목재공학 35(4): 45~51, 2007
Mokchae Konghak 35(4): 45~51, 2007

HORUS를 이용한 천연페인트의 건조속도*1

최 재 훈*2 · 황 현 득*2 · 문 제 익*2 · 김 현 중*2† · 이 선 상*3 · 이 관 형*4

Drying Rate of Natural Paint Made by Rosin Using HORUS*1

Jae-Hoon Choi*2 · Hyeon-Deuk Hwang*2 · Je-Ik Moon*2 ·
Hyun-Joong Kim*2† · Sun-Sang Lee*3 · Gwan Hyung Lee*4

요 약

로진을 이용하여 제조된 천연도료의 건조거동을 확인하기 위해 건조가 진행하는 동안의 천연도료의 질량변화와 스펙클 이미지(speckle image)를 통한 광학적 변화를 측정하였고, 두 측정방법 사이의 상관관계를 조사하였다. HORUS를 통해 측정된 스펙클 이미지에서는 선형 스케일에서 질량변화는 건조시간과 깊은 상관관계가 있으며, Log 스케일에서는 질량변화에 따른 영향뿐만이 아니라 건조거동에 따라 나타났다. 그러므로 HORUS를 이용하여 도료의 건조시간과 건조거동을 조사하는 하나의 방법으로 추천될 만한 것으로 검토되었다.

ABSTRACT

To investigate the drying behaviors of the water-based natural coating made by rosin during drying, the mass transfer and optical change from speckle image and speckle rate were measured and the relationship between two analysis methods were investigated. At a linear scale, the speckle rate measured by HORUS related with the mass transfer of coating during drying, and the speckle rate at a log scale was included not only drying time, but also drying mechanism of coating during drying. Therefore, the HORUS was an available method to investigate the drying time and drying mechanism of coating during drying.

Keywords: natural paint, drying mechanism, HORUS, drying

* 1 접수 2007년 5월 2일, 채택 2007년 6월 13일
* 2 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea
* 3 (주)인하기연
* 4 두이산업
† 주저자(corresponding author) : 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr)

1. 서 론

도료는 유사 이래 다양한 용도로 널리 사용되어 왔다. 도료는 일반적으로 물체의 표면에 코팅되어 피도체의 표면을 보호하고, 미관을 아름답게 하거나 사용용도에 따라 다양한 기능성을 부여하는 고분자 물질을 말하며, 이와 유사한 형태로 사용되고 있는 코팅재로는 잉크, 화장품, 표면처리재 등이 있다. 이러한 재품의 공통된 특징은 한면은 피도체에 접하고 다른 한면은 공기(혹은 대기) 중에 노출되어 있다는 것이다. 특히, 도료의 경우 액상의 상태에서 건조(drying) 혹은 경화(curing)의 과정을 거쳐 고상의 도막을 형성하게 된다. 이러한 건조 혹은 경화방법은 상온에서 용제의 증발에 따라 건조되는 상온건조형과 주변의 열과 습기에 의해 경화반응이 진행되는 열경화형과 습기반응형, 경화제를 따로 필요로 하는 2액 반응형, 그리고 자외선에 의해 경화되는 자외선 경화형 등으로 나눌 수 있다.

이 중에서 상온건조형 도료의 경우, 건조속도와 시간이 중요한 요소이다. 한국산업규격인 KS M 5000-2511 [1]에서는 건조상태에 따라 지촉건조(set-to-touch), 점착건조(dust free), 고착건조(tack free), 고화건조(dry hard), 경화건조(dry through), 완전건조(full hardness)로 나누고 있다. 이러한 건조상태는 주로 손가락과 손톱 등을 이용한 직관적인 방법에 의해 결정되기 때문에 측정자에 따라 측정결과가 다르게 나타나기 때문에 정확한 측정이 어려워 건조과정에서 나타나는 현상에 대해 설명하기에는 충분하지 않다. 그렇지만 실무자가 간단하게 건조상태가 어느 정도에 도달했는지를 판단할 수 있는 방법이다.

A. Tent 등에 의하면 건조과정에서 나타나는 건조거동을 초기 2단계와 중기 2단계, 후기 2단계, 6단계로 분류하였고, 초기단계를 응집(flocculation), 중기단계를 융합(coalescence), 후기단계를 자기접착(autohesion)으로 구분하였다. 6단계의 분류는 다음과 같다.

(Ⅰ) 벌크상태에서의 수분의 증발하는 단계
(Ⅱ) 공기(대기)와 만나는 표면에서의 응집으로 인하여 응집된 표면으로 수분의 침투가 발생하면서 서서히 증발하는 단계
(Ⅲ) 입자들이 단단하게 결합된 단계
(Ⅳ) 결합되어 고정된 입자 사이로 수분의 증발이 조금씩 발생하는 단계. 이 단계부터 계면의 힘에 의해 입자들의 형태의 변형이 발생한다.
(Ⅴ) 도막의 형성으로 인해 닫힌 계(closed system)를 형성하여 수분의 내부확산과 입자들의 자기접착이 일어나는 단계
(Ⅵ) 균일한 고분자 필름이 형성되는 단계

이러한 6가지 단계 중 (Ⅰ)~(Ⅳ)까지의 단계는 일반적으로 5~10분 정도의 짧은 시간 동안 진행되지만, (Ⅴ)~(Ⅵ)의 단계는 도료의 종류와 구성에 따라 다르지만 시간, 일, 달의 단위의 오랜 시간에 걸쳐 발생하는 것으로 보고하였다[1,2].

본 연구에서는 상온에서 건조되는 천연페인트의 건조 시간을 판단하기 위하여 두 가지 방법을 사용하기로 한다. 한 가지 방법은 코팅된 천연페인트가 건조됨에 따라 발생하는 천연용제의 증발에 따른 질량의 변화를 통해 건조시간을 측정하였고, 다른 방법은 Fomulaction사의 HORUS를 사용하여 코팅된 천연페인트가 건조됨에 따라 얻어지는 speckle image를 이용하여 건조시간과 건조거동을 측정하는 광학적인 방법이다[3].

HORUS의 측정원리는 마이크로 수준의 입자들은 열에너지에 의한 브라우닝 운동(Browning motion)을 한다는 것으로부터 시작한다. 입자의 운동속도는 입자의 크기와 점도, 온도에 의해 영향을 받는다[4]. 온도와 입자의 크기가 일정하다고 가정하면 점도에 의해 영향을 받으며, 점도의 증가는 용제의 증발이나 경화 등으로 인해 발생한다. 따라서, 이러한 입자의 브라우닝운동을 조사함에 따라 도료의 경화 및 건조거동을 조사할 수 있다.

도료의 표면에 레이저를 쏘아주면, 표면의 상태(혹은 액상인 경우 내부의 입자의 움직임)에 따라 발생하는 레이저의 굴절, 산란, 반사 등으로 인해 생

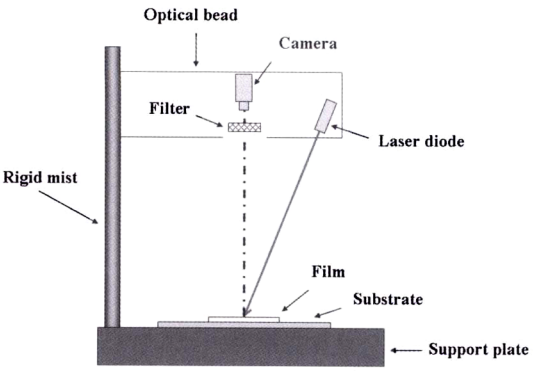


Fig. 1. HORUS film formation analyser.

기는 보강과 상쇄로 인해 도료의 표면에서 레이저에 의한 밝은 부분(보강효과)과 어두운 부분(상쇄효과)이 나타나게 되며 이렇게 나타난 표면의 모습을 "laser speckle" 혹은 "laser speckle image"라고 한다[5,6].

도료에서 레이저를 조사하여 발생한 laser speckle 현상은 Fig. 1과 같이 HORUS에 부착된 CCD 카메라를 통해 speckle image를 얻을 수 있으며, 시간의 경과에 따라 기존의 speckle image가 70% 이상 변화하는 것을 기준으로 측정된 시간함수에 따라 speckle image의 변화속도(speckle rate)를 multi-speckle diffuse wave spectroscopy (MSDWS)와 adaptive speckle imaging interferometry (ASII)를 이용하여 계산하여 얻게 된다. 이렇게 얻어진 speckle rate는 도료에서의 입자의 움직임 및 운동의 변화속도를 의미하며, 이를 통해 도료가 용제의 증발이나 가교와 같은 반응에 따라 건조/경화가 진행되는 것을 조사할 수 있다.

기재 위에 코팅된 도료는 고체상의 도막으로 경화되기 전까지의 액상의 상태로 존재하며, 이로 인해 도막의 경화 이전까지 도료의 표면과 내부에는 유동성이 존재한다. 이러한 유동성은 도막의 형성 시에 코팅 시에 생성된 표면의 붓 자국이나 롤 자국 등의 모습을 줄이는 레벨링(leveling)의 효과를 가지고 있으나, 심한 경우에는 흐름(sagging)을 발생시키는 원인이 되기도 한다. 도료의 코팅 이후 경화과정까지의 과정에서 도료의 표면과 내부에서는 유동성이 존재하며, 유동성으로 인해 speckle image와 speckle rate는 끊임없이 변한다. 따라서, 이러한 도료의 유동성을 HORUS의 레이저를 통한 광학적 방법으로 천연페인트의 건조속도 및 건조거동을 측정하고 분석하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

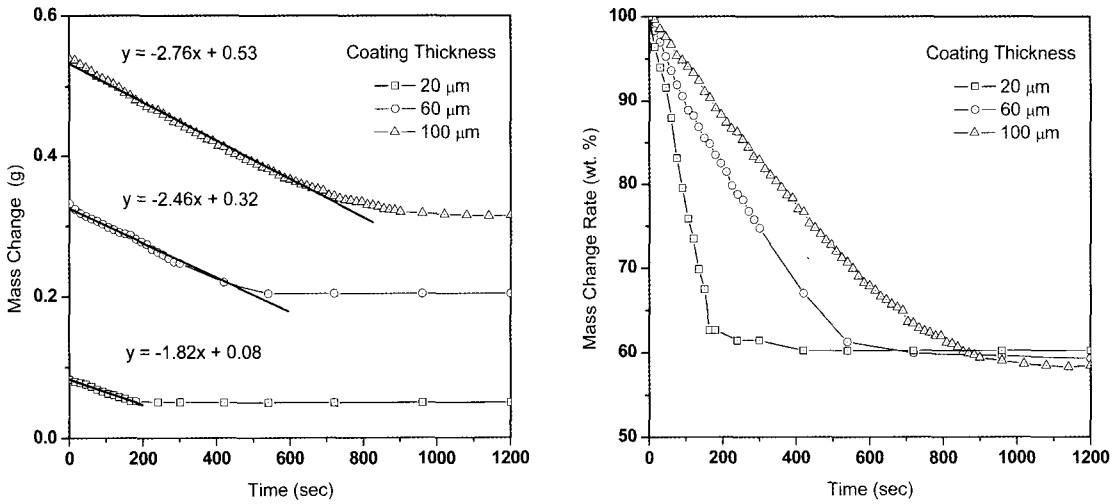
용제의 증발에 따른 도료의 건조과정을 조사하기 위해 송진을 이용하여 제조된 상온건조형 수성 백색 천연페인트를 사용하였고, 국내의 A사에서 분양을 받았다. 도료의 순수한 증발건조 및 경화거동을 확인하기 위하여 도료의 흡수가 없는 유리판을 기재로 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서는 상온에서 건조되는 천연페인트의 건조 시간을 판단하기 위하여 두 가지 방법을 사용하였다. 한 가지 방법은 코팅된 천연페인트가 건조됨에 따라 발생하는 천연용제의 증발에 따른 질량의 변화를 통해 건조시간을 측정하였고, 다른 방법은 Fomulaction사의 HORUS를 사용하여 코팅된 천연페인트가 건조경과에 따라 얻어지는 speckle image를 이용하여 건조시간과 건조거동을 측정하는 광학적인 방법이다[5].

2.2.1. 질량변화

천연페인트의 건조속도와 시간을 측정하기 위하여 상온에서 시간의 흐름에 따라 용제의 증발에 따른 페인트의 질량감소를 측정하였다. 이때의 온도는 20 ± 2°C이며, 상대습도 30%로 하였다. 천연페인트의 어플리케이터(applicator)를 이용하여 유리판 위에 습도막의 두께(20, 60, 100 μm)로 코팅한 후 20°C, 상대습도 50%의 조건에서 자연건조하였으며, 이에 따른 건조시간과 속도를 측정하였다.



(a) Mass change (b) Mass change rate

Fig. 2. Mass change with various coating thicknesses of natural paint.

2.2.2. HORUS

Formulaction (France)사의 HORUS를 사용하여 천연페인트의 건조과정에서 발생하는 speckle 이미지를 통해 얻어진 speckle rate를 측정하고 이에 따른 천연페인트의 건조속도와 건조시간을 측정하였다. 이때의 온도는 20 ± 2°C, 상대습도 50%에서 측정하였다. Fig. 1과 같이 CCD 카메라를 통해 도막 표면의 speckle image와 rate를 측정하고 시간의 흐름에 따라 건조속도와 거동을 분석한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질량변화

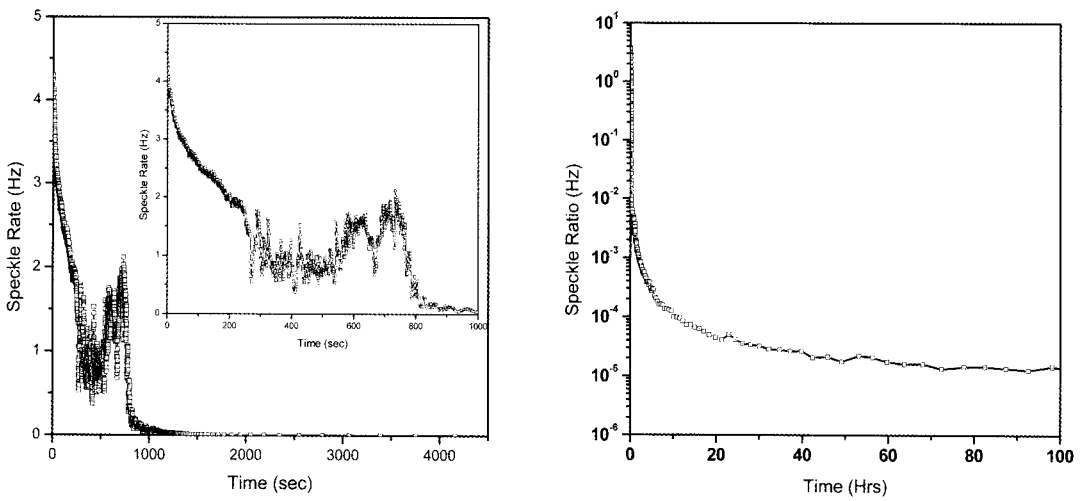
로진을 이용하여 제조된 천연도료의 건조거동을 확인하기 위해 건조가 진행하는 동안의 천연도료의 질량변화를 측정하였다. 이때의 감소된 도료의 질량은 기재 위에 코팅된 도료 내부의 용제가 증발된 양을 의미하며, 감소량이 일정해지는 것은 용제의 증발이 끝나는 것을 의미한다.

Fig. 2(a)와 2(b)에서는 수성 천연도료의 습도막 두께에 따른 도막의 질량변화와 각각에 대한 백분율로 나타내었다. Fig. 2(a)에서는 상온상태에서의 수성 천연도료의 건조과정에서 질량변화를 나타내었다. 질량이 감소하는 속도, 즉 용제가 증발하는 속도는 도막의 두께가 20, 60, 100 μm일 때 각각 1.82, 2.46, 2.76 g/s으로 나타났다.

용제의 증발속도는 질량변화가 없어지기 전까지의 값을 기준으로 계산하였으며, 도막의 두께가 두꺼울수록 증발속도가 빠르게 나타나는 것은 도료의 용제함량은 일정하지만 두께가 두꺼운 도막의 용제의 절대량이 많기 때문에 코팅된 도료와 대기의 계면에서 증발할 수 있는 용제의 양이 많아 보다 빠르게 나타나는 것으로 생각된다. 실제로 수성 천연도료의 고형분은 54.3 ± 0.5%이며, 용제의 증발에 따라 발생된 질량감소로 얻어진 값은 Fig. 2(b)를 통해서 확인할 수 있으며 각각 60.2, 61.5, 58.4%로 나타났다. 도막의 두께에 따라 다소 차이가 존재하지만 코팅된 도료의 불휘발분이 60.0%의 수준으로 나타나 코팅된 도막에 일부의 잔존 수분을 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 도막의 두께가 20, 40, 60, 100으로 변함에 따라 코팅된 수성 천연도료의 질량변화에 따른 건조시간은 Table 1에서와 같이 184.7초(3.1분), 605.9초(10.1분), 914.1초(15.2분)로 각각 나타났다.

Table 1. Drying time with various coating thicknesses of natural paint using HORUS

Coating thickness (μm)	Drying time (linear scale)		Drying time (log scale)		Drying time (No mass change)	
	sec	min	sec	min	sec	min
20	133.8 ± 15.6	2.2 ± 0.3	164,525 ± 32.7	45.7 ± 0.5	184.7	3.1
40	373.9 ± 73.9	6.2 ± 1.2	165,240 ± 25.9	45.9 ± 0.1		
60	568.2 ± 59.9	9.5 ± 1.0	164,883 ± 38.3	45.8 ± 1.0	605.9	10.1
100	809.6 ± 3.0	13.5 ± 0.1	165,205 ± 12.3	45.9 ± 1.7	914.1	15.2



(a) linear scale (b) log scale

Fig. 3. Speckle rate vs time of natural paint made by rosin with 100 μm of coating thickness.

3.2. 광학적 방법

로진을 이용하여 제조된 천연도료의 건조거동을 확인하기 위해 광학적인 방법으로 Fomuaction사의 HORUS를 이용하였다. Fig. 3(a)와 3(b)는 HORUS를 이용하여 수성 천연도료를 100 μm로 코팅하고 상온에서의 건조과정을 측정한 값을 log 스케일과 linear 스케일로 나타낸 것이다. 여기에서 speckle rate (Hz)는 코팅된 도막의 전체에 HORUS의 레이저에 의해 반사, 산란, 굴절되어 얻어진 speckle image의 변화량에 대한 속도를 나타내는 값이다. 이때 변화량에 대한 기준이 되는 값은 이전에 측정되었던 speckle image의 70% 이상이 변화되는 시점을 기준으로 하였다. Linear 스케일에서는 도료의 함유수분의 1차적인 증발에 의한 결과를 측정하고 분석할 수 있으며, log 스케일에서는 1차적인 증발 이후의 도막의 형성과정에 대한 조사를 진행할 수 있다.

Fig. 3(a)에서 speckle rate의 변화를 살펴보면, 일정한 패턴을 가지고 speckle rate가 지속적으로 감소하는 첫 번째 부분, 큰 변위를 가지고 있지만 일정한 범위의 speckle rate를 가지며 지속적으로 변화가 일어나는 두 번째 부분과 일정한 값으로 수렴하여 평탄영역을 형성하는 세 번째 부분으로 크게 나눌 수 있다. 그 때의 도막두께에 따른 건조시간은 Table 1의 결과처럼 각각 133.8 ± 15.6초(2.2 ± 0.3분), 373.9 ± 73.9초(6.2 ± 1.2분), 568.2 ± 59.9초(9.5 ± 1.0분), 809.6 ± 3.0초(13.5 ± 0.1분)로 나타났다.

첫 번째 부분에서는 수성 천연도료의 용제가 초반의 빠른 속도에서 서서히 일정한 속도로 증발하면서

변화되는 코팅도막의 speckle rate의 감소를 확인할 수 있다. 이러한 초기의 speckle rate의 감소는 Fig. 2(a)와 2(b)에서의 질량감소를 통해서도 코팅된 도료의 용제증발로 인한 것임을 확인할 수 있으며, 증발속도의 변화가 있지만 일정범위에서 일정한 값을 이루는 것을 보아 용제의 직접적인 증발과정임을 확인할 수 있다. 즉, A Tent [2]의 건조과정에서의 (Ⅰ)에 해당하는 것을 알 수 있다.

두 번째 부분에서 첫 번째 부분과는 달리 speckle rate의 심한 변화가 나타나 쉽게 판단하기는 어렵다. 그러나 Fig. 2(a)와 2(b)의 해당하는 시간의 결과를 볼 때에는 지속적인 질량의 감소가 이루어지고 있음을 통하여, 코팅된 도료의 표면에서 용제의 증발은 지속적으로 발생하지만 첫 번째 부분에서의 코팅된 도료의 표면에서의 용제의 직접적인 증발과는 달리 용제의 증발과 더불어 코팅도막의 내부에서의 변화로 인해 speckle rate의 급격한 변화가 나타난 것으로 확인할 수 있다. 또한, 이러한 두 번째 부분에서도 일정한 범위에서의 변화를 보이는 초기부분과 speckle rate가 증가하는 후기 부분으로 나눌 수가 있으며, 특히 후기부분에서의 speckle rate의 증가는 용제의 증발과 더불어 코팅도막 내부에서의 입자들의 재배열을 통한 움직임을 뚜렷하게 보여주고 있다.

마지막으로 세 번째 부분에서는 안정화를 보이면서 평탄영역을 형성하는 모습을 보인다. 실제로 이 부분이 시작되는 부근에서 Fig. 2(a)와 2(b)의 질량의 변화도 일정해지는 모습으로 나타나 용제의 증발이 끝나는 시점으로 볼 수 있다.

Fig. 3(b)에서는 Fig. 3(a)을 log 스케일의 값으로 나타내었다. log 수준에서는 Fig. 3(a)의 평탄영역에서 확인하기 힘들었던 부분들에 대한 값을 확인할 수 있으며, 이를 통해 용제의 증발 이후의 코팅 도막의 건조과정을 조사할 수 있다. 이때의 speckle rate는 용제의 증발이 끝나고 도막 내부에서의 입자간의 움직임도 서서히 고정되어 가는 과정이라고 볼 수 있으며, 특히 log 스케일에서의 평탄영역이 나오는 시점인 4160.5 ± 104.3초(69.3 ± 1.7분)이 건조가 끝나는 시점으로 판단된다. Table 1에서는 도막두께에

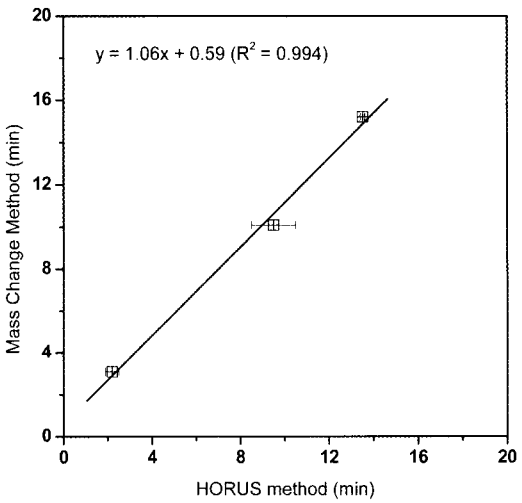


Fig. 4. Correlation between HORUS and mass change method.

따라 HORUS의 log 스케일에서 측정된 건조시간이 164,525 ± 32.7분(45.7 ± 0.5시간), 165,240 ± 25.9분(45.9 ± 0.1시간), 164,883 ± 38.3분(45.8 ± 1.0시간), 165,205 ± 12.3분(45.9 ± 1.7시간)으로 나타났다. Linear 스케일에서의 건조시간이 도막의 두께에 따라 달라지는 것과는 달리 log 스케일에서는 4035.3 ± 85.0초(67.3 ± 1.4분)의 값을 가지는 것으로 나타났다. Linear 스케일과 질량변화에서는 도막의 두께에 따라 건조시간이 결정되지만, log 스케일에서는 용제 증발 이후의 과정을 포함하고 있기 때문에 도막두께보다는 건조거동에 따른 차이가 나타나지 않는 동일한 도료에서 같은 값을 나타내는 것으로 판단할 수 있다.

측정된 건조시간은 질량변화가 없어지는 시점을 기준으로 15.2분으로 측정되었으며, HORUS의 광학적인 speckle image의 변화가 없어지는 시점을 기준으로 하였을 때의 건조시간은 69.3분으로 측정되어 질량변화 이후에 나타나는 광학적 변화를 통해 좀 더 세밀한 건조시간을 측정할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 HORUS를 통해 질량변화에 따른 결과와의 상관성을 확인하기 위해 Table 1의 결과를 토대로 Fig. 4의 상관관계를 유추하였다. 이때, 기준이 되는 HORUS의 건조시간은 linear 스케일을 기준으

로 하였다. 질량변화를 통해 얻어진 건조시간과 HORUS의 speckle rate의 변화를 통해 linear 스케일에서 측정된 건조시간과의 상관계수는 y = 1.06x + 0.59 (R^2 = 0.994)로 나타났으며, 높은 상관관계임을 확인할 수 있다. 따라서 HORUS의 linear 스케일에서의 speckle rate를 통해 코팅된 도료의 용제 증발 및 질량변화에 따른 값을 확인할 수 있다. 그러므로 HORUS를 이용한 도료의 건조거동은 용제의 증발을 통한 질량변화뿐만이 아니라 용제의 증발 이후의 건조과정에서 발생하는 거동에 대하여 연구하는 데 도움이 되지만, 건조거동에 대해 연구하기 위해서는 이러한 질량변화와 광학적 변화 이외에도 도막의 물리적·기계적인 성질과 성능 및 화학적 변화에 따른 건조시간을 정확하게 측정하여 비교할 필요성이 있다.

4. 결 론

로진을 이용하여 제조된 천연도료의 건조거동을 확인하기 위해 건조가 진행하는 동안의 천연도료의 질량변화와 speckle image를 통한 광학적 변화를 이용하여 측정하였고, 두 측정방법 사이의 상관관계를 조사하였다. 그 결과, HORUS를 이용한 광학적인 측정방법을 통해 측정한 건조시간은 linear 스케일에서 133.8 ± 15.6초(2.2 ± 0.3분), 373.9 ± 73.9초(6.2 ± 1.2분), 568.2 ± 59.9초(9.5 ± 1.0분), 809.6 ± 3.0초(13.5 ± 0.1분)이고, log 스케일에서는 164,525 ± 32.7분(45.7 ± 0.5시간), 165,240 ± 25.9분(45.9 ± 0.1시간), 164,883 ± 38.3분(45.8 ± 1.0시간), 165,205 ± 12.3분(45.9 ± 1.7시간)으로 나타났다. 질량변화를 통해 측정한 값은 184.70초(3.1분), 605.87초(10.1분), 914.09초(15.2분)로 나타났다. Linear 스케일에서의 건조시간은 질량변화를 통한 건조시간과 깊은 상관관계가 있으며, log 스케일에서의 건조시간은 건조거동에 따라 결정되기 때문에 같은 도료를 사용하여 도막의 두께별로 측정한 값에서 같은 결과를 나타낸다. 그러므로 HORUS를 이용한 도료의 건조거동은 용제의 증발을 통한 질량변화뿐만이 아니라 용제의 증발 이후의 건조과정에서 발생하는 거동을 살피는 데 하나의 중요한 방법으로 사료된다.

사 사

이 연구는 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(Eco-Technopia 21 Project) 지원에 의해 수행되었다.

참 고 문 헌

1. 한국산업규격(KS M 5000-2511), 도료의 건조시간 시험방법(바니쉬, 락카, 에나멜 및 수성도료).
2. Tent A. and K. Nijenhuis. 2000. The film formation of polymer particles in drying thin films of aqueous acrylic latices. Journal of Colloid and Interface Science 232; 350-363.
3. Amalvy, J. I., C. A. Lasquibar, and R. Arizaga. 2001. Application of dynamic speckle interferometry to the drying of coatings. Progress in Organic Coatings 42; 89-99.
4. Einstein, A. 1905. Über die von der Molekularkinetischen Theorie der Wärme Geforderte Bewegung von in Ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen. Ann. Phys. 17, 549.
5. Brunel, L. 2005., Film formation analyser, Technical design report.
6. Dainty, J. C. (Ed.). 1975. Laser speckle and related phenomena, Springer, Berlin.
7. Erf, R. K. (Ed.). 1978. Speckle metrology, American Press, New York.