

# Tung oil을 이용한 바이오 기반 열경화성 수지 합성 및 이의 열적·물리적 특성 연구

김한얼, 이종은, 남병욱\*  
한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부 응용화학공학과

## Synthesis of tung oil-based thermoset resin and its thermal·mechanical properties

Han-Eol Kim, Jong-eun Lee, Byeong-Uk Nam\*

Department of Applied Chemical Engineering, School of Energy·Materials·Chemical Engineering,  
Korea University of Technology and Education

요 약 식물유는 자연 유래 물질로 낮은 가격 및 친환경적이라는 장점으로 최근 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 식물 유 내의 이중결합의 낮은 반응성으로 인해 고분자 합성의 기반 물질로 사용하기 위해서는 반응성이 높은 관능기로 치환하여 사용하는 경우가 많다. Tung oil은  $\alpha$ -eleostearic acid를 주성분으로 하는데, 이 구조는 3개의 이중결합이 공명구조로 되어있기 때문에 다른 식물유와는 달리 높은 반응성을 보인다. 본 연구에서는 이러한 tung oil을 styrene 및 divinylbenzene 등의 단량체와 양이온 중합을 통해 tung oil의 관능기 치환 과정이 없는 열경화성 수지를 합성하였으며, 각 단량체의 조성이 합성된 열경화성 수지에 미치는 영향을 확인하기 위해 열적·기계적 물성을 측정하였다. 그 결과, tung oil-styrene-divinylbenzene 공중합체는 단일 Tg를 갖는 균일(homogeneous)한 열경화성 고분자를 형성하는 것을 확인하였으며, 기계적 물성의 변화를 통해 tung oil 및 styrene은 soft segment로써 합성된 공중합체에 탄성(elasticity)을 부여하고, divinylbenzene은 hard segment로 작용하여 합성된 공중합체에 취성(brittleness)을 부여하는 것을 확인하였다.

**Abstract** Various investigations of vegetable oil extracted from natural resources are underway because of their low cost and environmental value. On the other hand, the double bonds in vegetable oil should be substituted to other high reactive functional groups due to their low reactivity for synthesizing bio-polymeric materials.  $\alpha$ -eleostearic acid, which consists of a conjugated triene, is the main component of tung oil, and the conjugated triene allows tung oil to have higher reactivity than other vegetable oils. In this study, tung oil was copolymerized with styrene and divinylbenzene to make a thermoset resin without any substitution of functional groups. The thermal and mechanical properties were measured to examine the effects of the composition of each monomer on the synthesized thermoset resin. The results showed that the products have only one Tg, which means the synthesized thermoset resins are homogeneous at the molecular level. The mechanical properties show that tung oil acts as a soft segment in the copolymer and makes a more elastic product. On the other hand, divinylbenzene acts as a hard segment and makes a more brittle product.

**Keywords** : Cationic polymerization, Tung oil, Bio-based thermoset resin, Copolymer, Thermal property, Mechanical property

본 논문은 2017년도 한국기술교육대학교 교육연구진흥과제의 지원으로 연구되었음.

\*Corresponding Author : Byeong-Uk Nam(Korea University of Technology and Education)

Tel: +82-41-560-1345 email: bunam@kut.ac.kr

Received July 31, 2018

Revised August 10, 2018

Accepted November 2, 2018

Published November 30, 2018

## 1. 서론

최근, 석유 고갈 및 환경 문제 등으로 인해 친환경 재료 개발이 이슈가 되고 있다. 그 중 식물유는 재생 가능성 및 생분해성 등의 친환경적 특성과 낮은 가격, 석유 기반 물질들과의 구조적 유사성, 반응을 통해 다양한 관능기로 변환이 용이함 등의 특징으로 바이오 고분자 재료의 기본 화학물질로 주목을 받고 있다[1, 2].

식물유는 세 개의 fatty acid가 glycerol에 결합되어 있는 triglyceride의 구조로 이루어져 있다. 이러한 식물유의 특징은 구성하고 있는 fatty acid의 탄소 사슬의 길이, 이중결합의 수, 이중결합의 위치 등에 의해 결정된다 [1]. 하지만 대부분 식물유에 포함되어 있는 이중결합은 비교적 낮은 반응성으로 인해 고분자의 전구체 물질로 사용하기 위해서는 이중결합을 oxirane ring 등의 반응성이 높은 관능기로의 치환하여 사용하는 경우가 많다.[3].

Tung oil(TO)의 경우, 80 % 이상이 Fig. 1에 나타난 triene 공명구조로 이루어진  $\alpha$ -eleostearic acid로 이루어져 있다. 이러한 공명 구조 및 높은 이중결합 함량으로 인해 저온에서도 뛰어난 반응성을 보이는 특징을 갖는다 [4].

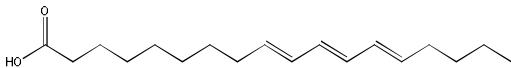


Fig. 1. Structure of  $\alpha$ -eleostearic acid

본 연구에서는 반응성이 뛰어난 식물유인 tung oil을 이용하여 관능기의 치환 과정이 없는 고분자의 합성을 위해 styrene, divinylbenzene(DVB) 등의 단량체를 사용하여 공중합체를 합성하였으며, 각 단량체의 함량 변화

에 따른 열적, 기계적 물성을 DMA, UTM, IZOD 충격 강도 시험기를 이용하여 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시약 및 재료

본 연구에 사용된 tung oil 및 divinyl benzene은 Sigma aldrich 제품을 사용하였으며, styrene은 대정, boron trifluoride diethyletherate (BFE)는 TCI 제품을, soybean oil은 시판되는 콩기름을 사용하였다.

### 2.2 열경화성 수지의 합성

양이온 개시제인 BFE는 각 단량체 간의 혼화성 및 반응성 차이로 인해 불균일(heterogeneous)한 결과물을 생성하게 된다. 이러한 초기 불균일(heterogeneous) 반응을 극복하기 위해 Fig 2. 에 보이는 바와 같이 alkyl esterification 반응을 통해 soybean oil을 methylester화 하여 양이온 개시제의 희석제로 사용하였다.

#### 2.2.1 Soybean oil methyl ester 합성

Soybean oil methyl ester는 식용유에 메탄올을 20 wt% 첨가한 후 촉매인 수산화나트륨을 7 g NaOH/1 L soybean oil의 비율로 첨가한 후 교반기를 통해 300 rpm, 50 °C에서 20 min 동안 반응하여 제조하였다. 제조된 soybean oil methylester는 24 hr 방치 후 methylester층과 글리세린 층을 분리하였으며, 분리된 methylester는 증류수를 통해 세척하였다. 최종적으로 세척된 methylester는 70 °C로 24 hr 가열하여 잔여 수분을 제거하였다.

Table 1. Compositions and symbols of TO-Styrene-DVB copolymers

Entry	Monomers			Initiators		Symbols
	Tung oil	Styrene	DVB	BFE(phr)	Methyl ester(phr)	
1	80	10	10	1	5	T811
2	60	20	20	1	5	T622
3	40	30	30	1	5	T433
4	20	40	40	1	5	T244
5	60	40	0	1	5	T640
6	60	30	10	1	5	T631
7	60	20	20	1	5	T622
8	60	10	30	1	5	T413
9	60	0	40	1	5	T604

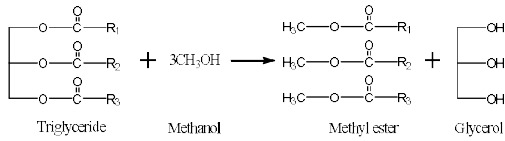


Fig. 2. Alkyl esterification of triglyceride

2.2.2 TO-styrene-DVB 공중합체 중합

공중합체는 TO, styrene, DVB 등의 단량체를 조성에 맞게 혼합하여 soybean oil methyl ester에 희석된 양이온 개시제를 섞은 후 적절한 몰드에 부어 순서대로 60 °C에서 6 hr, 100 °C에서 6 hr 반응하였다. 단량체의 조성, 개시제 희석비 및 명명법은 Table 1에 표기하였다.

2.3 열적 특성

공중합체를 구성하는 단량체의 함량별 열적거동 변화를 관찰하기 위하여 DMA (Perkin Elmer, DMA8000)의 tan δ peak를 이용하여 공중합체의 유리전이온도 거동을 관찰하였으며, 승온 과정에서 storage modulus의 변화를 관찰하였다. DMA는 -40 °C에서 180 °C까지 1 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

Rubber elasticity 이론에 따라, cross-linking density ( $\nu_e$ , mol/m<sup>3</sup>)는 다음의 식에 의해 계산되었다. [5-7]

$$E' = 3\nu_e RT$$

여기서 E' (Pa)은 Tg 이상의 rubbery state에서의 가교된 공중합체의 storage modulus 값을, R (J/mol·K)은 기체 상수를, T (K)는 절대온도를 나타낸다. 계산을 위해 사용된 온도는 완전한 rubbery state를 위해 Tg + 40 °C를 사용하였다.

2.4 기계적 물성

제조된 공중합체의 물리적 특성을 측정하기 위해

ASTM D638 규격에 따라 UTM (Universal Testing Machine, Tinius olsen, H5K-T)을 이용하여 인장강도 및 인장신율을 동일 조건하에 5회 측정하여 평균값을 취하였다. 또한, ASTM D256의 규격에 따라 제조된 충격강도 시편을 노칭 성형기로 Notch한 후 Izod 충격시험기 (Izod impact tester, QMESYS, QM 700A)를 이용하여 충격강도를 동일 조건하에서 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 DMA 분석

3.1.1 Storage modulus & tan δ

각 조성의 변화에 따른 storage modulus 및 tan δ의 변화를 관찰한 결과 값을 각각 Fig. 3 및 Table 2에 나타내었다.

제조된 공중합체의 storage modulus는 낮은 온도에서는 일정한 modulus 값을 나타낸 후, modulus 값의 급격한 감소가 일어난 뒤에 다시 일정한 modulus 값을 나타내는 전형적인 열경화성 수지의 특성을 나타낸다[8]. 승온에 따른 modulus의 급격한 감소는 가교되어 있는 고분자 사슬이 유동성(mobility)을 갖게 됨에 따라 나타나는 현상이며, 그 후에 나타나는 높은 온도에서의 일정한 modulus는 공중합체의 가교 구조로 인해 사슬의 움직임이 제한되기 때문에 나타난다[8]. 모든 조성에서 저온(-40 °C)에서의 storage modulus의 값은 거의 동일한 값을 보이는데, 이는 공중합체의 저온 특성은 공중합체를 구성하고 있는 단량체의 조성에 의해 결정되는 것이 아닌 구성성분 간의 구조에 의해 결정되는 것으로 예상된다.

Table 2. DMA results of TO-Styrene-DVB copolymers

	Storage Modulus at -40°C (x 10 <sup>7</sup> MPa)	Storage Modulus at 30°C (x 10 <sup>7</sup> MPa)	Tg (°C)	Tan δ at Tg
T 811	43.7	1.1	12.3	0.4850
T 622	51.1	16.6	53.4	0.3218
T 433	52.6	39.4	102.7	0.2300
T 244	42.0	37.7	142.4	0.2222
T 640	62.1	0.4	11.3	1.1056
T 631	47.6	4.5	37.9	0.5173
T 622	51.1	16.6	53.4	0.3218
T 613	50.8	24.9	65.6	0.2244
T 604	47.1	28.7	69.8	0.1429

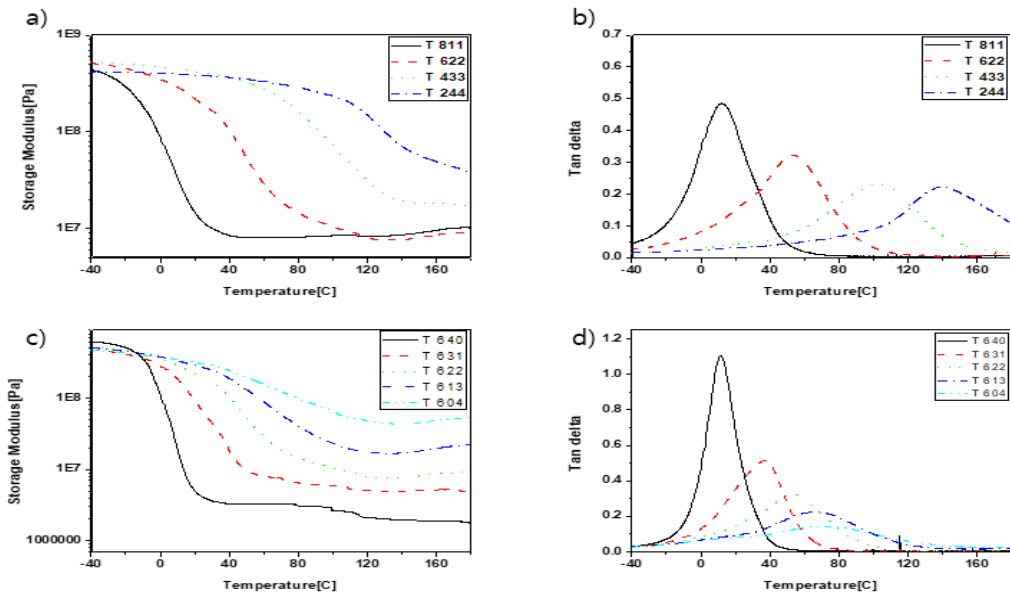


Fig. 3. DMA results of TO-Styrene-DVB copolymers  
 (a) Storage modulus of copolymers depending on TO composition (b) Tan  $\delta$  of copolymers depending on TO composition (c) Storage modulus of copolymers depending on Styrene/DVB composition (d) Tan  $\delta$  of copolymers depending on Styrene/DVB composition

Tan  $\delta$ 를 통한 Tg 값을 보면, 단 하나의 Tg 값을 나타내는데 이는 분자 단계에서의 균일(homogeneous)한 공중합체가 합성되었음을 알 수 있다. 이는 미반응물 혹은 가교도가 비교적 낮은 저분자량의 공중합체 등이 고분자 matrix와 열역학적으로 miscible 하게 혼합되어 단일 Tg를 나타내게 된다[9].

Styrene 대비 DVB 함량을 1:1로 고정 후 TO의 함량을 20 ~ 80 %로 변화시킨 결과, 저온(-40 °C)에서의 storage modulus는 큰 차이가 없지만, 온도 상승에 따라 확연한 차이가 나는 것을 볼 수 있다. Tg 또한 TO 함량에 따라 12 ~ 142 °C까지 매우 큰 폭으로 변화함을 볼 수 있는데, TO 함량이 증가할수록 storage modulus의 감소폭이 크며, Tg는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 TO의 긴 methylene 사슬에 의해 공중합체에서 soft segment로 작용하여 탄성(elasticity)을 부여하기 때문이다.

TO의 함량을 60 %로 고정시킨 후 styrene과 DVB의 함량을 변화시킨 결과, 위의 결과와 마찬가지로 저온에서의 storage modulus는 큰 차이가 없지만, 온도가 상승함에 따라 modulus 값의 차이가 벌어지는 것을 볼 수 있다. Styrene의 함량이 증가할수록 storage modulus의 감소의 폭이 크며, Tg가 감소하는 경향을 나타내는 것으로

보아 일정 TO 함량에서 styrene 또한 TO와 마찬가지로 공중합체에서 soft segment로 작용함을 확인하였다. 이는 가교 역할을 하는 DVB 대비 styrene 함량이 증가할수록 가교점 사이에 styrene에 의한 methylene기의 증가로 인해 고분자 사슬의 경직도(rigidity)가 감소하기 때문이다[10].

### 3.2 가교밀도(Cross-linking density)

TO-styrene-DVB 공중합체는 전형적인 열경화성 거동을 보이는 고분자로 가교에 의한 공중합체의 특성 변화를 관찰하는 것이 중요하다. 그 결과, Fig. 4와 같이 TO 및 styrene 등의 soft segment의 함량이 증가할수록 가교밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다. TO와 DVB는 동일하게 다관능기(multi-functional group)를 갖고 있는 가교제임에도 불구하고, DVB의 함량이 증가할수록 cross-linking density가 증가하는 반면, TO의 함량이 증가할수록 cross-linking density가 감소하는 경향을 보인다. 이는 TO의 커다란 분자구조로 인해, 많은 양의 free volume이 발생하기 때문에 가교가 일어남에도 불구하고 cross-linking density는 감소하게 되기 때문이다[10].

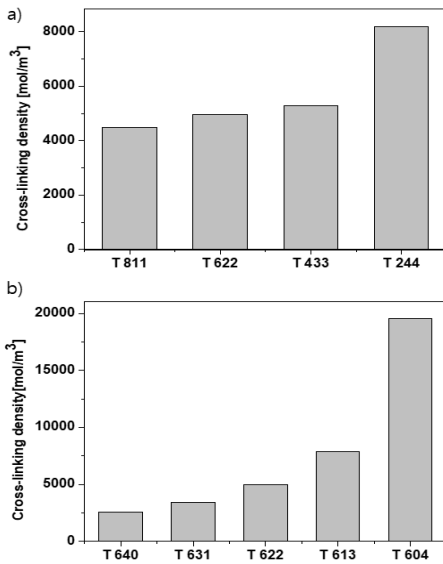


Fig. 4. Cross-linking density of TO-styrene-DVB copolymers : (a)Cross-linking density of copolymers depending on TO composition (b)Cross-linking density of copolymers depending on Styrene/DVB composition

### 3.3 기계적 물성

다양한 조성의 TO-styrene-DVB 공중합체의 인장 특성 및 충격강도를 측정된 결과를 Fig. 5 및 Table 3에 나타내었다. 이 공중합체 system의 기계적 물성에 영향을 미치는 요소는 크게 (1) cross-linking density, (2) 방향족(aromatic) 구조로 인한 고분자 사슬의 rigidity 변화, (3) Tg 등의 3 가지로 볼 수 있다[9]. Styrene 대비 DVB의 함량을 1:1로 고정한 후 TO 함량을 변화시킨 결과를 보면, soft segment로 작용하는 TO 함량이 증가할수록, 충격강도 및 인장신율은 증가하며 인장강도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 TO의 함량이 증가함에 따라 cross-linking density의 감소와 함께 styrene 및 DVB 대비 TO 함량 증가로 인해 고분자 사슬의 경직도(rigidity) 감소하게 되고, 그 결과, 공중합체의 탄성(elasticity)이 증가하여 고무 성질이 강해지기 때문이다. 하지만 TO의 함량이 각각 40 %와 20 %인 T433과 T244를 비교할 경우, 앞서 언급한 3가지 이유에 의해 T244가 T433에 비해 높은 인장강도가 나와야하지만 결과에는 큰 변화가 없다. 이는 DMA의 storage modulus 결과의 저온(-40

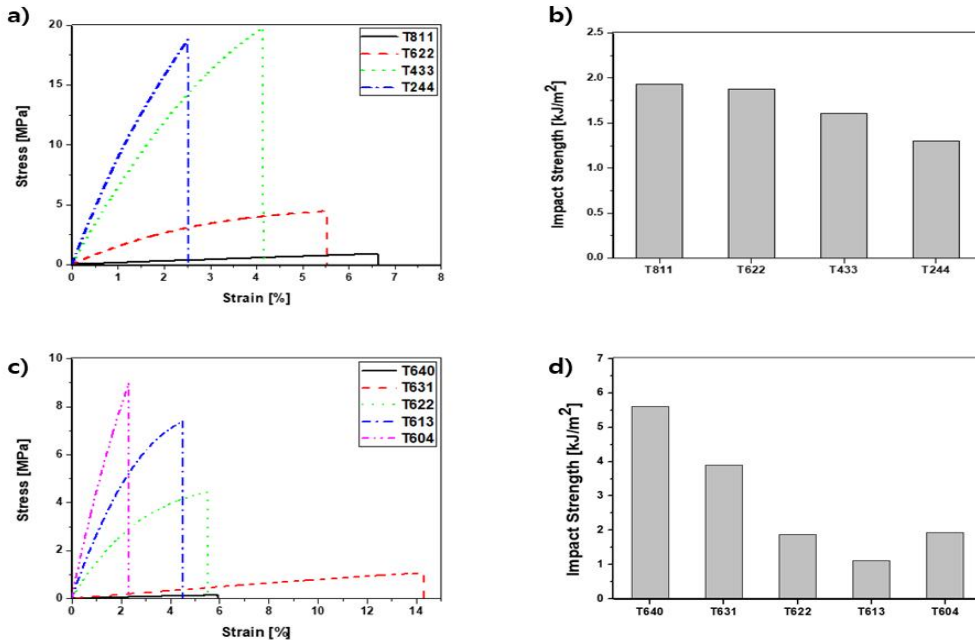


Fig. 5. Tensile properties and impact strength of TO-styrene-DVB copolymers (a) Tensile properties of copolymers depending on TO composition, (b) Impact strength of copolymers depending on TO composition, (c) Tensile properties of copolymers depending on Styrene/DVB composition, (d) Impact strength of copolymers depending on Styrene/DVB composition

°C) 에서의 storage modulus가 조성에 큰 영향을 받지 않는 것과 마찬가지로 T244 및 T433의 T<sub>g</sub> (각각 103 °C 및 142 °C)가 상온 대비 너무 높기 때문에 두 조성에서 모두 고분자 사슬이 동결되어 있는 저온 특성을 보이기 때문으로 판단된다.

TO의 함량을 60 %로 고정시킨 후 styrene과 DVB의 함량을 변화시킨 결과, 앞의 TO 변량 결과와 마찬가지로 soft segment로 작용하는 styrene의 함량이 증가할수록 충격강도 및 인장신율은 증가하며, 인장강도는 감소하는 경향을 보인다. 하지만 T640의 경우 강도가 너무 약하여 신율이 급격하게 감소하는 결과를 보였다. T604의 경우 경향과 다르게 인장강도와 함께 충격강도가 증가하는 현상을 보이는데, 이는 TO-styrene-DVB copolymer에서 유일한 단일 관능기(monofunctional group)를 가진 styrene의 부재로 가교제인 TO와 DVB만으로 이루어진 공중합체가 생성되며, 이에 따라 Fig. 4에서 보듯이 cross-linking density가 급격히 상승하게 되고, 이에 의한 충격강도의 상승이 방향족(aromatic) 구조에 의한 충격강도의 감소보다 더 큰 영향을 주기 때문으로 생각된다.

Table 3. Mechanical properties of TO-Styrene-DVB copolymers

	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
T811	0.38	6.65	1.93
T622	4.44	5.52	1.88
T433	19.83	4.15	1.61
T244	18.83	2.52	1.30
T640	0.14	5.95	5.61
T631	1.06	14.15	3.90
T622	4.44	5.52	1.88
T613	7.39	4.52	1.12
T604	8.99	2.33	1.93

#### 4. 결론

본 연구는 TO-styrene-DVB 공중합체에서 각 성분의 함량별 열적 기계적 특성을 관찰하였다. 그 결과 TO-styrene-DVB copolymer는 모든 조성에서 단일 T<sub>g</sub>를 보이는 것으로 보아 분자 단위에서의 균일(homogeneous)한 생성물이 나타나는 것을 확인하였다. 또한 TO 및 styrene은 공중합체에서 soft segment로 작용하며,

DVB는 hard segment로 작용함을 확인하였다. Soft segment인 TO 및 styrene의 함량이 증가할수록 T<sub>g</sub> 및 인장강도는 감소하며, 인장 신율 및 충격강도가 증가하는 탄성(elasticity)이 증가함을 확인하였으며, hard segment로 작용하는 DVB의 함량이 증가할수록 T<sub>g</sub> 및 인장강도는 증가하며, 인장신율 및 충격강도가 증가하는 취성(brittleness)을 지니는 것을 확인하였다.

생성된 공중합체의 친환경성을 볼 때, 바이오매스인 TO의 함량이 증가할수록 장점으로 작용한다. TO의 성분이 증가할수록 methylene기를 다량 함유하고 있는 TO의 특성으로 인해 공중합체는 충격강도가 우수한 탄성체(elastomer) 특성이 강해지지만 너무 높은 TO 함량에서는 오히려 인장신율 등의 물성에 악영향을 끼치는 것을 확인하였으며, TO의 함량이 너무 낮을 경우 친환경 재료로서의 가치가 낮아지고, 높은 T<sub>g</sub>로 인해 상온에서의 물성 증가에는 한계가 있다. 이를 통해 TO은 40 ~ 60 % 정도의 함량에서 원하는 물성에 따라 styrene 및 DVB의 함량을 조절함으로써, 친환경성 및 물성이 우수한 최적의 공중합체를 얻을 수 있다고 판단한다.

#### References

- [1] S. Miao, P. Wang, Z. Su, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials", *Acta biomaterialia*, Vol.10, No.4, pp.1692-1704, 2014.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.040>
- [2] Y. Xia, R. C. Larock, "Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications", *Green Chemistry*, Vol.12, No.11, pp.1893-1909, 2010.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1039/C0GC00264J>
- [3] A. Zlatnic, C. Lava, W. Zhang, Z. S. Petrovic, "Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.42, No.5, pp.809-819, 2004.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/polb.10737>
- [4] Q. Shang, W. Jiang, H. Lu, B. Liang, "Properties of Tung oil biodiesel and its blends with 0# diesel", *Bioresour. Technology*, Vol.101, No.2, pp.826-828, 2010.  
DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.047>
- [5] P. J. Flory, "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, pp.432-494, 1953.
- [6] I. M. Ward, J. Sweeney, "Mechanical properties of solid polymers", John Wiley & Sons, pp.31-52, 2004.
- [7] E. Can, R. P. Wool, S. Kusefoglu, "Soybean-and castor-oil-based thermosetting polymers: Mechanical Properties", *Journal of Applied Polymer Science*,

Vol.102, No.2, pp.1497-1504, 2006.

DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/app.24423>

- [8] C Meiorin, M. I. Aranguren, M. A. Mosiewicki, "Smart and structural thermosets from the cationic copolymerization of a vegetable oil", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.124, No.6, pp.5071-5078, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/app.35630>
- [9] F. Li, R. C. Larock, "New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. II. Dynamic mechanical properties", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.38, No.21, pp.2721-2738, 2000. DOI: [https://dx.doi.org/10.1002/1099-0488\(20001101\)38:21<2721::AID-POLB30>3.0.CO;2-D](https://dx.doi.org/10.1002/1099-0488(20001101)38:21<2721::AID-POLB30>3.0.CO;2-D)
- [10] C. Meiorin, M. I. Aranguren, M. A. Mosiewicki, "Vegetable oil/styrene thermoset copolymers with shape memory behavior and damping capacity", *Polymer International*, Vol.61, No.5, pp.735-742, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/pi.3231>

남 병 옥(Byeong-Uk Nam)

[정회원]



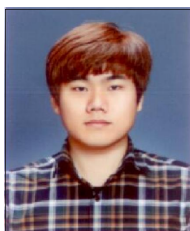
- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학 과 고분자재료 (공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK innovation 대덕 R&D센터 고분자 연구소 수석연구원
- 2008년 8월 ~ 2009년 8월 : 미국 RPI공대 화학화 방문교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

김 한 얼(Han-eol Kim)

[준회원]



- 2016년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2016년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 합성, 친환경 고분자 소재

이 중 은(Jong-Eun Lee)

[준회원]



- 2017년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2017년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 합성, 복합소재 개발