	100	-	90	-	2
P2500P100	100	-	100	-	2
P2500A70	100	-	-	70	2
P2500A80	100	-	-	80	2
P2500A90	100	-	-	90	2
P2500A100	100	-	-	100	2
P1300P70	-	100	70	-	2
P1300P80	-	100	80	-	2
P1300P90	-	100	90	-	2
P1300P100	-	100	100	-	2
P1300A70	-	100	-	70	2
P1300A80	-	100	-	80	2
P1300A90	-	100	-	90	2
P1300A100	-	100	-	100	2

100phr까지 변화시켰다. 열안정제는 사용한 PVC의 양을 기준으로 2phr 첨가하였다.

비중 프레스에서 압축 성형된 시트를 300mm×30mm×2mm의 크기로 절단하고, SATRA PM 134 측정법에 의거 아르카메데스의 원리를 이용한 일본 MIRAGE사의 자동 비중계를 이용하여 측정하였다.

기계적 물성 컴파운드를 유압프레스에서 압착하여 만든 시편으로 인장강도, 신율, 경도, 내마모성, 내한굴곡성을 측정하였다. Universal testing machine (UTM, Instron 4202)을 사용하여 ASTM D638의 방법으로 인장강도, 신율을 조사하였고, 경도는 JIS-A 경도계를 사용하여 KS M6518시험 방법에 의해 측정하였다. 내마모성 시험은 회전드럼(rotating drum)방식의 마모시험기를 사용하여 KS M 6534 마모시험법으로 조사하였고 다음식에 의해 계산하였다.

$$\Delta V = \frac{\Delta G \times 200}{Q \times S}$$

여기에서,  $\Delta V$ 는 마모량( $\text{mm}^3$ ),  $\Delta G$ 는 무게손실( $\text{mg}$ ),  $Q$ 는 밀도( $\text{mg}/\text{mm}^3$ ), 200은 연마포를 처음 사용시 마모거리 40m당 마모성능( $\text{mg}$ ),  $S$ 는 마모거리 40m당 사용한 연마포의 마모성능( $\text{mg}$ )을 나타낸다. 내한굴곡성 시험은 KS M 6791에 의거 Ross 굴곡 시험기를 사용하여  $-5^\circ\text{C}$ 에서 150,000회 반복 굴곡 후 균열 성장길이를 측정하여, 이 균열성장 길이를 비례식을 사용하여 1,000회 반복 굴곡 했을 때의 성장길이로 나타내었다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 가소제의 종류 및 분자량에 따른 인장강도의 특성을 나타내었다.

PVC에 가소제로 DOP를 첨가한 컴파운드(이하 DOP계)가 PVC에 가소제로 DOA를 첨가한 컴파운드(이하 DOA계)보다 상대적으로 더 높은 인장강도를 나타내고 있다. 이 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다. PVC는 분자사슬에 전기 음성도가 높은 염소 분자를 가지고 있어 극성을 띠며, 이 극성에 의해 방향환을 가진 DOP

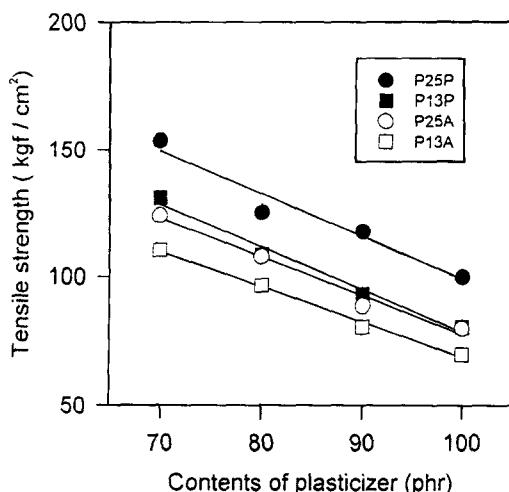


Fig. 2. Tensile strength at break of PVC plasticized with DOP and DOA as a function of plasticizer contents.

가 지방족만으로 된 DOA 보다 더 좋은 상용성을 가지기 때문이다. 또한 Stein과 Jung은 고분자혼합물이 compatible system을 이루려면 각 중합체의 용해도상수(solubility parameter, SP)의 차이가 0.5 이하여야 한다고 발표하였다.<sup>8</sup> PVC는 SP는 9.5이고, DOP는 8.9, DOA는 8.6로 알려져 있다.<sup>9</sup> DOP가 DOA보다 PVC에 대해 더 비슷한 SP값을 가지는 것으로 더 좋은 상용성을 가진다고 생각할 수 있다. 그리고 방향환을 가진 DOP 보다 지방족 만으로 된 DOA가 PVC 분자사슬 사이에 들어갔을 때 더 큰 자유 공간을 형성하여 상대적으로 자유공간이 적은 DOP계는 PVC 분자사슬사이에 더 강한 정전기적 인력이 작용하여 더 큰 인장강도를 나타낸다고 생각되어진다. 분자량의 측면에서 살펴보면, 수지의 분자량이 증가할수록 glass transition temperature ( $T_g$ ), 모듈러스, 인장강도, 파괴에너지는 증가하고, 신율은 감소한다고 알려져 있다.<sup>10</sup> Fig. 1에서 중합도 1300인 PVC를 사용한 컴파운드(이하 PVC1300계)보다 중합도 2500인 PVC를 사용한 컴파운드(이하 PVC2500계)가 좀 더 큰 인장강도를 나타내었다. 이것은 분자량이 클수록 물리적 가교나 2차 결합력이 더 크기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3에서는 가소제 및 분자량의 변화에 따른 PVC 컴파운더의 신율의 변화를 나타내었다.

신율은 DOP계가 DOA계보다 조금 높게 나타났고, 가소제 참가량이 증가할수록 신율도 증가하였다. 이것은 Fig. 1에서와 마찬가지로 상용성과 정전기적 인력의 요인으로 설명되어 질 수 있다. 또한 PVC2500계 보다 PVC1300계가 더 높은 값의 신율을 나타내는데, 이것도 앞의 설명에서와 마찬가지로 분자량이 클수록 물리적 가교나 2차 결합력이 커져서  $T_g$ , 모듈러스 등은 증가하고 신율은 떨어지기 때문이라고 생각된다.

앞에서도 언급한 바와 같이 신발용 창소재로 PVC를 사용하는데 있어 가장 큰 문제점 중의

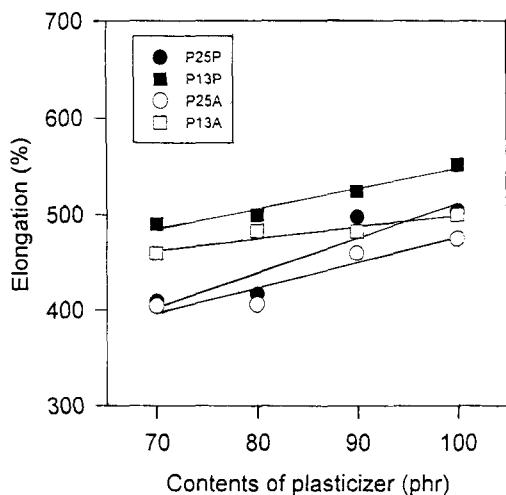


Fig. 3. Relationship between elongation at break and plasticizer contents for PVC plasticized with DOP and DOA.

하나가 밀도이다. 일반적으로 널리 이용되는 창소재인 SBR은 밀도가 약  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  정도이지만 PVC는  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 이렇게 고무에 비해 높은 밀도를 낮추기 위해서는 일차적으로 가소제 첨가량을 증가시키는 방법이 있을 것이다. 가소제 중에 DOP는 밀도가  $0.987\text{g}/\text{cm}^3$ , DOA는  $0.928\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

가소제의 종류 및 함량 변화의 수지의 분자량에 따른 밀도를 측정하여 Fig. 4에 도시하였다.

그림에서 보는 것처럼 PVC1300계와 PVC2500계의 밀도는 가소제의 종류가 같을 경우에 거의 비슷하게 나타났다. 그러나 가소제의 종류에 따른 밀도 변화를 살펴보면, 상대적으로 밀도가 낮은 DOA를 수지에 첨가했을 때 DOP를 첨가했을 때보다 더 낮게 나타났다. 그리고 가소제의 첨가량이 증가할수록 밀도는 더 떨어졌다. 결국, 컴파운드의 밀도는 수지의 분자량 크기의 영향보다는 가소제의 종류의 따라 결정됨을 보여주고 있다. 종합도 1300, 2500인 PVC의 밀도를  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ , DOP 밀도를  $0.987\text{g}/\text{cm}^3$ , DOA는  $0.928\text{g}/\text{cm}^3$ 로 하여 additive rule에 따라 PVC에 가소제 70phr

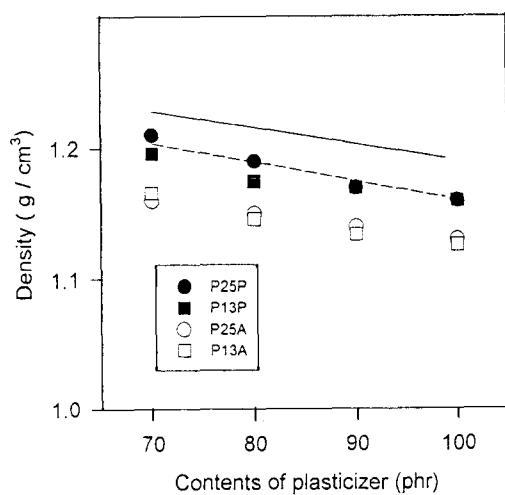


Fig. 4. Relationship between density and plasticizer contents. Solid line signifies density of PVC plasticized with DOP and broken line does density of PVC plasticized with DOA by additive rule.

첨가시의 밀도와 100phr 첨가시의 밀도를 구해 이 두점을 연결하여 직선을 구하였다. Additive rule에서 실선은 DOP계의 밀도를 나타내고 점선은 DOA계의 밀도를 나타내었다. 측정된 DOP계나 DOA계의 밀도는 additive rule과 비교했을 때 일치하지 않고 이론치보다 더 낮은 밀도를 나타내었다. 이것은 가소제가 PVC분자사슬사이에 침투하여 PVC 분자사슬의 분극부와 가소제의 극성부사이의 정전기적 인력으로 인해 가소제분자가 고정되고 가소제의 비극성부가 PVC 분자사슬의 접근을 방해하여 자유공간이 형성되기 때문에 이론치 보다 더 낮은 밀도를 나타낸다고 생각되어진다.

Fig. 5에 가소제의 종류 및 함량 변화와 수지의 종합도변화에 따른 컴파운드의 경도를 나타내었다.

경도가 Shore A 단위로 85이하 일 때 연질 PVC라 하고, 85이상 일 때 경질 PVC라고 한다. 일반적으로 신발용 창소재로써 요구되는 경도는 70-80 사이이다.

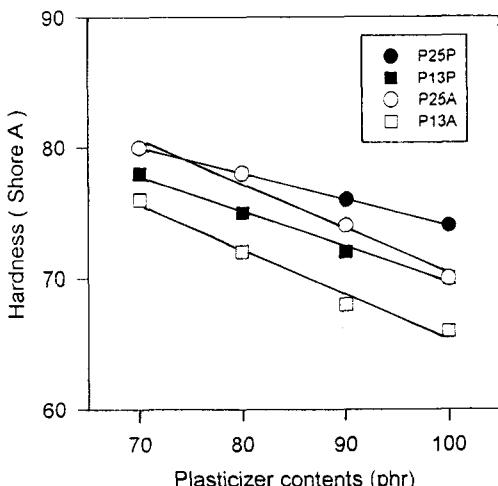


Fig. 5. The effect of plasticizer on hardness of plasticized PVC.

PVC에 DOP를 첨가했을 때가 DOA를 첨가했을 때보다 경도가 높게 나타났고, 같은 분자량의 PVC에서 가소제의 첨가량이 증가할수록 DOP와 DOA계의 경도차이가 더 크게 나타났다. Leilich's rule에 따르면, 가소제의 점도가 클수록 가소화된 PVC의 경도가 높아진다고 보고되어 있다.<sup>10</sup> 앞의 Table 1에서 DOP 및 DOA의 30°C에서의 점도는 각각 43.3 cps 및 9.6 cps이다. 따라서 DOP의 점도가 DOA보다 크기 때문에 DOP계가 DOA계보다 경도가 높게 나타났다고 생각되어 진다. 그리고, DOA는 지방족만으로 구성되어 있지만, DOP는 rigid한 벤젠링을 가지고 있는 것도 또 다른 이유로 생각할 수 있다. 수지의 분자량측면에서 보면, PVC 2500 계의 경도가 PVC1300계의 경도보다 약간 높게 나타났다. 보통 수지의 분자량이 클수록 물리적 가교나 2차 결합력이 증가하기 때문에 모듈러스가 증가하고 경도도 높게 나타난다고 생각되어 진다.

마모현상은 매우 복잡해서 그 메카니즘을 규명하기가 매우 어렵고 정의 내리기 어렵지만 굳이 마모를 정의하자면 표면에서 상대면의 움직임으로 인하여 물질의 점진적인 손실이 일어

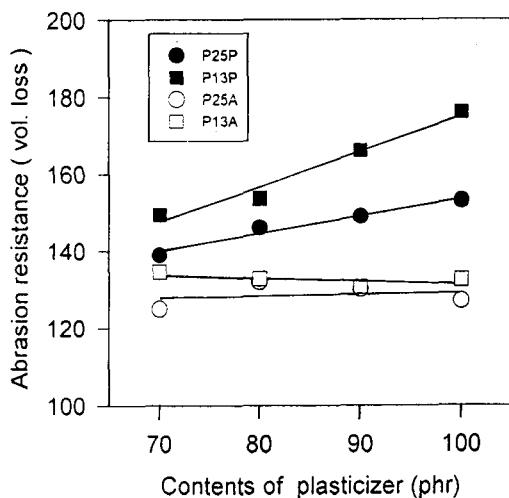


Fig. 6. The effect of plasticizers on abrasion resistance of plasticized PVC.

나는 현상으로 말할 수 있다. 내마모성은 연마포를 감은 회전실린더로 시험편을 마모시켰을 때의 체적 손실량을 측정한 것이다. Fig. 6에서는 가소제 종류와 수지의 분자량에 따른 내마모성을 보여주고 있다.

그림에서 보는 바와 같이 방향환을 가진 DOP계보다 지방족만으로 된 DOA계가 더 적은 체적 손실량을 보이고 있다. 그리고, 가소제의 첨가량이 증가할수록 DOP계와 DOA계의 내마모성은 차이가 점점 커지는 것을 보여주고 있다. 여기서, DOA계의 경우에는 가소제 첨가량의 증가에 따라 내마모성이 비슷한 반면 DOP계의 경우에는 DOP 첨가량이 증가할수록 내마모성은 점점 더 나빠지고 있다. 문현에서 수지에 대해 높은 용해도 상수를 가지는 가소제는 낮은 용해도 상수를 가지는 가소제 보다 더 나쁜 내마모성을 나타낸다고 보고되어져 있다.<sup>10</sup> Table 1에서 살펴본 바와 같이 DOP가 DOA보다 더 높은 용해도 상수를 가진다. 따라서 DOA계가 DOP계 보다 내마모성이 우수하게 나타났다. 이것은 rigid한 DOP계보다는 상대적을 DOA계는 flexible하기 때문이라고 생각되어진

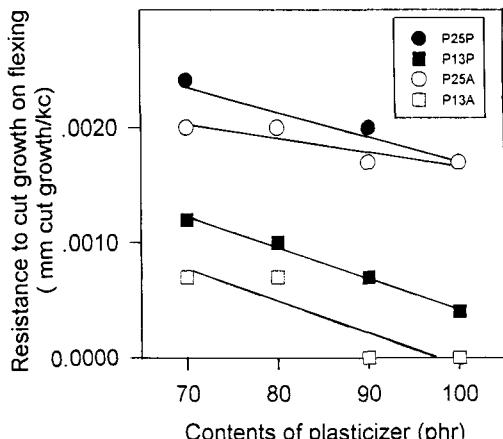


Fig. 7. The effect of plasticizers on resistance to cut growth on flexing of plasticized PVC.

다. PVC의 중합도에 따른 내마모성을 보면, DOA계에서는 수지의 분자량크기에 상관없이 비슷하게 나타났지만 DOP계의 경우 분자량이 큰 수지가 내마모성이 좋게 나왔다. 결론적으로, DOA는 PVC수지의 분자량 크기에 상관없이 첨가량이 증가해도 컴파운드의 내마모성에는 영향을 미치지 않지만, DOP의 경우 첨가량이 증가할수록 컴파운드의 내마모성은 점점 떨어지는 것을 알수 있었다.

Fig. 7에서는 내한굴곡성을 가소제의 종류와 수지의 분자량크기에 따라 나타내었다.

DOP보다 DOA를 PVC에 첨가했을 때 더 좋은 내한굴곡성을 보여주고 있는데 이는 벤젠링을 가지고 있는 DOP보다는 지방족만으로된 DOA가 수지안에서 유동성이 더 좋기 때문이라고 생각된다. 상용성이 좋은 가소제일수록 내한성은 떨어지는 경향이 있고, 특히 환구조가 도입되면 눈에 띄게 저하한다.<sup>11</sup> 가소제중 직쇄메틸렌결합을 주쇄로 한 지방산 에스테르류나 직쇄알킬기를 가진 가소제는 내한성이 양호하며, 분기가 늘어남과 동시에 내한성은 나빠진다고 보고하고 있다.<sup>11</sup> PVC분자량의 크기에 따른 내한굴곡성을 살펴보면, PVC2500계보다

PVC1300계가 더 좋은 내한굴곡성을 나타내었다. 이것은 높은 분자량의 PVC보다 낮은 분자량의 PVC에서 가소제가 유동성을 가지기가 더 쉽기 때문이라 생각되어진다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 프탈산계 가소제인 DOP와 아디피산계 가소제인 DOA를 중합도 1300과 2500인 PVC수지와 배합, 혼련하여 이 컴파운드의 기계적 물성을 측정하여 가소제 및 PVC의 중합도가 PVC컴파운드의 물성에 미치는 영향에 관해 조사하였다.

PVC수지에 대해 상대적으로 상용성이 더 좋고, 자유공간은 더 적고, 방향환을 가지고 있는 DOP계가 상대적으로 상용성이 떨어지나 자유공간은 더 크고, 지방족만으로 된 DOA계보다 인장강도, 신율, 경도에서 우수하게 나타났고, 비중, 내마모성, 내한굴곡성은 DOA계가 DOP계보다 우수하게 나타났다. PVC수지의 분자량 크기 측면에서는, 물리적 가교나 2차결합력이 상대적으로 더 큰 PVC2500계가 PVC1300계보다 인장강도, 경도에서 높게 나타났고, 신율, 내마모성, 내한굴곡성에서는 PVC1300계가 더 우수하게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. J. R. Darby and J. K. Seara, "Chemistry and Technology of Plasticizer", p. 610-631, American Chemical Society, Washington, 1975.
2. Radian Corporation, "Chemical Additives for the Plastics Industry", p. 107-114, Noyes Date Corporation, USA, 1987.
3. J. H. Dubois, *The Celluloid Era*, 26, 40 (1868).
4. Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical

- Technology", 3rd Ed., Vol. 18, p. 113, John Wiley & Sons, New York, 1986.
5. L. Nass and C. A. Heiberger, "Encyclopedia of PVC", 2nd Ed., Vol 1, p. 159-167. Marcel Dekker, New York, 1985.
  6. R. Houwink, "Dissolving Swelling and Plasticizing of Polymer", Proc. XI Int Conger. Pure Appl. Chem(London), 1947.
  7. D. H. Kaelble, "Free Volume and Polymer Rheology", Vol. 5, Chap. 5, Academic Press, New York, 1969.
  8. Von D. J. Stein, R. H. Jung, K. H. Illers and H. Hendus, *Angew. Makromol. Chem.*, **36**, 89 (1974).
  9. B. D. Lee, "Additives Handbook", p. 874, Sehwa, Seoul, 1991.
  10. J. K. Sears and Joseph Joseph R. Darby, "The Technology of Plasticizer", p. 340-352, John Wiley & Sons. New York, 1985.
  11. L. Nass and C. A. Heiberger, "Encyclopedia of PVC", 2nd Ed., Vol 2, p. 184, Marcel Dekker, New York. 1985.