

19~20세기 생활민속자료에 사용된 셀룰로오스 나이트레이트의 강화와 접착 연구

오준석¹ | 이새롬 | 황민영
국립민속박물관 보존과학실

Consolidation and Adhesion of Cellulose Nitrate of Folklore Artifacts in the 19~20th Century

Joon Suk Oh¹ | Sae Rom Lee | Min Young Hwang

Conservation Laboratory, National Folk Museum of Korea, Seoul, 03045, Korea

¹Corresponding Author: kcommune@yahoo.co.kr, +82-2-3704-3276

초록 19~20세기 생활민속자료(갓끈 장식, 구슬 및 대롱, 안경테, 안경집 장식, 망건 품잡 및 관자, 저고리 단추 등)에 사용된 셀룰로오스 나이트레이트는 열화에 의해 균열과 미세 균열이 일어나 부서지고 있다. 균열에 의해 부서진 셀룰로오스 나이트레이트 생활민속자료의 보존을 위해 수용성 아크릴 에멀전 접착제 4종에 대해 강화와 접착을 평가하였다. 강화처리를 위한 저농도의 아크릴 에멀전의 점도는 Plextol D 498이 가장 낮았다. 그리고 유리전이온도(Tg)가 상온 이하의 접착제 필름은 인장응력과 탄성률은 감소하고 변형률은 증가하여 유연성이 높았다. 인공 태양광 가속 열화 후에는 Plextol D 498과 Primal AC 35 필름은 접착력과 유연성을 유지하였고, Plextol D 498과 Dispersion K 52는 황변이 거의 일어나지 않아, Plextol D 498이 가속 열화에 가장 안정적이었다. 저농도 아크릴 에멀전의 셀룰로오스 나이트레이트로의 침투성은 Plextol D 498이 가장 우수하였다. Plextol D 498 에멀전을 사용하여 열화에 의해 부서진 갓끈의 중앙 장식에 대한 보존처리는 저농도로(1%, 3%) 수 회 강화처리 후 고농도로(20%) 조각을 접착하여, 열화에 의해 부서지는 현상을 막을 수 있었고 접착이 잘 유지되었다. 보존처리 후 산소와 수분으로 부티의 열화를 막기 위해, 저습도용 탈산소제와 함께 산소 차단 필름으로 밀봉하였다.

중심어: 생활민속자료, 셀룰로오스 나이트레이트, 열화, 강화, 접착

ABSTRACT Cellulose nitrates were used for folklore artifacts(ornamental beads and pipes in hatstrings, frames of eyeglasses, ornamental eyeglass cases, headband ornaments, and jeogori buttons) between the 19th and 20th centuries; however, they are susceptible to cracking, crazing, embrittlement, and crumbling due to deterioration. To consolidate and adhere deteriorated cellulose nitrate folklore artifacts, water-soluble acrylic emulsion adhesives were investigated. For consolidation, Plextol D 498, which has the lowest viscosity in low concentrations, was used. In adhesive films whose glass transition temperature(Tg) is lower than room temperature, the tensile stress and modulus decreased and the strain increased; therefore, the flexibility was high. The Plextol D 498 and Plextol D 498 and Dispersion K 52 films maintained their adhesiveness and flexibility after artificial-sunlight-accelerated ageing, and Plextol D 498 and Dispersion K 52 films hardly caused yellowing. Plextol D 498 was the most stable for accelerating ageing. A low concentration of Plextol D 498 emulsion resulted in the best permeability on the surface of cellulose nitrate, compared with other acrylic emulsions. To prevent ornamental hatstrings from cracking, crazing, embrittlement, and crumbling, a Plextol D 498 emulsion was used.

After applying low concentrations(1%, 3%) of the emulsion to consolidate the fragments and high concentration to adhere the fragments, the ornamental hatstrings were protected from crumbling by deterioration, and their fragments were well-adhered. To preserve it from deterioration by oxygen and humidity, the treated ornament was sealed with an oxygen-barrier film using a low-humidity oxygen scavenger.

Key Words: Folklore artifact, Cellulose nitrate, Deterioration, Consolidation, Adhesion

1. 서론

플라스틱은 인류가 현대사회를 살아가는데 없어서는 안 될 정도로 큰 영향을 끼친 재료이다. 산업혁명이 일어나 대량생산과 대량소비가 이루어지면서, 그동안 전통 재료를 사용한 수공업자에 의해 만들어지던 물건들이 대체가 일어나 이러한 산업환경에 적합한 재료에 대한 욕구에서 플라스틱이 탄생하게 되었다. 처음에는 천연 재료인 셀룰로오스를 주재료로 하는 반합성 수지인 셀룰로오스 나이트레이트를 응용한 플라스틱인 셀룰로이드(celluloid)가 1868년

탄생하였다. 그리고 1907년에는 인류가 합성한 최초의 합성수지인 페놀과 포름알데히드를 축합한 베이클라이트(bakelite)가 등장하였다. 1937년 미국 듀폰(DuPont)사의 카로터스(Wallace Hume Carothers)에 의한 나일론(nylon)의 발명은 본격적인 플라스틱 시대를 개막하는 대사건이었다. 석유화학시대에 접어들면서 석유에서 얻어지는 물질로 각종 플라스틱을 제조하게 되었다(Na, 2011). 인류의 역사를 석기시대, 청동기시대, 철기시대로 구분한다면 현대는 플라스틱 시대라 할 수 있다. 20세기를 주도한 기술 중 하나인 플라스틱의 합성과 진화는 오늘도 계속된다(Sciencecall, 2018).



Figure 1. Central ornament of hatstring(22245), crazing and crumbly.



Figure 2. Pipe of hatstring(1608), liquid droplet.



Figure 3. Pipe of hatstring(1608), contamination.



Figure 4. Nose pads of eyeglasses(51755), crack.

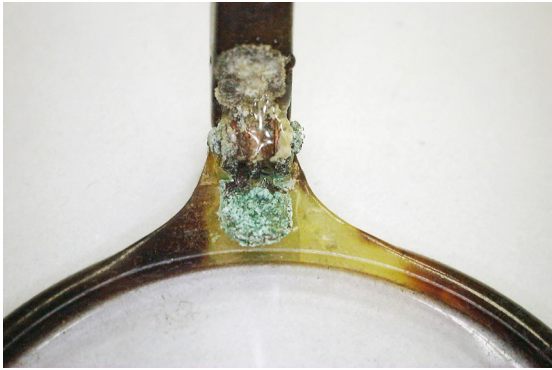


Figure 5. Frames of eyeglasses(36485), corrosion of copper alloy (brass).



Figure 6. Ornament of eyeglasses case(15203), crazing.



Figure 7. Oxidation of packing paper by nitric acid emitted by deterioration of cellulose nitrate.

셀룰로오스 나이트레이트(cellulose nitrate)는 최초의 반합성수지로, 순수 셀룰로오스를 질산으로 처리하여 제조한다. 천연 다당류인 셀룰로오스의 폴리나이트레이트 에스테르이며, 글루코즈 당 평균 2.3 나이트레이트 그룹의 구조를 가진다(Selwitz, 1988). 1832년 Henri Braconnot에 의해 발견되어, 1838년 Théophile-Jules에 의해 폭발물로 처음 상업화되었으며, 이 폭발물은 gun cotton으로 알려졌다. 생산 기술이 발전됨에 따라 가소제로 장뇌를 첨가한 플라스틱(Celluloid, Celanese Corp., USA)으로 개발되었으며 1880~1920년대에는 사진 필름으로 사용되었고, 20세기 초에는 투명 라커로도 사용되었다. 셀룰로오스 나이트레이트 플라스틱은 1866년 A. Parkes가 설립한 Parkesine Co.에 의해 처음 상업적으로 제조되었다. 상아, 대모, 뿔에 대한 수요가 증가한 반면 이들 재료의 공급이 한정되고 값이 비싸 이들의 대체재를 찾는 것이 셀룰로오스 나이트레이트 제조에 자극이 되었다. 상아, 호박, 대모 등의 대체 품으로 셀룰로오스 나이트레이트가 피아노 건반, 당구공, 탁구공, 인형,

단추 등의 제조에 사용되었다(Reilly, 1991). 장뇌의 과도한 휘발성과 바람직하지 않은 냄새를 극복하기 위해 1920년대에 장뇌 대신에 프탈레이트 에스테르가 도입되었다(Graham, 1973). 그러나 셀룰로오스 나이트레이트는 자외선, 열, 화학물질(산, 알칼리)에 의한 주된 열화가 일어나면서 상온에서 서서히 분해가 일어난다(Selwitz, 1988). 이러한 열화는 셀룰로오스 나이트레이트 제조에 사용된 황산과 질산 잔류물, 셀룰로오스 나이트레이트 자체의 고흡습성, 가소제인 장뇌의 휘발이 촉진시킨다. 열화에 의해 균열(crack), 미세 균열(crazing), bloom(가소제가 흘러나와 건조된 고체 침전물), sweating(액상 가소제가 흘러나와 방울 형성), 부서지기 쉬움(brittle), 부서짐(crumbly), 황변(yellowing), 악취(장뇌, 질산 발산, 주변 물질의 산화), 금속 부식(corrosion) 등의 현상이 일어난다(POPART, 2017). 이러한 열화 현상은 여러 박물관의 소장품에서 문제가 되고 있다(Reilly, 1991; Then and Oakley, 1993; Quye and Colin, 1999; Shashoua, 2008). 셀룰로오스 나이트레이트 내의 산성 성분을 중화시키기 위해 알칼리액으로 중화를 하거나 알칼리 버퍼 종이에 보관하는 것은 피해야 한다(Blank, 1990). 균열이나 분말화한 셀룰로오스 나이트레이트를 강화처리를 위해 셀룰로오스 나이트레이트 접착제 HMG를 사용하였으나(Green and Bradley, 1988). 이 방법은 가역성이 없으며, 향후 분석에 방해로 작용한다. 그리고 가소제 장뇌의 발산에 의한 구조 붕괴를 막기 위해 가소제 dibutyl phthalate에 침지하는 방법도 시도되었다(Green and Bradley, 1988). 그러나 셀룰로오스 나이트레이트와 장뇌는 따뜻한 물, 알코올, 아세톤, 톨루엔 등 다양한 용매에 용해되기 때문에(Reilly, 1991) 강화제나 접착제 선정이 매우 제한적이다. 이러한 문제로 셀룰로오스 나이트레이트의 강화에 연

구는 큰 진척이 없었다.

생활민속자료(갓끈 장식, 구슬 및 대롱, 안경테, 안경집 장식, 망건 풍잠 및 관자, 저고리 단추 등)는 신분을 나타내기 위해 수정, 옥, 마노, 산호, 호박, 대모, 어모, 어피, 유리 등의 고급 재료가 사용되어 왔다(Chang, 2009; Yun, 2014). 19세기 말 개항 후 해외에서 들어온 플라스틱(셀룰로오스 나이트레이트 등)과 같은 신소재가 갓끈을 비롯한 생활민

속자료를 만드는데 사용되면서, 전통적으로 사용되어온 재료들을 대체하고 있었다. 본 연구는 19~20세기 생활민속자료에 사용된 플라스틱 중 셀룰로오스 나이트레이트의 조사를 통해 열화 상태를 파악하고, 열화에 의해 균열이 일어나 부서지고 있는 갓끈의 셀룰로오스 나이트레이트 장식에 대한 강화와 접착에 시험 평가를 통해 적절한 보존처리 조건을 찾고자 한다.

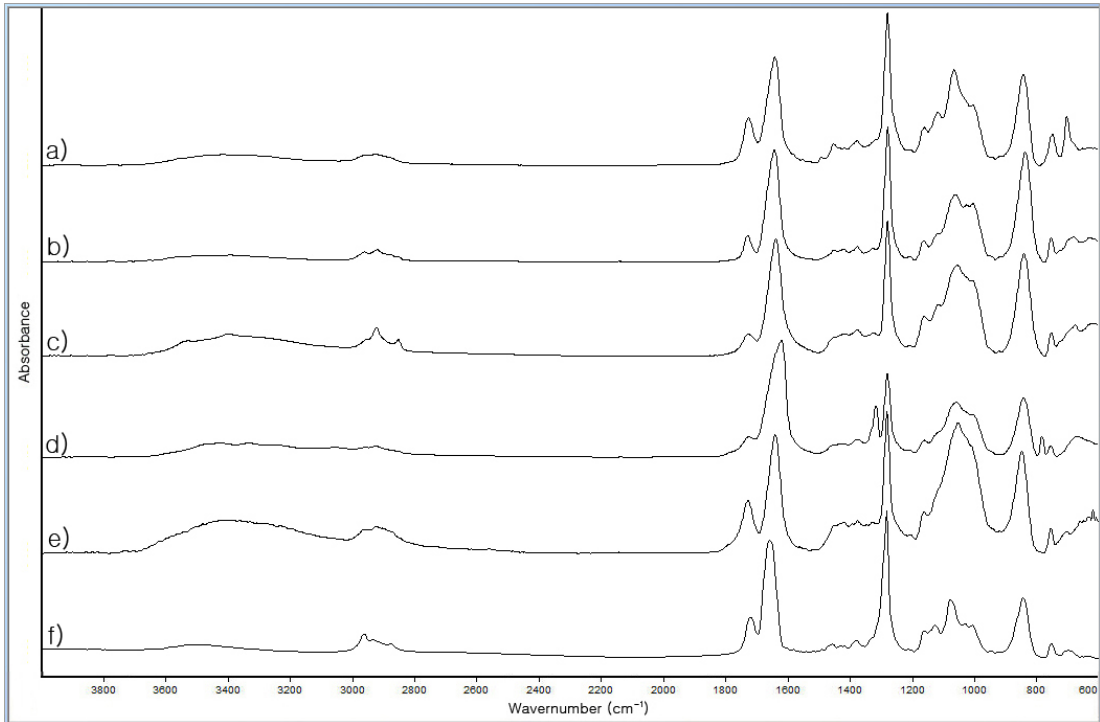


Figure 8. ATR-FTIR spectra of cellulose nitrates of collections. (a) Cigarette holder (21999), (b) Eyeglasses case(15203), ornament, (c) Eyeglasses case(30190), (d) Hatstring(22245), surface of central ornament, (e) Hatstring(22245), inner of central ornament, (f) Celluloid.

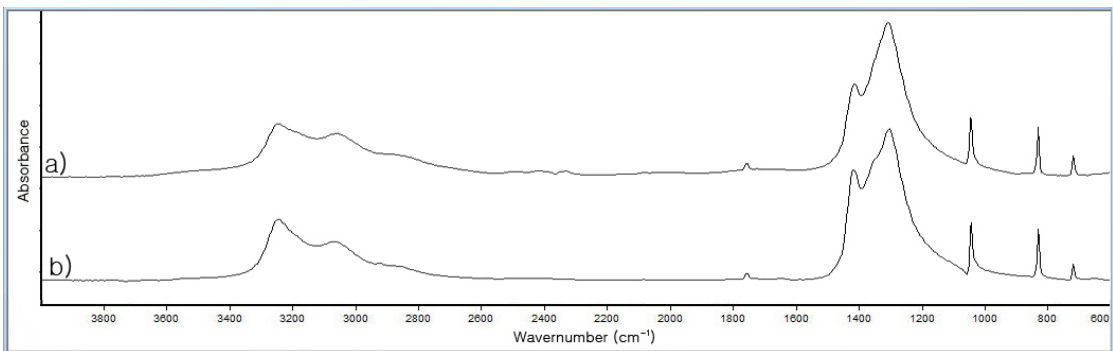












Figure 9. ATR-FTIR spectra of liquid droplet(a) and white contamination material(b) of surface of Hatstring(1608).

Table 1. Deteriorated cellulose nitrate in collections of National Folk Museum of Korea

No.	Name	Photo	Cellulose nitrate	Condition
1599	Hat		Ornament	Crazing Brittle Crumbly Yellowing
1608	Hatstring		Central ornament	Crack Crazing Yellowing Sweating
			Pipe, Bead	Bloom Sweating
15203	Eyeglasses case		Ornament	Crazing
22245	Hatstring		Central ornament	Crack Crazing Yellowing
			Bead	Crack Crazing
24793	Headband		Button	Crack Exfoliation
27359	Ornament		Bead	Crack
33985	Hatstring		Pipe	Crumbly
36485	Eyeglasses		Nose pads of frame	Crack Crumbly
			Rim of frame	Crack
			Metal of frame	Corrosion
39645	Hat		Pipe of hatstring	Crack Crumbly
51755	Eyeglasses		Nose pads of frame	Crack
			Metal of frame	Corrosion

2. 국립민속박물관 소장품 중 셀룰로오스 나이트레이트의 열화

국립민속박물관 소장품 중 19~20세기 생활민속자료 335점에 대한 재질을 조사 결과, 갓끈(중앙 장식, 대롱, 구슬, 5점), 굴레(장식, 1점), 노리개(1점), 저고리 단추(2점), 땡기(3점), 망건(풍잠, 관자 4점), 비녀(4점), 안경(안경테, 10점), 안경집(7점), 물부리(1점)에서 셀룰로오스 나이트레이트가 사용이 확인되었다. 이들 중 갓끈(4점, Figure 1~3), 굴레(1점), 노리개(1점), 망건(1점), 안경(2점, Figure 4, 5), 안경집(1점, Figure 6)에서 균열과 이어지는 미세 균열, 그리고 균열에 의한 부서지는 열화가 진행되고 있으며 (Figure 1, 4, 6), 셀룰로오스 나이트레이트와 접한 금속의 부식(Figure 5), 셀룰로오스 나이트레이트 표면에서의 액상 방울(Figure 2), 오염(Figure 3)이 나타나고 있었다(Table 1). 그리고 셀룰로오스 나이트레이트의 열화에 의해 발산되는 질산에 의해 자료를 포장한 종이에서 산화가 일어나고 있다(Figure 7).

이와 같은 물리적인 열화 현상을 반영하는 화학적인 물질 분해는 ATR-FTIR 분석을 통해 알 수 있다(Figure 8). 셀룰로오스 나이트레이트의 FTIR 스펙트럼의 특성 피크로 3600~3200 cm^{-1} O-H stretching 밴드, 1660~1625 cm^{-1} 나이트레이트의 N-O stretching 밴드, 1480~1300 cm^{-1} C-H bending 밴드, 1285~1270 cm^{-1} 나이트레이트의 N-O stretching 밴드, 1300~900 cm^{-1} 셀룰로오스 링 C-O bending 밴드, 890~800 cm^{-1} 나이트레이트의 N-O bending 밴드가 있다(Derrick *et al.*, 1999). 그리고 가소제인 장뇌의 카르보닐 C=O group이 1735 cm^{-1} 에서 나타난다. 거의 열화가 일어나지 않은 물부리(21999)에 비해, 열화가 일어난 자료에서 산 또는 알칼리 가수분해에 의한 셀룰로오스 링의 파괴에 따라(Reilly, 1991) 1300~900 cm^{-1} 에서의 1003 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} 피크(Figure 8)가 1050 cm^{-1} 의 하나의 넓은 피크로 통합되고 있다(Figure 8b-e). 그리고

표면 균열에 따른 장뇌의 승화로 추정되는 장뇌 함유량의 감소에 따른 1735 cm^{-1} 피크의 강도 감소(Figure 8b, c, d), 분해 생성 물질인 질산과 충전제, 안정제와의 반응에 의해 생성된 질산염(nitrate salt)의 피크가 1315 cm^{-1} 에서 새롭게 생성되었다(Figure 8d)(Derrick *et al.*, 1991). 균열에 의한 열화가 심한 갓끈(22245)의 중앙 장식은 표면에서는 장뇌의 휘발과 질산염이 증가하지만(Figure 8d), 내부에서는 장뇌의 휘발이 일어나지 않고 질산염 피크도 생성되지 않아(Figure 8e), 표면의 열화가 심하게 일어나고 있음을 보여주고 있다. 그리고 셀룰로오스 나이트레이트 표면에서의 액상 방울(Figure 2)은 셀룰로오스 나이트레이트의 분해에 의한 수화된 질산염(hydrated nitrate salt)이며(Reilly, 1991), 백색 오염물질(Figure 3)은 액상 방울과 성분이 같아 액상 방울이 건조되어 생성된 백색 물질이 셀룰로오스 나이트레이트의 표면을 오염시킨 것으로 드러났다(Figure 9).

3. 실험

3.1. 접착제

균열이 일어나 부서지고 있는 셀룰로오스 나이트레이트 장식의 강화 및 접착을 위해, 셀룰로오스 나이트레이트는 물에 녹지 않기 때문에 물에 분산시킨 에멀전 접착제 중에서 약산성에서 약알칼리성 범위의 에멀전 접착제를 선정하여 평가 대상으로 하였다. 그러나 산 또는 알칼리 환경에서의 열화를 방지하기 위해 산성이 강한 폴리비닐아세테이트계 에멀전 접착제는 제외하였다(Down *et al.*, 1996). 그리고 유기용제에 용해하여 사용하는 아크릴 접착제(Paraloid B 67, B 72, B 82 등)는 유기용제에 의한 셀룰로오스 나이트레이트와 장뇌의 용해 문제로 제외를 하였다. 이러한 검토를 통해 선정된 평가 대상 접착제는 Table 2와 같다. 성분, 고형분 함량, pH, Tg는 접착제 제조사 제공 데이터이다

Table 2. Adhesives for evaluation

Adhesive	Maker	Composition	Solids content (%)	pH	Tg (°C)
Dispersion K 52	Kremer Pigmente	Acrylic acid ester polymer	28-30	6.5-7.5	16
Primal AC 35	Rohm and Haas	Ethyl acrylate/Methyl methacrylate	46-47	8.0-8.6	25
Primal WS 24	Rohm and Haas	Butyl methacrylate	33-35	7.0-8.0	46
Plextol D 498	Rohm and Haas	Butyl acrylate/Methyl methacrylate	50	9.0	13

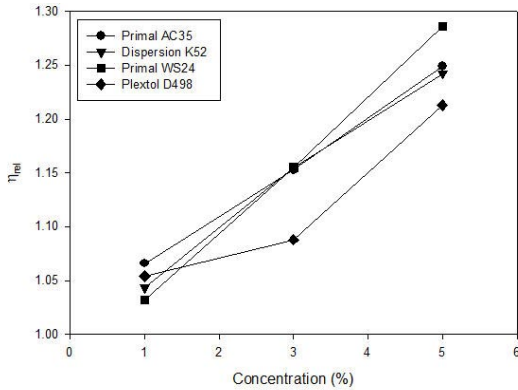


Figure 10. Relative viscosity of dilute solution of emulsion adhesives.

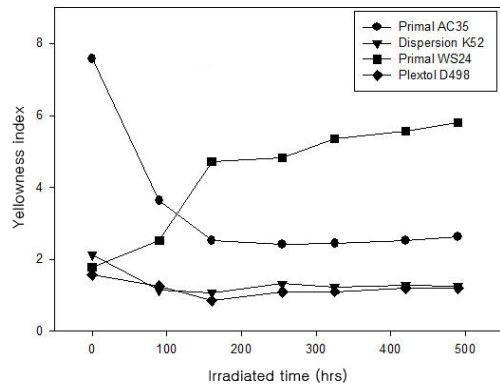


Figure 11. Yellowness index of emulsion adhesive films after artificial sunlight accelerated ageing.

Table 3. Color of emulsion adhesive films after artificial sunlight accelerated ageing

Irradiated time (hrs)	Primal AC 35			Dispersion K 52			Primal WS 24			Plextol D 498		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	86.72	-0.33	0.82	88.91	0.14	-2.18	88.61	0.11	-2.34	89.02	0.10	-2.45
90	86.80	0.27	-1.44	89.03	0.45	-2.82	88.27	0.29	-2.04	88.68	0.41	-2.73
160	86.90	0.34	-2.03	88.93	0.39	-2.83	87.57	0.04	-0.80	88.79	0.39	-2.93
255	86.75	0.32	-2.07	88.47	0.33	-2.66	87.73	-0.03	-0.71	88.83	0.34	-2.79
325	86.83	0.40	-2.09	88.66	0.38	-2.73	87.95	-0.08	-0.42	88.86	0.37	-2.80
420	86.87	0.25	-1.99	88.68	0.18	-2.63	87.81	-0.17	-0.28	88.82	0.24	-2.70
490	86.94	0.37	-1.99	88.86	0.31	-2.75	87.65	-0.22	-0.13	88.83	0.30	-2.74

3.2. 점도

부서지고 있는 셀룰로오스 나이트레이트의 강화처리를 위해 셀룰로오스 나이트레이트 내로 접착제를 침투시키기 위해서는 점도가 낮아야한다. 접착제의 성분에 따라 점도가 다르기 때문에 평가 대상 접착제의 농도별 점도를 측정하였다. 30℃로 유지된 항온수조에서 우베로드 점도계(Ubbelodde viscometer, Xylem, Germany)에 1%, 3%, 5% 농도의 에멀전 접착제를 주입하고 점도계의 모세관을 흘러 통과하는 시간을 측정하여 상대점도(Relative viscosity, η_{rel})를 측정하였다.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

t_0 = 용매가 점도계 모세관을 통과하는 시간
 t = 접착제 용액이 점도계 모세관을 통과하는 시간

3.3. 인공 태양광 가속 열화

셀룰로오스 나이트레이트의 강화와 접착을 위한 접착제

의 내구성을 평가하기 위해, 슬라이드 글라스에 평가 대상 접착제를 도포하여 건조시킨 접착제 필름에 대해 인공 태양광 가속 열화로 평가하였다. 가속 열화는 제논아크 램프를 장착한 제논 테스터(Q-SUN Xe-3, Q-Lab, USA)에서 블랙패널 온도 40℃, 챔버 내부 온도 30℃, 습도 50%에서 제논아크 램프로 490시간을 조사하여 가속 열화시켰으며, 제논아크 램프의 340 nm에서의 강도는 0.5 W/m²이다.

3.4. 측색

측색계(CR-400, Minolta, Japan)를 이용하여 인공 태양광 가속 열화 전후의 황변 분석을 통해 접착제 간의 내구성을 비교 평가하였다. 각 접착제 필름 5점에 대해 태양광 강제 열화 처리 전후 3지점의 CIE L*, a*, b* 및 CIE X, Y, Z를 측정 한 후 다음의 식으로부터 황변지수를 계산하였다(Billmeyer and Saltzman, 1981).

$$\text{황변지수} = (128X - 106Z) / Y$$

3.5. 기계적 성질

에멀전 접착제의 인공 태양광 가속 열화 전후 인장 응력과 변형률은 접착제 필름을 KS M ISO 527-3(플라스틱-인장 시험-제3부: 필름 및 시트의 시험조건)에서 규정하는 1호형 시험편으로 제작하여, 인장시험기(AG-10kNI, SHIMADZU, Japan)로 파지 거리 100 mm, 크로스헤드 속도 200 mm/min의 조건으로 필름이 절단시 하중을 측정하여 얻었다.

3.6. 셀룰로오스 나이트레이트 강화를 위한 침투성 평가

셀룰로이드 단추(1930~1940년대)에 에멀전 접착제 1%, 3%, 5%를 수 회 붓으로 도포하여, 침투성을 평가하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 점도

에멀전 접착제의 저농도에서의 상대점도(η_{rel})는 Figure 10과 같다. 에멀전 접착제의 농도가 증가할수록 상대점도는 증가하며 Plextol D 498의 상대점도가 다른 에멀전 접착제에 비해 낮은 상대점도를 보여주고 있다. 열화에 의해 균열이 일어나 부서지기 쉬운 상태의 셀룰로오스 나이트레이트의 강화처리를 위해서는 셀룰로오스 나이트레이트 내로의 침투가 용이하도록 에멀전 접착제의 점도가 낮아야 한다. 따라서 강화처리용 저농도 에멀전 접착제로는 접착제보다 점도가 낮은 Plextol D 498이 적합하다.

4.2. 인공 태양광 가속 열화에 따른 황변

접착제 필름의 인공 태양광 가속 열화 후의 색상과 황변 지수는 Table 3과 Figure 11과 같다. 투명한 아크릴계 접착

제 필름이라도 성분의 차이에 따라 L^* , a^* , b^* 는 차이를 보여 주고 있다. 인공 태양광 가속 열화에 의해 Primal WS 24와 Plextol D 498의 명도(L^*) 저하가 다른 두 종의 필름보다 약간 크며, Primal WS 24에서만 b^* 가 증가하여 황변이 일어나고 있음을 보여준다. CIE X, Y, Z으로부터 계산한 황변 지수로 인공 태양광 가속 열화에 따른 필름의 황변을 평가한 결과, Primal WS 24는 다른 아크릴계 접착제 필름에 비해 가속 열화에 따른 황변지수의 증가가 가장 뚜렷하여 가속 열화에 따른 분해가 심하게 일어나는 불안정성을 보여 준다. Primal AC 35는 열화 전 접착제 자체가 황색지수가 높아 보존처리 작업에 바람직하지 않으며, 가속 열화와 함께 황변지수가 크게 감소하여 접착제의 변화가 크게 일어나는 불안정한 접착제로 보인다. 그리고 Plextol D 498과 Dispersion K 52은 가속 열화가 진행됨에 따라 황변지수가 약간 감소하다가 다시 증가(Plextol D 498)하거나 거의 일정하게 유지하고 있어(Dispersion K 52), 가속 열화에 따른 접착제의 열화가 크게 일어나지 않는 것으로 추정된다. 황변은 접착제의 분해나 불안정성을 가리켜 문화재의 보존을 위해서는 가능한 황변이 적게 일어나는 접착제가 바람직하다. 평가 대상 접착제 중 Plextol D 498과 Dispersion K 52가 가속 열화에서 상대적으로 안정적이었다.

4.3. 인장 성질

접착제는 성분에 따라 다양한 인장 응력과 유연성을 보여 주며 서로 반비례한다. 접착제는 Tg에 따라 기계적 성질이 다르게 나타난다. Tg가 상온 이상이면 상온에서 접착제가 유리 상태(glassy state)로 딱딱하며 강도가 크고 변형이 작은 반면 Tg가 상온 이하이면 상온에서는 접착제가 유연하며 강도가 낮고 변형이 크다. 강화나 접착을 하는 대상물에 따라 적절한 강도와 유연성을 가진 접착제를 선정하여

Table 4. Stress and strain measurements of adhesive films before and after artificial sunlight accelerating ageing

Adhesive	Artificial sunlight accelerating ageing					
	Before			After(490 hrs)		
	Stress (kgf/mm ²)	Strain (%)	Modulus (kgf/mm ²)	Stress (kgf/mm ²)	Strain (%)	Modulus (kgf/mm ²)
Primal AC 35	0.46	279.0	4.69	0.65	71.44	6.04
Dispersion K 52	0.21	538.4	0.72	0.07	693.9	0.54
Plextol D 498	0.19	497.0	0.69	0.22	225.2	2.75
Primal WS 24	0.14	1.8	14.87	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}

^{a)}Because Primal WS 24 films were broken during artificial sunlight accelerating ageing, stress and strain of films were unmeasurable.

야 한다. 인공 태양광 가속 열화 전후 접착제 필름의 인장 강도와 신도는 Table 4와 같다.

인공 태양광 가속 열화 전에는 접착제 필름의 Tg가 가장 높은 Primal WS 24(46°C)는 상온에서 유리 상태로 탄성률이 매우 높지만 부서지기 쉬운(brittle) 성질로 인해 인장 응력과 변형률이 매우 낮았다. 그리고 Tg가 상온인 Primal AC 35(25°C)나 상온 이하인 Dispersion K 52(16°C), Plextol D 498(13°C)는 Tg가 낮을수록 인장 응력과 탄성률은 감소하고 변형률은 증가해 유연성이 높아지는 경향을 보여주고 있다.

접착제가 빛에 의해 열화가 일어나면 분자의 분해가 일어나거나 분자간 가교결합이 일어나는 등 기계적 성질에 변화를 일으킨다. 인공 태양광 가속 열화 후 황변이 가장 심하게 일어난 Primal WS 24 필름은 분해가 심하게 일어나면서 필름이 부서져 인장성질을 측정할 수 없었다. Primal AC 35와 Plextol D 498은 가속 열화 후 인장 응력과 탄성률은 증가하고 변형률은 감소하여 유연성이 감소하였다. Dispersion K5 2는 빛에 의한 분해가 심하게 일어나 인장 응력이 70% 정도 감소하였으며 탄성률은 감소하고 변형률

은 오히려 증가하여, 가속 열화에 의해 접착력이 매우 심하게 감소함을 보여주고 있다.

가속 열화 전·후 접착제 필름의 기계적 성질을 검토한 결과, 인공 태양광 가속 열화 전에는 탄성률이 낮아 유연성을 가지며, 열화 후에도 접착력과 유연성 유지하고 있는 Plextol D 498과 Primal AC 35가 강화처리나 접착에 적합하다.

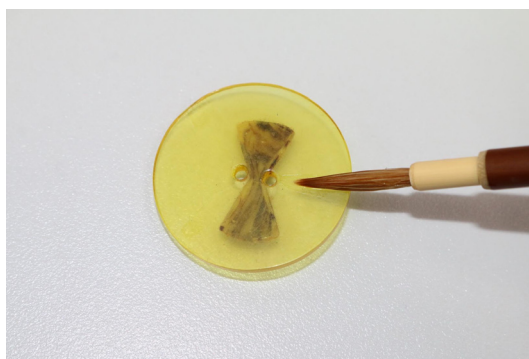


Figure 12. Applying adhesive emulsions on cellulose nitrate button.

Table 5. Evaluation of permeation after applying adhesive emulsions on cellulose nitrate

Adhesive	Concentration (%)	Applying times	Permeation	Surface stickiness
Dispersion K 52	1	1	Good	No
		2	Slightly	No
		3	Poor	No
	3	1	Slightly	No
		2	Poor	No
		3	Poor	No
	5	1	Poor	No
		2	Poor	No
		3	Poor	No
Plextol D 498	1	1	Good	No
		2	Good	No
		3	Good	No
	3	1	Good	No
		2	Good	No
		3	Slightly	No
	4	1	Good	No
		2	Good	No
		3	Slightly	No

4.4. 셀룰로오스 나이트레이트로의 침투성 평가

셀룰로오스 나이트레이트 강화를 위해 점도, 접착력, 인공 가속 열화에 의한 열화 특성으로부터 Dispersion K 52와 Plectol D 498을 선정하여, 에멀전 용액 1%, 3%, 5%를 셀룰로이드 단추 표면에 수 회 붓으로 도포하여 셀룰로오스 나이트레이트 내로의 접착제의 침투를 평가하였고(Figure 12) 결과는 Table 5와 같다. Plectol D 498 용액 1%, 3%, 5%를 도포하였을 때, 1% 용액은 3회까지 중첩해서 도포를 하더라도 셀룰로오스 나이트레이트 내로 완전히 스며들어 셀룰로오스 나이트레이트 표면에 접착제 흔적이 남아있지 않았다. 그러나 3%, 5% 용액은 1, 2회 도포하였을 때에는 셀룰로오스 나이트레이트 표면에 흔적이 남지 않았지만, 3회를 도포하였을 때에는 표면에 접착제 흔적이 흐릿하게 남아있었다. Dispersion K 52는 1%를 1회 도포하였을 때에는

완전히 스며들었지만, 2회 도포시에는 표면에 접착제 흔적이 약간 보이며, 3회 도포시에는 거의 스며들지 않았다. 그리고 3%, 5% 농도가 높아질수록, 도포 횟수가 증가할수록 침투가 되지 않고 셀룰로오스 표면에 남아있었다. 이러한 결과는 전체적으로 Plectol D 498의 점도가 Dispersion K 52 보다 낮은 결과와 일치한다. 그리고 에멀전 용액을 도포한 후 셀룰로오스 나이트레이트 표면의 끈적임을 없었다. 셀룰로오스 나이트레이트의 강화를 위해서는 Plectol D 498을 저농도(1%, 3%)로 수회 도포하여 강화 처리를 하고, 셀룰로오스 나이트레이트의 표면에 접착제가 남아 있지 않도록 하는 것이 바람직하다.

5. 보존처리

국립민속박물관에 소장된 갓끈(1608)과 갓끈(22245)의



Figure 13. Consolidation of the surfaces and fractured sections of the central ornament fragments of hatstring(22245) with 1% and 3% Plectol D 498 emulsion.



Figure 14. Adhering to the central ornament fragments of hatstring(22245) with 20% Plectol D 498 emulsion.



Figure 15. After conservation treatment of central ornament of hatstring(22245).



Figure 16. Sealing with oxygen-barrier film with low-humidity oxygen scavenger.

중앙 장식, 구슬 대롱의 재질은 셀룰로오스 나이트레이트이다. 갓끈(1608)의 중앙 장식은 균열과 미세 균열에 의해 부서지고 있으며(Table 1), 중앙 장식, 구슬 및 대롱의 표면에서는 액체가 맺혀 있으며 백색 물질로 오염되어 있다(Figure 2, 3). 갓끈(22245)은 중앙 장식이 균열과 미세 균열에 의해 부서지고 있으며 구슬에서도 균열과 미세 균열이 보인다(Table 1, Figure 1).

표면 액체 방울(Figure 2)과 백색 오염물질(Figure 3)은 고습환경에서 생기는 질산염으로, 물이나 유기용제를 사용하지 않고 건조한 면봉으로 닦아서 제거하였다. 균열이 일어나 부서진 중앙 장식과 균열이 생긴 구슬은 Plextol D 498 저농도 1%로 8회 도포하여 충분히 내부로 접착제를 침투시킨 후, 농도를 높여 3%를 1회 추가 도포하였다(Figure 13). 1회씩 도포할 때마다 저농도 데시케이터 내에서 접착제를 건조시켜 수분을 제거한 후 도포를 계속하였다. 표면 도포 후에는 중앙 장식이나 구슬은 과자처럼 부서지는 현상이 발생하지 않았으며, 표면에서도 접착제의 흔적이 남아있지 않고 완전히 스며들었다. 그리고 고습도 환경에서 셀룰로오스 나이트레이트 내부로부터 스며나오는 질산염 액상 방울이나 액상 방울이 건조되어 생성된 백색 고형 물질의 생성도 관찰되지 않았다. 중앙장식은 저농도로 조각을 강화처리한 후 고농도(20%)의 Plextol D 498을 파단면에 도포하여 접착하였다(Figure 14). 접착이 끝난 갓끈은(Figure 15)은 폼코어보드로 매트를 만들어 보관하였다(Figure 16). 그리고 나서 빛이나 산성 및 알칼리성 환경에서 자유로운 수장고에 보관을 하더라도 셀룰로오스 나이트레이트는 산소에 의한 산화와 습도에 의한 탈질(denitration)에 의해 열화가 진행될 수 있기 때문에, 금속용 저습도 탈산소제(RP-A)와 함께 산소 불투과 필름(에스칼 필름)으로 밀봉하였다. 열화가 진행되어 부서지고 있는 셀룰로오스 나이트레이트 장식과 구슬은 아크릴 에멀전 저농도로 강화처리 후 고농도를 접착을 하여 더 이상의 균열에 의해 부서지는 현상을 막을 수 있었고 접착이 잘 유지되었다.

6. 결론

셀룰로오스 나이트레이트는 19세기에 개발된 최초로 상업화된 반합성 플라스틱으로 물질 자체의 불안정 때문에 상온에서 서서히 분해가 일어나 보존에 문제가 생기고 있다. 19~20세기 생활민속자료의 장식에 사용된 셀룰로오스 나이트레이트는 열화에 의해 균열, 미세 균열, 부서짐, 표

면 액상 방울 맺힘, 오염, 금속 부식이 나타나고 있다. 열화에 의해 균열이 일어나 부서지고 있는 셀룰로오스 나이트레이트 장식의 보존을 위해 접착제를 사용한 강화와 접착을 평가하였다.

접착제는 셀룰로오스 나이트레이트의 용제에 의한 용해나 산성에 의한 열화를 피하기 위해, 용제형 아크릴 접착제와 폴리비닐아세테이트 에멀전을 제외하고, 약산성-약알칼리성의 아크릴 에멀전 4종(Dispersion K 52, Primal AC 35, Primal WS 24, Plextol D 498)을 선정하여 평가하였다.

강화처리를 위한 저농도 아크릴 에멀전의 점도는 주성분이 Butyl acrylate/Methyl methacrylate인 Plextol D 498이 가장 낮았으며, 인공 태양광 가속 열화 후 접착제 필름의 황변은 Plextol D 498과 Dispersion K 52가 상대적으로 안정적이었다. 접착제 필름은 유리전이온도(Tg)가 상온보다 낮을수록(Dispersion K 52: 16°C, Primal AC 35: 25°C, Plextol D 498: 13°C) 인장응력과 탄성률은 감소하고 변형률은 증가하여 유연성이 높아지는 경향을 보였고, 인공 태양광 가속 열화 후에는 Plextol D 498과 Primal AC 35가 접착력과 유연성을 유지하고 있었다. 그리고 아크릴 에멀전의 셀룰로오스 나이트레이트로의 침투성은 저농도에서 점도가 가장 낮은 Plextol D 498이 가장 우수하였다. 이와 같은 평가로부터 셀룰로오스 나이트레이트 갓끈 중앙 장식의 보존처리용 강화제 및 접착제는 Plextol D 498이 적합하였다.

균열에 의해 부서진 갓끈의 중앙 장식에 대해 Plextol D 498 에멀전 저농도(1%, 3%) 수회 도포하여 강화처리한 후, 고농도(20%)로 접착을 하였을 때, 균열에 의해 부서지는 현상을 막을 수 있었고 접착이 잘 유지되었다. 강화처리 후 셀룰로오스 나이트레이트 장식 표면에 접착제가 남아 있지 않았고 상온보다 낮은 Tg에 따른 끈적임도 없었다. 보존처리 후 셀룰로오스 나이트레이트는 산소와 고습도에서 열화의 방지를 위해 금속용 저습도 탈산소제와 함께 산소 불투과 필름으로 밀봉하였다.

균열이 일어나 부서지고 있는 셀룰로오스 나이트레이트 갓끈 장식의 보존처리를 위해, 셀룰로오스 나이트레이트의 유기용제에 대한 민감성 때문에 아크릴 에멀전을 사용하여 강화 및 접착을 하였다. 셀룰로오스 나이트레이트는 수분에 민감하지만 강화처리 즉시 건조를 시킴으로써 고습도 환경에서 발생하는 질산염 액상 방울이나 백색 고형 물질은 생성되지 않았고, 조각난 장식의 강화나 접착을 통해 더 이상의 손상을 멈출 수 있었다. 그리고 보존처리 후 다시 열화가 일어나는 것을 차단하기 위해서는 안정적인 환경에

보관하는 것이 필요하다. 수장고에서 장기간 보관하였을 때 빛, 산성 및 알칼리성 환경인자에 일어나는 열화를 차단할 수 있지만, 산소나 수분에 의한 열화는 계속 일어날 수 있다. 따라서 산소와 수분으로부터 차단할 수 있는 환경 구축을 위해, 저습도용 탈산소제와 함께 산소 불투과 필름으로 밀봉을 하여 보관함으로써 산소와 수분을 차단하였다. 향후 장기간 수장고 보관하는 동안 보존처리가 열화가 더 이상 진행되는 것을 막을 수 있는지, 열화의 진행 여부의 지속적인 관찰을 통해 보존처리의 유효성을 계속 점검하는 것이 필요하다.

REFERENCES

- Billmeyer, Fred W. and Saltzman, M., 1981, Principles of color technology, 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, 65.
- Blank, S., 1990, An introduction to plastics and rubbers in collections. *Studies in Conservation*, 35, 53-63.
- Chang, S.W., 2009, A study on 'Ipsik' in the late Joseon dynasty. *Journal of the Korean Fashion&Costume Design Association*, 11, 1-16. (in Korean with English abstract)
- Derrick, M., Stulik, Dusan C. and Ordonez, E., 1991, Deterioration of cellulose nitrate sculptures made by Gabo and Pevsner. *Saving the twentieth century: The conservation of modern materials*, Ottawa, September 15-20.
- Derrick, M.R., Stulik, D. and Landry, J.M., 1999, Infrared spectroscopy in conservation science. *The Getty Conservation Institute*, 190.
- Down, J.L., MacDonald, M.A., Tétreault, J. and Williams, R.S., 1996, Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute -An evaluation of selected poly(vinyl acetate) and acrylic adhesives. *Studies in Conservation*, 41(1), 19-44.
- Graham, P.R., 1973, Phthalate ester plasticizers -Why and how they are used. *Environmental Health Perspectives*, 3, 3-12.
- Green, L. and Bradley, S., 1988, An investigation into the deterioration and stabilization of nitrocellulose in museum collections. *Modern Organic Materials*, 81-95.
- Na, G.B., 2011, Know plastics. Bauplus, Seoul. (in Korean)
- POPART (Preservation of Plastic Artifacts in Museum Collections), 2017, Damages atlas. <http://popart-highlights.mnhn.fr/index.html>. (July 11, 2017)
- Quye, A. and Colin, W., 1999, *Plastics: Collecting and conserving*. NMS Publishing Limited, Edinburgh.
- Reilly, J.A., 1991, Celluloid objects: Their chemistry and preservation. *Journal of the American Institute for Conservation*, 30, 145-162.
- Scienceall, 2018, 20th century miracle material, plastics. <http://www.scienceall.com/> (September 1, 2018)
- Selwitz, C.M., 1988, *Cellulose nitrate in conservation*. J. Paul Getty Trust, Los Angeles.
- Shashoua, Y., 2008, *Conservation of plastics, Materials science, degradation and preservation*. Elsevier Ltd., Oxford.
- Then, E. and Oakley, V., 1993, A survey of plastic objects at the Victoria & Albert Museum. *V&A Conservation Journal*, 6, 11-14.
- Yun, E.Y., 2014, A study on the designs of glasses and glasses cases in the era of the Joseon dynasty. *Journal of the Korean Society of Fashion Design*, 14(4), 17-135. (in Korean with English abstract)