



CONSERVATION STUDIES 29

박막 두께에 따른  
청동유물 보존처리용  
아크릴 수지의 코팅 특성 연구

*Characterization Study of Acrylic Resin for Bronze Artifacts Conservation  
as Film Thickness*

조현경 · 조남철

# 박막 두께에 따른 청동유물 보존처리용 아크릴 수지의 코팅 특성 연구

*Characterization Study of Acrylic Resin for Bronze Artifacts Conservation  
as Film Thickness*

조현경<sup>1)</sup> · 조남철<sup>1)</sup>

Cho Hyun-Kyung · Cho Nam-Chul

## <ABSTRACT>

Paraloid B-72 of acrylic resins has been widely used as consolidant for bronze artifacts conservation. In previous study, xylene was appropriate for paraloid B-72 when bronze artifacts consolidated. In this study, we compared the coating properties of paraloid B-72 in various concentration levels. The surface before and after coating were observed by optical microscope and AFM. Thickness and adhesive strength of films were tested. For testing coating stability, we performed yellowing test and EIS. After these experiments, we concluded 15wt% paraloid B-72 was adequate concentration for bronze artifacts conservation when paraloid B-72 used in xylene as solvent. Because 15wt% paraloid B-72 has the lowest polarity and high hydrophobic.

1) 공주대학교 문화재보존과학과 (Dep. of Cultural Heritage Conservation Science, college of Natural Science, Kongju University)

## I. 머리말

출토된 순간부터 금속유물의 부식은 매우 급격하게 진행되며, 금속 특유의 성질인 강성, 인성, 전성 등을 상실하게 되어 취급이 어려워진다. 때문에 적절한 시기에 보존처리를 실시하는 것이 중요하며 보존처리 과정 중 약화된 금속유물에 수지를 주입하고 표면을 피복하여 강화시키는 것을 강화처리라고 한다.

현재 청동유물에 주로 사용하는 강화처리제는 아크릴계 수지인 Rohm & Hass 社の 개발상품인 Paraloid B-72이다. Poly ethyl methacrylate와 Poly methyl acrylate가 70:30으로 공중합체된 고분자 물질인 Paraloid B-72는 다양한 용제에 용해되고 가역성이 뛰어나 유기질 경화용 또는 철, 동 화합물 등 금속유물의 강화 및 코팅제로 청동유물 뿐 아니라 문화재 보존처리에 가장 널리 사용되고 있는 수지이다(Rohm & Hass, 1998).

Paraloid B-72는 다양한 용제에 용해되며 그 중 청동유물의 보존처리에 적합한 용제는 Xylene이라는 것이 이전 연구에서 밝혀진 바 있다(조현경 외, 2008). 따라서 본 연구에서는 Xylene을 용제로 한 Paraloid B-72를 청동유물 강화처리에 사용할 경우 코팅 피막의 두께, 즉 농도에 따라 달리 나타나는 특성들을 알아보려고 하였다.

## II. 재료 및 연구방법

### 1. 청동시편 제작 및 표면처리

청동(Cu 78%, Sn 22%)판을 약 20×20mm의 일정한 크기로 자른 뒤 시편 상부에 드릴을 이용하여 용액에 침적시키고 꺼내기 위한 지름 1.5mm의 구멍을 뚫었다. 시편의 표면 거칠기를 일정하게 만들기 위해 한쪽 면은 SiC 연마지 #220으로 연마하였고 반대편, 즉 코팅 후 분석을 하게 될 분석면은 연마지 #220, #400, #800, #1200, #1500, #2000, #2400, #4000의 순으로 연마하였다.

Xylene을 용제로 하여 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%의 Paraloid B-72 용액을 제조하였다. 일정한 거칠기로 표면처리를 완료한 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 코팅된 시편은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The name of samples

Samples	Concentrations (wt %)	Solvent
P5	5wt%	Xylene
P10	10wt%	
P15	15wt%	
P20	20wt%	

## 2. 코팅 표면관찰

Paraloid B-72 용액으로 코팅한 청동시편의 표면을 현미경(MZ75, LEICA 社)으로 20배 확대하여 관찰한 후 디지털 카메라(D200, Nikon 社)로 촬영하였다. 현미경으로 관찰되지 않은, 보다 미세한 표면은 원자력간현미경(Atomic Force Microscope:AFM, XE-150, PSA 社)으로 관찰하였다. 측정 모드는 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.

## 3. 코팅 박막의 물리적 특성 조사

Paraloid B-72 코팅 박막은 매우 얇으므로 광학적 특성을 이용하여 두께를 측정을 실시하였다. 박막 표면에서의 반사광과 하부 계면으로부터의 반사광들에 의한 간섭현상 혹은 광의 위상차로 나타나는 코팅 박막의 분광 특성을 통한 반사량에 근거하여 비접촉식 박막두께 측정 장비인 광학박막두께측정기(ST5000, K-MAC 社)를 이용하여 박막의 두께를 측정하였다. 또한 금속과 수지와와의 친화력을 알아보기 위해 접착력을 측정하는 Scratch test를 실시하였다. 사용된 기기는 Nano Scratch Tester(CSM Instrument 社)이며 3.00mm의 범위에서 Diamond Indenter를 사용하여 측정하였다. 측정 압력은 0.5mN에서 15mN까지 증가시켰으며 시작 지점의 압력은 0.1mN이다. 압력에 의한 코팅 박막의 변화는 박막의 변형이 시작되는 시점인 LC1은 코팅 박막이 압력에 의해 변형되기 시작한 시점(buckling crack), 박막이 벗겨진

LC2(delamination), 박막이 완전히 벗겨진 LC3(delamination)로 나타낼 수 있는데 (Guilherme Veloso 외, 2004), 본 연구에서는 접착력의 기준을 LC2로 선택하였다.

#### 4. 코팅 박막의 균일성 조사

코팅된 박막의 성질을 알아보기 위해 접촉각 측정기(DSA100, KRUSS GmbH 社)를 이용하여 접촉각을 측정하였고, 이를 통해 표면에너지를 계산하였다. 접촉각( $\theta$ )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(Figure 1) 계면장력의 상호작용에 의해 결정되는, 아래의 Young의 방정식 식(1)에 의해 기술된다(김영호, 2005).

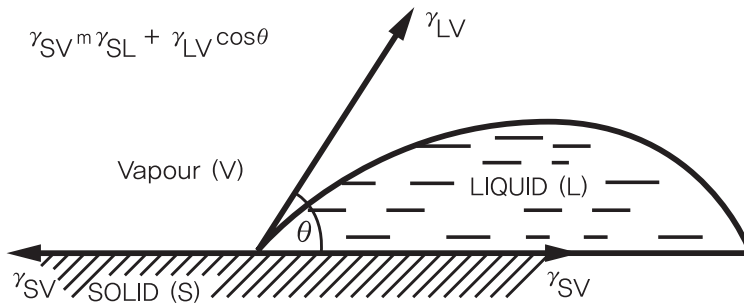


Figure 1. A contact surface between a solid and a fluid

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

여기에 극성항과 분산항을 알고 있는 두 개의 용액을 사용하는 Owens-Wendt-geometric mean(Zhong Zhi You 외, 2006, 김영호, 2005)을 이용하여 표면에너지를 계산하였다. Young의 방정식 (1)식과 Owens-Wendt의 (2)식을 함께 나타내면 식(3)을 얻을 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 2(\sqrt{\gamma^d_S \gamma^d_{LV}} + \sqrt{\gamma^p_S \gamma^p_{LV}}) \quad (2)$$

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma^d_S \gamma^d_{LV}} + \sqrt{\gamma^p_S \gamma^p_{LV}}) \quad (3)$$

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

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \tag{4}$$

식(2)와 (3)을 연립하여 풀면 식(4)에 의해 고체의 표면에너지를 구할 수 있다.

본 연구에서는 Sessile drop 방식으로 측정용액은 초순수(distilled water, H<sub>2</sub>O)와 디오도메탄(diiodomethane, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)을 기판에 떨어뜨려 50회 반복 측정 후 평균값을 산출하였다. 측정된 접촉각( $\theta$ )이 0~90° 일 경우 젖음을 형성하고  $\theta$ 가 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 극성향과 분산향의 기여도는 표면의 성질을 예측할 수 있게 한다.

### 5. 코팅 박막의 노화 및 부식거동 평가

코팅처리 후 시간이 지나면 수지의 노화가 발생하게 되어 방식효과가 떨어지게 된다. 또한 고분자 수지의 광학적 혹은 화학적 열화는 빛에 대한 굴절률을 변화시켜 색상의 변화를 야기한다. 자외선(UV)에 의한 수지의 손상을 알아보기 위해 자외선(UV)을 440시간(60일) 동안 각각의 시편에 조사하여 색상의 변화를 조사하였다. 이때 사용한 자외선의 파장은 254nm와 365nm이며, 사용한 기기는 Ultraviolet Fluorescence Analysis Cabinet(Model CL-150, Spectroline 社)이다. 황변실험 중에 일어나는 색도의 변화는 이를 간격을 두어 색도계(Chroma Meter CT-200, Minolta 社)로 3회 연속 측정하여 평균을 계산하였으며, 측정기준은 국제조명위원회(Commission Internationale de l'Éclairage)에서 정한 L\*a\*b\*값을 이용하였다.  $\Delta E^*_{ab}$ 는 전체적인 색상변화 양상을 나타내는 것으로 아래의 계산식에 의해 산출된다.

$$\Delta E_{*ab} = \sqrt{(\Delta L_{*})^2 + (\Delta \alpha_{*})^2 + (\Delta b_{*})^2}$$

또한 코팅 박막의 방식성능을 알아보기 위해 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정을 실시했다. EIS는 FRA(requency Response Anlyzer)를 통한 주파수의 함수로 전위를 인가시킨 후, 응답한 전류의 진폭과 위상 차이를 측정함으로써 부식셀을 통과하는 저항을 측정하는 장비이다. 본 실험에서는 Potentiostatic EIS(DC105, Gamry 社)를 이용하여 임피던스를 측정하였으며 수용액으로는 0.1M의 NaCl 용액을 사용하였다. 그 결과는 횡축에 주파수 f의 대수, 종축에 임피던스의 절대치로 하여 표시하는 방법인 Bode plot으로 도시하였다. Bode plot은 저주파수에서 고주파수까지 넓은 범위의 임피던스 변화를 알아볼 수 있으며, 더욱이 임피던스가 측정시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림 상에 나타낼 수 있기 때문에 경시변화의 비교가 쉬우며 오차의 비율을 일정하게 평가할 수 있다(Jones, Denny A., 2004).

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 코팅 표면관찰

Figure 2은 실체현미경으로 촬영한 각 농도별 Paraloid B-72의 코팅 표면이다. 5wt% 코팅 표면은 색이 고르지 못한 얼룩진 양상을 보인다. 그러나 10wt%, 15wt%, 20wt% 코팅은 표면의 색이 고를 뿐 아니라 시편 간의 차이도 크지 않았다. 더욱 미세한 표면을 관찰하기 위한 AFM 측정 결과인 3D Topography를 Figure 3에 나타내었다. 높낮이에 따라 색의 변화로 표면을 나타내는데 표면의 굴곡진 전체적인 모습은 4개의 시편이 거의 비슷했으며 농도가 높아 질수록 색이 고르게 분포하는 것으로 보아 표면 굴곡이 줄어드는 경향을 알 수 있었다.



Figure 2. Optical microscope images of coated samples (×20)

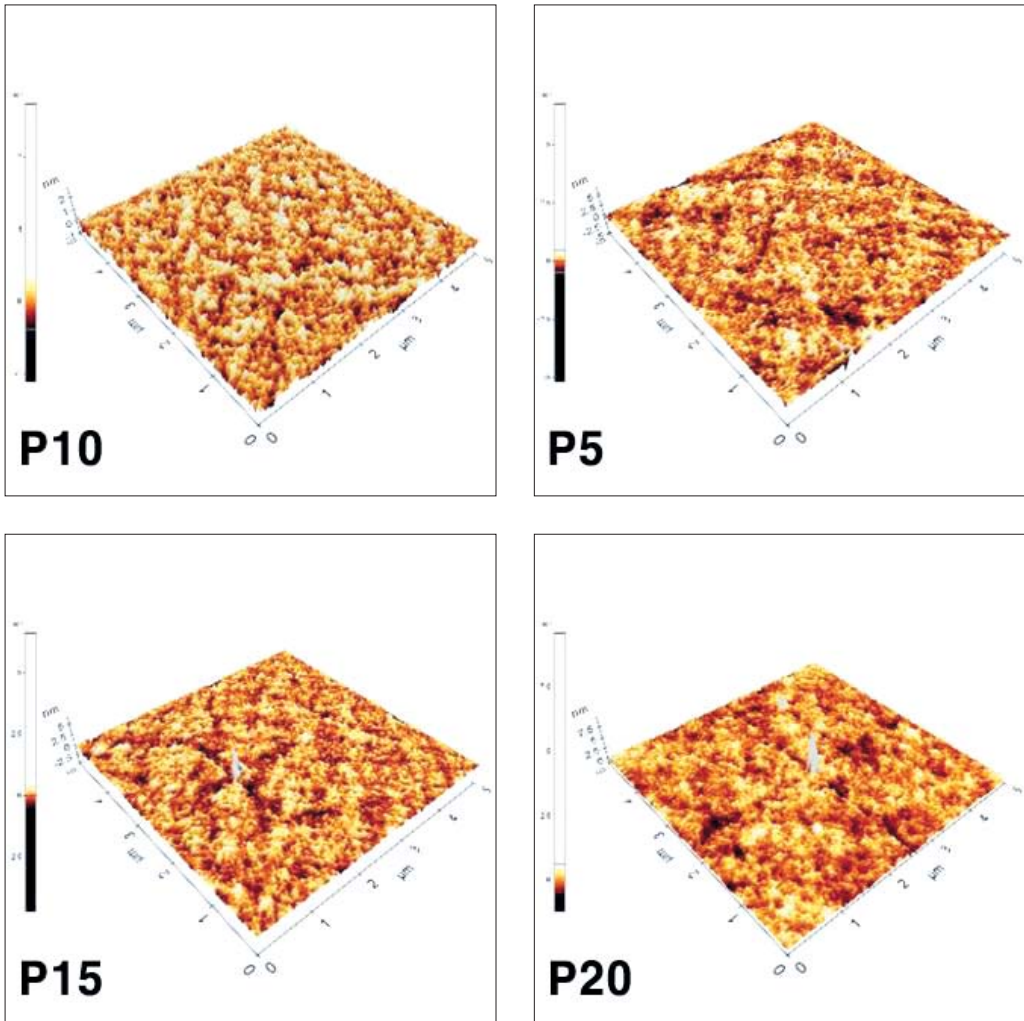


Figure 3. AFM images

## 2. 코팅 박막의 물리적 특성

고분자 코팅의 두께는 대체로 용액의 농도, 점도, Pulling-up speed 등에 의해서 결정되어진다. 본 실험에서 Pulling-up speed는 일정하게 유지하였으므로, 각 코팅 박막의 두께는 용액의 농도에 의해 결정된다. 광학박막두께측정 결과 역시 농도가 높을수록 박막이 두껍게 나타났다(Figure 4). 낮은 농도인 5wt%와 10wt%의 두께 차는 작은 편이나 높은 농도인 15wt%와 20wt%의 두께 차는 큰 편이다.



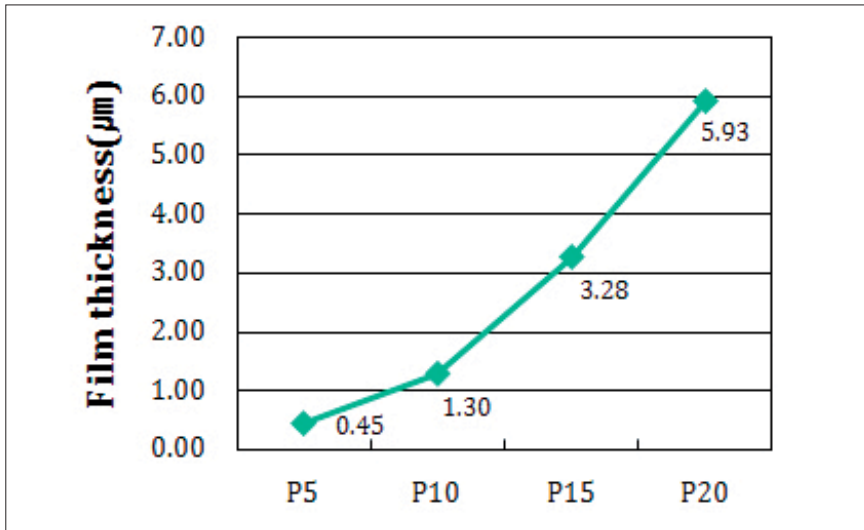


Figure 4. Film thickness

코팅 박막의 접착력 역시 농도가 높은 용액의 코팅이 크게 나타났으며(Figure 5), 박막이 벗겨지는 순간인 LC2 시점을 촬영하여 Figure 6에 수록하였다. 5wt%와 10wt%, 15wt%와 20wt%의 접착력의 차는 근소한 편이지만 10wt%에서 15wt%로 농도가 높아지면 접착력은 두 배 이상 커지는 것을 알 수 있다.

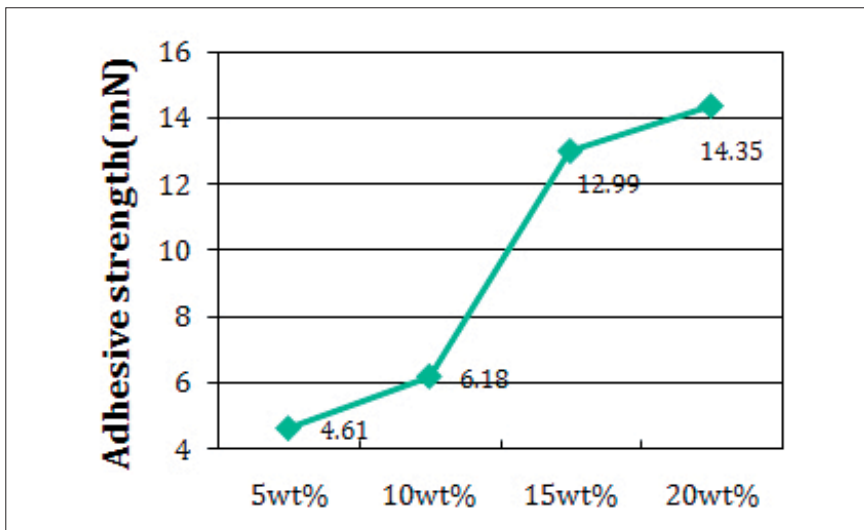


Figure 5. Adhesive strength of Paraloid B-72 films

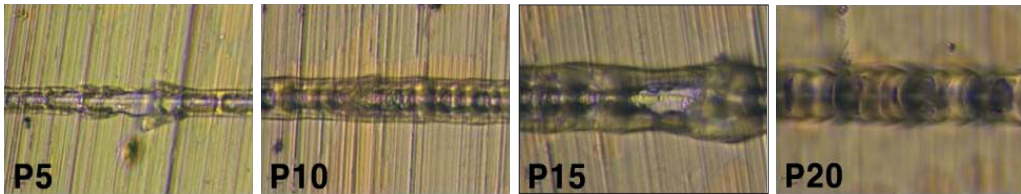


Figure 6. Images of films at LC2

### 3. 코팅 박막의 균일성

Paraloid B-72 용액으로 코팅한 시편의 접촉각과 표면에너지, 극성항, 분산항, 극성을 Table 2에 정리하였다. Figure 7는 코팅 박막의 소수성(hydrophobic) 혹은 친수성(hydrophilic) 여부를 알려주는 H<sub>2</sub>O 접촉각을 나타낸 것이다. P15 > P20 > P10 > P5의 순으로 접촉각이 크다. 따라서 15wt% 코팅 박막의 소수성이 가장 크며 5wt% 코팅 박막이 소수성이 작은 편이다.

표면에너지를 구성하는 극성항과 분산항을 비교해보면 전체적인 코팅 박막의 표면에너지에서 분산항의 요소가 더 크므로 표면에너지는 분산항에 의해 결정되었음을 알 수 있다(Table 2, Figure 8). 또한 표면에너지에서 극성항과 분산항의 비율을 나타내는 극성값이 작을수록 분산항의 비율이 크며, 코팅 박막의 고른 정도를 알려준다. 극성값은 P15 < P5 < P10 < P20의 순으로 15wt% 코팅 박막이 가장 고르게 퍼져있음을 알 수 있다.

그러나 외부 오염 물질의 흡착정도를 예측할 수 있는 표면에너지의 경우 P20 < P10 < P5 < P15의 순으로 나타나 20wt%로 코팅한 시편이 외부 오염물질로 인한 코팅 박막의 손상은 가장 적을 것으로 예상된다.

Table 2. Contact angle, surface energy, polar component, dispersion component and polarity of Paraloid B-72 films

	$\theta(\text{H}_2\text{O})$	$\theta(\text{CH}_2\text{I}_2)$	Surface energy	Polar component	Dispersion component	Polarity
P5	71.1	43.3	41.14	9.39	31.74	0.23
P10	72.4	53.3	36.98	10.88	26.10	0.29
P15	73.4	38.1	42.37	7.14	35.23	0.17
P20	73.1	57.6	35.19	11.56	23.63	0.33

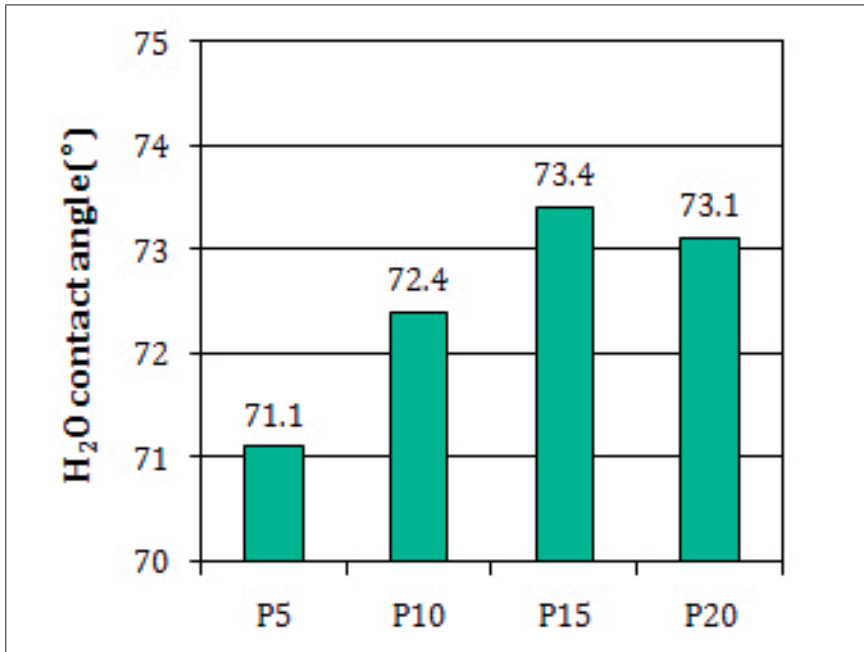


Figure 7. H<sub>2</sub>O contact angle

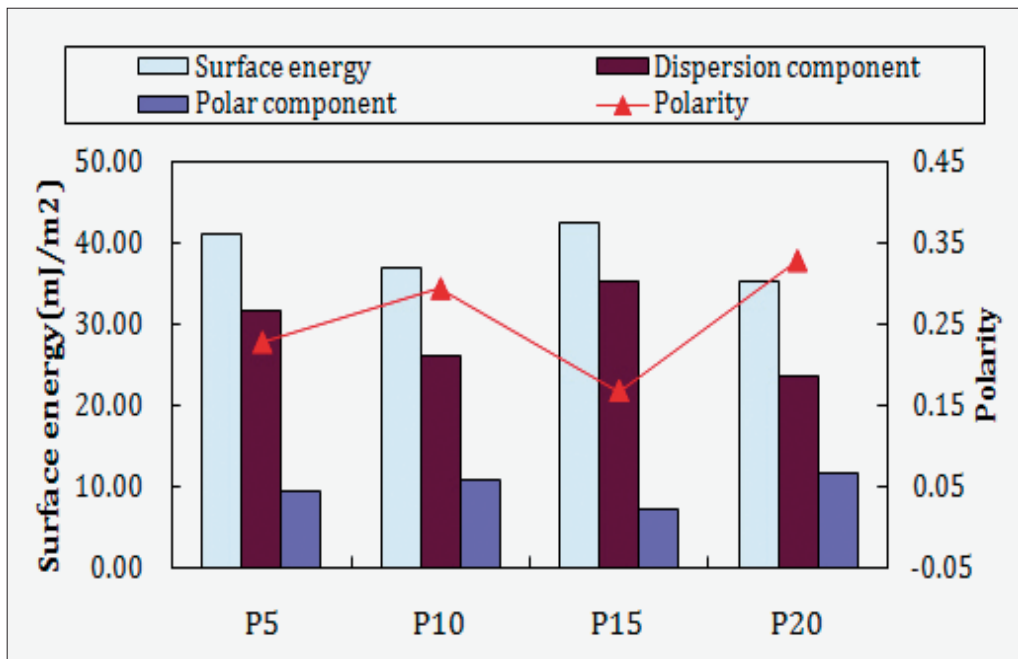


Figure 8. Surface energy, polar component, dispersion component and polarity of Paraloid B-72 films

#### 4. 코팅 박막의 노화 및 부식거동

Paraloid B-72 용액으로 코팅한 청동시편에 1440시간(60일)동안 자외선을 조사하여 황변실험을 실시하였다. 이를 간격으로 색도 L\*a\*b\*값을 측정하였으며 그 변화를 Figure 9에 나타내었다. 그리고 황변실험 전후의 색도와 색차값을 Table 3에 정리하고 Figure 10, Figure 11에 나타내었다.

색도의 변화(Figure 9)를 보면 5wt% 코팅의 색도값이 매우 불규칙한 변화 양상을 보이는 것을 알 수 있다. 반면 10wt%, 15wt%, 20wt%의 색변화 양상은 고른 모습을 보인다. 이로 보아 5wt% 코팅은 자외선에 안정하지 못하며 색의 변화가 심함을 알 수 있다.

황변실험 전·후의 L\*a\*b\*값의 색도차를 Figure 8에 나타내었고, 색차값  $\Delta E^*_{ab}$ 를 Figure 9에 나타내었다. 전체적으로 모든 코팅의 밝기가 감소했으며, P5를 제외하고 다른 시편들의 a\* 값은 증가하였다. 또한 황변을 지시하는 b\*값은 모든 시편에서 증가하는 경향을 보였으나 5wt% 코팅의 b\*값이 가장 크게 증가하였다.  $\Delta E^*_{ab}$  역시 P5의 값이 두드러지게 크며, 다른 시편들은 2 미만으로 작은 색차값을 가진다. 이로 보아 5wt% 코팅은 자외선으로 인한 황변에 불안정할 뿐만 아니라 색 변화 역시 심하여 유물의 코팅에는 적합하지 않을 것으로 보인다.

Table 3. Variation of chroma values(before and after UV exposure) of Paraloid B-72 films

Samples	Before UV exposure			After UV exposure			Chroma gap			$\Delta E^*_{ab}$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	
P5	73.04	5.36	16.34	72.70	2.45	19.80	-0.34	-2.91	3.46	4.53
P10	73.18	3.35	16.01	72.52	3.44	16.49	-0.66	0.09	0.48	0.82
P15	72.59	3.47	16.40	71.73	3.58	17.06	-0.86	0.11	0.66	1.09
P20	72.58	3.59	16.86	71.77	3.81	17.77	-0.81	0.22	0.91	1.24

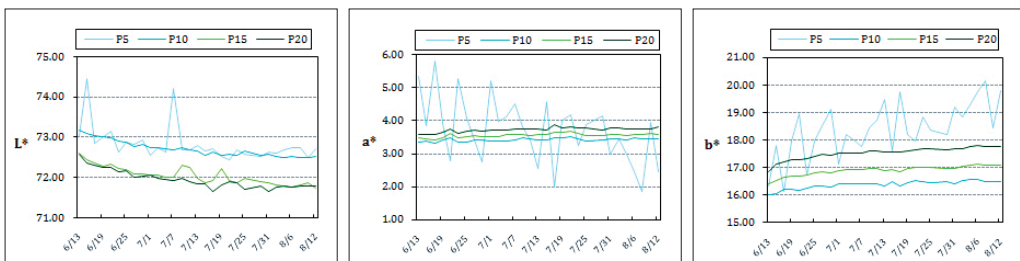


Figure 9. Chromaticity variation of Paraloid B-72 films for 1440 hours

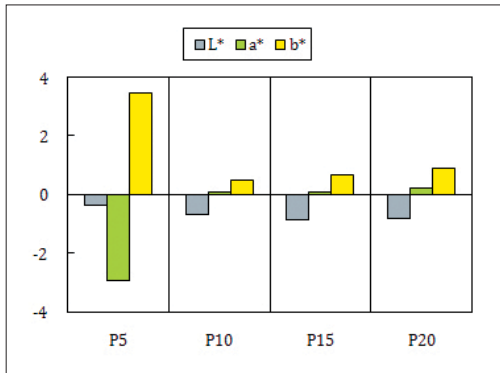


Figure 10. Chrominance of Paraloid B-72 films

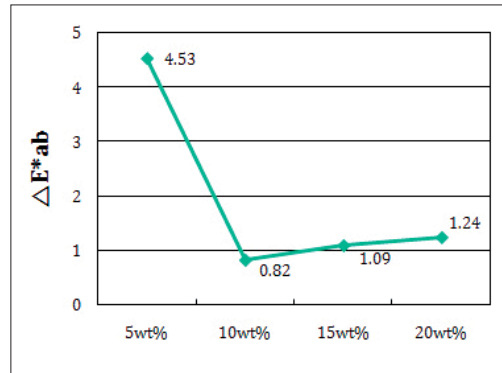


Figure 11.  $\Delta E^*ab$  of Paraloid B-72 films

자외선으로 인한 수지의 노화를 평가하기 위한 황변실험과 더불어 EIS 실험을 실시하여 방식 효과를 알아보았으며 그 결과를 Bode plot으로 도시하였다(Figure 12). 부식저항성은 박막의 두께와 관련이 있으며 측정 결과 역시 두께가 두꺼울수록, 즉 농도가 높을수록 큰 저항값을 가졌다. 그러나 낮은 주파수 영역에서는 5wt%와 10wt%가 큰 차이가 없으며, 높은 주파수 영역에서 10wt% 코팅의 부식 저항성이 약간 더 높게 나타난다.

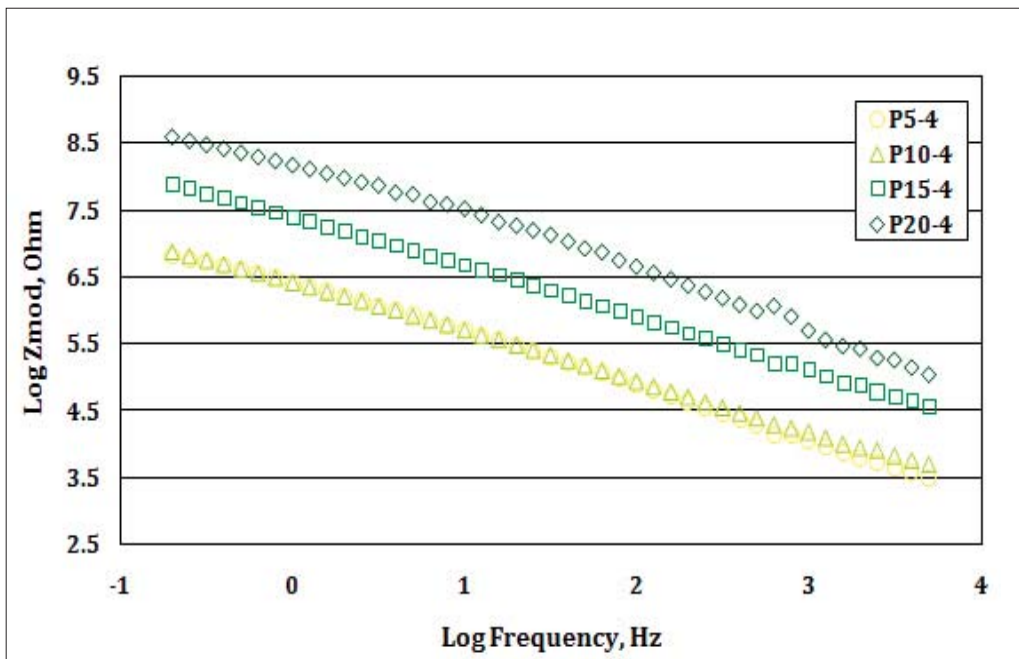


Figure 12. EIS spectra of Paraloid B-72 films

#### IV. 결 론

본 연구는 청동문화재 보존처리 시 강화처리제로 가장 많이 쓰이고 있는 Paraloid B-72의 박막두께, 즉 농도에 따른 특성을 비교·실험한 내용이다. Xylene을 용제로 하여 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% Paraloid B-72 용액을 각각 청동 시편에 코팅하여 일련의 분석을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 표면 관찰을 위해 실체현미경 관찰과 AFM 분석을 실시한 결과, 실체현미경을 통해 코팅 후 표면 상태를 비교했을 때 5wt% 코팅 표면에만 심한 얼룩이 관찰되었으며 다른 시편들은 차이가 없었으며 3D Topography를 보면, 표면이 굴곡진 전체적인 모습은 4개의 시편이 거의 비슷했으며 농도가 높을수록 굴곡이 줄어드는 것을 알 수 있었다.

2. 광학박막두께 측정을 통해 농도가 높을수록 박막이 두껍게 형성되었으며, 접착력 역시 농도가 높을수록 강한 접착력을 가졌다. 그리고 농도가 높아질수록 두께 차가 커졌으며 접착력 역시 증가 폭이 크게 나타났다.

3. 접촉각 측정 결과 소수성이 가장 큰 것은 15wt% 용액이었으며, 표면에너지는 분산항에 의해 결정된 것을 알 수 있었다. 15wt% 용액의 표면에너지가 가장 큰 편이나 표면의 고른 정도를 나타내는 극성값은 가장 작으므로 표면이 가장 고르게 형성되었음을 알 수 있다.

4. 황변실험 결과, 다른 농도에 비해 5wt% 용액이 자외선에 가장 불안정하며 황변 현상이 가장 심하게 나타났다. 또한 EIS 측정을 통한 부식 거동은 농도가 높을수록 부식 저항성이 크게 나타났다.

이 같은 결과로 보아 Xylene을 용제로 한 Paraloid B-72를 청동문화재 보존처리에 사용할 경우 5wt% 용액은 전체적으로 코팅 특성이 나쁘게 나타났으므로 적합하지 않으며, 농도에 따라 경향성을 가지는 두께, 접착력, 부식저항성 측정 결과를 제외하고서 나타난 결과, 소수성이 높으며 고른 코팅 표면을 형성하는 15wt% 용액이 적절할 것으로 생각된다.

## 〈참고문헌〉

1. 김영호, 접촉각 측정 및 표면에너지, 공업화학전망, 제 8권, 제 3호, 2005.
2. 조현경 · 조남철, 표면분석을 활용한 청동문화재 보존처리용 Paraloid B-72의 용제별 특성 연구, 보존과학회지, Vol. 22, p.61~76, 2008.
3. Guilherme Veloso, Heleno Rocha Alves and Jos? Roberto Tavares Branco, Effect of Isothermal Treatment of Microstructure and Scratch Test Behavior of Plasma Sprayed Zirconia Coatings, Material Research, Vol. 7, No. 1, p.195~202, 2004.
4. Rohm & Hass, Coating-Paraloid, R&H, (1998).
5. Zhong Zhi You and Jiang Ya Dong, Surface modifications of ITO electrodes for polymer light-emitting devices, Applied Surface Science, 253, p.2102~2107, 2006.