

Milk casein과 수용성 폴리우레탄 resin을 이용한 산업 안전 방재용 하이브리드 film의 합성 및 기계적 물성에 관한 연구

이주엽[†] · 김기준

[†]대진대학교 공과대학 화학공학과
(2012년 6월 11일 접수 ; 2012년 6월 22일 수정 ; 2012년 6월 26일 채택)

Study on Mechanical Properties of Hybrid Resins by Milk Casein and Waterborne Polyurethane for Safety Management of Industrial Disaster

Joo-Youb Lee[†] · Ki-Jun Kim

[†]*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea
(Received June 11, 2012 ; Revised June 22, 2012 ; Accepted June 26, 2012)*

요약 : 본 연구에서는 밀크 카제인과 WPU를 이용한 하이브리드 수지를 합성하였다. 합성한 하이브리드 수지를 피혁(Full-Grain) 표면에 코팅을 하여 카제인이 하이브리드수지에 어떤 영향을 주는지에 대해 분석 하였다. 내용제성 테스트 데이터에 의하면 WPU 와 하이브리드 수지 양쪽 모두 높은 물성치를 나타내었다. 인장 강도 측정치에서는 WPU 단독 결과(2.130 kg_f/mm²)가 가장 낮은 수치를 나타내었으며, WPC-3(WPU 91: casein resin 9)의 경우가 가장 높은 인장력(2.191 kg_f/mm²)을 나타내었다. 또한 내마모도 측정에서는 WPC-3(50.090 mg.loss)가 좋은 물성값을 나타내었다. 연실률의 경우 WPU(637 %) 단독 코팅물의 분석값이 가장 높은 637%로 알 수 있었다.

주제어 : 폴리우레탄, 수분산, 폴리올, 피혁코팅, 카제인,

Abstract : In this study we synthesis Hybrid resin(WPC) by milk casein and waterborne polyurethane(WPU). Then we experiment how casein effect to Hybrid resins in Full-Grain leather coatings.

According to measured data for solvent resistance, WPU resin and Hybrid resins had good property. As test of tensile strength, WPU had most low strength(2.130 kg_f/mm²) and WPC-3(WPU 91: casein resin 9) had most high strength(2.191 kg_f/mm²). Also we knew that most good property of abrasion is WPC-3(50.090 mg.loss). In elongation case, WPU had most good result(637 %) in this experiment.

Keywords : polyurethane, waterborne, polyol, leather coatings, casein.

[†]주저자 (E-mail : ljooyoub@hanmail.net)

1. 서론

산업 전반에 널리 사용되고 있는 폴리우레탄은 작용기 수가 2 이상인 이소시아네이트와 폴리올 등 활성수소 화합물과의 반응으로 형성되는 분절 블록 공중합체(segmented block copolymer)이다. 폴리우레탄은 원료물질들의 수많은 연질과 경질로 구분된다. 폴리우레탄은 접착성, 기계적 물성 등이 우수하여 접착제, 코팅제 등으로부터 다양한 폼, 탄성체 등에 이르기까지 폭넓게 이용되고 있다[1-3]. 그중 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane : WPU)은 폴리우레탄 화학 산업중 가장 빨리 발전되어진 분야중 하나이다. 1970년대 이후 꾸준히 발전되어온 WPU 분야는 합성 이후 안정성과 물성에서 유기용제 우레탄에 많이 근접해 왔다. 국내에도 1980년대 이후 환경보호와 작업자의 안전성을 위하여 휘발성 유기화합물 규제가 시행되기 시작하여 많은 응용 분야에서 용제형 폴리우레탄은 WPU로의 대체가 이루어지고 있다. 휘발성 유기용제를 포함한 코팅제를 친환경적인 수계 고분자로 대체하기 위한 연구의 일환으로 WPU가 많이 활용되어 지고 있으며, 상기 고분자 수지는 섬유, 피혁, 고무, 목재, 접착제, 코팅제, 도료, 페인트등 중요한 재료로 많이 사용되고 있다[4-8].

일반적으로 사용되는 수분산 폴리우레탄은 hydroxyl 혹은 amino 기를 갖는 diol 혹은 polyol 과 diisocyanate 혹은 polyisocyanates의 축합반응에 의하여 생성된다.

수분산 폴리우레탄에서 polyol 수지의 제조에서 분자내 poly ethylene oxide기의 도입은 polymer의 수용화를 증진시키고, 전해물질에 대해서 안정한 상태를 유지시키며, 저온에서도 수분산체가 겔화되지 않도록 하는 functional group(작용기)로 작용하였다. polymer내에서 음이온성 우레탄 기를 형성케하는 dimethylolpropanoic acid의 carboxyl기는 아민 중화에 의해 염이 형성되며, polymer 말단에 존재하게 되는 polyol의 수산기는 경화 시 경화 수지의 잔존 isocyanate기와 반응하여 우레탄기를 생성함으로써 강인한 도막을 형성시킨다 [9-11].

카제인은 우유의 주요단백질로서 일종의 인 단백질이며, α -, β -, κ -카제인 및 기타 미량의 카제인들로 구성되어 있다. 산업적으로 제조된

카제인은 식품, 의약, 공업용 접착제, 제지도포, 페인트 등의 원료로 사용되고 있다. 식품용으로는 모조유, 커피 크리머, 각종 가공곡류 식품, 소시지, 아이스크림믹스, 카제인 플라스틱 토핑 등의 제조에 사용되고 있고, 카제인으로 만든 공업용 접착제는 목공용으로, 카제인 플라스틱으로 만든 단추 등은 염색과 광택의 편리성 때문에 이들 용도로 사용되고 있다. 카제인에는 유화작용, 증점작용, 보습작용이 있어, 이러한 기능을 이용하여 식품가공에 사용한다. 주된 용도는 imitation 치즈, 커피 whitener나 분말크림, 육아용 분유, 빵류, 수산가공식품, 육류가공식품, 스파게티, 마요네즈 등이며 최근에는 친환경 안전 film 수지로 활용이 되어 친환경 도료의 핵심 수지로도 이용이 되고 있다.

본 연구에서는 현 산업 안전 분야 film 분야에서 많이 사용되고 있고 또한 도료 분야에서도 친환경 수지로 점차 각광받고 있는 WPU 수지의 합성을 완성하고, 수성 casein을 합성하여 이를 이용한 하이브리드 수지를 분석 데이터를 얻는데 용이한 피혁 표면에 코팅 처리하여 각각의 물성 변화를 분석 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

먼저 WPU 합성시 이용한 시약은 Poly propylene glycol(PPG, 분자량 2000, 한국폴리올), Isoporon diisocyanate (IPDI, Bayer), Dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, BASF), Dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), Triethylamine(TEA, Fluka), Ethylene diamine(EDA, Fluka), BYK-080(소포제, BYK chemi), 사용 하였으며, 수성 milk casein 수지의 합성을 위해 Milk casein(Fonterra), 암모니아수(35%, Samchen chem)를 이용하였다.

2.2. 기기

Fourier transform infrared spectrophotometer(FT-IR 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), Sun lamp(DW-300, 동성과학).

2.3. 수용성 Hybrid resin 합성

먼저 casein을 물에 녹이기 위해 3구 플라스크에 증류수를 80℃로 준비한다. 이후 milk casein을 적하 한 다음 30분간 100 rpm 으로 충분히 분산 시켜준 다음 준비된 암모니아수(35%)를 투입해 준 다음 1시간 동안 교반하여 수성 casein 수지를 합성 완성후 40℃로 냉각 후 준비해 둔다. 이후 수용성 폴리우레탄 합성을 위한 프리폴리머를 합성하기 위해서 4구 플라스크에 PPG와 NMP, DMPA를 넣은 다음 질소치환한 뒤 60℃에서 2시간 동안 교반시켰다. 다음단계로 IPDI와 DBTDL을 천천히 플라스크에 적하한 뒤 85℃에서 4시간 동안 교반시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine역적정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 이후 반응조를 35℃ ~ 40℃까지 냉각시킨다. 이후 중화제로 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해 준 다음 300 rpm 으로 교반시켜 중화를 완료하였다. 중화 완료 후 증류수를 추가 투입하여 수분산시켜 주었다. 이후 사슬연장을 위해 EDA를 천천히 2시간 동안 적하시켜 주었다. EDA 투입완료 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2% 넣고 1시간 동안 교반 한 다음 준비된 수성 casein 수지를 천천히 적하하여 하여 수용성 Hybrid resin(waterborne polyurethane-milk casein resin, WPC)을 합성하였다. 합성에 사용된 casein 화합물은 Table 1과 같으며 폴리우레탄 화합물은 Table 2와 같다. 분석에 사용된 샘플은 Table 3에 나타내었으며 합성 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. The Compounds Used in Milk Casein Resin Synthesis

Components	Weight(g)
Milk casein	30
Ammonia solution(35%)	10
Water	60

Table 2. The Compounds Used in Waterborne Polyurethane Resin Synthesis

Components	Weight(g)
PPG-2000	71.62
IPDI	40.8
DMPA	10.81
NMP	20
TEA	8.15
DBTDL	0.015
EDA	1.4
Water	214.58

Table 3. The Compounds Used in Hybrid Resin Analysis

Components	WPU	WPC-1	WPC-2	WPC-3
Waterborne polyurethane	100	97	94	91
Casein resin	0	3	6	9

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

합성한 WPU 수지를 FT-IR을 이용하여 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 우레탄 작용기인 NH와 C=O피크가 3200 cm^{-1} 부근에서 N-H 특성피크가 나타났으며, 1730 cm^{-1} 부근에서 C=O 특성 피크가 확인되었다. 또한 2200 cm^{-1} 부근에서 N=C=O 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이소시아네이트가 잔량이 남지 않고 합성되어 폴리우레탄 수지가 형성됨을 알 수 있었다.

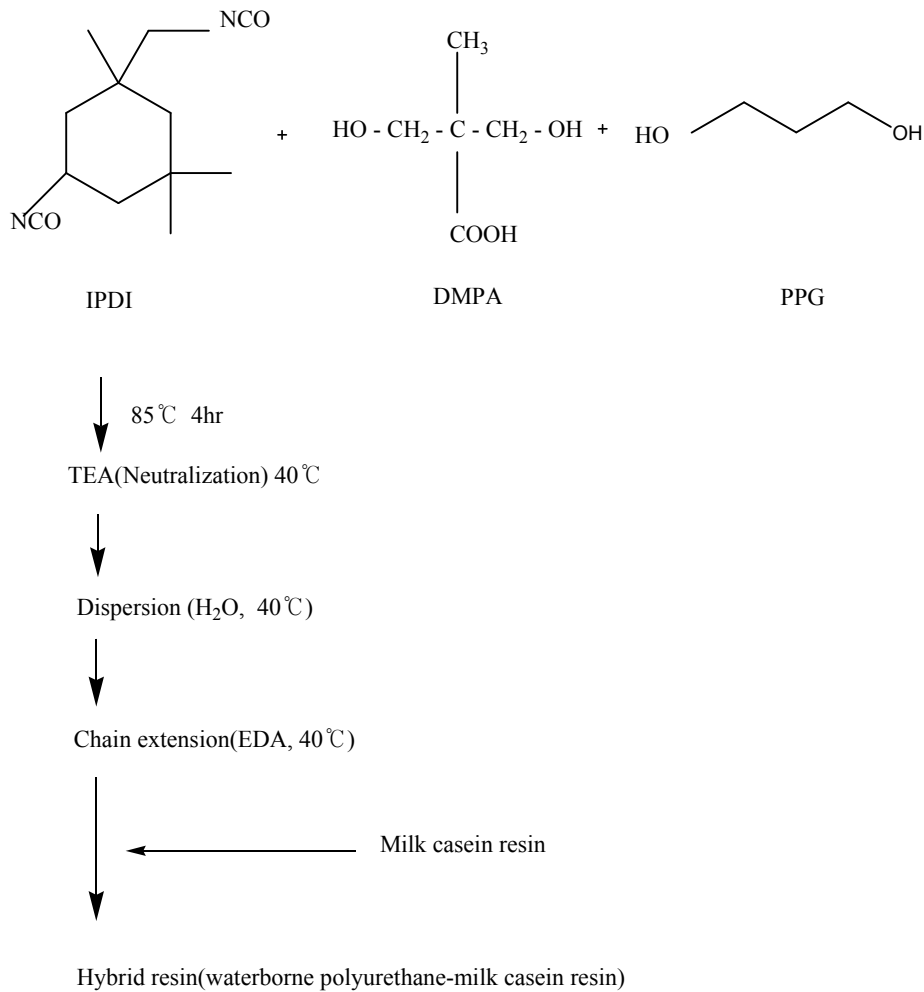


Fig. 1. Reaction schematic diagram of Hybrid resin synthesis.

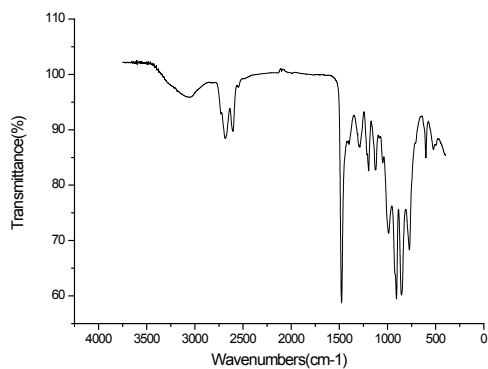


Fig. 2. FT-IR spectra of WPU.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

Table 4는 수용성 우레탄과 Hybrid resin의 내용제성과 인장강도, 내마모도, 연신율을 측정 한 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽(Full Grain : 천연소가죽, (주)디아이스캠)에 각각의 코팅 수지를 0.3 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24시간 건조후 80°C에서 10시간 건조시킨다. Table 4에서와 같이 내용제성 측정 시에는 유기용제인 톨루엔을 가죽 표면에 2-3 방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Gray scale을 확인하였다. Table 4에서와 같이 수용성 폴리우레탄 수지와 Hybrid

Table 4. Mechanical Properties Test of WPU and Hybrid Resins

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		WPU	WPC-1	WPC-2	WPC-3	
Solvent resistance	Grade	5	5	5	5	KS M 6882 (Toluene test)
Tensile strength	kg _f /mm ²	2.130	2.152	2.188	2.191	KS M 6882
Elongation	%	637	629	625	610	KS M 6882
Abrasion	mg. loss	52.510	52.472	51.954	50.090	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)

resin 의 내용제성은 KS M 6882 에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, 내마모도 측정은 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 시험편의 무게를 측정한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였다. 인장강도 및 연신율 측정은 필름 시험편을 두께 0.2 mm 너비 30 mm 로 준비한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 ± 20 mm/min으로 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/mm²)을 나타내고, W는 절단시의 최대하중(kg_f)을 S는 시험편의 단면적(mm²)(두께×너비)을 의미한다.

$$\text{연신율}(\%) = \frac{A^0 - A}{A} \times 100 \rightarrow (2)$$

위 식에서 A 는 초기길이, A⁰은 늘어난 길이를 의미한다.

Table 4의 결과에 나타난 내마모도, 인장강도, 연신율의 측정값을 Fig 3, Fig 4, Fig 5 에 Bar 그래프를 통해 나타내었으며, 내용제성과 내마모도 측정 표면을 SEM을 이용하여 각각 Fig. 6, Fig. 7 에 나타내었으며, 내용제성과 마모도 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다.

Fig. 3의 그래프에서 WPU의 내마모성이 가장 낮게 나타났으며, 내마모도는 52.510 mg 으로 측정되었으며 casein 수지가 가장 많이 혼합된 WPC-3의 경우 내마모도가 50.090 mg 로 casein 수지의 비율이 높아짐에 따라 코팅된 가죽 표면의 강도가 높아짐을 알 수 있었다. 인장강도의 경우 Fig. 4에서와 같이 casein 수지의 혼합비율이 증가함에 따라 필름의 인장강도 측정 수치가 높아짐을 알 수 있었으며, WPU의 경우 2.130 kg_f/mm² 으로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, WPC-3의 인장강도 측정 수치는 2.191 kg_f/mm² 으로 가장 높은 수치가 나타났다. 반대로 연신율의 경우 Fig. 5에서 확인 할 수 있듯이 WPU 시료가 연신율이 가장 좋은 637 % 이었으며, WPC-3 의 경우 가장 낮은 610 % 로 casein의 혼합 비율이 높아짐에 따라 측정 수치가 낮아짐을 알 수 있었다.

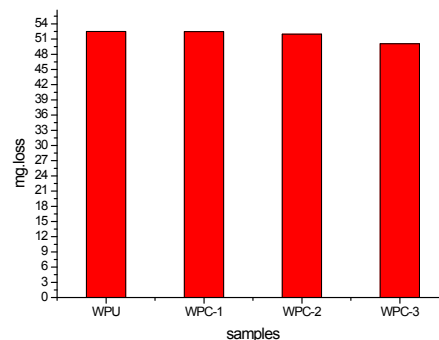


Fig. 3. Abrasion bar graph of WPU and WPC-1, WPC-2, WPC-3 in leather coatings.

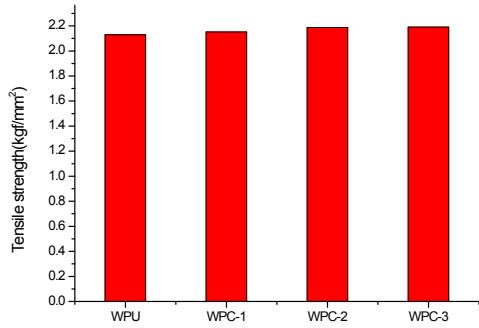


Fig. 4. Tensile strength bar graph of WPU and WPC-1, WPC-2, WPC-3 in leather coatings.

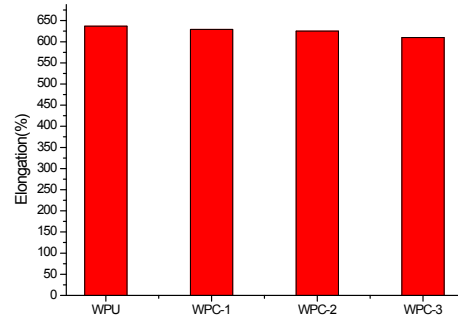


Fig. 5. Elongation bar graph of WPU and WPC-1, WPC-2, WPC-3 in leather coatings.

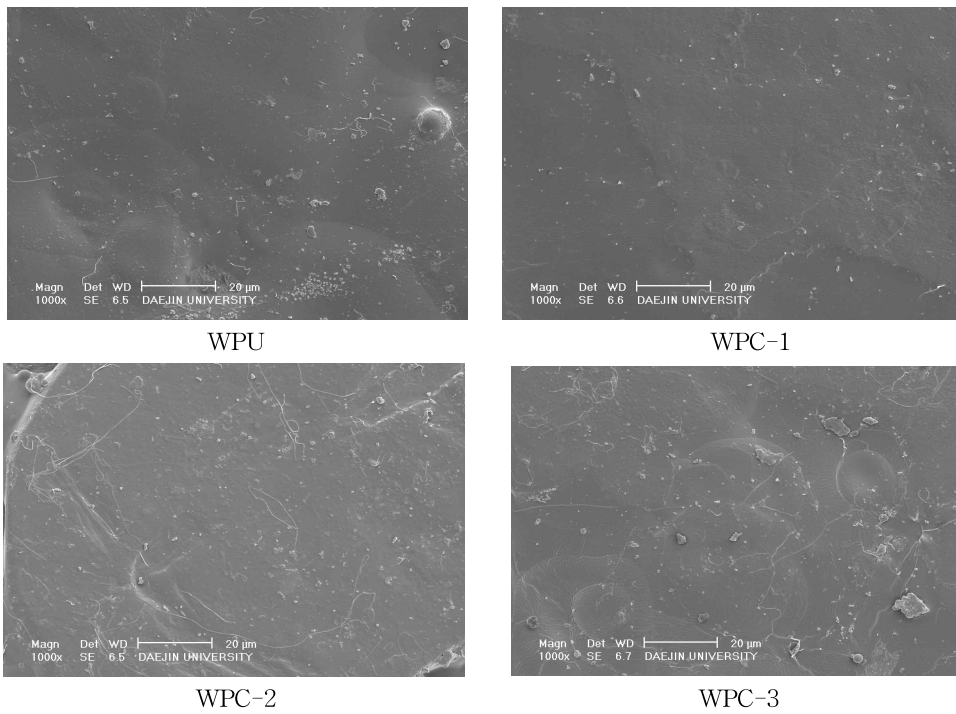


Fig. 6. Solvent resistance phenomena of WPU and WPC-1, WPC-2, WPC-3 coatings in leather surface by SEM.

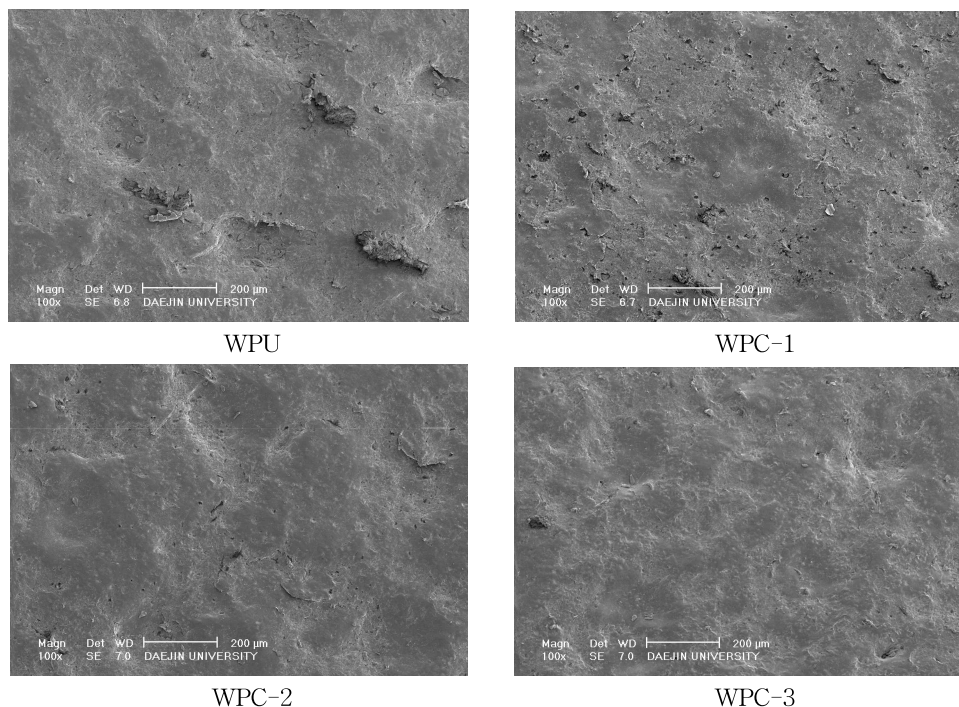


Fig. 7. Abrasion phenomena of WPU and WPC-1, WPC-2, WPC-3 coatings in leather surface by SEM.

4. 결론

본 연구를 위해 먼저 수성 casein 을 합성하였으며 이후 폴리우레탄 수지합성 한 후 각각의 수지를 혼합하여 아래와 같은 분석 결과를 얻었다.

내용제성 실험 결과 casein 수지의 함유에 따라 Toluene 의 가죽 표면 파괴도의 변화가 낮음을 알 수 있었다.

인장강도 실험 결과 WPU 인장강도가 2.130 kgf/mm²으로 가장 약했으며, casein 수지의 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 점차 상승해 WPC-3의 경우에는 2.191 kgf/mm² 으로 인장강도가 강해짐을 알 수 있었다. 내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 casein 함유량에 따라 WPU(52.510 mg)의 경우가 내마모성이 가장 약했으며, WPC-3(50.090 mg)의 경우가 내마모성이 가장 높음을 알 수 있었다.

반대로 연신율의 경우 WPU의 경우가 연신율이 가장 높은 637 %로 알 수 있었으며 casein 수지의 함유가 가장 높은 WPC-3의 경우 가장 낮은 610 % 임을 알 수 있었다.

위의 결과에 따라 수용성 폴리우레탄 수지에 수성 casein 수지의 혼합 비율이 높아짐에 따라 피혁 표면 코팅시의 물성에 변화가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Y. K. Yang, T. S. Hwang, and E. H. Hwang, Preparation of Urethane Nanocomposites with Inorganic Nano Fillers and Their Physical Properties. *Polymer(Korea)*. **30**, 129 (2006).

2. A. R. Marrion (Ed.), The Chemistry and Physics of Coatings, *Royal Society of Chemistry Paperbacks*, 1 (1994).
3. J. Y. Lee and K. J. Kim, Study on Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Resin for Leather Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.*, **27**, 188 (2010).
4. S. S. Lee, S. H. Lee, and D. S. Lee, Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane Based on Mixtures of Hydroxy-Terminated Polybutadiene and Poly(propylene glycol). *Polymer(Korea)*, **30**, 152 (2006)
5. Elisabete Almeida, Dulcínea Santos, and Jorge Uruchurtu, Corrosion Performance of Waterborne Coatings for Structural steel, *Prog. Org. Coatings*, **37**, 131 (1999).
6. R. A. Brown, R. G. Coogan, D. G. Fortier, M. S. Reeve. and J. D. Rega, Comparing and Contrasting the Properties of Urethane/acrylic Hybrids with those of Corresponding Blends of Urethane Dispersions and Acrylic Emulsion. *Prog. Org. Coatings*, **52**, 73 (2005).
7. M. Hirose, J. Zhou, and K. Nagai, The Structure and Properties of Acrylic-polyurethane Hybrid Emulsion. *Prog. Org. Coatings*, **38**, 27 (2000).
8. L. K. Aggarwal, P. C. Thapliyal, and S. R. Karade, Properties of Polymer-modified Mortars using Epoxy and Acrylic Emulsion, *Con. Bul. Materials*, **21**, 379 (2007).
9. Y. Okamoto, Y. Hasegawa, and F. Yoshino, Urethane/acrylic Composite Polymer Emulsions, *Prog. Org. Coatings*, **29**, 175 (1996).
10. V. I. Yeliseyeva, N. G. Zharkova, A. V. Chubarova, P. I. Zubov, Emulsion Polymerization of Lower Alkyl Acrylates, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **7**, 171 (1965).
11. S. K. Kim, P. W. Shin, and D. C. Lee, Synthesis of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin and Physical Properties of Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.*, **28**, 35 (2011).