

# 연질 PVC 작품 보존을 위한 가소제 종류별 열화 특성 및 화학적 세척법 연구

이나라 | 정용재<sup>1</sup>

한국전통문화대학교 문화유산전문대학원 문화재수리기술학과

## Study on Degradation Characteristics and Chemical Cleaning Methods of Plasticized PVC for Conservation of Plastic Artifact

Na Ra Lee | Yong Jae Chung<sup>1</sup>

Department of Heritage Conservation and Restoration, Graduate School of Cultural Heritage,  
Korea National University of Cultural heritage, Buyeo, 33115, Korea

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

**초록** 플라스틱에 첨가된 가소제는 플라스틱이 열화되면서 표면으로 빠져나오는 삼출 현상을 야기한다. 가소제가 첨가된 플라스틱 작품은 이 현상으로 인해 표면이 끈적해지고 먼지와 이물질이 부착되어 표면 오염이 발생할 수 있다. 이에 본 연구에서는 가소제가 가장 많이 사용되는 PVC를 대상으로 가소제 종류별 열화 양상 및 화학적 세척법을 연구하고자 하였다. 각각 다른 가소제가 첨가된 PVC 시편을 열화시킨 후 현미경 관찰, 색도 및 중량 측정, 적외선분광분석을 통해 열화 양상을 평가하였으며 동일한 방법으로 가소제가 삼출된 시편의 세척효과와 안정성을 평가하였다. 연구 결과, DOP 첨가 시편은 변색, DOA 첨가 시편은 중량 감소가 두드러졌으며 TOTM 첨가 시편은 변색과 더불어 가소제 삼출 현상이 발생하였다. 가소제가 삼출된 TOTM 시편을 대상으로 화학적 세척법을 비교한 결과 에틸 알코올과 KOH 수용액은 세척효과는 좋았으나 안정성이 떨어졌으며 계면활성제는 세척효과와 안정성이 모두 준수한 것으로 나타났다. 본 연구 결과는 향후 가소제가 첨가된 플라스틱 보존처리에 활용될 수 있을 것으로 기대하는 바이다.

**중심어:** 플라스틱 보존, 연질 PVC, 가소제 삼출, 열화 특성, 화학적 세척법

**ABSTRACT** Plasticizers, which are added to plastics, can cause exudation, which means that the plasticizer comes out from surface of the plastics. This causes the surface of plastic artworks to become sticky, and this allows dust and pollutants to become attached to the surface. Therefore, in this study, the degradation characteristics and chemical cleaning methods of each type of plasticizer are evaluated using PVC specimens. To evaluate the degradation characteristics and chemical cleaning methods, microscopic observation, chromaticity and weight measurement, and FT-IR spectroscopy were performed. The results showed that PVCs containing different plasticizers have different degradation patterns. Especially, the PVC containing TOTM showed discoloration and exudation. In the evaluation of the chemical cleaning methods, ethyl alcohol and KOH solution showed good effects, but their stability was not good. Surfactant was found to have a good cleaning effect and stability as a cleaner for exudated plasticizers.

**Key Words:** Conservation of plastics, Plasticized PVC, Exudation of plasticizer, Degradation characteristic, Chemical cleaning

## 1. 서론

미술작품을 구성하는 모든 재질은 시간이 경과함에 따라 열화된다. 이는 물리적 파손이나 화학적 변화 등 다양한 형태로 발견된다. 플라스틱 작품 또한 균열(crack), 긁힘(scratch), 황변(yellowing)과 같이 다양한 손상 유형이 보고된 바 있다(Bertrand *et al.*, 2012), 본 연구에서는 이러한 손상 유형 중 가소제 손실에 대해 다루었다.

가소제는 플라스틱의 가소성을 개선하고 유연성을 부여하는 플라스틱 첨가제의 일종이다(Son and Lee, 2008). 그러나 플라스틱과 가소제가 화학적으로 결합하는 것은 아니기 때문에 결합력이 비교적 약하다(Wikes *et al.*, 2005). 따라서 플라스틱이 열화되면 가소제의 손실이 발생하게 되며 이는 휘발(volatilization), 추출(extraction), 이행(migration), 삼출(exudation)의 네 가지 유형으로 구분된다(Marcilla *et al.*, 2007). 휘발은 가소제가 기화되어 공기 중으로 손실되는 것을 의미한다. 추출과 이행은 각각 물리적으로 접촉하고 있는 액체나 고체 속으로 가소제가 이동하는 현상이다. 삼출은 가소제가 플라스틱의 표면 위로 빠져나오는 현상을 일컫는다(Marcilla *et al.*, 2007).

네 가지 유형 모두 결과적으로는 플라스틱 작품 내부의 가소제 함량을 감소시킨다. 심할 경우 작품의 유연성이 저하되어 파손될 위험성이 높아진다(Shashoua, 2001). 특히 삼출 현상이 발생하면 작품 표면으로 빠져나온 가소제가 미관을 해치며, 먼지와 오염물을 유인하여 2차 손상으로 이어질 수 있다.

그러나 가소제 삼출에 대해 보존과학 관점에서 수행된 연구는 부족한 실정이다. 저온환경 중 식품포장용 폴리염화비닐(polyvinyl chloride, 이하 PVC)에서 육가공품으로의 가소제 이행 양상(Kondyli *et al.*, 1992), 의료용기용 PVC에서 유기용매로의 가소제 추출 거동(Bernard *et al.*, 2015) 등 환경조건에 따른 가소제 손실 양상을 연구한 사례가 있으나, 대부분이 가소제의 네 가지 손실 유형 중 이행과 추출에 중점을 두고 있었다. 이러한 선행연구의 대부분이 식품 혹은 의학계에서 진행되었으며 작품 보존을 위해 가소제 삼출을 연구한 사례는 미비하였다.

플라스틱 세척 관련 연구의 경우, Sale Jr(1988)이 플라스틱 4종을 세척제 6종에 침적 후 중량을 측정하여 세척제의 안정성을 평가한 바 있으며, Munoz(2010)는 PVC에 대한 기계적 세척법의 효과와 안정성을 평가하였다. 다양한 종류의 플라스틱을 인공 오염시킨 후 세척법의 효과와 안정성을 평가한 연구도 수행되었다(Chung *et al.*, 2013). 삼

출된 가소제의 세척에 대해서는 Munoz *et al.*(2014)이 열화한 연질 PVC와 세척제 11종을 대상으로 수행한 연구가 있으나 시판되는 PVC를 시편으로 사용하여 가소제 이외의 첨가제에 의한 영향을 배제할 수 없었다. 선행연구 결과를 종합하면 플라스틱 세척 관련 연구는 주로 플라스틱의 종류에 따른 세척제 비교에 중점을 두었다. 또한 먼지, 필기구 등 외부에서 기인하는 오염물을 대상으로 진행된 사례가 대다수였으며 가소제 삼출에 대한 세척 연구는 상대적으로 부족한 실정이었다.

이에 본 연구에서는 첨가제 중 가소제 수요가 가장 높은 PVC를 대상으로(Joel, 1996) 환경조건에 따른 가소제 삼출 양상과 가소제 종류별 삼출 양상을 연구하였다. 또한 열화시킨 시편을 대상으로 적합한 세척제를 평가하여 삼출된 가소제의 보존처리에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구재료

#### 2.1.1. PVC

1942년 영국에서 처음 공장화 기술이 완성된 이후 현재까지 다양한 분야에서 사용되고 있으며 일반적으로 일컫는 5대 범용 플라스틱 중 하나이다(Jeong, 2010). 본 연구에서는 PVC P-1000(Hanwha Chemical, KOR)을 사용하였다.

#### 2.1.2. 가소제

현재까지 가장 많이 사용되고 있는 가소제는 프탈레이트계(phthalates) 가소제이다(Kim and Gye, 2017). 그러나 프탈레이트계 가소제가 내분비계 교란을 일으키는 등 인체 유해하다는 사실이 알려지면서 유럽에서는 1999년부터, 우리나라의 경우 2006년부터 일부 용도에 한해서만 사용을 허가하고 있다(Kim and Gye, 2017). 이처럼 용도가 제한적인 프탈레이트계 가소제를 대체하기 위해 아디페이트계(adipates), 트리멜리테이트계(trimellitates) 등 상대적으로 인체 유해성이 낮은 다양한 가소제가 개발 및 사용되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 프탈레이트계 가소제인 디옥틸프탈레이트(dioctyl phthalate, 이하 DOP(Aekyung Petrochemical, KOR))와 프탈레이트계 가소제의 대체제 중 하나인 디옥틸 아디페이트(dioctyl adipate, 이하 DOA(Aekyung Petrochemical, KOR)), 트리옥틸트리멜리테이트(trioctyl trimellitate, 이하 TOTM(Sigma Aldrich, USA))를 사용하였다.

### 2.1.3. 안료

PVC와 가소제는 투명한 성질을 지니기 때문에 표면 관찰이 어려우므로 표면 관찰이 용이하도록 이산화티타늄 [Titanium dioxide anatase, 이하  $\text{TiO}_2$ (Daejung, KOR)]을 추가하였다.

### 2.1.4. 세척제

삼출된 가소제의 세척 평가를 위해 5종의 세척제를 선정하였다. 안정성이 높은 증류수와 가장 범용적으로 사용되는 세척제인 99.9% 에틸알코올(Daejung, KOR)을 선정하였다(Chung *et al.*, 2013). 또한 1 M 수산화칼륨 수용액 [이하 KOH 수용액(Daejung, KOR)]과 음이온계면활성제 [Sodium Laureth Sulfate, 이하 계면활성제(Whatsoap, KOR)]는 선행연구(Munoz *et al.*, 2014)를 통해 DOP에 대한 세척력이 검증된 바 있으며, PVC에 대한 안정성을 확인하고자 선정하였다. 또한 현재 차량용 플라스틱 세척제로 판매되고 있는 시판 플라스틱 세척제(Sonax, DEU)를 추가 선정하였다.

## 2.2. 연구방법

### 2.2.1. 시편 제작

PVC와 가소제, 안료의 배합비는 100:70:20 phr로 하였으며 시편은 solvent casting법을 이용하여 제작하였다(Lee *et al.*, 2017). 99.5% 테트라하이드로퓨란[tetrahydrofuran (Samchun Chemicals, KOR)] 100 ml에 가소제 3.5 g을 혼합 후 이를 교반하면서 PVC 5 g과 안료 1 g을 투입하고 다시 3시간 이상 교반하였다. 이후 평평한 틀에 붓고 상온에서 72시간, 50°C 열풍건조기(WOR-155, Daihan Scientific, KOR)에서 36시간 건조하여 용매를 휘발시켰다. 건조가 완료된 PVC를 틀에서 꺼내어 70 × 25 mm의 크기로 제작하였다.

### 2.2.2. 인공 열화

열화 조건에 따른 연질 PVC의 열화 특성을 비교하고자 자외선 조건과 고온 조건에서 각각 열화를 진행하였다. 자외선 열화 조건은 KS M ISO 4892-3 플라스틱 - 실험실 광원에 의한 폭포 시험방법 - 제 3부: 자외선 형광 램프를 참조하였다. 자외선 열화시험기(QUV Accelerated Tester, Q-Lab, USA)에서 UV-A 340 nm, 0.76 W/m<sup>2</sup>의 조건으로 4주간 열화를 진행하였다. 고온 열화 조건은 KS M ISO 177 플라스틱 - 가소제의 이행 측정을 참조하였으며, 80°C로

유지한 열풍건조기에서 4주간 열화하였다. 1주 간격으로 시편을 수거하여 평가하였다.

### 2.2.3. 열화 특성 평가

표면 특성 평가를 위해 분광측색계(Colormate, Scinco, KOR)을 이용한 색도 측정을 실시하였으며, 열화 전·후  $L^*a^*b^*$ 는 아래의 수식에 따라 색차로 계산하였다. 시편의 표면 관찰에는 광학현미경(Eclipse Ni-U, Nikon, JPN)을 이용하였다. 또한 중량을 측정(Explorer, Ohaus, USA)하여 열화에 의한 중량 변화율을 비교하였다.

$$\text{Colordifference}(\Delta E) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

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

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

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

$$L_1, a_1, b_1 : L^*a^*b^* \text{ of sample before degradation}$$

$$L_2, a_2, b_2 : L^*a^*b^* \text{ of sample after degradation}$$

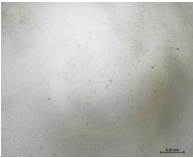
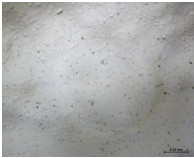
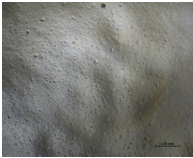
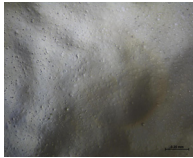
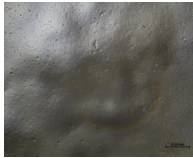
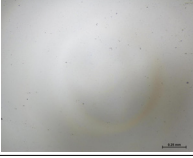
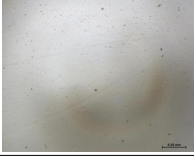
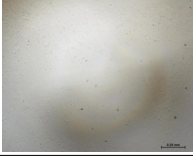
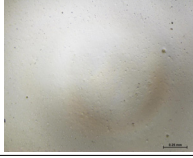
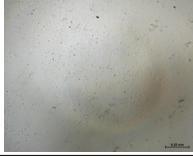
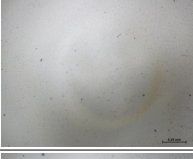
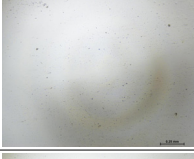
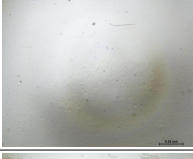

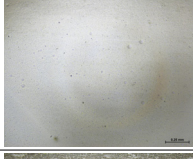
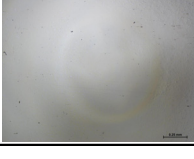
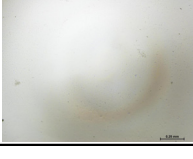
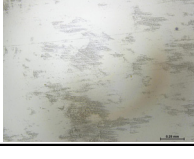

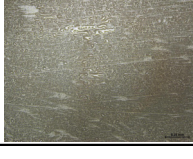
감쇠전반사 장치가 부착된 푸리에변환 적외선분광분석(이하 FT-IR(Alpha, Bruker, USA))을 통해 화학적 변화를 평가하였다. Scan range 4000~600 cm<sup>-1</sup>, resolution 4 cm<sup>-1</sup>, background scan number 24, sample scan number 24의 조건으로 분석하였다. 열화에 의한 가소제 성분의 변화를 추정하기 위해 분석 결과를 바탕으로 plasticizer index(%), 이하 PI)를 계산하였다. PI는 열화 전·후로 흡광도에 차이가 없는 PVC의 C-H(1425 cm<sup>-1</sup>) 흡광도 대비 가소제의 C=O(1710~1730 cm<sup>-1</sup>) 흡광도를 비교하는 지수이다(Munoz *et al.*, 2014). PI가 양의 값을 취하면 열화 전 대비 가소제의 흡광도가 증가한 것이며, 반대로 음의 값을 취하면 열화 전 대비 가소제의 흡광도가 감소한 것이다. 이를 통해 열화에 의한 가소제 손실량을 추정하고자 하였다. PI 계산식은 아래와 같다. DOP와 DOA 첨가 시편의 C=O 결합은 1718 cm<sup>-1</sup>에서, TOTM 첨가 시편은 1729 cm<sup>-1</sup>에서 최대 흡광도를 보였으므로 해당 파장대를 기준으로 PI를 계산하였다.

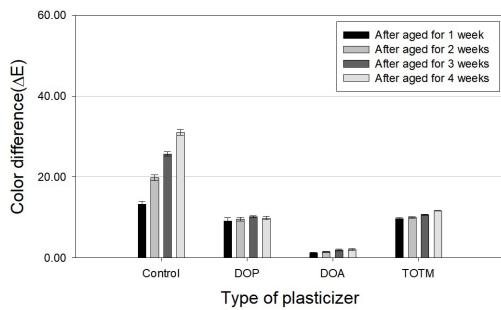
$$PI(\%) = \frac{A_2 \left( \frac{1718 \text{ or } 1729 \text{ cm}^{-1}}{1425 \text{ cm}^{-1}} \right) - A_1 \left( \frac{1718 \text{ or } 1729 \text{ cm}^{-1}}{1425 \text{ cm}^{-1}} \right)}{A_1 \left( \frac{1718 \text{ or } 1729 \text{ cm}^{-1}}{1425 \text{ cm}^{-1}} \right)} \times 100$$

$$A_1 = \text{Absorbance before degradation}$$

$$A_2 = \text{Absorbance after degradation}$$

**Table 1.** Surface before and after aged under UV light( $\times 40$ )

Type of sample	Period of aging				
	Before aging	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Control					
DOP					
DOA					
TOTM					



**Figure 1.** Color difference( $\Delta E$ ) after aged under UV light.

#### 2.2.4. 세척제 적용 평가

세척 평가에는 TOTM 첨가 PVC를 사용하였다. 인공 열화 실험과 동일한 조건에서 열화하여 가소제를 삼출시켰다. 이후 극세사 천에 세척제를 흡수시켜 직선 방향으로 3회 세척하였다. 세척제 용량은 극세사 천이 완전히 흡수할 수 있는 양을 측정 후 선정하였다. 세척 후 시편 표면에 세척제가 잔류하지 않도록 건조된 극세사 천 혹은 증류수에 적신 극세사 천으로 한 번 더 닦아내었다.

삼출된 가소제의 제거 여부 및 세척제에 의한 손상 여부

를 확인하기 위해 광학현미경을 이용한 표면 관찰, 색도 측정, 중량변화율 측정 및 FT-IR 분석을 진행하였다. FT-IR 분석은 scan range  $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , resolution  $4\text{ cm}^{-1}$ , background scan number 24, sample scan number 24의 조건으로 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 가소제 종류별 열화 특성

##### 3.1.1. 자외선 열화 시편의 열화 특성

###### ① 표면 특성

전반적으로 열화 기간이 길어질수록 표면 요철이 증가하였으며, 이러한 경향은 가소제가 첨가되지 않은 대조군에서 가장 두드러지게 나타났다. 가소제가 첨가된 시편 중에서는 DOA 첨가 시편의 표면 요철이 비교적 두드러졌다. 가소제 삼출 현상은 TOTM 첨가 시편에서 유일하게 확인되었다(Table 1).

색차는 DOA 첨가 시편에서 가장 미미하였으며, DOP 첨가 시편과 TOTM 첨가 시편에서 높게 나타났다(Figure 1). 대조군의 색차가 가장 높게 나타난 점은 표면 관찰 결과와 동일하였다.

② 중량변화율

중량은 열화기간이 증가할수록 감소하였다(Figure 2). 4 주 열화를 기준으로 대조군의 중량감소율은 1.96%였으며 이는 PVC의 탈염화수소 반응에 의한 것으로 판단된다. DOP와 TOTM 첨가 시편은 1.00% 이하의 중량감소율을 보였으며 DOP와 TOTM은 휘발되는 경향이 적을 뿐만 아니라 PVC의 탈염화수소 반응을 지연시키는 것으로 보인다. 반면 DOA 첨가 시편은 4.00% 이상의 중량 감소가 발생하였으며 상대적으로 휘발되는 경향이 높은 것으로 판단된다.

③ 화학적 특성

가소제가 첨가되지 않은 대조군은 탈염화수소 반응에 의해 3000~2850 cm<sup>-1</sup>의 C-H 결합과 600 cm<sup>-1</sup> 부근 C-Cl 결합의 흡광도가 감소하였으며, 1700 cm<sup>-1</sup>의 흡광도가 증가하였다(Figure 3).

가소제 첨가 시편의 1730~1710 cm<sup>-1</sup> 피크는 가소제의 C=O 결합에 의한 것으로, DOP, DOA 첨가시편은 열화에 의한 변화가 없었다. TOTM 첨가 시편의 경우 열화 1주차에 C=O 결합 흡광도가 감소하였다가 2주차부터 다시 증가하였다. 600 cm<sup>-1</sup> 대에서 나타나는 PVC의 C-Cl 결합 흡광도는 점차 감소하는 경향을 보였다(Figure 4).

PI 지수는 세 종류의 가소제 첨가 시편 모두 1주차에 급격히 감소하였다가 점차 상승하였다(Table 2). 특히 DOA 첨가 시편은 전체 열화 기간을 통틀어 PI가 가장 낮았다. TOTM 첨가 시편은 열화가 진행되면서 PI가 매우 급격히 상승하였다.

3.1.2. 고온 열화 시편의 열화 특성

① 표면 특성

자외선 열화 시편과 마찬가지로 열화될수록 표면 요철

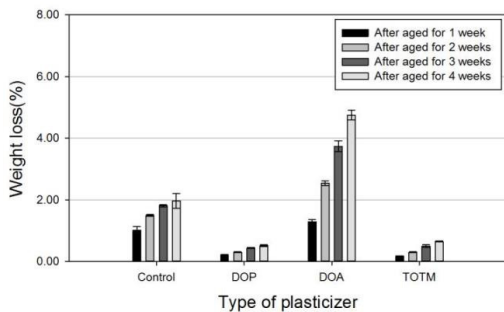


Figure 2. Weight loss (%) after aged under UV light.

이 증가하였다. 단 모든 시편에서 가소제가 삼출되지 않았다(Table 3).

색차의 경우 세 종류의 가소제 첨가 시편 모두 9~11 사이의 유사한 정도를 보였으며, 대조군에서는 색차 50 이상의 극단적인 변색이 발생하였다(Figure 5). 가소제를 첨가하지 않은 PVC는 고온에 매우 취약한 것으로 판단된다.

② 중량변화율

중량감소는 DOA, DOP, TOTM 첨가 시편 순으로 높게

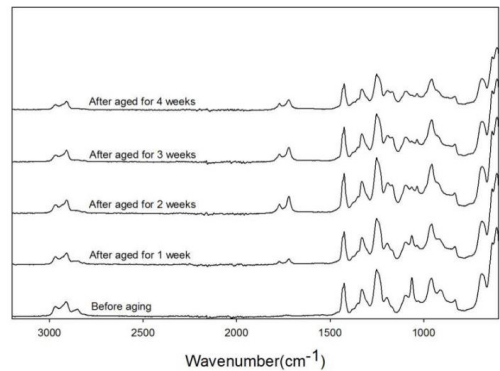


Figure 3. FT-IR spectra of unplasticized PVC before and after aged under UV light.

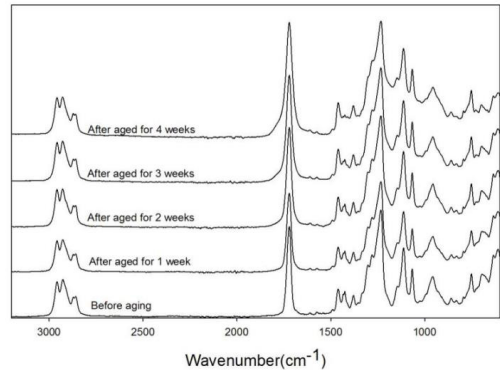



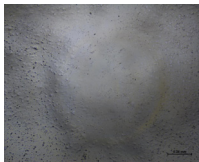
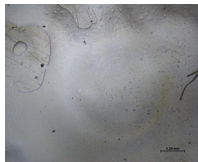
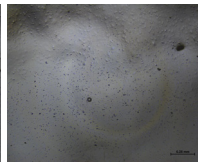
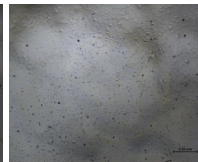
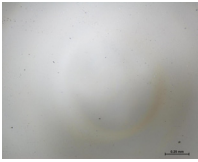
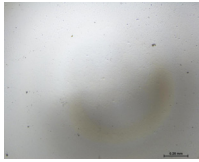
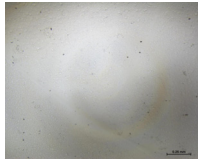
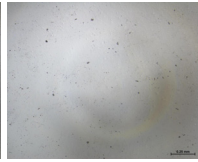
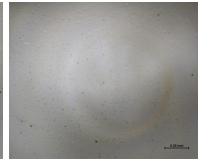
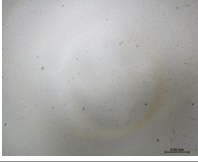
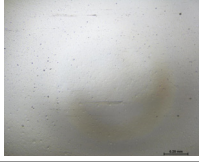
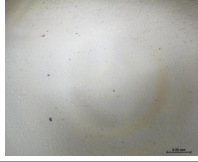

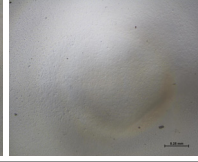
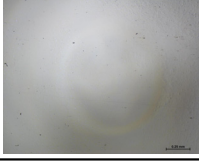
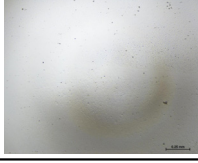
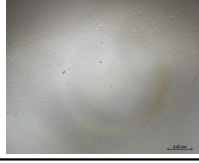
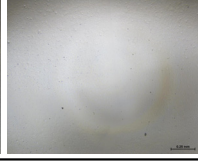
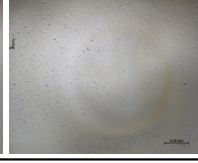
Figure 4. FT-IR spectra of TOTM-PVC before and after aged under UV light.

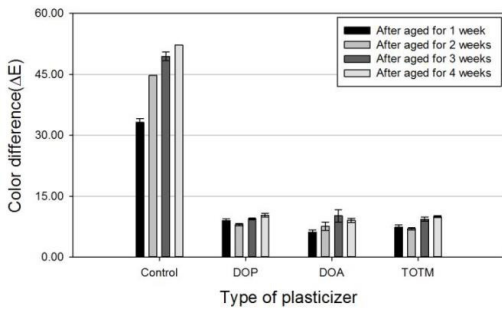
Table 2. PI (%) of plasticized PVC after aged under UV light

Type of sample	Period of aging			
	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
DOP-PVC	-9.31	-1.13	-4.10	3.37
DOA-PVC	-13.45	-8.05	-6.12	-5.06
TOTM-PVC	-13.27	-3.33	10.01	13.73

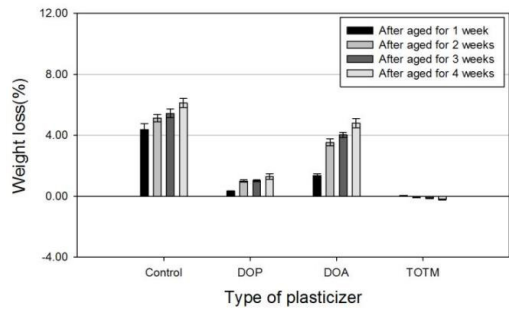


**Table 3.** Surface before and after aged at 80°C (×40)

Type of sample	Period of aging				
	Before aging	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
Control					
DOP					
DOA					
TOTM					



**Figure 5.** Color difference(ΔE) after aged at 80°C.



**Figure 6.** Weight loss (%) after aged at 80°C.

나타났다(Figure 6). DOA 첨가 시편의 중량감소율은 자외선 열화 시편과 유사하였으나 DOP 첨가 시편은 자외선 열화 대비 약 2배 높게 나타났다. TOTM 첨가 시편은 열화기간이 길어질수록 중량이 미세하게 증가하였다. 대조군은 세 종류 가소제 첨가 시편보다 더 높은 중량감소를 보였으며 가소제를 첨가하지 않은 PVC가 상대적으로 고온에 취약함을 알 수 있었다.

③ 화학적 특성

대조군은 탈염화수소 반응에 의한 3000~2850 cm<sup>-1</sup> Cl-C-H 결합과 600 cm<sup>-1</sup> 부근 C-Cl 결합의 흡광도가 감소하였다(Figure 7). 그러나 자외선 열화한 대조군과는 달리 1700 cm<sup>-1</sup>대에서 PVC 산화에 의한 C=O 결합의 흡수피크는 나타나지 않았다.

DOP와 DOA 첨가 시편은 600 cm<sup>-1</sup> 대 C-Cl 결합의 흡광도가 감소하는 경향이 보이나 전반적으로 큰 차이는 확인되지 않았다(Figure 8, 9). TOTM 첨가 시편 또한 열화

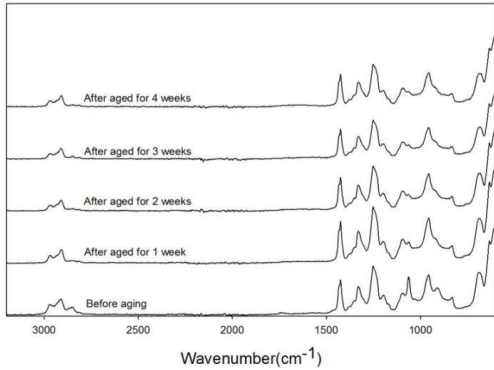


Figure 7. FT-IR spectra of unplasticized PVC before and after aged at 80°C.

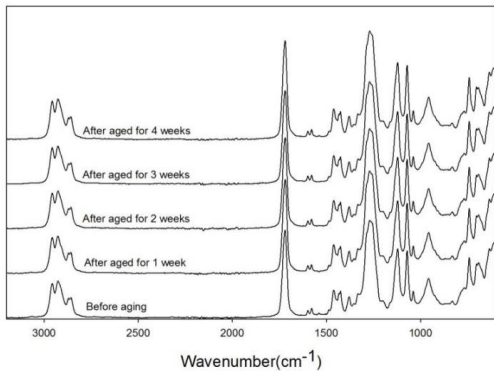


Figure 8. FT-IR spectra of DOP-PVC before and after aged at 80°C.

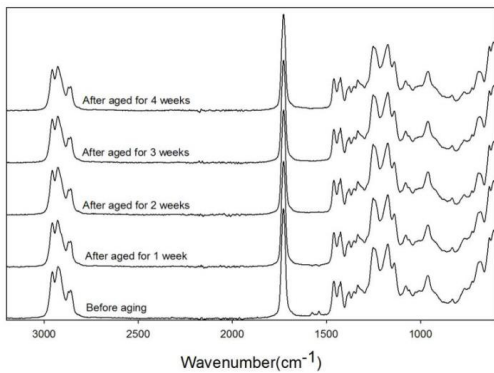


Figure 9. FT-IR spectra of DOA-PVC before and after aged at 80°C.

전·후로 차이가 없었으며 가소제가 삼출되지 않아 가소제 피크의 흡광도도 변화가 없었다. PI의 경우 TOTM 첨가 시편은 증가하였다가 점차 감소하는 경향을 보였다(Table 4).

Table 4. PI (%) of plasticized PVC after aged at 80°C

Type of sample	Period of aging			
	1 week	2 weeks	3 weeks	4 weeks
DOP-PVC	8.73	4.14	4.15	2.20
DOA-PVC	3.46	-0.81	-1.10	-3.58
TOTM-PVC	4.76	5.97	5.58	1.43

Table 5. Surface of TOTM-PVC before and after cleaning(×40)

Type of cleaner	Number of times to clean			
	Before cleaning	1	2	3
Control				
Distilled water				
Ethyl alcohol				
KOH solution				
Surfactant				
Commercial cleaner				

DOP, DOA 첨가 시편은 꾸준히 감소하였으며 특히 전체 열화기간을 통틀어 DOA 첨가 시편의 PI가 가장 낮았다.

### 3.2. 세척제 적용 평가

#### 3.2.1. 표면 특성

대조군(세척제를 사용하지 않고 극세사 천으로만 세척)과 증류수는 세척 효과가 없었고 시판 세척제는 세척효과가 미미하였다. 에틸알코올, KOH 수용액, 계면활성제로 순으로 세척 효과가 뛰어났다. 계면활성제로 3회 세척한 시편의 표면에 세척제가 잔류하여 육안으로 관찰되었다(Table 5). 세척 전·후 색도는 다섯 종류의 세척제 모두 변화가 거의 없었다(Figure 10).

#### 3.2.2. 중량변화율

본실험에 앞서 세척제가 PVC 자체에 미치는 영향을 평

가하고자 침적테스트를 실시하였다. 모든 시편의 중량 변화율이 1% 이내로 나타나 세척제가 PVC에 영향을 미치지 않음을 확인하였다(Figure 11). 같은 실험을 TOTM 침가 시편을 대상으로 실시한 결과 에틸알코올에 침적시킨 시편은 약 3%의 중량 감소가 발생하였으며, KOH 수용액과 시판 세척제에 침적시킨 시편은 약 0.6% 중량이 증가하였다(Figure 12).

극세사천에 세척제를 흡수시켜 세척한 결과는 Figure

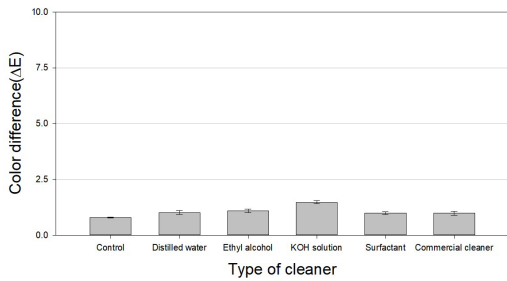


Figure 10. Color difference( $\Delta E$ ) of TOTM-PVC after cleaning three times.

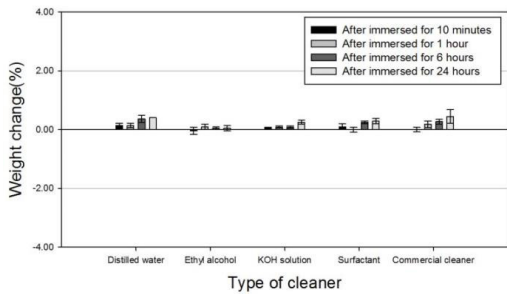


Figure 11. Weight change (%) of unplasticized PVC during immersion in cleaning agents.

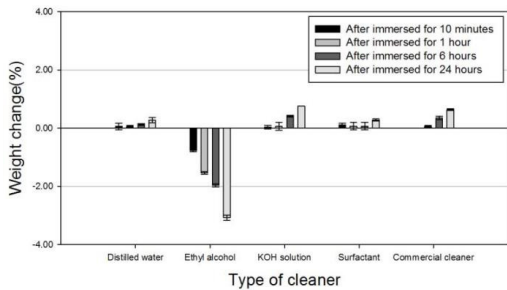


Figure 12. Weight change (%) of TOTM-PVC during immersion in cleaning agents.

13과 같다. 에틸알코올, KOH 수용액, 시판 세척제로 세척한 시편은 중량이 미세하게 감소하였고, 계면활성제 세척 시편은 중량이 증가하는 경향을 보였다.

### 3.2.3. 화학적 특성

1700  $\text{cm}^{-1}$  대에서 강하게 나타나는 흡수피크는 가소제의 C=O 결합에 의한 것으로, 에틸알코올로 세척한 시편에

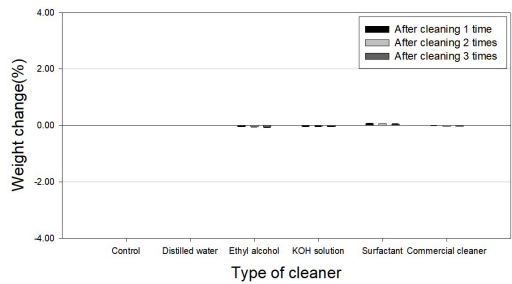


Figure 13. Weight change (%) of TOTM-PVC after cleaning.

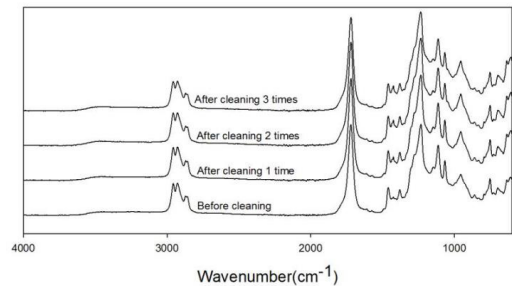


Figure 14. FT-IR spectra of TOTM-PVC before and after cleaning with ethyl alcohol.

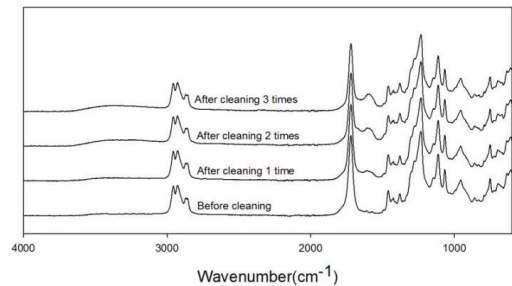
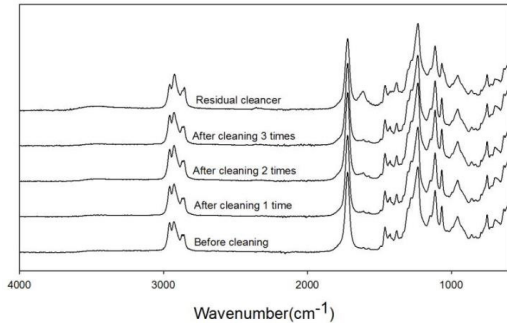


Figure 15. FT-IR spectra of TOTM-PVC before and after cleaning with KOH solution.





**Figure 16.** FT-IR spectra of TOTM:PVC before and after cleaning with surfactant.

서 세척 횟수가 증가할수록 해당 피크의 흡광도가 감소하였다(Figure 14). 그러나 에틸알코올과 마찬가지로 세척효과가 뛰어났던 KOH 수용액과 계면활성제 세척 시편은 해당 피크의 변화가 미미하였다(Figure 15, 16). 오히려 3500~3000  $\text{cm}^{-1}$ , 1635  $\text{cm}^{-1}$ 에서 잔류 세척제의 흡수피크가 관찰되었다. 단 계면활성제 세척 시편은 1~3회 세척 후 측정된 모든 스펙트럼에서 잔류 세척제의 흔적이 보이지 않았다. 현미경 관찰 시 세척제가 잔류한 것이 확인되는 부분을 재측정한 결과 세척제에 의한 피크(1630  $\text{cm}^{-1}$ )가 나타났다.

#### 4. 결론

열화 특성 평가 결과 가소제 종류에 따라 열화 양상이 상이함을 확인하였다. 고온 조건과 자외선 조건에서의 열화 양상에도 차이가 있었다. 이를 종합하면 다음과 같다.

PVC에 DOP 첨가 시 변색에 취약하나 상대적으로 중량 감소율과 PI 변화율은 낮았다. 즉 세 종류 시편 중 가소제 손실 경향은 가장 낮은 것으로 판단되며 이는 자외선 조건과 고온 조건 모두 동일하였다.

DOA 첨가 시편은 자외선 조건에 한하여 색변화가 거의 없었다. 그러나 열화 조건에 상관없이 세 종류 시편 중 중량 감소율이 가장 높았으며 PI는 가장 낮았다. 육안 관찰 결과 가소제가 삼출되지 않았으므로 DOA는 휘발되는 경향이 강하다고 판단된다.

열화된 TOTM 첨가 시편에서는 변색이 발생하였다. 중량 손실 정도는 낮았으나 자외선 열화한 시편에서 가소제 삼출 현상이 나타났다.

이상의 결과는 각 가소제의 물성과 관련된 것으로 보인다. DOP는 폴리머와의 상용성이 가장 좋은 가소제로 알려져 있으며 다른 두 가소제에 비해 상대적으로 분자량

(MW=391)이 높다. 반면 DOA는 분자량(MW=370)이 가장 낮다. 또한 DOA를 포함한 아디페이트계 가소제는 DOP와 같은 프탈레이트계 가소제에 비해 내열성이 낮고 휘발성 및 이행성이 높다고 보고된 바 있다(Mark, 2013). TOTM은 세 가소제 중 분자량(MW=546)이 가장 높으나(Wikes *et al.*, 2005) 내열성이 좋고 휘발성은 낮다. 분자량과 휘발성이 반비례하기 때문에(Mark, 2013) 자외선 조건에서 가소제 삼출 현상이 발생한 것으로 판단된다.

세척 평가는 열화 시 가소제가 삼출된 TOTM 첨가 시편을 대상으로 진행하였다. 평가 결과 에틸알코올, KOH 수용액, 계면활성제 순으로 세척 효과가 좋았다.

에틸알코올은 세척 효과가 가장 뛰어났으나 가소제를 첨가한 시편을 침적시켰을 때 시편의 중량 감소율이 매우 높게 나타났다. 또한 에틸알코올은 세척 1회만에 삼출된 가소제의 대부분을 제거하였음에도 불구하고 반복 세척 시 중량과 가소제 피크의 흡광도가 지속적으로 감소하였다. 이를 고려하면 에틸알코올은 표면에 삼출된 가소제뿐만 아니라 시편 내부에 존재하는 가소제에도 영향을 미치는 것으로 판단되며 따라서 세척제로 적합하지 않다.

KOH 수용액은 에틸알코올 다음으로 세척 효과가 좋았으며 육안상 시편 표면에 세척제의 잔여물도 보이지 않았다. 그러나 적외선 분광분석 시 KOH 수용액에 의한 피크가 확인되었으며 극세사 천으로 다시 닦아내도 사라지지 않았다. 이는 곧 KOH 수용액이 시편 내부에 흡수된다는 것을 의미하며 따라서 삼출된 가소제 세척에 적합하지 않다고 생각된다.

계면활성제의 경우 시편 일부분에 잔류하는 것이 관찰되었으나 증류수에 적신 극세사 천으로 쉽게 닦아낼 수 있었다. KOH 수용액과 달리 시편 내부에 흡수되지 않고 표면에 잔류하므로 재세척이 용이하였다. 실제 플라스틱 작품에 적용 시 농도를 희석하여 사용한다면 세척효과와 안정성 측면에서 가장 효율적일 것으로 사료된다.

본 연구에서는 플라스틱의 열화 현상 중 상대적으로 연구된 바가 적었던 가소제 삼출 현상에 대해 열화 특성 평가와 세척제 적용 평가를 실시하였다. 이를 통해 가소제 종류와 열화 조건에 따라 플라스틱의 열화 특성이 다르고 가소제 삼출 여부 또한 차이가 있음을 확인하였다. 삼출된 가소제 세척에 적합한 세척제 또한 확인할 수 있었다. 가소제가 손실된 플라스틱은 유연성이 감소하고 경도가 높아져 파손의 위험성이 높아진다. 향후 강화 처리에 대한 연구가 추가적으로 수행된다면 플라스틱 작품의 종합적 보존·관리에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## REFERENCES

- Bertrand, L., Alban, F. and Graham, M., 2012, Preservation of plastic artefacts in museum collections. CTHS, Paris, 109-137.
- Bernard, L., Cueff, R., Breysse, C., Decaudin, B., Saoutou, V. and Armed Study Group, 2015, Migrability of PVC plasticizers from medical devices into a simulant of infused solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 485(1), 341-347.
- 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(2), 127-138. (in Korean with English abstract)
- Jeong, J.C., 2010, Chemistry and polymers in life. *Jayuacademy*, Paju, 250-300. (in Korean)
- Joel, R.F., 1996, Polymer science and technology (Kim, W.S., trans.). *Jayuacademy*, Paju, 250-254. (Original work published 1996)
- Kim, W. and Gye, M.C., 2017, Maleficent effects of phthalates and current states of their alternatives: A review. *Korean Journal of Environmental Biology*, 35(1), 21-36. (in Korean with English abstract)
- Kondyli, E., Demertzis, P.G. and Kontominas, M.G., 1992, Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from food-grade PVC films into ground-meat products. *Food Chemistry*, 45(3), 163-168.
- Lee, S.J., Yuk, J.S., Kim, A.R., Choung, J.S., Shin, J.H. and Kim, Y.W., 2017, Polyvinylchloride plasticized with acetylated monoglycerides derived from plant oil. *Applied Chemistry for Engineering*, 28(1), 42-49. (in Korean with English abstract)
- Marcilla, A., Garcia, S. and Gracia-Quesada, J.C., 2007, Migrability of PVC plasticizers. *Polymer Testing*, 27(2), 221-233.
- Mark, H.F., 2013, *Encyclopedia of polymer science and technology*. Wiley, Hoboken, 498-525.
- Munoz, C.M., 2010, Surface modification of plasticized PVC by dry cleaning methods: Consequences for artworks. *Applied Surface Science* 256(11), 3567-3572.
- Munoz, C.M., Egsgaard, H., Landaluze, J.S. and Dietz, C., 2014, A model approach for finding cleaning solutions for plasticized poly (vinyl chloride) surfaces of collections objects. *Journal of the American Institute for Conservation*, 53(4), 236-251.
- Sale Jr, D., 1988, The effect of solvent on four plastics found in museum collections: a treatment dilemma. *Modern Organic Materials Meeting*, Edinburgh, April 14-15, 105-114.
- Shashoua, Y.R., 2001, Inhibiting the deterioration of plasticized poly (vinyl chloride) - A museum perspective. Ph. D. thesis, The Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, 16-27
- Son, T.M. and Lee, C.Y., 2008, Paint base engineering. *Donghwa Technology*, Paju, 176-180. (in Korean)
- Wikes, C.E., Summers, J.W. and Daniels, C.A., 2005, *PVC handbook*. Hanser, Munich, 173-193.
-