플라스틱 작품 보존을 위한 열화 특성 연구

유지아 | 조하진 | 한예빈 | 이현주 | 이상진* | 정용재¹

한국전통문화대학교 문화유산융합대학원 수리복원학과

*(주) 세영씨앤티

Study on Degradation Characteristic of Plastic Artwork for Conservation

Ji A Yu | Ha Jin Cho | Ye Bin Han | Hyun Ju Lee | Sang Jin Lee* | Yong Jae Chung¹

Dept. of Heritage Conservation & Restoration, Graduate School of Convergence Cultural Heritage,
Korea National University of Cultural Heritage, Bu-yeo, 323-812, Korea

*Seiyoung C&T, Gyeongju, 780-714, Korea

¹Corresponding Author: iamchung@nuch.ac.kr, +82-41-830-7365

초 록 플라스틱 작품은 다양한 환경조건에 따라 갈라짐, 색변화, 백화현상 등 재질손상이 급속하게 발생될 수 있다. 특히 현대예술작품 중 대형 플라스틱 작품의 경우 옥외에 전시되는 경우가 많으며, 이에 강한 햇빛과 높은 습도, 강우 등 물리적, 화학적 손상 요인에 지속적으로 노출되어 있다. 따라서 본 연구에서는 polypropylene(PP), polystyrene(PS), polyethylene(PE), polyvinyl chloride(PVC), polyurethane(PU)의 5가지 범용 플라스틱 표준 재료를 고온, 자외선, 그리고 고온 및 자외선 복합 조건에 노출시킴으로써 환경조건에 따른 플라스틱 종류별 열화 양상을 평가하였다. 그 결과 인공열화에 따른 PP, PS, PE에서 육안 변화가 크게 나타났으며 특히 PP, PS는 가장 큰 색차가 발생하였다. 인장강도와 표면접촉각 측정결과 PP는 큰 변화가 없었고 PS는 가장 많이 감소되는 것을 확인하였다. 광열화에 가장 취약한 재질은 PP와 PS, 내광성이 가장 좋은 재질은 PVC와 PU로 확인되었다. 또한 열화 조건 중 자외선 조건과 고온 및 자외선 복합 조건에서 가장 심한 열화 정도가 확인되었다. 이는 자외선은 직접적 열화 조건으로 작용하였으며 고온의 경우 플라스틱 결합 에너지를 끊을 만한 충분한 에너지가 되지 못하기 때문에 순수한 열적에너지로서의 열화 조건보다는 열화 촉매로서 작용한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 향후 플라스틱 작품의 재질별 손상원인을 규명하고 보존방안 수립을 위한 기초 자료로 활용될 것으로 기대된다.

중심어: 플라스틱 작품, 보존, 보존환경, 열화, 분석

ABSTRACT Plastic artwork can be appeared crack, change of color and whitening event by various environment conditions. A large scale plastic artwork often exhibits in outside it will be directly degraded by physical and chemical degradation factor such as strong sunlight, high humidity and rainfall. We should know degradation characteristic of plastics to prevent these damages. In this study, we studied degradation characteristic of plastics (5 types of wide use plastics; polypropylene, polystyrene, polyethylene, polyvinyl chloride, polyurethane) depending on various artificial degradation conditions such as high temperature, ultraviolet and these complex conditions (high temperature and ultraviolet). As a result, polypropylene, polystyrene and polyethylene show the most visible change especially polypropylene, polystyrene. Polypropylene didn't show a great change degree of tensile strength and contact angle, on the other hand polystyrene did. Polypropylene and polystyrene weakened by photo degradation, polyvinyl chloride and polyurethane had relatively

good light stability. Also the high temperature and complex conditions were most degradation characteristic. High temperature worked for degradation catalyst because its energy can not enough worked for cut off binding energy of plastics while ultraviolet condition effected as directly degradation condition. Though following results, we expect it can be applied to investigation of degradation factor depending on plastic artwork materials and basic result of plastic artworks conservation.

Key Words: Plastic artwork, Conservation, Conservation environment, Degradation, Analysis

1. 서 론

플라스틱은 일반적으로 다른 재료에 비하여 초기물성은 좋으나 장기간 사용하면 다소간의 물성저하를 초래한다. 고분자 재료는 금속이나 무기재료에 비해 내구성이 떨어지기 때문에 재료의 수명을 예측하기 어렵고 수분, 자외선, 오존, 대기 중의 질소산화물(NO_x)과 황산화물(SO_x)에 의해서도 영향을 받는다(Yu, 2012). 따라서 플라스틱의 보존에 대한 연구에 앞서서 플라스틱도 궁극적으로는 열화된다는 사실을 명확히 인식해야 한다(Ahn, 2007).

이처럼 고분자는 온도와 빛 등 다양한 환경조건에 따라 열화가 발생된다. 고온의 조건에서 산소의 확산 속도와 온도에 따라 산화과정이 이루어지며, 열가소성 플라스틱은 온도가 높아짐에 따라 물성이 떨어지고 용해현상이 발생된다. 또한 고분자 내에 빛 에너지가 흡수되면 직접적으로 분자 사슬이 절단되거나, 분자의 일부를 활성화시켜 일정 시간 후에 산화를 발생시킨다. 특히 온도와 빛에 의한 동시 열화는 고분자 내에 활성화된 라디칼을 형성함으로써 산소와의 결합에 의한 자동산화반응을 거쳐 열화를 발생시킬 수 있다(Ahn, 2007).

현대예술작품 중 조각 작품의 경우 금속, 석재, 목재, 직물 등 다양한 재질로 만들어진다. 이러한 천연 재료 외에도 뛰어난 작업성과 편리성 등의 장점에 따라 플라스틱을 조각 작품의 재료로 이용하여 만들기도 한다(Yu, 2014). 특히 대형 플라스틱 작품은 전시 공간의 한계 등에 따라 옥외에 설치하는 경우가 많으며, 이는 강한 햇빛, 높은 습도, 강우 등 각종 열화 요인에 직접적으로 노출되어 열화가 진행된다(Song, 2009). 플라스틱은 초기 열화 속도가 빠르며 열화 후 본래의 상태로 되돌릴 수 없기 때문에 이를 예방하기 위해서는 플라스틱의 열화 특성에 대하여 알아야 한다(Chung, 2013).

박물관과 미술관에 소장된 플라스틱 작품의 열화에 대하여 처음 연구한 사례로는 1990년대 초 영국의 빅토리아

&알버트 박물관(Victoria & Albert Museum)과 영국박물관(British Museum)에서 소장품 중 플라스틱 재질의 작품을 조사하여 초기 플라스틱인 cellulose nitrate, cellulose acetate와 2차 세계 대전 이후에 대량 생산된 PVC, Polyurethane foam의 열화 양상을 비교한 바 있다(Keneghan. B. *et al.*, 2008). 이러한 조사는 그동안 열화의 대상으로 인식되지 않던 플라스틱에 대하여 최초로 보존처리의 필요성을 제기한 사례이다. 또한 이 후 1996년 ICOM CC에서 개최된 'Modern Materials and Contemporary Art' 회의에서 플라스틱 보존을 중요한 분야로 언급하였고, 2008년 프랑스의 CRCC (Centre de recherche sur la conservation des collections)를 기점으로 유럽 12개 국가와 협력하여 플라스틱 보존에 대한 국제 협력 프로젝트인 POPART를 설립하여 연구를 수행하였다(Yu, 2012). 최근에는 IIC(International Institute for Conservation of Historic and Artistic works)에서 2016년 학술대회의 주제를 현대미술(contemporary art)를 선정할 정도로 현대 미술 작품에 대한 관심과 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라스틱 표준 재료를 고온과 자외선, 고온 및 자외선의 복합 조건인 인공 열화 조건에 노출시켜 각 열화 조건별 열화 양상을 파악함으로써 향후 플라스틱 작품 보존의 기초 자료로 활용되고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

일반적으로 가장 널리 사용되는 PVC(polyvinyl chloride), PE(polyethylene), PP(polypropylene), PS(polystyrene), PU(polyurethane) 5종의 플라스틱을 선정하였다(Table 1). 플라스틱에는 사용을 편리하게 하거나 내구성 증가 및 색상을 위한 다양한 첨가제가 첨가된다. 본 연구에서는 플라스틱류 작품의 보존에 접근하는 기초 연구로서 자외선 차

Table 1. Chemical structure of plastic samples.

Plastics name	Chemical structure	Samples
Polyvinyl Chloride (PVC)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
Polyethylene (PE)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$
Polypropylene (PP)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
Polystyrene (PS)	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
Polyurethane (PU)	$\left[-\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{NH}}}-\text{CO}-\text{R}'-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-\text{NH}- \right]_n$

Figure 1. Samples for tensile strength test.
(A:165mm, B:57mm, C:13mm, D:115mm, E:19mm).

단제 및 색소 등의 첨가제를 최소로 한 표준 플라스틱 재료를 인장강도 측정을 위한 규격(ASTM D 638)에 따라 사출

제작하여 실험 제반에 사용하였다(Figure 1). PE와 PP는 증평의 (주)덕유에서 원재료를 구매하였으며, PVC, PS, PU는 대전의 (주)대진플라스틱에서 원재료를 구매하고 사출을 의뢰하여 제작하였다. PVC와 PU는 각각 경도 30과 80, PS는 LG화학의 GPPS(grade : 25SPI)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 열화조건

환경조건에 따른 플라스틱 5종의 열화 양상을 평가하기 위하여 인공열화를 실시한 뒤, 열화 전, 후의 물리화학적 특

Table 2. Degradation conditions

Degradation	Condition
UV condition	UV-B
Temperature condition	50±5℃
UV and Temp. condition	UV and 50±5℃
Room temperature	23±2℃ and 50±5%

성을 분석하였다. 열화 조건은 총 4조건으로 도로 및 플라스틱, 고무의 내구성 테스트에 주로 사용되는 280nm ~ 360nm(피크 : 306nm) 파장의 UV-B 램프를 사용한 자외선 열화(이하, UV조건)와, 열풍건조기를 이용하여 50±0.5℃를 유지한 온도 조건(이하, 50℃ 조건)이 있다. 또한 50±0.5℃를 유지할 수 있는 열풍건조기에 자외선램프(UV-B)를 설치하여 빛과 온도 조건을 겸용으로 설정한 조건(이하, 50℃+UV조건)과 실내 폭로 조건으로 수행한 조건(온도 23±2℃, 상대습도 50±5%)(Room Temperature; 이하 R.T.조건)으로 열화를 실시하였다(Table 2). 총 열화 기간은 120일이나 평가 결과 큰 유의성이 없다고 판단하여 본 논문에는 90일 열화 후까지의 상태변화 결과를 제시하였다(Figure 2,3).

2.2.2 상태 평가

1) 색도 변화

열화 전, 후 색상 차이를 확인하기 위하여 KS A 0067에 의거하여 $L^*a^*b^*$ 색좌표로 표기하였으며, BYK 사의 분광측색계(US/A-6800, USA)를 이용하여 3회 측정 후 평균값을 나타내어 색도 및 색차를 표시하였다. 색차값(ΔE)은 다음의 식으로 계산하여 도출하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

$$\Delta L^* = L_2 - L_1$$

$$\Delta a^* = a_2 - a_1$$

$$\Delta b^* = b_2 - b_1$$

(L_1, a_1, b_1 : 열화 전 시편의 $L^*a^*b^*$ 값)

(L_2, a_2, b_2 : 열화 후 시편의 $L^*a^*b^*$ 값)

2) 표면 조직 관찰

실체현미경(Scalar, DG-2, Japan)을 사용하여 200배율로 각각의 플라스틱에 대하여 표면을 관찰하였다.

3) 미세 조직 관찰 (SEM)

표면의 미세조직을 조사하기 위하여 탄소 코팅 후, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-2300, Japan)을 이용하여 200배율로 조사하였다.

4) 수분표면접촉각 변화

표면 접촉각은 재료의 표면 상태에 따라 변화되는데, 표면에 손상이 많을 경우에는 공극의 형성으로 인해 표면접촉각이 감소하고 액체가 재료에 흡수될 수 있다. 이를 이용하여 열화 전, 후 플라스틱 표면에 접촉되는 수분 표면접촉각을 측정하여 플라스틱의 열화 정도를 확인하였다. 본 연구에서는 접촉각과 표면장력측정장치((주)에스이오, Phoenix 300, Korea)를 이용하여 수분표면접촉각을 측정하였으며 3회 측정하여 평균으로 나타내었다(Imm, 2005).

5) 인장강도 변화

인장 강도는 플라스틱 재료의 특성과 관련된 가장 대표적인 기계적인 물성으로 본 연구에서는 만능재료시험기(UTM, Universal Testing Machine, Instron, 4811, Italy)를 이용하여 ASTM D 638의 인장강도 시험 방법에 따라 수행하였으며, 3회 측정하여 평균값으로 나타내었다(Moon, 2007).

Figure 2. Artificial degradation(UV). **Figure 3.** Artificial degradation(50℃+UV).

3. 연구결과

3.1. 육안관찰 및 색도변화

PVC는 열화가 진행됨에 따라 모든 인공열화 조건에서 끈적임이 발생하고 연화성이 증가한 것이 확인되었다. 특히 50℃+UV조건에서 광택이 있는 부분과 광택이 사라진 부분의 구분이 생겼으며 플라스틱을 구부렸을 경우 잔금이 발생한 것을 확인하였다. PP는 육안적으로 열화가 가장 극심하게 관찰되었는데 표면의 강도가 매우 약해져 백색의 가루가 발생했고 구부렸을 때 균열이 나타났으며, 특히 50℃+UV조건에서 황변현상과 함께 불투명도가 증가했다. PS는 UV조건과 50℃+UV조건에서 눈에 띄는 황변현상 외에 표면 변화는 나타나지 않았다. PE는 수직 방향의 잔물결과 같은 얇은 균열이 나타났고 PU는 약간의 황변현상 외에 별다른 변화를 보이지 않았다. 전체적으로 자외선이 포함된 조건인 UV조건과 50℃+UV조건에서 황변현상이 발생하고 50℃조건과 R.T.조건에서는 별다른 열화 양상을 보이지 않아 플라스틱 5종 모두 온도보다는 자외선에 더욱 심한 열화경향을 보이는 것을 확인하였다(Table 3).

열화 전, 후 색도 측정값을 비교하여 색차를 확인한 결과, 50℃조건에서 PP와 PU가 각각 4.98, 3.22로 가장 큰 색차를 보였다. UV조건에서는 PVC를 제외한 모든 플라스틱에서 4 이상의 높은 색차를 보였으며 특히 PS는 7.14의 색차를 보였다. 50℃+UV조건 역시 PVC를 제외하고 모든 플라스틱에서 4 이상의 높은 색차가 나타났으며 특히 PP, PS의 색차가 각각 14.27, 10.73으로 가장 크게 나타났다. 색차가 가장 적게 나타난 조건은 50℃ 조건이며, 가장 크게 나타난 열화조건은 50℃+UV 조건으로 나타났다(Figure 4).

3.2. 표면 조직 관찰

50℃조건과 R.T.조건에서는 열화가 진행됨에 따라 별다른 표면 조직 변화가 발생하지 않았다. PVC는 UV조건에서 내부의 성분이 가루형태로 용출되는 것과 같은 모습이 나타났으며 50℃+UV조건에서는 물결무늬와 같은 극심한 표면의 변화가 발생했다. PP는 균열이 발생하였고 50℃+UV조건에서는 균열의 너비가 더욱 넓어진 것을 확인하였다. PS는 표면 조직의 변화가 관찰되지 않았고 PE는 UV조건 및 50℃+UV조건에서 미세하고 얇은 균열이 관찰되었으며, PU는 50℃+UV조건에서 표면 조직이 부분적

Table 3. Samples of before and after degradation (A : UV, B : 50℃, C : 50℃+UV, D : R.T.).

Figure 4. Color difference of before and after degradation.

Table 4. Surface of samples (Before and after degradation condition).

	PVC	PP	PS	PE	PU
Before degradation (0day)
After degradation (90days)

Table 5. Surface of samples (Before and after degradation condition).

	PVC	PP	PS	PE	PU
Before degradation (0day)
After degradation (90days)

으로 열화 되는 것을 확인하였다(Table 4).

3.3. 미세 조직 관찰

SEM을 이용하여 미세 조직을 관찰한 결과 전체적으로

50℃ 조건과 R.T. 조건에서는 열화가 진행됨에 따라 별다른 표면 조직 변화가 발생하지 않았다. PVC는 UV 조건에서 표면의 균열이 나타났으며 50℃+UV 조건에서는 물결무늬와 같은 더욱 극심한 표면의 변화가 발생했다. PP는 50℃+UV 조건과 UV 조건에서 균열이 발생하는 것을 확인할 수

Table 6. Contact angle of before and after degradation.

	PVC	PE	PP	PS	PU
Before degradation (0days)
R.T.
After degradation (90days)					
50℃
UV
50℃+UV

Figure 5. Contact angle of before and after degradation.

있었고 시간이 지날수록 균열의 너비가 더욱 넓어졌다. PE는 UV조건에서 미세한 균열이 관찰되었고 50℃+UV조건에서는 더욱 뚜렷한 균열이 관찰되었다. PU와 PS는 표면조직의 변화가 크게 관찰되지 않았다(Table 5).

3.4. 수분표면접촉각 변화

PVC, PE, PP, PU는 UV조건에서, PS는 50℃+UV조건에서 표면접촉각 값이 가장 많이 감소하였다(Figure 5). 특히 PVC와 PP가 열화 전에 비하여 접촉각 감소량이 각각 11.74, 3.49로 상대적으로 낮은 수치를 보인 반면, PS는 51.52로 가장 많은 감소를 보였다(Table 6).

3.5. 인장강도 변화

열화가 진행됨에 따라 인장강도를 측정한 결과, PVC와 PU는 변화 정도가 크지 않았다. 반면 PE는 UV조건에서

Figure 6. Tensile strength of before and after degradation.

인장강도 값이 가장 감소하여 45.9의 차이를 보였고, PP는 50℃+UV조건 열화 후 인장강도가 49.3로 열화 전과 비교하였을 때 43.6의 차이를 보인 것으로 확인되었다. PS는 열화 전 수치 208에서 50℃+UV조건 열화 후 93.5로 114.5의 감소값이 확인됨으로써 열화 전, 후 가장 큰 인장강도 변화를 보인 것으로 확인되었다(Figure 6).

4. 결론 및 고찰

환경조건에 따른 열화 양상을 알아보기 위하여 인공 열화를 통한 안정성을 평가한 결과, 육안적으로 관찰할 수 있는 형태적 변화는 PP와 PS, PE에서 가장 심하게 나타났다. PP와 PS에서 가장 큰 색차가 발생했다. 육안상으로 가장 열화가 심했던 PP는 인장강도 및 표면접촉각에서는 큰 변화를 보이지 않았으며, 육안상으로 황변현상 외에 변화가 없었던 PS는 인장강도 및 표면접촉각에서 가장 많은 감소를 나타냈다. 이는 PS가 열가소성 수지로 초기 인장강도는

높은 편에 속하지만 충격 강도가 작아 쉽게 물성이 저하되며, 내광성이 좋지 않은 재료이기 때문에 추측된다. 광열화에 가장 취약한 재질은 PP와 PS였으며 내광성이 가장 좋은 재질은 PVC와 PU로 확인되었다.

고분자 물질 분해에 있어서 자외선 에너지는 2800~4000 Å의 파장범위에 걸쳐 있으며 에너지는 70~100kcal/mole 정도로 탄소간 단일결합(결합에너지=80kcal/mole)을 끊기에 충분하다(A. Charlesby, 1953). 따라서 carbonyl기와 같이 2800~4000 Å의 파장범위의 빛을 흡수하는 관능기를 가진 고분자는 광분해에 매우 민감하며, 이러한 사슬절단(chain-scission or dissociation)과 가교결합(crosslinking or photodimerization)이 물성변화에 가장 큰 역할을 하게 된다(Park, 1991).

본 연구에서 열화 조건에 따른 플라스틱별 열화 양상을 확인한 결과, 열화 조건 중 UV조건과 50℃+UV조건에서 가장 심한 열화 정도를 확인하였다. 이는 자외선에 의해 플라스틱이 갖고 있는 탄소골격의 결합이 끊어지거나 가교가 형성되는 것이 반복됨으로써 플라스틱 재질의 기계적 물성에 영향을 준 것으로 판단된다.

특히 자외선과 고온조건 하에서 플라스틱의 열화상태가 가장 심한 것으로 나타났는데 이는 지구상에서 관측되는 최대 온도는 50~60℃로 고분자 물질의 결합 에너지를 끊을 만한 충분한 에너지(70~90kcal/mole)가 되지 못하며, 따라서 온도는 산화반응 혹은 가수분해 반응시 속도 지배상수로서 역할을 하지만 순수한 열적에너지로써 열화 조건으로 크게 작용하지 않는다는 결과(Park, 1991)에 따라, 온도가 화학적 영향보다는 균열, 파열 등의 물리적 손상과 열화 촉매 작용(가속화 작용)이 나타난 것으로 볼 수 있다.

플라스틱 작품 보존을 위한 국내 연구가 거의 전무한 실정에서 본 연구에서 수행한 자외선 및 온도 등 환경조건에 따른 플라스틱의 안정성 평가를 통해 실제 재질별 플라스틱 작품의 보존 및 관리 시 열화 양상을 예측할 수 있게 됨에 따라, 향후 플라스틱 작품의 보존을 위한 종합적 보존환경 기준수립에 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 행정안전부 국가기록원 행정박물 보존·복원 기술 연구 개발(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드린다.

REFERENCES

- A. Charlesby, 1953, Solubility and molecular size distribution of crosslinked polystyrene, *Journal of polymer science*, 11, 513-520.
- Ahn, B.D., 2007, Analysis on surface degradation of polymer using ATR method, *Rubber Technology*, 8, 20-27. (in Korean)
- Brenda. K., Egan. L. 2008. Plastic; Looking at the Future and Learning from the Past : Archetype Publications in association with the V&A.
- Chung, Y.J., Yu, J.A. and Kang, D.I., 2013, Preservation Values and Effects on Cleaning and Adhesive Agents for Plastic Artifacts, *Journal of Conservation Science*, 29, 127-138. (in Korean with English abstract)
- Park, J.S., 1991, The resistance of polymer, *Journal of Korean Fiber Society*, 28, 12-23. (in Korean)
- Song, M.S., 2009, Research on Forms in Plastic Packaging (analysis on my work), Master's thesis in Hong-ik University, 1-5. (in Korean with English abstract)
- Yu, J.A., 2012, Study on identification and conservation of plastic artifacts, Master's thesis in Chung-Ang University, 1-6. (in Korean with English abstract)
- Yu, J.A., Chung, Y.J., and Ham, S.W., 2014, Study on identification of plastic used for modern artwork, *Journal of Analytical & Science Technology*, 27, 100-107. (in Korean with English abstract)