

금속문화재 접합 복원용 에폭시 접착제의 내후성 연구

이지현 | 위광철¹

한서대학교 문화재보존과학연구소

The Study on the Weathering Characteristics about Epoxy Adhesive for the Adhesion and Restoration of Metallic Cultural Assets

Ji-Hyun Lee | Koang-Chul Wi¹

The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

¹Corresponding Author: kcwi@hanseo.ac.kr, +82-41-660-1043

초록 기존에 연구되어 온 금속 유물 접착용 에폭시 수지인 Araldite[®] rapid type, Devcon[®], Araldite[®] SV427+HV427, CDK[®] 520, Araldite[®] AW106+HV953 5종을 선별하여 이들 수지의 문제점인 황변과 시간에 따라 나타날 수 있는 노화 징후를 금속 문화재의 안전과 연결하여 접근하였다. 금속문화재 보존처리 후, 생길 수 있는 환경 변화 조건인 자외선 조사, 산·염기 상황을 인공적으로 극악하게 부여하였으며, 이들의 물성 변화를 굴곡 강도 변화와 표면 경도 변화를 통해 알아보고, 이 결과들을 FT-IR을 연결, 분석하여 그 변성 원인을 화학적으로 추적하고자 하였다. 자외선 조사 및 산·염기 환경에서 노출된 에폭시 수지들은 노출 전후에 굴곡 강도, 표면 경도들의 물리적 변성과 알코올의 생성 등의 화학적 변성이 나타났다. 대부분의 조건에서 SV427+HV427과 CDK[®] 520이 비교적 각 내후성 조건 아래 안정적이었지만, 자체의 굴곡 강도 수치가 낮아 복원 면적이 얇고 넓은 경우의 사용은 자제해야 할 것으로 보인다. 또한 보존 환경이 유물은 물론이고 보존처리 시 사용된 수지의 보존을 위해서도 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다.

중심어: 금속유물, 접합, 복원, 에폭시, 내후성

ABSTRACT After selecting five types of adhesive epoxy resin for metallic cultural assets such as Araldite[®] rapid type, Devcon[®], Araldite[®] SV427+HV427, CDK[®] 520, Araldite[®] AW106+HV953 which had already been studied, this paper approached more closely the problem of yellowing and the signal of aging with time passing by connecting the problems with the safety of metallic cultural assets. The change of physical properties according to the change of state of epoxy adhesives was investigated through the change of flexural strength and the change of surface hardness by artificially providing the possible environmental change factors such as ultra-violet ray, and acid·base, and how the epoxy chemically changes in its ingredients by the environment was analyzed through FT-IR. As a result of the experiment, for the most part of adhesives brought about the physical change of flexural strength, the change of surface hardness, and the chemical change of chemical ingredients as the product of alcohol, which were respectively different according to the time of ultraviolet irradiation, and acid·base change. Under most of the conditions, SV427+HV427 and CDK[®] 520 were fairly stabilized under each condition of weatherability, but it seems that they should be refrained from being applied in case that the area to restore is thin and wide because the degree of flexural strength of themselves is low. Also, it is found that the preservation environment is very important not only for artifacts but also for the preservation of resins used for preservation treatment.

Key Words: Metallic cultural assets, Adhesion, Restoration, Epoxy, Weathering characteristic

1. 서 론

금속이 만들어지기 위해서는 광석(산화물)을 채굴하여 높은 에너지(고온)를 이용해 환원시키는 제련 과정을 거쳐야 한다. 이 광석(산화물)은 가장 안정한 상태로 있다가 금속(환원)이라는 불안정한 상태로 바뀌면서 원래의 산화물 상태로 되돌아가려고 하는 성질, 즉 회귀성을 갖고 있으며, 이를 “부식”이라고 한다. 출토 금속 유물의 경우 매장 상태에서 이러한 부식 과정뿐만 아니라 주변의 토압 등에 의해 파손되어 발굴되는데, 이렇게 부식되거나 파손된 유물은 과학적인 보존처리 과정이 반드시 필요한 절차라 할 수 있다. 문화재 보존처리에 있어 최종 목표는 유물 원래의 형태 그대로 후세에 까지 전해줄 수 있는 처리 대상의 영원성, 영속성이라 할 수 있다. 특히 보존 처리의 접합과 복원에 사용되는 접착제는 예측하기 힘든 환경 속에서 유물의 형태를 잡아주어 원형을 되찾아 주는 중요한 역할을 하지만 보존 처리 후 접착제 노화에 따른 2 차적인 손상을 간과할 수 없다. 즉, 금속 문화재 보존에 있어 접착제의 안전성은 곧 유물의 안전과도 직결된다고 할 수 있다. 이런 이유로 많은 논문들이 이 재료들에 대하여 연구되었는데, 그 내용들은 물리적 성질, 충전 여부에 따른 성질 변화, 접착강도 및 부식 인자 등에 대한 안정성, 내후성, 자외선과 산성비 피해에 따른 색도 변화 등이며 이들의 원인 규명을 위한 지속적인 노력이 이루어지고, 이를 통하여 나타난 문제점의 해결을 위해서도 다양한 연구가 진행 중에 있다. 금속 유물을 처리하는데 있어 접착제의 강도가 안전하게 계속 유지된다면 재처리의 횟수가 줄어들 것이고, 또한 무엇보다 열, 빛, 산·염기 등의 노화 조건에 대해 내후성이 우수할 경우, 문화재의 재처리가 요구되더라도 기존 선 접착되고 복원된 재료들을 모두 제거하지 않아도 되기 때문에 유물의

안정성은 물론 보존 처리 비용까지 절감될 것이다.^{1,2} 그러나 지금까지 연구되어 온 에폭시 수지의 황변성, 접착 강도 등을 고려 해 본다면 이 에폭시계 접착제의 노화 조건에 따른 물성 저하는 충분히 예상되는 상황이다.³

본 논문에서는 기존에 연구되어 온 금속 유물 접착용 에폭시 수지인 Araldite® rapid type, Devcon®, Araldite® SV427+HV427, CDK520®, Araldite® AW106+HV953 5 종을 선별하여 문제점인 황변과 시간에 따라 나타날 수 있는 노화 징후를 금속 문화재의 안전과 연결하여 더 긴밀하게 접근하였다. 금속문화재 보존처리 후, 생길 수 있는 환경 변화 조건인 자외선, 산·염기를 인공적으로 부여하여 에폭시 접착제의 상태 변화에 따른 물성 변화를 굴곡 강도 변화와 표면 경도 변화를 통해 알아보고 FT-IR을 이용하여 이 에폭시들이 주위 환경에 의해 어떻게 화학적으로 성분 변화를 나타내는지를 분석하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

현재 금속문화재 보존처리 과정 중 접합·복원에 주로 사용되는 접착제 에폭시계 수지인 Araldite® rapid type (이액일체형)⁴, Devcon® 5-Minute (이액일체형)⁵, Araldite® SV427 + HV427 (100:100)⁶, CDK® 520 P-362, P-362H (100:100)⁷, Araldite® AW106 + HV953 (100:80)⁸ 5 종을 선별하여 수급하였다. FT-IR 분석은 ThermoFisher Scientific사의 Nicolet 6700을 사용하였고 굴곡강도는 대영정밀사의 DYUL-2 Universal Tester를 이용하였으며 표면 경도는 Showa A 형과 D형(압착 팁: A형 0.79 mm, D형 0.1 mm)을 이용하여 측정하였다.

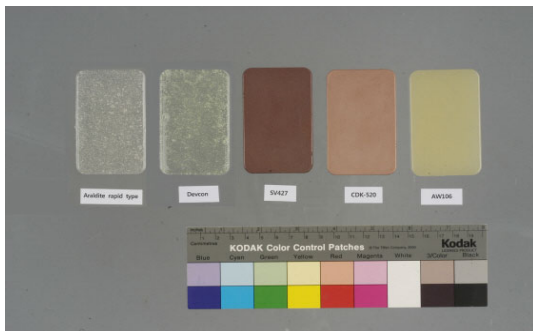


Figure 1. Sample state before the exposure.



Figure 2. Sample state after the exposure.

2.2. 시편의 제작

수급된 5 종의 금속문화재 처리용 에폭시계 수지는 주재와 경화제를 혼합하여 4.7 cm × 7.7 cm × 0.4 cm의 틀에서 경화시켜 제조하였으며, 시편 제작 시의 온도는 20 ± 2°C, 경화시간은 24 시간 이상이였다.

2.3. 환경변화 실험 조건

자외선 조사 실험은 도료의 촉진 내후성 시험 방법-형광 UV 응축 방식 시험법인 KS M 5982 방법을 응용하여 1 일, 2 일, 3 일, 5 일, 10 일 동안 U.V.만을 조사하여 비교하였다. 산, 염기에 대한 노출 시험은 Tris 완충용액을 0.01 M HCl 과 0.01 M NaOH를 이용하여 pH 2, pH 4, pH 11, pH 13 용액으로 제조하였으며, 상온에서 이 용액 내에 10 일간 침적하여 침적 전후의 상태를 확인하였다.

2.4. 물성의 측정

굴곡 강도 (Flexural Strength)는 KSM 3723 방법을 이용하여 측정하였고, 물성 측정의 시편은 각 시험당 총 7 개였으며 최고치와 최저치를 제외한 5 개 측정치의 평균치를 이용하였다. 제작된 시편의 다양한 환경에서의 굴곡 강도 변화로 시편의 결합도 변화를 비교하고자 하였으며, 표면의 경도로는 시편의 표면과 내부의 연화 혹은 경화의 변화도를 비교하고자 하여, 이를 통하여 전체적인 시편의 물성 변화를 관찰하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자외선 변화 실험

자외선에 의한 시편들의 물성 변화를 Figure 3 ~ 10에 나타내었다. Figure 3에서 보이듯이, Araldite rapid type과 Devcon, AW106의 경우 자외선 조사 1 일까지 굴곡 강도가 증가하다가 2 일부터 감소되었으며 특히 Araldite rapid type과 Devcon의 경우 자외선에 의한 변화 폭이 매우 컸다. SV427과 CDK520의 경우 오차 범위를 생각한다면 자외선에 비교적 안정한 결과들을 나타내고 있었다. Figure 4를 보면, Showa A 형을 이용한 UV 조사 후의 표면 경도의 변화는 Devcon의 경우 매우 큰 변화를 보이고 있어 전체적인 시편의 연화가 가장 많이 진행되어진 결과로 볼 수 있었지

만 나머지 군에서는 비교적 적은 변화도를 보이고 있었다. Figure 5를 보면, Showa D를 이용한 UV 조사 후의 표면 경도 변화는 대부분의 수지가 자외선 조사 2 일까지 국소적인 경도가 증가하다가 서서히 경도가 감소되어 감을 알 수 있었으며, 다섯 개의 수지 중 Devcon의 경도 변화가 가장 크고 지속적인 반응의 결과를 알 수 있다.

자외선 조사에 따른 FT-IR 결과는 전체적으로 정도의 차이는 있었지만 모든 수지에서 3200 cm⁻¹ 부근, 1050 cm⁻¹ 부근, 800 cm⁻¹ 부근에서의 O-H 결합이 증가하며 2900 cm⁻¹ C-H 결합은 감소하여 자외선에 의한 산화 진행을 예상할 수 있었다. Devcon, Araldite rapid type, AW106은 Para Substituted Aromatic Hydrocarbon (3100 cm⁻¹ 부근, 1800 ~ 2000 cm⁻¹ 부근, 1600 cm⁻¹ 부근, 820 cm⁻¹ 부근)이 지속적으로 변성됨을 알 수 있었지만, SV427과 CDK520의 경우에는 지방족 (2900 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1350 cm⁻¹, 750 cm⁻¹) 과 방향족 탄화수소가 비교적 일정하게 유지되어 UV에서 비교적 안정한 결과들을 볼 수 있었다. 특히 Devcon과 Araldite rapid type의 경우에는 1 일 후에 1 차 알코올이 생성되다가 시간이 지나면서 매우 급격히 1 차 알코올이 감소하게 되는 현상으로 1 일 후에 시간이 지날수록 Figure 3에서 10의 결과와 같이 굴곡 강도와 경도가 크게 감소하게 되는 것으로 보이며, AW106은 3 일 후에 지방족 탄화수소 (2900 cm⁻¹ 부근, 1450 cm⁻¹ 부근, 1350cm⁻¹ 부근, 750cm⁻¹ 부근)의 양이 급격히 변화하면서 굴곡 강도가 약해지는 Figure 3의 결과와 일치하게 되는 것도 알 수 있었다. 전체적으로, 2 차 알코올을 나타내는 3250 cm⁻¹ 부근, 1150 cm⁻¹ 부근, 950 cm⁻¹ 부근에서 피이크의 큰 변화가 없는 것으로 보아 자외선에 노출될 경우 2 차 알코올 보다는, 피이크에 큰 변화를 보이는 3200 cm⁻¹ 부근, 1050 cm⁻¹ 부근, 820 cm⁻¹ 부근의 1 차

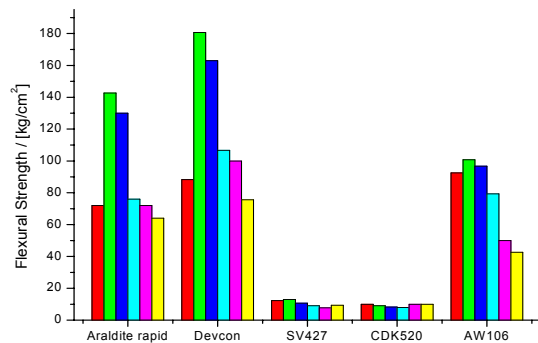


Figure 3. The result of flexural strength after UV radiation. -■-: none, -■-: 1, -■-: 2, -■-: 3, -■-: 5, -■-: 10 days.

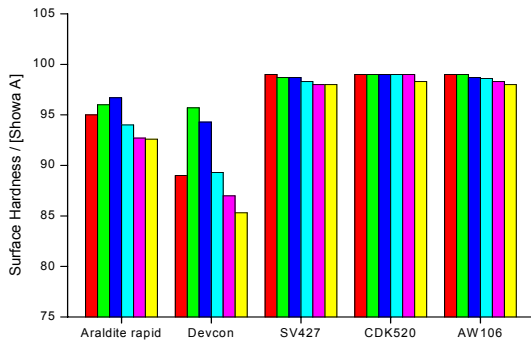


Figure 4. Variation of surface hardness (Showa A) after UV radiation. -■-: none, -■-: 1, -■-: 2, -■-: 3, -■-: 5, -■-: 10 days

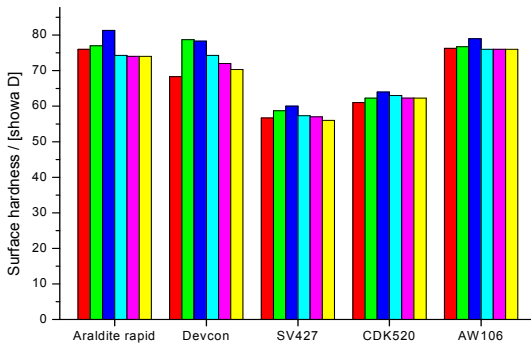


Figure 5. Variation of surface hardness (Showa D) after UV radiation. -■-: none, -■-: 1, -■-: 2, -■-: 3, -■-: 5, -■-: 10 days

알코올기의 영향으로 수지 전체의 안전성 혹은 유지성이 나타는 것으로 보이며, 이들의 변성 혹은 소멸의 결과들이 표면에서의 불안정성을 나타내며 내부에까지 영향을 줄 수 있는 것으로 보인다.

3.2. 산·염기 노출 실험

산·염기 노출에 따른 물성변화를 Figure 11~18에 나타내었다. Figure 11에 보이듯이 SV427과 CDK520의 경우 굴곡강도가 오히려 증가하였으며 나머지의 시편들 중 Araldite rapid type은 20% 이하의 일반적인 감소 현상을 나타내지만 Devcon과 AW106은 산·염기에서 매우 큰 변화 특징들을 나타내고 있었다. 굴곡강도로만 평가하자면, CDK520과 SV427이 각 환경 변화 조건에서 가장 낮은 표준편차 값을 보여 안정적이었다. 그러나 다른 세 개의 수지에 비해 현저히 낮은 굴곡강도를 나타내기 때문에 기본적으로

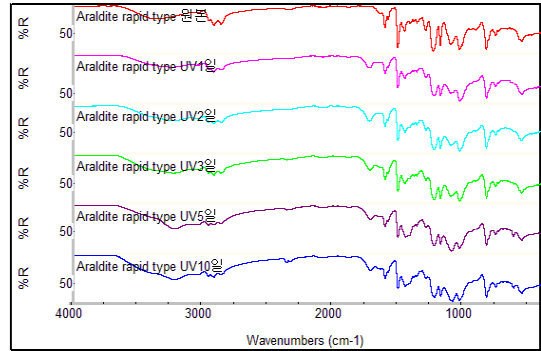


Figure 6. FT-IR spectrum of Araldite rapid type after UV radiation.

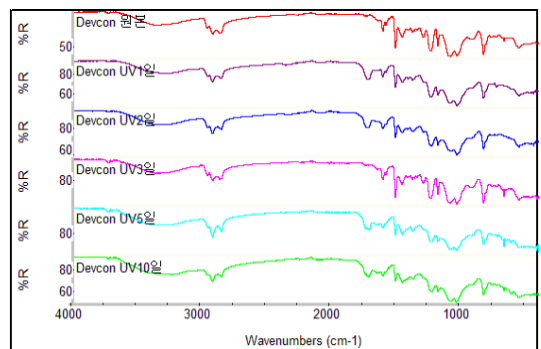


Figure 7. FT-IR spectrum of Devcon after UV radiation.

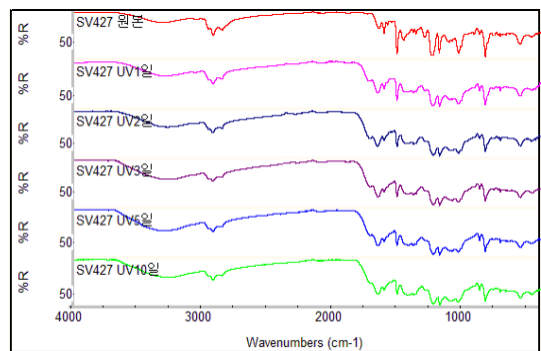


Figure 8. FT-IR spectrum of SV427 after UV radiation.

로 외부 충격에는 매우 약하다는 것을 추론할 수 있었다. 또한 산·염기에서 AW106과 Devcon의 강도 변화가 가장 커서 산·염기의 영향을 가장 많이 받는다는 것을 알 수 있었다. Showa A형의 경우 AW106을 제외한 모든 수지에서 비교적 적은 변화를 나타내었으며 Araldite rapid type은 염기성

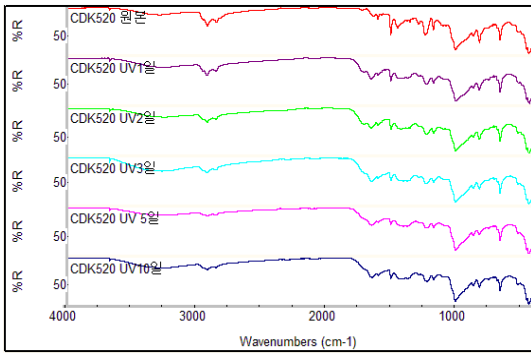


Figure 9. FT-IR spectrum of CDK520 after UV radiation.

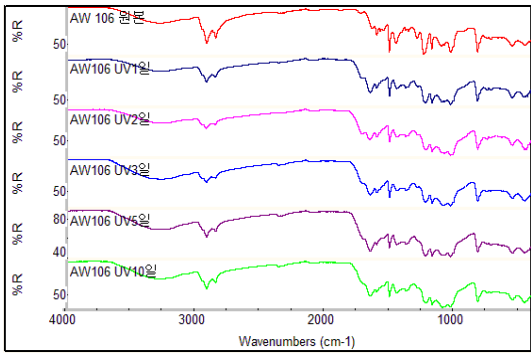


Figure 10. FT-IR spectrum of AW106 after UV radiation.

에서 표면의 경도가 매우 약해짐을 알 수 있었다. Showa D 형을 이용한 산·염기 노출 후 표면 경도의 변화는 역시 염기로 갈수록 전체적인 수지들이 국소적인 경도가 약해짐을 알 수 있었으며 특히 AW106의 경우 강염기에서 매우 약해지는 것을 알 수 있었고, Devcon의 경우 강산에서 매우 약한 특성을 나타내었다.

산·염기 변화에 따른 FT-IR 결과는 모든 수지들에서 3200 cm⁻¹ 부근, 1050cm⁻¹ 부근, 800 cm⁻¹ 부근에서의 O-H 흡수피크가 증가되었으나 pH 2에서만 감소하였다. SV427 과 CDK520은 pH 용액에 침적된 후에도 비교적 적은 양의 변화가 2 차 Aliphatic Alcohol (3250cm⁻¹, 1150 cm⁻¹, 950 cm⁻¹)과 Aromatic ether (1250 cm⁻¹) 에서 나타난 반면에 지방족 탄화수소(2900 cm⁻¹ 부근, 1450 cm⁻¹ 부근, 1350cm⁻¹ 부근, 750cm⁻¹ 부근)의 변화는 시간이 지남에 따라 작게 나타남을 알 수 있었다. 강염기에서 AW106은 1차 지방족 알코올 (3200 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 820 cm⁻¹)의 생성이 급격히 증가하였으며 이는 주로, 고 알칼리성 pH의 -OH group의 영향성으로 보인다. 이를 통하여 극한 산·염기 상황에서의 이

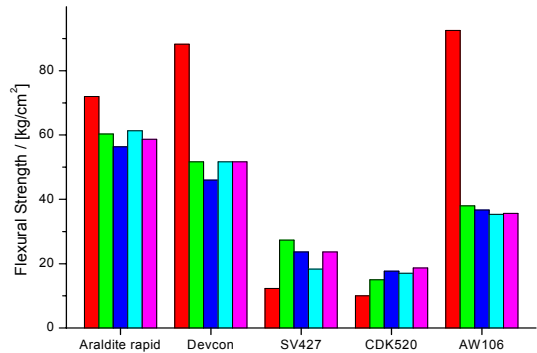


Figure 11. The result of flexural strength after injection of acid and alkali solution. -■-: none, -■-: pH 2, -■-: pH 4, -■-: pH 11, -■-: pH 13.

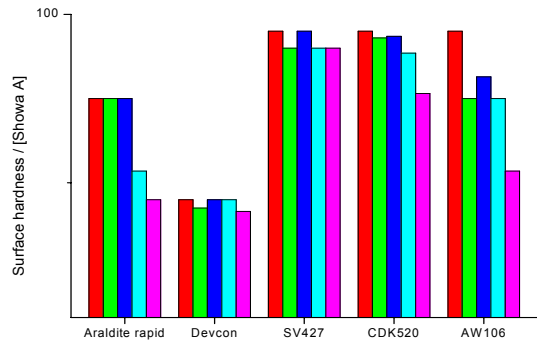


Figure 12. Variation of surface hardness (Showa A) after injection to pH buffered sample solution. -■-: none, -■-: pH 2, -■-: pH 4, -■-: pH 11, -■-: pH 13.

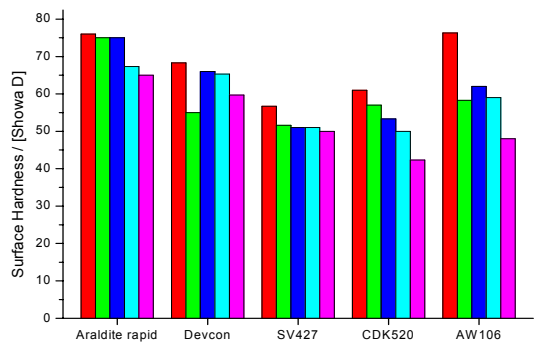


Figure 13. Variation of Surface hardness (Showa D) after injection to pH Buffered sample solution. -■-: none, -■-: pH 2, -■-: pH 4, -■-: pH 11, -■-: pH 13.

들 수지들은 산·염기에 의해 변성하는 결과들을 보이고는 있지만 예상보다 매우 작은 변화의 결과들을 보이고 있어 비교적 안정한 상태로 보인다.

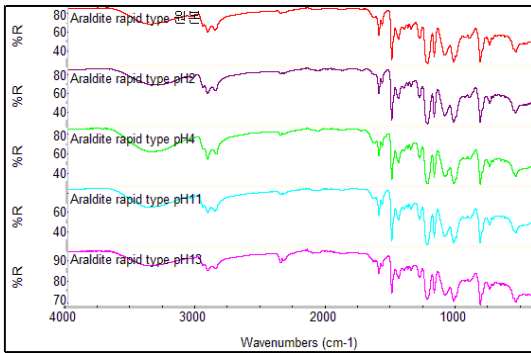


Figure 14. FT-IR spectrum of Araldite rapid after injection to pH buffered sample solution.

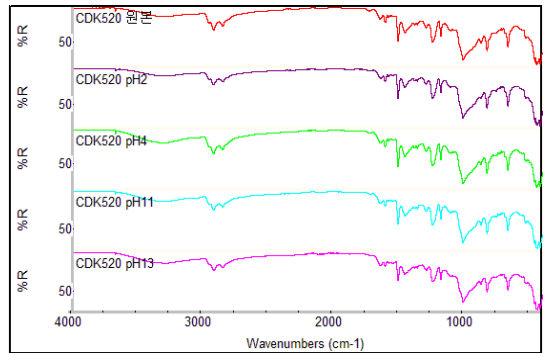


Figure 17. FT-IR spectrum of CDK520 after injection to pH buffered sample solution.

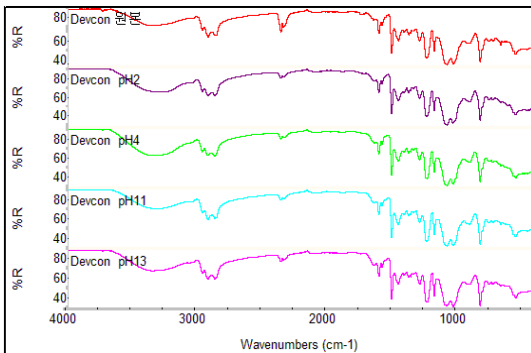


Figure 15. FT-IR spectrum of Devcon after injection to pH buffered sample solution.

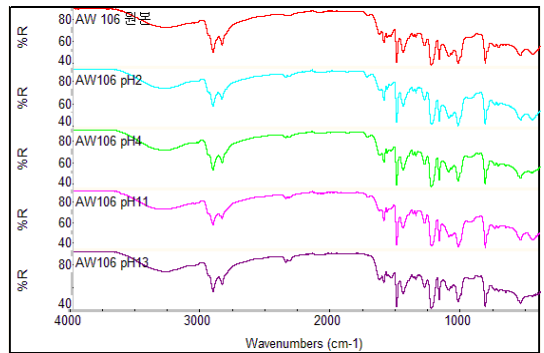


Figure 18. FT-IR spectrum of AW106 after injection to pH buffered sample solution.

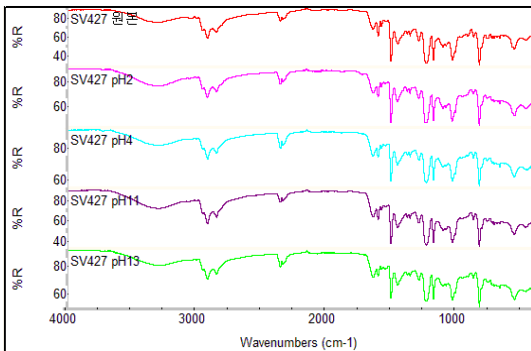


Figure 16. FT-IR spectrum of SV427 after injection to pH buffered sample solution.

4. 결론

금속 유물의 접합-복원에 주로 사용되는 Araldite® rapid type, Devcon®, Araldite® SV427+HV427, CDK®520, Araldite®

AW106+HV953의 5 가지 접착제들에 대한 노화의 정도 예측을 위하여 UV 조사 전후, 산과 염기 용액 노출 전후의 굴곡 강도와 표면 경도의 변화를 연구하고 이를 FT-IR spectra와 연결하여 화학적 성분 변화를 분석하였다.

자외선에 의한 시편들의 물성 변화는 굴곡 강도에서 Araldite rapid type과 Devcon의 경우 변화 폭이 매우 컸고, SV427과 CDK520의 경우, 안정한 결과들을 나타내고 있었다. 표면 경도의 변화는 Devcon의 경우, 매우 큰 변화를 보이고 있었다. 이 결과를 FT-IR과 연결하여 보면, SV427과 CDK520의 경우에는 지방족 혹은 방향족 탄화수소의 양이 비교적 일정하게 유지되어 UV에서 비교적 안정한 결과들을 볼 수 있어 실험 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다. 전체적으로, 자외선에 노출될 경우, 1차 알코올기의 영향으로 수지 전체의 안전성 혹은 유지성이 나타는 것으로 보인다.

산·염기 노출에 따른 물성 변화는 굴곡 강도에서

SV427과 CDK520의 경우 굴곡강도가 오히려 증가하였으며 나머지의 시편들은 일반적인 감소 현상을 나타내었다. 표면 경도의 변화는 AW106을 제외한 모든 수지에서 비교적 적은 변화를 나타내었으며 AW106의 경우 고 알칼리성 pH의 -OH기의 영향으로 강염기에서 매우 약해지는 것을 알 수 있었고, Devcon의 경우 강산에서 매우 약한 특성을 나타내었다. 이 결과들을 FT-IR 결과와 연결하여 보면, SV427과 CDK520은 pH 용액에 침적된 후에도 지방족 탄화수소의 변화가 작게 나타나는 결과들로 볼 수 있었다.

이들을 통하여 수장 환경에 따라서 사용할 수 있는 복원용 수지의 선택이 가능한 것으로 보이며 특히 강도와 경도의 결과로만 판단하기에는 다소 문제가 있지만, 내후성 조건하에서는 SV427과 CDK520이 비교적 안정적이었다. 그러나 원래의 자체 굴곡강도 수치가 낮아 복원 면적이 얇고

넓은 경우의 사용은 자제해야 할 것으로도 보인다.

참고문헌

1. 이용희, "문화재 보존처리에서 수지 재료의 적용". 문화재 보존과학 선도분야 실무 교육, p115-117, (2006).
2. 황현성, 이해순, "토기자기 복원재료에 대한 연구-목향아리와 조롱박모양주전자". *보존과학회지*, 19, p32 (2006).
3. 冲津俊直, "접착 기술의 실제". *대광서림*, p45-46, (1999).
4. Data sheet of Araldite rapid type[®]
5. Data sheet of Devcon[®]
6. Data sheet of Araldite SV427[®]
7. Data sheet of CDK520[®]
8. Data sheet of Araldite AW106[®]