

자외선 안정제 첨가에 따른 문화재 보존처리용 에폭시계수지의 노화특성 연구

정세리 · 조남철¹ ★

국립문화재연구소 복원기술연구실, ¹공주대학교 문화재보존과학과
(2011. 6. 15. 접수, 2011. 9. 5. 승인)

A study on aging characteristics of epoxy resins for conservation treatment of cultural heritage by adding UV stabilizer

Se Ri Jeong and Nam Chul Cho¹ ★

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 305-380, Korea

¹Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(Received June 15, 2011; Accepted September 5, 2011)

요 약: 문화재 보존처리 시 사용되는 에폭시계수지에 플라스틱 첨가제 중 하나인 자외선 안정제를 첨가함으로써 수지의 광노화를 예방하는데 효과가 있는지 알아보고자 하였다. 문화재 접합 및 복원 과정에서 많이 사용되는 3가지 에폭시계수지에 HALS계와 UVA계 자외선 안정제를 농도별로 첨가하여 시편을 제작하였으며, 자외선 노화 실험을 실시하여 색도 변화, SEM 관찰, 접촉각, FT-IR 분석을 하였다. 또한 인장 전단 접착 강도 시험을 통해 자외선 안정제 첨가 유무에 따른 에폭시계수지의 물성 변화를 확인하였다. 분석 결과, 자외선 안정제를 첨가하여도 화학 구조상의 분해를 방지할 수 없지만 에폭시 R과 에폭시 A는 UVA계 자외선 안정제를 0.1% 이하 첨가함으로써 에폭시계수지의 접착 강도에 크게 영향을 미치지 않고 황변현상이나 균열과 같은 광노화로부터 최소화 할 수 있음을 확인하였다. 이를 통해 문화재 접합 및 복원에 사용되는 에폭시계수지의 광노화 문제점을 보완하고 접합 및 복원재료로서의 수명을 연장시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: The study attempted to find out any effect to prevent photo aging of epoxy resin used for conservation by way of adding UV stabilizer, one of plastic additives. Specimens were made by adding HALS and UVA UV stabilizer as each concentration to 3 kinds of epoxy resin, which are most frequently used for artifacts joining and restoration process, and aging effects were investigated through Color change, SEM, contact angle, FT-IR analysis during UV aging experiments. Last, usage suitability was checked when UV stabilizer was added through Universal Tensile strength tester. In result, it is impossible to prevent decomposition of chemical structure in spite of adding UV stabilizer but in the case of epoxy A and R, it is believed that photo aging such as yellowing or crack can be minimized without giving a big influence to adhesive strength of epoxy resin through adding less than 0.1% of UVA. It is expected that above will solve photo aging problem of epoxy resin used for joining and restoration of artifacts and will extend its life as joining and restoration materials.

Key words : artifacts refitting and restoration, epoxy resin, UV stabilizer, photo aging

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)41-850-8541 Fax : +82-(0)41-850-8540

E-mail : nam1611@kongju.ac.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

문화재 보존처리 과정 중 문화재의 잃어버린 형태를 잡아주고 없어진 부분을 복원해 주는 접합 및 복원 단계에는 현대 기술의 발달로 다양한 재료들이 개발되어 적용되고 있으며 특히 뛰어난 물성을 갖는 고분자 수지들이 활용되고 있다. 가장 많이 사용되고 있는 고분자 수지는 에폭시계수지로 금속, 석조, 도토기 등 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 보존처리가 완료된 후에도 보존처리에 사용된 에폭시계수지의 노화로 인해 2차적인 손상이 일어나고 있음은 분명한 사실이다.

이러한 에폭시계수지의 노화에 관한 연구는 고분자 수지를 연구하는 재료학자들에 의해 이루어지고 있으며 최근에는 문화재 보존처리에 사용되는 에폭시계수지에 대한 연구도 다양하게 진행되어지고 있다. 이들 연구에서는 다양한 환경 조건에 따른 내후성 시험과 물리적 특성을 연구하였으며, 노화의 원인을 찾고 노화에 따른 특성 변화를 살펴보았다.^{1,2,3} 그러나 노화를 방지하기 위한 근본적인 대안은 마련하지 못하였으며, 이에 대해 연구된 사례는 없다.

문화재를 접합하고 복원하는데 있어 사용된 에폭시계수지의 노화를 방지하여 그 물성을 오래 지속할 수 있다면 다음 재처리까지 시간을 늘릴 수 있을 뿐 아니라 보존처리 비용도 절감할 수 있다. 이러한 점을 착안하여 플라스틱 첨가제 중 하나인 자외선 안정제를 첨가함으로써 보존처리에 사용되는 에폭시계수지의 광노화를 예방하는데 효과가 있는지 알아보려고 하였다.⁴

따라서 본 연구에서는 문화재 접합 및 복원 과정에서 가장 많이 사용되며 선행연구^{2,3} 결과 물성이 취약하다고 여겨지는 3가지 에폭시계수지(에폭시 R, 에폭시 A, 에폭시 D)를 선정하여 자외선 안정제 첨가에 따른 노화 특성을 조사하였다. 사용된 자외선 안정제

는 HALS (Hindered Amine Light stabilizer)계와 UVA (UV Absorber)계의 두 종류로 첨가비율은 첨가하지 않은 것, 0.05%, 0.1%, 0.5%로 하였으며 다양한 실험과 분석을 통해 자외선 안정제별, 농도별 노화 특성을 살펴보았다. 이를 통해 문화재 보존처리 시 적용 가능성 여부를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 시편제작

2.1.1. 에폭시계수지

보존처리에 가장 많이 사용되어지며 선행연구 결과에 따라 자외선에 취약한 에폭시 R, 에폭시 A, 에폭시 D 이상의 3가지 에폭시계수지를 선정하였다. Table 1은 각 에폭시계수지의 물성을 보여주고 있다.

2.1.2. 자외선 안정제

자외선 안정제는 고분자에 소량 첨가되어 자외선으로 인한 광분해를 방지시킴으로써 고분자를 보호한다. 태양광선 중 자외선을 선택적으로 흡수하여 열에너지로 바꾸거나 자외선으로부터 분해되어 생성된 자유라디칼을 소멸시킴으로서 자외선으로부터 플라스틱이 분해되는 것을 미연에 방지해 주는 역할을 수행한다.

자외선 안정제는 크게 작용기구에 따라 UV Absorber (UVA), Hindered Amine Light stabilizer (HALS), Quenchers, 과산화물 분해제(Hydroperoxide decomposer)로 구분한다.

이러한 UVA, HALS, Quencher, Hydroperoxide decomposer는 역할과 작용이 다르기 때문에 단독으로 사용되어지는 것뿐만이 아니라, 혼합하여 쓰여질 경우 각기 특성을 서로 보완해 주며 상승효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.⁵ 또한 자외선 안정제의 합성 시에

Table 1. Physical and chemical properties of epoxy resins

	Chemical composition		Ratio	Physical properties before mixing			Physical properties after mixing	
				Viscosity (cPs)	Density (g/cm ³)	pH	Viscosity (cPs)	Density (g/cm ³)
Epoxy R	Base	Bisphenol A	100	20,000~60,000	1.17	6	25,000~65,000	1.16
	Hardener	Polyamines	100	25,000~65,000	1.16	11		
Epoxy A	Base	Bisphenol A	100	50,000	1.17	6	45,000	1.05
	Hardener	Polyaminoamide, Polyamines	80	35,000	0.92	12		
Epoxy D	Base	Bisphenol A	100	-	1.19	7	8,000~10,000	1.16
	Hardener	Curing Catalysts TAP	100	-	1.13	9.5		

Table 2. Chemical characteristics of UV stabilizers

	Chemical name	Molecular weight
HALS	Poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-1,3,5-triazine-2,4-diy]-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-imino]-1,6-hexanediy[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]]	2500
UVA	2-(tert-Butyl)6-(5-chloro-2H-benzotriazole-2-yl)-4-methylphenol	315.80

는 분자량의 결정이 중요하다. 첨가제의 분자량이 커지면 분자량이 작았을 때에 비해 확산속도가 떨어짐으로써 첨가제로서의 효과가 떨어진다. 따라서 첨가제를 고분자에 균일하게 분포시키려면 적정의 분자량과 고분자와의 상용성이 좋은 첨가제를 선택하는 것이 중요하며, 최적 분자량은 3000이하로 알려져 있다.

본 연구에서는 자외선 안정제로 HALS계열과 UVA 계열을 이용하였으며, Table 2는 각 안정제의 화학명과 분자량을 나타내고 있다.⁶ 앞으로 본문에서는 HALS계열의 경우 대문자 H, UVA계열의 경우 대문자 U로 표시하였다.

2.1.3. 시편제작

시편제작은 실리콘 수지를 이용하여 일정한 크기(가로 3 cm × 세로 6 × 두께 1 mm)의 틀을 만든 후 틀 안에 에폭시계수지를 부어 제작하였다. 자외선 안정제 종류 및 첨가량에 따른 효과를 확인하기 위해 자외선 안정제 종류와 농도별로 구분하여 제작하였으며 두 종류의 자외선 안정제를 혼합하였을 경우도 효과를 알아보기 위해 농도별로 제작하였다.

각각의 에폭시계수지 별로 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것과 HALS 0.05%, 0.1%, 0.5%, UVA 0.05%, 0.1%, 0.5%, 두 안정제를 혼합한 것 0.05%, 0.1%, 0.5%로 구분하여 시편을 제작하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 자외선 노화 실험

자외선 안정제 첨가에 따른 효과를 알아보기 위한 방법으로 자외선 노화 실험을 실시하였다. 본 연구에서 사용된 기기는 Ultraviolet Fluorescence Analysis Cabinet (Model CL-150, Spectroline Co.)이며, 파장 254 nm와 365 nm에 1440시간(60일)동안 조사하였다.

자외선 노화 실험 중에 일어나는 색도 변화는 이틀 간격으로 색도계(Chroma Meter CT-200, Minolta 社)로 측정하였다. 자외선 조사로 인한 색도 변화 정도를 비교하기 위해서 동일 지점을 3회 연속 측정하여 평균을 내었으며 이를 통해 노화 실험 전·후의 색도차를 산출하여 그 변화를 알아보았다. 측정기준은 국제

조명위원회에서 정한 $L^*a^*b^*$ 값을 이용하였다.⁷ $L^*a^*b^*$ 표색법은 L(명도)을 종축으로 하고, 직교좌표인 a와 b에 의하여 색상을 나타내는 방법이다. L값의 밝기는 각 방향으로 수치가 크게 됨에 따라 명도가 높게 되고 중앙으로 올수록 무채색으로 된다. a값은 +값이 클수록 빨간색, -값이 클수록 초록색을 나타내고 b값은 +값이 클수록 노란색, -값이 클수록 파란색을 나타낸다. 특히 b값은 노란색과 관계된 값으로 에폭시계수지의 황변현상에 크게 관여된다. 또한 ΔE^*_{ab} 는 전체적인 색상변화 양상을 나타내는 값이다.

자외선에 의한 시편의 노화 상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(JSM-7401F, JEOL 社)을 이용하여 자외선 조사 전·후의 표면 미세구조 변화를 관찰하였다.⁸

또한 접촉각 측정기(DSA 100, KRUSS GmbH 社)을 이용하여, 자외선 조사 전·후 표면의 수분에 대한 접촉각과 표면에너지 변화를 통해 노화 정도를 확인하였다.

마지막으로 자외선 노화에 따른 성분변화를 확인하기 위해 FT-IR (Spectrum 100, Perkin Elmer 社)를 이용하여 자외선 조사 전·후 시편에 대해서 적외선 흡수 피크의 변화양상을 확인하였다.^{9,10}

2.2.2. 인장 전단 접착 강도 시험

에폭시계수지에 자외선 안정제를 첨가하였을 때 재료의 기계적 성질이 변하는지 알아보기 위해 인장 전단 접착 강도 시험을 하였다. 인장 전단 접착 강도 시험은 KS M 3734에 근거하여 시험편을 제작하고 시험편에 점증적으로 하중을 가하여 파괴가 일어날 때까지 잡아당겨 그때의 최대 하중을 구하였다. 본 연구에 사용된 기기는 만능재료시험기(5569, INSTRON 社)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자외선 노화 실험

3.1.1. 색도변화 측정

에폭시 R과 에폭시 A의 색도변화 측정 결과, 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것을 기준으로 HALS를 첨

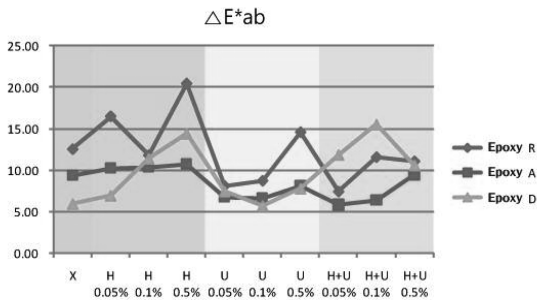


Fig. 1. ΔE^*_{ab} of epoxy R, epoxy A, epoxy D.

가한 것은 더 큰 색차값 b^* 를 보이고 UVA와 HALS+UVA를 첨가한 것은 더 작은 색차값 b^* 를 보이고 있다. 이는 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것 보다 UVA와 HALS+UVA를 첨가한 것이 황변에 더 안정적임을 알 수 있다. 또한 UVA와 HALS+UVA를 첨가한 것을 농도별로 비교하면 대체로 농도가 클수록 색차값이 작아짐을 확인 할 수 있었다. 색차값 ΔE^*_{ab} 는 색차값 b^* 와 마찬가지로 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것을 기준으로 HALS를 첨가한 것은 더 큰 색차값 ΔE^*_{ab} 를 보이고 UVA와 HALS+UVA를 첨가한 것은 더 작은 색차값 ΔE^*_{ab} 를 보이고 있다. UVA와 HALS+UVA를 첨가한 것을 농도별로 비교하면 농도가 클 때 보다 농도가 작을 때 더 작은 색차값 ΔE^*_{ab} 를 보였다(Fig. 1).

에폭시 D는 에폭시 R과 에폭시 A의 결과와는 차이를 보이고 있다. 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것을 기준으로 HALS와 HALS+UVA를 첨가한 것은 더 큰 색차값 b^* 를 보이고 UVA를 첨가한 것은 더 작은 색차값 b^* 를 보이고 있다. UVA를 첨가한 것을 농도별로 비교하면 농도가 클수록 색차값이 작아짐을 확인 할 수 있다. 색차값 ΔE^*_{ab} 는 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것을 기준으로 UVA 0.1%를 제외하고는 더 큰 색차값 ΔE^*_{ab} 를 보이고 있으며, UVA 0.1%도 자외선 안정제를 첨가하지 않았을 때와 아주 근소한 차이이다(Fig. 1).

즉, 에폭시 R과 에폭시 A의 경우 HALS 단독으로 사용하였을 때 황변현상이 더 심하게 나타났지만, UVA와 HALS+UVA를 첨가한 것은 황변현상이 덜 진행되었음을 확인 할 수 있었다. 또한 HALS와 UVA를 혼합하여 사용하였을 경우 단독으로 사용되었을 때보다 상승효과를 기대하였지만 UVA 단독으로 사용하였을 때가 더 효과적이었다. 이는 HALS의 분자량이 커 확산속도가 떨어짐으로써 고분자와의 상용성이 급격

히 감소되어 자외선 안정제로서의 효과가 떨어진 것으로 보인다. 또한 농도별로 비교했을 때 황변현상과 관계하는 색차값 b^* 만 보면 농도가 클수록 효과적이라 볼 수 있지만, 전체적인 색도 변화를 봤을 때 농도가 큰 것 보다 0.1% 이하일 때 더 효과적임을 알 수 있었다.

에폭시 D는 에폭시 R과 에폭시 A에 비해 자외선 안정제 효과를 기대할 수 없었다. 이는 에폭시 D의 경화시간이 짧아 자외선 안정제가 고분자에 충분히 사용되지 못한 것으로 보인다.

3.1.2. 표면 미세구조 관찰

에폭시계수지는 내구성이 뛰어나며 적당한 강도와 강한 접착력을 보인다. 그러나 햇빛에 노출되고 공기 중의 산소나 오존 등에 의해 산화반응이 일어난다. 그 결과 작은 균열이 발생하거나 변색되어 외관이 변질되고, 궁극적으로는 기계적 물성이 저하되어 수명을 단축시키는 치명적 영향을 미친다. 이러한 반응은 열이나 자외선에 의해 에너지를 받아 주로 C-H결합이 활성화되어 라디칼을 형성하고 이 라디칼이 개시제가 되어 또 다른 라디칼을 생성함으로써 연속적으로 진행된다.¹¹

SEM 관찰 결과 자외선 조사 전 매끈했던 표면이 자외선 조사 후 모든 시편에서 균열이 나타남을 확인 할 수 있다(Fig. 2~4). 이러한 양상은 자외선의 영향으로 에폭시계수지의 구조 결합력이 저하되어 표면을 구성하고 있는 에폭시계수지에 물리적인 손상을 초래하였음을 의미한다. 또한 자외선 안정제 첨가 유무에 따라 균열 정도와 균열 너비도 차이가 나타났다.

에폭시 R과 에폭시 A에 자외선 안정제를 첨가하였을 때 자외선 안정제 종류에 상관없이 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것에 비해 균열이 조금 발생하였고, 균열의 너비도 얇아짐을 확인하였다. 또한 자외선 조사 후 그물상 구조의 균열을 보이고 있는 에폭시 R은 자외선 안정제를 첨가하였을 때 그물상 구조의 균열이 이어지지 않고 끊겨 있는 형태이다. 또한 에폭시 D의 경우 자외선 안정제를 첨가하였을 때 그물상 구조의 균열이 이어지지 않고 끊겨 있기는 하나 잔 균열이 많고 균열의 너비도 자외선 안정제를 첨가하지 않았을 때와 큰 차이가 없다. 따라서 에폭시 R과 에폭시 A에 HALS나 UVA 자외선 안정제를 첨가하였을 때 수지 표면의 균열발생을 억제시킬 수 있음을 확인 하였다.

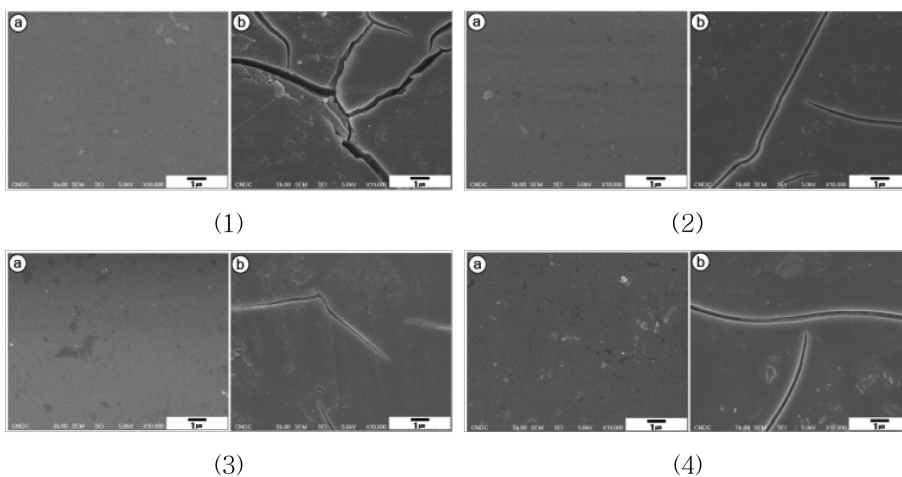


Fig. 2. The SEM images of epoxy R ($\times 10000$) (a) before (b) after (1) non addition, (2) H0.1%, (3) U0.1%, (4) H+U0.1%.

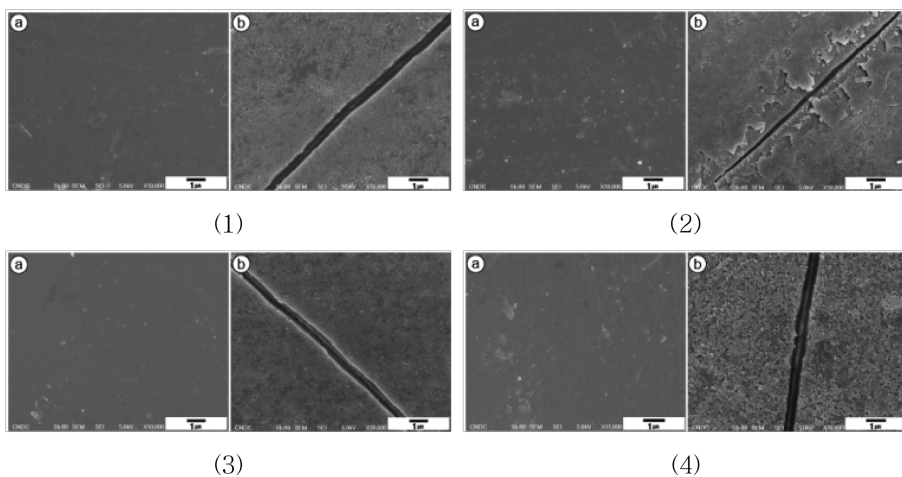


Fig. 3. The SEM images of epoxy A ($\times 10000$) (a) before (b) after (1) non addition (2) H0.1%, (3) U0.1%, (4) H+U0.1%.

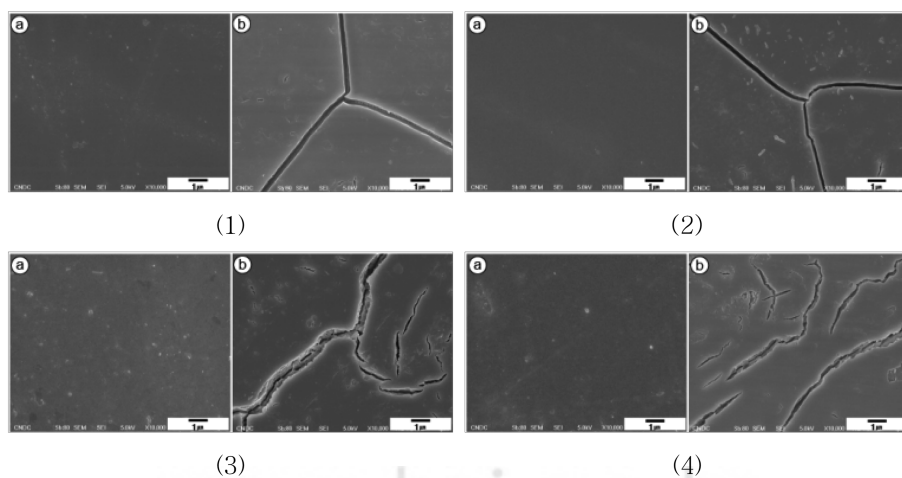


Fig. 4. The SEM images of epoxy D ($\times 10000$) (a) before (b) after (1) non addition, (2) H0.1%, (3) U0.1%, (4) H+U0.1%.

3.1.3. 접촉각 측정

접촉각의 특징은 친수성이 양호한 물질에서는 각이 작아지고, 소수성이 강한 물질에서는 각이 커지게 된다. 이러한 현상에 기초한 접촉각 변화의 조사는 고분자 표면의 활성화 정도 및 라디칼 발생유무를 포함하는 전반적인 표면변화의 정보를 얻을 수 있고, 이를 통해 열화발생 경로의 초기 추적이 가능하다.¹² 또한 접촉각 측정을 통해 표면에너지를 계산하며 표면에너지가 클수록 인력은 증가하고, 표면에너지가 낮아질수록 인력은 감소한다. 즉 표면에너지가 높을수록 외부 오염물질의 흡착력이 높아짐을 의미한다.¹³

자외선 조사 전·후 접촉각을 측정하여 그 변화량을 계산하고 표면에너지 역시 자외선 조사 전·후 변화량을 계산하였다. 변화량이 작다는 것은 자외선 조사 전후 접촉각이 크게 변하지 않았다는 것으로 그만큼 자외선에 의한 노화가 덜 진행되었다는 것을 의미한다.

Table 3은 자외선 조사 전후 접촉각 및 표면에너지를 계산한 결과이다. 자외선 조사 전에는 모든 시편에서 H₂O의 접촉각이 90°이상이거나 90°에 가까워 소수성 표면을 가지고 있으나 자외선 조사 후에는 10~45°로 친수성 표면을 가지게 되었다. 또한 자외선 조사 전 표면에너지는 20~30 mN/m 정도였으나 자외선 조

Table 3. H₂O contact angle and surface energy

	UV stabilizer	θ(H ₂ O)		Δθ (H ₂ O)	Surface energy		ΔSurface energy
		Before UV irradiation	After UV irradiation		Before UV irradiation	After UV irradiation	
Epoxy R	X	105.5	21.6	83.9	20.08	70.3	50.22
	H0.05%	101.9	23.9	78	25.20	67.51	42.31
	H0.1%	105.8	26.9	78.9	22.58	65.15	42.57
	H0.5%	106.4	18	88.4	21.61	69.77	48.16
	U0.05%	100.1	34.3	65.8	23.39	61.31	37.92
	U0.1%	94.7	34.2	60.5	29.84	60.78	30.94
	U0.5%	106.4	11.6	94.8	17.61	72.92	55.31
	H+U0.05%	102.6	17.3	85.3	20.63	69.94	49.31
	H+U0.1%	102.2	22.3	79.9	23.28	67.46	44.18
H+U0.5%	94.5	17.8	76.7	29.28	69.68	40.40	
Epoxy A	X	95.7	35.3	60.4	26.46	60.03	33.57
	H0.05%	89.1	39.2	49.9	29.98	57.62	27.64
	H0.1%	91.6	39.4	52.2	26.23	57.42	31.19
	H0.5%	94.6	39.6	55	31.28	57.42	26.14
	U0.05%	91.9	38.5	53.4	27.99	58.38	30.39
	U0.1%	91.3	37.1	54.2	27.56	59.34	31.78
	U0.5%	93.2	43.4	49.8	26.3	54.61	28.31
	H+U0.05%	87.4	27.6	59.8	34.29	65.35	31.06
	H+U0.1%	88	33.3	54.7	30.84	61.56	30.72
H+U0.5%	91.5	44.4	47.1	27.43	53.67	26.24	
Epoxy D	X	101.4	29.6	71.8	24.3	64.18	39.88
	H0.05%	92.9	19.5	73.4	29.67	68.83	39.16
	H0.1%	99.9	20.5	79.4	24.68	68.28	43.60
	H0.5%	97.3	12.9	84.4	29.96	71.13	41.17
	U0.05%	95.1	15.6	79.5	30.3	70.15	39.85
	U0.1%	84.9	22.3	62.6	26.55	67.56	41.01
	U0.5%	97.4	29.8	67.6	20.76	63.7	42.94
	H+U0.05%	95.6	18.3	77.3	27.28	69.17	41.89
	H+U0.1%	95.3	20.8	74.5	25	68.2	43.20
H+U0.5%	88.8	18.7	70.1	27.93	69.03	41.10	

사 후 표면에너지는 60~70 mN/m로 표면에너지가 상승하였다. 표면에너지의 증가는 표면과 외부 인자 사이의 인력의 크기가 증가한 것으로 외부 오염물질의 흡착력이 높아짐을 의미하며 그만큼 노화가 진행되었다는 것이다.

에폭시 R과 에폭시 A는 자외선 안정제를 첨가함으로써 대부분의 시편에서 접촉각의 변화량이 첨가하지 않았을 때 보다 더 작아지고 표면에너지 변화량도 더 작아지거나 비슷하였다. 그러나 에폭시 D에서는 UVA 0.1%와 UVA 0.5%를 제외하고 자외선 안정제를 첨가하였을 때 첨가하지 않았을 때보다 접촉각 변화량이 오히려 증가하고 표면에너지 변화량도 더 증가하거나 비슷하였다.

즉, 에폭시 R과 에폭시 A에 자외선 안정제를 첨가하면 자외선 안정제를 첨가하지 않았을 때 보다 접촉각 변화량이 더 작은 것으로 보아 친수성으로 덜 진행되었음을 의미하며, 표면에너지 변화량 역시 더 작은 것으로 보아 노화가 덜 진행되었음을 알 수 있다. 에폭시 D에서는 UVA 0.1%와 UVA 0.5%를 제외하고 접촉각 변화량이 오히려 증가하였으며, UVA 0.1%와 UVA 0.5% 첨가하였을 때에도 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것 보다 접촉각 변화량이 더 작긴하나 표면에너지 변화량은 더 증가하여 노화를 방지하는데 효과가 떨어짐을 알 수 있다.

3.1.4. FT-IR 분석

Fig. 5~10은 자외선 조사 전후 FT-IR 분석결과이다. 자외선 조사 전 3200~3600 cm^{-1} 의 넓은 영역 파장범위에서 나타나는 -OH가 확인되며, 2850~3000 cm^{-1} 에서 나타나는 날카로운 피크는 methylene group의 C-H이다. 또한 1610, 1510, 1180, 830 cm^{-1} 부근의 날카로운 피크는 aromatic carbon을 나타내며, 1250 cm^{-1} 부근의 날카로운 피크는 aromatic ether, 1035 cm^{-1} 부근의 날카로운 피크는 aliphatic ether를 나타낸다. 910~915 cm^{-1} 는 ethylene oxide를 나타내는데 이는 3 원환을 이루며 2개의 탄소원자와 1개의 산소원자가 결합한 화합물 epoxide로 에폭시계수지의 주된 분자 구조이다.

자외선 조사 후 모든 시편에서 3200~3600 cm^{-1} 의 -OH와 2850~3000 cm^{-1} 의 methylene group의 C-H가 감소되었고, aromatic carbon, aromatic ether, aliphatic ether를 나타내는 피크들이 모두 감소되었다. 또한 epoxide를 나타내는 910~915 cm^{-1} 피크도 감소되었다. 반면 1710~1720 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} 부근에서 새로운 흡

수피크가 생성되었는데 이는 carbonyl (C=O)을 나타내는 것으로 각각 에폭시계수지의 광분해과정 중 생성된 케톤기에 의한 carbonyl과 아미드기에 의한 carbonyl에 해당한다.

자외선 안정제 종류 및 첨가 농도별로는 피크 양상의 큰 차이가 없으며, 자외선 안정제를 첨가한 것과 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것 또한 피크 양상의 차이가 없는 것으로 보아 자외선 안정제를 첨가하여도 화학 구조상의 분해는 진행되었음을 알 수 있다.

즉, 에폭시 R, 에폭시 A, 에폭시 D 모두 자외선 조사 후 화학구조의 변화가 일어났으며 그 결과 C-H 결합은 감소하고 C=O 결합은 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 C-H 결합이 자외선에 의해 끊어지게 되면서 끊어진 결합은 활성화 에너지가 증가하게 되고 외부로부터 확산 침입한 산소와 결합하여 carbonyl (C=O)의 생성이 증가하게 됨을 알 수 있었다. 또한 자외선 안정제를 첨가하여도 자외선에 의

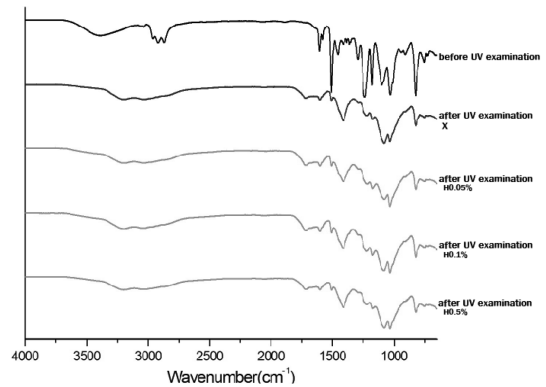


Fig. 5. FT-IR Spectra of epoxy R+HALS.

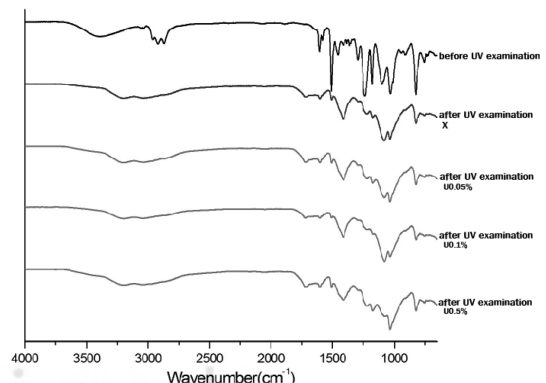


Fig. 6. FT-IR Spectra of epoxy R+UVA.

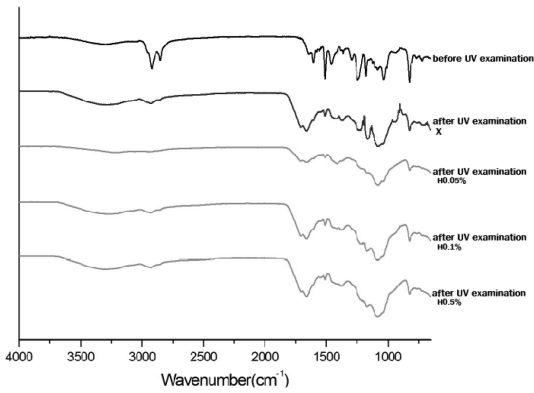


Fig. 7. FT-IR Spectra of epoxy A+HALS.

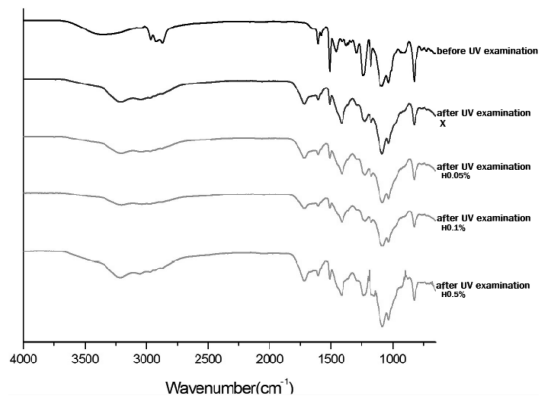


Fig. 9. FT-IR Spectra of epoxy D+HALS.

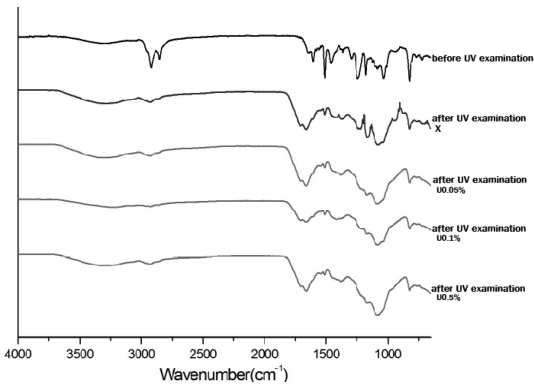


Fig. 8. FT-IR Spectra of epoxy A+UVA.

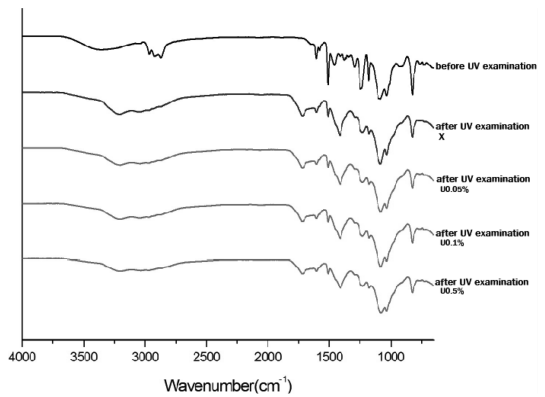


Fig. 10. FT-IR Spectra of epoxy D+UVA.

한 화학 구조상의 분해는 방지할 수 없음을 확인 하였다.

3.2. 인장 전단 접착 강도 시험

자외선 노화 실험을 통하여 에폭시계수지의 자외선으로 인한 광노화로부터 방지할 수 있다고 판단되는 에폭시 R과 에폭시 A에 UVA 및 HALS+UVA를 첨가하였을 때 재료의 기계적 성질이 변하는지 알아보고자 인장 전단 접착 강도 시험을 실시하였다.

시험 시편은 에폭시 R과 에폭시 A에 UVA 및 HALS+UVA를 농도별로 첨가한 각각 7개씩 총 14개의 시편이며, 측정값은 같은 시편을 5개씩 제작하여 5개의 측정값 중 근소한 차이를 보이는 3개의 값을 선정하여 평균을 내었다(Fig. 11).

에폭시 R의 경우 첨가 농도에 따라 매우 근소한 차이를 보인다. UVA 및 HALS+UVA를 0.1% 첨가하였을 때 첨가하지 않은 시편에 비해 접착강도가 약간 감소하긴 하나 그 차이가 0.5 내외로 거의 차이가 없다.

에폭시 A의 경우 UVA 및 HALS+UVA의 첨가 농도가 증가할수록 접착강도가 감소하는 경향을 보이고 있으며, UVA만 첨가했을 때 보다 HALS+UVA를 첨가하였을 때 접착강도가 더 많이 감소하였다. UVA 0.1% 이하 첨가하는 것은 첨가하지 않은 시편과 큰 차이가 없었다.

이를 통해 에폭시 R은 자외선 안정제를 첨가하여도 에폭시계수지의 접착강도에 크게 영향을 미치지 않을

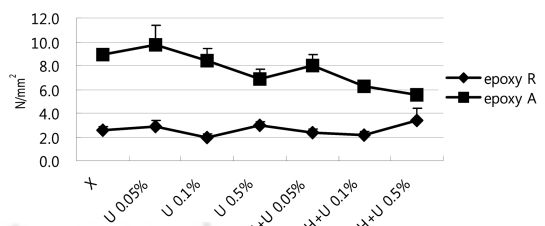


Fig. 11. Results of Universal Tensile strength tester.

것으로 판단되며, 에폭시 A는 UVA 0.1% 이하로 첨가하게 되면 원래의 접착강도를 유지할 수 있을 것으로 본다.

4. 결 론

문화재 접합 및 복원 과정에서 사용되는 3가지 에폭시계수지(에폭시 R, 에폭시 A, 에폭시 D)의 HALS계와 UVA계 자외선 안정제 첨가에 따른 노화 특성을 조사하기 위해 자외선 노화 실험을 실시하여 색도 변화 측정, SEM 관찰, 접촉각 측정, FT-IR 분석을 하였고, 인장 전단 접착 강도 시험을 통해 자외선 안정제 첨가 유무에 따른 에폭시계수지의 물성 변화를 확인하였다.

자외선 안정제 첨가에 따른 에폭시계수지의 노화 특성을 연구한 결과, FT-IR 분석에 의해 모든 시편에서 자외선 조사 후 화학구조가 변화되어 자외선 안정제를 첨가하여도 자외선에 의한 화학 구조상의 분해는 방지할 수 없음을 확인하였다. 그러나 에폭시 R, 에폭시 A에 UVA 또는 HALS+UVA를 첨가하면 자외선에 의한 황변현상과 표면 균열을 줄일 수 있고, 친수성으로 덜 진행되게 하며 표면에너지 변화량 역시 더 작아 외부 오염물 흡착 정도를 더 낮게 할 수 있음을 확인하였다. 반면 에폭시 D는 자외선 안정제를 첨가하여도 황변 현상이나 표면 균열, 표면 에너지 변화량에서 자외선 안정제를 첨가하지 않은 것과 큰 차이가 없었다. 마지막으로 인장 전단 접착 강도 시험을 통해 자외선 안정제 첨가 시 에폭시계수지의 접착 강도 변화를 측정 한 결과 에폭시 R은 UVA 및 HALS+UVA 자외선 안정제를 첨가하여도 접착 강도의 변화가 거의 없었으며, 에폭시 A는 UVA 0.1% 이하로 첨가하였을 때 접착 강도 변화가 거의 없었다.

본 연구를 통하여 문화재 보존처리 시 사용되는 에폭시계수지의 자외선에 의한 노화 방지를 위해 자외선 안정제를 첨가함으로써 일부 효과를 확인할 수 있었다. 분석 결과를 종합하였을 때, 자외선 안정제를 첨가하여도 화학 구조상의 분해를 방지할 수 없지만 에폭시 R과 에폭시 A는 UVA계 자외선 안정제를 0.1% 이하 첨가함으로써 에폭시계수지의 접착 강도에 크게 영향을 미치지 않고 황변현상이나 균열과 같은 광노화로부터 최소화 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

이를 통해 문화재 접합 및 복원에 사용되는 에폭시계수지의 광노화 문제점을 보완하고 접합 및 복원재료서의 수명을 연장시킬 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 본 연구에서 사용된 자외선 안정제의 종류에 한계가 있으므로 앞으로 다양한 자외선 안정제를 이용하여 많은 연구가 이루어지면 문화재 보존처리 시 에폭시계수지의 광노화 문제점을 상당 부분 해결할 수 있을 것으로 본다.

참고문헌

1. S. C. Sim and S. K. Jang, *Kor. Polym.*, **3**(6), 346-347 (1979).
2. S. H. Kim, 'Research on Ultraviolet Ray Aging Movement on Epoxy Resin Used for Preserving, Joining Cultural Assets', M. A. Dissertation, Hanseo University, Seosan, Chungnam (2005).
3. S. J. Lee, J. S. Kwon, B. J. Nam and B. C. Ahn, *Conserv. Sci.*, **21**, 41-48 (2007).
4. D. M. Hepburn, I. J. Kemp and J. M. Cooper, *Polym. Degrad. Stable.*, **70**, 245-251 (2000).
5. M. J. Mun, 'Synthesis and characterization of UV curable light stabilizer containing acrylate group', M. Eng. Dissertation, Chosun University, Gwangju (2003).
6. L. Avar and K. Bechtold, *Prog. Org. Coat.*, **35**, 11-17 (1997).
7. J. W. Hong, M. Y. Park, H. K. Kim and J. O. Choi, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **21**(1), 61-64 (2000).
8. J. K. Park, *IEEK*, **39**(3), 8-14(2002).
9. S. Meure, D. Y. Wu and S. Furman, *Vibr. Spec.*, **52**, 10-15 (2010).
10. M. Muasher and M. Sain, *Polym. Degrad. Stable.*, **91**, 1156-1165 (2006).
11. K. T. Nam, C. K. Hong, K. H. Chae and S. Y. Kang, *Elastomer*, **41**(3), 182-183 (2006).
12. H. K. Cho, 'Study on Characterization of Consolidants for Bronze Artifacts Conservation Using Surface Analysis', M. Sc. Dissertation, Kongju University, Kongju, Chungnam (2009).
13. C. Ramirez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López and B. Montero, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3035-3045 (2008).