

금속유물 코팅제와 Cyanoacrylate 접착제의 반응속도 및 원인분석: 초기접착속도를 중심으로

권희홍 | 허일권* | 김수기**¹

국립중앙박물관 보존과학팀, *국립춘천박물관 보존과학실, **용인대학교 문화재학과

A Study on the Reaction Rate and Cause Analysis of Cyanoacrylate Adhesives According to the Coating Mixtures for Metal Artifacts

Hee-Hong Kwon | Il-Kwon Huh* | Soo-Ki Kim**¹

Conservation Science Team, National Museum of Korea, Seoul, 140-026, Korea

*Conservation Science Lab., Chuncheon National Museum, Chuncheon, Korea

**Department of Cultural Properties, Yong-in University, Yongin-si, 449-714, Korea

¹Corresponding Author: skkim@yongin.ac.kr, +82-31-8020-2680

초록 금속유물 보존처리시 유물 상태, 재질 및 환경 등 보존처리자의 판단에 따라서 다양한 코팅제를 사용하게 된다. 코팅제 종류 및 용제에 따라서 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도에 차이를 나타내므로 보존처리 효율성과 연관이 있다. 본 연구에서는 코팅제 종류와 용제에 따라 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도에 미치는 영향과 원인에 대해 알아보았다. 그 결과, 표면의 거칠기가 편평할수록 접착제의 젖음성이 향상되어 빠른 접착이 이루어졌다. 또한 V-Flon의 C-F, C-O-C 흡수 피크와 코팅제의 분자량과 유리전이온도는 초기접착속도에 영향을 미치는 요인으로 크게 작용하였다. 이와 같은 표면·화학적 분석 결과를 토대로 초기접착속도를 측정할 결과 접착제의 종류 및 점도에 따른 상대적 차이는 있으나 모든 접착제에서 V-Flon > Paraloid B-72(in xylene) > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72(in acetone) 순으로 초기접착속도를 확인하였다.

중심어: Cyanoacrylate, 접착제, 초기접착속도, Paraloid B-72, Paraloid NAD-10, V-Flon

ABSTRACT When metal artifacts have to undergo conservation treatment, the person in charge of the treatment selects and uses various coating mixtures based on his judgment regarding their condition, material, or environment. Since the kinds of coating mixtures or solvents make a difference in the set time of cyanoacrylate adhesives, they have something to do with the efficiency of the conservation treatment. This study examines the effects and causes that affect the set time of cyanoacrylate adhesives according to the kinds of coating mixtures and solvents and suggests ways to increase the set time. As a result, it is thought that as the surface roughness gets flatter, the wettability of adhesive is improved further, which increases the set time. Moreover, the C-F binding of V-Flon, C-O-C absorption peak, molecular weight of the coating mixtures, and glass transition temperature (T_g) were the factors that significantly affected the set time. According to the result of measuring the set time based on the result of superficial and chemical analysis, relative difference was shown according to the kind and viscosity of adhesive, but all the adhesives indicated the following order of the set time: V-Flon > Paraloid B-72 (in xylene) > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72 (in acetone).

Key Words: Cyanoacrylate, Adhesive, Set time, Paraloid B-72, Paraloid NAD-10, V-Flon

1. 서론

접합은 문화재의 형태를 원상태로 복원하는 가장 기초적인 방법으로 금속유물이 부식이나 외부의 충격으로 원형이 파손되었을 때 실시하게 된다. 보존처리에 있어 올바른 접합은 강한 접착력을 통한 접합이 아닌 적절한 접착력과 필요시 제거 및 용해가 가능한 가역성 있는 접착이다. 실제 문화재 보존처리에서 접착제는 재질과 환경 등 용도에 맞게 적용하지 않으면 좋은 결과를 기대할 수 없으므로 보존처리자는 각 접착제들의 특성을 잘 파악하여 유물에 알맞은 것을 선택하는 것이 중요하다. 또한 유물에 사용이 가능한 접착제라도 접합하고자 하는 유물의 부식상태, 접합면의 상태, 접합면적 및 하중 등을 접착제의 물리·화학적 특성에 맞추어 사용하여야 한다.

본 연구의 실험 재료인 cyanoacrylate 접착제는 1970년대 우리의 접착제로 제안되었으며, 에폭시 수지를 사용하기 전 임시 고정용으로 사용되었다. 현재도 편리성과 효율성 면에서 활용도가 높아 도자기, 금속, 유리 등 많은 분야에 사용된다. 하지만 유리 표면의 알칼리 환경에서 분해되며, 접착 강도가 너무 강하다는 단점과 보존과학에 적용된 시기가 짧아^{1,2} 상대적으로 긴 시간 동안 사용되어 온 Epoxy, Acrylic 접착제 등에 비하여 관련 연구는 미진하였다.

또한 현재까지 이루어진 대부분의 연구는 유물의 원재질 즉 금속과 접착제의 반응에 대해서 이루어졌으나 실제 접합은 코팅제와 접착제의 반응이라는 점에서 주목되어야 한다. 금속유물 보존처리 과정에서 대부분의 접합은 강화처리를 통한 코팅제 피막 형성 후 이루어지는데 코팅제의 사용은 부식으로 약화된 유물을 강화시키며, 공기 중의 산소, 습기, 오염가스 등 부식인자를 차단하기 위함이다. 이 과정에서 가역성 있는 코팅제는 비가역적인 접합·복원제(Epoxy resin 등)의 사용을 가능케 한다.

이와 같이 접착제와 코팅제는 보존처리 과정상 접착제와 피착제로 결합하여 반응하지만 cyanoacrylate 접착제는 코팅제의 종류 및 용제에 따라서 초기접착속도 차이가 크게 나타난다. 접합은 유물상태에 따라 면적이 작거나 취약할 수도 있으며 접합면의 형태가 복잡한 경우도 발생한다. 이 같이 민감한 상황에서는 접착시간에 따라 인위적으로 고정·경화시키는 시간도 늘어나게 되

에 오접착의 가능성과 취약부분의 박락 및 탈락의 위험성을 불러 올 수 있으므로 보존처리 효율성과 연관이 있다. 따라서 다양한 보존처리 상황에서 적절한 코팅제 및 접착제 선택을 목적으로 코팅제의 표면 분석과 화학적 조성을 통한 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도 차이와 그 원인을 알아보았다.

2. 이론적 배경

2.1. Cyanoacrylate 접착제

Cyanoacrylate 접착제는 아크릴 수지의 한 종류로 cyanoacrylic acid esters monomer를 주성분으로 하는 접착제이다. 이 접착제의 가장 큰 특징은 극히 단시간 내에 접착제가 재료표면에 흡착·흡착·화산·침투되면서 접착제가 반응하여 고화하는 접착과정을 통해 순식간에 접착 되도록 하는 것이다. 이러한 특성 때문에 일반적으로 순간접착제라고 불린다. Cyanoacrylate 접착제는 강한 전자 흡인성을 갖는 -CN와 -COOR의 친전자성 단량체 때문에 공기 중, 피착제 표면에 존재하는 미량의 수분으로 이온중합이 되면서 경화된다. Cyanoacrylate 접착제는 가정용, 공업용을 비롯하여 의료용에 이르기까지 폭 넓은 분야에 광범위한 용도로 이용되고 있다. 특히 이종재료간의 접착에 그 유용성을 발휘하며 1액형, 무용제, 상온 경화형이라는 장점이 있다.³ 또한 유기 용제에 상용성이 있으나 물, 알코올, 아민 등을 혼합하면 중합을 일으킨다. 접착 경화물은 내용제성이 우수하지만, 에틸 이상의 알킬 모노머를 주성분으로 하는 접착제의 경화물은 아세톤, MEK에 용해한다.⁴

Cyanoacrylate 접착제는 사용 목적에 따라 다양한 상품들이 개발되어 있다. 이번 연구에서는 이들 중 금속유물 보존처리에 사용되는 cyanoacrylate 접착제인 Henkel사의 Loctite 401[®], (주)한국알테코사의 AXIA 031 Gold(EE type)[®]와 AXIA 254 (CN-4)[®], 플라스틱 고무용으로 시판되고 있는 Loctite 406[®]을 비교·분석하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 cyanoacrylate 접착제들의 제조회사에서 발표한 물성을 나타낸 것이다. Table 1에서 보는 것과 같이 대부분 화학적 특성은 큰 차이가 없이 유사하지만 점도는 최대 30배 정도의 큰 차이를 보이고 있다.

Table 1. The characteristics of cyanoacrylate adhesives.

Adhesives	Loctite 401	Loctite 406	AXIA 031 Gold (EE type)	AXIA 254 (CN-4)
Nature				
State	colorless & transparent	colorless & transparent	colorless & transparent	colorless & transparent
Specific gravity(20℃)	1.05	1.05	1.05 ~ 1.08	1.05 ~ 1.08
Viscosity(cps)	100	20	3	80
Flash point(℃)	80 ~ 93.4	80 ~ 93.4	85	85
Tg(℃)	120	120	140	140

2.2. 초기접착속도

초기접착력은 접착제가 피착체에 단 시간에 젖는 능력이며, 이것을 단시간 내에 분리하는데 필요한 힘으로 측정되는 것이 초기접착속도이다. 초기접착속도는 접착제 표면이 다른 물질과 접촉하는 과정에서 발생하는 화학적, 물리적 성질이 복합되어 나타나기 때문에 접착제와 피착물의 조성과 관계된 결합형태, 접착제의 기본적인 화학적, 물리적 성질 및 실제 응용에 있어 접착제의 기능을 파악, 예측할 수 있는 정보를 제공해 준다.⁵

일본접착협회에서 발간한 접착제핸드북(1991)에서는 「정하여진 조건에서 접착된 것이 5kgf의 강도에 도달할 때까지의 소요 시간을 초 또는 분까지 표현 한 것이다.」라고 초기접착속도에 대해 설명하고 있다. 여기서 5kgf라는 값은 실용상 접착물은 약간 거칠게 취급하여도 지장이 없는 강도로서, 종래 업계의 막연하였던 통념을 통일하여 하나의 실용적인 기준을 확립한 것으로 보고 있다.⁴ 초기접착속도는 영문으로는 Set Time으로 표기하며 정의는 KS, JIS, ASTM 등에서는 엄밀하게 규정되어 있지 않으나 「접착제 표면이 피착물의 표면에 용제 및 열들의 에너지를 사용하지 않고 그 자체의 작은 압력에 의해 단시간 내에 접착 가능한 기능」으로 정의되고 있다.

3. 실험 재료 및 분석 방법

3.1. 시편 준비

본 연구에서는 코팅 피막이 형성된 금속유물과 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도를 알아보기 위하여 다음과 같은 시편을 준비하였다. 초기접착속도, 접촉각 측정용 피착체는 100×250×1.6mm 크기의 철판을 제작하였다. 피착제 표면은 불순물로 흡착되어 있으므로 금속심이 노출되

록 sand paper 100번으로 균일하게 연마하여 일정한 표면 거칠기와 고른 코팅 피막이 형성되도록 준비하였다. 표면 연마가 끝난 피착체는 acetone으로 수 회 세척 후 자연건조 하였으며, 다시 acetone으로 60분간 초음파 세척을 실시하였다. 세척 후 표면의 잔여오염물을 Kimwipes로 제거하였으며, 진공건조기에서 -76cmHg, 110℃의 건조과정을 거쳤다.

코팅처리는 Table 2에서 보는 것과 같이 금속유물 보존처리시 일반적으로 사용하는 Rohm&Haas사의 Paraloid B-72(in xylene), Paraloid B-72(in acetone), Paraloid NAD-10(in naphtha), 대일본도료사의 V-Flon(in YK-D80) 4가지 비교 균을 선정하였다. 코팅제의 희석 농도 10wt%, 20wt%를 선정하여 예비실험을 실시한 결과 초기접착속도의 차이는 발생하였으나 변화정도가 그리 크지 않았다.

따라서 본 연구에서는 10wt%를 선정하여 20±4℃, RH 40±10%의 환경에서 함침한 후 48시간 이상 자연건조 하였다. 함침방법은 피착제를 코팅제에 일정한 속도로 침적시킨 다음 꺼내어 균일하게 코팅이 이루어지도록 약 200 mm/min의 모터를 사용하여 수지 용액에서 꺼내었다.

성분분석용(AFM, FT-IR) 피착제는 10×10×1.6mm의 크기로 시편을 제작한 후 초기접착속도 측정용 피착제와 동일한 방법으로 연마 후 코팅·건조 과정을 실시하였다.

3.2 분석 방법

3.2.1. 접촉각 측정

접착에 있어서 접촉각(Contact angle) 측정은 표면 에너지와의 상관관계 파악뿐만 아니라 젖음성(wettability) 정도에 의한 초기접착력 예측에 필수적이고 간단한 측정법 중의 하나이다. 접촉각이란 액체가 고체표면의 표면장력보다 클 때, 액체의 방울이 고체의 표면에서 이루는 각이다. 액체가 고체의 표면장력보다 작을 때 액체는 완전히 젖는 상태 즉 접촉각이 0°가 된다. 일반적으로 그림

Table 2. The characteristics of coating mixtures⁶⁻⁸.

Paraloid B-72		Paraloid NAD-10		V-Flon	
Base Composition	PMA : PEMA	Base Composition	Iso-Butyl Methacrylate	Base Composition	Fluoro olefin, Alkyl vinyl ether
Mw	105,000	Mw	130,000	Mw	30,000
Tg	40 °C	Tg	40 °C	Tg	45 °C
Ultimate Tukon hardness	10 ~ 11	Ultimate Tukon hardness	9 ~ 10	Boiling point	138~191 °C
Pencil hardness	H	Pencil hardness	HB	Vapor pressure Pa(°C)	1,333(32)
Sward rocker hardness	80	Density(lb/gal)	7.1	Ignition point	255 °C
Solubility parameter	9.3	Solids content(%)	39 ~ 41	Explosion limit	0.7 ~ 7.0%
Viscosity(in xylene)	980	Flash Point(TOC, °F)	64	Flash Point	41.0 °C
Viscosity(in acetone)	200	Viscosity(cps)	290 ~ 600		
Viscosity(in toluene)	590				

6에서와 같이 접촉각 θ 는 액체와 고체의 종류에 따라 다르네, θ 가 90°보다 크면 액체는 고체 표면을 적시지 않고, 반대로 θ 가 90°보다 작으면 액체가 고체 표면을 적신다.

접착력은 접착제가 피착제에 접촉한 후, 젖음성의 정도에 따라서 좌우된다. 접착제의 표면장력이 피착제의 표면 장력보다 낮을 경우에는 잘 젖게 되어 접촉각이 낮게 나타나고, 반대로 접착제의 표면장력이 피착제의 표면장력보다 높을 경우는 잘 젖지 않고 접촉각이 높게 나타난다. 그러므로 낮은 접촉각은 접착제가 피착제의 표면에서 접촉면적이 확대되어 얇고 넓은 접착층을 형성하게 된다. 따라서 접착제와 피착제 사이에 분자간 인력이 작용하게 됨으로서, 적절한 접착이 이루어질 수 있다. 그러나 접촉각만이 접착력을 결정짓는 요인이 아니기 때문에 접촉각과 접착력만의 1 : 1의 상관관계는 형성되지 않는다.^{2,9,10}

본 연구에서는 Paraloid B-72(in xylene), Paraloid B-72(in acetone), Paraloid NAD-10, V-Flon으로 코팅한 피착제 표면에 Loctite 401[®], Loctite 406[®], AXIA 031 Gold (EE)[®], AXIA 254(CN-4)[®]를 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 KSV instrument사의 CAM 200을 사용하였으며, 접촉각 측정 시에 adhesional 및 spreading wetting 등의 젖음 현상과 중력 작용, 시간 변화에 따라 접촉각이 변화하기 때문에 Automatic micro-syringe를 사용하였다. 접착제의 양은 5 μ l로 고정하여 표면에 적하시켰고, 5sec 이내에 측정하였다. 횡수는 38회 측정하여 평균 접촉각을 얻었다.

3.2.2. 표면의 미세구조 관찰

접착에 있어서 피착제 표면개질은 요철에 의한 기계

적 맞물림과 접착제의 습윤성 즉 접촉면적과 큰 상관관계에 있으므로 피착제 표면의 미세구조를 원자 현미경(이하 AFM : Atomic Force Microscopy)으로 관찰하였다.

AFM은 나노 크기(1nm ~ 10⁶nm) 및 원자크기(1 Å ~ 10⁷nm)의 분해능을 가지는 가시적인 표면중심 분석기술 장비이다. AFM의 탐침은 cantilever라고 불리는 작은 막대(100 μ m × 10 μ m × 1 μ m) 끝에 달려있으며 이들은 micro-machining으로 만들어진다. 탐침을 시료표면에 근접시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자들 사이에 상호 작용력이 생긴다. 이 상호 작용력은 주로 반데르 발스 힘이며 그 크기는 nano Newton(10⁻⁹N) 이하로 미약하다. 하지만 이렇게 미약한 힘에 의해서도 캔틸레버의 공명진동수가 변화하며 캔틸레버의 휘는 정도나 공명진동수 변화는 레이저와 포토다이오드로 측정된다. 이렇게 감지된 원자 사이의 힘이 일정하게 유지되도록 피드백 제어를 하면서 탐침을 x-y 방향으로 움직이면 탐침은 시료표면의 높낮이를 따라가게 되며 이때 기록된 각 위치의 높낮이가 바로 시료의 형상을 나타내는 사진이 된다.¹¹

본 연구에서는 PSIA사의 XE-100을 사용하여 코팅된 피착제 표면을 contact mode로 측정하였다. 측정범위는 256×256pxl, scan size는 5 μ m, scan rate는 1Hz이다. 스캔한 이미지는 3D Topography로 나타내었다.

3.2.3. 화학분석

접착에 있어서 피착제의 표면 개질만으로 접착 현상을 설명할 수 있는 예는 매우 적으며 다른 접착 메커니즘과 복합적으로 작용하여야 한다. 따라서 피착제 표면의

화학적 구조와 표면 관능기의 분석을 위해 FT-IR/ATR을 이용하여 분석하였다.

FT-IR/ATR 분석법은 복사선 굴절률이 다른 두 매질의 경계를 지날 때 두 매질이 갖는 굴절률의 차이에 일어나는 Total reflection의 원리를 이용한 방법으로 고분자 소재의 표면분석 기술로 유용한 방법이다. FT-IR법을 사용할 경우 시료의 전처리가 필요하지 않으므로 시료를 파괴하지 않고 측정하는 비파괴 측정이 가능하다. 또한 프리즘과 접촉하는 면에 따라 각기 다른 스펙트럼의 측정이 가능하므로 특정물질의 분포를 분석할 수 있다.¹² 본 연구에서 Bruker사의 Alpha를 사용하였으며, 분석 조건은 ZnSe window ATR과 해상도 4cm^{-1} , 스캔시간 20(15sec), 파수범위 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 로 하였다.

3.2.4. 초기접착속도

본 연구에서는 강화·코팅제 종류에 따른 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도(Set Time)를 측정하였다. 초기 접착속도 측정은 피착제에 접착제 약 0.03g을 떨어뜨린 후 접착을 시키기 위해 규정 무게 5kg의 추를 일정 시간 눌러 접착을 시킨 후, 시료에 최대 50kgf 힘을 가하여 접착부위의 접착 하중을 측정하는 방법이다. 초기접착속도는 KS 규격에 따르면 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 하중에도 떨어지지 않고 접착이 유지될 때까지 걸리는 시간으로 정의 되어 있다.¹³ 피착제 접착 면적을 $25\text{mm} \times 15\text{mm}$ 로 유지하면 본 기기에서의 초기접착속도는 18.75kg의 하중을 견딜 때까지 걸리는 경과 시간이다.

Cyanoacrylate 접착제는 주위 환경 특히 습도에 의한 영향을 많이 받는데 RH 30% 이하의 저습한 환경에서는 수분에 의한 접착 개시 역할을 하지만, RH 70% 이상의 고습한 환경에서는 과량의 수분으로 인하여 접착에 방해 요인으로 작용한다. 따라서 본 연구에서는 $20 \pm 4^\circ\text{C}$, RH $40 \pm 10\%$ 의 환경에서 피착제의 접합계면에 Loctite 401[®], Loctite 406[®], AXIA 031 Gold(EE)[®], AXIA 254(CN-4)[®]로 각각 접착한 후 (주)한국 알테코의 Set Time Tester로 초기 접착 속도를 3회 측정하여 평균값을 적용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 접착각 측정

빠른 초기접착속도를 얻기 위해서는 접착각이 0° 에

근접해야만 하는데 그 이유는 젖음성이 클수록 접착제가 피착제의 표면에서 접착면적이 확대되어 얇고 넓은 접착층을 형성하게 되고, 접착제와 피착제 사이에 분자간 인력이 작용하게 됨으로서, 적절한 접착이 이루어질 수 있기 때문이다.

접착각 측정 결과 Figure 1과 Table 3에서와 같이 Loctite 401[®]은 대략 V-Flon(YK-D80) 20° , Paraloid B-72(in xylene) 55° , Paraloid NAD-10(in naphtha) 58° , Paraloid B-72(in acetone) 73° 로 피착개질을 나타내었다. V-Flon으로 코팅한 피착제에 Loctite 406[®]을 적하시킨 접착각은 약 20° 로 표면개질이 flat하여 접착 면적이 가장 큰 것으로 확인되었다. 반면에 Paraloid B-72(in acetone)는 약 59° 로 표면개질에 기인하여 가장 거친 피착제로 나타났다.

AXIA 031 Gold(EE)[®]는 대략 V-Flon 11° , Paraloid B-72(in xylene) 37° , Paraloid NAD-10 39° , Paraloid B-72(in acetone) 47° 로 피착개질을 나타내었는데 본 연구에서 실험한 접착제 가운데 가장 낮은 접착각으로 점도에 의한 영향으로 사료된다. AXIA 254(CN-4)[®]의 경우는 Table 3에서 보는 바와 같이 가장 높은 접착각을 나타낸 Paraloid B-72(in acetone) 68° 와 가장 낮은 접착각인 V-Flon 15° 의 접착각 차이는 약 53° 를 나타내었다.

접착각 측정 결과 모든 피착제의 접착각은 90° 미만으로 형성되었다. 이는 모든 코팅제가 적절한 젖음성을 보이고 있으므로 접착제로서 역할을 충분히 하고 있음을 의미한다.

접착제의 표면장력이 피착제의 표면장력보다 낮을 경우에 잘 젖게 되어 낮은 접착각이 나타나는데 본 연구에서 측정한 모든 접착제는 V-Flon > Paraloid B-72(in xylene) > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72(in acetone)순으로 젖음성이 확인되었다. 따라서 젖음성이 클수록 접착제가 피착제의 표면에서 접착면적이 확대되어 얇고 넓은 접착층을 형성함으로써 빠른 초기접착속도를 나타낸다. 또한 접착제의 점도(cps)에 따라서 접착각의 크기가 AXIA 031 Gold[®](3) > Loctite 406[®](20) > AXIA 254[®](80) > Loctite 401[®](100) 순으로 일관된 경향성을 나타내었다.

4.2. 표면의 미세구조 관찰

AFM으로 관찰한 피착제 표면의 미세구조를 가로·세로 $5\mu\text{m}$, 높이(코팅면의 두께)는 nm 단위로 표시하여 Figure 2에 나타내었다. 미세구조 관찰 결과는 sand paper

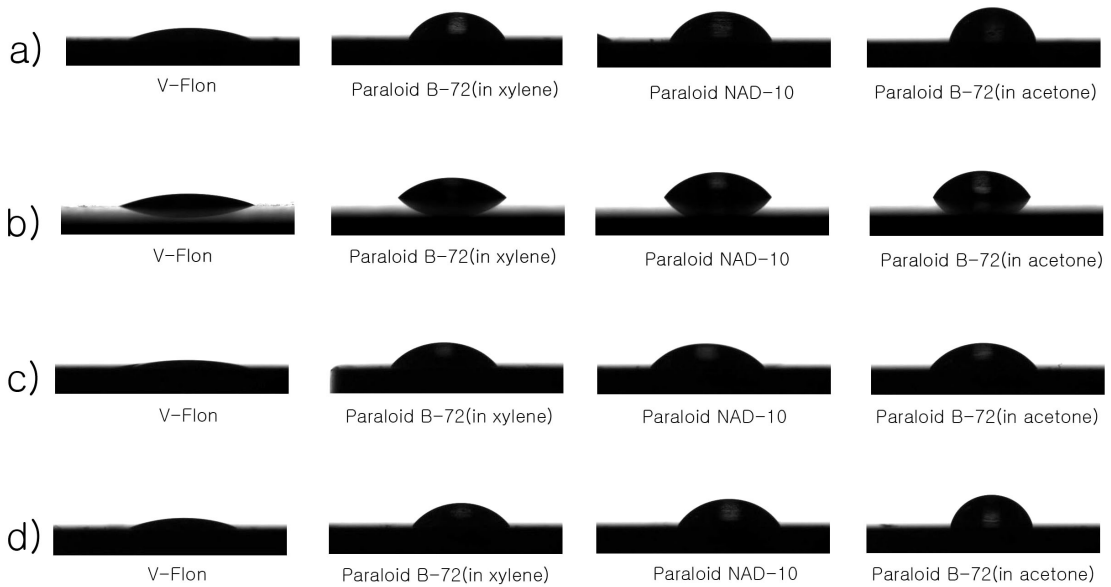


Figure 1. Contact angle surface coated layers. (a) Loctite 401[®], (b) Loctite 406[®], (c) AXIA 031 Gold(EE)[®], (d) AXIA 254(CN-4)[®].

Table 3. Contact angle with coating mixtures(deg).

	V-Flon	Paraloid B-72 (in xylene)	Paraloid NAD-10	Paraloid B-72 (in acetone)
Loctite 401 [®]	20.57	55.47	58.54	72.95
Loctite 406 [®]	20.79	41.27	50.97	59.30
AXIA 031Gold(EE) [®]	11.72	37.67	39.78	47.86
AXIA 254(CN-4) [®]	15.09	48.39	52.40	68.69

100번으로 연마하여 생긴 자국을 피하여 가운데 부분을 결과 기준으로 선정하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 V-Flon < Paraloid B-72(in xylene) < Paraloid NAD-10 < Paraloid B-72(in acetone) 순으로 표면 거칠기가 증가하였다. Paraloid B-72(in acetone)는 다른 코팅제에 비해 가장 거칠고 고르지 못한 표면을 나타낸 반면 V-Flon은 외곽 부분에 부분적으로 뭉친 부분이 관찰되지만 이는 연마지에 의한 자국이므로 가운데 부분을 기준으로 볼 때 가장 flat한 개질을 형성하였다.

이는 앞선 접촉각 측정 결과와 함께 생각해보면 표면의 거칠기가 flat한 개질을 형성할수록 접착제의 퍼짐현상이 향상되는 것으로 판단된다. 그 이유는 퍼짐현상이 클수록 접착제가 피착제의 표면에서 접착면적이 확대되어 얇고 넓은 접착층을 형성하게 되고, 접착제와 피착제 사이에 분자간 인력이 작용하게 됨으로서, 적절한 접착이 이루어질 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 그리고

Paraloid B-72의 경우 용제의 종류에 따라 표면 개질이 다르게 형성되는데 용제인 xylene과 acetone의 비중을 비교할 때 acetone은 0.7899로 자일렌의 0.8600 ~ 0.9000 보다 약 0.07 ~ 0.11 더 빠르게 나타나므로 용제의 기화성도 접촉각에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

4.3. 화학분석

피착제 표면의 FT-IR/ATR을 이용한 화학분석 결과를 Figure 3 ~ 5에 나타내었다. Figure 3에 나타난 Paraloid B-72의 경우 1700 ~ 1750cm⁻¹ 근처에 C=O 흡수 피크와 1020 ~ 1240cm⁻¹ 근처의 C-O, C-O-C 흡수 피크가 확인되었다. 하지만 Paraloid B-72와 비교하여 Paraloid B-72 (in xylene), Paraloid B-72(in acetone)는 용제인 xylene과 acetone의 피크와 유사한 형태를 나타내는 것으로 보아 용제의 휘발성과 관련된 것으로 사료된다. Figure 4에 나

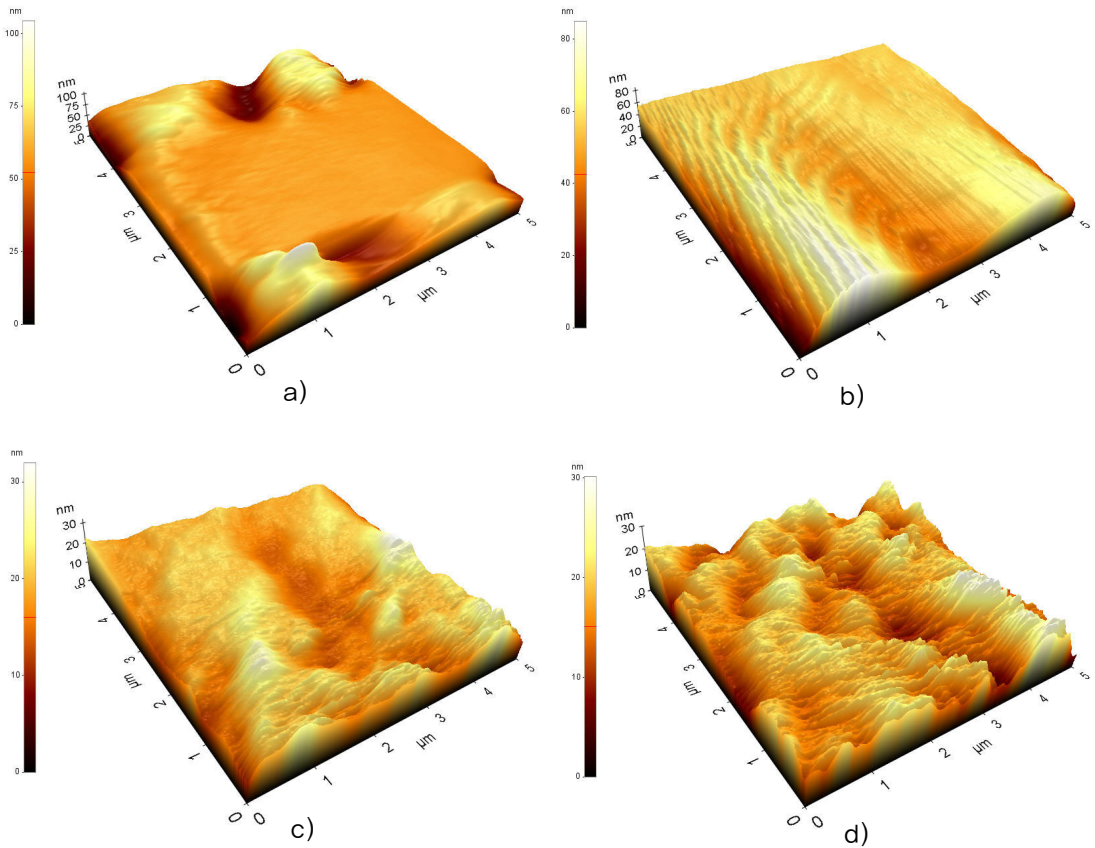


Figure 2. AFM images of coated layers. (a) V-Flon, (b) Paraloid B-72(in xylene), (c) Paraloid NAD-10, (d) Paraloid B-72(in acetone).

타낸 Paraloid NAD-10의 경우 Paraloid B-72의 FT-IR $3000 \sim 2800\text{cm}^{-1}$ 근처의 CH_2 , CH_3 흡수 피크를 제외한 전체적인 분석 피크가 유사한 형태를 나타냈다. 또한 Paraloid B-72가 용제에 따라 피크가 차이가 나는 것과 달리 Paraloid NAD-10과 Paraloid NAD-10(in naphtha)은 유사한 피크를 나타내었다. Figure 5에 나타난 V-Flon의 경우 중요 FT-IR 피크는 $3000 \sim 2800\text{cm}^{-1}$ 근처의 CH_3 흡수 피크가 형성되었으며, $1020 \sim 1240\text{cm}^{-1}$ 근처의 C-O, C-O-C 흡수 피크가 확인되었다. 또한 Halogen 계열의 C-F 결합은 $728, 735, 1236, 1344\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타났다.

화학 분석을 통해 나타난 Paraloid B-72, Paraloid NAD-10, V-Flon의 분석결과는 Figure 3 ~ 5에 관찰되는 것과 같이 중요 FT-IR 스펙트럼에서 $3000 \sim 2800\text{cm}^{-1}$ 근처의 CH_2 , CH_3 흡수 피크는 V-Flon > Paraloid NAD-10 > Paraloid

B-72로 형성되었다. 또한 $1700 \sim 1750\text{cm}^{-1}$ 근처의 C=O 흡수 피크는 Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72 > V-Flon 순으로 나타났으며, $1020 \sim 1240\text{cm}^{-1}$ 근처의 C-O, C-O-C 흡수 피크는 V-Flon > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72로 확인되었다.

작용기에 의한 화학 결합이 초기접착속도에 영향을 미칠 것으로 판단하였으나 FT-IR/ATR 분석결과 접착력에 영향을 미칠 정도의 극성기가 극히 낮게 나타나 초기접착속도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 또한 초기접착속도에 영향을 미치는 O-H 흡수피크와 산기(acid radical)를 $3000 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 부근에서 거의 확인 할 수 없었다. 하지만 V-Flon의 경우 Halogen 계열의 C-F 결합은 $728, 735, 1236, 1344\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타났으며, C-O-C 흡수 피크는 1100cm^{-1} 부근에서 넓게 위치하고

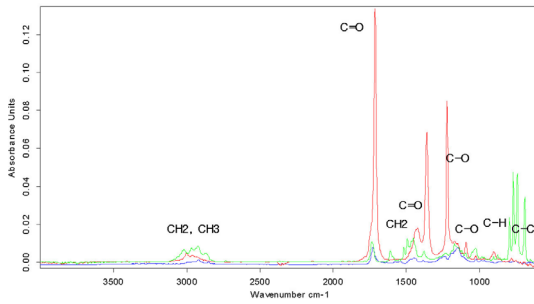


Figure 3. FT-IR/ATR Spectrum of Paraloid B-72. Blue: Paraloid B-72, Green: Paraloid B-72(in xylene), Red: Paraloid B-72(in acetone).

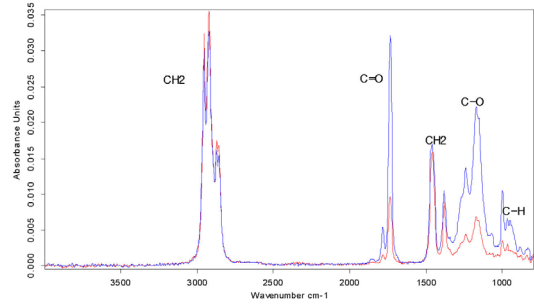


Figure 4. FT-IR/ATR Spectrum of Paraloid NAD-10. Blue: Paraloid NAD-10, Red: Paraloid NAD-10(in naphtha).

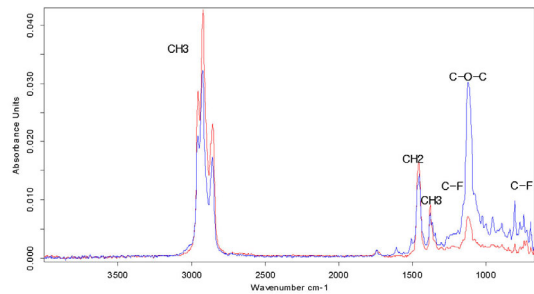


Figure 5. FT-IR/ATR Spectrum of V-Flon. Blue: V-Flon, Red: V-Flon(in YKD-80).

있는 것을 Figure 5에서 확인하였다. 또한 이상욱(2004)¹⁴, 박수진(2003)¹⁵ 등은 「Oxyfluorination에 의한 저밀도 Polyethylene Film의 표면개질 및 표면특성분석」, 「불소 혼합가스로 처리된 LDPE 필름의 접착특성」에서 C-F 결합뿐만 아니라 C-O-C의 산소 함유 관능기 등은 극성기를 형성하여 피착제 표면의 높은 표면에너지를 형성하는 것으로 보고 있다. 이러한 결과로 보아 V-Flon의 C-F, C-O-C의 산소 함유 관능기가 접촉각을 낮게 해주는 것으로 판단된다.

이밖에 초기접착속도에 영향을 미치는 요인으로 분자량과 유리전이온도, 화학구조도 크게 작용하는데 본 연구에서 선정한 코팅제의 분자량은 Table 2에서 보는 것과 같이 Paraloid NAD-10(130,000) > Paraloid B-72(105,000) > V-Flon(30,000) 순으로 확인되고 있다. 이는 분자량이 감소하면 분자 운동이 용이하여 초기접착력이 증가하는 내용을 뒷받침하고 있다.

유리전이온도는 V-Flon(45℃) > Paraloid NAD-10(40℃) = Paraloid B-72(40℃) 순으로 나타나는데 유리전이

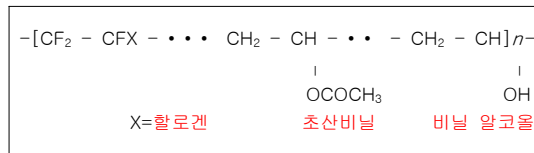


Figure 6. The chemical structure of V-Flon¹⁶.

온도가 감소하면 중합체는 일반적으로 유연성이 증가하여 초기접착력이 증가한다. 하지만 cyanoacrylate 접착제의 유리전이온도가 120 ~ 140℃인 반면에 코팅제의 유리전이온도는 40 ~ 45℃로 75 ~ 100℃의 큰 차이를 나타내고 있어 순간접착제의 경화속도에 미치지 못해 접착속도가 지연되는 것으로 사료된다. 또한 V-Flon의 경우 화학구조상 Hydroxy group(Figure 6)을 가지고 있어 cyanoacrylate 접착제의 중합속도를 촉진하는 것으로 유추할 수 있다.

4.4. 초기접착속도

금속유물 보존처리시 사용되는 3종의 접착제와 플라스틱·고무용 Loctite 406[®]을 추가하여 초기접착속도를 측정 한 결과를 Table 4, Figure 7 ~ 10에 나타내었다. 코팅제 종류 및 용제에 따른 초기접착속도 측정 결과 V-Flon > Paraloid B-72(in xylene) > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72(in acetone)순으로 확인되었다. V-Flon에는 모든 접착제가 10초 이내의 빠른 접착 속도를 나타내었으며, Paraloid B-72(in xylene)에는 Loctite 401[®]과 AXIA 031 Gold(EE)[®]가 50초의 초기 접착속도를 낸 반면 Loctite 406[®]과 AXIA 254(CN-4)[®]는 200초와 400초로 각각 확인되었다. Paraloid NAD-10에는 AXIA 031 Gold[®]가 120초의 초기접착속도를 낸 반면 나머지 접착제는 500, 900,

Table 4. Set time test(sec).

Adhesive	Coating	V-Flon	Paraloid B-72 (in xylene)	Paraloid NAD-10	Paraloid B-72 (in acetone)
Loctite 401		1	50	900	1800
Loctite 406		1	200	500	1800
AXIA 031 Gold (EE type)		2	50	120	2400
AXIA 254(CN-4)		10	400	1800	3600

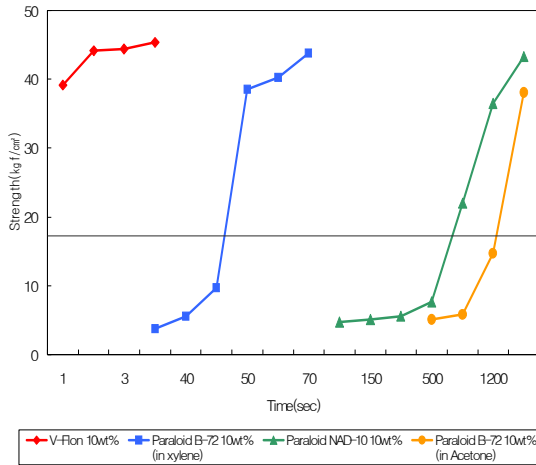


Figure 7. Set time of Loctite 401.

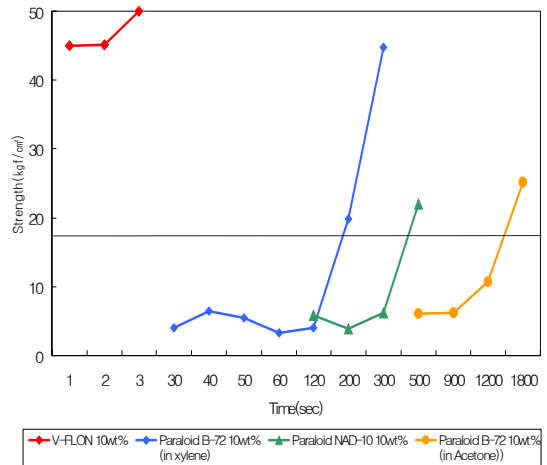


Figure 8. Set time of Loctite 406.

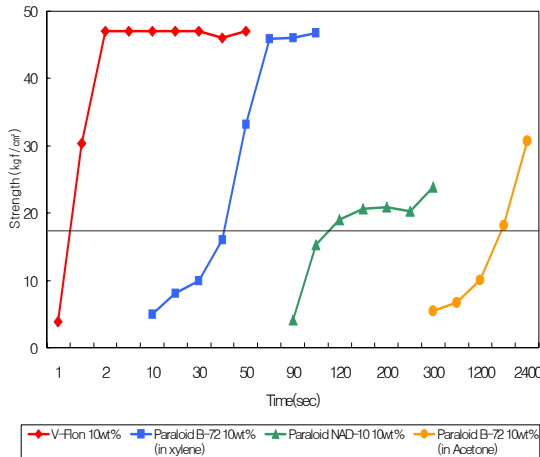


Figure 9. Set time of AXIA 031 gold(EE type).

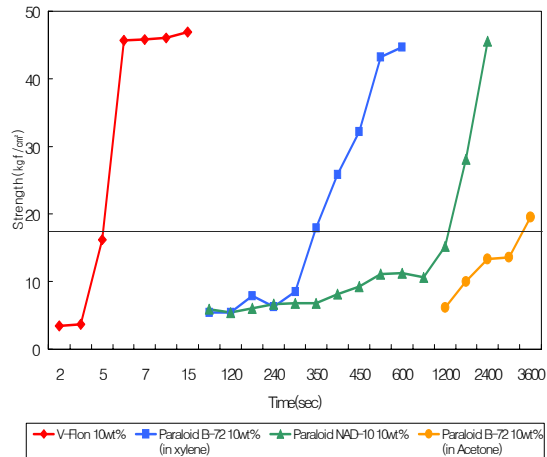


Figure 10. Set time of AXIA 254(CN-4).

1800초의 늦은 초기접착속도를 나타내었다. Paraloid B-72(in acetone)에는 모든 접착제가 1800 ~ 3600초의 초기접착속도를 나타내는 것으로 확인되는데 이는 이번 연구에 이용한 접착제가 순간접착제로서의 기능을 못하는

고 판단된다. 그리고 Paraloid B-72의 경우 용제의 종류에 따라 초기접착속도가 다르게 나타나는 것으로 확인되었다. 접착제 종류에 따른 초기접착속도 순서는 일관성이 나타나지 않는데 이는 접착제와 초기접착속도가 관

런이 없기 때문인 것으로 판단된다.

5. 결론

금속유물 보존처리시 유물 상태, 재질 및 환경 등 보존 처리자의 판단에 따라서 다양한 코팅제를 사용하게 된다. 이러한 코팅제는 종류 및 용제에 따라서 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도에 차이를 나타내므로 보존처리 효율성과 연관이 있다.

따라서 본 연구에서는 코팅제의 표면 분석과 화학적 조성을 통한 초기접착속도 차이와 그 원인을 밝혔다.

첫째, 모든 접착제에서 V-Flon > Paraloid B-72(in xylene) > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72(in acetone)순으로 젖음성과 flat한 표면개질을 형성하여 초기접착속도에 영향을 미쳤다. 빠른 초기 접착 속도를 얻기 위해서는 표면의 거칠기가 편평할수록 접착제의 젖음성이 향상되어 접착이 빨리 진행되는 것으로 판단된다.

둘째, Paraloid B-72의 경우 용제의 종류에 따라 표면 개질이 다르게 형성되어 초기접착속도에 차이가 있음을 확인하였다.

셋째, V-Flon의 경우는 C-F 결합, C-O-C의 산소 함유 관능기 등이 피착체에 높은 표면에너지를 형성하여 초기 접착속도를 앞당긴 것으로 확인하였다. 또한 분자량과 유리전이온도가 초기접착속도에 크게 영향을 미치는 요인으로 작용하였다.

넷째, 표면·화학적 분석 결과를 바탕으로 초기접착속도를 확인한 결과 접착제의 종류 및 점도에 따른 상대적 차이는 있으나 모든 접착제에서 V-Flon > Paraloid B-72(in xylene) > Paraloid NAD-10 > Paraloid B-72(in acetone) 순으로 초기접착속도를 확인하였다.

본 연구에서는 다양한 보존처리 상황에서 적절한 접착속도를 판단하여 선택적인 코팅제 선정에 목적을 두고 연구를 실시하였다. 그 결과 코팅제 종류 및 용제에 따른 cyanoacrylate 접착제의 초기접착속도 차이와 원인을 밝혔다.

향후 초기접착속도를 앞당기고 유기용제와 전처리제 도포에 따른 강도 유지와 황변 연구의 필요성이 요구되며, 다양한 코팅제 종류 및 용제별 초기접착속도 차이의 연구가 추가적으로 이루어져야겠다.

참고문헌

1. H. wilks, "Adhesives and coating, Science for Conservators Book 3". Published by the Craft council, p110, (1992).
2. C.V. Horie, "Materials for Conservation". Butterworths, p103-112, p103-112, (1987).
3. 김일수, 김광, 이동환, 윤태경, 송연호, "화공재료". 형설출판사, p257-259, (2000).
4. 일본접착협회, "접착제 핸드북". 세화출판사, p439, (1991).
5. 박명철, "고분자유화제가 아크릴 에멀전 접착제의 접착물성에 미치는 영향". 동국대학교 석사학위논문, p4-5, (2002).
6. Stephen, P. Koob, "The use of Paraloid B-72 as an adhesive : its application for archaeological ceramics and other materials". *Studies in Conservation*, **31**, p7, (1986).
7. Rohm & Hass, "Coatings-Paraloid". R&H, (1998).
8. Dai Nippon Toryo Co., Ltd., "V-FLON ONE COMPONENT MILD CLEAR - Material Safety Data Sheet". (1995).
9. 주효숙, 임동혁, 박영준, 김현중, "접착물성과 접촉각의 관계". *접착 및 계면*, **6**, p22, (2005).
10. (주)한국알테코 "[활성탄/황화합물] 복합소재를 이용한 고분자수지 생산 공정내에서의 잔류 포름 알데히드 제거 기술 개발에 관한 연구". 산업자원부, p31, (2008).
11. 박상일, "SPM을 이용한 미세구조 및 물질특성 측정". *한국공업화학학회*, 공업화학전망, p104-105, (2005).
12. 안병두, "ATR 분석법(FT-IR)을 활용한 고분자의 표면 열화분석". *고무기술*, p43-44, (2007).
13. KS M 3724(a-시아노아크릴레이트계 접착제의 시험 방법).
14. 이상욱, "Oxyfluorination에 의한 저밀도 Polyethylene Film의 표면개질 및 표면특성분석". 충남대학교 석사학위논문, p2, 36, (2004).
15. 박수진, 신준식, 임학용, 이덕배, "불소 혼합가스로 처리된 LDPE 필름의 접착특성에 관한 연구". *한국섬유공학회지*, **40**, p191-195, (2003).
16. "文化財 科學의辭典". 朝倉書籍, p172, (2003).