

접착제에서 발생하는 휘발성유기화합물 (VOCs)에 대한 안정성 연구

이현경 | 위광철*¹

한성백제박물관 보존과학실, *한서대학교 문화재보존과학연구소

The Studies of Stability for Volatile Organic Compounds(VOCs) Generated from the Adhesives

Hyeon Kyeong Lee | Koang Chul Wi*¹

Conservation Science Division, Seoul Baekje Museum of Korea, Seoul, 138-829, Korea

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

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

초록 본 연구에서는 각종 재료에 의한 잠재적인 손상 검증 실험인 Oddy Test를 통해 금속유물 보존처리 과정에서 사용되는 접착제 및 코팅제를 선정하여 부식반응이 관찰된 시편으로 손상 원인을 확인하고자 한다. 6종의 접착제와 Fe, Pb, Cu, Ag 4종의 금속 시편을 사용하였다. 연구 결과, 중량 변화는 Cellulose계 접착제에 노출된 Fe시편이 29.87%로 높은 증가를 보였으며, Pb, Cu, Ag시편 순으로 증가율을 보였다. 색도 측정 결과는 Cellulose계 접착제의 변화값이 높게 나타났다. 접착제에서 발생하는 VOCs를 GC-MS로 분석한 결과, 접착제 6종 모두 Acetic acid가 검출되었다. 그 중 Cellulose계 접착제에서 다른 5종의 접착제와 비교하였을 때 1mg당 VOCs농도가 900배 이상 함량이 높았고, 소량의 Formic acid가 검출되었다. 이는 산성 불순물과 빛에 의해 촉진되기 때문으로 추측된다. 이 반응이 분자량 감소와 질소산화물과 다량의 산을 생성하는 결과가 되며 황변화 등 부식 촉진의 요인이 된다고 판단된다.

중심어: 접착제, Oddy Test, 부식, 휘발성유기화합물, GC-MS

ABSTRACT In this study, the stability of the adhesive was determined through the Oddy Test that is Verification Test for potential damage by various materials. And to find the factor causing the corrosion of the metal samples, the adhesives and coatings those are usually used in the metal preservation process were selected and treated on the samples. Six kinds of adhesives and four kinds of metal specimens Fe, Pb, Cu, Ag were used. As results, the weight change showed high increasement in the rate of weight change 29.87% of Fe sample. The chromaticity measurement showed the high change value of the Cellulose-based adhesive. In case of the VOCs test from adhesive by using GC-MS, Acetic acid was detected from all six kinds of the adhesives. Compared to cellulose-based adhesives and the other adhesives, the amount of VOCs per 1mg concentration is higher than 900 times and was detected small amount of Formic acid. This is assumed to be facilitated by acid impurities and the light. This reaction was considered as the result of reducing a large amount of molecular and of generating a large amount of Nox. And thus the reacted sulfur changes was considered as the factor for causing corrosion.

Key Words: Adhesives, Oddy Test, Corrosion, VOCs, GC-MS

1. 서론

문화재 보존과학은 손상된 문화재의 수명을 연장하고 본래 모습으로 되돌리기 위해 전통과 현대 과학기술을 잘 조화시키며, 이를 연구·조사·보존하는 것이 주목적이다. 이외에도 보존 및 복원된 유물의 2차 손상을 예방하고 안정된 상태를 오래 지속하기 위해 보존환경 유지와 보존처리 시 사용되는 재료의 안정성 평가가 매우 중요하다.

최근에는 전시 및 수장 문화재의 열화와 관련하여 수장고, 전시실 및 진열장 내부 공기 질에 대한 관심이 높아졌다. 열화의 주요 원인은 재질에 맞지 않는 온·습도와 조명의 자외선, 실내 공기 오염 등을 들 수 있고, 전시 진열장 내부 자체나 보존처리에 사용된 재료의 VOCs(Volatile Organic Compounds :휘발성유기화합물)가 밀폐된 보관 공간 안에서 문화재 손상에 촉매 역할을 할 수 있다.

문화재에 손상을 입히는 유기화합물질은 크게 Ammonia (NH₃) 및 Sulfur dioxide(SO₂), Amine, Acetic acid, Formic acid와 같은 Organic acid, Ozone(O₃) 등을 들 수 있으며, Acetic acid, Formic acid는 동양회화의 변색과 석회물의 풍화와 금속부식에 영향을 미친다는 선행 연구가 있다(Kim, 2004). 문화재 열화에 영향을 주는 Organic acid는 수장고 및 전시실에 사용되는 재료에서 가스 상태의 오염 물질이 방출되며, 보존처리 과정에서 사용되는 일부 접착제 또한 유물 열화를 촉진시키는 것으로 추측된다.

접착제는 주변 환경이나 시간의 경과에 따라 물성이 변하고, 경화 시 발생하는 VOCs가 금속 유물의 부식을 발생 또는 촉진시킬 우려가 있어 접착제에 의한 금속 부식 영향에 대한 검토가 필요하다(Kang and Han, 2007).

기존 연구는 Oddy Test를 통해 박물관 실내 환경이나 내장 재료에서 발생하는 가스로 인한 문화재 손상실험이 이루어졌다. 박물관 및 미술관에서 사용되고 있는 목제품이나 원목을 대상으로 Oddy Test를 하였으며, 유해가스 Chamber Test를 통하여 박물관 내장재료, 유물포장 시 사용되는 포장 재료에서 방출되는 실내대기오염물질에 의해 금속유물이 손상되는 것을 육안으로 관찰하였다(Kang and Han, 2007). 박물관 전시환경 관리를 통해 전시장 안에 사용되는 접착제를 대상으로 Oddy Test를 하였으며, 그 중 특히 초산비닐계 접착제의 경우 철 등 대부분의 금속에 부식을 가져왔으며, 일부 구리변색의 원인이 되기도 하였

다(Lee, 2011).

이에 본 연구에서는 금속유물 보존처리에 주로 사용되는 접착제 및 코팅제를 선정하고, Oddy Test를 통해 접착제 경화 시 발생하는 VOCs가 금속에 미치는 영향을 물성 실험과 GC-MS를 통해 알아보고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

실험재료는 금속유물 보존처리 시 사용되는 액상 접착제로 Cellulose계 C접착제, Acryl계 P접착제, Cyanoacrylate계 L접착제와 A접착제, Epoxy계 A접착제와 D접착제를 선정하였다. 선정된 6종 접착제의 상품명은 실명을 사용하지 않고 임의의 명칭을 사용하였다. 시편은 유물재질과 유사한 금속인 Fe, Pb, Cu, Ag 총 4종을 선정하였고, 접착제로 인한 금속의 부식원인 규명 및 코팅제의 안정성 여부를 파악하기 위해 코팅제를 도포하지 않은 시편과 코팅제 Paraloid B-72[®](in Xylene) 10wt%, Paraloid NAD-10[®](in Naphtha) 10wt%를 도포한 시편을 제작하였다(Table 1).

Oddy Test 실험조건에서 재료의 크기는 부식에 영향을 주지 않지만 표준 크기는 분석의 일관성을 위해 사용되어야 한다(Green, 1995). 표준 크기는 Fe, Pb, Cu, Ag 총 4종의 금속 시편을 가로 10mm, 세로 13mm, 두께 0.1mm, 함유량 99%로 통일하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

노출시킨 시편의 변화를 관찰하기 위해 Oddy Test를 이용하여 실험한 후, 물성 및 VOCs 분석을 실시하였다.

Oddy Test는 시료의 일부를 채취하여 유물재질과 유사한 금속시편과 증류수와 함께 밀폐한 유리용기에 넣고 60°C에서 28일간 정지시켜 방치한 후 금속시편의 변색여부와 중량변화를 측정하여 시료의 유해성을 평가하는 실험 방법이다(Oddy, 1973). 본 연구에서는 50ml 유리시험병에 시편을 매달아 각 접착제 1g과 증류수를 함께 넣고 60°C, 100RH%에서 28일간 정지시켜 방치하였다(Figure 1).

물성실험은 시편의 현재 상태 조사를 위해 중량 측정과

Table 1. Sample number according to the condition.

Sample name	Condition
CC-1	Cellulose- C Adhesives Coatings Uncoated.
CC-2	Cellulose- C Adhesives Paraloid NAD-10(in Naphtha) 10wt%
CC-3	Cellulose- C Adhesives Paraloid B-72(in Xylene) 10wt%
AP-1	Acryl- P Adhesives Coatings Uncoated.
AP-2	Acryl- P Adhesives Paraloid NAD-10(in Naphtha) 10wt%
AP-3	Acryl- P Adhesives Paraloid B-72(in Xylene) 10wt%
CL-1	Cyanoacrylate- L Adhesives Coatings Uncoated.
CL-2	Cyanoacrylate- L Adhesives Paraloid NAD-10(in Naphtha) 10wt%
CL-3	Cyanoacrylate- L Adhesives Paraloid B-72(in Xylene) 10wt%
CA-1	Cyanoacrylate- A Adhesives Coatings Uncoated.
CA-2	Cyanoacrylate- A Adhesives Paraloid NAD-10(in Naphtha) 10wt%
CA-3	Cyanoacrylate- A Adhesives Paraloid B-72(in Xylene) 10wt%
EA-1	Epoxy- A Adhesives Coatings Uncoated.
EA-2	Epoxy- A Adhesives Paraloid NAD-10(in Naphtha) 10wt%
EA-3	Epoxy- A Adhesives Paraloid B-72(in Xylene) 10wt%
ED-1	Epoxy- D Adhesives Coatings Uncoated.
ED-2	Epoxy- D Adhesives Paraloid NAD-10(in Naphtha) 10wt%
ED-3	Epoxy- D Adhesives Paraloid B-72(in Xylene) 10wt%

색도 측정을 하였다. 중량은 분석용 정밀전자저울(OHAUS, EPG214C, USA)로 측정하여 실험 전후 각 시편의 중량 증가율을 산출하였다. 또한 시편의 변색정도를 알아보기 위해 분광측색계(Minolta, CM-2600d, Japan)를 사용하여 SCI 방식, 표준광원 D65의 조건으로 $\Phi 3\text{mm}$ 로 측정하여 KS A 0063 색차표시방법을 참조하여 Hunter 표색계의 색차(ΔE)로 비교하였다.

VOCs 분석은 고분자 소재인 접착제 5종을 열탈착기법을 활용한 TE(Thermal Extractor, Gerstel TE, Germany)를 사용하여 경화 시 방출 되는 VOCs를 포집하였다. TE는 Small Chamber와 동일한 원리로 구성 되어 있어 외부오염 인자에 영향을 받지 않는다. 시료채취는 30분간 상온 25°C 에서 접착제를 1mg으로 동일하게 채취하였으며, TE는 상온(25°C)에서 유속 $39\text{ml}/\text{min}$ 으로 Tenax TA Tube에 기체를 1L 포집한다. TE를 사용하여 전처리 한 후, KS M ISO 2718 가스크로마토그래피에 의한 화학분석방법 표준구성을 참조하여 GC- MS(Gas Chromatography, 6890N, Agilent-Mass Selective Detector, 5975, Agilent)로 정성, 정량 분석하였다.

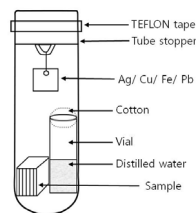


Figure 1. Oddy Test.

3. 연구결과

3.1. 육안 관찰 결과

육안 관찰은 4일·7일·14일·21일·28일 경과시점 순으로 진행하였다. 관찰 결과, Fe시편 중 CC-1시편이 7일에 5%의 부식이 관찰되었고, 14일은 시편에서 60%가량으로 부식이 발생하였다. 실험시작 28일 후에 급격한 부식이 진행되어 분말화되었다(Table 2).

Pb시편 중 CC-1시편이 4일부터 백색으로 부식이 발생하였고, 14일에 시편에서 60%가량의 부식을 관찰할 수 있었으며, 실험시작 28일 후에 완전히 부식이 발생하였다.

Table 2. Fe Before-After ; (A)Cellulose, C Adhesives, (B)Acryl, P Adhesives, (C) Cyanoacrylate, L Adhesives, (D)Cyanoacrylate, A Adhesives, (E)Epoxy, A Adhesives, (F)Epoxy, D Adhesives.

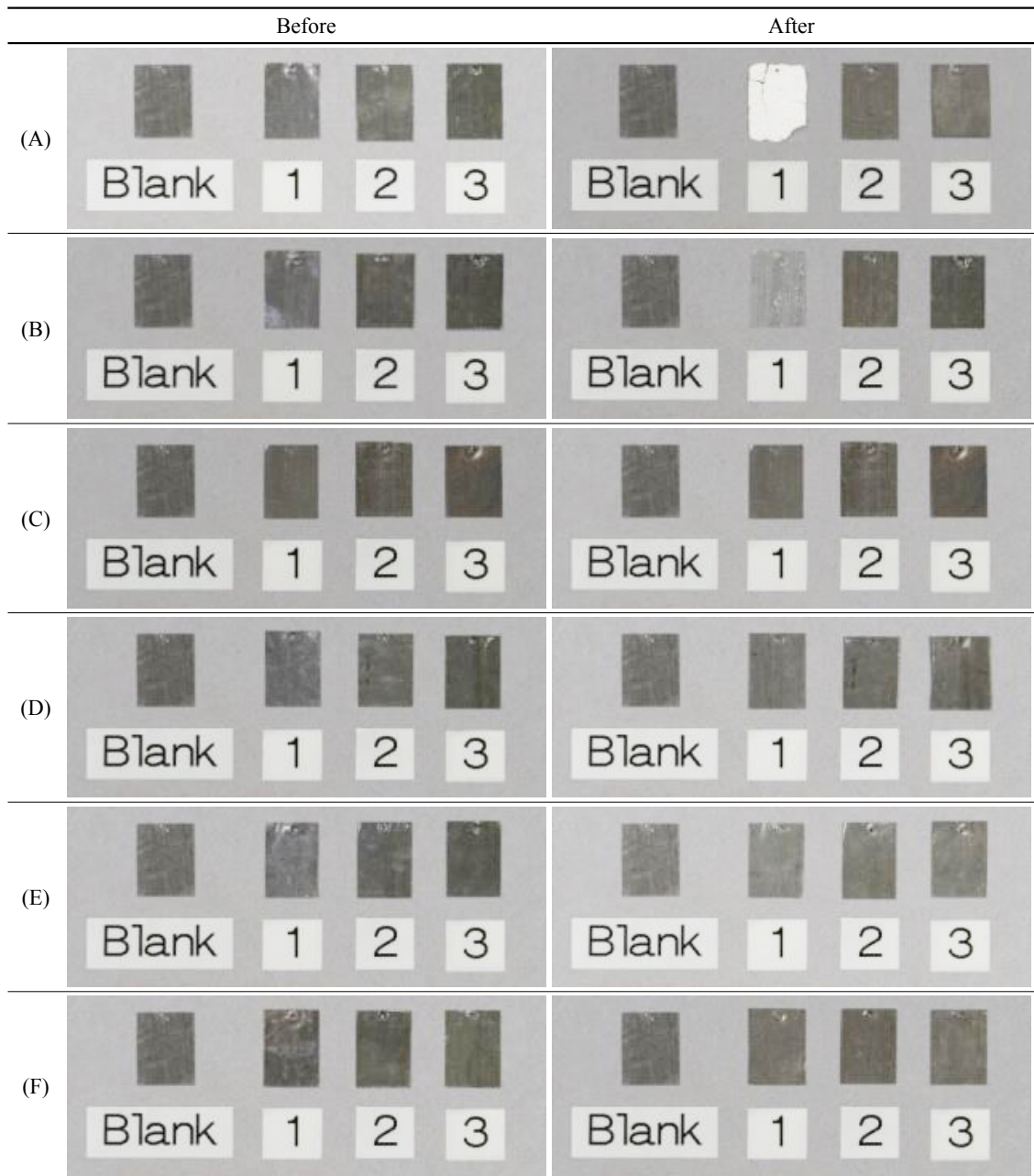


AP-1시편은 21일에 열게 변색되었고, 실험시작 28일 후에는 백색부식이 소량 관찰되었다(Table 3).

Cu시편 중 CC-1시편이 7일부터 변색이 관찰되었고, 14일에 시편에서 소량으로 부식이 관찰되었으며, 21일은 변

색과 부식이 60%가량 관찰되었고, 28일에는 표면전체를 덮은 심한 부식이 발생하였다. Epoxy계 접착제를 시료로 한 EA-1, ED-1시편의 경우 28일에 미세하게 변색이 관찰되었다(Table 4).

Table 3. Pb Before-After ; (A)Cellulose, C Adhesives, (B)Acryl, P Adhesives, (C) Cyanoacrylate, L Adhesives, (D)Cyanoacrylate, A Adhesives, (E)Epoxy, A Adhesives, (F)Epoxy, D Adhesives.



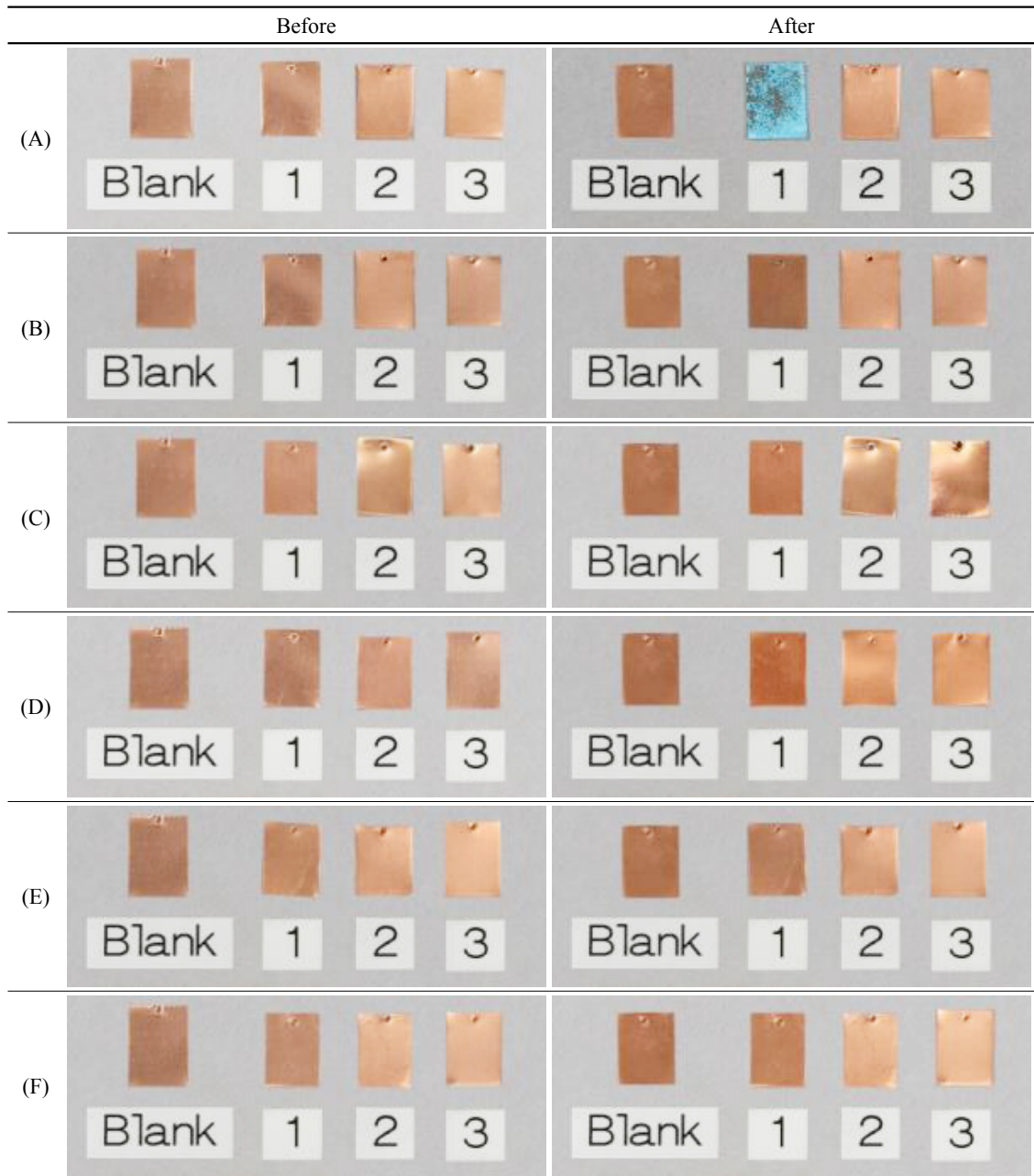
Ag시편 중 CC-1시편이 7일부터 변색이 관찰되었고, 14 일에는 점차적으로 어둡게 변색이 진행되었다. AP-1시편 은 실험시작 28일 후에 옅은 분홍빛의 변색이 관찰되었다 (Table 5).

3.2. 물성 실험 결과

3.2.1. 중량 측정 결과

4종의 시편 모두 코팅제를 도포하지 않은 Cellulose계

Table 4. Cu Before-After ; (A)Cellulose, C Adhesives, (B)Acryl, P Adhesives, (C) Cyanoacrylate, L Adhesives, (D)Cyanoacrylate, A Adhesives, (E)Epoxy, A Adhesives, (F)Epoxy, D Adhesives.



접착제에서 반응이 나타났다. Fe시편은 실험 전 0.1135g에서 실험 후 0.1474g으로 0.0339g이 증가되었으며, 중량변화율 29.87%로 가장 높게 측정되었다. 다음으로 Pb시편은 실험 전 0.1574g에서 실험 후 0.1822g으로 0.0248g이 증

가되었으며, 15.76%의 중량변화율을 보였다. Cu시편의 경우 실험 전 0.1227g에서 실험 후 0.1306g으로 0.0079g이 증가되었으며, 중량변화율이 6.44%로 Cu시편에서 가장 높게 측정되었고, 그 외의 시편에서는 오차범위 내의 변

Table 5. Ag Before-After ; (A)Cellulose, C Adhesives, (B)Acryl, P Adhesives, (C) Cyanoacrylate, L Adhesives, (D)Cyanoacrylate, A Adhesives, (E)Epoxy, A Adhesives, (F)Epoxy, D Adhesives.



화가 있었다. Ag시편은 실험 전 0.1479g에서 실험 후 0.1485g으로 0.0006g이 증가되었고, 중량변화율이 0.41%로 접착제 중 가장 큰 증가율을 보였다. 그 외의 시편들에서는 오차범위 내의 변화가 있었다. 4종의 시편은 Fe > Pb > Cu > Ag 시편 순으로 중량변화가 확인되었다. 이는 부

식반응이 일어나 산화물이 용출되어 중량이 증가한 것으로 판단된다(Figure 2).

3.2.2. 색도 측정 결과

4종의 금속 시편 모두 Cellulose계 C접착제를 시료로

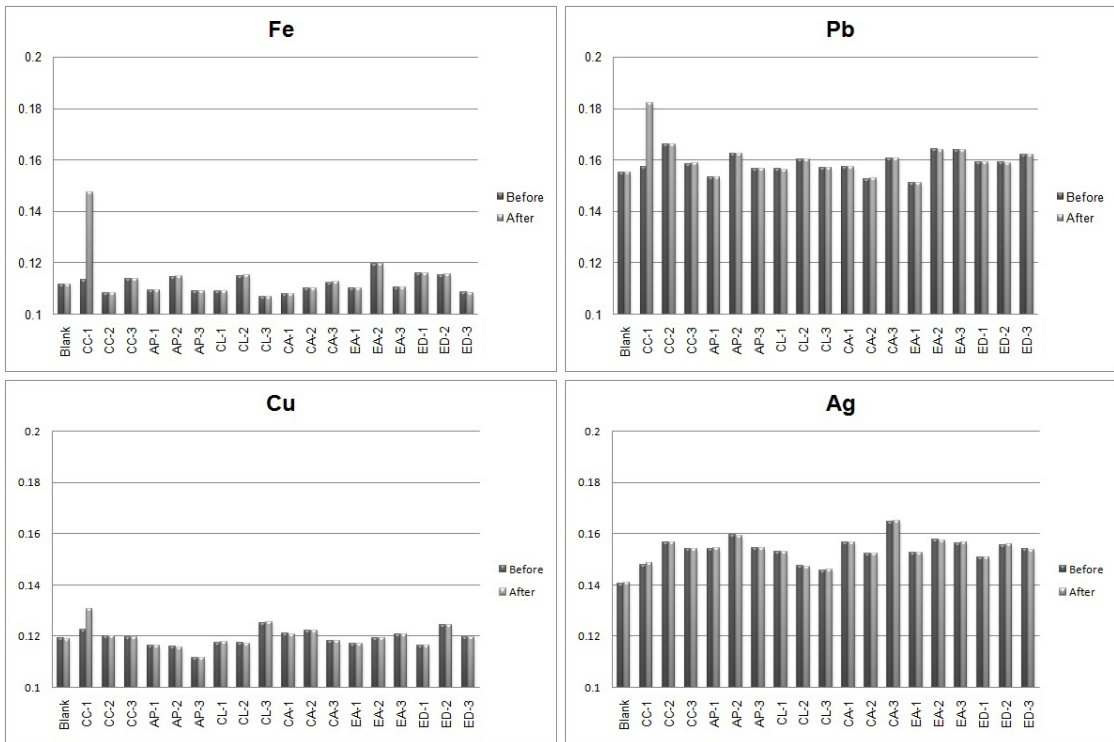


Figure 2. Weight measurement result of the samples.

사용한 시편에서 가장 큰 반응이 나타났다.

Ag시편은 변색되었고, Fe, Cu, Pb 시편은 부식반응으로 색도 변화가 높게 관찰되었다. 이중에서도 코팅제를 포함한 시편의 색차 값이 더 낮은 것으로 보아 부식오염인자에 대해 더 안정적인임을 알 수 있다(Figure 3).

Fe시편은 실험 후 CC-1시편이 실험 전과 비교했을 때 가장 큰 변화를 보이며, L^* 값은 -42.89차로 급격히 낮아졌고, a^* 값과 b^* 값은 약 15로 증가하여 전체적인 색차 값인 ΔE 가 47로 변화가 가장 높게 관찰되었다. 그 외의 시편은 약 0.1~2로 증가하며 적은 색차 값을 보이고 있다.

Pb시편은 CC-1시편에서 실험 전과 비교했을 때 가장 큰 변화를 보이며, L^* 값은 42.80으로 급격히 증가하였고, a^* 값과 b^* 값은 -2로 낮아졌으며, ΔE 가 42.87로 변화가 가장 높게 관찰되었다. 그 외의 시편은 L^* 값이 -0.3~2로 미세하게 낮아졌고, a^* 값과 b^* 값은 약 0.1~2로 증가하며 적은 색차 값을 보이고 있다.

Cu시편은 CC-1시편에서 실험 전과 비교했을 때 가장 큰 변화를 보이며, L^* 값은 -24.22로 감소하였고, a^* 값 -40, b^* 값은 -45로 낮아졌고, ΔE 가 65.35로 가장 큰 변화가 관찰되었다. 이는 육안으로도 식별 가능했던 푸른 부식층이

L^* , a^* , b^* 값을 감소시키는 원인이라 판단된다. Cu시편은 Blank 시편도 변화가 나타났으며, 색도 측정 결과로 미루어 보아 Cu 자체가 Oddy Test 실험 조건인 온-습도(60°C/100RH%) 조건에서 영향을 가장 많이 받아 변색이 된 것으로 추정된다.

Ag시편은 CC-1시편에서 실험 전과 비교했을 때 가장 큰 변화를 보이며, L^* 값은 -10.08로 감소하였고, a^* 값은 4.93, b^* 값은 7.45로 증가했고, ΔE 가 13.47로 가장 큰 변화가 관찰되었다.

3.3. VOCs 분석 결과

Cellulose계 접착제의 TVOCs는 시험초기 13분 후 최대 방출농도를 나타냈으며, 시간의 경과에 따라 점점 감소하였다. 검출된 VOCs 물질들은 3-Buten-2-ol, 3-methyl-, Acetic acid, Butanal, Formic acid, 1-Butanol, Toluene, Benzene(p-Xylene), Benzaldehyde이다. 1-Butanol이 1mg 당 41,778.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 55%의 비율로 가장 높게 나타났으며, Acetic acid(butyl ester)가 1mg당 26,947.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 35%의 비율로 분포되었다(Table 6). Cellulose계 접착

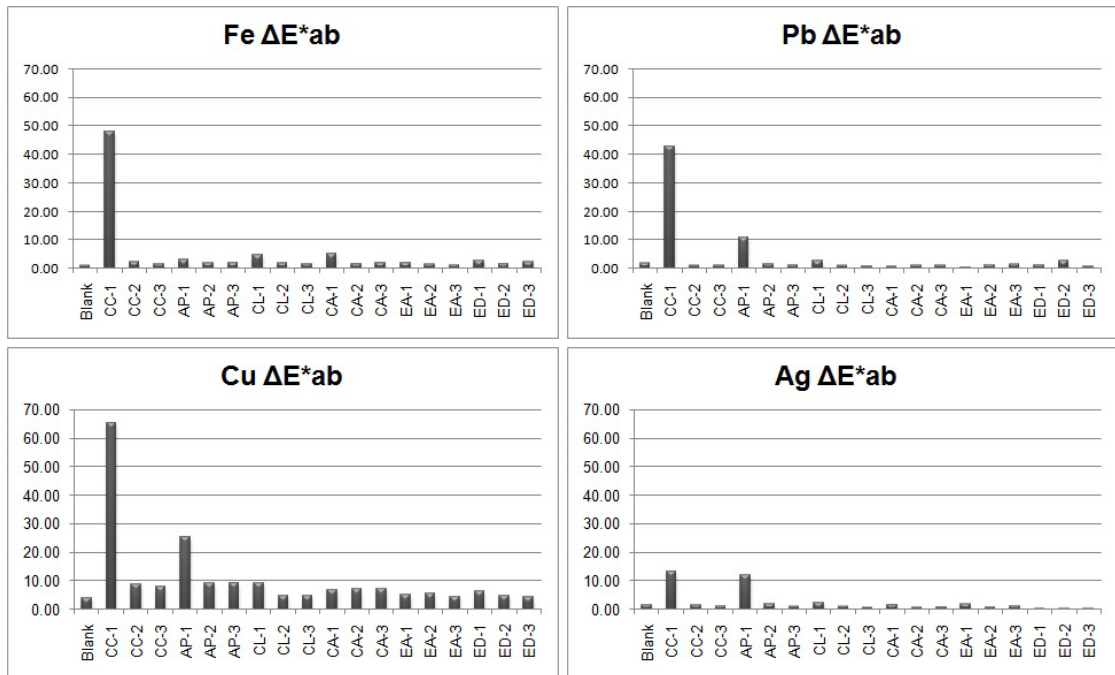


Figure 3. Color measurement result of the samples.

제의 Oddy Test 실험결과, 가장 큰 변화를 보였던 시편의 접착제 시료로써 다량의 1-Butanol, Acetic acid(butyl ester)와 소량의 Formic acid가 금속분화제를 부식시키는 인자인 것으로 확인하였다.

유물에 가장 큰 영향을 주는 접착제인 Cellulose계 접착제를 24시간 경과 후 TVOCs 방출농도를 경화 시와 같은 조건으로 측정하였다. 검출된 VOCs 물질들은 Acetic acid, 1-Butanol, Toluene, p-Xylene, Benzaldehyde이며, 모두 소량 검출되었다(Table 7). 측정 결과를 토대로 경화 시 방출되는 가스 및 24시간 경과 후 방출되는 VOC량을 비교하였다. 그 결과, 0.001g일 때 경화 시 방출되는 Acetic acid (butyl ester)가 900배 이상 큰 차이를 보였다.

Acryl계 접착제의 TVOCs는 시험초기 18분 후 최대 방출농도를 나타냈으며, 검출된 VOCs 물질들은 2-Butanone (Methyl ethyl ketone), 2-methyl-(Isobutyl alcohol), 1-Butanol, Toluene, Acetic acid, Benzene, Benzaldehyde이다. Toluene이 1mg당 740.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 56%의 비율로 가장 높게 나타났으며, 2-Butanone(Methyl ethyl ketone)이 1mg당 460.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 35%의 비율로 분포되어 있다. Acryl계 접착제는 6종의 접착제 중에서도 Toluene과 2-Butanone(Methyl ethyl ketone)의 농도가 가장 높았으며, 소량의 Acetic

acid(butyl ester)가 검출되었다(Table 8).

Cyanoacrylate계 접착제의 TVOCs는 시험초기 17분 후 최대 방출농도를 나타냈으며, 시간의 경과에 따라 점점 감소하였다. 검출된 VOCs 물질들은 Acetic acid, Toluene, 1,3-dimethyl-(m-Xylene), 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, Methanesulfonic acid이며 Acetic acid(Ethyl cyanoacetate)가 1mg당 1,313.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 71%의 비율로 가장 높게 나타났고, Methanesulfonic acid가 1mg당 421.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 22%의 비율로 분포되어 있다(Table 9).

Epoxy계 A접착제의 TVOCs는 시험초기 17분 후 최대 방출농도를 나타냈으며, 시간의 경과에 따라 점점 감소하였다. 검출된 VOCs 물질들은 Hydrazine, 1-Butanol, Benzene, Toluene, Acetic acid이며 Acetic acid(butyl ester)가 1mg당 300.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 44%의 비율로 가장 높게 나타났고, 1-Butanol이 1mg당 132.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 19%의 비율로 분포되어 있다(Table 10).

경화 촉매 TAP(Tris phenol)를 경화제로 한 Epoxy계 D 접착제에서의 TVOCs 방출농도는 시험초기 18분 후 Toluene이 1mg당 20.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 46%의 비율로 최대 방출농도를 나타냈으며, 시간의 경과에 따라 점점 감소하였다. 검출된 VOCs 물질들은 Hexane, Toluene, Xylene,

Table 6. GC-MS analysis results of the Cellulose-C adhesive.

	CAS No.	VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percent (%)
1	115-18-4	3-Methyl-3-buten-2-ol	209.0	0.3
2	64-19-7	Acetic acid	670.4	0.9
3	123-72-8	Butanal	33.3	0.0
4	141-78-6	Ethyl acetate	4,992.7	6.6
5	64-18-6	Formic acid	30.8	0.0
6	71-36-3	1-Butanol	41,778.3	55.4
7	108-88-3	Toluene	83.2	0.1
8	123-86-4	n-Butyl acetate	26,947.1	35.6
9	100-52-7	Benzaldehyde	7.8	0.0
		TVOC	75,464.3	100.0

Table 7. Cellulose-C Adhesive 24 hours GC-MS analysis results after curing at room temperature.

	CAS No.	VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percent (%)
1	71-36-3	1-Butanol	54.9	43.5
2	108-88-3	Toluene	16.5	13.0
3	123-86-4	n-Butyl acetate	27.2	21.5
4	106-42-3	para-Xylene	3.1	2.4
5	100-52-7	Benzaldehyde	8.1	6.4
		TVOC	126.2	100.0

Table 8. GC-MS analysis results of the Acryl-P adhesive.

	CAS No.	VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percent (%)
1	78-93-3	Methyl ethyl ketone(MEK)	460.1	35.4
2	78-83-1	Isobutyl alcohol	12.0	0.9
3	71-36-3	1-Butanol	15.5	1.2
4	108-88-3	Toluene	740.4	56.9
5	123-86-4	n-Butyl acetate	18.5	1.4
6	100-41-4	Ethyl benzene	5.1	0.4
7	100-52-7	Benzaldehyde	9.8	0.8
		TVOC	1,300.7	100.0

Benzaldehyde이다(Table 11).

4. 고찰 및 결론

4.1. 물성실험 후 시편 변화 확인

본 연구에서 시편 변화는 Cellulose계 > Acryl계 >

Cyanoacrylate계 > Epoxy계 순으로 관찰되었다. 6종의 접착제 중 코팅제를 도포하지 않은 시편이 Cellulose계 C 접착제와 일정 공간 내에서 유지될 경우, Fe와 Pb, Cu 시편이 육안으로 식별가능하게 부식이 진행되었고, Ag 시편은 변색이 관찰되었다. Acryl계 P 접착제는 Pb에 미세하게 부식이 되었고, Cu와 Ag는 시편이 어렵게 변색되는 반응을 보였다. Pb 시편은 접착제와 반응하여 표면에 부분적으로

Table 9. GC-MS analysis results of the Cyanoacrylate-L adhesive.

	CAS No.	VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percent (%)
1	108-88-3	Toluene	8.5	0.5
2	108-38-3	meta-Xylene	5.9	0.3
3	719-22-2	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione	7.9	0.4
4	62-50-0	Methanesulfonic acid, ethyl ester	421.1	22.9
5	105-56-6	Ethyl cyanacetate	1,313.9	71.5
		TVOC	1838.0	100.0

Table 10. GC-MS analysis results of the Epoxy-A adhesive.

	CAS NO.	VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percent (%)
1	57-14	Hydrazine, 1,1-dimethyl-	6.0	0.9
2	71-36-3	1-Butanol	132.1	19.7
3	71-43-2	Benzene	9.9	1.5
4	108-88-3	Toluene	14.4	2.2
5	123-86-4	n-Butyl acetate	300.7	44.7
		TVOC	672.2	100.0

Table 11. GC-MS analysis results of the Epoxy-D adhesive.

	CAS NO.	VOC	VOC concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percent (%)
1	110-54-3	n-Hexane	10.8	23.9
2	108-88-3	Toluene	20.9	46.2
3	1330-20-7	Xylene	6.1	13.5
4	100-52-7	Benzaldehyde	7.5	16.5
		TVOC	45.3	100.0

흰색분말이 형성되었다. 이는 Pb와 Acryl계 수지가 화학적으로 반응하여 코팅제가 시간이 지남에 따라 백화현상이 발생하는 것으로 판단된다(Davis, 1995). Cyanoacrylate계 접착제는 Cu시편이 붉게 변색되는 반응을 보였으며, Epoxy계는 Cu에만 미세하게 변색이 되는 것으로 보였다. 그러나 Cu는 Blank시편 또한 변색이 되었으므로, 이는 온습도의 영향을 받은 것으로 추정된다. 이 중 코팅제를 도포한 시편이 색차 값이 더 낮은 것으로 보아 부식오염인자에 대해 더 안정적임을 알 수 있었다. 또한 물성시험 후 부식된 시편은 VOCs와 접촉하여 반응이 나타나 산화물이 용출되어 중량이 증가하였고, 산화반응으로 인해 시편이 변화된 것으로 판단된다.

4.2. VOCs 분석

6종의 접착제의 경화 시 VOCs를 GC-MS로 분석한 결과, 6종의 접착제 모두 Acetic acid가 검출되었다. 그 중에서도 Cellulose계 C접착제에서 1mg당 VOCs 농도가 다른 5종의 접착제와 비교했을 때 900배 이상 함량이 높았고, 소량의 Formic acid가 검출되었다. 이는 Cellulose계 C접착제가 Cellulose nitrate계로써 실온에서 산화와 가수분해의 상호작용으로 열화되기 때문에 이는 산성 불순물과 빛에 의해 촉진되기 때문으로 추측된다. 이 반응이 분자량 감소와 질소산화물 등 다량의 산을 생성하는 결과가 되며 황변화가 일어나 부식촉진의 요인이 된다고 판단된다. 이는 유해가스의 농도와 반응하는 금속의 종류에 따라 금속표

면피막의 성질과 연속성을 변화시키고, 수분이 피막의 깨진 틈을 통해 산소와 부식반응을 발생시키므로 부식가속 물질이 되는 것이다.(CSSK, 2013)

종합적으로 Fe, Pb, Cu, Ag 모든 시편에서 뚜렷하게 부식반응이 나타난 재료는 코팅제를 도포하지 않은 Cellulose 계 C접착제이며, VOCs 분석결과 Acetic acid 함량이 매우 높고 소량의 Formic acid가 관찰되었다. 순도가 높은 Acetic acid는 수화하면 Acetaldehyde가 되어 금속과도 직접 반응하고 폭발성의 Acetylde를 만들기 때문에, Acetic acid가 다량으로 함유된 접착제가 금속유물의 부식요인이라 판단된다(Kim and Lee, 2008).

4.3. 결론

본 연구에서는 금속유물 보존처리에 사용되는 접착제에서 발생하는 VOCs를 대상으로 부식인자가 될 우려가 있는 접착제에 대해 검토하였다. Oddy Test를 통해 금속유물에 주로 사용되는 접착제의 유해성을 평가하고 경화 시 발생하는 VOCs를 분석하였다. 또한 코팅제의 부식인자 차단 여부를 검증하여 안정성과 유용성을 확인하고자 하였다.

접착제는 경화 시 발생하는 Acetic acid, Formic acid 등의 Organic acid가 밀폐된 공간 안에서 가스 상 오염물질로서 방출되며, 유물 열화의 촉진인자(금속부식을 촉진시키는 요인으로 판단)로 판명되었다. 또한 코팅제를 도포한 시편에서는 큰 변화가 없는 것으로 보아 코팅제를 도포한 유물에는 안정하다는 것도 확인할 수 있었다. 따라서 흔히 사용되는 접착제의 유해성을 인식하여야 하며, 연구결과에 따라 가장 변화가 많이 나타난 Cellulose계 접착제 사용 시에는 24시간 동안 완전 경화 후 보관 또는 전시하는 것이 안전하다. 이는 경화 후인 24시간 뒤 측정결과로 Acetic acid의 방출량이 현저하게 줄어들었기 때문이다. 또한 지속적인 실내공기질 모니터링을 해야 하며, 기준치 초과 시 환기와 더불어 VOCs농도를 감소시킬 수 있는 활성탄 등을 사용하여야 한다.

향후 보존 관리된 환경에서 나올 수 있는 각종 유해물질

에 의한 잠재적인 손상 검증 실험인 Oddy Test를 통해 금속유물에 사용되는 접착제의 유해성을 평가하고 발생된 가스를 이용하여 원인을 면밀히 분석해야 하며, 사용 시 적정 기준 농도에 대한 지침을 제시하여 기준 자료로써 활용될 수 있어야 한다. 또한 금속유물 보존처리 재료의 부식영향에 대한 세밀한 연구가 필요하며 금속유물 부식인자에 대한 영향을 최소화할 수 있는 방안을 제시해야 할 것이다.

REFERENCES

- C.S.S.K, 2013, Degradation and environments - Atmospheric Corrosion, Corrosion and Protection, Vol.12, No.2, 153-162, 1229-4829. (in Korean with English abstract)
- Green, L.R. and Thickett, D., 1995, Testing materials for use in the storage and display of antiquities - a revised methodology, Studies in Conservation, Vol.40, 145-152.
- Kang, D.I. and Han, Y.J., 2007, The Metal Corrosion Caused by Internal Museum Materials, Korean Society for Indoor Environment, Vol.4, 133, 1738-4125. (in Korean with English abstract)
- Kim, C.Y. and Lee, C.Y., 2008, Gas Engineering Compendium, Dong Hwa Technology, Korea, 40-41. (in Korean)
- Kim, M.N., 2004, Emission characteristics of aldehydes from wood products used by museum and the effect of aldehydes on metal corrosion, University of Seoul, College of Urban Sciences, 1. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.E., 2011, A consideration on management method of museum environment, The Journal of Dongwon, Vol.12, 168-178. (in Korean with English abstract)
- Mary, D., 1995, The corrosion, conservation and analysis of a lead and cannel coal necklace from the Early Bronze Age, Studies in conservation, Vol.40, 257-264.
- Oddy, A., 1973, An unsuspected danger in display, Museums Journal, Vol.73, No.1, 27-28.