

철제유물 보존처리용 아크릴 수지의 용제별 특성 연구

조한경 | 조남철

공주대학교 문화재보존과학과

A Study on Properties by Various Solvents of Acrylic Resin for Iron Artifact Conservation

Hyun-Kyung Cho | Nam-Chul Cho¹

Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju, 314-701, Korea

¹Corresponding Author : nam1611@kongju.ac.kr, +82-41-850-8541

초 록 현재 철제유물 강화처리 시 사용하는 아크릴계 수지인 Paraloid NAD10은 용제로 VM&P Naphtha만을 사용하고 있다. 그러나 이를 사용하여 강화처리 할 경우 코팅 후의 광택이 높아 전시 및 관람에 불편함을 준다는 문제가 제기되고 있다. 이러한 단점 보완을 위해 대체 용제로 YK-VMP를 선정하여 각 용제별 코팅 특성을 비교·분석하였다. 표면관찰, 박막 두께, 접착력, 접촉각 및 표면에너지, 광택도, 황변실험, EIS 평가 등의 일련의 분석을 통해 용제별 코팅 특성을 비교한 결과, 기존의 VM&P Naphtha를 대신하여 YK-VMP를 사용하여도 강화처리 효과에는 큰 영향을 주지 않으면서도 광택을 더 낮춰주는 효과가 나타나는 것을 확인하였다.

중심어 : Paraloid NAD10, VM&P naphtha, YK-VMP, 철제유물

ABSTRACT When we consolidate the iron artifacts, only we used VM&P Naphtha as solvent of paraloid NAD10. After consolidating the iron artifacts using paraloid NAD10, artifacts were too glossy to exhibit and see. We choose the solvent YK-VMP as solvent of paraloid NAD10 for complementing this defect and examined characterizations of paraloid NAD10 films in each solvent. As a result of evaluation by several surface analysis such as optical microscope, measuring film thickness, adhesive strength, gloss of surface, contact angle, yellowing test and EIS, it is possible to use YK-VMP instead of VM&P Naphtha as solvent of paraloid NAD10, because YK-VMP lowered surface gloss and did not change the effect of consolidation.

Key Word : Paraloid NAD10, VM&P naphtha, YK-VMP, Iron artifact

1. 서론

금속유물은 출토되는 순간부터 부식이 진행된다. 부식된 금속유물은 금속 특유의 성질인 강성, 인성, 전성 등

을 상실하게 되며, 이 때문에 적절한 시기에 보존처리가 이루어지지 않으면 출토된 금속유물은 파손되고 원형을 잃어버리기 쉽다. 약화된 금속유물에 수지를 주입하고 표면을 피복하여 강화시키는 것을 강화처리라고 한다. 또한

강화처리를 실시한 금속유물은 표면의 파복으로 인해 공기 중의 습기 및 오염가스의 부식인자가 차단되어 부식을 예방하는 효과도 가지게 된다.

강화처리에 사용하는 강화처리제는 주로 아크릴계 수지와 wax계열이 있으며 이들이 갖춰야할 요건은 다음과 같다. 금속 유물의 표면과의 친화력이 좋아야 하며, 강화처리제의 접착력은 열에 대해 수축·팽창 등에 의해 영향을 받지 않아야 한다. 또한 강화처리의 목적인 약화된 유물을 강화시켜 외부의 오염물과 마모를 막을 수 있어야 한다. 그리고 보존처리에 있어 가장 중요한 요건인 가역성이 있어 약해지거나 노화된 코팅제를 녹여낼 때 유물에 손상을 주지 않고 제거할 수 있어야 한다.^{1,2}

출토된 금속유물 중 가장 많은 양을 차지하는 것은 철제유물이다. 현재 철제유물 강화처리 시 가장 많이 사용하고 있는 강화처리제는 아크릴계 수지인 Paraloid NAD10이다. Paraloid NAD10은 고체상태가 아니고 Acrylic resin의 입자들이 VM&P Naphtha에 용해되어 있는 비수용성 Emulsion이다. Paraloid NAD10은 VM&P Naphtha에 40%로 희석된 것이 원액으로 사용되고 있으며, 폴리머 입자의 분산 상태라는 점에서 다른 Paraloid 열가소성 수지와 다르다는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인해 용제를 고체 수지보다 빠르게 용해시키고, 용액 상태에서는 유백색을 띠는 불투명한 상태이나 이로부터 형성된 필름은 탁월한 투명성을 지니며 광택이 있고 점착성이 있는 형태를 이룬다.³

Paraloid NAD10을 사용할 경우 그 용제로는 Paraloid NAD10 원액을 용해시키는 VM&P Naphtha만을 현재 사용하고 있다. VM&P Naphtha는 Ligron, Petroleum ether, Refined solvent naphtha 등으로도 불리며 C7-C11이 주를 이루는 정제 석유용제이다.⁴ 그러나 VM&P Naphtha에 희석시켜 철제유물을 강화처리 할 경우 유물의 광택이 지나치게 높아 유물의 미적 가치를 훼손시키며 또한 전시할 경우 높은 광택으로 인해 관람에 다소 불편한 느낌을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하고자 새로운 대체 용제로 YK-VMP를 선정하여 기존의 용제인 VM&P Naphtha와 비교·실험하였다.

YK-VMP는 Table 1에서 볼 수 있듯이 기존 용제인 VM&P Naphtha가 주 구성성분으로 n-Hexane과 Benzene, n-Heptane등이 첨가되어 있는 (주)SK 에너지

에서 제조한 산업용 용제이며 NFPA 등급 상 보건 2, 화재 3, 반응성 0으로 xylene과 동일하다. 지식경제부 고시 일반용제 2호로써 타 제조회사에서도 동일한 규격을 유지하여 생산하고 있다.⁵ 때문에 YK-VMP는 국내에서 VM&P Naphtha보다 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있는 용제이며 그 성분 또한 크게 차이가 없어 Paraloid NAD10의 용제로 혼합하여 사용하여도 기존의 Paraloid NAD10의 특성에는 큰 영향을 주지 않을 것이라 판단하여 본 연구의 새 용제로 선정하여 분석을 실시하였다.

먼저 각 용제별로 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%의 다양한 농도의 용액을 제조하여 철면에 코팅하고 기존의 연구에서 보다 확장시킨 다양한 실험과 분석을 통해 용제에 따른 코팅 박막의 특성을 알아보고자 하였다. 코팅 전·후의 표면을 현미경으로 관찰하고 육안으로 관찰하지 못하는 미세한 표면을 AFM(Atomic Force Microscope)을 통해 관찰하여 Paraloid NAD10의 용제별 표면 변화를 관찰하였다. Scratch test를 통해 코팅 박막과 시편과의 접착력을 측정하고, 접촉각 측정 과정을 보다 확장시켜 접촉각을 이용한 표면에너지를 계산하여 각 용제별 Paraloid NAD10 코팅의 균일성 여부와 박막의 성질을 조사하였다. 또한 코팅 후 광택을 비교하고 형변실험과 임피던스 측정을 통해 코팅 박막의 안정성을 평가하였다. 이 같은 실험을 통해 YK-VMP가 Paraloid NAD10의 용제로써 적절한지 여부와 철제 유물의 보존처리에 이용할 경우 나타나는 특성을 VM&P Naphtha(이하 Naphtha)와 비교하였다.

Table 1. The nature of VM&P Naphtha and YK-VMP.

	VM&P Naphtha	YK-VMP
Physical Description	Clear to yellowish liquid	transparent liquid
Ocbr	pleasant and aromatic	hydrocarbon smell
MW	87~114 (approx)	-
BP	95~160°C	83~161°C
VP	2~20 mmHg	46~102 mmHg
SP.Gr(15.56°C)	0.73~0.76	0.746
F.I.P	-6.67~12.78°C	-16°C
Constituent	Paraffin 55%	VM&P Naphtha)95%
	Monocycloparaffin 30%	n-Hexane 2.3%
	Dicycloparaffin 2%	Benzene 1%
	Alkylbenzene 12%	n-Heptane 12%

2. 연구방법 및 이론적 배경

2.1. 철판 준비 및 코팅 방법

약 2cm×4cm의 일정한 크기의 철판 상부에 드릴을 이용하여 용액에 침적시키고 꺼내기 위한 지름 1.5mm의 구멍을 뚫었다. 시편 표면 거칠기를 일정하게 만들기 위해 한쪽 면은 SiC 연마지 #400으로 연마하였고 반대편, 즉 코팅 후 분석을 하게 될 분석면은 연마지 #220, #400, #800, #1200, #1500, #2000의 순으로 연마하였다. 코팅용액으로는 아크릴계 emulsion 수지인 Paraloid NAD10을 용제 2종(Naphtha, YK-VMP)에 각각 용해시킨 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% 용액을 사용하였다.

일정한 거칠기로 표면처리가 완료된 시편은 표면처리 중에 생성된 표면의 유지를 제거하기 위해 Ethanol(Ethyl Alcohol Anhydrous, 99.5%)에 침적시켜 5분 동안 초음파세척기로 세척하였다. 세척이 끝난 후 얼룩이 생기지 않도록 Blower를 이용하여 Ethanol을 빠르게 건조시킨 후 Dip-coating 방식으로 코팅을 실시하였다. 24시간 동안 자연 건조시켜 코팅을 완료하였으며 실험에 사용한 Paraloid NAD10 용액의 점도와 농도에 따른 시편은 Table 2에 나타내었다.

2.2. 표면관찰

Paraloid NAD10 용액으로 코팅한 철판의 표면을 현미경(MZ75, LEICA社)으로 10배 확대하여 관찰한 후

Table 2. The name of samples.

		YK-VMP		
Resin	Solvents	Concentrations (wt %)	Viscosity (mPa·s)	Sample name
Paraloid NAD10	Naphtha	5	1.89	N5
		10	4.05	N10
		15	6.48	N15
	YK-VMP	20	16.83	N20
		5	1.32	Y5
		10	2.67	Y10
	15	6.00	Y15	
	20	19.47	Y20	

디지털 카메라(D200, Nikon社)로 촬영하였다.

현미경으로 관찰되지 않은, 보다 미세한 표면 관찰을 위해 AFM(XE-150, PSA社) 측정을 실시했다. AFM(Atomic Force Microscope : 원자력간현미경)은 중앙 반침대에 시료를 놓고, 반침대를 X-Y축 방향으로 이동시키면서 선단의 Cantilever(탐침)에 레이저를 조사하여 일어나는 반사광의 변화를 좌측의 Feedback용 회로에서 탐지하여 다시 반침대를 Z축 방향으로 상하 이동시켜 측정한다.⁶ 시료 표면에 손상을 주지 않는 Non-contact mode로 실온에서 측정이 이루어졌으며, 측정 범위는 256×256(px), scan rate는 0.5Hz이다. 스캔한 이미지는 3D Topography로 나타내었다.

2.3. 코팅 박막의 두께와 접착력 측정

박막의 광학적 측정 방법은 박막 표면에서의 반사광과 하부 계면으로부터의 반사광들에 의한 간섭현상 또는 광의 위상차를 이용하는 것이다. 따라서 이 방법을 이용하면 박막의 두께 및 조도는 물론 광학적 상수도 측정할 수 있다.⁷ 코팅 박막의 분광 특성을 통한 반사량에 근거하여 비접촉식 박막두께 측정 장비인 광학박막두께측정기(ST5000, K-MAC社)를 이용하여 박막의 두께를 측정하였다.

또한 강화처리에 사용하는 강화처리제는 금속유물의 표면과 친화력이 좋아야 하며, 이는 코팅 대상인 시편과의 접착력으로 표현될 수 있다. 코팅 박막과 청동시편 사이의 접착력을 알아보기 위해 Scratch Test를 실시하였다. Nano Scratch Tester(CSM Instrument社)를 이용하여, 3.00mm의 범위에서 Diamond Indenter를 사용하여 측정하였다. 측정 압력은 0.5mN에서 15mN까지 증가시켰으며 시작 지점의 압력은 0.1mN이다.

코팅 박막과 철판 사이의 접착력 측정은 Fig. 1과 같이 코팅 박막의 변화시점인 L_{c1} , L_{c2} , L_{c3} 을 통해서 알 수 있다. L_{c1} 은 코팅 박막이 압력에 의해 변형되기 시작한 시점(buckling crack), L_{c2} 는 코팅 박막이 벗겨지기 시작한 시점이며(delamination), L_{c3} 은 코팅 박막이 완전히 벗겨진 시점이다(total delamination).⁸ 그러므로 본 연구에서는 접착력의 기준을 코팅 박막이 벗겨지기 시작하는 시점인 L_{c2} 로 선정하여 각 용제별로 코팅한 시편의 접착력을 알아보았다.

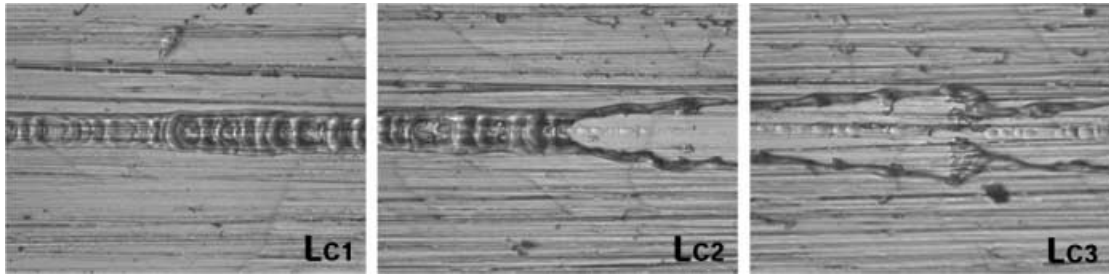


Figure 1. Buckling crack(Lc1), delamination(Lc2) and total delamination(Lc3) in scratch test.

2.4. 접촉각 측정 및 표면에너지 산출

철면에 코팅된 박막의 표면 특성을 알아보기 위해 접촉각 측정기(DSA100, KRUSS GmbH 社)를 이용하여 접촉각을 측정하였고, 이를 통해 표면에너지를 계산하였다. 접촉각(θ)은 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도이며 대부분 고착된 물방울에 의해 측정된다. 낮은 접촉각은 높은 젖음성(친수성, hydrophilic), 높은 접촉각은 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)을 나타낸다. 평평한 고체 표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체-고체-기체 접합점에서(Fig. 2) 계면장력의 상호작용에 의해 결정되는, 아래의 Young의 방정식 식(1)에 의해 기술된다.⁹

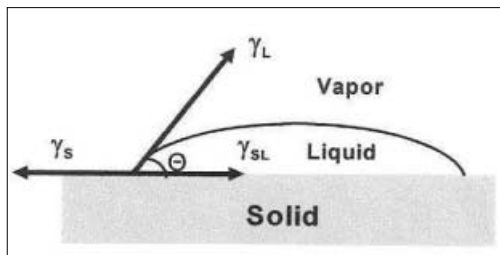


Figure 2. A contact surface between a solid and a fluid¹

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

여기에 극성항과 분산항을 알고 있는 두 개의 용액을 사용하는 Owens-Wendt-geometric mean¹⁰을 이용하여 표면에너지를 계산하였다. Young의 방정식 (1)식과 Owens-Wendt의 (2)식을 함께 나타내면 식(3)을 얻을 수 있다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (2)$$

$$\gamma_{LV(1+\cos\theta)} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p} \right) \quad (3)$$

위첨자 d는 고체와 액체 사이의 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도쌍극자, 수소결합 등 확증된 모든 상호작용을 포함하는 분산(비극성성분과 관계가 있으며, p는 극성(비분산)성분과 관계가 있다. 따라서 γ_S 는 분산과 극성부분으로 기여된 표면장력 성분의 합으로 표현할 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d \quad (4)$$

식(2)와 (3)을 연립하여 풀면 식(4)에 의해 고체의 표면 에너지를 구할 수 있다. 측정용액은 초순수(distilled water, H₂O)와 디오도메탄(diiodomethane, CH₂I₂)을 사용하였다.

본 연구에서는 Sessile drop 방식으로 측정용액을 기판에 떨어뜨려 50회 반복 측정 후 평균값을 산출하였다. 또한 측정된 접촉각을 통해 표면에너지의 매개변수인 γ_S^p , γ_S^d , γ_S 그리고 극성 $X_p(X_p = \gamma_S^p / \gamma_S)$ 를 얻을 수 있다. 측정된 접촉각(θ)이 0~90°일 경우 젖음을 형성하고 접촉각(θ)이 90°보다 크면 액체는 젖음을 형성하지 않는다. 즉, 코팅막이 형성되어 측정용액이 표면에 맺히는 현상이 나타나는 것이다. 또한 고체의 표면이 고르지 못하거나 기공이 있을 때에는 평평한 면에서보다 접촉각이 작게 나오게 된다. 두 측정용액의 접촉각을 통해 계산된 표면에너지가 클수록 인력은 증가하고, 표면에너지가 낮아질수록 인력은 감소한다. 즉, 어떤 물질이 표면에너지가 큰 물질에 접촉할 경우 강한 접착력을 나타내게 된다.

또한 표면에너지를 구성하는 코팅 표면의 극성항과 분산 항의 기여도는 표면의 성질을 예측할 수 있게 한다.

2.5. 코팅 박막의 광택도 측정

Paraloid NAD10의 단점으로 제기된 것은 코팅 후의 광택이 낮다는 점이다. 때문에 코팅 후의 광택도 측정은 매우 중요하다. 광택도 측정 원리는 정반사 원칙으로 투광과 반사광의 각도가 일치하는 조건에서의 광택이 그 측정값이 된다(Fig. 3). 광택도는 ISO(International Organization for Standardization)에 명시된 기준에 맞추어 광택계(VG-200 Gloss meter, NIPPONDEN-SHOKU 社)로 측정하였다. 측정값 기준은 투광 각도 60°가 기준이며 측정값 관리 기준은 Table 3에 나타내었다. 본 실험에서의 측정은 방법 1, 3, 5에서 3회씩 측정하여 그 평균값을 취하였다.

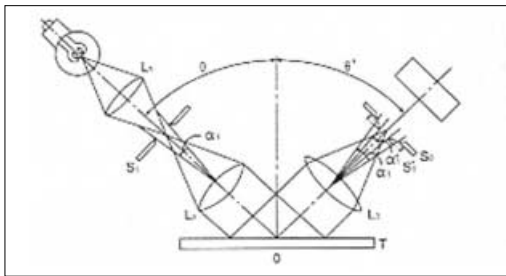


Figure 3. Conception of gloss meter.

Table 3. Standard of gloss data in ISO.

Measurement	1	2	3	4	5
Standard	85° Gloss	75° Gloss	60° Gloss	45° Gloss	20° Gloss
Applied range	In measurement 3, gloss is under 10	-	-	-	In measurement 3, gloss is over 70

2.6. 황변실험

자외선으로 인한 아크릴 수지의 노화 정도를 알아보기 위해 인위적으로 자외선을 조사하여 색변화를 알아보는 황변실험을 실시했다. 시편을 Ultraviolet Fluorescence

Analysis Cabinet(Model CL-1 50, Spectroline 社)에 넣고 77일 동안 254nm와 356nm의 자외선을 조사하였다. 황변실험 중에 일어나는 색도의 변화는 이틀 간격으로 색도계(Chroma Meter CT-200, Minolta 社)로 3회 연속 측정하여 평균을 내었으며, 이를 통해 황변실험 전·후의 색도치를 산출하여 그 변화를 알아보았다. 측정 기준은 국제조명위원회(Commission Internationale de l'Éclairage)에서 정한 L*a*b*값을 이용하였다.

2.7. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)

도막의 방식성능은 임피던스 값(Z)으로 표현이 가능하다. 부식계에서 일어나는 교류 임피던스를 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)라 부른다. EIS는 FRA(Frequency Response Analyzer)를 통한 주파수의 함수로 전위를 인가시킨 후, 응답한 전류의 진폭과 위상 차이를 측정함으로써 부식셀을 통과하는 저항을 측정하는 장비이다. 본 실험에서는 Potentiostatic EISDC105, Gamry 社)를 이용하여 임피던스를 측정하였으며 수용액으로는 0.1M의 NaCl 용액을 사용하였다.

부식계에서 일어나는 교류 임피던스 Z 는 임피던스의 실수부를 R , 허수부를 X 라 하여 다음의 식으로 표시된다.¹¹

$$Z = R + jX$$

교류 임피던스 Z 를 표시하는 방법으로는 Nyquist plot과 Bode plot의 두 가지가 주로 이용되고 있다. Nyquist plot은 각 주파수 ω 를 파라미터로 하고 임피던스 Z , $|Z|$ 의 실수부 R 를 횡축, 허수부 X 를 종축으로 하여 복소평면상에 liner scale로 표시하는 방법으로 전기화학분야에서는 Cole-Cole plot이라고도 불린다. Bode plot은 횡축에 주파수 f 의 대수, 종축에 임피던스의 절대치로 하여 표시하는 방법으로 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 Coating resistance를 높게 읽을 수는 없지만 저주파수에서 고주파수까지 넓은 범위의 임피던스 변화를 알아볼 수 있다. 더욱이 임피던스가 측정시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림 상에 나타낼 수 있기 때문에 경시변화의 비교가 쉬우며 오차의 비율을 일정하게 평가할 수 있으므로 본 실험에서는 EIS를 Bode plot으로 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면관찰

용제에 따른 Paraloid NAD10 코팅 전·후의 표면을 비교하기 위해 코팅하지 않은 철편도 함께 관찰하였다. Fig. 4는 SiC 연마지 #2000까지 연마한 철편과 각 용제 별로 제조한 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% Paraloid NAD10으로 코팅한 철편의 표면이다. 코팅 전의 표면과 비교하여 코팅 후의 표면은 색상이 다소 밝아진 변화가 있음을 발견했다. 각 용제의 5wt% 용액의 경우 무지개빛으로 보이는 얼룩이 관찰되었다. 정도의 차이가 있으나 농도가 높은 용액의 코팅에서는 얼룩이 적은 편이며, 두 용제간, Naphtha와 YK-VMP 간의 차이는 발견할 수 없었다.

실체현미경 관찰에서는 5wt% 용액으로 코팅한 시편을 제외한 다른 농도의 표면은 육안으로 보았을 때 뚜렷한 차이를 발견하지 못하였다. 때문에 AFM을 이용하여 각 용제별로 코팅한 표면의 Topography를 관찰하여 표면 특성을 알아보고자 하였다(Fig. 5). 표면의 색이 일정할 수록 고른 표면을 가진 것이다.

관찰 결과, 전체적으로 Paraloid NAD10의 emulsion 입자들이 굴곡을 형성하는 것을 알 수 있다. Naphtha를 용제로 한 시편의 경우 20wt%의 코팅 표면의 굴곡이 적은 편이다. YK-VMP의 경우 emulsion 입자가 뭉쳐있는 정도는 5wt% 용액이 가장 심하였고, 다른 농도에서는 거의 비슷하다. 같은 농도에서 용제끼리 비교했을 경우에는 큰 차이를 발견하지 못하였다.

3.2. 코팅 박막의 두께와 접착력 측정

고분자 코팅의 두께는 대체로 용액의 농도, 점도, Pulling-up speed, 용제의 증발 속도 등에 의해서 결정된다. 본 실험에서 Pulling-up speed는 일정하게 유지하였으므로, 각 코팅 박막의 두께는 용액의 농도, 점도, 증발속도에 의해 결정된다. 박막 두께 측정에 앞서 각 용액의 점도를 측정하였다.(Table 4) 용액의 농도가 높을수록 점도 역시 크게 나타났다. 코팅 박막의 두께 역시 용제에 상관없이 농도가 진한 용액의 코팅막이 두꺼운 것으로 나타났다(Fig. 6). 또한 농도가 높아질수록 용제 간의 점도차와 두께 차가 커지는 경향을 보였다. 즉, 저농도인 5wt%, 10wt%에서는 모두 2 μ m 미만으로 큰 차이가 없

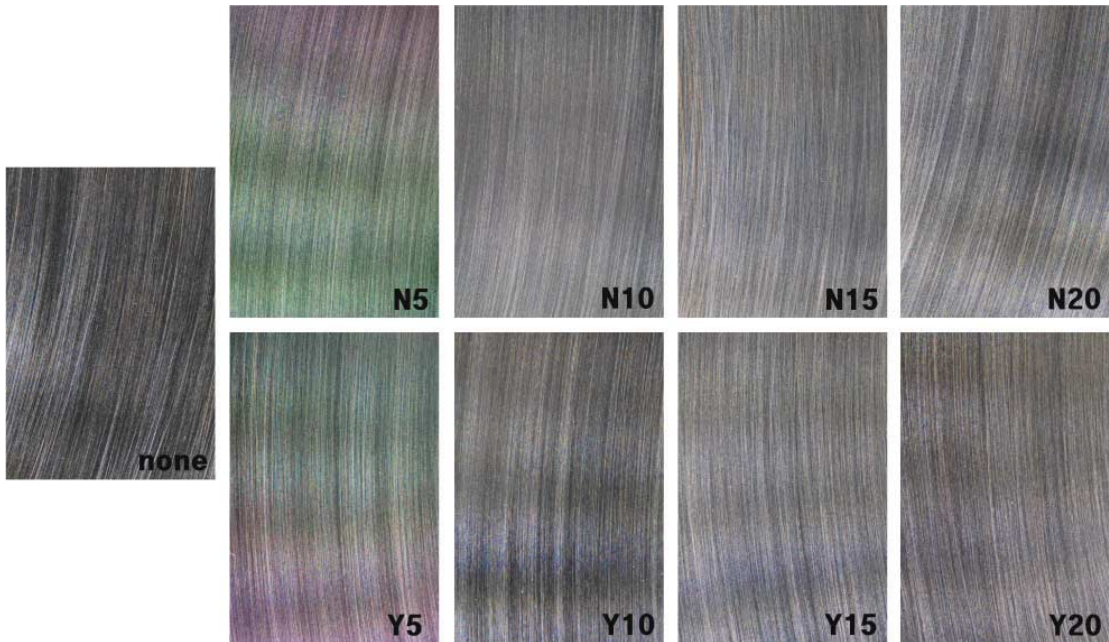


Figure 4. Optical microscope images of un-coated sample and coated samples ($\times 20$).

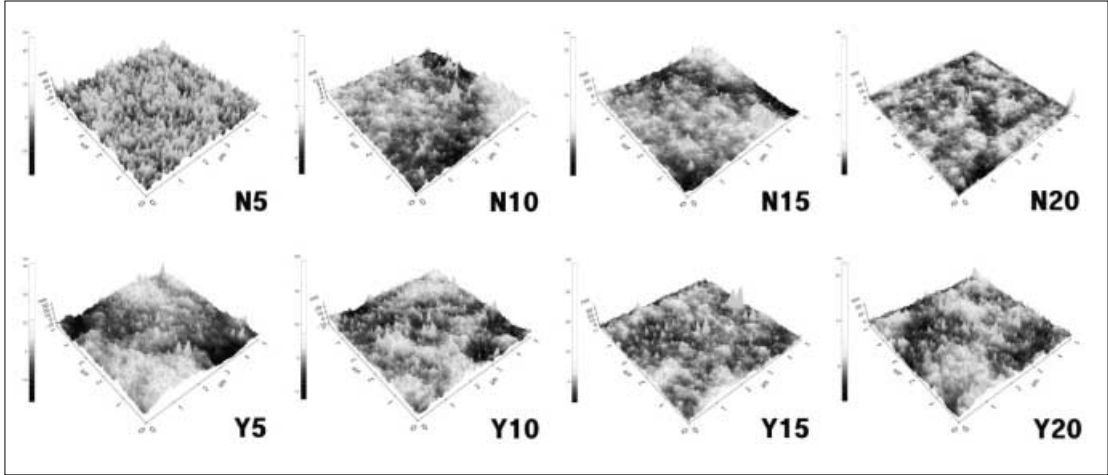


Figure 5. AFM images of samples coated by Paraloid NAD10.

었으나 고농도인 15wt%, 20wt%에서는 YK-VMP를 용제로 한 박막의 두께가 15wt%에서는 약 1.3 μ m, 20wt%에서는 3.0 μ m 이상 두껍게 측정되었다.

그러나 용제 간 점도와 두께와의 경향성은 일치하지 않았다. 15wt% 용액의 경우 점도는 Naphtha가 크지만 두께는 YK-VMP가 더 두껍게 측정되었으므로 용액의 점도 외에 용제의 증발속도와 같은 다른 요인이 박막 두께의 형성에 영향을 주었을 것으로 보인다.

Scratch Test에서 나타난 L_{c2} , 즉 코팅 박막이 벗겨지는 시점을 촬영한 사진(Fig. 7)과 측정된 접착력을 정리하였다(Fig. 8). 전체적으로 농도가 높을수록 강한 접착력을 나타냈다. 또한 Naphtha를 용제로 한 코팅 박막이 YK-VMP를 용제로 한 것보다 큰 접착력을 가졌으나 10wt%, 15wt%의 경우 그 차이가 1mN 미만으로 용제 간에는 큰 차이가 없었다.

3.3. 접촉각 및 표면에너지

Paraloid NAD10 용액으로 코팅한 시편의 접촉각과 표면에너지, 극성항, 분산항, 극성을 Table 5 및 Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11로 정리하였다.

Fig. 9은 친수성, 소수성 여부를 나타내는 H₂O(초순수) 접촉각 측정 결과이다. 모두 90°의 높은 값을 보여 소수성 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 5wt% 용액을 제외하고 모든 농도에서 Naphtha를 용제로 한 N10,

Table 4. The viscosity of solutions.

Samples	Viscosity (mm/s ²)	Samples	Viscosity (mm/s ²)
N5	1.89	Y5	1.32
N10	4.05	Y10	2.67
N15	6.48	Y15	6.00
N20	16.83	Y20	19.47

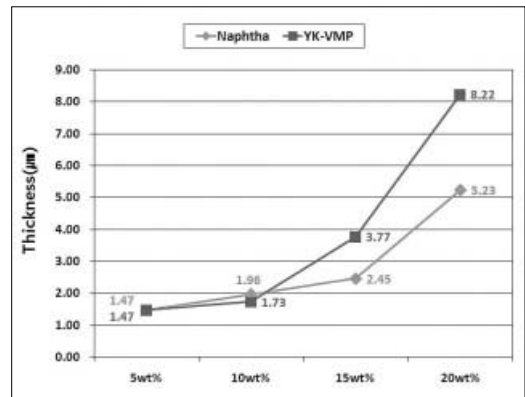


Figure 6. Film thickness.

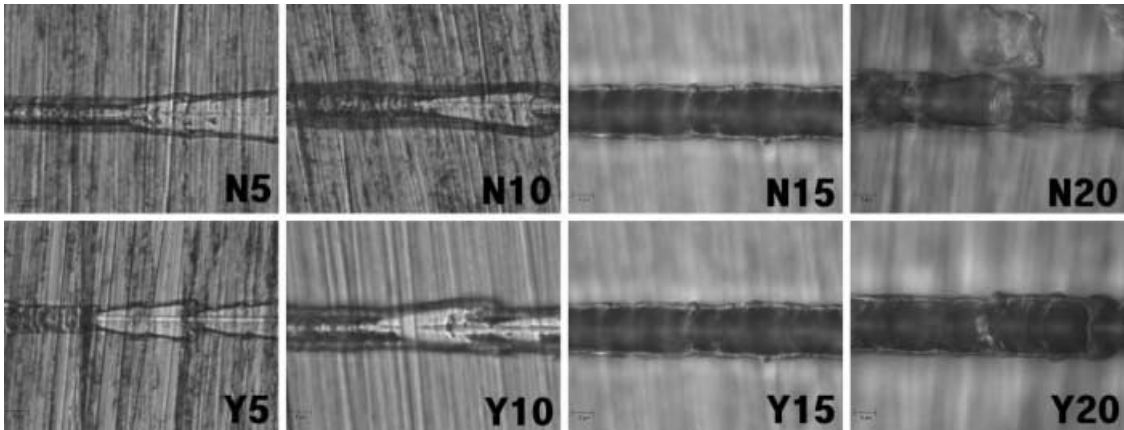


Figure 7. Image of films at Lc2.

N15, N20의 H₂O 접촉각이 YK-VMP의 것보다 크게 측정된 것으로 보아 Naphtha를 용제로 한 코팅 표면이 보다 소수성을 띤다. 또한 분산 용액인 CH₂Cl₂의 접촉각이 작게 측정되어 시편의 코팅 박막은 모두 극성 성분에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.⁹⁻¹⁰

표면에너지를 구성하는 극성항과 분산항을 비교해보면 분산항의 요소가 더 크므로 분산항에 의해 표면에너지가 결정되었음을 알 수 있다(Fig. 10, Fig. 11). 또한 표면 에너지는 모든 시편이 34~35mJ/m² 내외의 값을 가져 외부 오염물질의 흡착 정도는 비슷할 것으로 생각된다. 코팅이 고르게 퍼졌음을 지지하는 극성값은 각 용제에서 5wt% 코팅을 제외할 경우 0.010~0.020 사이에 분포하고 있어 다른 농도의 시편 코팅은 고르기가 비슷할 것으로 생각된다.

농도별로 비교했을 때, Naphtha의 경우(Fig. 10)에는

H₂O 접촉각은 N15 > N20 > N10 > N5 순이며, 극성은 N15 < N20 < N10 < N5 순으로 나타나 Naphtha를 용제로 할 경우 15wt% 용액이 가장 좋은 코팅 성질을 가진다. YK-VMP의 경우(Fig. 11) H₂O 접촉각은 Y5 > Y15 > Y20 > Y10, 극성은 Y5 < Y15 < Y20 < Y10의 순으로 나타나 YK-VMP를 용제로 할 경우에는 5wt% 용액이 소수성이 크고, 분산성이 작은 고른 코팅 표면을 가진다는 것을 알 수 있다.

3.4. 코팅 박막의 광택도

각 용제별로 코팅한 시편의 광택도 측정결과를 Table 6에 나타내었다. 일반적으로 Gloss 60의 광택도가 기준이 되지만 본 연구에서 측정된 측정값이 모두 70이상이므로 ISO 측정값 관리 기준에 따라 Gloss 20의 측정값을

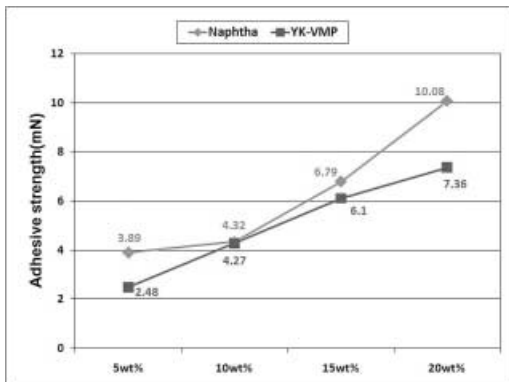


Figure 8. Adhesive strength of Parabid NAD10 films.

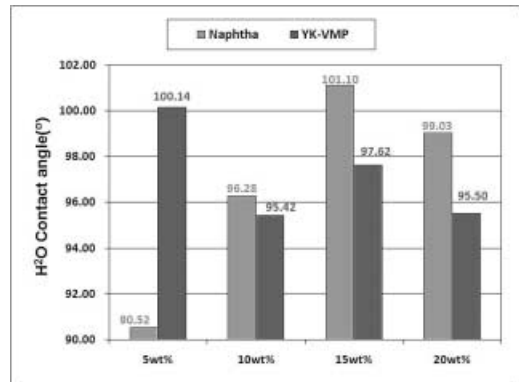


Figure 9. H₂O contact angle.

Table 5. Contact angle, surface energy, polar component, dispersion component and polarity of paraloid NAD10 films.

	$\theta(\text{H}_2\text{O})$	$\theta(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	Surface energy	Polar component	Dispersion component	Polarity
N5	90.52	50.22	34.16	1.77	32.39	0.052
N10	96.28	49.84	34.66	0.52	34.14	0.015
N15	101.10	49.89	35.42	0.05	35.37	0.001
N20	99.03	49.45	35.30	0.18	35.12	0.005
Y5	100.14	50.21	35.02	0.11	34.90	0.003
Y10	95.42	49.90	34.53	0.65	33.88	0.019
Y15	97.62	50.21	34.60	0.35	34.24	0.010
Y20	95.50	49.02	35.07	0.59	34.47	0.017

취하였다(Fig. 12). 5wt% 용액을 제외하고 YK-VMP를 용제로 한 시편의 광택이 Naphtha보다 작았으며 5wt% 시편의 경우에도 광택도 차이가 크지 않았다. 전체적으로 YK-VMP를 용제로 한 시편 코팅의 광택이 적은 편이다.

3.5. 흥변실험

Paraloid NAD10으로 코팅한 철편에 77일(1848시

간) 동안 자외선을 조사하였다. 이를 간격으로 색도 L*a*b*값을 측정하였으며 그 변화를 Fig. 13에 나타내었다.

색도의 변화(Fig. 13)를 보면 5wt% 용액 코팅의 색도 변동이 일정치 않음을 알 수 있다. 특히 Naphtha를 용제로 한 코팅 시편의 경우 5wt%의 a*값과 b*값 변화의 경향성이 일정하지 않다. 반대로 높은 농도의 경우 5wt%에 비해 고른 변화 양상을 보인다. YK-VMP를 용제로 한

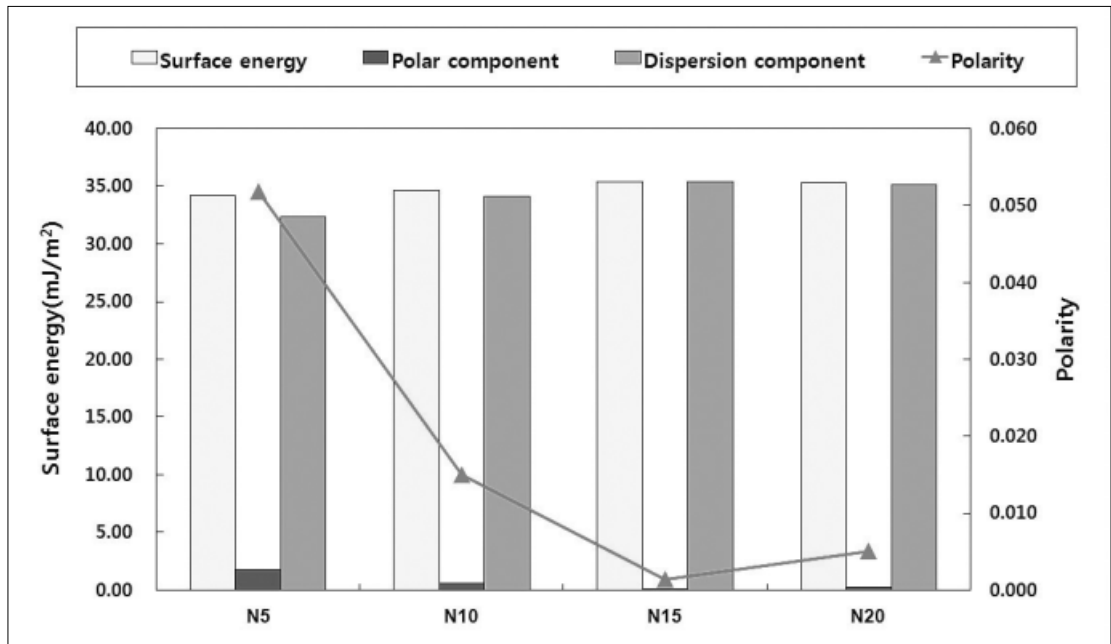


Figure 10. Surface energy, polar component, dispersion component and polarity of Paraloid NAD10 films in naphtha.

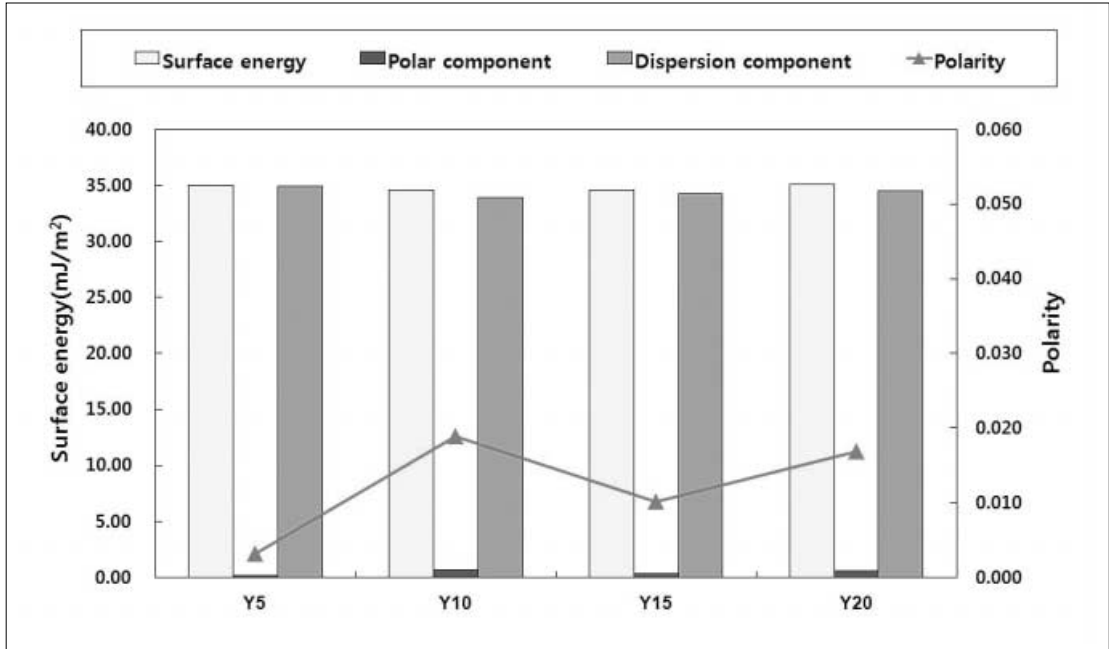


Figure 11. Surface energy, polar component, dispersion component and polarity of Paravid NAD10 films in YK-VMP.

Table 6. The result of gloss meter.

	Gloss 20	Gloss 60	Gloss 85
N5	75.1	86.4	97.1
N10	81.8	86.5	97.9
N15	77.5	86.4	94.8
N20	77.4	86.3	96.0
Y5	77.3	87.2	98.4
Y10	73.5	86.0	96.3
Y15	61.6	86.4	95.3
Y20	69.6	86.4	88.1

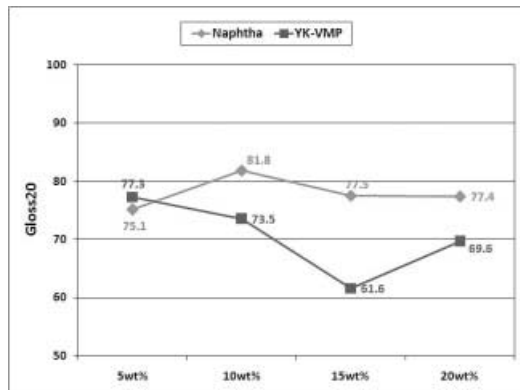


Figure 12. Gloss 20 of paravid NAD10 films.

코팅 시편의 경우 역시 Naphtha와 마찬가지로 5wt%에서 a*값의 변동이 심한 편이었다. 그러므로 용제와 관계 없이 5wt% 코팅 박막은 자외선에 의한 색 변화에 안정하지 못하다는 것을 알 수 있었다.

또한 77일 간(1848시간)의 황변실험 전·후의 L*a*b*값의 색도차를 Fig. 14에 나타내었고, 색차값 ΔE*ab를 Fig. 15에 나타내었다. N10, Y20을 제외한 대부분의 시편의 L*값이 감소하여 자외선 조사 후 어두워진 경향을 보였으며, 용제와 관계없이 5wt% 코팅 박막은 실험 전보다 가장 큰 색 변화를 보였다. L*a*b*값 중 황변과 관계된 수치인 b*값은 Naphtha를 용제로 한 코팅 박막에서 더 큰 차이를 나타냈다. 이로 보아 Naphtha를 용제로 할 경우 자외선에 의한 황변현상이 YK-VMP의 경우보다 두드러질 것으로 예상된다. 또한 색차값 ΔE*ab를 비교했을 때에도 마찬가지로 10wt% 용액 코팅을 제외하고는 Naphtha의 색차값 ΔE*ab이 약 0.2 정도 크게 나타났으며 10wt%의 경우 YK-VMP의 ΔE*ab값이 더 크다고는 하나 그 차이는 미미한 수준이다. 이로 보아 자외선에서 비롯되는 수지의 노화에는 YK-VMP를 용제로 한 경우가 더 안정한 것으로 나타나고 있다.

3.6. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정

EIS 실험 결과를 Bode plot으로 도시하였다(Fig. 16). 부식저항성은 박막의 두께와 관련이 있으며 측정 결과 역시 두께가 두꺼울수록, 즉 농도가 높을수록 큰 저항값을 가졌다. 두 용제 모두 10 wt%와 15 wt%의 경우 낮은 주파수 영역에서는 10 wt% 용액 코팅의 저항성이 더 크게

나타나지만 높은 주파수 영역으로 진행되면서는 15 wt% 용액 코팅의 저항성이 커지는 현상이 발생한다. 또한 농도가 낮을수록 두 용제간의 부식저항성 차이는 크게 나타난다. 전체적인 부식저항성은 YK-VMP를 용제로 한 코팅박막이 크게 나타나고 있다. 즉, Naphtha보다는 YK-VMP를 용제로 하는 것이 방식효과는 더 우수한 것으로 보인다.

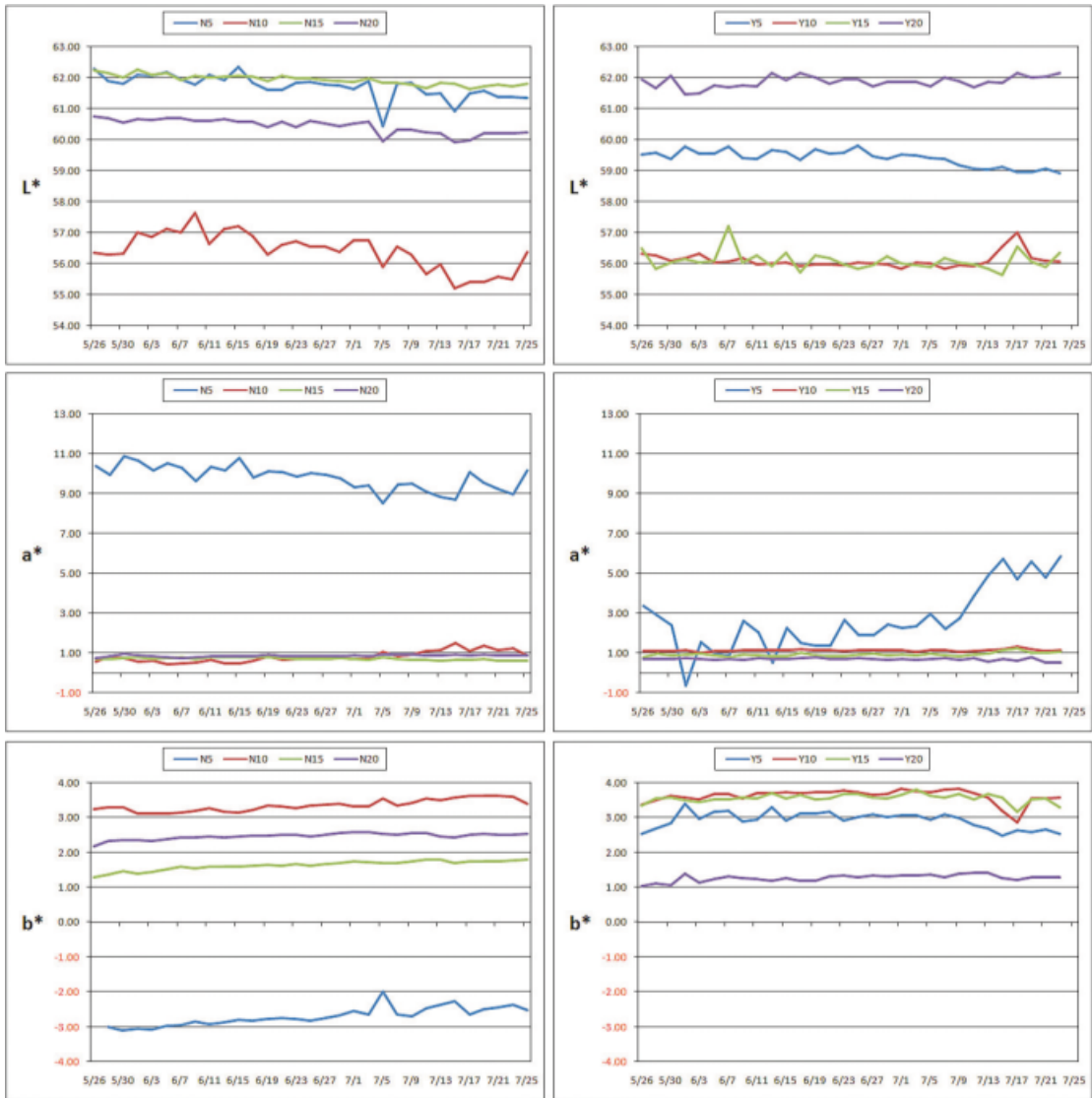


Figure 13. Chromaticity variation of paravid NAD10 films for 77 days(1848 hours) : in naphtha(left) and in YK-VMP(right).

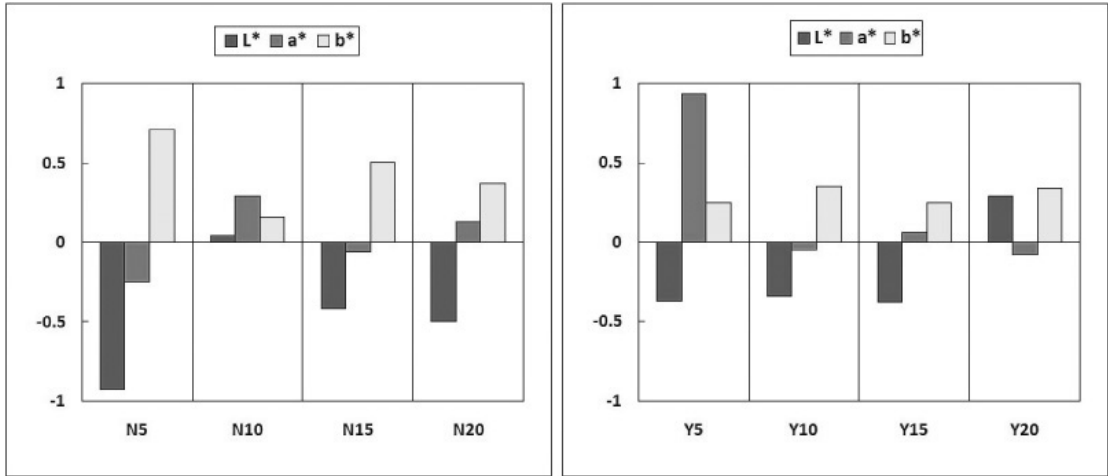


Figure 14. Chrominance of paraloid NAD films : in naphtha(left) and in YK-VMP(right).

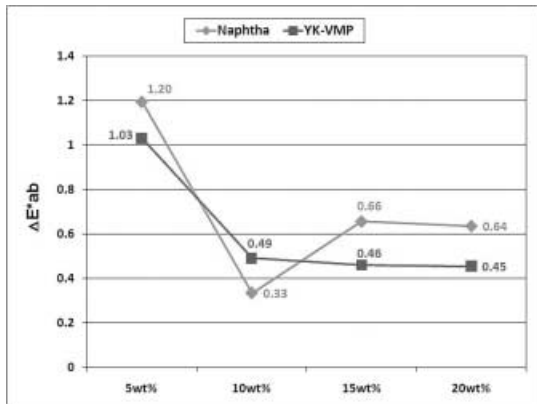


Figure 15. ΔE^*_{ab} of paraloid NAD10 films.

4. 결론

본 연구는 철제유물 보존처리 시 강화처리제로 많이 쓰이고 있는 Paraloid NAD10의 용제인 Naphtha와 YK-VMP의 용제별 코팅 특성을 서로 비교·실험한 내용이다. 각각 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% 용액을 철편에 코팅하여 일련의 분석을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 실제현미경을 통해 코팅 전·후의 표면을 관찰한 결과, 코팅 후의 시편 색상이 다소 밝아짐을 확인했다.

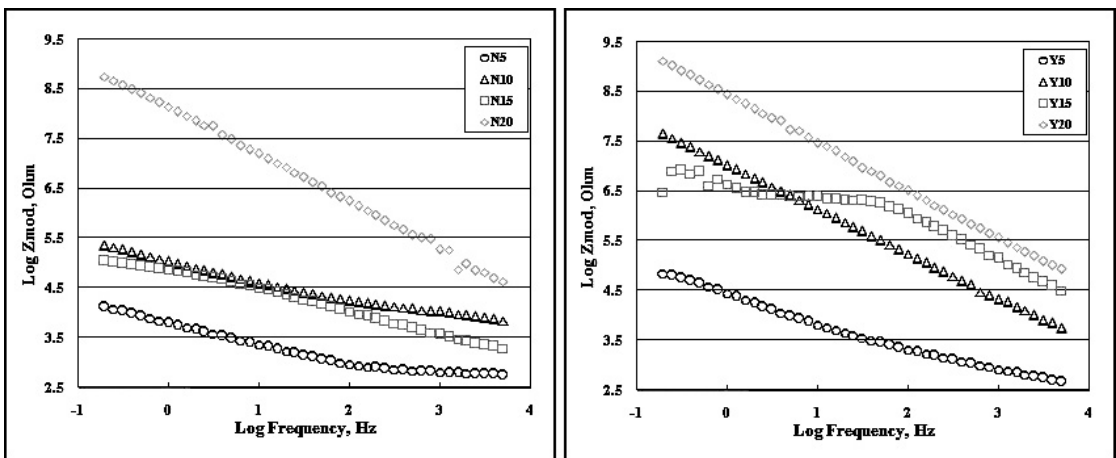


Figure 16. BS spectra for coated paraloid NAD10 in naphtha(left) and in YK-VMP(right).

용제와 관계없이 5wt% Paraloid NAD10 용액을 코팅한 시편이 가장 얼룩진 표면을 가졌으며 다른 시편들은 거의 비슷한 표면색을 가져 용제간의 차이는 발견할 수 없었다.

2. AFM 분석 결과, Paraloid NAD10의 emulsion 입자로 인해 굴곡진 표면이 형성되었음을 알 수 있었다. Naphtha를 용제로 한 경우 20wt% 코팅의 굴곡이 적은 편이며 YK-VMP의 경우 5wt% 코팅의 굴곡이 심할 뿐 용제 간의 큰 차이는 없었다.

3. 광학박막두께측정기를 이용하여 박막의 두께를 측정한 결과 용제와 관계없이 농도가 높을수록 두꺼운 박막을 형성했다. 낮은 농도일 경우 용제에 따른 두께 차이가 크지 않으나 높은 농도에서는 YK-VMP를 용제로 한 용액이 두꺼운 박막을 형성했다. 이는 농도가 낮을 경우 용액의 점도가 크게 박막 형성에 영향을 주지 않으나 농도가 높을수록 점도의 영향을 받아 두꺼운 박막을 형성하는 것으로 보인다.

4. Scratch Test 결과, 전체적으로 농도가 높을수록 강한 접착력을 나타냈다. Naphtha를 용제로 한 경우의 접착력이 큰 편이나 10wt%와 15wt% 코팅의 경우 YK-VMP와 큰 차이가 없다.

5. 접촉각 측정 결과 모두 90° 이상의 H₂O 접촉각을 가져 소수성 박막을 형성함을 알 수 있었다. 그리고 모든 박막의 표면에너지는 분산 성분에 의해 형성되며 시편간의 표면에너지는 차이가 없어 외부 오염물의 흡착정도는 비슷할 것으로 예상된다. 농도, 용제에 따른 뚜렷한 경향은 나타나지 않았으며 Naphtha를 용제로 할 경우에는 15wt%, YK-VMP를 용제로 할 경우에는 5wt% 용액이 소수성이 크고 극성값이 작은 고른 표면을 형성한다.

6. 광택도 측정 결과, Paraloid NAD10은 용제에 관계없이 모두 고광택 코팅 표면을 형성했음을 알 수 있다. 그러나 용제에 따라 약간의 차이가 있었으며 특히 YK-VMP를 용제로 한 경우에 광택이 낮은 편이다.

7. 황변실험 결과, 용제와 관계없이 5wt% 코팅은 자외선에 불안정하며, 그 외의 다른 코팅은 비교적 안정한 편이다. 황변에 관계된 b* 값은 Naphtha가 크게 변화하였으며 ΔE*ab 역시 대체로 Naphtha에서 크게 나타났으므로 자외선에 의한 노화에는 YK-VMP가 안정하다고 판단된다.

8. EIS 측정 결과, 농도가 높을수록 부식저항성이 큰

경향을 보이며 용제간의 저항성 차이도 작은 편이다. 전체적으로 YK-VMP를 용제로 한 코팅의 부식 저항성이 크므로 Naphtha보다 방식효과가 크다고 판단된다.

이 같은 결과를 종합하면, 실제현미경, AFM, 접촉각, 표면에너지 분석결과에서는 Naphtha와 YK-VMP의 용제에 따른 특성이 거의 비슷하다. 그러나 접착력은 Naphtha가 다소 우세한 편이나 가장 널리 쓰이고 있는 10wt%, 15wt% 코팅에서는 YK-VMP와의 차이가 없다. 또한 광택도, 황변실험 및 EIS 측정 결과 YK-VMP의 특성이 더 우수하였다. 그러나 용제에 따른 특성에 대한 신뢰도 높은 결과를 얻기 위해서는 장기간의 노출로 인한 노화 및 부식에 대한 실험을 진행할 필요가 있다. 그러나 현재까지의 분석결과로써는 기존의 VM&P Naphtha를 대신하여 YK-VMP를 사용하여도 강화처리 효과에는 큰 영향을 주지 않으면서도 이전의 Paraloid NAD10 코팅에서 제기되었던 문제점인 광택을 더 낮춰주는 효과를 나타내므로 Paraloid NAD10의 용제로써 YK-VMP를 사용하여도 무방할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 지원을 받아 문화재보존기술연구개발(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌으며, (재)충남테크노파크디스플레이센터의 분석 지원에 감사드리는 바이다.

참고문헌

1. 허윤현, 금속유물 보존처리에 사용되는 아크릴 수지의 용제 연구, 용인대학교 석사학위논문, (2003).
2. 박혜진, 아외금속 코팅재료의 특성과 차단효과성에 관한 연구, 한서대학교 석사학위논문, (2006).
3. Rohm & Hass, "Coating-Paraloid", R&H, (1998).
4. <http://www.cdc.gov/niosh>, "NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards", (2008).
5. SK energy, 물질안전보건자료, (2008).

6. 쓰가다 마사루, *나노테크놀로지 최전선기술*, 전파과학사, (2004).
 7. 조재홍, *파동광학*, 테크미디어, (2003).
 8. Guilherme Veloso, Heleno Rocha Alves and José Roberto Tavares Branco, "Effect of Isothermal Treatment of Microstructure and Scratch Test Behavior of Plasma Sprayed Zirconia Coatings", *Material Research*, Vol. 7, No. 1, 195-202, (2004).
 9. 김영호, "접촉각 측정 및 표면에너지", *공업화학전망*, 제 8권, 제 3호, (2005).
 10. Zhong Zhi You and Jiang Ya Dong, "Surface modifications of ITO electrodes for polymer light-emitting devices", *Applied Surface Science*, 253, 2102-2107, (2006).
 11. Jones, Denny A., *이의호 외, 부식과 방식의 원리*, 도서출판 동화기술, (2004).
-