

Milk casein을 이용한 수용성 polyurethane-acrylic hybrid resin의 합성 및 물성 영향에 관한 연구

이주엽[†] · 남상성^{*}

중원대학교 방재안전공학과, 자원순환환경공학과
(2013년 8월 14일 접수; 2013년 9월 25일 수정; 2013년 9월 26일 채택)

A study on synthesis and mechanical properties polyurethane-acrylic hybrid resin with milk casein

Joo-Youb Lee[†] · Sang-Sung Nam^{*}

Department of Disaster Mitigation and Safety Engineering, Jungwon University
Chungbuk, Korea

(Received August 14, 2013 ; Revised September 25, 2013 ; Accepted September 26, 2013)

Abstract : For this research, prepared water soluble milk casein resin and waterborne polyurethane-acrylic resin. Use these resin, this article has been analyzed about change of mechanical properties by increasing amount of casein resin in polyurethane-acrylic resin on coated leather.

According to measure data for solvent resistance, WPA(waterborne polyurethane-acrylic resin) resin and WPA-C1, C2, C3(samples of polyurethane-acrylic resin with milk casein resin) had good property. As known in the results, increase of casein constant did not influence to big change of hybrid resin properties. As test of tensile strength, WPA had lowest tensile characteristic(1.598 kgf/mm²) and WPA-C3 had highest tensile characteristic(1.718 kgf/mm²). Also best properties of abrasion was WPA-C3(06.021 mg.loss). In elongation case, WPA had best properties(754 %) in this experiment.

Keywords : acrylic resin, waterborne, casein, leather coatings, hybrid resin

1. 서론

최근 산업전반에 걸쳐 유기용제 타입의 코팅제는 많은 환경적 문제점을 내포하고 있으며 친환경

경적 또는 인체에 유해한 영향을 줄이기 위해 많은 연구결과가 발표되고 있다. 또한 경제적으로도 유기용제의 가격이 상승함에 따라 기존에 낮은 가격을 통한 이익을 창출한 코팅산업은 유기용제 타입의 수지의 수성화에 많은 연구를 하고 있다. 대표적으로 피혁코팅산업에서 수용성 코팅 수지가 많이 사용되고 있다. 가죽 표면 물성 향상을 위해 가장 많이 쓰이는 수지는 폴리우레탄과 아

[†]Corresponding author
(E-mail : jake20@jwu.ac.kr, ssnam@jwu.ac.kr)

크릴 수지가 있으며, 일반적으로 아크릴의 합성은 제조방법에 따라 용제형(solvent base), 유화형(water base), 무용제형(nonsolvent)형으로 구분할 수 있다. 용제형은 합성시 유기 용매를 사용하여 제조하며, 유화형은 물을 매체로 사용하여 제조한다[1-3]. 그러나 물을 매체로 이용하기 때문에 유기용매를 사용할 때 보다 내수성이 저하되는 단점이 있으나 환경 친화적인 장점이 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 무용제형은 주로 핫멜트형 접착제가 대부분을 차지하고 있다. 본 연구에서는 ethyl acrylate monomer(EAM)을 사용한 수용성 아크릴 바인더를 합성하였다[4, 5]. 다음으로 수용성 폴리우레탄 수지의 제조는 분자내 폴리에틸렌옥사이드기의 도입은 폴리머의 수용화를 증진시키고, 전해물질에 대해서 안정한 상태를 유지시키며, 저온에서도 수분산체가 겔화되지 않도록 하는 작용기로 작용하였다. 폴리머내에서 음이온성 우레탄기를 형성케하는 디메틸올 프로피오닉산의 카르복실기는 아민 중화에 의해 염이 형성되며, 폴리머 말단에 존재하게 되는 폴리올의 수산기는 경화시 경화 수지의 잔존 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄기를 생성함으로써 강한 도막을 형성시킨다[6-10]. 본 연구에서는 유기용매가 소량 함유되어 있는 형태의 수용성 폴리우레탄-아크릴수지(waterborne polyurethane-acrylic hybrid resin, WPA)를 합성하였다. 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지는 무독성, 화재안정성 그리고 공기오염이 없는 이유로 점차 커다란 관심을 받고 있다.

수용성 폴리우레탄수지와 아크릴 수지는 코팅 산업 전반에 널리 활용되고 있는데 특히 뛰어난 경제성, 내마모도, 내굴곡성, 내화학적 성질과 물리적 성질이 우수하여 빠른 속도로 발전되고 있다. 수용성 폴리우레탄수지와 아크릴수지는 피혁 표면마감 코팅제로 널리 사용이 되고 있다.

수용성 폴리우레탄-아크릴 수지와 더불어 본 연구에 활용한 카제인은 유즙의 주성분으로 되어 있는 인단백질. 탈지유를 원료로 하여 생산된다. 카제인은 또 접착제, 유화제, 수성 도료 등의 제조에 사용된다. 산업적으로 제조된 카제인은 식품, 의약, 공업용 접착제, 제지도포, 페인트 등의 원료로 사용되고 있으며 최근에는 친환경 안전 필름 수지로 활용이 되어 친환경 도료의 핵심 수지로도 이용이 되고 있다[11-15].

본 연구에서는 현 피혁 산업분야에서 높은 경제성으로 많이 사용되고 있고 또한 도료 분야에

서도 친환경 수지로 점차 각광받고 있는 수용성 폴리우레탄-아크릴수지의 합성을 완성하고, 수성 카제인을 합성하여 두 개의 수지를 안정한 콜로이드 상태로 혼합 완성한 다음 피혁 표면에 코팅 처리하여 카제인 수지가 폴리우레탄-아크릴 수지의 물성에 어떠한 영향을 주는지 각각의 물성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

수용성 폴리우레탄 수지의 합성시 사용한 시약은 PPG(poly propylene glycol 분자량 2000), isoporon diisocyanate(IPDI, Aldrich), dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO), *n*-methyl-2-pyrrolidone(NMP, BASF), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), triethylamine(TEA Aldrich), ethylene diamine(EDA, Aldrich)이며, 수용성 아크릴 수지 합성시 이용한 시약은 sodium acetate(SA, Aldrich), sodium lauryl sulphate(SLS, Aldrich), ammonium persulfate(APS, Aldrich), sodium metabisulfite(SBS, Aldrich), ethyl acrylate monomer(EAM, Aldrich), acrylonitrile(AN, Aldrich), itaconic acid(IA, Aldrich), *n*-methylolacrylamide(MMA, Aldrich), A-103(disodium ethoxylated nonylphenol half ester of sulfosuccinic acid, Cytec Industries) nonylphenol(NP, 동남합성) 30몰을 사용하였으며, 수성 밀크 카제인 수지의 합성을 위해 밀크 카제인(Fonterra), 암모니아수(35%, Samchen Chem)를 이용하였다.

2.2. 기기

합성한 하이브리드 수지의 분석을 위해 FT-IR (Fourier transform infrared spectrophotometer 430, Jascow), UTM(Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.), Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셈), Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트윈), 등의 분석기기를 활용하였다.

2.3. 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지(WPA)의 합성 및 수성 카제인 합성

2.3.1 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지의 합성

합성 장치로는 저속 교반기, 콘텐서, 항온조, 4

구 플라스크가 있다. 먼저 프리폴리머를 합성하기 위해서 4구 플라스크에 PPG와 NMP, DMPA를 넣은 다음 질소치환한 뒤 60°C에서 2시간 교반시켜준다. 다음단계로 IPDI와 DBTDL을 천천히 플라스크에 투입한 뒤 85°C에서 4시간 교반시켜준다. 이대 반응물의 NCO 함량은 dibuthylamine 역적정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 이후 반응조를 35°C ~ 40°C까지 냉각시킨다. 이후 중화제로 사용한 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해준 다음 rpm 300으로 교반시켜 중화를 완료시켰다. 중화 완료후 증류수를 추가 투입하여 수분산 시켜준다. 이후 20분 더 교반시켜 분산을 완료 후 EDA를 증류수와 같이 천천히 2시간 Dropping 시켜준다. EDA 투입완료 후 3시간 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2%넣고 1시간 동안 교반하여 각각 카르복실기를 이용한 수용성 우레탄수지(solid 30%)를 합성한다. WPA 합성에 필요한 아크릴수지는 저속 교반기, 콘덴서, 항온조, 5구 플라스크를 활용하여 합성하였다. 먼저 5구 플라스크를 질소치환 한 다음 증류수와 준비한 SA, 증류수, SLS(100%)와 소량의 음이온계면활성제 A-103을 섞은 유화제를 투입 후 70°C까지 승온한뒤 1시간 교반한다. 이후 따로 준비해 놓은 증류수에 SLS 30%, NP-30몰, EAM, AN, MA, IA를 섞어 교반해놓은 단량체를 5% 먼저 투입후 교반한 다음 APS와 증류수 그리고 SBS를 섞어놓은 촉매제를 20% 투입하였다. 이후 15분간 교반 후 80°C ~ 85°C에서 나머지 SBS를 섞어놓은 촉매제 80%를 적하 해준다. 이와 동시에 5% 기 투입한 단량체를 3시간 동안 적하 한다. 촉매제는 15분 간격으로 투입한다. 이후 30분 교반 후 70°C ~ 75°C에서 1시간 동안 교반하여 WAR을 합성한 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2% 넣고 1시간 동안 교반 하여 기포 발생을

억제한다.

2.3.2 수성 카제인 합성

먼저 카제인을 물에 녹이기 위해 3구 플라스크에 질소가스 치환을 해준 다음 증류수를 투입 한 뒤 80 ~ 85°C로 승온 한다. 이후 밀크 카제인을 적하 한 다음 30분간 50 rpm 으로 충분히 분산 시켜주며 준비된 암모니아수(35%)를 천천히 투입 해 준다. 이후 1시간 동안 교반하여 수성 카제인 수지를 합성 완성 후 40°C로 냉각 후 준비해 둔다.

이후 준비된 수성 카제인 수지를 일정 비율대로 WPA 수지에 10분간 천천히 적하하여 샘플을 준비하였다. Table 1은 상기 합성한 WPA 수지의 casein 비율에 따른 샘플 조성을 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 분석

합성한 수용성 폴리우레탄수지와 아크릴수지를 FT-IR이용하여 분석한 결과는 Figure 2, Figure 3과 같다. Figure 2에서 우레탄작용기인 NH와 C=O인데 3200cm⁻¹ 부근에서 N-H 특성피크가 나타났으며, 1730cm⁻¹부근에서 C=O 특성 피크가 확인되었다. 또한 2200cm⁻¹ 부근에서 N=C=O 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이소시아네이트가 잔량이 남지 않고 합성되어 폴리우레탄 수지가 형성됨을 알 수 있었다[5].

Figure 3의 아크릴 합성의 FT-IR 스펙트럼을 확인해보면 아크릴계열의 성분에서 기인하는 에스테르특유의 피크가 1725 cm⁻¹에 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Table 1. The compounds used in hybrid resin analysis

Components	WPA	WPA-C1	WPA-C2	WPA-C3
Waterborne polyurethane-acrylic resin	100%	99%	98%	97%
Casein resin	0%	1%	2%	3%

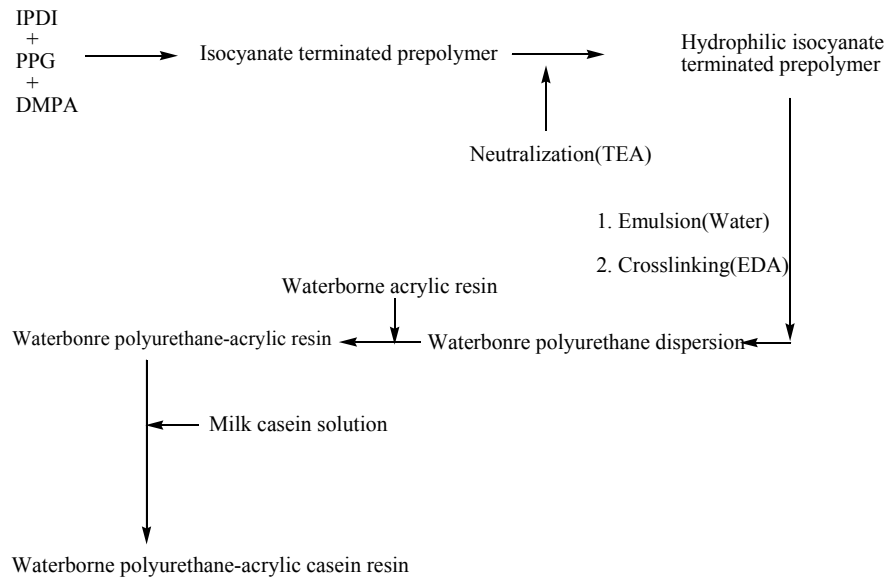


Fig. 1. Synthetic schematic of waterborne polyurethane-acrylic casein resin.

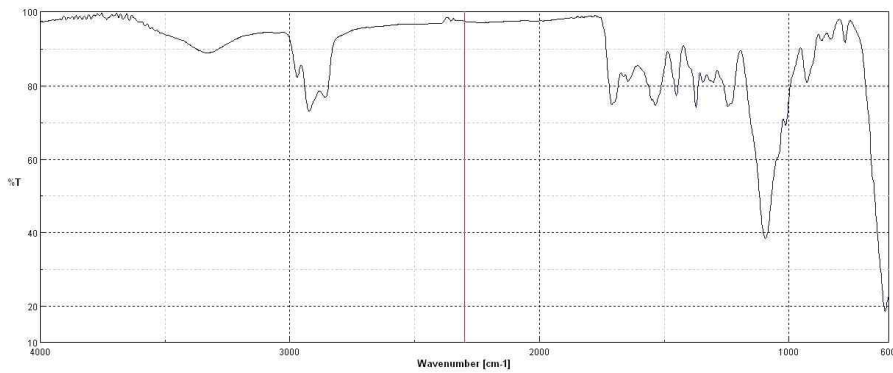


Fig. 2. FT-IR spectra of waterborne polyurethane resin.

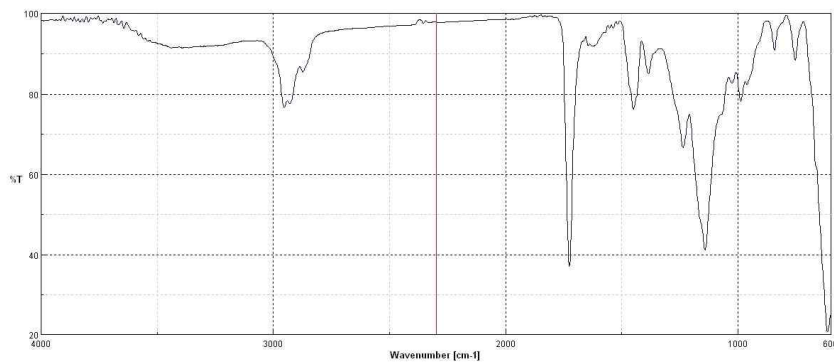


Fig. 3. FT-IR spectra of waterborne acrylic resin.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

Table 2는 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지와 수성 casein수지가 함유되어있는 수지의 내용제성, 인장강도, 내마모도, 연신율을 측정한 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽(leather : 천연소가죽), (주)디아이스켄에 각각의 코팅 수지를 0.5mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24시간 건조후 80 ~ 90°C에서 24시간 건조시킨다. Table 4에서와 같이 톨루엔을 가죽 표면에 2-3 방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하여 유기용제 저항성을 측정하였다. Table 2에서와 같이 수용성 아크릴 수지와 하이브리드수지의 내용제성은 KS M 6882 에 의거 4등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 내마모도를 측정하였다. 시험편의 무게를 측정한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 손실 무게를 측정을 하였다. 인장강도 및 연신율 측정은 필름 시험편을 두께 0.3mm 너비 50mm 로 준비한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 $100 \pm 20\text{mm/min}$ 으로 인장하였으며, 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연신율 계산식은 식(2)와 같다.

$$T = \frac{W}{S} \rightarrow (1)$$

위 식에서 T는 인장강도(kg_f/mm^2)을 나타내고, W는 절단시의 최대하중(kg_f)을 S는 시험편의 단면

적(mm^2)(두께×너비)을 의미한다.

$$\text{연신율}(\%) = \frac{l_0 - l}{l} \times 100 \rightarrow (2)$$

위 식에서 l 는 초기길이, l_0 은 늘어난 길이를 의미한다.

Table 2의 결과에 나타난 내마모도, 인장강도, 연신율의 측정값을 Fig 4, Fig 5, Fig 6 에 나타내었다. Fig 7 에서는 내마모도 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다.

Fig. 2의 그래프에서 WPA의 내마모성이 가장 낮게 나타났으며, 내마모도는 66.475 mg 으로 측정되었으며 카제인 수지가 가장 많이 혼합된 WPA-C3의 경우 내마모도가 56.021 mg 로 카제인 수지의 비율이 높아짐에 따라 코팅된 가죽 표면의 강도가 높아짐을 알 수 있었는데 이는 카제인의 아미노기(-NCHO-)의 물성이 작용한 결과로 유추된다. 인장강도의 경우 Fig. 4에서와 같이 카제인 수지의 혼합비율이 증가함에 따라 필름의 인장강도 측정 수치가 높아짐을 알 수 있었으며, WPA의 경우 1.598 kg_f/mm^2 으로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, WPA-C3의 인장강도 측정 수치는 1.718 kg_f/mm^2 으로 가장 높은 수치가 나타났다. 반대로 연신율의 경우 Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 WPA 시료가 연신율이 가장 좋은 754 % 이었으며, WPA-C3 의 경우 가장 낮은 699% 로 카제인의 혼합 비율이 높아짐에 따라 측정 수치가 낮아짐을 알 수 있었다.

Table 2. Mechanical properties test of leather coated by waterborne polyurethane-acrylic casein resin

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		WPA	WPA-C1	WPA-C2	WPA-C3	
Solvent resistance	Grade	4	4	4	4	KS M 6882 (Toluene test)
Tensile strength	kg_f/mm^2	1.598	1.602	1.660	1.718	KS M 6882
Elongation	%	754	742	721	699	KS M 6882
Abrasion	mg. loss	65.475	62.441	59.752	56.021	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)

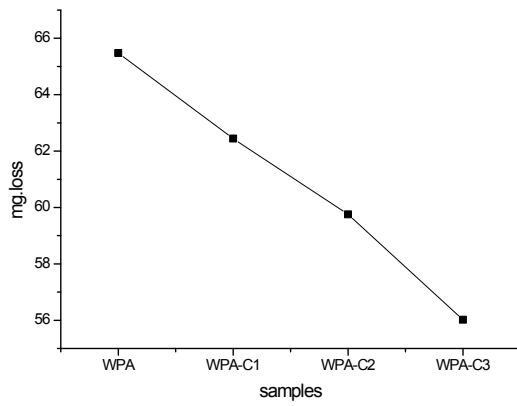


Fig. 3. Abrasion property of leather coated by WPA and WPA-C samples.

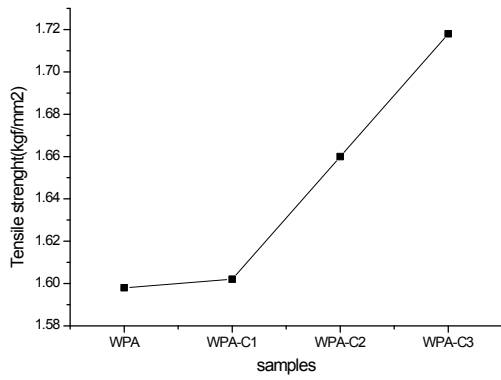


Fig. 4. Tensile strength property of leather coated by WPA and WPA-C samples.

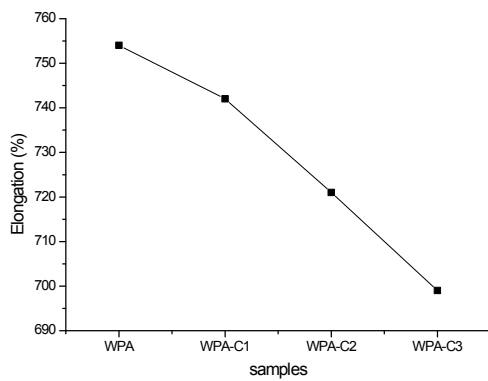
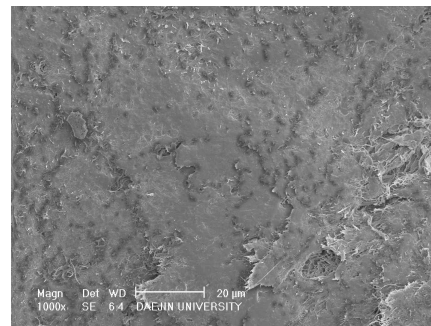
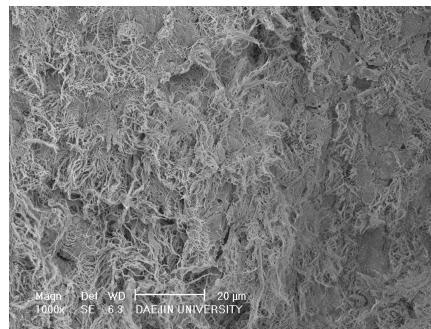


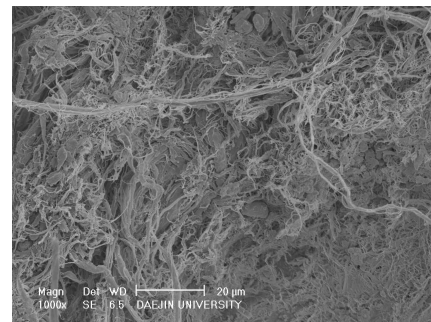
Fig. 5. Elongation property of leather coated by WPA and WPA-C samples.



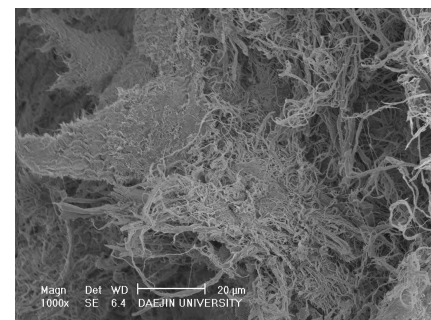
WPA



WPA-C1



WPA-C2



WPA-C3

Fig. 6. SEM image abrasion process of leather coated by WPA and WPA-C samples.

4. 결론

본 연구를 위해 먼저 카제인 용액을 합성하였으며 이후 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지합성한 후 각각의 수지를 혼합하여 각각의 물성측정을 분석하였다.

하이브리드수지의 인장강도 실험 결과 WPA 단독 수지의 인장강도가 1.598 kgf/mm²으로 가장 약한 물성을 나타냈으며, 카제인 수지의 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 점차 상승해 WPA-C3의 경우에는 1.718 kgf/mm²으로 물성이 변화함을 알 수 있었다.

내용제성 실험 결과 카제인 수지의 함유에 따른 툴루엔의 가축 표면 파괴도의 변화가 낮음을 알 수 있었다.

내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 카제인 함유량에 따라 WPA의 경우 66.475 mg로 표면 필름 손실 부분이 가장 많았으며, WPA-C3의 경우 56.021 mg로 표면 손실부분이 가장 적었다.

이와는 달리 연신율의 경우 폴리우레탄-아크릴 수지 단독의 경우가 연신율이 가장 높은 754 %로 카제인 수지의 함유가 가장 높은 WPA-C3의 경우 가장 낮은 699 %의 결과를 얻을 수 있었는데 이는 카제인에 함유되어 있는 아미노기가 수지 필름의 연신율을 저하시키는 것을 알 수 있었다.

위의 결과에 따라 수용성 폴리우레탄-아크릴 수지에 수성 카제인 수지의 혼합 비율이 높아짐에 따라 카제인에 함유되어있는 아미노기(-NCHO-)가 피혁 표면 코팅시의 물성변화에 영향을 끼침을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N. S. Allen, C. J. Regan, R. McIntyre, B. W. Johnson and W.A.E. Dunk, The photooxidation and stabilisation of water-borne acrylic emulsions, *Progress in Organic Coatings*, 32, 9 (2007).
2. F. Zhang and C. L. Yu, Acrylic emulsifier-free emulsion polymerization containing hydrophilic hydroxyl monomer in the presence or absence of nano-SiO₂, *European Polymer Journal*, 43, 1105 (2007).
3. Y. Okamoto, Y. Hasegawa and F. Yoshino, Urethane/acrylic composite polymer emulsions, *Progress in Organic Coatings*, 29, 175 (1996).
4. K. Nishiwaki and M. Katou, Fluoric/acrylic composite polymer particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153, 317 (1999).
5. P. Thomas, Waterborne and Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications—Polyurethanes, *Sita Technology Ltd., London*, pp 141–158 (1999)
6. M. Angeles P. L. anaa, Ana M. Torro-Palaua, A. C. Orgiles-Barcelo, J. Miguel M. M. Nezb, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25, 507 (2005).
7. S. Sundar, N. Vijayalakshmi, S. Gupta, R. Rajaram, G. Radhakrishnan, Aqueous dispersions of polyurethane-olyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing, *Progress in Organic Coatings*, 56, 178 (2006).
8. R. A. Brown, R. G. Coogan, D. G. Fortier, M. S. Reeve, J. D. Rega, Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions, *Progress in Organic Coatings*, 52, 73 (2005).
9. V.L. Dimonie, E.S. Daniels, O.L. Shaffer, M.S. EI-Aasser, P.A. Lovell, M.S. EI-Aasser(Eds.), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley, New York, p. 293 (1997)
10. C. Zhang, X. Zhang, J. Dai, C. Bai, Synthesis and properties of PDMS modified waterborne polyurethane-acrylic hybrid emulsion by solvent-free method, *Progress in Organic Coatings*, 63, 238 (2008).
11. E.A. Pryakhina, T.B. Gonsovskaya and V.I.

- Yeliseyeva, Emulsion polymerization of butadiene in the presence of casein, *Polymer Science U.S.S.R.*, 16, 347 (1974).
12. J. Ma, Q. Xu, D. Gao, J. Zhou and J. Zhang, Blend composites of caprolactam-modified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1545 (2012).
 13. S. Beaufils, R. H. Hammoutène, V. Vié, G. Miranda, J. Perez, E. Terriac, G. Henry, M. M. Delage, J. Léonil, P. Martin and A. Renault, Comparative behaviour of goat β and $\alpha s1$ -caseins at the air-water interface and in solution, *Food Hydrocolloids*, 21, 1330 (2007).
 14. S. M. Sood and C.W. Slattery, Association of the Quadruply Phosphorylated β -Casein from Human Milk with the Nonphosphorylated Form, *Journal of Dairy Science*, 83, 2766 (2000).
 15. H. Khalili and P. Huhtanen, Effect of Casein Infusion in the Rumen, Duodenum or Both Sites on Factors Affecting Forage Intake and Performance of Dairy Cows Fed Red Clover-Grass Silage, *Journal of Dairy Science*, 85, 909 (2002).