목재공학 22(3) : 45~50(原著)
Mokchae Konghak 22(3) : 45~50(Original), 1994

산화방지제가 첨가된 백색 폴리우레탄 도막의 색차 *1

李弼宇 · 尹榮基 *2

A Color Difference of White Polyurethane Coating Containing Antioxidant *1

Phil-Woo Lee · Young-Ki Yun *2

ABSTRACT

This experiment was to investigate the effects of UV radiation and chemical treatments on the color difference in antioxidant (Tris(2,4-di-t-butyl phenoxy) phosphite)-containing polyurethane coats.

The results obtained were summerized as follows:

1. The color difference increased as the exposure time of UV radiation increases, but decreased as additon level of antioxidant increaes.
2. After 400 hours exposure to UV radiation, the color difference respectively showed 6.13 and 5.94 at 0.7 % and 1.0 % addition level but appeared more severe below 0.7 % addition level. Thus, antioxidant prevented discoloration effectively.
3. The color difference of films by chemical treatments increased after 8 hours. Color difference of films treated with 5 % acetic acid(CH_3COOH), 30 % ethyl alchol (CH_3CH_2OH) showed 7.31 and 7.30 respectively. 1 % sodium hydroxide treatment showed 1.86 color difference after 8 hours.

Keyword : Color difference, Antioxidant, Polyurethane, Discoloration

1. 序　論

木材塗裝은 여러가지 화학 약품과 물리적인 충격에 대해 木材를 보호함과 동시에 色을 부여하는 역할을 하게 된다. 이러한 塗膜要素들은 合成高分子 物質과 顔料, 溶媒로 이루어지며 顔料는 색을 부여하는 역할을 하게 된다. 그러나 햇빛에 포함된 높은 에너지를 가지고 있는 紫外線이 이들의 표면에 照射되었을 경우 목재의 외관적 모양을 損傷시키기에 앞서 塗膜의 열화와 色의 변화를 일으키게 되며 화학약품에 대해서도 變色과 表面의 열화를 가져오게 된다.

變色의 문제는 비단 木材와 木質材料分野 뿐 아니라 외장재에 塗色한 모든 제품에 문제로 이어지며 그 影響은 매우 크다. 이중에서도 도막의 변색은 광산화(photoxidation)에 기인하는 影響이 가장 크며 광산화를 防止하기 위한 방법들이 제시되어있다. 이들은 목재와 무기염사이의 착체계(com-

*1 接受 1994年 6月 15日 Received June 15, 1994
*2 서울大學校 農業生命科學大學 College of Agriculture & Life Science, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

plex system)를 이용하거나 산화방지제(antioxidant)를 添加하는 方法들이다.

현재까지 國內外에서 보고된 紫外線 照射와 여러가지 化學藥品에 대한 變色의 저항성과 도막의 열화에 대한 기작을 규명하는 硏究에 대한 일련의 연구동향을 보면 Becker(1984)[1]등은 외장용으로 사용되는 하드보드의 表面에 알키드(Alkyd)수지를 상도로 칠하였을 경우가 아크릴계 비닐(Vinyl acylic)수지로 상도처리하였을 때보다 마모와 균열, 변색의 정도가 심하며 이를 결정하는 것은 하드보드내 水分의 影響을 배제할 수 없다고 報告한 바 있다. Kleive(1986)[2]는 외장용재로 쓰여지는 木材表面이 페인트나 스테인의 효과적인 處理를 위하여 적절한 塗布條件이 선행되어야만 폭로시험에서 더 좋은 결과를 얻을 수 있다고 주장하였다. 西冬博之와 岸 孝雄(1983)[3]은 적송을 니트로셀룰로오스락카와 아미노 알키드, 폴리우레탄도료를 塗布하고 이들에 자외선흡수제를 1%첨가하여 자외선 조사를 한 결과 심재에서의 黃變이 변재보다 더 크게 나타나며 변색의 정도는 서로 비슷하다고 보고하였다. 井沢利通治(1988)[4]는 스푸루스를 니트로셀룰로오스락카로 도장하였을때 光變色이 쉽게 발생하였으며 이들의 조사시간의 증가에 따라 광변색은 빠르게 진행되며 특히 6월과 9월의 사이에서 그 증가가 크게 일어난다고 보고하였다. 이와 김(1989)[5]은 화학처리중 耐水性實驗의 光澤度가 다른 약품의 광택감소율보다 낮게 나타났으며 내알카리 처리에 의한 色差變化가 매우 작음을 보여주었고 자외선 조사가 360시간까지의 변색이 증가가 완만하나, 그 이상에서는 급속히 증가한다고 하였다. 공과 강(1993)[6]은 국내에 유통되는 옻칠액의 96시간 동안의 紫外線 照射에 대한 색변화와 도막불성에 대하여 조사, 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 산화방지제인 Tris(2,4-di-t-butyl phenoxy) phosphite를 사용하여 紫外線 照射와 약품처리에 대한 폴리우레탄 도막의 色差를 調査함으로써 변색에 대한 基礎的인 자료를 마련하는데 그 目的을 두었다.

2. 材料 및 方法

2. 1 供試材料

2. 1. 1 화장단판의 제조

본 硏究에서 사용한 화장단판의 材料는 시중에서 3mm의 合板을 구입하고, 국내 가구회사에서 많이 사용되고 있는 오크단판을 구입한 후 polyvinylacetate 접착제로 상온에서 냉압기로 접착하여 화장단판을 製造하였다. 이때의 合板比重은 0.45이고 含水率은 10.4%였다. Polyvinylacetate 접착제의 樹脂率은 44% 였으며, 150g/m²의 양으로 塗布하였다.

2. 1. 2 도료, 첨가제 및 도장방법

塗料는 하, 중, 상도 모두 폴리우레탄도료를 사용하였고, 150g/m²를 도포하였다. 도장은 3단계로 실시하며 하도의 경우 하도를 칠하기 전에 No. 220과 No. 320의 샌드페이퍼로 각각 1번씩 화장단판에 샌딩처리를 한 후 붓도장으로 2회 도포 실시한 후 다시 No. 320의 샌드페이퍼로 4번 샌딩처리를 하였다. 이 때의 하도의 resin ratio는 43.0%였다. 백색 중도도료를 사용하여 木材 자체의 색이 보이지 않도록 하였으며 이때의 resin ratio는 48.8%였다. No. 400의 샌드페이퍼로 3회 샌딩처리한 후 상도를 스프레이 塗布하였다. resin ratio는 42.8%였으며 상도의 polyurethane도료에 산화방지제인 Tris(2,4 di-t-butyl phenoxy) phosphite를 도료 전고중량에 대하여 각각 무처리와 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 1.0%를 첨가한 후 3회 도포하고 20일이 경과한 후에 본 實驗을 실시하였다. 이와 같이 하여 제조한 총 시험편의 수는 1(백색)×6(첨가제 첨가)×4(자외선 조사, 약품처리별)×5(반복수)=120장이다. 표1에 도장공정을 나타내었다.

2. 2 實驗方法

2. 2. 1 자외선 조사

340nm의 수은등을 사용하여 塗料의 촉진내후성

Table 1. Finishing process of test board.

Process	Treatment	# of times	Resin Ratio(%)	Drying Time(min)
Sanding Process	# 220	1		
	# 320	1		
Under Coating (Urethane)	Brush	2	43.0	50
Sanding Process	# 320	4		60
Intermediate Coating (white sealer)	Brush	4	48.8	
Sanding Process	# 400	3		60
Top Coating	Spray	3	42.8	

실험을 통하여 400시간까지의 照射時間에 대하여 KS-A0063에 의거한 색차표시방법으로 結果를 분석하며 대조 보드에 따라 비교 분석 및 최적 첨가량을 규명함과 그 기작을 分析하였다. 자외선 조사를 400시간을 실시하며, 중간에 10분, 30분, 1시간, 10시간, 50시간, 100시간, 200시간, 400시간 8단계의 時差를 두고 색차를 조사하였다.

2. 2. 2 내약품성

JIS 5400 規定에 의거하여 내산(5% CH_3CO OH), 내알카리(1% NaOH), 내알코올(30% C_2H_5 OH) 시험 실시한 후 KS-A0083에 의거한 색차표시방법으로 分析하였다. 약품처리시간을 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간 5단계로 한후 색차를 조사하였다.

2. 2. 3 색차의 표시방법

Hunter식 색차계를 사용하여 ΔL과 Δa, 그리고 Δb를 조사하였고, ΔE 즉 색차(Color difference)를 아래와 같은 식으로 계산하였다. L, a, b의 값은 표준광 C를 사용하여 KS A 0066에 규정한바 대로 구하였다.

$$\Delta E=((\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2)^{1/2}$$

$$\Delta L=L_t-L_i,\ \Delta a=a_t-a_i,\ \Delta b=b_t-b_i$$

3. 結果 및 考察

3. 1 紫外線 照射

Polyurethane 도막에 대해 UV 照射를 400시간 실시한 후 색차측정을 10분, 30분, 1시간, 10시간, 50시간, 100시간, 200시간, 400시간에 행한 것을 표 2에 나타내었으며, 이를 그림 1에 圖示하였다. 표 2에서 알 수 있듯이 폴리우레탄 도막은 400시간

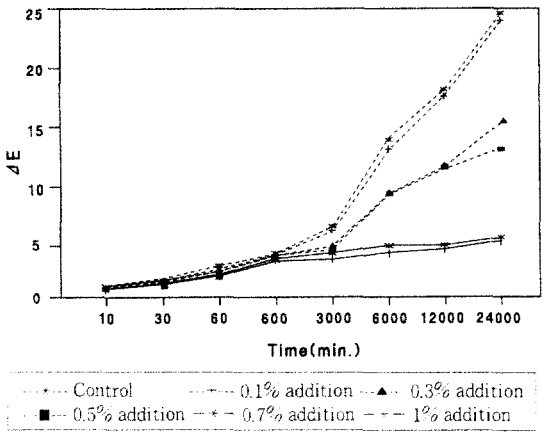

Fig. 1. Discoloration of coats after UV radiation.

Table 2. Discoloration of coats after UV radiation.

L = 3.06, a = −37.74, b = 7.00

Treatment		10 min	30 min	1 hr	10hr	50hr	100hr	200hr	400hr
Control	ΔL	−1.09	−1.14	−2.31	−3.38	−5.64	−13.04	−17.57	−23.77
	Δa	−0.12	−0.12	−0.14	−0.33	−0.37	− 0.91	− 1.11	− 1.45
	ΔE	1.10	1.15	2.31	3.40	5.65	13.07	17.60	23.81
0.1 % addition	ΔL	−1.03	−1.07	−2.02	−3.39	−5.41	−12.39	−17.20	−22.93
	Δa	−0.08	−0.39	−0.26	−0.29	−0.37	− 0.89	− 0.92	− 1.42
	ΔE	1.04	1.21	2.03	3.40	5.42	12.42	17.22	22.98
0.3 % addition	ΔL	−1.03	−1.04	−1.93	−3.29	−4.22	− 9.93	−12.06	−15.43
	Δa	−0.08	−0.09	−0.26	−0.26	−0.29	− 0.70	− 0.89	− 1.26
	ΔE	1.04	1.04	2.02	3.40	4.23	9.98	12.09	15.48
0.5 % addition	ΔL	−1.02	−1.04	−1.76	−3.28	−4.02	− 9.84	−12.01	−13.57
	Δa	−0.07	−0.08	−0.21	−0.25	−0.26	− 0.64	− 0.75	− 1.05
	ΔE	1.02	1.04	1.77	3.29	4.03	9.86	12.03	13.61
0.7 % addition	ΔL	−1.01	−1.01	−1.71	−3.02	−3.90	− 4.85	− 5.03	− 6.11
	Δa	−0.07	−0.08	−0.19	−0.25	−0.26	− 0.34	− 0.41	− 0.53
	ΔE	1.02	1.02	1.72	3.03	3.91	4.86	5.05	6.13
1.0 % addition	ΔL	−1.01	−1.01	−1.71	−3.02	−3.29	− 4.01	− 4.69	− 5.92
	Δa	−0.07	−0.07	−0.19	−0.22	−0.23	− 0.26	− 0.37	− 0.48
	ΔE	1.01	1.02	1.72	3.03	3.29	4.02	4.71	5.94

까지 조사가 진행함에 따라 색차가 增加하였으며, 초기 1시간 사이에서는 급격히 그 기울기가 增加하였으며, 특히 자외선에 폭로된 후 초기에 명도지수가 감소함을 알 수 있었다. 크로마틱네스 지수 a의 감소는 명도지수에 비하여 그 감소가 상대적으로 적었으며 照射時間이 경과함에 따라 마이너스(−) 값이 높아졌으나, 그 변화는 미미하였다. 하지만 산화방지제의 添加가 0.7%이상일 경우에는 대조구에 비해 그 증가폭이 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 傾向은 공과 강[6]이 옻칠도막의 내광성을 알아본 결과 光照射 후에는 광조사 전보다 a의 마이너스 값이 증가함을 보여주고 있는 바와 一致한다. 크로마틱네스 지수 b의 값은 거의 변화가 없는것을 보여주고 있는바 이것은 색상을 흰색으로 一定하게 고정시킨 것 때문이라 여겨지며 紫外線은 크로마틱네스 지수 b에는 영향하지 못하였다. 명도지수의 값변화는 대조구가 400시간 照射하였을 경우 −23.77인데 반하여 0.3%첨가되었을 경우 −15.43, 1%添加되었을 경우 −5.92로 그 변화폭이 작아짐을 뚜렷하게 보여주며 이것은 산화방지제의 첨가가 명도지수의 變化를 효과적으로 방지함을 알 수 있었으며 색차 ΔE의 값들은 산화방지제가 0.3%이상 첨가될때 효과를 얻을 수 있고, 특히 0.7%이상이 첨가될때는 매우 뚜렷한 효과를 얻고 있음을 알 수 있었다. 공과 강[6]의 실험에서 96시간 조사한 정제옻 塗膜의 色差는 무처리한 폴리우레탄 도막의 100시간 조사후의 광변색과 비슷한 結果를 보여주고 있다. 그러나 이와 김[5]의 실험에서 폴리우레탄 도막을 400시간 處理한 결과 ΔE 가 1.04를 보여주고 있다. 이것은 시중에 시판되고 있는 塗料를 구입하여 사용하였을때 이미 변색을 방지하기 위하여 사용되는 내황변도료를 實驗材料로 사용하였기 때문이라 여겨진다.

Table 3. Discoloration of coats after 5% CH_3COOH Treatment.

L = 3.08, a = −37.58, b = 7.00

Treatment		30min	1hr	2hr	4hr	8hr
control	ΔL	−0.01	−0.02	−0.02	−0.18	−8.99
	Δa	0.00	−0.01	−0.03	−0.08	−1.41
	ΔE	0.01	0.02	0.04	0.20	9.10
0.1 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.02	−0.18	−8.96
	Δa	0.00	0.00	−0.01	−0.08	−1.31
	ΔE	0.00	0.01	0.02	0.20	9.06
0.3 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.01	−0.18	−7.99
	Δa	0.00	0.00	−0.01	−0.07	−1.20
	ΔE	0.00	0.01	0.02	0.19	8.08
0.5 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.01	−0.16	−7.90
	Δa	0.00	0.00	−0.01	−0.07	−1.18
	ΔE	0.00	0.01	0.02	0.18	7.99
0.7 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.01	−0.15	−7.74
	Δa	0.00	0.00	−0.01	−0.06	−1.11
	ΔE	0.00	0.01	0.02	0.16	7.82
1.0 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.01	−0.14	−7.23
	Δa	0.00	0.00	−0.01	−0.06	−1.09
	ΔE	0.00	0.01	0.01	0.15	7.31

3. 2 내약품성

본 實驗에서 측정한 polyuretane 도료를 塗裝하여 형성된 각 도막의 내산, 내알코올, 내알카리에 관한 색차를 표시하면 표 3과 표 4, 및 표 5와 같다.

표 3과 그림 2에서 알 수 있듯이 5% CH_3COOH 처리에 대한 폴리우레탄 도막의 색차는 時間이 경과함에 따라, 첨가약품의 含量이 감소함에 따라 增加하였으며, 시간에 따른 색차변화의 정도는 2시간 이전까지는 극히 미미하였으나 4시간 처리한 이후의 色差는 매우 급격히 進行되었다. 이때 첨가약품의 함량이 증가함에 따라 색차의 증가폭은 감소되었다. 산화방지제가 含有되지 않은 도막의 8시간 처리후의 색차는 9.10이었고, 0.5% 산화방지제가 첨가된 도료의 색차는 7.99이므로 색차를 줄이기 위하여 산화방지제를 0.5%이상 첨가하는 것이 효과적임을 알 수 있다. 紫外線 照射의 경우와 비슷하게 명도지수의 變化가 색차를 주도하였다. 크로마틱네스 지수의 변화는 매우 미미하였으나, 크로마틱네스 지수 a의 變化는 8시간 처리후에 큰 變化

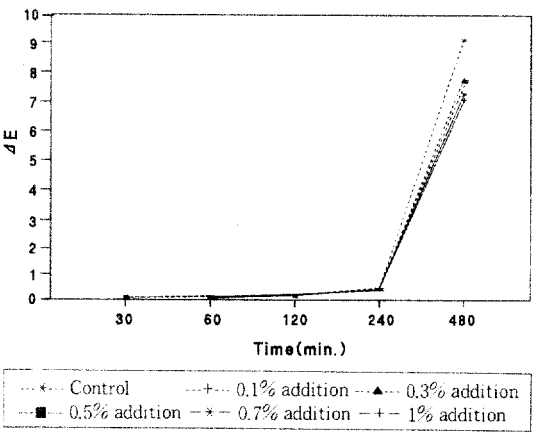

Fig. 2. Discoloration of coats treated with 5% acetic acid.

Table 4. Discoloration of coats after 30% ethyl alcohol treatment.

L = 3.08, a = −37.58, b = 7.00

Treatment		30min	1hr	2hr	4hr	8hr
Control	ΔL	−0.01	−0.01	−0.02	−0.18	−8.88
	Δa	0.00	−0.03	−0.04	−0.09	−1.30
	ΔE	0.01	0.03	0.05	0.20	8.97
0.1 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.01	−0.18	−8.86
	Δa	0.00	−0.03	−0.04	−0.09	−1.28
	ΔE	0.00	0.03	0.04	0.20	8.95
0.3 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.02	−0.17	−7.98
	Δa	0.00	−0.04	−0.05	−0.09	−1.16
	ΔE	0.00	0.04	0.05	0.20	8.07
0.5 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.02	−0.16	−7.84
	Δa	0.00	−0.03	−0.04	−0.07	−1.15
	ΔE	0.00	0.03	0.04	0.18	7.92
0.7 % addition	ΔL	−0.01	−0.01	−0.01	−0.15	−7.56
	Δa	0.00	−0.02	−0.03	−0.07	−1.09
	ΔE	0.01	0.03	0.03	0.17	7.64
1.0 % addition	ΔL	0.00	0.00	−0.01	−0.12	−7.22
	Δa	0.00	−0.01	−0.02	−0.05	−1.05
	ΔE	0.00	0.01	0.02	0.13	7.30

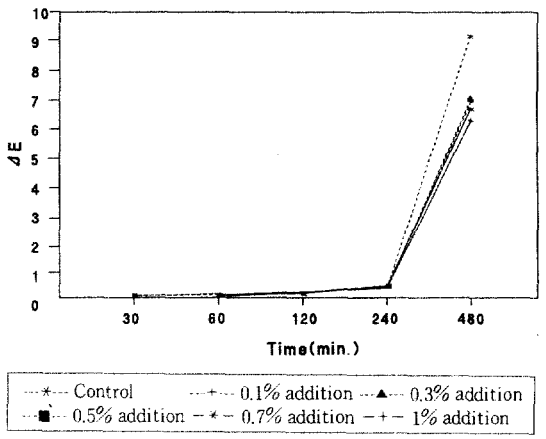

Fig. 3. Discoloration of coats treated with 30% ethyl alcohol.

Table 5. Discoloration of coats after 1% NaOH treatment.

L = 3.08, a = −37.58, b = 7.00

Treatment		30min	1hr	2hr	4hr	8hr
Control	ΔL	−0.01	−0.01	−0.02	−0.18	−2.10
	Δa	0.00	−0.03	−0.04	−0.09	−0.39
	ΔE	0.01	0.03	0.05	0.20	2.14
0.1 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.01	−0.18	−2.07
	Δa	0.00	−0.03	−0.04	−0.09	−0.36
	ΔE	0.00	0.03	0.04	0.20	2.10
0.3 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.02	−0.17	−2.01
	Δa	0.00	−0.04	−0.05	−0.09	−0.34
	ΔE	0.00	0.04	0.05	0.20	2.04
0.5 % addition	ΔL	0.00	−0.01	−0.02	−0.16	−1.97
	Δa	0.00	−0.03	−0.04	−0.07	−0.30
	ΔE	0.00	0.03	0.04	0.18	1.99
0.7 % addition	ΔL	−0.01	−0.01	−0.01	−0.15	−1.93
	Δa	0.00	−0.02	−0.03	−0.07	−0.28
	ΔE	0.01	0.03	0.03	0.17	1.95
1.0 % addition	ΔL	0.00	−0.00	−0.01	−0.12	−1.84
	Δa	0.00	−0.01	−0.02	−0.05	−0.26
	ΔE	0.00	0.01	0.02	0.13	1.86

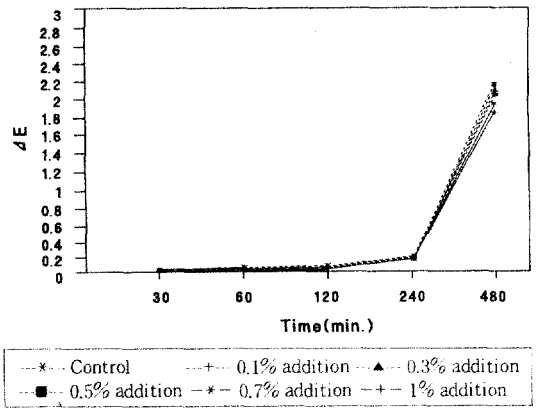

Fig. 4. Discoloration of coats treated with 1% sodium hydroxide.

를 보여주고 있다.

폴리우레탄 塗膜의 알코올에 대한 色差變化는 표 4 와 그림 3과 같다. 내산성과 같이 時間에 따라 增加하고 산화방지제의 含量에 反比例하여 색차는 감소하였다. 색차의 크기는 酸으로 처리하였을때 보다 조금 높은 色差를 보였으나 그 정도는 미세하였다. 색차 ΔE는 CH_3COOOH와 비슷하게 8시간 처리한 이후에 급격한 增加를 나타내었으며 명도지수의 變化가 색차의 변화를 주도하고 있다.

처리시간이 30분 이하일 경우에는 색차는 變化가 없음을 보여주고 있다. 대조구의 경우 8시간

처리하였을 때의 色差는 8.97이었으며, 1%의 산화방지제가 첨가되었을 경우는 7.30으로서 0.5% 이상의 산화방지제가 含有된 塗料가 무처리도료에 비하여 色差變化를 줄이는데 效果가 있음을 보여주고 있다.

폴리우레탄 도막의 1% NaOH에 대한 색차의 변화는 표 5와 그림 4에 나타낸 바와 같으며 4시간 처리때까지의 色差는 산화방지제의 첨가와 관계없이 거의 一定하였고, 8시간동안 처리하였을때 색차가 增加함을 보여주고 있다. 그러나 대조도막과 1%의 산화방지제가 함유된 도막의 색차도 크지 않았으며, 산과 알코올에 比較하여 알카리의 색차가 가장 낮음을 나타내었다. 이는 도막을 구성하는 분자사슬의 ester group에서 알카리의 −OH의 電子密度와 이들의 입체장애효과가 도막의 알카리에 대한 저항을 보였을 것이라 생각한다. 이러한 結果들은 이와 김[5]의 보고에서와 매우 類似한 結果를 나타내고 있다.

4. 結　　論

이 實驗은 5% 초산(CH_3COOH), 30% 에탄올(C_2H_5OH), 1% 수산화나트륨(NaOH)과 紫外線을 400시간 照射하면서 시간변화에 따른 폴리우레탄 塗膜에서의 色差를 조사하고 산화방지제(Tris (2,4-di-t-butyl phenoxy) phosphite)의 첨가에 따른 색차의 變化를 알아보기 위하여 수행되었으며 실험을 통하여 얻은 結果는 다음과 같다.

1. 자외선 照射에 따른 色差는 시간이 경과함에 따라 增加하였다. 그러나, 그들의 變化率은 산화방지제의 첨가량이 增加함에 따라 減少하였다.
2. 산화방지제를 0.7%, 1% 添加한 폴리우레탄 도막의 색차는 400시간 紫外線을 조사하였을때 6.13과 5.94로서 다른 도막에 비해 매우 낮은 색차를 나타내었으며, 산화방지제의 첨가는 變色을 防止하는데 效果가 큼을 보여주었다.
3. 化學處理에 의한 도막의 색차는 4시간 처리이후에 급격히 增加하였고, 1% 산화방지제가 첨가된 도막의 5% 초산, 30% 에탄올 처리에 의한 色差의 變化는 7.31과 7.30으로 비슷하였으나, 1% 수산화나트륨으로 처리하였을 때는 1.86으로 색차의 변화가 매우 적었다.

參 考 文 獻

1. Becker, R and T. Sotta. 1984. Performance composition of Exterior Flat Finishies On Hardboard Siding. *J. Coating Tech.* 711:19~26
2. Kleive, K. 1986. Weathered Wooden Surfaces-Their Influence on the Durability of Coating Systems. *J. Coating Tech.* 740:39~43
3. 西冬博之, 岸 孝雄. 1983. 木材の光變色と防止. **塗裝工學** 18(9):348~354
4. 井沢利運治. 1986. 木材の變色防止について. **木材工業** 41(9):19~23
5. 李弼宇, 金顯中. 1989. 니트로셀룰로오스락카, 아미노알키드, 폴리에테르 및 폴리우레탄塗料의 塗膜性能에 關한 考察. **木材工學** 17(1):12~21
6. 孔泳土, 康仁愛. 1993. 國內 流通 옻칠의 品質과 塗膜物性. 林業研究院 報告 47:49~62