

# 금속유물 강화처리를 위한 우레탄 수지의 적용성 연구

이호연 | 위광철<sup>1</sup>  
한서대학교 문화재보존과학연구센터

## Study on Application of Urethane Materials for Hardening of Metal Artifacts

Ho-Yeon Lee | Koang-Chul Wi<sup>1</sup>

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

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

**초록** 금속 유물의 부식 방지를 위하여 우레탄 코팅제를 제조하였다. 제조된 우레탄 코팅제를 이용하여 그 동안 금속 유물 코팅제로 주로 사용된 아크릴계 코팅제의 광택성과 코팅 후에 나타나는 변색 등의 문제점을 해결하고자 하였다. 이를 위하여 합성된 우레탄 코팅제는 아크릴계의 코팅제보다 광택이 낮고 색상 변화가 적도록 제조하였다. 이 코팅제는 기존의 코팅제에 비하여 얇은 코팅 층을 형성하면서도 우수한 접착력을 나타내었으며, 다양한 주위 환경에 의해 나타나는 금속 유물의 표면 산화에 대한 저항력과 표면에서의 발수력이 우수하였다. 또한, 아세톤, 톨루엔, 자일렌 등의 유기 용매에 쉽게 용해되는 가역성이 우수한 결과를 나타내고 있어 기존의 아크릴계 금속 유물 코팅 재료를 대체할 수 있는 안정적인 코팅제로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

**중심어:** 우레탄, 금속유물, 코팅재료, 보존, 광택

**ABSTRACT** Urethane coating agent was made up in order to prevent corrosion on metal relics. This urethane coating agent was designed to solve problems linked to gloss and discoloration caused by existing acrylic coating agent which is mainly applied to metal relics. For the purpose, the urethane coating agent was made up which has lower gloss and slight color change. This coating agent formed thinner coating layer with excellent adhesion compared to the existing agent and has outstanding resistance to the surface oxidization of metal relics and water repellent on the surface. In addition, the agent is considered a stable coating agent replacing current acrylic coating agent with showing easy dissolution in organic solvents such as acetone, toluene and xylene with excellent result in reversible reaction.

**Key Words:** Urethane, Metal artifacts, Coating material, Conservation, Gloss

### 1. 서론

몇몇의 귀금속을 제외한 거의 모든 금속들은 산화된 광

물 형태로 존재하지만, 예부터 인간들은 사용 목적에 따라 광석을 제련하고 금속의 물성을 향상시키기 위해 다양한 형태의 합금하여 사용하여 왔다. 금속의 사용처가 광범위

해지면서 표면의 무변성과 표면 산화 방지 등과 같은 매우 유용한 형태로 변형이 되어 이용되고는 있지만, 우리에게 전승된 발굴 매장 문화재 중에서 금속품들은 매장환경에서 이미 산화가 진행되거나, 출토됨과 동시에 급격한 산화의 진행을 경험하게 된다<sup>1</sup>. 이들은 현대와 같이 산화의 방지를 위한 연구가 진행되지 못한 재료들을 사용한 이유도 있지만, 금속의 특성상 원래의 추출 전의 산화된 상태로 다시 돌아가고자 하는 특성을 지니고 있어서, 이런 산화에 대한 진행을 늦추거나 방지하지 못하게 되면 부식되어 유물의 기존 형태에 균열 및 박락 현상이 나타나서 원형을 왜곡시키게 되거나 소실되어 선대로부터 전달된 귀중한 유물을 후대에게 온전히 전달하지 못하는 큰 누를 범하게 된다<sup>2</sup>. 온전한 유물의 전달을 위해서 반드시 과학적인 보존 방법이 필요하게 되고, 특히 요즘처럼 보존 환경이 나쁜 상황에서는 이에 대한 연구가 매우 절실한 것으로 보인다<sup>3</sup>. 즉 금속 유물의 경우 표면에 피막을 형성하여 외부에서의 산화 진행 인자인 산소, 습기, 유해 부식 가스 등의 유해 인자를 차단하는 것이 요구된다<sup>4</sup>. 지금까지 보호 피막을 형성하는 코팅 처리에는 투명성과 내후성이 비교적 우수하고 처리 과정이 간편하다는 이유로 아크릴계 코팅제들이 주로 사용되고 있다<sup>5</sup>. 그러나 이 아크릴계 코팅제의 경우에는 광택의 변화 및 기존 색조의 변화, 지속력 등의 문제점을 가지고 있어서 이러한 문제점을 해결하기 위해 저 농도로 단순 처리하거나, 코팅 처리 직후 표면의 멍쳐진 코팅제를 닦아내는 방법 등과 같이 발전되지 못한 방법을 사용하고 있었다. 또 일부에서는 코팅막 형성과 지속력, 차단성 등이 저하되는 문제점과 한계점을 나타내기 시작한 것은 오래되었다<sup>6</sup>. 이에 본 논문에서는 무황변성, 가역성, 코팅성과 차단성이 우수한 우레탄계 코팅제를 합성하여 적용하고 그간의 문제점인 광택의 변화와 색조 변화 등의 문제점을 해결하고자 했다. 일액형 우레탄 코팅제를 제조하여 그간 사용되어진 아크릴계 코팅제와 그 장단점을 비교하였으며 본 우레탄 코팅제를 이용한 금속 유물의 보존 처리 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험 및 분석 방법

### 2.1. 재료 및 기기

우레탄 코팅제는 바스프사의 isophorone diisocyanate (IPDI)를 사용하였고, polyol은 한국폴리올(주)사의 평균 분자량이 400 ~ 1000인 Polyether polyol을 사용하였다. 가

교제는 Oxea사의 1,3-BG (1,3-butylene glycol)를 사용하였으며, 용제는 톨루엔, 자일렌, 아세톤을 사용하였다. 이들은 모두 사용하기 전에 수분 측정을 하여 100℃에서 진공 탈수하여 사용하였으며, 수산기를 측정하여 정확한 량을 계산하여 사용하였다.

FT-IR은 Nicolet 6700 (ThermoFisher Scientific, U.S.A)을 이용하였고 광택도는 KS L2405에 준하여 Gloss meter IG-320 (HORIBA, Japan)을 이용하여 측정하였다. 색도는 KS A0066에 준하여 Colorit Meter CR-410 (MINOLTA, Japan)을 이용하여 측정하였고 코팅된 도막 두께 측정은 KS D8544에 준하여 QNix 7500 (SECHANG INSTRUMENTS, Korea)을 이용하여 측정하였다.

### 2.2. 우레탄계 코팅제의 합성<sup>7</sup>

3 L, 4 구 플라스크에 교반기, dropping funnel, 질소 주입관, 온도계를 장치한 후, 질소 분위기 하에서 액상의 isocyanate를 넣고, 폴리에테르 (PP-1000, PP-400)을 첨가하였다. 여기에 가교제 (1,3BG)를 넣고 톨루엔을 첨가하였다. 이때 급속 반응 등의 불균일한 반응을 막기 위하여 폴리에테르는 가급적 35℃ 이하의 것을 사용하였으며 모두 충전된 후 플라스크의 온도를 약 5℃ / 10 분 간격으로 65 ± 2℃까지 온도를 상승시켰다. 이 온도에서 8 시간 이상 유지하였으며, 이를 통하여 NCO 5 ± 0.3%의 Urethane계 코팅제 ITP(Isocyanate terminated prepolymer)를 합성하였다. Urethane계 코팅제 ITP는 FT-IR을 이용하여 반응이 종결 후에 약 2270 cm<sup>-1</sup>의 NCO group (2261.02)과 3000cm<sup>-1</sup> 부근의 NH group가 (2963.92, 2928.91) 나타나는 것으로서 확인하였다(Figure 1).

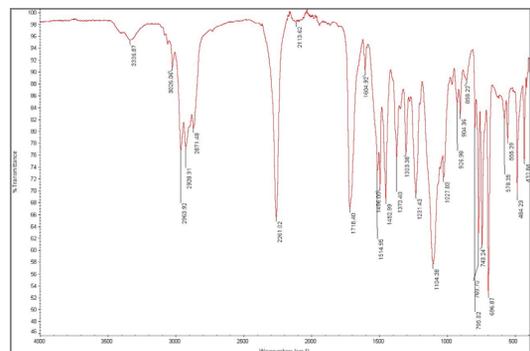


Figure 1. IR spectra of synthesised urethane coating material.

### 2.3. 시편 제작

순도 99%의 철판을 60 x 60 x 2.3 mm로 제작하였으며 사포를 이용하여 #100에서 #2000까지 순차적으로 연마하여 표면을 균일하게 처리하였다. 시편 연마 후, 아세톤에 침적하여 표면의 유기물을 제거 후 60 분간 초음파 세척을 실시하였다. 열풍 건조기를 이용하여 105℃로 24 시간 건조 처리를 거쳐 아크릴계의 Paraloid B-72 (이하 B-72)와 Paraloid NAD-10 (이하 NAD-10)의 2 종과 Urethane계 코팅제 ITP를 10, 20, 30 wt%로 제조하였으며 제작된 시편을 합침하여 코팅 처리한 후에 자연 건조하여 제조하였다.

### 2.4. 분석방법

코팅막이 나타내는 접착력은 KSM ISO 4624에 준하여 PosiTesT AT-A Automatic (DeFelsko, U.S.A)을 이용하여 측정하였으며 산 부식 실험은 25℃에서 0.01 M 염산 용액에 코팅된 금속을 침적한 후, 디지털 실체 현미경 (YASHIMATOKYO 사의 YDZ-1N)을 이용해 관찰을 하였다. 합성된 우레탄 코팅제의 분자량은 GPC (Aglint-1260)을 이용하여 측정하였으며 가역성은 완전히 경화된 코팅제를 아세톤, 톨루엔, 자일렌 등의 용매에 침적시켜 완전히 용해되는 과정과 시간을 측정하여 판단하였다. 가역성은 25 x 65 x 1 mm의 유리판에 우레탄 코팅제를 도포한 후, 건조하여 이를 20℃, 30℃, 50℃, 70℃의 xylene에서 용해되는 시간에 따른 무게 변화로 측정하였다.

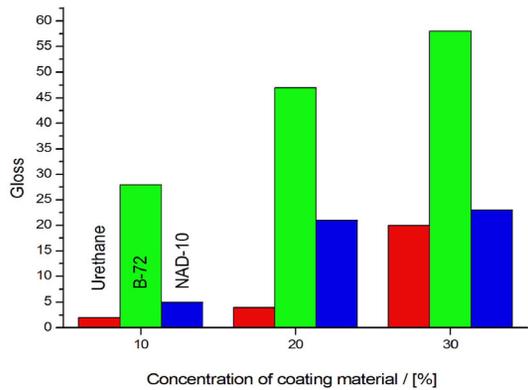
## 3. 결과 및 고찰

다양하게 합성된 Urethane계 코팅제 ITP 중에 금속 유물 보호면에서 가장 우수했던 최종 조성은 isophorone diisocyanate (IPDI) 296.13 g, PP-400 88.64 g, PP-1000 73.87 g, 1,3-BG 1.37 g, 용매 500g이었으며, 이들이 나타내는 물성은 Table 1 과 같다. GPC를 이용하여 측정된 Urethane계 코팅제 ITP의 분자량은 312 ~ 317 g/mol이었으며, 색도 변화의 경우 평균 -8.20 (±0.07)을 나타내고 광택도는 10 ~ 30% 용액에서 3.0 ~ 15.3의 변화를 보이고 있었다. 코팅된 두께는 10 ~ 30% 용액에서 3.4 ~ 6.8µm을 나타내고 있으며 접착도도 10 ~ 30% 용액에서 1.69 MPa/cm<sup>2</sup> ~ 2.34 MPa/cm<sup>2</sup>의 결과를 나타내고 접착각도 모두 10 ~ 30% 용액에서 66.60 이상의 결과들을 나타내고 있었다.

Urethane계 코팅제 ITP를 포함한 Paraloid B-72, Paraloid

**Table 1.** physical properties of synthesis urethane coating material.

	10%	20%	30%
$\Delta E^*_{ab}$	-7.90	-9.03	-8.23
gloss	2.5	3.5	15.3
coating thickness (µm)	3.4	5.3	6.8
coating adhesion (MPa/cm <sup>2</sup> )	1.69	1.96	2.34
contact angle (°)	66.60	70.42	71.72

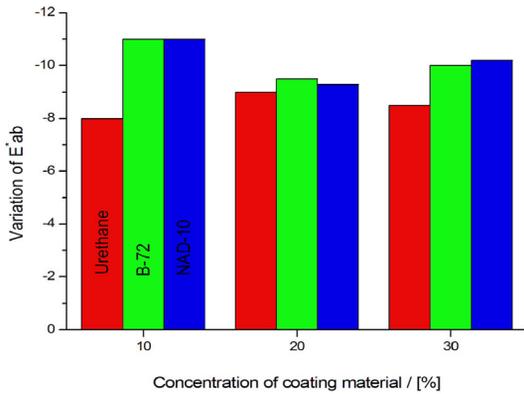


**Figure 2.** The variation of surface gloss based on concentration change of coating material.

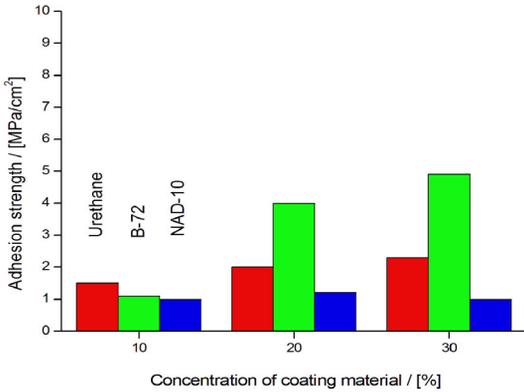
NAD10의 농도별 광택도 변화를 Figure 2에 나타내었다. 세 종류의 코팅제들은 농도가 높아짐에 따라 광택도 또한 증가하였으며 B-72의 광택도 변화가 가장 크게 나타났다. 전체적으로 합성된 우레탄의 결과가 가장 우수하게 나타나서 매우 작은 변화만을 보이고 있었고 30%로 제조된 용액에서만 NAD-10과 합성된 우레탄 코팅제가 비슷한 결과를 나타내고 있었다.

색도의 결과를 보면 L\*값의 경우, 10%, 20%, 30%의 코팅제에서 평균적으로 B-72의 변화가 가장 크게 나타났으며, Urethane계 코팅제 ITP와 NAD-10은 비슷한 결과를 나타내었고, a\*값의 경우, 세 코팅제의 평균값이 비슷하게 변화하는 것을 알 수 있었다. b\*값의 경우, 변화폭이 합성된 우레탄 코팅제가 가장 적게 나타났으며 두 종류의 아크릴 코팅제의 변화폭은 크게 나타났다. 이를 기초로 본  $\Delta E^*$ 의 값은 Figure 3에 나타났듯이 Urethane계 코팅제 ITP의 경우가 변화폭이 가장 적은 것을 알 수 있었다.

코팅된 두께는 코팅제의 농도와 비례하여 나타났으며 B-72 30%가 51.2 µm의 두께를 나타내고 Urethane계 코팅제 ITP는 10%가 가장 낮은 3.4 µm 코팅 두께를 나타내었다.



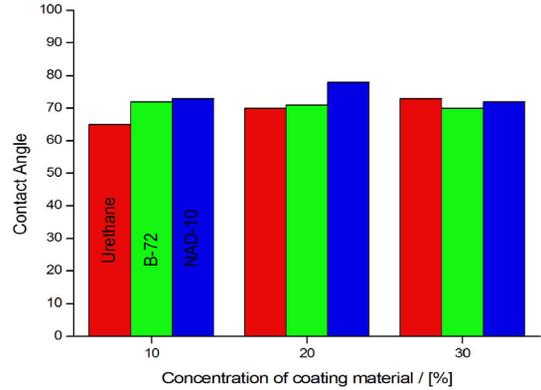
**Figure 3.** The variation of surface color ( $\Delta E^*$ ) based on concentration change of coating material.



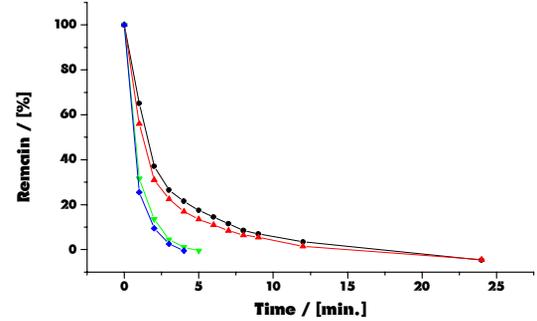
**Figure 4.** The result of coating adhesion based on concentration change of coating material.

Urethane계 코팅제 ITP와 NAD-10은 10%, 20%, 30%의 모든 농도에서 10  $\mu\text{m}$  이하의 얇은 코팅 층을 형성하는 것을 알 수 있었다. 코팅제의 접착력은 Urethane계 코팅제 ITP와 B-72는 농도에 비례하여 증가하는 반면 NAD-10은 20%의 농도에서 가장 높은 접착력을 나타냈다. B-72가 높은 접착력을 나타내었으나 Urethane계 코팅제 ITP의 경우 Figure 4에서도 알 수 있듯이 얇은 코팅 층에 비하여 높은 접착력을 가지는 것을 알 수 있었다.

수분에 대한 저항성과 금속 표면의 고른 피막 형성을 확인하기 위하여 접촉각을 측정할 결과를 Figure 5에 나타내었다. Urethane계 코팅제 ITP는 농도가 증가함에 따라 접촉각이 높아졌으나 B-72는 농도가 증가함에 따라 접촉각은 낮아지는 결과를 보이고 있었고 NAD-10은 20%의 농도에서 접촉각이 증가하여 수분에 대한 저항성이 가장 높아지



**Figure 5.** The result of contact angle based on concentration change of coating material.

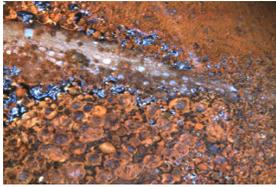
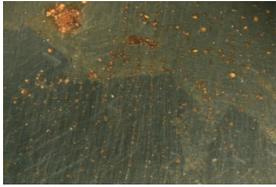
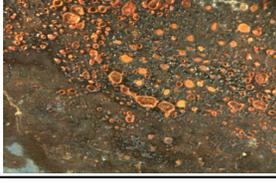


**Figure 6.** Remain percentage of urethane sample in xylene based on temperature variation, ●-: 20°C, ▲-: 30°C, ▼-: 50°C, ◆-: 70°C.

는 결과를 나타내었다.

Table 2에 각 코팅제들이 산 용액에서 부식되는 정도를 나타내었다. Urethane계 코팅제 ITP는 예상대로 농도에 따라 부식이 감소하는 결과를 나타냈고 B-72의 경우에는 일부에서만 코팅 층에 부식이 진행되는 것을 알 수 있었으며 NAD-10의 경우, 가장 심한 부식의 결과를 나타내고 있어 차단력이 가장 낮은 것을 알 수 있었다. 이들은 B-72의 경우 매우 두꺼운 도막을 형성하여 부식이 감소하지만 색도나 광택도의 변화가 심한 결과로 보이며, NAD-10의 경우에는 얇은 도막이 형성되어 차단력까지 떨어지는 결과로 설명이 되었다. 합성된 우레탄의 경우에는 상대적으로 얇은 도막이 형성되어 NAD-10 정도의 두께를 나타내지만 광택도나 색변의 현상이 적은 상태에서 산화 인자로 부터의 차단력까지 우수한 결과를 나타내어 세 종류의 코팅제 중에서는 제일 우수한 결과로 볼 수 있었다. 산성 용액에서

**Table 2.** The result of corrosion test in HCl solution.

	10%	20%	30%
synthesis Urethane			
Paraloid B-72			
Paraloid NAD-10			

매우 안정한 이 우레탄 코팅 도막은 유기 용매에 대한 가역성의 결과에서는 가장 잘 용해되는 결과를 나타내고 있었다. 이 상온에서의 결과도 세 코팅제 중에서 가장 우수하였지만 용매의 온도가 올라갈수록 매우 우수한 용해성을 나타내고 있었다. Figure 6에서도 알 수 있듯이, Urethane계 코팅제 ITP 경우 아세톤, 자일렌, 톨루엔 등에 함침한 후 상온에서도 5 분이 경과되면 육안으로 확인이 가능할 정도로 용해가 진행되어 30 분이 경과되면 우레탄 코팅제는 모두 용해되는 결과를 나타내어 가역성에서 매우 우수한 것으로 보였다.

#### 4. 결론

본 연구는 금속유물 코팅처리에 사용되고 있는 아크릴계 코팅제의 고풍택과 탁색의 문제점을 보완하기 위해 Urethane계 코팅제 ITP(Isocyanate terminated prepolymer)를 합성하였고 ITP의 적용을 위해 실험을 진행하였다. 아크릴계의 Paraloid B-72 (B-72)와 Paraloid NAD-10 (NAD-10)의 2 종과 Urethane계 코팅제 ITP를 10, 20, 30wt%로 코팅처리 전·후의 색상변화, 광택도, 코팅막 두께, 코팅접착력, 접촉각 측정을 통하여 금속유물 코팅제로의 적용에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다. 실험결과 색상변화와 광택도는 아크릴계 코팅제보다 낮게 나타났으나 약간의 탁

색이 나타났다. 코팅막 두께 측정결과 모든 코팅제의 코팅막이 농도에 비례하여 두껍게 형성되었고, 이중 ITP가 가장 얇은 코팅막을 형성하지만 높은 접착력을 나타내었다. 산 용액에 대한 저항성에서는 Paraloid B-72에 비하여 떨어지지만 코팅막의 두께 등을 고려하면 산화방지의 효과에 우수한 것을 알 수 있었으며, Acetone, Toluene, Xylene등에 가역성이 있었다. 3 종류의 코팅제가 각각의 장단점은 가지고는 있었지만 종합적으로 볼 때 ITP는 두 가지의 아크릴계 코팅제 보다 우수한 결과를 나타내어 금속 유물 코팅 재료로 사용할 경우 매우 우수한 코팅 효과를 낼 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. 정영동, "김구논총". 9, p82, (2002).
2. Milton E. Wadsworth, "금속산화물의 환원". *금속학회지*, 6, p253, (1969).
3. 이철민, 김운신, 노영만, "문화재 보존환경 대상물리적 환경인자 및 유해화학오염물질 선정에 관한 연구". *한국실내환경학회지*, 6, p135-148, (2009).
4. 박지영, 황재영, 안성환, 박홍수, 함현식, "박리형 아크릴 보호코팅제의 제조 및 특성". *한국유화학회지*, 22, p332-338, (2005).

5. 심규태, 유영란, 권용혁, 김영식, "옥외 청동문화재 보존을 위한 BTA 방청피막의 특성에 미치는 코팅조건의 영향". *대한금속재료학회지*, **47**, p652-659, (2009).
6. 이정민, 위광철, "불소 수지(V-Flon)를 이용한 금속유물의 코팅형성에 대한 안전성 평가 연구". *보존과학회지*, **26**, p149-156, (2010).
7. 한원식, 이호연, 박기정, 홍태기, 위광철, "석조문화재 복원용 우레탄 메움제 및 접착제에 관한 연구". *보존과학회지*, **27**, p115-121, (2011).