

에폭시 수지/무기물 첨가제 복합체의 열팽창계수 조절 및 석조문화재의 응용

최용석 | 채일석 | 강용수*¹ | 원종옥** | 김정진*** | 김사덕****
한양대학교 화학공학과, *¹한양대학교 에너지공학과, **세종대학교 화학과,
안동대학교 지구환경과학과, *국립문화재연구소 보존과학센터

Tuning Thermal Expansion Coefficient of Composites Containing Epoxy Resin/Inorganic Additives for Stone Conservation

Yong Seok Choi | Il Seok Chae | Yong Soo Kang*¹ | Jongok Won** | Jeong-Jin Kim*** | Sa Dug Kim****

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

*¹WCU Program Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

**Department of Chemistry, Sejong University, Seoul, 143-747, Korea

***Department of Earth and Environmental Sciences, Andong University, Andong, 760-749, Korea

****Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 350-701, Korea

¹Corresponding Author: kangys@hanyang.ac.kr, +82-2-2220-2336

초 록 석조문화재에 사용되는 에폭시 수지에 열팽창계수가 낮은 무기물을 첨가하여, 석재와 비슷한 수준으로의 열팽창계수 조절 및 무기물 첨가에 따른 기계적 변화를 연구하였다. 사용된 에폭시 주제는 hydrogenated bisphenol A (HBA), 경화제로는 상온에서 경화가 가능한 Isophoronediamine (IPDA), 점도 조절을 위한 반응성 희석제로는 di-functional polyglycidyl epoxide (DPE)를 선정하였으며 열팽창계수를 조절하기 위한 무기물 첨가제는 talc와 fused silica를 사용하였다. 에폭시 수지와 희석제의 함량에 따라 점도를, 에폭시 수지와 무기물 첨가제의 부피비에 따른 열팽창계수를 측정하여 물리·화학적 물성 개선 가능성을 확인하였으며 인장강도, 전단강도 측정을 통하여 기계적 성능을 비교하였다. 연구결과 에폭시 수지에 첨가될 무기물 첨가제의 함량이 커질수록 열팽창 계수가 감소할 뿐만 아니라, 굴곡 강도가 감소하고 전단 강도는 증가하는 특성이 나타났으며, fused silica를 사용한 에폭시 수지가 talc를 사용한 제품군에 비해 열팽창계수가 크게 감소하여 석재와 비슷한 수준으로 조절 가능함을 확인하였다.

중심어: 에폭시, 무기물 첨가제, 열팽창계수

ABSTRACT The thermal expansion coefficient of epoxy/inorganic additives composites was controlled by changing the amount of the inorganic additives such as talc and fused silica. The epoxy resin comprises hydrogenated bisphenol A (HBA)-based epoxide, difunctional polyglycidyl epoxide (DPE) as a diluent and isophorone-diamine (IPDA) as a crosslinking agent, which was subsequently mixed with inorganic additives (talc and fused silica). The thermal expansion coefficient was decreased by increasing amount of inorganic additives, nearly to fresh granite. Fused silica was more effective than talc in lowering the thermal expansion coefficient. Additionally, flexural and tensile strengths of the

composites were getting lower and higher with the amount of the inorganic fillers, respectively. It was thus concluded that an epoxy composite containing inorganic fillers was developed to show much lower thermal expansion coefficient, similar to fresh granite, than the neat epoxy resin, and also proper mechanical strengths for applications.

Key Words: Epoxy, Inorganic additive, Thermal expansion coefficient

1. 서 론

에폭시 수지는 접착성, 내약품성, 내열성, 내마모성 및 기계적 강도가 좋으며 각종 충전제의 혼합사용이 용이하고 장기간 보관이 가능하다는 장점을 가지기 때문에 세계적으로 문화재 보존·복원 재료로서 다양하게 사용되고 있다¹⁻³. 특히 에폭시수지의 높은 강도 및 경화 후 수축률이 적은 점, 다양한 충전제의 혼합이 용이한 점은 석조문화재에 적용되는 합성수지로 적합하기 때문에 보존·복원 과정에 다양한 용도로 적용되고 있다⁴. 에폭시 수지에 적용되는 경화제는 상온 경화성의 polyamine이 주로 사용되고 aromatic, cycloaliphatic amine 또는 poly(ethyleneamine) 등이 접착 특성 및 석재 종류에 맞춰 개발되고 있으며, 각 상황에 알맞은 특성을 부여하기 위해 경화 촉진제 및 지연제, 희석제 등을 적용하기도 한다^{5,6,7}.

국내의 석조문화재는 주로 옥외에 위치하고 있으며 사계절이 뚜렷한 기후조건 하에 존재하기 때문에 다양한 환경 인자의 영향을 받게 된다. 또한 이러한 환경 인자는 석

조문화재에 적용된 에폭시 수지에도 영향을 주게 된다. 여기서 온도의 변화는 석조문화재에 적용된 에폭시 수지의 수축-팽창에 영향을 줄 수 있는 인자이다⁸. 일반적으로 에폭시 수지의 큰 단점으로 높은 열팽창계수를 언급할 수 있다. 이는 석재의 낮은 열팽창계수와 큰 차이를 보이기 때문에 에폭시 수지를 석조문화재에 적용할 경우 온도 변화에 따른 열팽창계수의 변화를 통해 석재에 2차적인 손상이 일어날 가능성이 있다. 예를 들어 석재에 갈라진 틈에 에폭시 수지를 충전 했을 경우 온도 변화에 의한 수축-팽창의 반복으로 인해 석재에 2차적인 응력이 가해질 것이며 이는 석재의 손상에 영향을 주는 하나의 인자로 작용되어지는 것이다. 따라서 에폭시 수지 혹은 첨가제가 함유된 에폭시 수지 복합체의 열팽창계수를 낮추어 온도 변화에 의한 수축-팽창률을 낮추게 된다면 에폭시 수지와 석재 사이에 가해지는 응력을 최소화 하여 안정성 향상에 큰 도움을 줄 수 있을 것이다⁹.

따라서 본 연구에서는 석조문화재에 사용될 새로운 에폭시 수지를 개발하고, 이들의 열팽창계수를 낮추기 위한

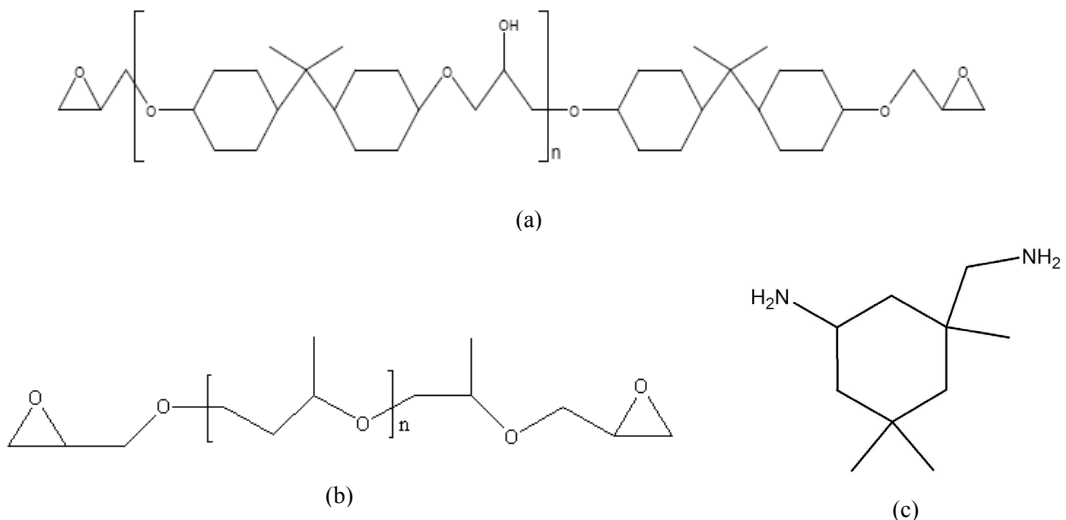


Figure 1. Chemical structure of (a) HBA, (b) DPE, (c) IPDA.

Table 1. Characteristic of talc and fused silica.

	Talc	Fused Silica
Chemical Formula	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	SiO ₂
Size	23μm	12μm
Color	Grayish white	White
Thermal Expansion Coefficient	8ppm/°C	0.5ppm/°C

방안으로, 열팽창계수가 낮은 무기물 첨가물인 talc, fused silica 등 나노입자를 에폭시 수지에 적용하여 열팽창계수 및 기계적 강도를 개선하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 황변현상을 억제하기 위해 기존의 bisphenol A 타입의 벤젠 구조를 지방족 사이클 타입으로 교체한 hydrogenated bisphenol A (HBA)계열의 에폭시 수지를 (Kukdo Chemical co. Ltd.)을 사용하였다^{4,5}. 경화제로는 아민계 경화제인 isophorone diamine을 (IPDA, Kukdo Chemiacal co. Ltd.)을 사용하였다. 그리고 점도 조절을 위한 반응성 희석제는 difunctional polyglycidyl epoxide (DPE, Kukdo Chemical co. Ltd.)를 선정하였다. HBA, IPDA, DPE의 구조는 Figure 1에, 무기 첨가물인 talc와 fused silica의 특성은 Table 1에 요약하였다. 또한 석조문화재에 적용되고 있는 상업 에폭시 수지인 Araldite AY-103/HY-956 (Ciba-Geigy Ltd.)과 L-30 ((주) 풍림)을 비교대상으로 선정하였다.

2.2. 실험방법

HBA에 반응성 희석제인 DPE를 0, 20, 33, 50, 100 phr 로 섞어 혼합물을 제조하고 이에 대하여 경화제인 IPDA를 당량비로 각각 첨가하여 mechanic stirrer (600rpm)으로 5분간 교반하였고, 무기첨가제를 0, 50, 100, 150, 200 vol% 단위로 첨가하여 접착제를 준비하였다. 제조된 접착제는 기포를 제거하기 위하여 10분간 진공 오븐에 넣어 탈포 작업을 한 후 시편을 제작하였다.

에폭시 수지의 경화 점도는 Vibro Viscometer (Coretech Company Ltd., SV-10)을 사용하여 평균온도 27.9°C에서 측정하였다. 열팽창계수는 Dilatometer (BÄHR-Thermoanalyse

GmbH, DIL 801L AIR)을 이용하여 DIN 51045에 따라 6×6×8mm의 시편을 제작하여 측정하였다. 또한 열팽창으로 인한 시편의 길이변화는 각 에폭시마다 동일한 폭을 가지는 시편을 준비하여 80°C의 오븐에 30분간 넣어 시편을 준비하고 각 시편 당 측정된 열팽창계수와 측정된 초기폭(L₀)을 이용하여 이론적 수치(L_T)를 측정하였다. 치수 변화 이론값은 $\alpha = \Delta L / L_0 \Delta T$ (α : 열팽창계수, ΔL : L_T-L₀, ΔT : 온도변화량) 식으로부터 얻었다^{10,11}.

기계적 특성을 확인하기 위하여 접착제의 굴곡 강도 (bending strength) 및 인장강도 (tensile lap-share strength)를 측정하였다. 굴곡강도는 ISO 178에 따라 실리콘 몰드를 이용하여 130×10×4 mm 시편을 제작하여 Universal Testing Machine (Instron 5560, Instron U.K.)을 이용하여 2mm/min의 속도로 3점 굴곡시험을 측정하였다. 인장강도는 ISO 4587에 따라 130×25.4×2 mm 크기의 스테인레스 패널을 이용하였고 패널 사이에 0.2mm의 두께로 스페이서를 도입한 후 2.54×1.3 cm의 면적에 에폭시를 도포하여 샘플을 제작하였다. 제작된 샘플은 Universal Testing Machine (Instron 4465, Instron U.K.)을 사용하여 2mm/min 속도로 인장시험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

과거 석조문화재의 보존처리 과정에서 보편적으로 사용되는 에폭시 수지는 방향족 화합물인 bisphenol-A 계열의 AW106/HY-837 or HY-953, AY-103/HY-956 등이 많이 사용되었으며, 이들은 방향족의 특성상 옥외에 장기간 노출되는 경우 황변현상을 일으키는 우려가 있다. 이러한 황변현상을 방지하기 위하여 지방족 계열의 L-30, L-40 ((주) 풍림) 에폭시 수지가 개발되어 국내에서 사용되고 있다^{4,12,13}. 본 연구에서는 황변현상을 방지하고, 점도와 반응속도를 조절할 수 있는 HBA계 새로운 에폭시 수지를 개발하였으며 위의 3종류의 에폭시 수지에 대한 점도 및 반응속도에 대한 경화특성 연구 및 에폭시수지에 무기물 첨가에 따른 열팽창계수 및 기계적 강도 변화에 대한 연구를 수행하였다.

3.1. 에폭시수지의 경화 특성

에폭시수지는 석조문화재의 다양한 보존·복원 과정에 맞추어 점도를 다르게 설정해야 한다. 따라서 에폭시수지의 경화 반응속도에 따른 온도 변화와 이에 상응하는 점도

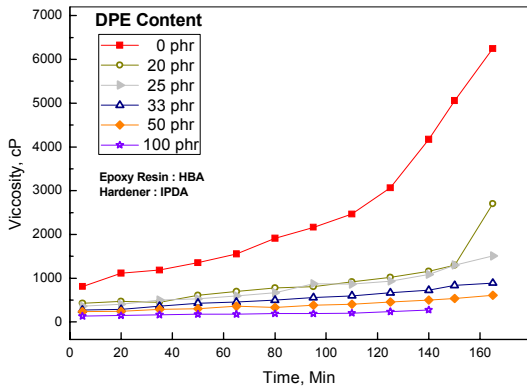


Figure 2. Viscosity changes of HBA/IPDA with DPE as a function of reaction time.

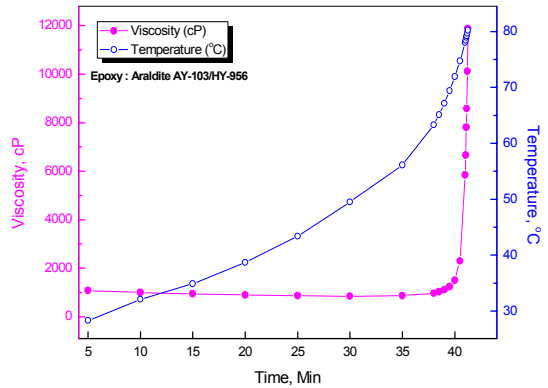


Figure 3. Viscosity and temperature changes of Araldite AY-103/HY-956 as a function of reaction time.

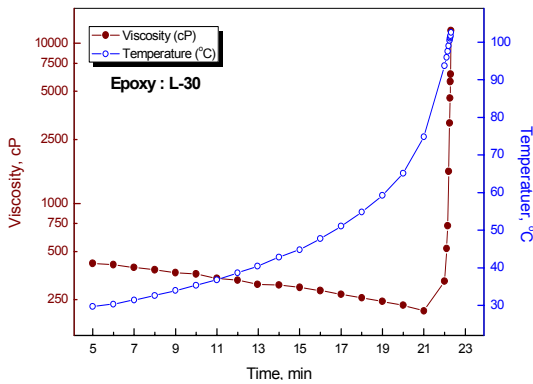


Figure 4. Viscosity and temperature changes of L-30 as a function of reaction time.

변화는 에폭시의 경화 거동 특성을 결정하는데 매우 중요한 요인이다. 다음에 새로 개발된 HBA계 에폭시 수지, Araldite AY-103/HY-956, L-30에 대한 경화 시 점도 변화를 측정하였다.

HBA에 반응성 희석제인 DPE를 교반한 후 저점도의 IPDA 경화제를 넣어 교반한 후 경화 시 점도를 측정하고 이를 Figure 2에 나타내었다. HBA계의 경화 점도는 반응성 희석제의 DPE의 비율이 높아질수록 낮아지며, 희석제의 양을 조절함으로써 각 상황에 맞는 적절한 점도를 조절할 수 있다.

Araldite AY-103/HY-956의 경화 시 점도 및 온도변화를 Figure 3에 나타내었다. Araldite AY-103/HY-956은 40분 이후 점도가 높아져 경화가 급격히 진행된다. 이러한 경화속도는 일반적인 작업에 적합한 경화속도를 가지고 있다고 판단되나 주제의 경우 HBA계열 에폭시수지가 아니기 때문에 환경현상에 취약한 단점을 가지고 있다.

L-30의 경화시 점도 및 온도 변화를 Figure 4에 나타내었다. L-30의 경우 초반에 낮은 점도를 갖기 때문에 무기 첨가물 적용이 용이하나 20분 이후에 점도가 급격히 증가하여 5분 이내에 경화가 마무리 된다. 특히 경화하는 과정에 온도가 급격히 증가하며 이는 초반 점도가 낮아지는데 큰 영향을 주는 것으로 판단된다. 따라서 L-30은 경화속도가 매우 빠르기 때문에 현장 처리 시 혼합 후 신속히 작업을 진행해야 할 경우 유용하며 경화 시 높은 온도는 풍화된 석재에 손상을 줄 수 있기 때문에 에폭시 수지를 얇게 퍼서 적용하는 작업에 적합하다. 그리고 초기 점도가 낮기 때문에 무기 첨가물 적용이 용이하다는 장점이 있다.

3.2. 무기물 첨가를 통한 열팽창계수 변화

외부 환경에 노출되어 있는 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지는 다양한 환경 하에 적용된 후 형태 안정성을 통해 석조문화재에 가해지는 스트레스를 최소화해야 한다. 형태 안정성을 나타내는 대표적인 인자로서 온도에 따른 부피 팽창이 있는데, 이들의 특성은 열팽창계수로 나타낸다. 일반적인 에폭시수지와 석재의 열팽창계수를 Table 2에 나타내었다^{14,15}. 여기서 일반적인 에폭시수지에 비해 석재의 열팽창계수는 매우 낮은데 이와 같은 차이를 최소화하기 위해 석재와 대비하여 열팽창계수가 낮은 무기첨가물을 첨가하여 에폭시수지의 열팽창계수를 낮추어야 한다.

에폭시수지 HBA 및 Araldite AY-103/HY-956, L-30의 무기 첨가물 첨가에 따른 열팽창 계수의 변화를 측정하였다. 무기 첨가물은 talc와 fused silica를 사용하였으며, 이들의 특성은 Table 1에 나타내었다. 흔히 사용되는 talc는 열

Table 2. Thermal expansion coefficient of common epoxy and stones in South Korea^{14,15}.

Stone	Thermal Expansion Coefficient (ppm/°C)	
Common Epoxy	70	- 80
Granite	1.8	- 11.9
Andesite	4.1	- 10.3
Sandstone	4.3	- 13.9
Limestone	0.9	- 12.2
Marble	1.1	- 16.0

팽창계수가 8 ppm/°C이며, fused silica는 0.5 ppm/°C 로 아주 낮다. 규소는 매우 낮은 열팽창계수를 가지고 있기 때문에, Si를 많이 함유하고 있는 두 무기 첨가물을 적용하였다. silica는 건식(fumed)와 용융(fused) 실리카가 있는데, 두 silica는 모두 같은 화학 구조이나, 고온·고압을 통한 제조과정을 거친 fused silica가 열팽창계수 측면에서 더 우수하기 때문에 이를 적용하였다.

HBA/IPDA의 무기물 첨가에 따른 열팽창계수의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 이를 확인하면 무기첨가물의 첨가량이 높아질수록 열팽창계수는 낮아지며 fused silica를 적용한 에폭시 수지의 열팽창계수는 talc를 적용한 에폭시 수지보다 감소폭이 크다.

HBA/IPDA에 반응성 희석제 DPE를 첨가한 에폭시 수지의 무기물 첨가에 따른 열팽창계수의 변화를 Figure 6과 Figure 7에 나타내었다. 전체적으로 무기 첨가물의 함량이 부피비로 100% 이상이 되었을 때 열팽창계수가 급격히 감소되었다. DPE의 함량비를 비교해 보면 전체적으로 DPE가 33 phr 함유된 경우에 비해 20 phr 함유된 에폭시 수지가 열팽창계수가 낮게 측정되었다.

Araldite AY-103/HY-956의 무기물 첨가에 따른 열팽창계수의 변화를 Figure 8에 나타내었다. 여기서 무기첨가물의 첨가량이 높아질수록 열팽창계수는 낮아졌으며 fused silica를 적용하였을 경우 talc를 적용한 경우에 비해 열팽창계수를 효과적으로 낮출 수 있다.

L-30의 무기물 첨가에 따른 열팽창계수의 변화를 Figure 9에 나타내었다. 전체적으로 무기첨가물의 함량이 높아질수록 열팽창계수가 낮아지며 fused silica가 talc보다 열팽창계수를 효과적으로 낮추는 그 차이는 크지 않다.

이를 전체적으로 비교해 보면 무기첨가물 첨가량이 높아질수록 에폭시수지 복합체의 열팽창계수가 낮아진다. 또한 두 종류의 무기 첨가물 중 fused silica는 talc에 비해 열

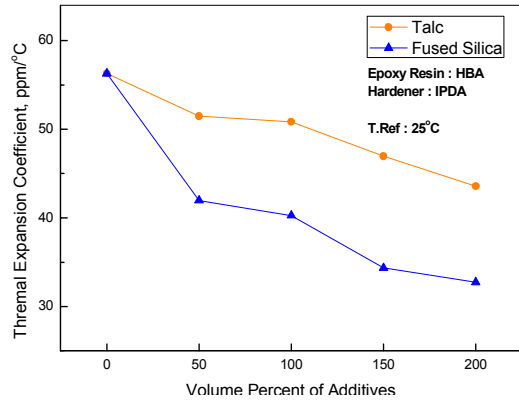


Figure 5. Thermal expansion coefficient of HBA/ IPDA by varying additive contents.

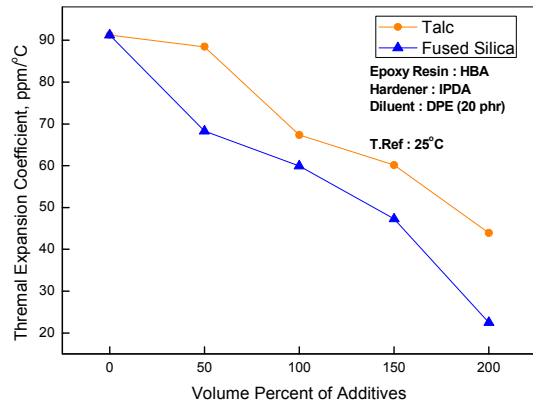


Figure 6. Thermal expansion coefficient of ST-3000/ IPDA with DPE (20 phr) by varying additive contents.

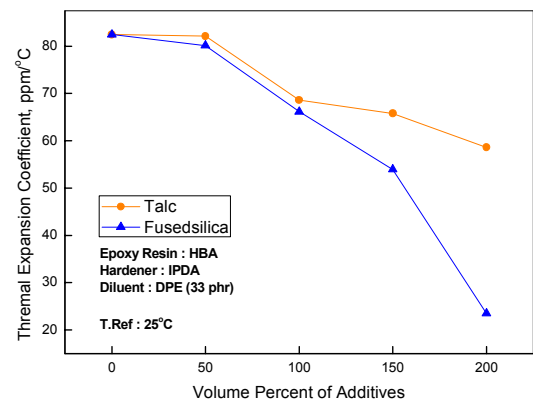


Figure 7. Thermal expansion coefficient of HBA/ IPDA with DPE (33 phr) by varying additive contents.

팽창계수를 효과적으로 낮추고 있는데 이는 fused silica 자체의 낮은 열팽창계수가 에폭시 수지의 높은 열팽창계수를

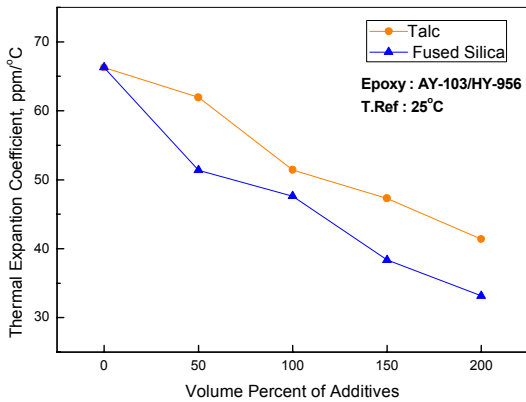


Figure 8. Thermal expansion coefficient of Araldite AY-103/HY-956 by varying additive contents.

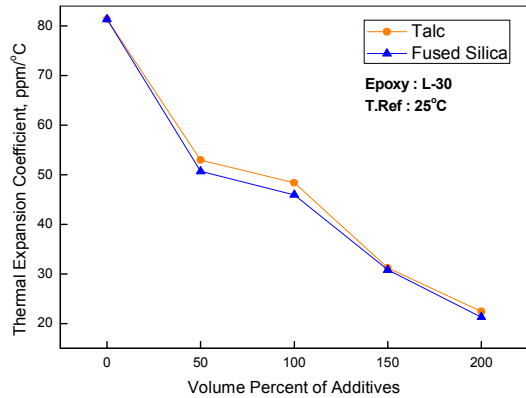


Figure 9. Thermal expansion coefficient of L-30 by varying additive contents.

Table 3. Comparison of theoretical calculation and experimental result of epoxy resins.

Epoxy	Additive	Thermal Expansion Coefficient (ppm)	L0(mm)	Theoretical Value L(mm)	Experimental Value L(mm)	Error
L-30	×	80	10.537	11.001	10.812	1.718 %
	Talc	22	10.271	10.395	10.358	0.356 %
	Fused Silica	21	10.228	10.346	10.334	0.116 %
Araldite AY-103 /HY-956	×	66	10.194	10.564	10.482	0.776 %
	Talc	42	10.169	10.404	10.212	1.845 %
	Fused Silica	33	10.064	10.247	10.104	1.396 %
ST-3000 /IPDA	×	56	10.304	10.621	10.453	1.582 %
	Talc	46	10.168	10.425	10.248	1.698 %
	Fused Silica	33	10.293	10.480	10.334	1.393 %

상쇄시키는데 talc에 비해 효과적이기 때문이라 판단된다.

실험을 통해 얻은 열팽창계수를 이용하여 각 에폭시 시편의 실험값과 이론값을 계산한 결과를 table 3에 나타내었다. 계산 결과 실험값과 이론값의 오차 범위는 최고 1.845%에서 최저 0.116%로 매우 낮은 오차범위를 보여준다. 이와 같은 결과를 통해 무기첨가물의 첨가를 통한 에폭시수지의 열팽창 조절의 가능성 및 정확성을 입증하였으며 그 중 fused silica는 에폭시수지의 열팽창계수를 낮추는데 매우 효과적인 무기첨가물이라 판단된다.

3.3. 무기 첨가제에 따른 기계적 물성 변화

석조문화재에 사용되는 에폭시수지는 적용 후 하중, 외부인자 등 다양한 인자에 의해 영향을 받는다. 따라서 외부

인자에 대한 물리적인 안정성은 문화재에 적용되는 재료를 평가하는데 있어 중요한 요소이다. 에폭시 수지의 탄성을 확인하기 위하여 각각의 에폭시 제품군에 무기 첨가물의 함량을 조절하여 굴곡강도를 측정하였다. 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지의 굴곡강도를 낮춰주게 되면 에폭시의 유연성이 낮아져 실제 석재에 처리한 후 외부 응력이 주어졌을 때 유연성이 낮아진 에폭시 수지가 응력을 먼저 받아 석재에 대한 2차적인 손상이 최소화된다.

HBA/IPDA에 DPE의 함량 및 talc와 fused silica의 부피비에 따른 에폭시수지의 굴곡강도를 Figure 11과 Figure 12에 나타내었다. 측정결과 무기 첨가물의 양이 증가할수록 굴곡강도는 현저히 낮아지는 것을 확인하였다. HBA/IPDA의 경우 neat epoxy에서 DPE를 함유하지 않은 경우에는 매우 높은 굴곡 강도를 보여준다. 따라서 HBA/IPDA를 적용할 경우 무

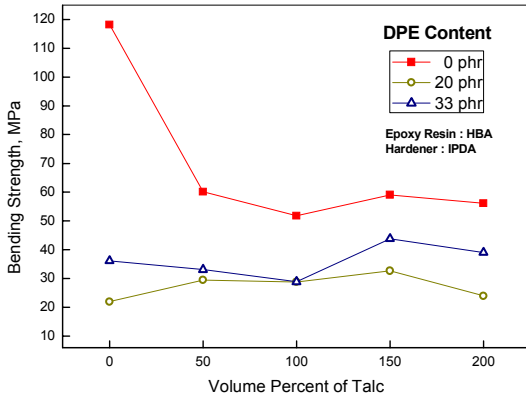


Figure 10. Bending strength of HBA/IPDA with reactive diluent DPE by varying talc content.

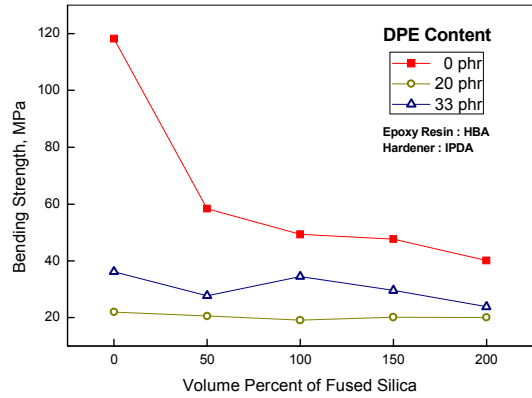


Figure 11. Bending strength of HBA/IPDA with reactive diluent DPE by varying fused silica content.

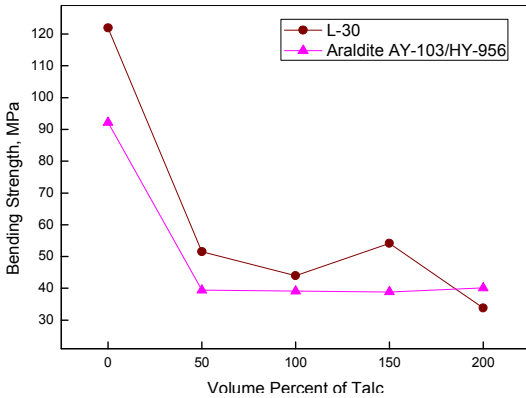


Figure 12. Bending strength of L-30 and Araldite AY-103/HY-956 by varying talc content.

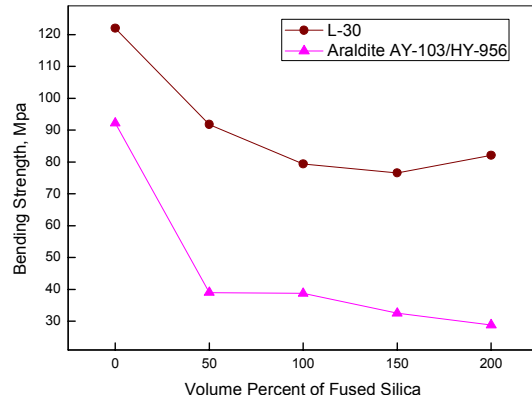


Figure 13. Bending strength of L-30 and Araldite AY-103/HY-956 with by varying fused silica content.

기첨가물을 첨가하여 굴곡 강도를 낮춰 주는 것이 필요하다. 이 시스템의 경우, talc와 fused silica의 차이에 의한 강도차이는 크게 보여주지 않기 때문에 fused silica를 무기 첨가물로 적용하는 것이 열팽창계수 측면에서 유리하다 할 수 있다.

상용화 제품군인 L-30과 araldite AY-103/HY-956의 무기 첨가물에 따른 굴곡강도를 Figure 12와 Figure 13에 나타내었다. 측정 결과 무기첨가물의 함량이 높아질수록 굴곡강도는 낮아지는 것을 확인하였다. 여기서 L-30의 경우, fused silica를 적용한 에폭시 수지는 talc를 적용한 경우에 비해 굴곡강도가 높게 측정되는 경향을 보여준다. L-30에 fused silica를 적용한 에폭시 수지는 굴곡강도를 효과적으로 낮출 수 없으므로 L-30에 fused silica를 적용하는 것은 적합하지 않다고 판단된다.

전체적으로 굴곡강도 측정 결과 무기 첨가물의 함량이 증가할수록 굴곡강도는 낮아지는 경향을 확인하였다. 여기

서 HBA/IPDA의 경우에는 반응성 희석제의 함량 조절을 통해 굴곡 강도를 적절히 조절할 수 있음을 확인하였다. 이러한 성질은 반응성 희석제를 이용하여 점도 조절 및 탄성을 적절히 조절함으로써 석재 균열부에 충전 하여 균열부의 강도 유지 및 석재와 석재 사이의 바인더 역할을 하게 되는 에폭시수지에 응용하기에 적합할 것으로 판단된다.

석재를 접합하는데 있어 사용되는 재료의 접착력은 접착제의 사용 기준을 평가하는 중요한 요소이다. 에폭시수지의 재료 사이에 접착력을 측정하기 위해 인장강도를 측정하였다. 여기서 강도는 단단한 재질 사이의 인장강도 측정값을 접착면적으로 나누어 단위 면적당 작용하는 응력을 측정하였다.

HBA/IPDA에 DPE의 함량 및 talc와 fused silica의 부피비에 따른 에폭시수지의 굴곡강도를 Figure 14와 Figure 15에 나타내었다. 측정 결과 무기 첨가제의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하는 것을 확인했다. HBA/IPDA의 경우 반

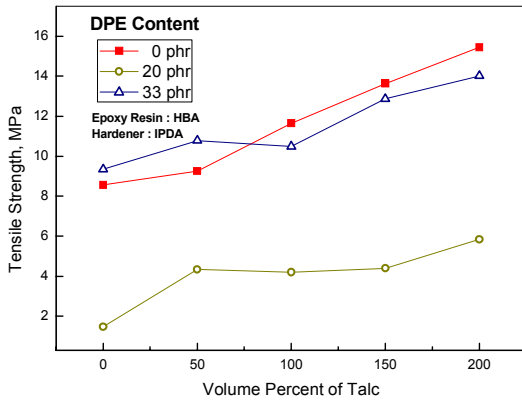


Figure 14. Tensile strength of HBA/IPDA with reactive diluent DPE by varying talc content.

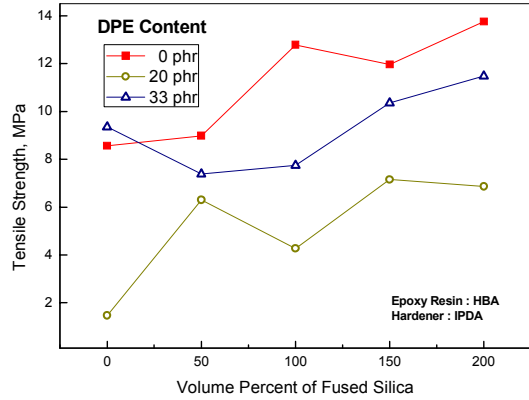


Figure 15. Tensile strength of HBA/IPDA with reactive diluent DPE by varying fused silica content.

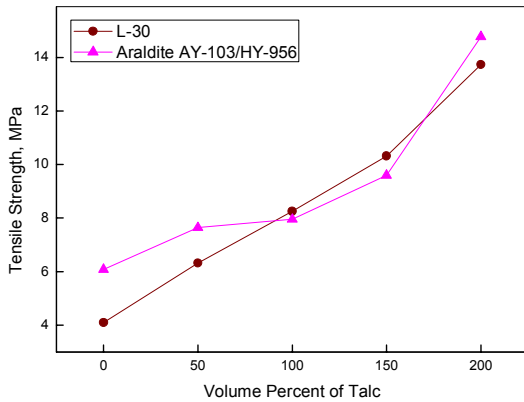


Figure 16. Tensile strength of L-30 and Araldite AY-103/HY-956 by varying talc content.

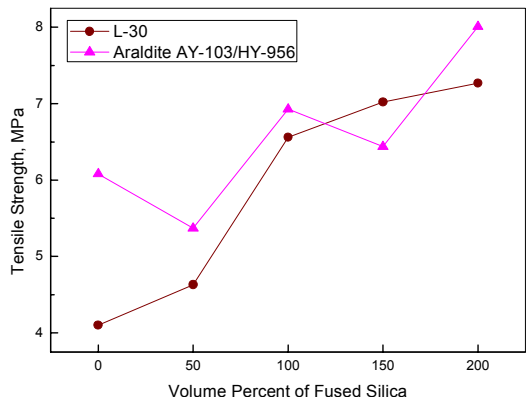


Figure 17. Bending strength of L-30 and Araldite AY-103/HY-956 by varying fused silica content.

응성 희석제의 함유하게 되면 인장강도가 감소하는 것을 보여준다. 또한 DPE를 20 phr 함유한 경우 인장강도가 다른 두 제품군에 비해 크게 낮아진다.

상용화 제품군인 L-30과 araldite AY-103/HY-956의 무기 첨가물에 따른 인장강도를 Figure 16과 Figure 17에 나타내었다. 인장강도를 살펴보면 전체적으로 무기첨가물을 첨가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보여준다. 또한 fused silica를 적용한 경우 talc에 비해 인장강도가 낮게 측정된다.

전체적으로 HBA/IPDA가 높은 인장강도를 보여주어 굴곡강도와 반비례 하는 경향을 보여주었다. 또한 무기 첨가물 중 Fused silica를 적용한 에폭시수지는 Talc를 적용한 것에 비해 인장강도가 낮은 경향을 보여준다.

측정된 강도 결과를 바탕으로 무기물 첨가를 통한 굴곡강도와 인장강도의 변화를 살펴보면, 무기물 첨가제의 함

유량이 많아질수록 굴곡강도는 낮아지고 인장강도는 높아진다. 이러한 경향은 석재에 적용될 에폭시 수지의 응용성을 결정하는 중요한 요소이다. 만약 풍화 석재의 강도가 에폭시수지의 강도보다 낮으면 상대적으로 풍화된 석재에서 2차 손상이 일어날 가능성이 높아지게 되고, 반면에 에폭시수지의 강도가 풍화 석재보다 낮아지게 되면 석재의 손상이 최소화된다. 따라서 석조문화재에 적용될 에폭시 수지의 적절한 강도 선정은 석조문화재와 에폭시수지가 적용된 부분의 2차적인 손상을 최소화하기 위해 반드시 필요하다.

이상의 결과를 정리해보면 굴곡강도의 측면에서 무기물 첨가는 함량을 높여줄수록 에폭시수지의 유연성이 낮아지고 강도가 낮아져 외부의 응력을 우선적으로 받게 되기 때문에 석재에 2차적 손상이 발생하지 않는 역할을 할 것이다.

또한 재질 사이의 인장강도 측면에서 무기물 첨가는 함량이 높아질수록 두 재질 사이의 접착강도는 높아지는 경향을 보여준다.

따라서 에폭시 수지 내 무기 첨가물의 첨가는 석재 사이의 에폭시 수지의 접착강도는 높아지면서, 외부 응력을 고려하였을 때 에폭시수지에 2차적 손상이 우선적으로 일어나 석재의 손상이 일어나지 않게 하는 등의 장점을 가지기 때문에, 석조문화재에 적용 시 매우 적절한 접착 시스템이라 판단된다.

4. 결론

석조문화재에 적용될 에폭시 수지에 무기 첨가물 및 반응성 희석제를 이용하여 에폭시 수지의 열팽창계수 조절 및 점도 조절을 통한 물리·화학적 물성 개선, 기계적 강도 개선에 대한 연구를 진행하였다. 에폭시의 작업 효율성을 향상시키기 위해 점도를 조절하였으며, 열팽창계수를 감소시키기 위하여 열팽창계수가 낮은 talc와 fused silica를 이용하였다. 반응성 희석제를 이용하여 확인한 점도 조절은 석조문화재의 작업자의 효율성 및 무기 첨가물의 함량 증가 및 교반에 큰 도움을 줄 것이라 판단된다. 에폭시수지 복합체에서 무기 첨가물의 함량이 증가할수록 열팽창계수가 낮아졌는데 이는 무기첨가물의 낮은 열팽창계수가 에폭시수지의 높은 열팽창계수를 효과적으로 낮춰주는 역할을 하고 있기 때문이다. 이는 석조문화재에 적용될 에폭시 수지의 수축·팽창에 의한 2차적 손상을 최소화 시켜줄 수 있을 것이라 판단되며, 특히 매우 낮은 열팽창계수를 갖는 fused silica는 아주 적합한 무기 첨가물이라 판단된다.

또한 에폭시와 반응성 희석제의 조성을 변화시켜가며 측정된 기계적 강도에서도 무기 첨가물의 함량 조절을 통하여 에폭시수지 복합체의 굴곡강도 및 인장강도 조절 가능성을 확인하였다. 특히 첨가물의 함량이 높아질수록 굴곡강도는 낮아지고 재질 사이의 인장강도는 높아지는 경향을 보여주기 상황에 맞게 적절한 비율을 조절하여 석조문화재의 다양한 보존·복원 작업에 적용 가능한 에폭시수지 복합체로 구성할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구를 통해 개발된 에폭시수지 복합체는 HBA계열 에폭시수지를 사용하여 황변현상이 억제되었을 뿐 아니라, 점도 및 열팽창계수를 조절하여 물리·화학적 안정성을 향상시키고 기계적 강도를 개선함으로써, 석조문화재의 보존·복원 재료로의 효과적인 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 지원을 받아 문화재보존기술연구개발(R&D)사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J.P. Pascault, R.J.J. Williams, "Epoxy Polymers: New Materials and Innovations". WILEY-VCH, (2010).
2. C. Selwitz, "Epoxy Resins in Stone Conservation". *The Getty Conservation Institute*, (1992).
3. 사와다 마사야키, "문화재 보존과학개설". 서경문화사, (2000).
4. 김사덕, 김순관, 김창석, 홍정기, 강대일, 이명희, "석조문화재 에폭시지 개발 시험 연구", *보존과학연구*, **20**, p140-143, (1999).
5. Il-Nyoung Yoon, Youngsun Lee, Docki Kang, Jungsik Min, Jongok Won, Minyoung Kim, Yong Soo Kang, Sung-ho Kim, Jeong-Jin Kim, "Modification of Hydrogenated Bisphenol A Epoxy Adhesives using Nanomaterials". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **31**, p119- 120, (2011).
6. 이창훈, "실용 에폭시 핸드북". 교우사, (2009).
7. 최상구, 이내택, "반응성 희석제가 에폭시 수지의 물성에 미치는 영향". *공업화학*, **14**, p433-439, (2003).
8. Hong-chol Shin, Hiroyuki Miyauchi, Kyoji Tanaka, "An Experimental Study of Fatigue Resistance in Epoxy Injection for Cracked Mortar and Concrete Considering the Temperature Effect". *Construction and Building Materials*, **25**, p1316-1324, (2010).
9. S. Tognana, W. Salgueiro, A. Somoza, J.A. Pomarico, H.F. Ranea-Sandoval, "Influence of the filler content on the thermal expansion behavior of an epoxymatrix particulate composite". *Materials Science and Engineering B*, **157**, p27, (2009).
10. S.D. Venecanin, "Durability of Composite Materials as Influenced by Different Coefficients of Thermal Expansion of Components". *Durability of building materials and components: Proceeding of the First International Conference*, **1**, p179-192, (1980).
11. I. Glavchev, Kr. Petrova, M. Ivanova, "Determination of the coefficient of thermal expansion of epoxy composites".

- Polymer Testing*, **21**, p178, (2002).
12. 송치영, 한민수, 이장준, 전병규, "석조문화재 보존처리제의 현황 조사-접착·충진제와 발수·강화제를 중심으로-". *보존과학연구*, **29**, p164-182, (2008).
 13. 김사덕, 신은정, 김진형, 이주완, "경천사십층석탑 I. 해체에서 복원까지". 국립문화재연구소, (2006).
 14. K. Gilleo, "The Chemistry & Physics of Underfill". *NEPCON West*, **1**, p280-292, (1998).
 15. William D. Callister, Jr. "*Fundamental of Materials Science and Engineering An Intergrated Approach*". John Wiley & Sons, Inc., (2005).
-