

표면 보호용 수용성 Acrylic-casein Hybrid Resin의 합성 및 기계적 물성에 관한 연구

이주엽[†] · 김기준

[†]중원대학교 융합과학부 방재안전과학과
대진대학교 공과대학 화학공학과

(2012년 12월 5일 접수 ; 2012년 12월 17일 수정 ; 2012년 12월 19일 채택)

A study on Mechanical Properties of Acrylic-casein Hybrid Resins for Surface Protection

Joo-Youb Lee[†] · Ki-Jun Kim

[†]Department of Disaster Mitigation and Safety Science, Jungwon University
Chungbuk, Korea

Dept. of Chemical Eng., Daejin Univ. Pochun 487-711, Korea

(Received December 5, 2012 ; Revised December 17, 2012 ; Accepted December 19, 2012)

요약 : 본 연구에서는 수용성 아크릴을 합성한 다음 수성 카제인 수지를 합성하여 기합성 완성된 아크릴 수지에 카제인 수지의 적하량을 점차 증가시켜 변화하는 물성을 피혁(Lamb leather)에 표면 코팅하여 물성을 측정 분석하였다. 내용제성 측정 결과 높은 내용제성 물성을 지닌 아크릴 수지와 카제인 수지의 함량이 물성 변화에 끼치지 않았으며 모두 높은 물성치를 나타내었다. 인장 강도 측정치에서는 아크릴 단독 코팅의 측정치가 1.399 kg/mm²로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, 카제인 수지의 함량이 제일 높은 WAC-3가 가장 높은 인장력 1.426 kg/mm²를 나타내었다. 또한 내마모도 측정에서는 WAC-3가 제일 높은 69.774 mg.loss로 우수한 물성변화를 나타내었고, 연실률의 경우 아크릴 단독 코팅인 WAR이 820 %로 가장 높은 수치를 나타내었다.

주제어 : 아크릴 수지, 카제인, waterborne, 피혁코팅, 수성 수지.

Abstract : In this study, prepared synthesis waterborne acrylic resin and water soluble milk casein resin. And than extent of casein contents in acrylic resin. We measured property of these samples by Lamb leather which is coated by acrylic-casein resins.

According to measure data for solvent resistance, WAR resin and Hybrid resins had good property. Among this result knew that increase of casein constant did not influence to big change of hybrid resin property. As test of tensile strength, WAR had lowest strength(1.399 kg/mm²) and WAC-3 had highest strength(1.426 kg/mm²). Also we knew that best property of abrasion was WAC-3(69.774 mg.loss). In elongation case, WAR had best property(820%) in this experiment.

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

[†]주저자 (E-mail : jake20@jwu.ac.kr)

1. 서론

최근 산업전반에 걸쳐 유기용제 타입의 코팅제는 많은 환경적 문제점을 내포하고 있어 친환경적 또는 인체에 유해한 영향을 줄이기 위해 많은 연구결과가 발표되고 있다. 일반적으로 아크릴은 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. 그러나 물을 매체로 이용하기 때문에 유기용매를 사용할 때보다 내수성이 저하되는 단점이 있으나 환경친화적인 장점이 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 무용제형은 주로 핫멜트형 접착제가 대부분을 차지하고 있다. 본 연구에서는 유기용매가 소량 함유되어 있는 형태의 아크릴인 수용성 아크릴(waterborne acrylic resin, WAR)을 합성하였다. 수용성 아크릴 수지는 무독성, 화재안정성 그리고 공기오염이 없는 이유로 점차 커다란 관심을 받고 있다. 특히 수용성 아크릴은 친환경적인 접착제와 코팅제로써 많은 연구가 이루어지고 있다[1-5]. 수용성 아크릴은 코팅 산업 전반에 널리 활용되고 있는데 특히 뛰어난 경제성, 내마모도, 내굴곡성, 내화학적 성질과 물리적 성질이 우수하여 빠른 속도로 발전되고 있다[6-8]. 수용성 아크릴은 주로 섬유의 코팅과 목재와 금속표면에 마감 코팅제로 사용이 되고 있다.[9] 또한 수용성 아크릴의 경우 현재 표면코팅 산업 분야에서 많은 부분에 적용되고 있어 본 연구에서는 ethyl acrylate monomer(EAM)을 사용한 수용성 아크릴 바인더를 합성하였다[10-11]. 수용성 아크릴과 더불어 하이브리드 수지 합성에 필요한 카제인은 유즙의 주성분으로 되어 있는 인단백질. 탈지유를 원료로 하여 생산된다. 카세인은 또 접착제, 유화제, 수성 도료 등의 제조에 사용된다. 우유속의 카세인 함량은 3.0%, 사람의 젖에서는 0.9%. 보통 우유에 산류(아세트산, 염산, 황산, 젖산)를 넣어서 침전시켜 만든다. 백색, 무미, 무취인 가루. 물, 유기 용매에 난용이고 묽은 알칼리에 녹고 좌선성이다. 등전점 pH 4.6 부근, 또는 아미노산을 포함한 영양 단백질로서 중요하다. 우유의 주요단백질로서 α -, β -, κ -카제인 및 기타 미량의 카제인들로 구성되어 있

다. 그중 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 산업 안전 분야 필름 분야에서 높은 경제성으로 많이 사용되고 있고 또한 도료 분야에서도 친환경 수지로 점차 각광받고 있는 수용성 아크릴수지의 합성을 완성하고, 수성 카제인을 합성하여 이를 이용한 하이브리드 수지를 완성한뒤 분석 데이터를 얻는데 용이한 피혁 표면에 코팅 처리하여 카제인 수지가 아크릴 수지의 물성에 어떠한 영향을 주는지 각각의 물성 변화를 분석 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

먼저 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. 분석기기

합성한 하이브리드 수지의 분석을 위해 UTM(Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.), Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셈), Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트윈), 등의 분석기기들을 활용하였다.

2.3. 수용성 acrylic-casein hybrid resin의 합성

먼저 카제인을 물에 녹이기 위해 3구 플라스

크에 질소가스 치환을 해준 다음 증류수를 투입 한 뒤 80℃ 승온 한다. 이후 밀크 카제인을 적하 한 다음 30분간 50 rpm 으로 충분히 분산 시켜주며 준비된 암모니아수(35%)를 천천히 투입해 준다. 이후 1시간 동안 교반하여 수성 카제인 수지를 합성 완성 후 40℃로 냉각 후 준비해 둔다. 이후 합성 장치는 저속 교반기, 콘덴서, 항온조, 5구 플라스크를 활용하여 수용성 아크릴 수지 (waterborne acrylic resin, WAR)를 합성하였다. 먼저 5구 플라스크를 질소치환 한 다음 증류수와 준비한 SA, 증류수, SLS(100%)와 소량의 음이온계면활성제 A-103을 섞은 유화제를 투입후 70℃까지 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 섞어 놓은 촉매제를 20% 투입하였다. 이후 15분간 교반후 80℃ ~ 85℃에서 나머지 SBS를 섞어 놓은 촉매제 80%를 적하 해준다. 이와 동시에 5% 기 투입한 단량체를 3시간 동안 적하 한다. 촉매제는 15분 간격으로 투입한다. 이후 30분교반후 70℃ ~ 75℃에서 1시간 동안 교반하여 WAR을 합성한 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2% 넣고 1시간 동안 교반하여 기포 발생을 억제한다. 이후 준비된 수성 카제인 수지를 10분간 천천히 적하하여 하여 수용성 하이브리드수지(waterborne acrylic-casein resin, WAC)을 합성하였다. Table 1 에는 합성에 사용된 원료와 배합 비율을 나타냈으며, 아크릴 수지의 배합비율은 Table 2에 정리하였다. Table 3은 상기 합성한 수지의 casein 비율에 따른 분석을 위한 샘플조성을 정리하였다.

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 Acrylic Resin Synthesis

Components	weight(g)
SA	0.4
SLS	100%(5), 30%(8)
APS	1.5
SBS	1.2
NP-30	12
EAM	431
AN	15
N-M	24
IA	4
WATER	1171

Table 3. The Compounds used in Hybrid Resin Analysis

Components	WAR	WAC-1	WAC-2	WAC-3
Waterborne acrylic resin	100%	99.5%	99%	98.5%
Casein resin	0%	0.5%	1%	1.5%

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 물성 측정 분석

Table 4는 수용성 아크릴 수지와 수성 casein수지가 함유되었는 하이브리드수지의 내용제성과 인장강도, 내마모도, 연신율을 측정할 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽 {(Lamb leather : 천연양가죽), (주)디아이썬캡}에 각각의 코팅 수지를 0.5mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 48시간 건조후 80 ~ 90℃에서 12시간 건조시킨다. Table 4에서와 같이 툴루엔을 가죽 표면에 2-3방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하여 유기용제 저항성을 측정하였다. Table 4에서와 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

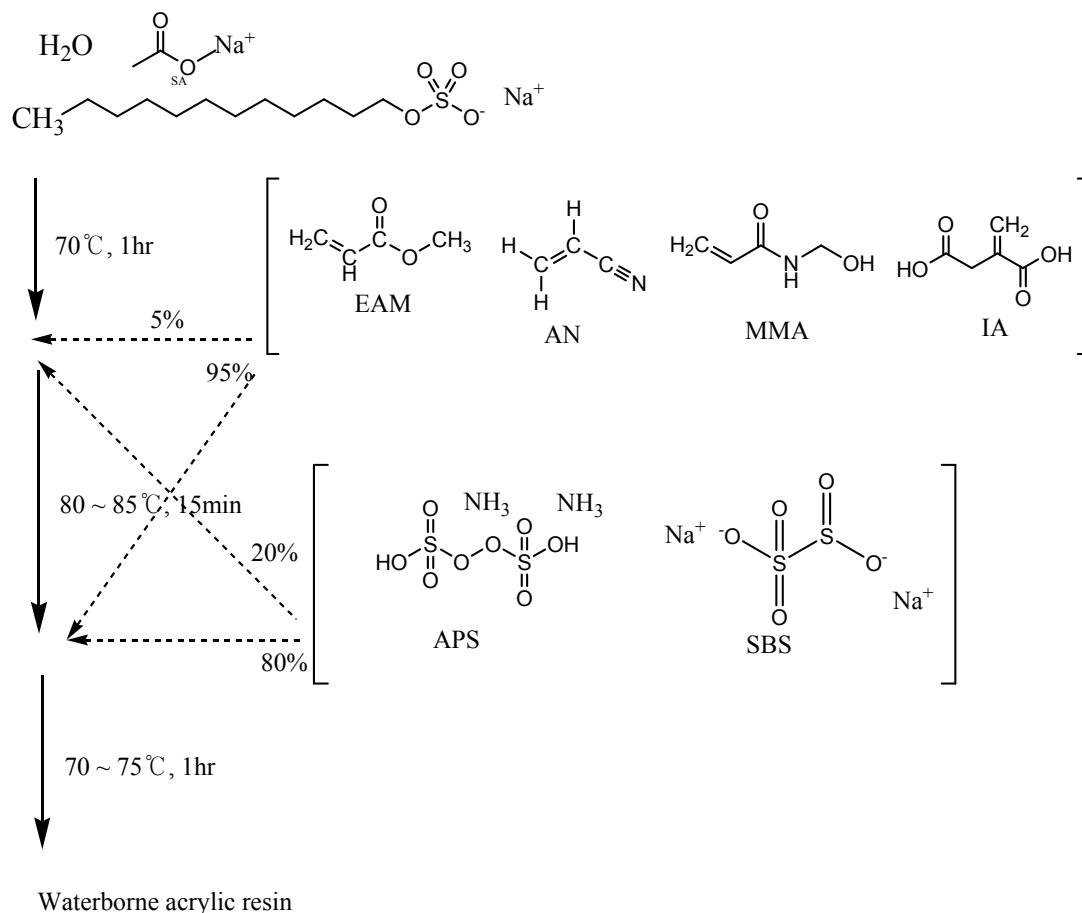


Fig. 1. Reaction schematic diagram of waterborne acrylic resin synthesis.

Table 4. Mechanical Properties test of WAR and Hybrid Resins in Lamb Leather Coatings.

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		WAR	WAC-1	WAC-2	WAC-3	
Solvent resistance	Grade	4	4	4	4	KS M 6882 (Toluene test)
Tensile strength	kg _f /mm ²	1.399	1.408	1.420	1.426	KS M 6882
Elongation	%	820	815	813	808	KS M 6882
Abrasion	mg. loss	70.555	69.871	69.852	69.774	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)

측정하였다. 시험편의 무게를 측정한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10 번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 손실 무게를 측정을 하였다. 인장강도 및 연실율 측정은 필름 시험편을 두께 0.3mm 너비 50mm 로 준비한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 ± 20mm/min으로 인장하였으며, 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연실율 계산식은 식(2)와 같다.

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

위 식에서 T는 인장강도(kgf/mm²)을 나타내고, W는 절단시의 최대하중(kgf)을 S는 시험편의 단면적(mm²)(두께×너비)을 의미한다.

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

위 식에서 l 는 초기길이, l₀은 늘어난 길이를 의미한다.

Table 4의 결과에 나타난 내마모도, 인장강도, 연실율의 측정값을 Fig 2, Fig 3, Fig 4 에 나타내었다. 내용제성과 내마모도 측정 표면을 SEM을 이용하여 각각 Fig. 5, Fig. 6 에 나타내었으며, 내용제성과 마모도 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다.

Fig. 2의 그래프에서 WAR의 내마모성이 가장 낮게 나타났으며, 내마모도는 70.555 mg 으로 측정되었으며 카제인 수지가 가장 많이 혼합된 WAC-3의 경우 내마모도가 69.774 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. 3에서와 같이 카제인 수지의 혼합비율이 증가함에 따라 필름의 인장강도 측정 수치가 높아짐을 알 수 있었으며, WAR의 경우 1.399 kgf/mm² 으로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, WPC-3의 인장강도 측정 수치는 1.426 kgf/mm² 으로 가장 높은 수치가 나타났다. 반대로 연실율의 경우 Fig. 4에서 확인 할 수 있듯이 WAR 시료가 연실율이 가장 좋은 820% 이었으며, WAC-3 의 경우 가장 낮은 808% 로 카제인의 혼합 비율이 높아짐에 따라 측정 수치가 낮아

짐을 알 수 있었다.

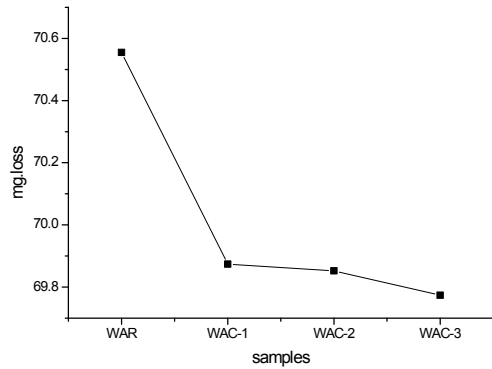


Fig. 2. Abrasion property of WAR and Hybrid resins in Lamb leather coatings.

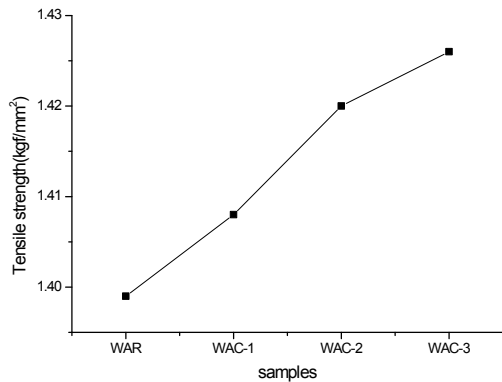


Fig. 3. Tensile strength property of WAR and Hybrid resins in Lamb leather coatings.

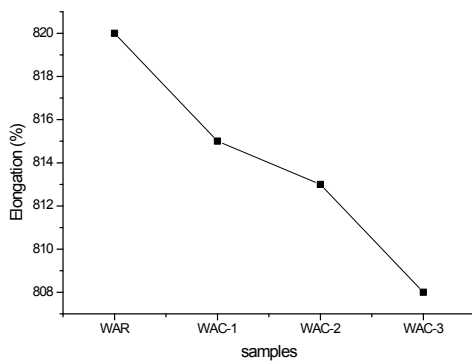


Fig. 4. Elongation property of WAR and Hybrid resins in Lamb leather coatings.

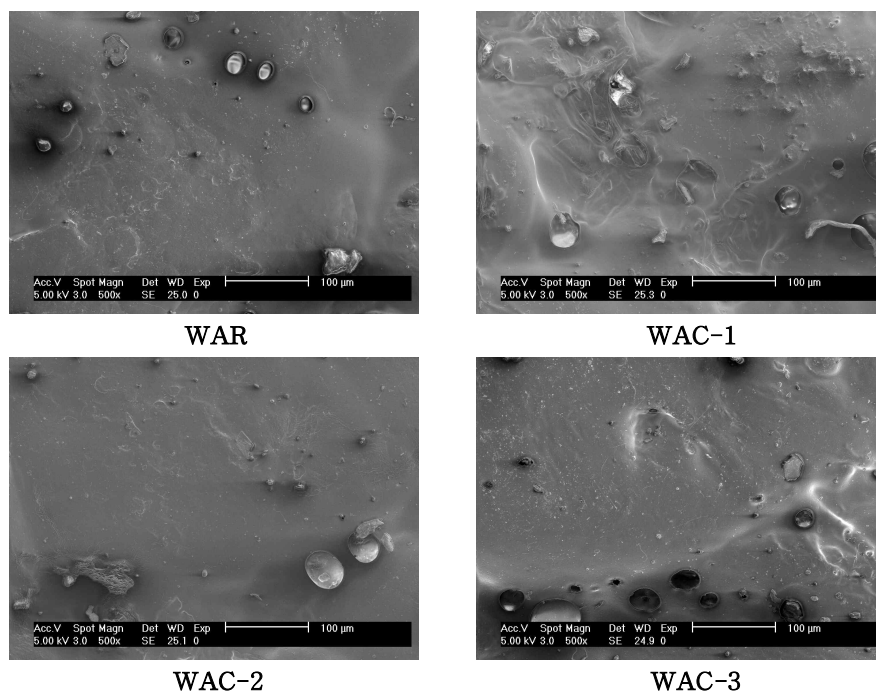


Fig. 5. Solvent resistance phenomena of WAR and Hybrid resins in Lamb leather coatings by SEM.

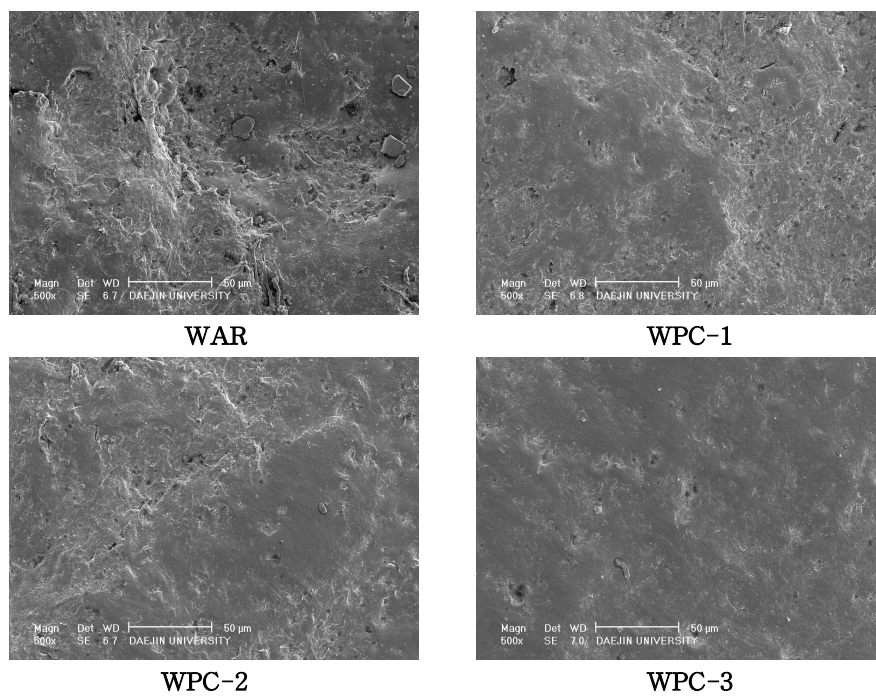


Fig. 6. Abrasion phenomena of WAR and Hybrid resins in Lamb leather coatings by SEM.

4. 결론

본 연구를 위해 먼저 수성 카제인을 합성하였으며 이후 수용성 아크릴 수지합성 한 후 각각의 수지를 혼합하여 각각의 물성측정을 분석하였다.

하이브리드수지의 인장강도 실험 결과 WAR 단독 수지의 인장강도가 1.399 kg/mm²으로 가장 약한 물성을 나타냈으며, 카제인 수지의 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 점차 상승해 WAC-3의 경우에는 1.426 kg/mm²으로 물성이 변화함을 알 수 있었다.

내용제성 실험 결과 카제인 수지의 함유에 따른 톨루엔의 가죽 표면 파괴도의 변화가 낮음을 알 수 있었다.

내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 카제인 함유량에 따라 WAR의 경우 70.555 mg로 표면 필름 손실 부분이 가장 많았으며, WAC-3의 경우 69.774 mg로 표면 손실부분이 가장 적었다.

이와는 달리 연신율의 경우 아크릴수지 단독의 경우가 연신율이 가장 높은 820%로 카제인 수지의 함유가 가장 높은 WAC-3의 경우 가장 낮은 808%의 결과를 얻을 수 있었는데 이는 카제인 에 함유 되어 있는 아미노기가 수지 필름의 연신율을 저하시키는 것을 알 수 있었다.

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

참고문헌

- 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).
- Fa-Ai Zhang and Cai-Li Yu, Acrylic Emulsifier-free Emulsion Polymerization Containing Hydrophilic Hydroxyl Monomer in the Presence or Absence of Nano-SiO₂, *European Polymer Journal*, **43**, 1105 (2007).
- Y. Okamoto, Y. Hasegawa and F. Yoshino, Urethane/acrylic Composite Polymer Emulsions, *Progress in Organic Coatings*, **29**, 175 (1996).
- K. Nishiwaki and M. Katou, Fluoric/acrylic Composite Polymer Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **153**, 317 (1999).
- R. A. Ramli, S. Hashim and W. A. Laftah, Synthesis, Characterization, and Orphology Study of Poly(acrylamide-co-acrylic acid)-grafted-poly(styrene-co-methylmethacrylate) "Raspberry"-Shape like Structure Microgels by Pre-emulsified Semi-batch Emulsion Polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science*, **237**, 86 (2012).
- J.G Brodnyan and G.L Brown, Emulsion Particle size: I. The Soap Titration of Acrylic Emulsions, *Journal of Colloid Science*, **15**, 76 (1960).
- Swaraj Paul, Water-borne Acrylic Emulsion Paints, *Progress in Organic Coatings*, **5**, 79 (1977).
- 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).
- 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).
- M. Hirose, J. Zhou and K. Nagai, The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsion. *Prog. Org. Coatings*, **38**, 27 (2000).
- E.A. Pryakhina, T.B. Gonsovsckaya and V.I. Yeliseyeva, Emulsion Polymerization of Butadiene in the Presence of Casein, *Polymer Science U.S.S.R.*, **16**, 347 (1974).
- 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 As1-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).