

문화재 보존 접합 복원재 중 Epoxy 수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구

김신희* · 위광철**

*서울역사박물관 조사연구과, **한서대학교 문화재보존학과

Research on ultraviolet ray aging movement on Epoxy resin used for
preserving, joining and restoring cultural assets.

Shin Hee Kim*, Koang-Chul Wi**

*Department of Survey and Research, Seoul Museum of History, Seoul, 110-062, Korea

**Department of Conservation of Cultural Properties, Hanseo University, Seosan, 356-706,
Korea

1. 서 론

문화재 보존에서 활용되고 있는 Epoxy 수지의 황변현상이 수지의 자체적인 노화 징후임을 인식하고, 현재 문화재 보존처리 접합·복원에 사용되고 있거나 사용 가능한 Epoxy 수지 6종을 선정하여 자외선에 의한 노화거동을 연구하였다.

선정된 Araldite 103, Araldite 106, L-30, L-40, EPO-TEK 301, XTR-311의 시료를 황변현상의 최대 요인으로 알려진 자외선을 조사한 후 색도를 확인하여 색차의 수치화를 시도하였고, 표면의 미세구조의 변화를 관찰하였으며, FT-IR/ATR분석으로 정성하여 화학구조의 변화를 확인함에 따라 자외선으로 인한 Epoxy 수지의 노화 영향을 제시하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 시료

시료는 현재 문화재 접합·복원재료에 전반적으로 활용되고 있는 Epoxy 수지에 대해 자외선 조사에 의한 광노화현상을 관찰하고자 6종의 Epoxy 수지-Araldite 103,

Araldite 106, L-30, L-40, EPO-TEK 301, XTR-311을 주제와 경화제 외 첨가물을 혼합하지 않은 상태로 각각 10cm × 18cm × 0.7cm의 크기로 제작하였다.

모든 시료가 충분히 반응 할 수 있도록 배합 후 일주일 뒤 0.7cm의 일정한 두께로 한쪽 면을 연마하고, 6등분하였다. 배합과 경화 시 주위 온도는 22~27°C였다.

2.2 자외선 노화 촉진 시험

Epoxy 수지의 황변요인으로 알려진 자외선이 시료에 미치는 노화영향을 알아 보기 위해 ASTM²⁾ D 4329 - 99 : Standard Practice for Fluorescent UV Exposure of Plastics 에 준한 방법으로 자외선 노화 촉진 시험을 시행하였다. 사용기는 가습 aerosol-free인 풍화테스트기로 특히, 자외선의 영향만을 확인하기 위해 기기내부의 온도를 실온으로 제한하고 응축 또한 제외하였다. 내부의 발광 강도는 290nm~400nm의 파장범위에서 55W/m²이고, 장착된 자외선 lamp는 340nm에서 발광범위가 가장 큰 피크를 보이는 것이었으며, 총 자외선 조사 시간은 288시간으로 하였다.

2.3 분석법

자외선 조사가 Epoxy 수지에 미친 영향을 확인하고자 자외선 조사 정도에 따른 색상 변화정도를 확인하고, 표면의 미세구조를 관찰하였으며, 화학 조성의 변화 상태를 알아보았다.

색도분석은 Spectrometer로 측정하고 KS A 0063 색차 표시 방법의 L*a*b* 표색계의 색차로 표시하였다. 6종류의 시료에 대해 자외선 노화 촉진 시험 중 0시간, 48시간, 96시간, 192시간, 288시간 종료 후 각 시료 당 5곳의 L*, a*, b*, ΔE 값을 측정하였고 최고·최저값을 제외한 3곳의 자극치를 살펴보았다.

표면의 미세구조를 관찰은 광학현미경(Microscope)과 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)을 사용하였다. 자외선 조사 전과 288시간 조사 후의 각 시료를 100~400배율로 전반적인 징후를 관찰, 특별한 양상에 대해 10000~30000의 고배율로 미세구조를 관찰하였다.

또한, 표면 노화에 따른 성분변화 확인을 위해서 FT-IR/ATR로 분석하였다. 각 시료를 자외선 조사 전과 96시간, 192시간, 288시간 자외선 조사 후의 시료에 대해서 600~4000cm⁻¹ 파장영역을 측정·확인하였다.

1) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.

3. 결과 및 고찰

3.1 황변현상의 발생

6종의 EPOXY 수지를 상온에서 자외선에 288시간 노출 시켜 색차계로 색도분석한 결과 특별히 Araldite 103의 경우 다른 시료에 비해 자외선의 영향에 기인된 현저한 색차 변화가 초래되었고, 색차변화 정도는 Araldite 103 > EPO-TEK 301 > Araldite 106 > L-40 > XTR-311 > L-30 순이었다(Figure 1).

자외선을 조사하지 않은 모든 시료는 red와 yellow 영역에 포함되며, L값은 Araldite 106이 50, 나머지 시료는 75~85로 밝은 명도를 가졌으나 자외선 조사 후 명도는 점차 떨어지는 경향을 보이고(Figure 2), 명도 L값의 차이뿐 만아니라 a값과 b값의 변화를 가져왔다.

b값의 경우 자외선을 조사한 시간이 길수록 red와 yellow의 영역에서 6종 모두 yellow로 흐르는 경향을 강하게 보였고, 그 변화의 정도는 전체 색차값의 변화정도와 동일하게 순서로 변화되었다.

a값의 변화는 Araldite 103의 경우 음의 값을 나타내면서 green 영역으로 들어갔으나 96시간을 정점으로 점차 red로 가까워졌고, Araldite 106 또한 시간에 따라 양의 값을 보여 점차 red가 진해졌다. 나머지 시료는 red의 영역 내에서 변화를 보였으나 대부분이 초기에는 red특성을 보이다가 점차 열어지는 경향성을 나타내었다.

이와 같이 색좌표 개념의 L값과 a값, b값이 모두 변화였으며, 특히 b값의 변화정도와 색차의 변화정도가 일치됨에 따라서 자외선의 영향으로 Epoxy 수지에 나타난 황변현상은 b값의 영향이 가장 컸음을 알 수 있다(Figure 3).

모든 시료들이 자외선 조사 초기, 48시간 내에 상당히 급속한 색차변화가 진행되고 이후 모두 완만한 상승세의 색차변화를 보여주며, Araldite 103, EPO-TEK 301, XTR-311의 경우 96시간을 기점으로 2차 상승곡선을 보여줌에 따라(Figure 1) 이 3종의 시료들은 나머지 시료에 비해 지속적으로 색차변화가 초래될 것으로 판단된다.

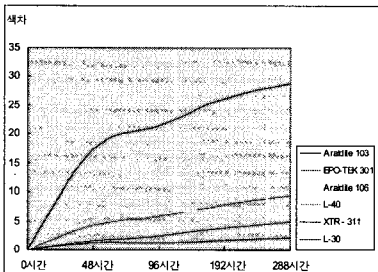


Figure 1. Evaluation by chroma values

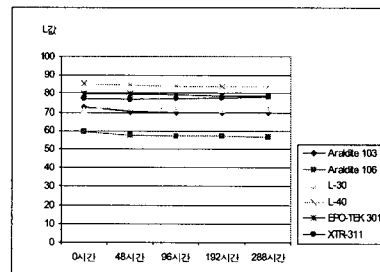


Figure 2. Variation of L value

along the UV irradiation time.

along time.

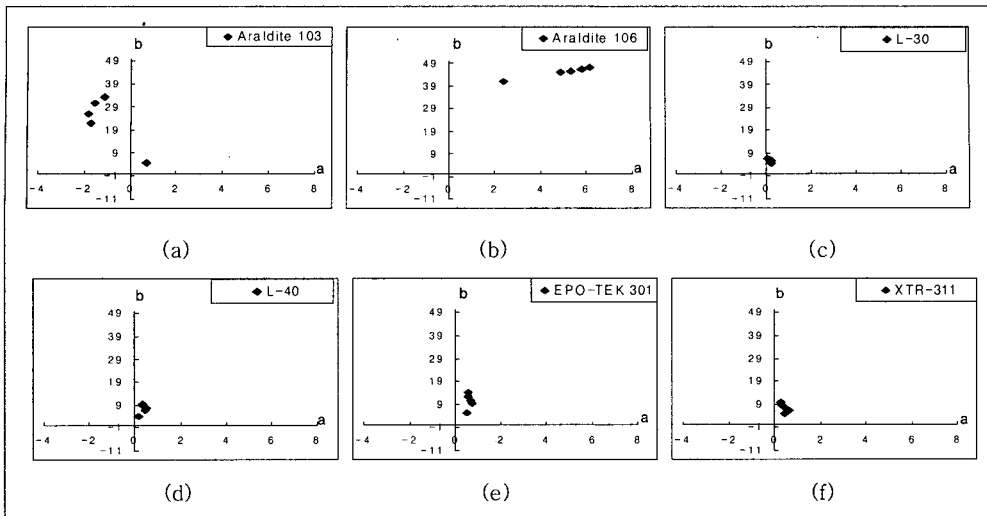


Figure 3. Distribution graph of a, b color before and after ultraviolet ray irradiation

3.2 표면의 미세구조 변화

자외선 조사의 영향으로 Epoxy 수지의 표면에서 미세구조의 물리적 변화가 확인되었다. 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 결과 Figure 4의 (a)~(d)는 광학현미경에서 관찰한 것이며, (e)와 (f)는 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 (f)는 (e)의 형상을 10000배로 확대한 것이다.

Epoxy 수지가 자외선으로 손상될 경우 Figure 4에 보인 양상과 같이 다양한 형태로 손상을 알 수 있다. Figure 4의 (a)는 그물상의 균열, (b)와 같이 열린 기공을 시작점으로 하는 비선형 균열, (c)와 같은 파열을 수반한 균열, (d)와 같이 불균일하게 주름진 형태가 나타난다. Figure 4의 (e)의 경우는 기공을 중심으로 방사상의 균열이 직선상으로 형성되어 거북등처럼 갈라진 형태의 균열을 보였다. 이를 확대하여 Figure 4의 (f)에 보였으며 기공내부의 조직을 관찰할 수 있었다.

이런 양상은 자외선의 영향으로 Epoxy 수지의 구조 결합력이 저하되어 표면을 구성하고 있는 Epoxy 수지에 물리적인 손상을 초래하였음을 의미하며, Epoxy 수지에서 나타날 수 있는 전형적인 다양한 균열의 형상이라고 사료된다.

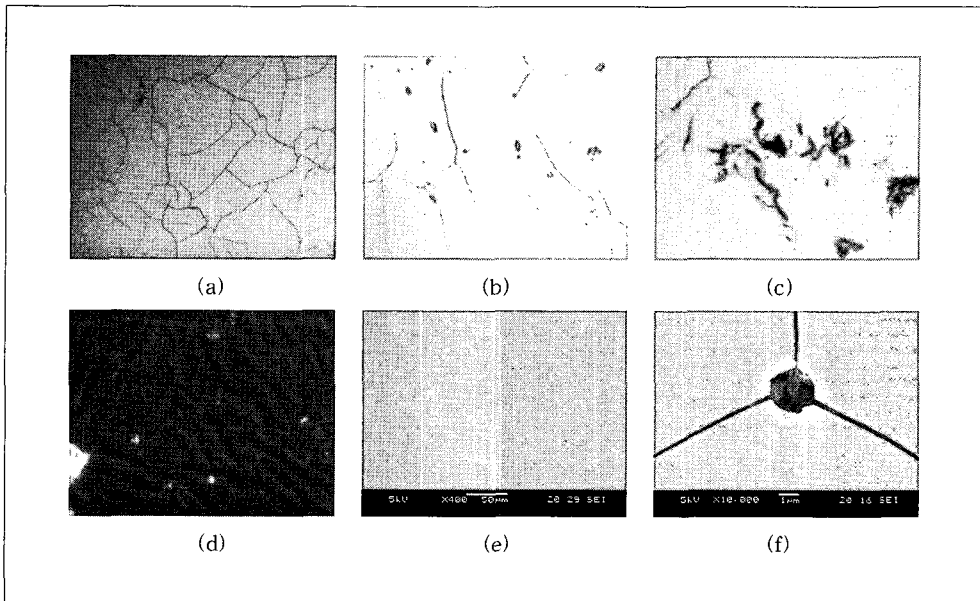


Figure 4. Micrographs of various kinds of typical crack morphology of Epoxy resins which were irradiated by UV for 288 hours, observed by optical microscope((a) ($\times 100$), (b) ($\times 400$), (c) ($\times 400$) and (d) ($\times 400$)) and by Scanning electron microscope ((e) ($\times 400$) and (f) ($\times 10000$)).

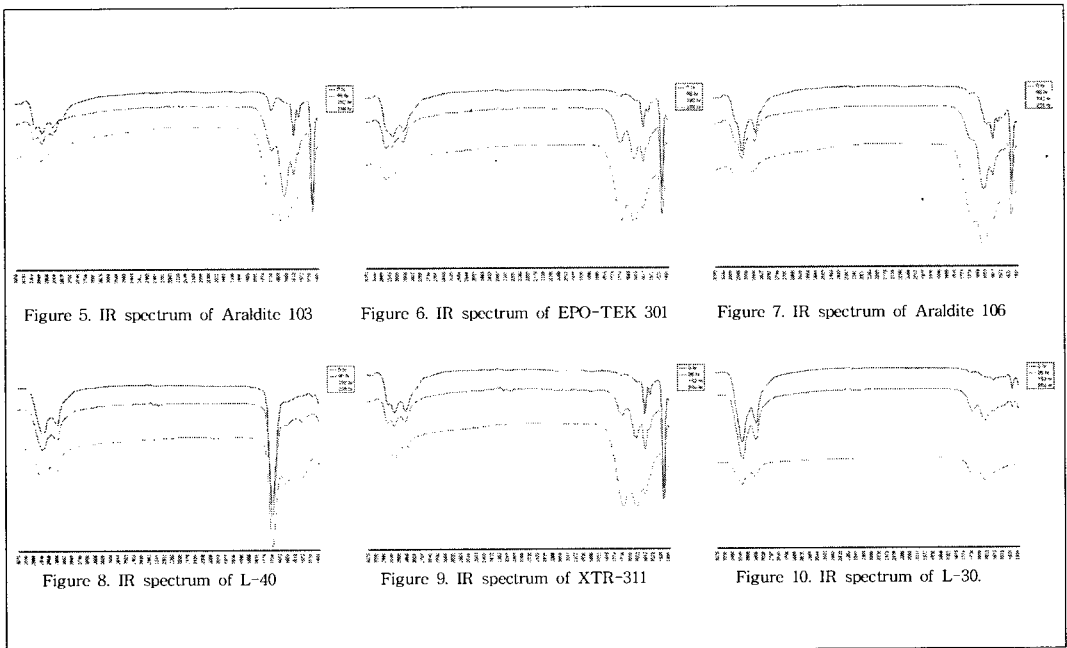
3.3 화학구조의 변화

Epoxy 수지를 자외선에 노출시켜 각 시료들을 0시간, 96시간, 192시간, 288시간 후, 파장영역 $600\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 으로 IR 스펙트럼을 확인한 결과는 $1480\sim 3070\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼이 주목되어 이 구간의 결과들을 각 시료별로 Figure 5~10에 나타내었다.

이는 Bisphenol A계와 지방족 아민계 경화제를 배합하여 사용하는 Epoxy 수지의 광분해 메커니즘의 경우에서처럼 산소와 자외선에 노출되어 분해되는 과정 중에서 C=O 아마이드기와 케톤기를 생성하며 분해되는 과정과 유사한 결과를 나타내었기 때문이다. 특히 2920cm^{-1} 부근에서 C-H 알킬기에 의한 흡수 피크와 1650cm^{-1} 부근에서 C=O 아마이드기에 의한 피크와 함께 1720cm^{-1} 부근에서 C=O 케톤기에 의한 흡수 피크가 나타나고 있는데 Araldite 103의 경우 자외선 조사시간이 증가함에 따라 C-H 알킬기에 의한 흡수가 점차 감소하고, C=O 아마이드기와 케톤기에 의한 흡수가 증가되는 양상이 뚜렷하게 보이고 있으며(Figure 5), 나머지의 경우도 황변의 정도에 따라 유사한 양상을 보이고 있다. 이는 자외선 조사 시간이 증가됨에 따라 C-H 알킬기의 결합이 감소되는 반면 자외선을 조사하기 전의 시료에 대한 IR 스펙트럼에서 미약한 흡수를 보인 C=O 아마이드기의 생성에 기인된다고 판단된다.

C-H 결합의 감소와 C=O 결합의 성장 폭이 큰 것은 에폭사이드기와 수산기가 규칙적으로 배열되어 있는 Epoxy 수지의 분자구조를 자외선의 강한 에너지가 특히 C-H 결합을 끊게 되고, 끊어진 결합은 활성화 에너지가 증가함에 따라 변성하기 쉬운 조건 즉 광분해를 일으킬 수 있는 조건을 형성하게 된다. 이 때 외부로부터 확산 침입한 산소와 결합하는 반응이 활성화 되고, 에폭시 고분자의 말단기에 산화물 형태인 카르보닐기(C=O)의 생성이 증가되며, 자외선 조사시간이 증가함에 따라 점차 이에 의한 흡광도를 보이기 때문으로 사료된다.

L-40의 경우와 XTR-311에 있어서 C-H 결합의 흡수피크를 서로 비교하여 보면, L-40의 C-H 결합의 흡수피크의 변형의 폭은 크지 않으나 색차변화가 XTR-311보다 크게 나타났는데, 시료의 모체(matrix)를 구성하는 성분이 서로 다르기 때문으로 생각되며, L-30의 경우도 2920cm^{-1} 부근의 피크변화가 L-40의 경우와 비슷하지만 1720cm^{-1} 부근의 피크는 전혀 다른 형태의 화학 결합 양상을 보이고 있으며, 다른 5종의 시료와 비교하여 자외선 조사에 의한 노화에 대하여 비교적 안정된 스펙트럼을 보였다.



4. 결 론

1. 문화재 보존에 활용된 Epoxy 수지의 황변현상은 노화 징후로서 표출되는 현상임을 인식하여, 현재 문화재 보존처리 접합·복원에 사용되고 있거나 사용 가능한 Epoxy 수지 6종 - Araldite 103, Araldite 106, L-30, L-40, EPO-TEK 301, XTR-311에 대해 자외선 노화실험 후 황변현상과 그 노화 거동에 관해 연구하였다.

2. 자외선 조사 전·후의 색도분석 결과 Araldite 103은 다른 시료에 비해 자외선의 영향으로 현저한 색도 변화가 초래되었으며, 이외의 시료는 EPO-TEK 301 > Araldite 106 > L-40 > XTR-311 > L-30 순으로 확인되었다. 모든 시료들이 자외선 조사 초기, 48시간 내에 상당한 색차의 변화가 진행되며, 자외선의 영향으로 생긴 색차의 변화는 특히 색좌표의 b값이 상승하였고 Yellowing(황변현상)과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다.

3. 표면 미세구조를 SEM과 광학현미경을 통해 관찰한 결과 자외선 조사 후 표면의 기공주위에서 방사상의 미세균열 또는 몇 갈래의 균열이 관찰되며, 거북등과 같은 망상구조형상의 균열, 표면의 거침성이 발생됨을 확인하였다.

4. FT-IR/ATR 분석에서는 자외선 조사에 의해 C-H결합 감소와 C=O 결합이 증가되는 경향을 알 수 있었다.

5. 문화재 보존에 사용되는 Epoxy 수지의 자외선에 의한 노화는 색도분석과 표면의 미세구조관찰, FT-IR/ATR의 화학분석을 통해 확인한 결과, 모든 시료들에서 황변현상, 화학구조의 생성과 파괴, 균열발생 등으로 이어지는 노화거동을 보였고, 그 변화정도는 시료종류에 따라 정도의 차이가 있었다. 이런 현상들의 상호관계 규명을 위해서는 각 시료의 황변정도에 따른 화학적·물리적 변화, Epoxy 수지의 주제와 경화제, 첨가물의 파악등과 같은 보다 거시적이며, 심층적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.