

含有紫外光安定劑塗膜劣化之研究

張 上 鎮

摘 要

塗膜很容易受紫外光的影響而劣化，本試驗的主要目的是研究紫外光安定劑添加入塗料中對於塗膜耐光性之影響，並研究塗膜受紫外光作用所產生之劣化。本試驗使用二種紫外光安定劑，即2,4-雙羟基二甲苯酮（HBP）與2-氨基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯（ECPA）分別添加於硝化纖維素拉卡塗料（NC）與聚脲酯塗料（PU）中，以此作為防止臺灣杉表面色變之保護劑。以掃描電子顯微鏡、X光能量散射分析儀進行檢視與分析塗膜表面之變化情形，試驗結果顯示含有紫外光安定劑之塗料系統不但不能發揮其保護功效，抑止臺灣杉之色變，相反地，反而加速塗膜的劣化。此乃因為紫外光安定劑與塗料樹脂的相容性不好，故含有紫外光安定劑之塗膜靜置於常溫室內一段時間後，即產生分離作用，紫外光安定劑單獨或是與塗料中矽類添加物結合後，慢慢地析出於塗膜表面，先集聚成塊狀、片狀或長條狀的構造物，然後再分裂成顆粒狀的類似結晶物，如果將含有紫外光安定劑之塗膜曝露於紫外光下，則受紫外光之影響而加速了紫外光安定劑與塗料樹脂之分離作用，使得塗料樹脂亦遭受破壞，而塗膜表面則佈滿容易剝離的顆粒狀類似結晶物，這些顆粒狀的類似結晶物經由光譜分析確知為紫外光安定劑，換言之，含有紫外光安定劑之塗膜受光之作用會劣化成佈滿顆粒狀紫外光安定劑之表面。

關鍵詞：塗料、紫外光安定劑、掃描電子顯微鏡、X光能量散射分析、紅外線光譜分析、光劣化、相容性、類似結晶物。

張上鎮.1987.含有紫外光安定劑塗膜劣化之研究.林業試驗所研究報告季刊,2(2):165-185.

Degradation of Coatings Containing UV-Stabilizers

Shang-Tzen Chang

{SUMMARY}

The objective of this study was to determine the effect of ultraviolet stabilizers on the performance of clear coating films in the prevention of discoloration of *Taiwania cryptomerioides* lumber. It was accomplished by using scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDXA) technique and infrared (IR) spectroscope. Clear coating systems studied were

nitrocellulose(NC) and polyurethane(PU) consisted of 2,4-dihydroxy-benzophenone (HBP) or ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (ECPA) which functioned as an ultraviolet absorber.

SEM observations showed that crystalline particles appeared on the coating films studied as it was exposed to ambient conditions or ultraviolet light. The EDXA technique revealed silicon signals from the silicone-type additives in the crystalline particles. Further analysis with infrared spectroscopy demonstrated that the crystalline particles were actually the ultraviolet stabilizers.

Conclusions drawn from these findings are as follows:

1. Due to their incompatibility, ultraviolet stabilizers, whether alone or combined with silicone-type additives, separate from coating resins in the form of crystalline particles.
2. This separation is accelerated by the exposure to ultraviolet light.
3. The clear coating systems containing the aforementioned ultraviolet stabilizers are vulnerable to the deleterious effects of ultraviolet light and therefore are rendered inoperative in the protection against discoloration of *Taiwania cryptomerioides* lumber.

Key Word: Nitrocellulose, polyurethane, ultraviolet stabilizers, SEM, EDXA, IR, discoloration, degradation, incompatibility, crystalline particle, silicon, separation, *Taiwania cryptomerioides* Hay.

Chang, S.T. 1987. Degradation of coating containing UV-stabilizers. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series, 2(2): 165-185.

一、緒 言

木材塗裝的首要目的就是為了保護木材，使木器產品在使用環境下不會因各種因子的影響而產生色變、污染、磨損等破壞。為了使塗料確實發揮保護木材的功效，選用塗料時必需考慮使用環境下容易使木材產生危害的因子，針對其特性而選擇適宜的塗料，甚至可於塗料中添加特殊的添加物，以便達到其保護木材的功能。

臺灣杉為本省重要且優良的造林樹種，雖然其性質及加工性能非常良好，但其鮮紅色的紋理却很容易變黑，此項缺點大大地降低了臺灣杉製品的價值，亦使加工業者與使用者頭痛，為了防止臺灣杉

表面之色變，筆者曾選用了市面上最常使用的兩種透明塗料，即硝化纖維素拉卡 (Nitrocellulose lacquer) 與聚脲塗料 (Polyurethane coating) 予以塗裝，試驗結果得知臺灣杉僅僅以普通的透明塗料塗裝並不能抑止其色變。再經由進一步的研究，得知引起臺灣杉表面色變的主要因子為大氣中的陽光與氧氣(張上鎮及馬子斌，1985)。針對此色變因子，塗料中添加紫外光安定劑 (Ultraviolet stabilizers)，即 2,4-雙羥基二甲苯酮 (2,4-Dihydroxy-benzophenone, HBP) 或 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate, ECPA)，試驗結果顯示雖然兩種塗料內均含有紫外光安定劑，却仍無法抑止

臺灣杉表面的色變反應。一般而言，於塗料中添加紫外光安定劑在合理的期間中可以抑止因光之作用而產生的光劣化反應，但是在筆者的研究中，於所選用的塗料中添加紫外光安定劑，不但不能抑止臺灣杉表面的色變，相反地，經由曝露試驗後，以色差計測量，比較色差值的變化，發現以添加紫外光安定劑之塗料予以塗裝之試材，變化反較以對照塗料塗裝之試材來得大，以一般傳統式的塗膜性質試驗分析，無法找到造成此差異之原因，於是筆者便進一步以掃描電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)、X光能量散射分析儀 (Energy dispersive X-ray analysis, EDXA) 與紅外線光譜儀 (Infrared spectrophotometer, IR) 進行分析，希望能探究出原因。

掃描電子顯微鏡與X光能量散射分析儀均為優良的表面分析儀器 (Parham, 1975)，曾被普遍的用來檢視與分析各種材料的表面特性，但是却很少用來檢視與分析塗膜劣化後的變化，Vasishth 等 (1974) 曾以掃描電子顯微鏡檢視木材上假漆 (varnish) 風化後的變化，發現塗膜上出現許多面裂的破壞。Post及Ballard (1980) 的研究了解了太陽塗料 (Solar coatings) 的劣化情形，並確認掃描電子顯微鏡為檢視塗膜劣化的良好工具。X光能量散射分析儀的基本原理是以電子光來打擊試樣，由試樣表面釋放出來的X光能量即可得知其表面所含有之元素，凡是原子素比氖 (Neon) 大的元素均可以X光能量散射分析儀偵測出來，在Parham (1975) 的報告即指出X光能量散射分析儀可以探測出木材內所含的砂砂沉積物。紅外線光譜儀則用來分析物質的化學結構變化，經由光譜的分析與比對，可以確認其化學成分。

本試驗的目的以掃描電子顯微鏡、X光能量散射分析儀與紅外線光譜儀對塗膜的特性進行檢視與分析，以探討各種含有紫外光安定劑塗膜之劣化情形及為何於塗料中添加紫外光安定劑並不能達到預期的保護效果。

二、材料與方法

(一)試驗材料

1.試材

本試驗所使用之樹種為臺灣杉 (Taiwania Cryptomerioides Hay)，樣木係採自高雄六龜分所第三林區，樹齡約為40年。伐倒後，每隔 100 cm截取一段，將離地 200cm 至 600cm之原木以帶鋸製成 9cm×100cm×1.5cm 板材，隨後立即乾燥至木材含水率為10~12%，乾燥後即選取具有鮮紅色條紋之心材，將之製成不規則之試片，試片製成後便以各種塗料系統加以塗裝。

2.塗料

本試驗所使用之塗料為市面上常用之硝化纖維素塗料與聚脲酯塗料兩種，而所選用的紫外光安定劑為 2,4- 雙羥基二甲苯酮 (2,4-Dihydroxy-benzophenone) 與 2- 氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate)，紫外光安定劑之添加量為塗料溶液之 5%。

(二)試驗方法

首先將試片用60號砂紙予以砂磨，砂磨後之試片分別用調配好之塗料予以刷塗，一共刷塗 4 次，每次刷塗前均待前次塗膜充分乾燥並予以輕微砂磨後再進行之，塗裝好之試片置於室溫下一星期令其充分乾燥，乾燥後之試片便分別置於植物燈下或室外陽光下進行曝露試驗，經過一定的曝露時間後，將塗膜進行分析比較。

(三)分析方法

有關塗膜表面的變化情形以掃描電子顯微鏡進行檢視。本試驗使用 Hitachi 製 Model S-520 掃描電子顯微鏡。以 20KV 之加速電壓進行觀測與照相。為了避免電子充電 (Electron charging) 的現象，所有的試片均予先充分的乾燥，然後再以離子濺鍍器 (Ion sputter, Eiko Engineering, Model IB-2) 在試片表面覆上一層薄薄的金離子。本試驗所用的X光能量散射分析儀為 PGT

Princeton Gamma Tech)製 Model System-III。

至於塗膜表面化學組成分之變化則以紅外線光譜儀進行分析，首先以解剖刀將塗膜的最表層輕輕地刮下使成粉末狀碎屑，將適量的粉末狀試樣與溴化鉀 (KBr) 混合均勻後，在打片機裏以8,000kg之高壓製成薄片 (disc)，然後立即以紅外線光譜儀分析其化學結構，本試驗所使用之紅外線光譜儀為 Perkin-Elmer 製 Model 783，所測定的光譜範圍為 4,000~200cm⁻¹。

三、結果與討論

(一)硝化纖維素拉卡系統塗膜之變化

NC 拉卡 (硝化纖維素拉卡) 具有作業性良好、乾燥快速、修補容易、研磨容易與價格低廉等特性 (丁昭義, 1983; Kem and Moen, 1986)，因此為木器家具普遍使用的塗料之一。但是 NC 拉卡

的耐久性並不好，另外由以前的研究 (張上鎮及馬子斌, 1985) 得知，臺灣杉表面的色變主要係受到大氣因子中的光與氧氣的作用而產生，為了防止臺灣杉表面的色變，於是試用了兩種較常使用的紫外光安定劑，即 HBP 與 ECPA 添加於 NC 拉卡塗料中，經由顏色變化分析與各項塗膜性質分析，顯示臺灣杉以 NC+HBP 與 NC+ECPA 塗裝後並不能抑止臺灣杉的色變，且塗膜的耐久性亦未獲得改善 (張上鎮及馬子斌, 1985)。

NC+HBP的塗膜完全乾燥時以掃描電子顯微鏡檢視，其結果如圖 1 所示，塗膜十分平坦光滑，但是經過植物燈64天照射後，塗膜即受到光的作用而產生明顯的劣化 (圖 2)，塗膜的表面出現許多顆粒狀與針狀的類似結晶物，圖 3 為其 5,000倍電子顯微鏡圖，顆粒狀類似結晶物之大小均小於3μm，此外，少部分的塗膜表面呈現如圖 4 的破壞，塗膜的表面呈現少許的塊狀結構體，而塊狀結構體的

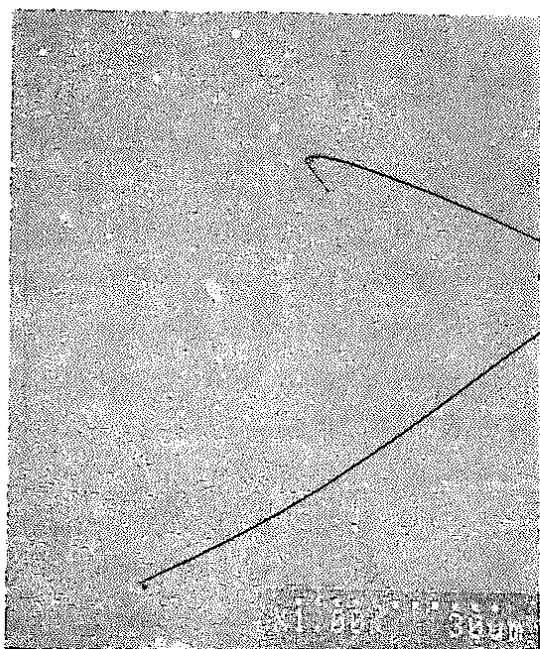


圖1. NC+HBP 對照塗膜之掃描電子顯微鏡圖。(X1000)

Figure 1. Smooth surface observed at the SEM micrograph of control NC+HBP coating film. (X1000)

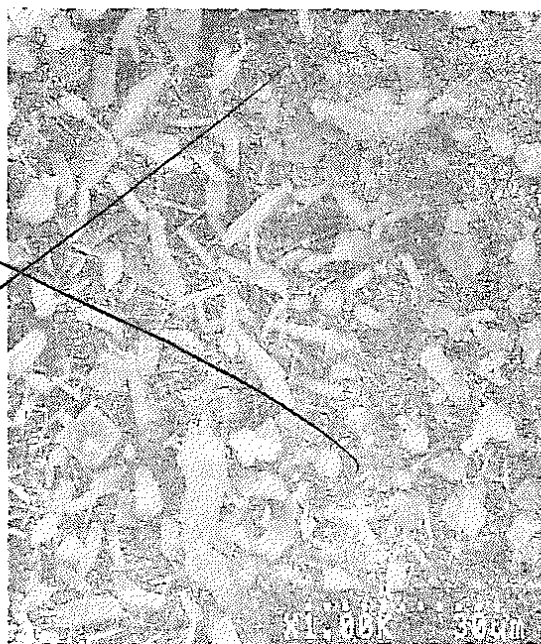


圖2. NC+HBP 塗膜經過64天植物燈照射後之掃描電子顯微鏡圖。(X1000)

Figure 2. Deterioration of NC+HBP coating film after exposure to plant lamp for 64 days (X1000)

周圍則出現很多碎裂的顆粒狀結晶物，由這些觀測結果顯示 NC+HBP 的塗膜，受到光的作用首先出現塊狀結構體，然後再進一步被分解成顆粒狀或針狀的類似結晶物。

試材以 NC+HBP 塗裝後置於室內常溫下，經過一段時間後，以掃描電子顯微鏡觀測之，發現塗膜表面自身產生了極大的變化（圖 5，圖 6 與圖 7），由這些電子顯微鏡圖顯示，即使沒有光的作用，NC+HBP 塗膜自身亦會產生分離的現象，NC 塗料中所添加的添加物會集聚在一起且析出，在塗膜之表面出現塊狀、片狀與長條狀結構物，然而，沒有添加紫外光安定劑之 NC 塗膜即使曝露於室外陽光下，雖然塗膜表面產生了劣化，變成粗糙不平整的表面，但是卻不會出現上述的結構物（圖 8），由這些結果得知，NC 塗料與所添加的 HBP 紫外光安定劑產生了非相容性（Incompatibility）的問題，雖然 HBP 與 NC 塗料混合後，初期似

乎混合均勻毫無問題，但是經過一段時間後，兩者即相互分離，以至於在 NC 塗料的表面出現了類似結晶物的析出。

以掃描電子顯微鏡所附屬的 X 光能量散射分析儀分析圖 5 中箭頭所指之類似結晶物，其結果如圖 9 所示，其中在 2.2KV、9.6KV 與 11.5KV 的三個吸收峯是由試樣上包覆之金離子膜所引起的，因此其強度相當明顯，此外在 1.7KV 的吸收峯是屬於矽元素 (Si) 的 X 光射線圖譜，因 NC 塗料內原本就添加了滑石粉 (Talc) 供作體質顏料，滑石粉為一種含有矽的化合物，故圖 9 中之 Si 元素吸收峯主要是來自滑石粉，由此得知析出的結晶物含有滑石粉的成分。圖 7 的片狀類似結晶物以 X 光能量散射分析儀予以分析，亦得到如同圖 9 的光譜圖。再將 NC+HBP 塗膜的最表層以解剖刀輕輕地刮下，與 KBr 混合均勻後，經由紅外線光譜分析儀分析，其結果如圖 10 所示，圖 10 中之 A 光譜圖



圖3. NC+HBP 塗膜經過64天植物燈照射後出現顆粒狀之類似結晶物。(X5000)
Figure 3. Crystalline particles appeared on the NC+HBP coating film after exposure to plant lamp for 64 days. (X5000)

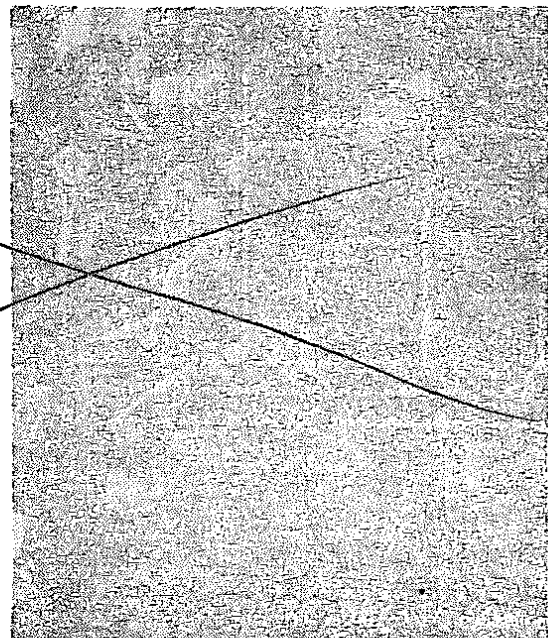


圖4. NC+HBP 塗膜經過64天植物燈照射後之掃描電子顯微鏡圖。(X2000)
Figure 4. Deterioration of NC+HBP coating film after exposure to plant lamp for 64 days. (X2000)

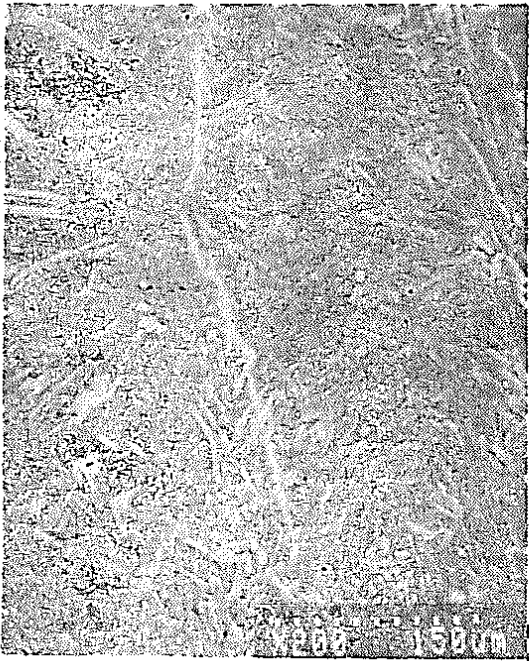


圖5. NC+HBP 塗膜靜置於常溫環境下一段時間後之掃描電子顯微鏡圖。(X200)

Figure 5. Surface of NC+HBP coating films after sitting at ambient conditions for a short period. (X200)



圖6 NC+HBP 塗膜靜置於常溫環境下一段時間後，表面出現長條狀之結構物。(X200)

Figure 6. Surface of NC+HBP coating films after sitting at ambient conditions for a short period. (X200)

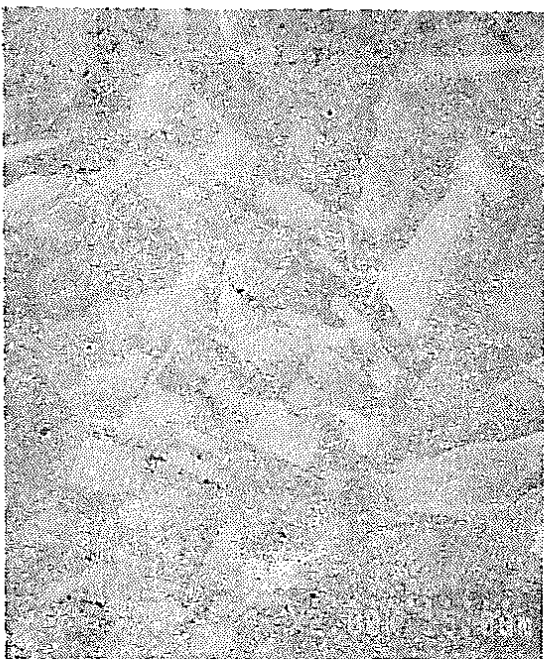


圖7. NC+HBP 塗膜靜置於常溫環境下一段時間後，表面呈現片狀之結構物。(X2000)

Figure 7. Magnification of crystalline surface of NC+HBP coating film after sitting at ambient conditions for a short period. (X2000)

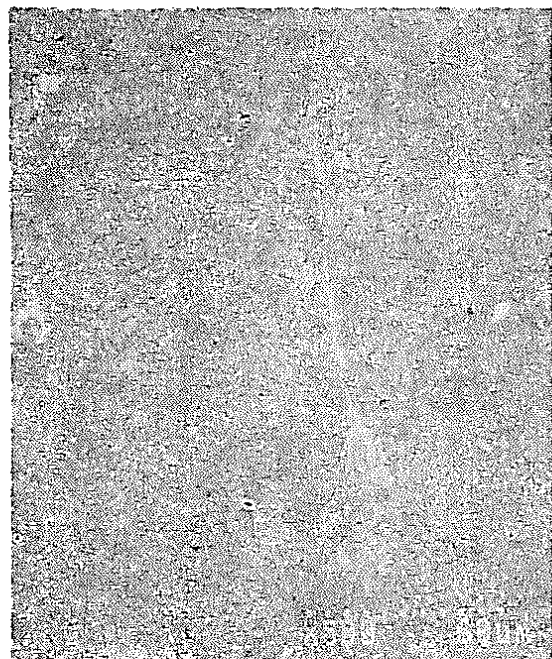


圖8. NC 塗膜經過90天室外陽光之照射後的掃描電子顯微鏡圖。(X500)

Figure 8. Degradation of NC lacquer film after exposure to sunlight for 90 days. (X500)

為塗膜的對照圖譜，此圖譜的吸收峯主要是 NC 樹脂的吸收峯，再加以些許的 HBP 吸收圖，當 NC + HBP 塗膜經過光照射或靜置相當時間後，其表面的結構完全改變，出現了類似結晶物之結構，這些類似結晶物之化學結構經由紅外線光譜分析（圖 10B & 圖 10C），再與圖 11C 的 HBP 光譜圖比較，得知這些塗膜表面所呈現的類似結晶物主要是 HBP 化合物。

圖 12 為 NC 塗料經過室外陽光照射後之紅外線光譜圖，比較圖 12 中 A 與 B 的光譜，發現 B 光譜圖在 530cm^{-1} 、 470cm^{-1} 與 425cm^{-1} 位置出現 3 個微弱吸收峯，這些吸收峯屬於滑石粉的特性吸收峯，換言之，NC 塗膜經過光照射後，塗膜出現可偵測之滑石粉成分，由此得知，NC 樹脂受到光照射而劣化，但是滑石粉為無機類之添加物，並不會受光的照射而劣化，經過一段時間後，滑石粉即顯露於塗膜表面，再加上樹脂本身的劣化，使得 NC 塗

膜呈現粗糙不平整的表面（圖 8）。

由 NC + ECPA 塗料系統所觀察到的塗膜變化與 NC + HBP 塗料系統的變化不盡相同，圖 13 為 NC + ECPA 對照塗膜之掃描電子顯微鏡圖，放置於室內一段時間後，塗膜仍然十分平坦，僅有少許的塗膜表面局部出現零星顆粒狀的類似結晶物（圖 14），但當塗膜經過植物燈或室外陽光照射後，塗膜即受到光的影響而產生劣化，塗膜表面變得粗糙不平整，且出現許多微裂縫（圖 15），同時亦有零星顆粒狀的類似結晶物出現於局部的塗膜上（圖 16）。以紅外線光譜分析儀分析 NC + ECPA 最表層塗膜之化學結構變化，得知塗膜無論是靜置於室內一段時間或是經過光照射，其紅外線光譜圖與對照組的一樣（圖 17）並無任何差異，由此得知 NC + ECPA 塗膜表面出現的顆粒狀結晶物數量非常少，難以由紅外線光譜圖中探測。雖然 NC + ECPA 塗料系統不像 NC + HBP 塗料系統一樣會產生顯著

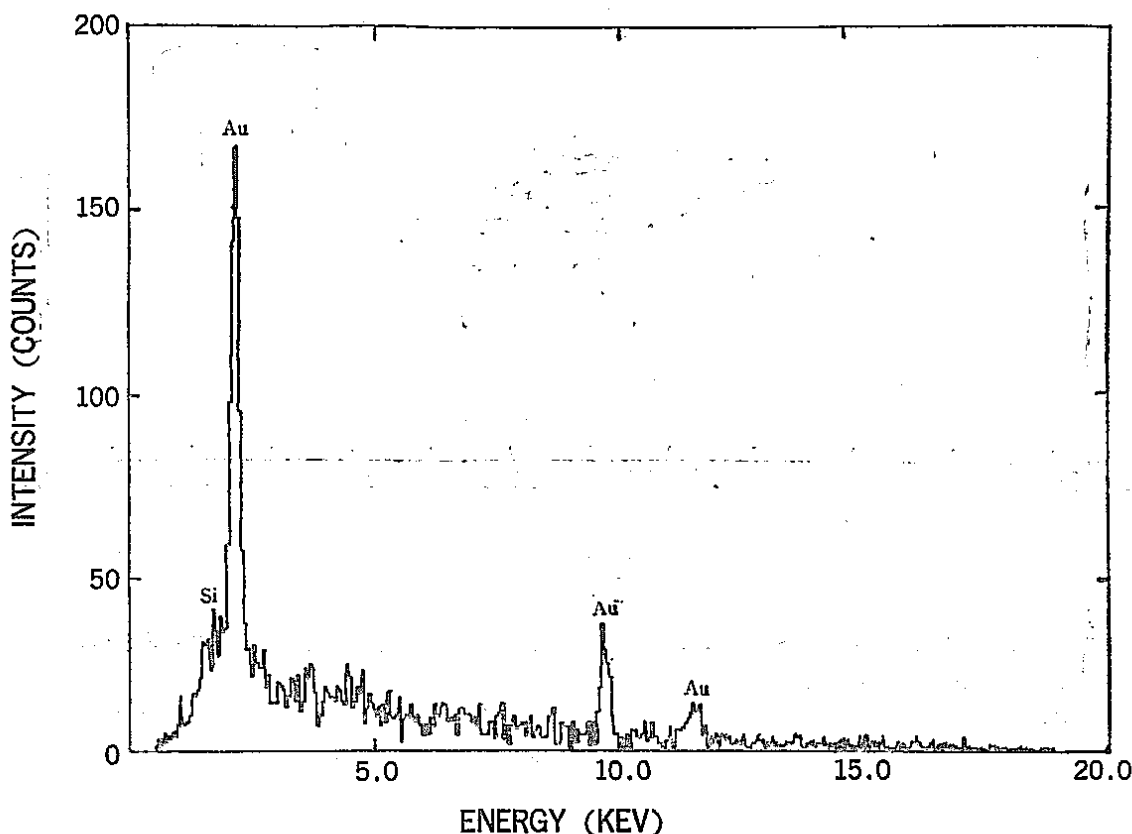


圖 9. 圖 5 中片狀結構物之 X 光能量散射分析光譜圖

Figure 9. EDXA spectrum of crystalline particles showed at Figure 5.

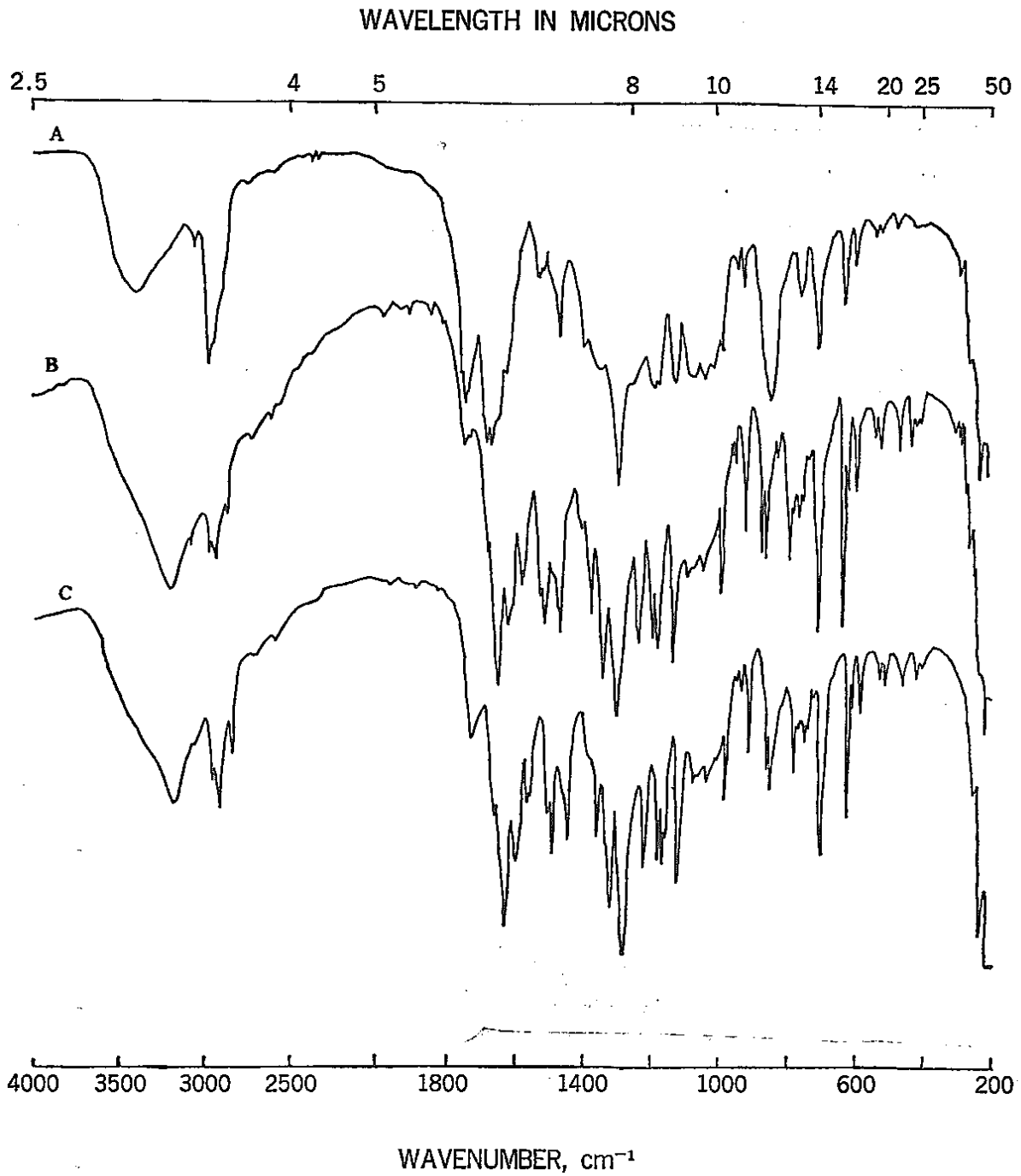


圖10. NC+HBP 塗膜之紅外線光譜圖，A. NC+HBP 對照塗膜，B. NC+HBP 塗膜靜置於常溫環境下90天，C. NC+HBP 塗膜經過64天植物燈照射。

Figure 10. Infrared spectra of NC+HBP coating films. A. control, B. after sitting at ambient conditions for 90 days, C. after exposure to plant lamp for 64 days.

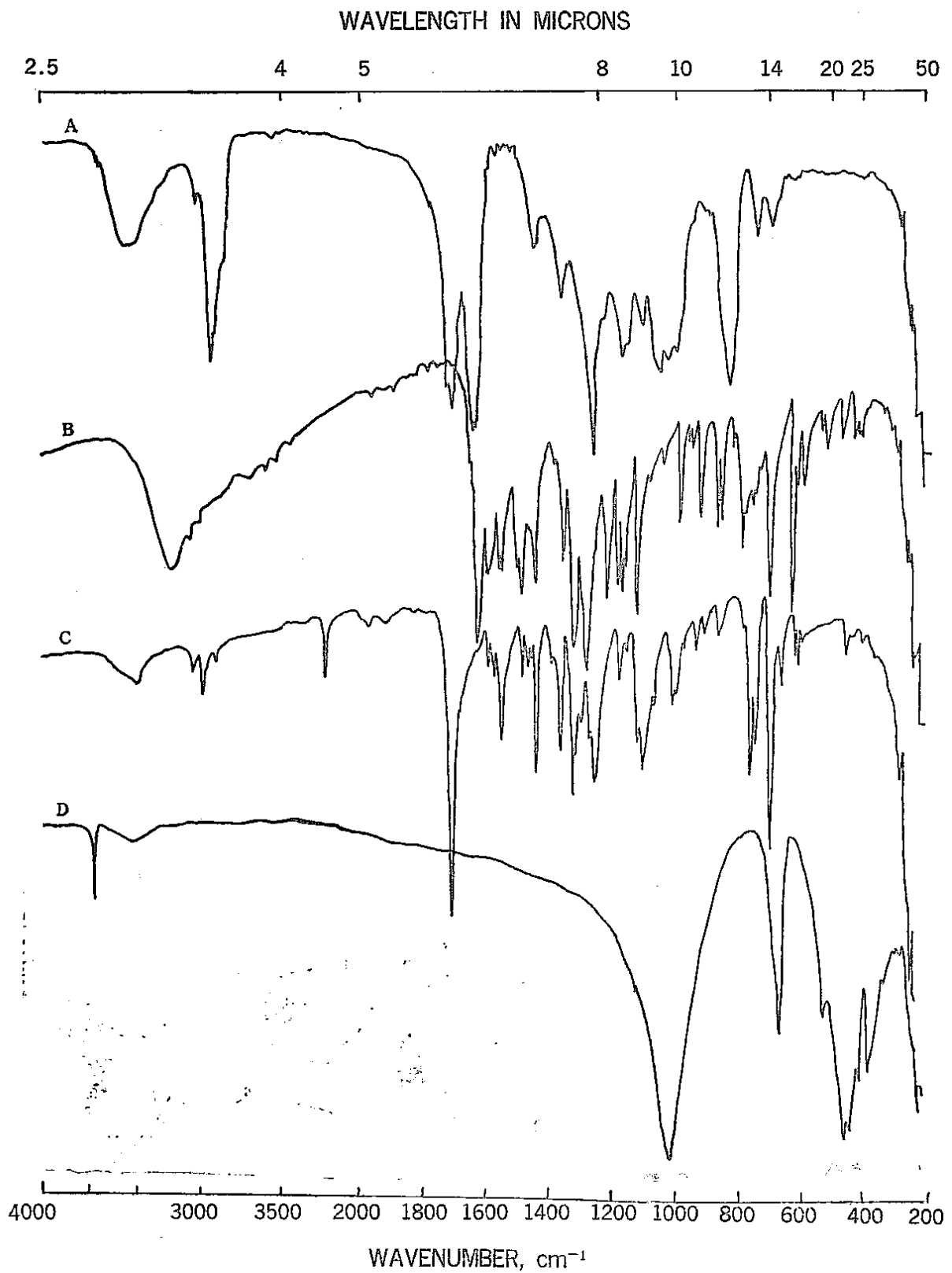


圖11. NC 樹脂與其添加物之紅外線光譜圖，A. NC 樹脂，B. 滑石粉，C. HBP，D. ECPA.
Figure 11. Infrared spectra of NC (A), talc (B), 2, 4-dihydroxy-benzophenone (C) and ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (D).

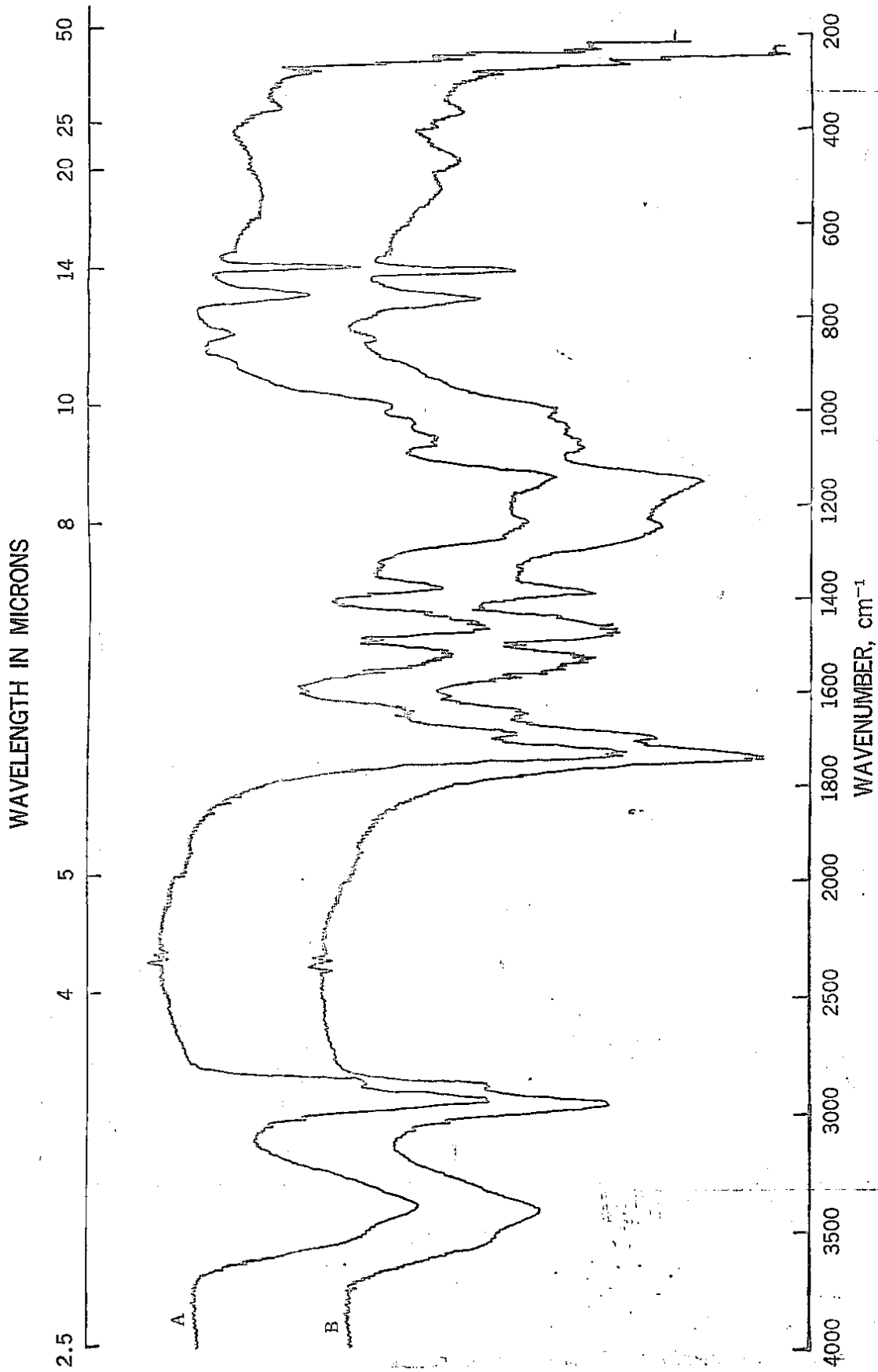


圖12. NC 塗膜經過64天紫外光照射後之紅外線光譜圖。A. NC 對照塗膜, B. NC 塗膜經過64天紫外光照射

Figure 12. Infrared spectra of NC coating films. A. control, B. after exposure to plant lamp for 64 days.

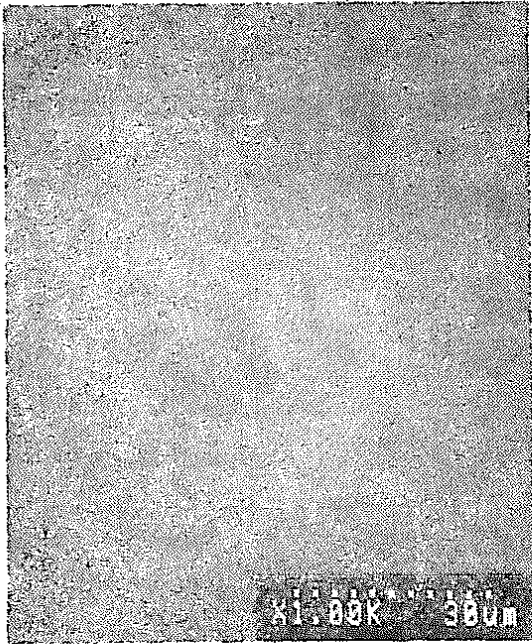


圖13. NC+ECPA 對照塗膜之掃描電子顯微鏡圖。(X1000)

Figure 13. SEM micrograph of control NC+ECPA coating film. (X1000)

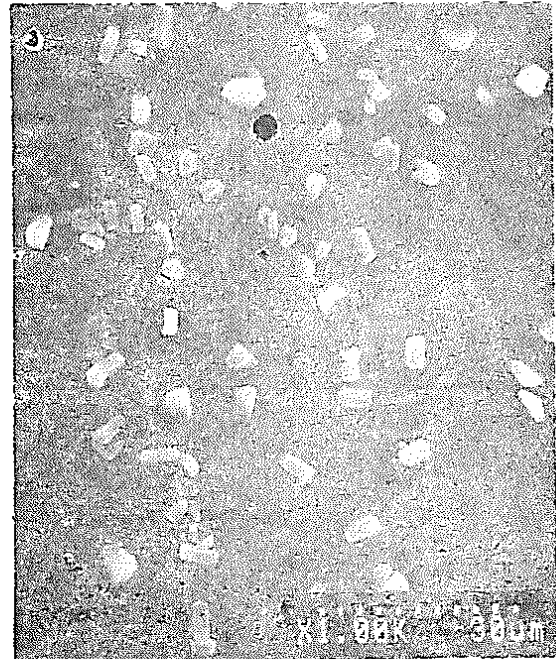


圖14. NC+ECPA 塗膜靜置於常溫環境下一段時間後之掃描電子顯微鏡圖。(X1000)

Figure 14. Surface of NC+ECPA coating film after sitting at ambient conditions for a short period. (X1000)



圖15. NC+ECPA 經過90天植物燈照射後之掃描電子顯微鏡圖。(X100)

Figure 15. Microchecks of NC+ECPA coating film after exposure to plant lamp for 90 days. (X100)

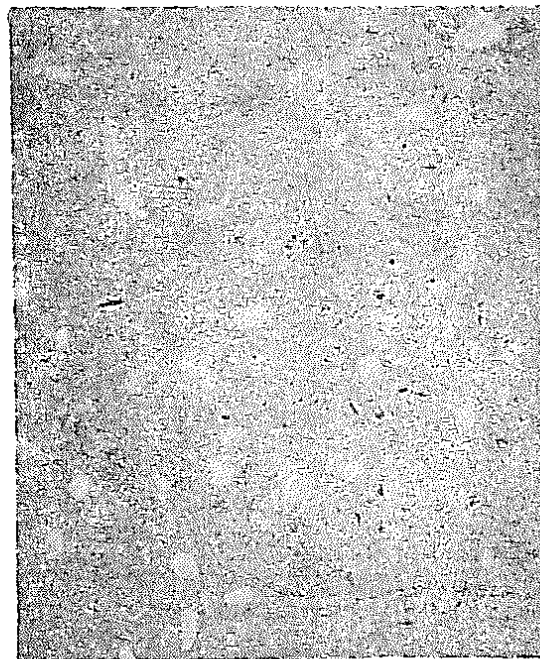


圖16. NC+ECPA 經過90天室外陽光照射後之掃描電子顯微鏡圖。(X500)

Figure 16. Crystalline particles scatteringly observed on the part of NC+ECPA coating film after exposure to sunlight for 90 days. (X500)

的非相容性問題，但是NC+ECPA塗膜仍受光的影響而劣化，無法發揮其保護功能。

綜合以上討論得知，對於NC拉卡塗料系統，本試驗所試用的兩種紫外光安定劑——HBP與ECPA——並不適合，添加後產生了非相容性的因

變，尤其HBP更為明顯，HBP添加入NC塗料中，經過一段時間或受光的作用後，即產生分離作用，HBP自身或HBP與NC中的滑石粉相結合而析出於塗膜表面，形成塊狀、片狀、長條狀甚至顆粒狀之類似結晶物。

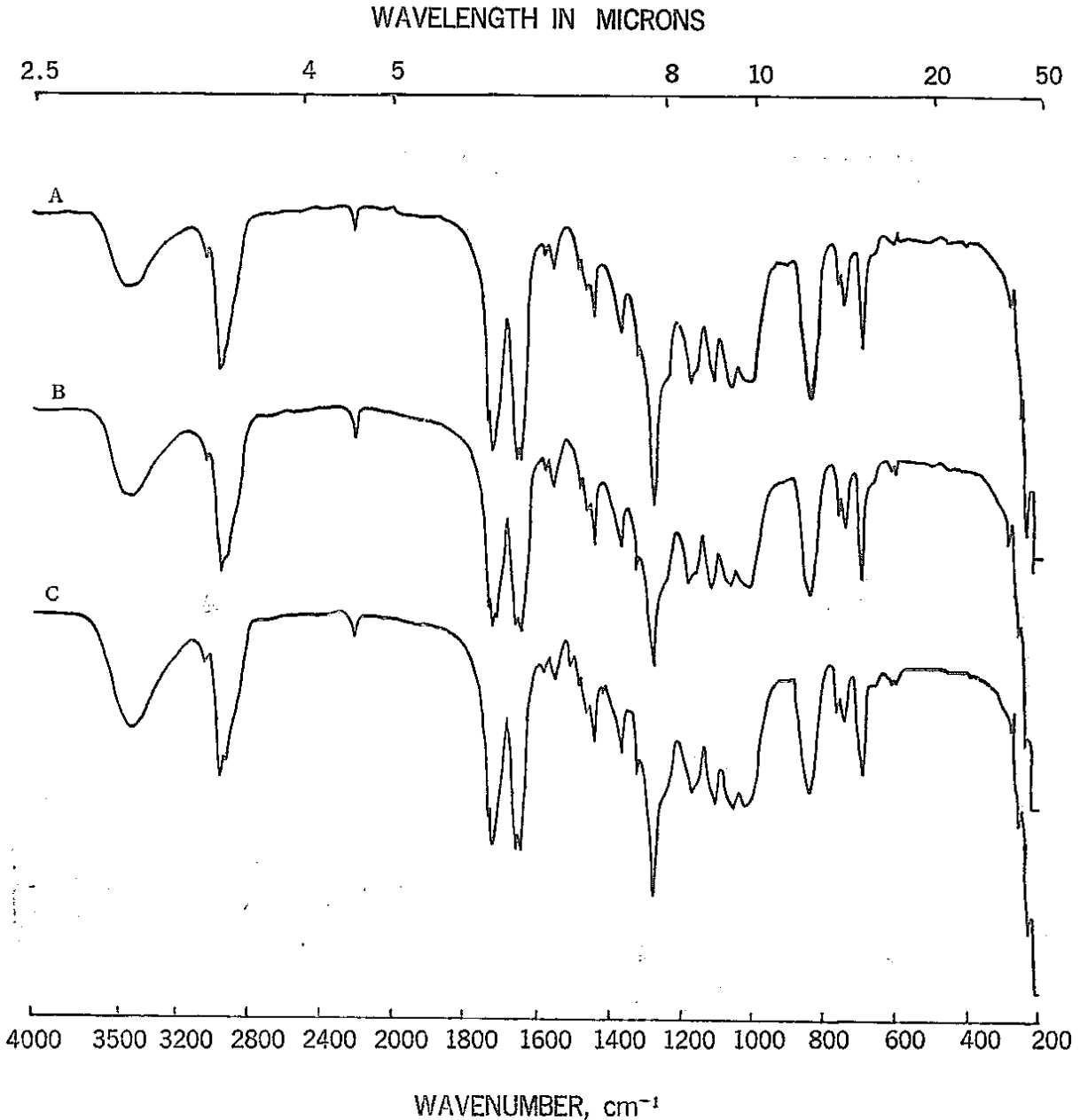


圖17. NC+ECPA 塗膜之紅外線光譜圖。A. NC+ECPA 封照塗膜，B. NC+ECPA 塗膜靜置於常溫環境下，C. NC+ECPA 塗膜經過90天室外陽光照射

Figure 17. Infrared spectra of NC+ECPA coating film. A. control, B. after sitting at ambient conditions for a short period, C. after exposure to sunlight for 90 days.

(二) 聚脲酯塗料系統塗膜之變化

PU (聚脲酯) 塗料係因為它擁有許多優良的特性受到業者的歡迎而普遍使用, 它具有耐化學藥品性、耐溶劑性、耐磨性、耐熱性及優良的韌性與硬度(丁昭義, 1983; Tirpak and Markusch, 1986)。圖18與圖19分別為 PU 塗膜對照組與 PU 塗膜經由室外陽光90天照射後之掃描電子顯微鏡圖, PU 塗膜受到光的作用而產生劣化, 即塗膜表面出現剝離的碎片及一些微裂縫(圖20)。以紅外線光譜分析儀分析 PU塗膜的化學變化, 即使經過90天陽光的照射, 亦未發現明顯的化學變化(圖20)。

一般而言, PU 塗膜容易受光的影響而產生黃化現象(張上鎮, 1984; Schollenberger and Stewart, 1976)。防止 PU 塗膜的黃化最簡單的方法就是添加紫外光安定劑, 本試驗選用了ECPA

紫外光安定劑作為添加物, PU+ECPA 塗膜充分乾燥後十分平滑(圖21), 但是靜置於室內環境一段時間後, 塗膜表面首先出現長條狀結構物(圖22), 然後這些長條狀結構物再慢慢分裂而形成顆粒狀的類似結晶物(圖23~25), 圖22之長條狀結構物經由X光能量散射分析儀分析結果如圖26所示, 除了在 2.2KV、9.6KV 與 11.5KV 三個吸收峯是來自試樣表面塗覆的金離子膜之外, 在 1.7KV 處出現了 Si 元素之吸收峯, 而圖27為PU 塗料本身所添加之消泡劑的X光能量散射光譜圖, 比較圖26與圖27之光譜得知, 圖26中 Si 元素之能量散射光譜主要是來自PU 塗料本身的添加劑如平坦劑(或消泡劑)的矽元素。同樣地圖25之顆粒狀結晶物以X光能量散射分析儀分析後亦得到類似的結果, 即含有矽元素。

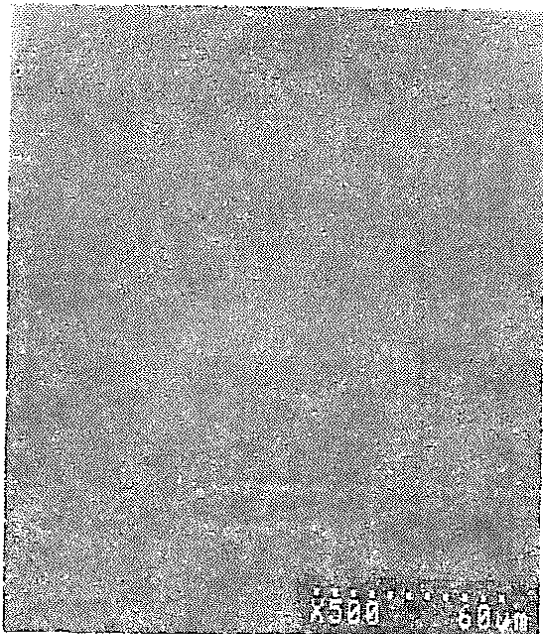


圖18. PU 塗膜之掃描電子顯微鏡圖。(X500)
Figure 18. SEM micrograph of control PU coating film. (X500)

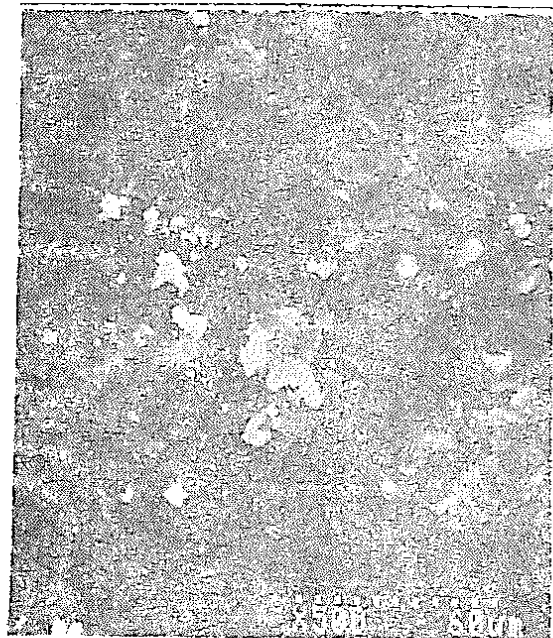


圖19. PU 塗膜經過90天室外陽光照射後之掃描電子顯微鏡圖。(X500)
Figure 19. Surface of PU coating film after exposure to sunlight for 90 days. (x500)

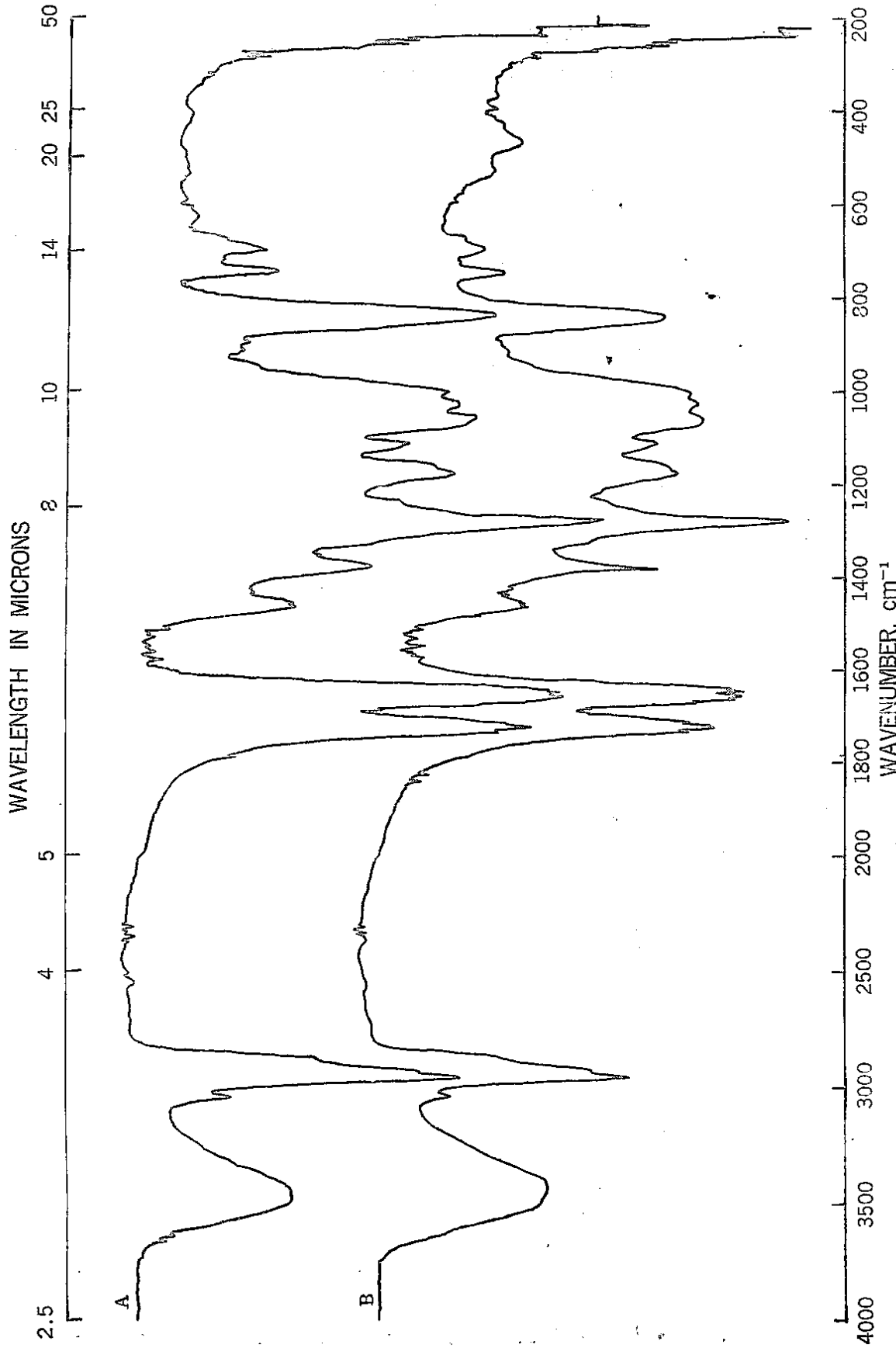


圖20. 塗膜經過90天室外陽光照射後之紅外線光譜圖。A. PU 對照組, B. PU 塗膜經過90天室外陽光照射
Figure 20. Infrared spectra of PU coating films. A. control, B. after exposure to sunlight for 90 days.

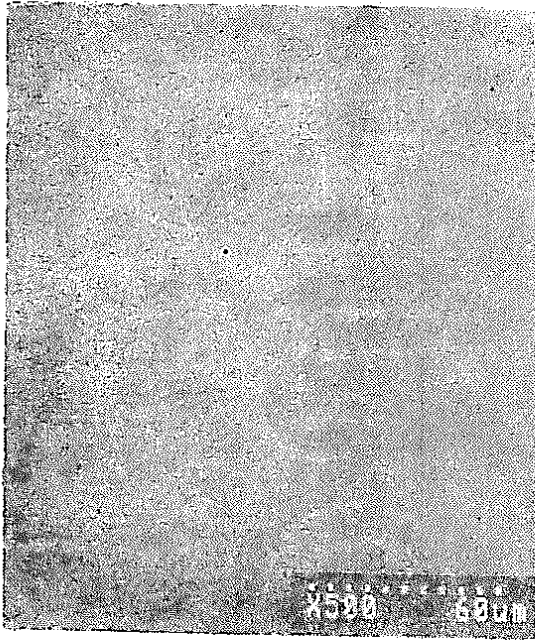


圖21. PU+ECPA 對照塗膜之掃描電子顯微鏡圖。(X500)

Figure 21. SEM micrograph of control PU+ECPA coating film. (X500)



圖22. PU+ECPA 塗膜靜置於室內常溫環境下90天後之掃描電子顯微鏡圖。(X200)

Figure 22. Surface of PU+ECPA coating film after sitting at ambient conditions for 90 days. (X200)



圖23. PU+ECPA 塗膜靜置於室內常溫環境下，塊狀結構與顆粒狀類似結晶物出現於表面。(X200)

Figure 23. Surface of PU+ECPA coating film after sitting at ambient conditions for a short period. (X200)



圖24. PU+ECPA 塗膜靜置於室內常溫環境下，塊狀結構慢慢地碎裂成顆粒的類似結晶物。(X150)

Figure 24. Degradation of crystalline particles appeared on PU+ECPA coating film after sitting at ambient conditions for a short period. (X150)



圖25. 顆粒狀的類似結晶物出現於經過90天在室內常溫環境下靜置之 PU+ECPA 塗膜上。(X2000)
Figure 25. Crystalline particles of PU+ECPA coating films after sitting at ambient conditions for 90 days. (X2000)

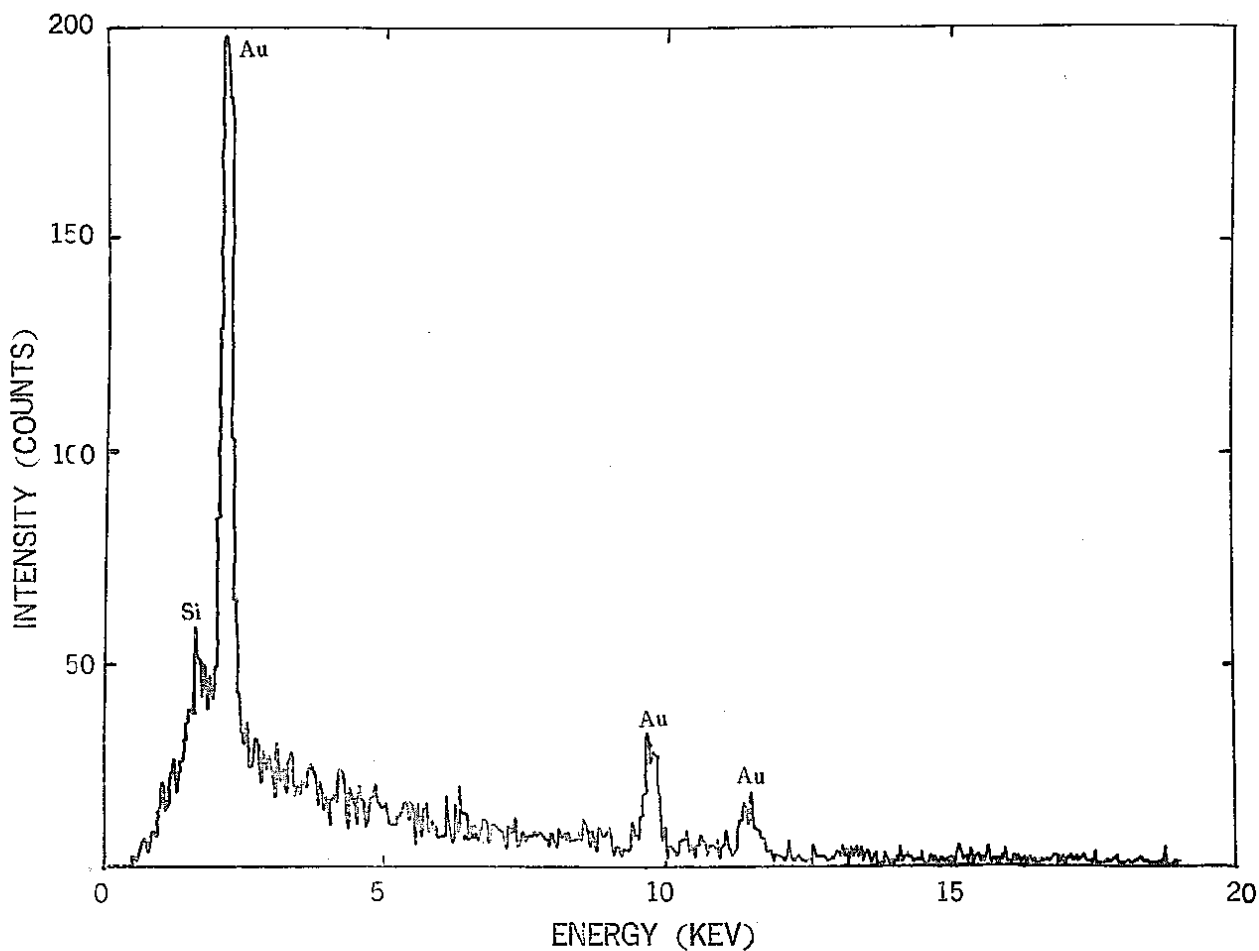


圖26. PU+ECPA 塗膜上長條狀結構物之X光能譜分析光譜圖
Figure 26. EDXA spectrum of crystalline particles observed on PU+ECPA coating film.

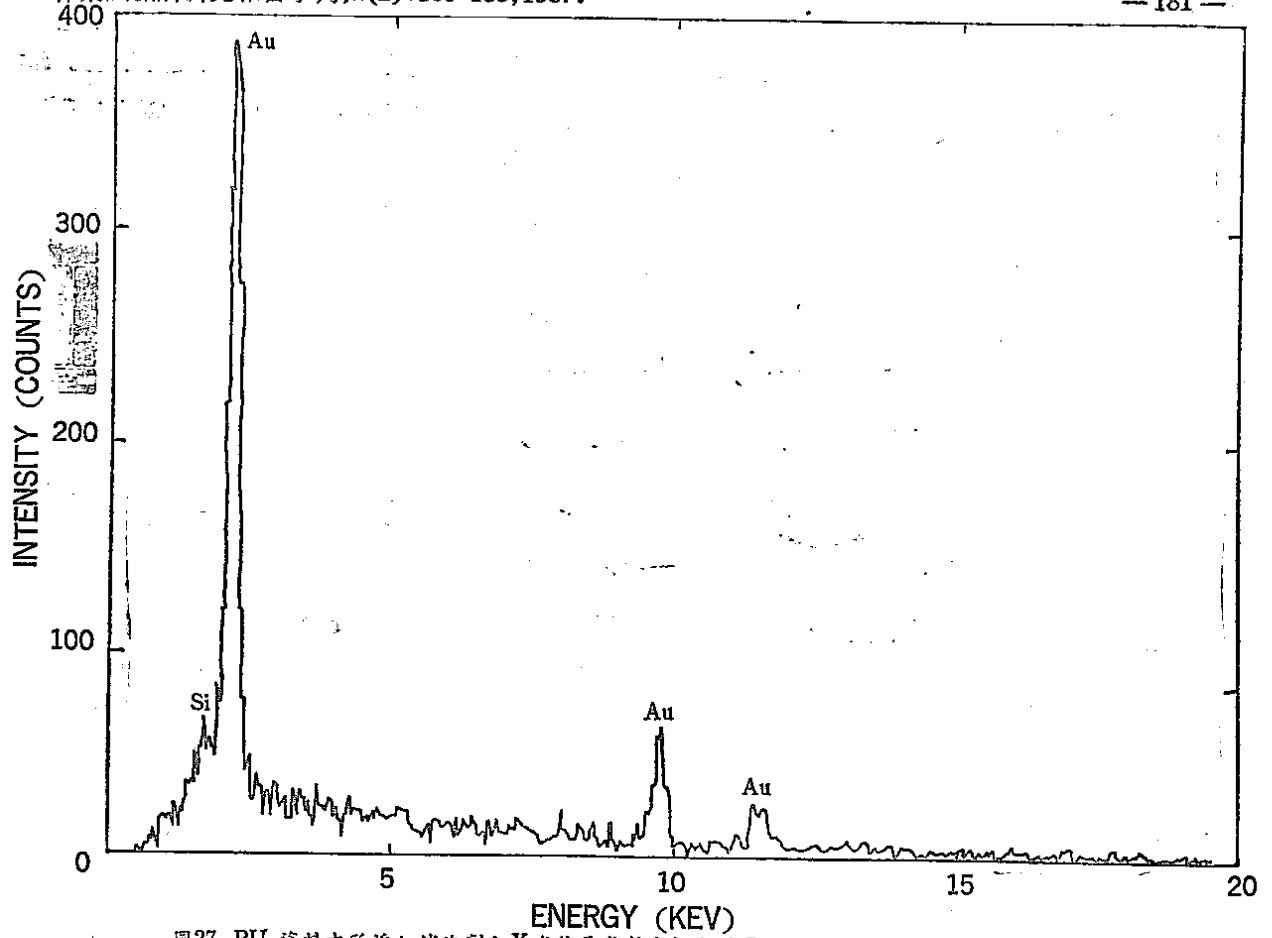


圖27. PU 塗料中所添加消泡劑之X光能量散射分析光譜圖
 Figure 27. EDXA spectrum of defoamer which is a additive of PU coatings.

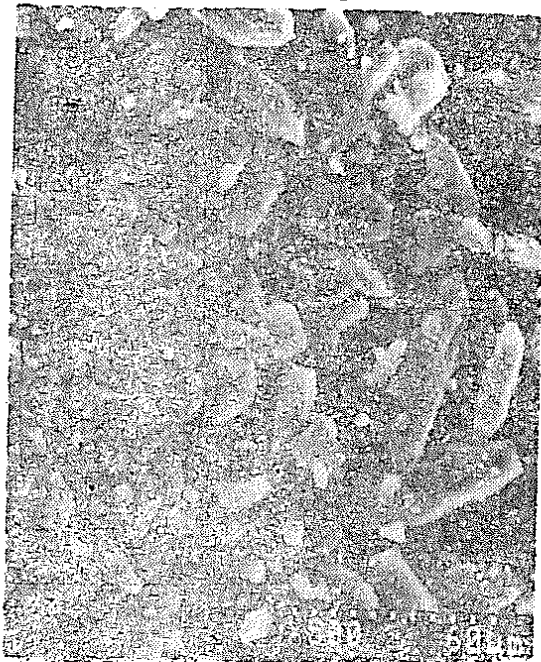


圖28. PU+ECPA 塗膜經過64天植物燈照射後之掃描電子顯微鏡圖。(X200)
 Figure 28. SEM micrograph of PU+ECPA coating film after exposure to plant lamp for 64 days. (X200)

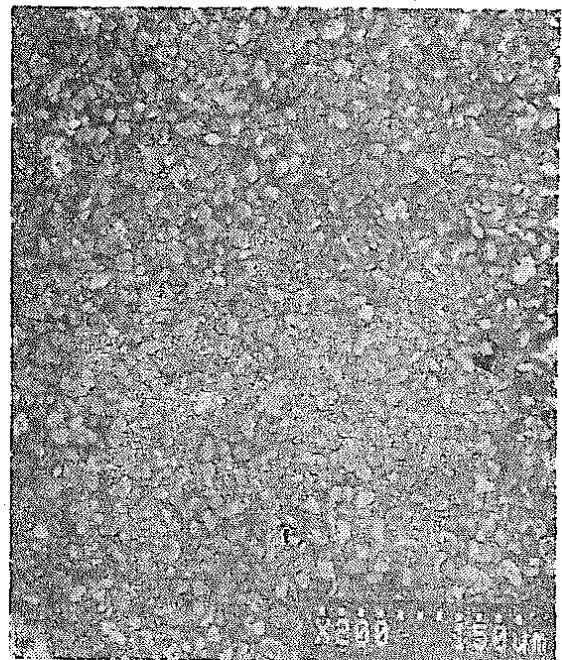


圖29. 經過64天植物燈照射之PU+ECPA塗膜上, 所出現之長條狀結構正碎裂成顆粒狀之類似結晶物。(X500)
 Figure 29. Surface deterioration of PU+ECPA coating films after exposure to plant lamp for 64 days.(X500)

當PU+ECPA 塗膜曝露於植物燈下經過64天照射後，塗膜的表面佈滿了顆粒狀的類似結晶物（圖28），而圖29中顯示部分的長條狀結構物受光之影響而分解成較小的顆粒狀結晶物，由此得知 PU+ECPA 塗膜受光的作用而產生明顯的劣化。以紅外線光譜儀分析各種PU+ECPA 塗膜的光譜吸收圖（圖30），得知PU+ECPA 無論是置於室溫

環境下或是曝露於紫外光下，塗膜最表層的光譜圖與 ECPA 的光譜圖相似，換言之，塗膜最表層的主要成分為ECPA。

此外，以透明膠帶輕輕地黏附於經過植物燈照射的PU+ECPA 塗膜上，然後取下當作試樣置於紅外線光譜儀中之樣品光束槽上，而以空白的透明膠帶置於參考光束槽上，進行紅外線光譜分析，所

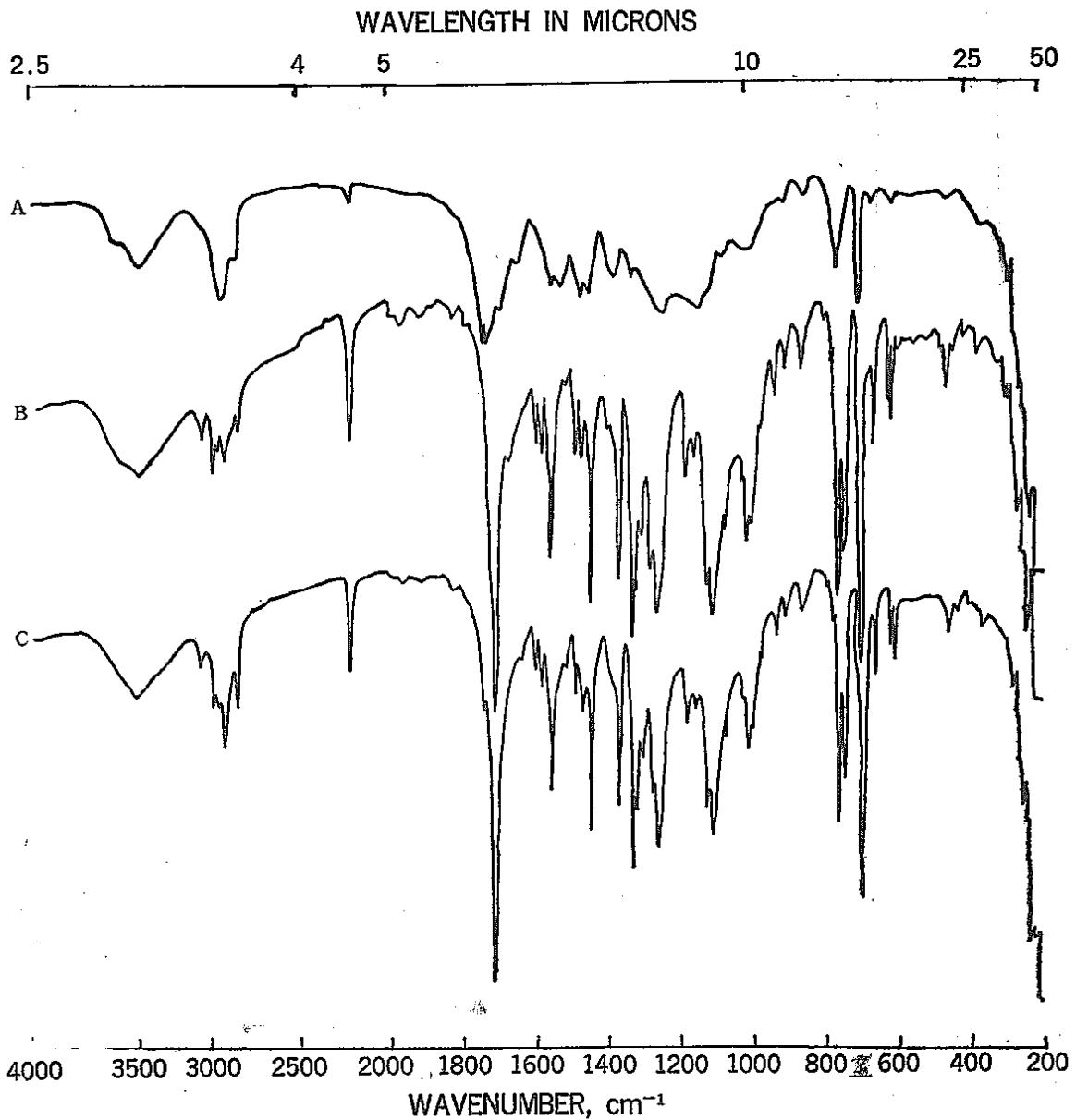


圖30. PU+ECPA 塗膜之紅外線光譜圖。A. PU+ECPA 對照塗膜，B. PU+ECPA 塗膜靜置於室內常溫環境下90天，C. PU+ECPA 塗膜經過64天植物燈照射
Figure 30. Infrared spectra of PU+ECPA coating film. A. control, B. after sitting at ambient for 90 days, C. after exposure to plant lamp for 64 days.

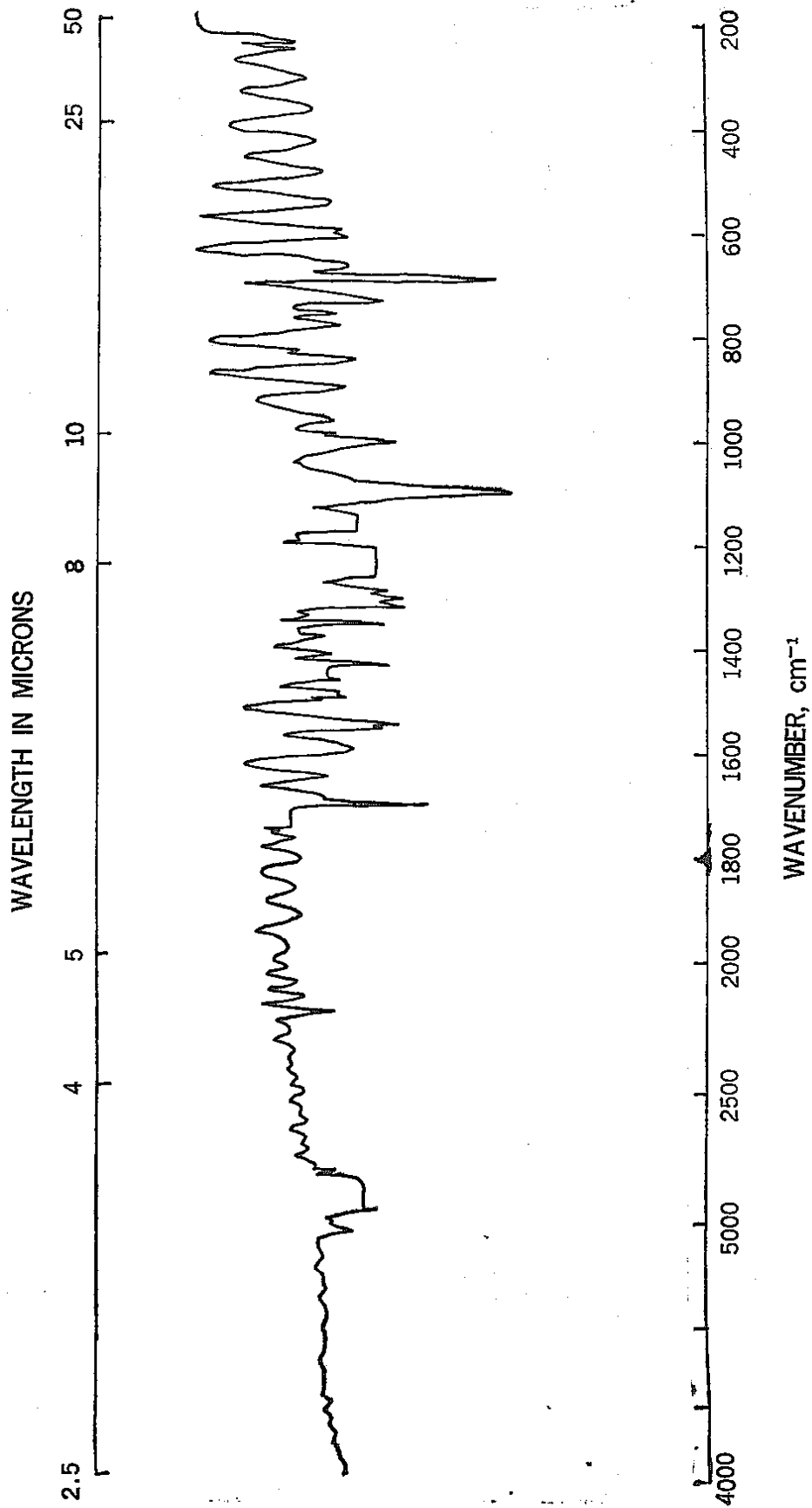


圖31. PU+ECPA 塗膜經過64天植物燈照射後，剝落下來塗膜最表層之紅外線光譜圖
Figure 31. Infrared spectrum of crystalline particles detached from the degraded PU+ECPA coating films which was exposed to plant lamp for 64 days.

得到的差異紅外線光譜圖(圖31)即代表了塗膜最表層容易剝離物質之化學結構,圖31中在 3050, 2980, 2220, 1710, 1550, 1445, 1365, 1110, 1010, 860 與 700 cm^{-1} 處有吸收峯,經由比對結果得知這些均為 ECPA 之特性吸收峯,因此得知 PU+ECPA 塗膜劣化後,其最表層容易剝離的部分(即顆粒狀的類似結晶物)為 ECPA,且PU樹脂本身受到紫外光的作用而破壞。

綜合以上的討論得知,PU 塗膜受到紫外光的影響而產生剝離的碎片與微裂縫,如果於PU 中添加 ECPA 紫外光安定劑後,將之靜置於室溫環境下,由於非相容性的問題,ECPA 與 PU 樹脂產生了分離作用,ECPA 單獨析出於塗膜表面,或是 ECPA 與塗料中矽類添加劑結合後一起析出於塗膜表面,最初為長條狀或塊狀結構物,隨後或許受到光的影響而逐漸分裂成顆粒狀的類似結晶物,當PU+ECPA 曝露於紫外光下,則分離作用更加加速進行,同時PU 樹脂劣化,因此塗膜很快地就佈滿了 ECPA 的顆粒狀結晶物,由此得知,於 PU 中添加 ECPA 紫外光安定劑,由於非相容性而導致分離,不但不能達到預期的防止臺灣杉的色變,反而加速了塗膜的劣化作用。

四、結 論

NC 拉卡(硝化纖維素拉卡)與PU 塗料(聚脲酯塗料)雖然為木器製品業者常使用的透明塗料,但是它們却很容易受到光的影響而破壞,塗膜變得粗糙不平整,產生剝離狀之碎片及微裂縫,並失去原有的色澤,無法有效地抑止臺灣杉的色變。為了增加塗膜的抗紫外光性,本試驗試用了 HBP (2,4-雙羥基二甲苯酮)與ECPA (2-氰基-3,3-一二苯基丙酸乙酯)兩種紫外光安定劑分別添加入塗料中,試驗結果發現不但未能發揮其保護功效,反而加速了塗膜的劣化,以掃描電子顯微鏡檢視塗膜得知塗膜置於室內常溫環境下,紫外光安定劑與樹脂產生了分離作用,而使得塗膜的最表層佈滿

了顆粒狀的類似結晶物,這些物質經由X光能量散射分析儀分析得知具有矽元素之成分,再經由紅外線光譜分析證實其化學構造均為紫外光安定劑(即 HBP 或 ECPA),由此得知本試驗所使用的兩種紫外光安定劑與塗料系統的相容性不好,因此紫外光安定劑慢慢地單獨析出或是先與塗料中矽類添加物結合後再析出而與塗料樹脂分離,不但不能保護塗膜,反而加速了塗膜的劣化,使得塗膜無法有效地發揮其保護功能。

五、誌 謝

本研究承蒙永豐餘造紙股份有限公司研究中心提供 EDXA 儀器,及郭聰田經理與王敬琴小姐的鼎力協助,得以順利完成,謹致最高謝忱。

引用文獻

- 丁昭義. 1983. 木器塗料的種類及特性. 林產工業,2(4): 85-91.
- 張上鎮. 1984. 木材用透明塗料的耐光性. 林產工業,3(4): 31-41.
- 張上鎮,馬子斌. 1985. 臺灣杉界面特性之研究. 臺灣省林業試驗所研究報告第459號, p. 10.
- Kern, F. and M. Moen. 1986. Smoothness, elegance-finish ingredients that sell the product. Furniture Design & Manufacturing. Asian Ed. Spring:18-20, 24.
- Parkam, R. A. 1975. Scanning Electron Microscopy: A Practical Tool in Wood Technology. For Prod. J. 25(12):19-25.
- Post, M. A and D. Ballard. 1980. Degradation of Solar Coatings Observed by Scanning Electron Microscopy. J. Coatings Techn. 52 (664):55-62.
- Schollenberger, C. S. and F. D. Stewart. 1976. Thermoplastic Polyurethane Elastomer UV Stabilization. J. Elastomers and Plastics. 8:11-29.

林業試驗所研究報告季刊,2(2):165-185,1987.

— 185 —

Tirpak, R. E. and P. H. Markusch. 1986. Aqueous
Dispersions of Crosslinked Polyurethanes J.
Coatings Techn. 58(738):49-54.

Vasishth, R. C., F. R. Giltrow, and Z. Koran.
1974. SEM Studies of Weathered Varnished
on Wood. Wood Sci. 6(3):278-284.

本所研究人員在外界發表之論文

1987. 1. 范發輝、楊遠波 臺灣牻牛兒苗科植物之一新紀錄種 中華林學季刊20(1)
1987. 1. 張上鎮 提高室外家具之使用年限—談木材之前處理 現代家具工業19期
1987. 1. 楊遠波、顏聖紘、黃生 臺灣兩種新紀錄水生植物：微齒眼子芽與小狸藻
中央研究院植物學彙刊28期
1987. 1. Hsieh, Huann-Ju, Yu-Cheng Chang, Fuh Juinn Pan The potential of
Entomogenous Fungi as a factor in control of Psyllids in Taiwan
Leucaena Research Report 7(2)
1987. 1. Pan, Fuh Juinn Psyllid resistance of Leucaena species in Taiwan
Leucaena Research Report 7(2)
1987. 2. 張上鎮 木器家具之PU塗料 現代家具工業20期
1987. 2. 張上鎮 木器家具塗料之特性比較 現代家具工業20期
1987. 2. Kao, Yu-Ping T.T. Wang Biomass, eitterfall and net primary
production of moso bamboo stands in central Taiwan Bamboo
Production and Utilization. (ed.) T. Higucki, Proceeding of the
Pioject Group p. 5.04 XVIII IUFRO World Congress, Ljubljana,
Yugoslavia, 1986. pp. 42-48
1987. 3. 呂錦明 梨果竹及巨竹之生長、栽培與利用 現代育林2(2)
1987. 3. 呂勝由、楊遠波 臺灣的野生茶樹—武威山茶 中華林學季刊20(1)
1987. 3. 林文鎮、呂錦明 孟宗竹之培育與經營 現代育林2(2)
1987. 3. 康佐榮 臺灣省林業試驗所近年來之竹類引種與栽培 現代育林2(2)
1987. 3. 高毓斌 桂竹之生長與培育 現代育林2(2)
1987. 3. 張上鎮 木器家具之紫外光硬化塗料 現代家具工業21期
1987. 3. 張玉珍 臺灣竹林之重要害蟲及其防治法 現代育林2(2)
1987. 3. 謝瑞忠、黃松根、鄭燦 杉木精油對香菇菌絲生長之影響 中華林學季刊20(1)
1987. 4. 張上鎮 粒片板表面之樹脂化加工 現代家具工業22期
1987. 4. 黃松根、謝瑞忠、孫正春 香菇栽培段木之新樹種 臺灣農業23(1)
1987. 4. 楊遠波 臺灣水生植物要覽 中央研究院植物學彙刊28期
1987. 5. 張上鎮 塗裝的未來發展趨勢 現代家具工業23期
1987. 5. 黃正良、陳信雄 臺灣森林試驗集水區最大逕流量推算之初步研究
中華水土保持學報18(1)
1987. 5. 謝瑞忠 香水樹精油季節性變化含量及成分差異之研究 花卉生產改進研討會專刊 2期
1987. 5. 謝瑞忠、尹華文、黃惠玉 玉蘭花不同地區精油含量及成分差異之研究
花卉生產改進研討會專刊 2期
1987. 周朝富 大地衛星資訊探測台北地區土地利用變遷之研究
中央大學太空及遙測研究中心通訊10期