

석조문화재 보존을 위한 HBA계 에폭시 수지/무기 첨가물 복합체의 혼합조건에 따른 성능 개선 연구

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

Performance Improvement of Hydrogenated Bisphenol-A Epoxy Resin/Inorganic Additives Composites for Stone Conservation by Controlling Their Composition

Yong Seok Choi | Jung Hyun Lee* | Yong Soo Jeong** | Yong Soo Kang*¹
Jongok Won*** | Jeong-Jin Kim**** | Sa Dug Kim*****

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea
*WCU Program Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea,
**Department of Conservation Science, The Korean University of Cultural Heritage, Buyeo, 323-812, 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

초록 석조문화재의 보존·복원 작업에 적용할 수 있는 에폭시 수지의 성능을 개선하기 위해 다양한 성분을 조합하여 경화 거동을 제어할 수 있는 접착 시스템을 연구하였다. 사용된 에폭시 수지 주제는 hydrogenated Bisphenol-A (HBA), 경화제로 속경화형 경화제 FH와 저속 경화제 SH를 구성하였으며, 반응성 희석제는 difunctional polyglycidyl epoxide (DPE), 무기 첨가물은 탈크를 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제의 혼합 조건에 따라 경화 시 점도, 온도 및 differential scanning calorimetry (DSC)를 이용하여 경화 동력학을 측정하였고, 기계적 특성을 확인하기 위해 무기 첨가물의 함량에 따른 굴곡강도, 인장강도, 압축전단접착강도를 측정하였다. 연구 결과, 다양한 석조문화재의 보존처리 작업에 맞춰 에폭시 수지 구성물의 성분 조합을 통해 경화 특성을 제어하고, 무기 첨가물의 도입을 통해 기계적 특성을 조절하여 성능 개선 및 작업 효율성을 향상 시킨 새로운 접착 시스템을 개발하였다.

중심어: 에폭시, 경화제, 반응성 희석제, 경화 특성, 석조문화재 보존

ABSTRACT Physicochemical properties of HBA epoxy resins were controlled by varying hardener mixture and reactive diluent to improve applicability for stone conservation. The epoxy resin comprises hydrogenated Bisphenol-A based epoxide (HBA), fast curing agent (FH), slow curing agent poly(propyleneglycol)bis(2-aminopropylether) (SH) and difunctional polyglycidyl epoxide (DPE). Talc was used as an inorganic additive. The changes in viscosity and temperature during curing reactions depending on the composition of the epoxy resins were investigated. Additionally,

bending, tensile and adhesive strengths were measured to identify the effective mechanical strength in stone conservation. Finally various compositions of epoxy resin/inorganic additives were developed for stone conservation by controlling cure kinetics and mechanical properties.

Key Words: Epoxy resin, Curing agent, Reactive diluent, Cure kinetics, Stone conservation

1. 서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지로서 경화 후 우수한 치수 안정성, 기계적·화학적 특성 및 접착성을 가지는 고분자로서 표면 코팅, 접착제, 전기공업재료, 도료 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다^{1,4}. 에폭시 수지는 주제와 경화제의 혼합을 통해 prepolymer 단계를 거쳐 분자 구조 내의 에폭시기가 경화제로부터 제공되는 활성수소에 의해 고리가 열리게 되고, 2차원의 선형 구조의 고분자가 경화되면서 3차원의 가교구조를 갖게 된다^{5,6}. 에폭시 수지는 크게 에폭시기를 가지는 올리고머 형태의 수지와 에폭시기를 열어 경화시킬 수 있는 경화제로 구성된다. 이때 사용되는 경화제는 에폭시기와 반응하기 쉬운 화합물로서 일반적으로 상온 경화형의 polyamine이 주로 사용되고 aromatic amines, cycloaliphatic amines 등이 사용되며, 최종 경화물의 특성, 사용 목적, 경화 거동을 고려하여 상황에 맞춰 효과를 극대화 할 수 있는 제품을 선정하여 에폭시 수지에 적용해야 한다⁷⁻¹⁰.

에폭시 수지는 경화 후 변형이 적고, 높은 강도를 지니며, 다양한 유기·무기 첨가물을 사용할 수 있다는 점에서 문화재에 적용하는 보존·복원 재료로 적합하기 때문에 1950년대부터 석조문화재의 접착, 충전 등 다양한 보존처리에 효과적으로 적용되어왔다¹¹. 국내에서는 1980년 송광사 침계루 보수 및 1980년 남원 실상사 백강암 삼층석탑 접착 복원에 사용된 이래 국내 석조문화재 보존·복원에 널리 사용되었으며, 1980년대에서 90년대 중반까지는 DGEBA (diglycidyl ether of Bisphenol-A) 계열 상용화품인 Araldite AY103/HY-956, AW-106/HY-953이 많이 적용되어 왔으나 장기간의 색 안정성의 문제 등으로 인해 1998년 국립문화재연구소와 풍림산업의 공동 연구로 HBA (hydrogenated Bisphenol-A) 계열 에폭시 수지 L-30, L-40을 개발하였고, 현재 문화재 보수현장에서 많이 사용되고 있다¹²⁻¹⁵.

현재까지 석조문화재의 보존·복원에 접착제로서 사용된 에폭시 수지는 상용화 제품을 각 상황에 맞춰 개선된 제품을 선택하고 이를 도입하여 적용하였다. 이러한 제품군은

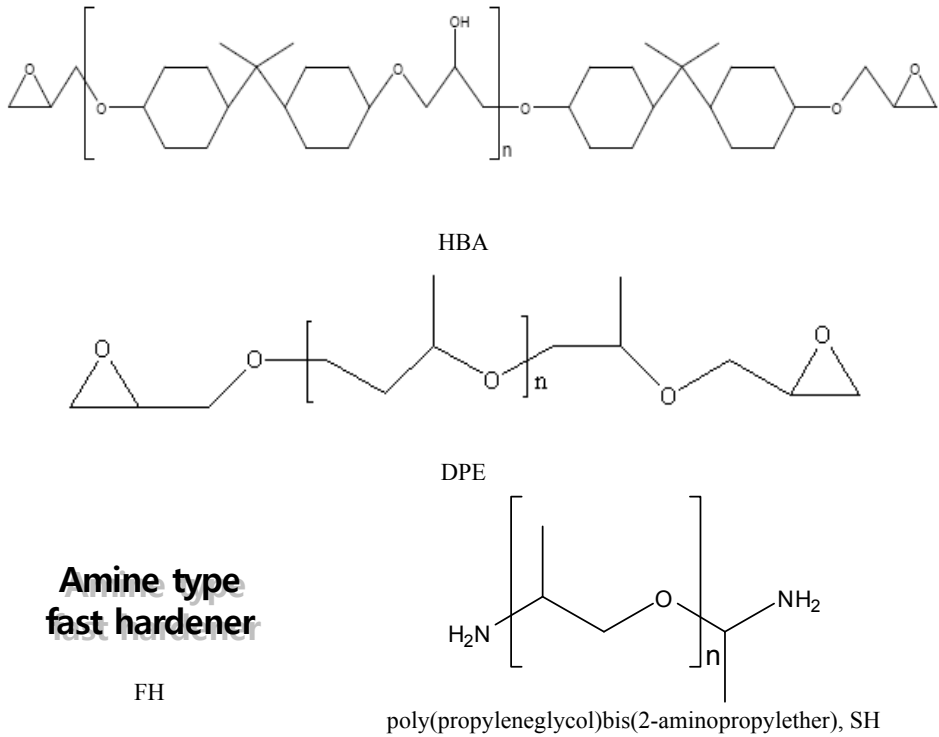
주제 1제, 경화제 1제의 제품으로 자체의 고유한 특성 및 경화 거동을 보여주고 있다. 따라서 상용화 제품군을 적용하여 석조문화재의 보존·복원을 진행할 경우, 제품 자체의 특성을 고려하여 작업환경 및 처리 방법이 결정되게 된다. 이러한 처리방법은 일반적인 보존처리 환경에는 큰 어려움이 없으나, 특수성을 가진 보존·복원 작업에는 상용화 접착제의 적용이 어려운 상황이 발생할 수 있다.

본 연구에서는 석조문화재 보존처리의 특수성을 고려하여, 다양한 보존·복원 작업에 따라 구성물의 성분을 조절하여 재료의 특성을 부여할 수 있는 새로운 접착 시스템을 개발하였다. HBA계 에폭시 수지에 석조문화재의 보존처리에 적절한 경화 거동을 가질 수 있는 경화제 2제를 구성하였고, 반응성 희석제를 도입하여 점도 조절 및 미세한 경화 거동 조절을 시도하였으며, 다양한 보존 처리 작업에 유연하게 적용할 수 있는 새로운 에폭시 수지 배합을 연구하였다. 또한 무기 첨가물인 탈크를 적용하여 기계적 특성을 개선하여 접착제의 안정성을 증대시켰다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 적용된 에폭시 수지는 Hydrogenated Bisphenol A(HBA)계열의 에폭시 수지 (Kukdo Chemical Co. Ltd.)를 사용하였으며, 경화제로는 속경화형 경화제 (Fast Hardener, FH) (KFH-548, Kukdo Chemical Co. Ltd.)와 저속 경화제인 poly(propyleneglycol)bis(2-aminopropylether) (Slow Hardener, SH) (Kukdo Chemical Co. Ltd.)을 사용하였다. 반응성 희석제는 difunctional polyglycidyl epoxide (DPE, Kukdo Chemical Co. Ltd.)을 사용하였다. 첨가제로 사용한 무기첨가물은 석조문화재 보존처리 현장에서 접착제의 첨가제로 많이 적용되고 있는 동시에 에폭시 수지 대비 낮은 열팽창 계수를 가지고 있는 탈크를 사용하였다. 개발된 에폭시 수지와 비교를 위해 현재 석조문화재의 보존·복원에 폭넓게 응용된 Araldite AY-103/HY-956 (Ciba-Geigy Ltd.)와 L-30



**Amine type
fast hardener**

Figure 1. Chemical structures of HBA, DPE and amine hardener.

Table 1. Molecular weight and epoxy equivalent weight of HBA and amine hardener.

	HBA	DPE	FH	SH
Mw (g/mol)	440-480			260.33
EEW [†] (g/eq)	220-240	300-330		
AHEW ^{††} (g/eq)			65	60

[†]Epoxy equivalent weight (EEW), ^{††}Active hydrogen equivalent weight (AHEW)

Table 2. Characteristic of talc.

	Talc
Chemical Formula	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Size	23 μm
Color	Graish white
Thermal Expansion Coefficient	8 ppm/°C

((주) 풍림산업)을 대조군으로 설정하였다. HBA, SH의 화학구조는 Figure 1에, 이들의 분자량 및 당량은 Table 1에, 탈크의 특성은 Table 2에 요약하였다.¹⁶

2.2. 실험 방법

HBA계 에폭시 수지에 반응성 희석제를 에폭시 대비 0, 5, 10, 15phr 첨가한 후, 선정된 경화제 FH와 SH를 중량비로 100:0, 85:15으로 섞어 혼합 경화제 MH를 제조하고, 각각의 경화제를 HBA에 당량비로 첨가하여 mechanical stirrer (500 rpm)로 5분간 교반하였다. 다음 교반된 에폭시 시스템에 탈크를 0, 50, 100, 150, 200vol% 단위로 첨가하여 접착제를 준비하였고 접착제는 진공 오븐에 10분간 넣어 기포를 제거 한 후 시편을 제작하였다.

에폭시 수지의 경화시 점도 및 온도 변화는 접착제 50 g을

원형 종이컵 (위 및 아래 지름 : 68 및 47 mm, 높이 : 60 mm)에 넣어 시편 제작하였다. 점도 측정은 vibro-viscometer (SV-10, Coretech Company Ltd.)을 이용하여 5분 간격으로 측정하였으며, L-30과 같이 급격한 증가를 보이는 구간에 한해서 1분 및 10초 간격으로 연속적인 측정을 실시하였다.

온도 측정은 시편 중심에서 T-type thermocouple을 고정시킨 후 테이터로거 (Testo 177-T4, Testo Co.)를 이용하여 항온 항습 조건 (온도 : 25°C, FH : 23%)에서 실시간으로 측정하였다.

등온 조건에서 에폭시 수지의 경화 거동을 측정하기 위해 differential scanning calorimeter (Q 20, TA Korea Co.)를 이용하여 등온 전환량 (conversion, α)을 측정하였다. 전환량 측정은 준비된 접착제 10 mg을 copper pen에 넣어 25°C 등온조건으로 6시간 측정하였다. 전환량은 $\alpha=Q/Q_i$ 식으로부터 얻었다¹⁷⁻¹⁸.

에폭시 수지의 기계적 강도를 측정하기 위해 굴곡강도 (bending strength)와 인장강도 (tensile strength), 압축전단 접착강도 (adhesive strength by compression loading)을 측정하였다. 굴곡강도는 실리콘 몰드를 사용하여 ISO 178에 따라 130×10×4 mm³ 시편을 제작한 후, universal testing machine (Instron 5560, Instron U.K.)을 이용하여 2 mm/min의 속도로 3점 굴곡시험을 진행하여 측정하였다. 인장강도는 ISO 4587에 따라 130×25.4×2 mm³ 크기의 스테인레스 패널 사이에 0.2 mm의 두께로 스페이서를 도입한 후 25.4×13 mm²의 면적에 접착제를 도포하여 시편을 제작하였고, universal testing machine (Instron 4465, Instron U.K.)을 사용하여 2 mm/min 속도로 인장실험을 진행하여 측정하였다. 압축전단 접착강도는 KD M 3721에 따라 30×25×10 mm³의 화강암 시편의 표면을 전동공구를 이용하여 하중이 전달되는 밀면과 접착할 단면적에 대해 균일하게 손질 한 후 25.4×13 mm² 면적에 에폭시를 도포하여 제작한 시편을 universal testing machine (JP/AG-IS 500D, Shimazu Co.)을 사용하여 2mm/min 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화 시 점도 변화

3.1.1. 경화제 종류에 따른 영향

본 연구에서는 경화 시 거동 및 특성을 제어하여 다양한 보존처리 상황에 효율적으로 적용할 수 있고, 작업자의 효율성을 증대시킬 수 있는 새로운 HBA계 에폭시 수지 HBA/

FH, HBA/MH를 구성하였다. 구성된 에폭시 수지의 경화 특성 및 가사시간을 확인하기 위해 문화재 보존·복원에 사용된 대표적인 수지인 L-30과 Araldite AY-103/HY-956 및 새롭게 구성된 HBA/FH, HBA/MH의 점도를 측정하고 이를 Figure 2에 나타내었다.

L-30은 교반 후 초기 점도는 다른 제품군 대비 매우 낮은 점도를 보여주고 있으나 20~22분 사이에 급격한 점도 증가를 보여주면서 경화가 급격히 진행되는 특성을 보여준다. 이러한 특성을 보았을 때 이 제품군을 보존처리제로 적용할 수 있는 가사시간은 교반 후 약 20분 내외로 판단된다. 이 제품군은 교반 후 낮은 초기 점도로 인해 다양한 무기 첨가물의 첨가가 용이하며, 낮은 점도를 통한 균열부 충전에 효과적인 재료라 할 수 있으나 20분 후 급격한 경화 경향을 보여주기 때문에 깊은 균열부 충전에는 적합하지 않다. 결과적으로 점도에 따른 경화거동을 비추어 보았을 때 L-30은 복잡한 보존·복원 작업에는 적합하지 않으나, 작은 부재의 접합에는 효과적으로 적용할 수 있으며 전반적으로 빠른 경화를 요구하는 긴급 상황에 효과적으로 적용할 수 있을 것이라 판단된다.

Araldite AY-103/HY-956와 HBA/FH의 경우 전체적으로 교반 후 점도 변화가 비슷한 양상으로 진행된다. 전체적으로 두 제품은 비슷한 경향성을 보이나 Araldite AY-103/YH-956은 황변 현상에 취약하다는 단점이 있으므로 HBA/FH가 보다 황변현상 측면에서 안정성이 높은 에폭시 수지라 할 수 있다¹². 두 에폭시 수지의 교반 후 초기 점도 변화를 살펴보면 HBA/FH가 좀 더 낮은 경향을 보여주며 급격히 점도가 증가하는 구간도 37분 내외에서 Araldite AY-103/

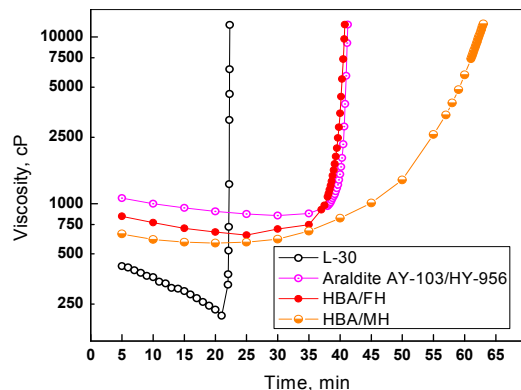


Figure 2. Viscosity changes of L-30, araldite AY-103/HY-956, HBA/FH and HBA/MH as function of reaction time.

HY-956와 비교하여 좀 더 빠른 경향을 보여주고 있으며, 전체적인 경향성을 보았을 때 두 제품군 모두 가사 시간을 교반 후 35분 내외로 보는 것이 적당하다. 이러한 가사시간은 일반적인 보존·복원에 적합하나 큰 부재 및 복잡한 작업, 다양한 상황에 효과적으로 적용하기 위해서는 상황에 맞게 시간을 제어할 수 있는 시스템이 필요하다. 따라서 혼합 경화제 MH를 HBA에 적용하였다.

HBA/MH의 경화 시 점도 변화를 살펴보면 교반 후 초기 점도는 HBA/FH보다 낮아졌으며 급격히 점도가 증가하는 구간 또한 50분 내외로 전체적인 경향성이 HBA/FH 대비 늦춰졌다. 이 경우 가사시간을 50분 내외로 선정할 수 있었으며 이는 대형 부재 및 복잡한 부재의 보존·복원 과정에 적절한 시간이라 판단된다. 여기서 HBA/MH의 경화 시 점도변화가 같은 HBA를 사용한 HBA/FH와 점도 변화 및 가사시간에 차이를 보이는 것은 속경화형 경화제 FH와 저속 경화제 SH의 혼합에 의해 주재와 경화의 반응성이 낮아졌기 때문이다.

3.1.2. 반응성 희석제의 영향

다음으로 무기첨가물의 효과적인 적용 및 작업 효율성 향상을 위해 HBA/경화제 시스템에 반응성 희석제 DPE의 함량을 조절하여 각 시스템의 점도 조절을 시도하였다. DPE 함량에 따른 HBA/FH와 HBA/MH의 경화 시 점도 변화를 Figure 3, Figure 4에 나타내었다.

측정 결과 DPE 함량에 따라 초기 점도가 낮아지며 전체적인 점도 증가 경향성이 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 경향성은 경화제의 혼합을 통한 조절에 더하여 경화 시 거동을 미세하게 조절할 수 있으면서 점도 또한 효과적으

로 낮출 수 있다는 것을 의미한다. 이와 같은 특성은 반응성 희석제의 영향으로 전반적인 점도가 낮아졌기 때문이며, 이로 인해 경화 시 주재와 경화제 간 반응속도가 낮아진 것으로 판단된다. 이러한 경향성을 토대로 석조문화재의 보존·복원 과정에서 응용을 고려해 보면 HBA/FH의 경우 DPE의 함량을 조절하여 각 상황에 맞춰 적용하게 되면 일반적인 작업에서 경화 거동을 미세하게 조절하여 작업자의 가사시간을 효과적으로 운용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 HBA/MH의 경우 복잡한 작업이 요구되는 큰 부재의 결합 및 복원, 깊은 균열부의 충전 등에 점도 및 가사 시간을 조절해야 하는 경우에 효과적으로 응용될 수 있을 것이라 판단된다.

이와 같은 결과를 통해 경화제를 혼합하여 에폭시 수지의 점도를 조절하고, 반응성 희석제를 이용하여 경화 시 점도를 미세하게 조절할 수 있다는 것을 확인하였으며 이러한 기술은 석조문화재의 보존·복원 상황과 작업자의 효율을 고려하여 각 상황에 따른 적절한 가사 시간 및 점도 조절에 활용 가능하다.

3.2. 경화 시 온도 변화

3.2.1. 경화제 종류에 따른 영향

선정된 에폭시 제품군의 경화 시 온도 변화를 확인하였다. L-30, Araldite AY-103/HY-956, HBA/FH, HBA/MH의 경화 시 온도 변화를 Figure 5에 나타내었다. 여기서 반응 온도가 최고점에 도달했을 때 시간과 온도를 각각 t_{peak} , T_{peak} 로 나타내었으며 그래프 상 나타나는 급격한 온도 상승은 경화 반응에 의해 발열이 급격하게 일어나는 것을 의

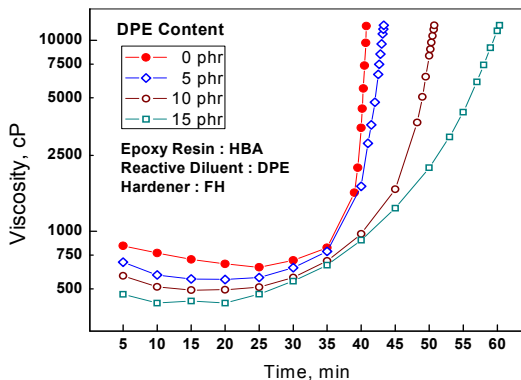


Figure 3. Viscosity changes of HBA/FH with DPE as a function of reaction time.

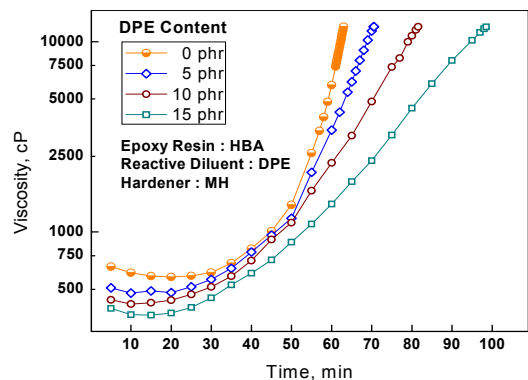


Figure 4. Viscosity changes of HBA/MH with DPE as a function of reaction time.

미한다.

L-30의 온도 변화를 살펴보면 가장 먼저 급격한 온도 상승을 보여주며, $t_{peak} = 25$ 분 정도에 $T_{peak} = 195.3^{\circ}\text{C}$ 까지 상승하여 온도 상승 폭이 높다. 그 후 온도는 90분까지 급격히 하강하며 그 이후에는 온도가 매우 서서히 낮아진다. 여기서 보이는 급격한 온도 상승 시간대는 L-30의 급격한 점도 상승시간대와 매우 유사하며 이러한 높은 온도 상승은 L-30의 초기 점도가 낮아지는 것에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. Araldite AY-103/HY-956의 온도변화는 L-30에 비해 온도 상승이 서서히 진행되며 $t_{peak} = 43$ 분 30초경에 $T_{peak} = 149.3^{\circ}\text{C}$ 를 나타낸다. 이 제품군 또한 빠른 경화 거동을 보이거나 L-30에 비해 낮은 속도를 보여주며 T_{peak} 지점에 도달한 후 120분까지 경화온도가 급격히 감소하며 이 후 서서히 낮아지며 일정온도를 유지하게 된다. HBA/FH의 경

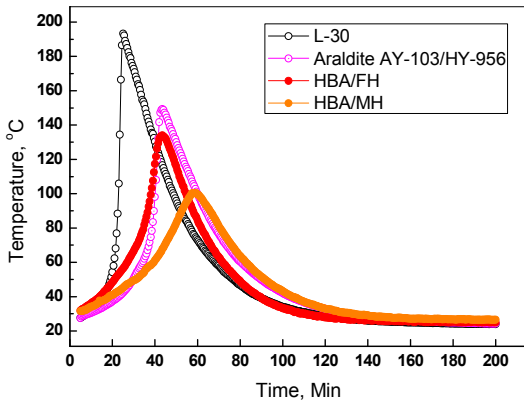


Figure 5. Temperature changes of L-30, araldite AY-103/HY-956, HBA/FH and HBA/MH as function of reaction time.

우 Araldite AY-103/HY-956 제품군과 비슷한 경향을 보여 주나, $t_{peak} = 43$ 분 30초경에 $T_{peak} = 134^{\circ}\text{C}$ 를 보여주어 L-30과 Araldite AY-103/HY-956의 사이에 위치해 있다. 여기서 T_{peak} 이후 107분까지 경화 온도가 급격히 감소한 후 온도가 서서히 낮아져 일정 온도를 유지하게 된다. HBA/MH의 경우 $t_{peak} = 58$ 분 30초경에 $T_{peak} = 100.5^{\circ}\text{C}$ 를 보여준다. 이는 경화제에 SH의 첨가에 의해 HBA/FH와 대비하여 전반적인 시스템의 반응성이 낮춰졌기 때문이다.

결과적으로, HBA/경화제 시스템은 기존 상용화품에 비해 낮은 반응열을 보여주고 있으며, HBA/FH의 경우 반응성은 Araldite AY-103/HY-956과 비슷한 경향성을 보여주고 HBA/MH의 경우 더 낮은 반응성을 보여주기 때문에 에폭시 수지의 반응열로 인한 안정성 향상을 기대할 있고 경화제의 혼합을 통해 반응성을 조절하여 경화 거동을 조절할 수 있음을 확인하였다.

3.2.2. 반응성 희석제의 영향

다음으로 HBA/경화제 시스템에 DPE를 함량을 조절하여 첨가한 후 이에 따른 HBA/경화제 시스템의 온도 변화를 확인하였다. DPE 함량에 따른 HBA/FH와 HBA/MH의 경화 시 온도 변화를 Figure 6, Figure 7에 나타내었다.

측정 결과, DPE의 함량이 높아질수록 t_{peak} 지점이 상승하고 T_{peak} 값이 줄어들었다. 여기서 경화 온도 폭의 감소는 DPE의 함량에 따라 초기 온도가 낮아지며 전체적인 반응성이 소폭으로 낮아지는 경향을 보여주었으며 이를 통해 DPE의 도입을 통해 반응성을 낮춤으로써 경화 거동의 미세한 조절이 가능함을 확인하였다.

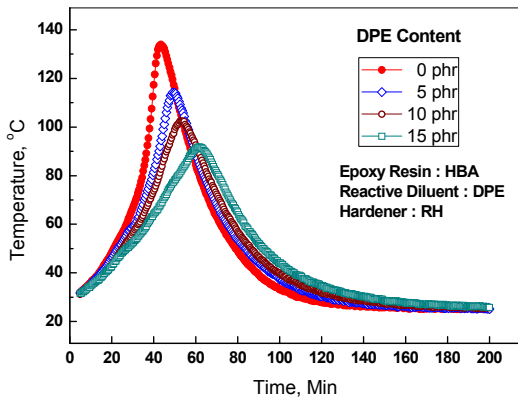


Figure 6. Temperature changes of HBA/FH with DPE as a function of reaction time.

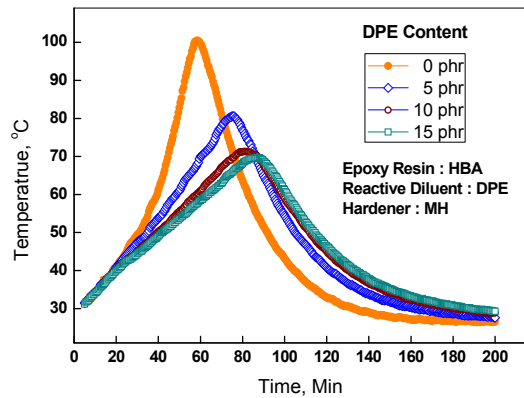


Figure 7. Temperature changes of HBA/MH with DPE as a function of reaction time.

3.3. 등온 전환량 변화

3.3.1. 경화제 종류에 따른 영향

선정된 상용화 제품 및 HBA/경화제 시스템에 대한 경화 거동 특성을 파악하기 위해 등온 DSC 측정을 실시하였고, 이를 바탕으로 전환량을 구하였다. 25℃ 등온 조건에서 L-30, Araldite AY-103/HY-956, HBA/FH 및 HBA/MH의 전환량을 Figure 8에 나타내었다.

먼저 L-30의 전환량을 살펴보면 다른 시스템에 비해 초반에 매우 빠른 전환량을 보여주며 6시간 이후 최대 전환량이 0.68까지 올라가게 된다. 이는 주체의 짧은 선형 구조에서 많은 중량비의 경화제가 첨가됨으로서 짧은 시간에 반응 활성점을 높여 빠른 반응을 유도하기 때문이라 판단된다.

Araldite AY-103/HY-956의 전환량은 L-30 및 HBA/경

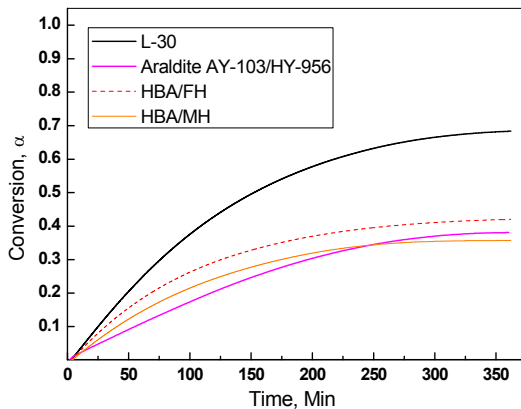


Figure 8. Cure Conversion of L-30, Araldite AY-103/HY-956 and HBA/FH and HBA/MH.

화제 시스템에 비하여 낮은 전환량을 보여주며 매우 서서히 증가하여 6시간 후 최대 전환량이 0.38대를 보여준다. 이렇게 낮은 전환량을 가지는 에폭시수지는 3차원 그물 구조로 경화되는 시점이 지나서도 내부 잔여 이온들의 움직임으로 인해 진행되는 경화가 많기 때문에 완전 경화가 유도될 때 까지 접합 상태를 그대로 유지한 후 다음 작업에 들어가야 한다. 일반적으로 석조문화재의 접합 작업 후 다음 작업이 1~2일 후에 이뤄지기 때문에 과거 Araldite AY-103/HY-956이 적용 되었을 경우는 에폭시 수지의 완전 경화가 유도된 후 다음 작업을 진행했을 것으로 판단된다.

HBA/FH의 경우 L-30보다 낮은 경향성을 보여주나 6시간 이후 최대 전환량이 0.42로 Araldite YA-103/HY-956보다 높은 값을 보여주고 있으며, 이는 석조문화재의 보존복원을 위한 접착제로서 3차원 그물 구조를 형성하는 경화가 충분히 일어나고 있다는 것을 의미한다. 또한 L-30보다 느린 경화 경향성을 보여주고 있으나 상대적으로 L-30에 비해 선형 구조에 적용되는 경화제의 양도 적기 때문에 낮은 활성점으로 충분히 3차원 그물 구조를 형성하는 경화가 진행될 수 있다는 이점을 가지게 된다. HBA/MH 경우에는 6시간 이후 최대 전환량이 0.35로 Araldite AY-103/HY-956과 거의 비슷한 전환량을 보여주게 되며, 초기 전환량은 높은 경향성을 보여주고 4시간 이후의 전환량은 Araldite AY-103/HY-956이 높은 경향성을 보여주나 그 차이는 크지 않다.

이를 종합해 보았을 때 HBA/경화제 시스템은 기존 상용화제품인 L-30과 Araldite AY-103/HY-956 사이의 전환량을 보여주며, 이러한 경향성은 석조문화재 보존복원 작업을 하는 큰 무리가 없으며 경화 과정 중 급격한 경화 반응 또한 없기 때문에 작업자의 처리 과정에 보다 효율적으로

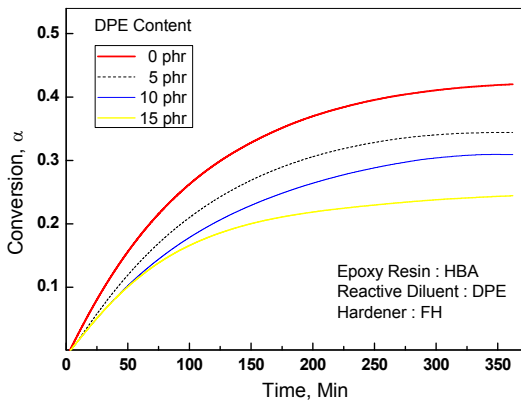


Figure 9. Cure Conversion of HBA/DPE/FH by DPE contents.

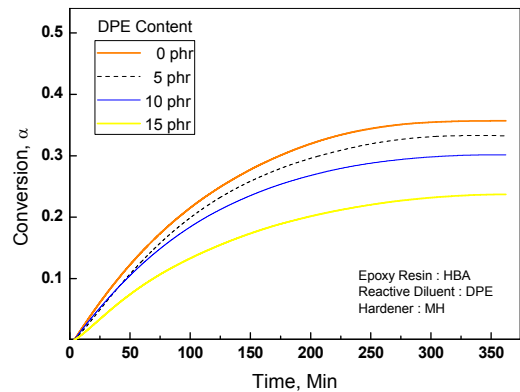


Figure 10. Cure conversion of HBA/MH by DPE contents.

적용할 수 있을 것이라 판단된다.

3.3.2. 반응성 희석제의 영향

다음으로 HBA/경화제 시스템에 DPE를 함량을 조절하여 첨가한 후 이에 따른 HBA/경화제 시스템의 전환량을 확인하였다. 25°C 등은 조건에서 DPE 함량에 따른 HBA/FH와 HBA/MH의 전환량을 Figure 9, Figure 10에 나타내었다.

측정결과 HBA/FH, HBA/MH 모두 DPE의 함량이 높아질수록 전환량이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 HBA/경화제 시스템에서 DPE는 반응성 희석제의 역할을 하면서 점도를 조절함과 동시에 전반적인 반응성을 낮추고 반응활성점 또한 낮추게 되어 전체적인 반응속도를 늦추는 역할을 할 수 있음을 의미한다. 그러나 HBA/FH와 HBA/MH

에 DPE를 15 phr 함유한 경우, 최대 전환량이 각각 0.24, 0.23을 가지게 되어 매우 낮은 전환량을 보여주며, 이러한 경우는 보존 처리 후 경화가 완료될 때 까지 장기간 그 상태를 고정시켜 놓아야 하는 것을 의미한다. 이러한 상황은 작업자의 효율성 측면에서 단점으로 적용될 수 있기 때문에 DPE의 함량은 10 phr 이내로 적용하는 것이 적합하다고 판단된다.

이를 종합해보면, DPE의 함량을 조절하여 HBA/FH, HBA/MH의 경화 거동을 조절할 수 있음을 확인하였으며, 이를 활용하여 작업자가 각 상황에 맞춰 함량비를 미세하게 조절하게 된다면, 작업 환경에 맞춰 에폭시 수지의 경화 거동을 효과적으로 조절할 수 있을 것이라 판단된다.

3.4. 무기 첨가제에 따른 기계적 물성 변화

3.4.1. 굴곡 강도

상용화 제품군 및 HBA/경화제 시스템의 탈크 함량에 따른 굴곡강도를 Figure 11에 나타내었다. 측정 결과 전체적인 경향성은 탈크의 함량이 높을수록 굴곡강도가 감소하는 양상을 보여준다. 상용화제품군을 비교해 보면 두 제품 모두 탈크의 함량이 높아질수록 굴곡강도가 낮아진다. HBA/FH, HBA/MH의 경우 탈크의 함량이 높아질수록 굴곡강도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 여기서 HBA/FH는 L-30과 Araldite AY-103/HY-956 사이 값을 가지며 HBA/MH의 경우 탈크 함유 시 전체적인 굴곡강도가 L-30과 유사한 경향성을 보여준다.

전체적인 경향성 측면에서 굴곡강도의 감소는 에폭시의 유연성을 낮춰주게 되기 때문에, 실제 석재에 에폭시 수지를 보존처리 한 이 후 외부 하중이 처리 면에 전달되었을

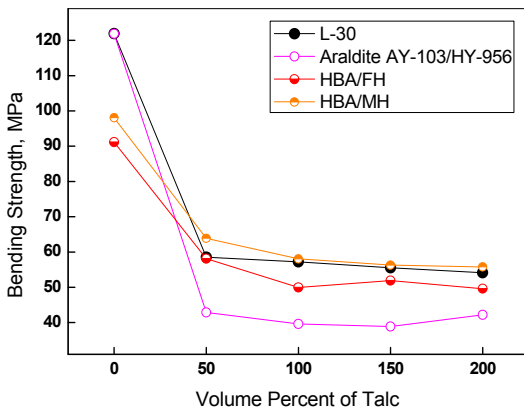


Figure 11. Bending strength of L-30 and araldite AY-103/HY-956, HBA/FH and HBA/MH by varying talc content.

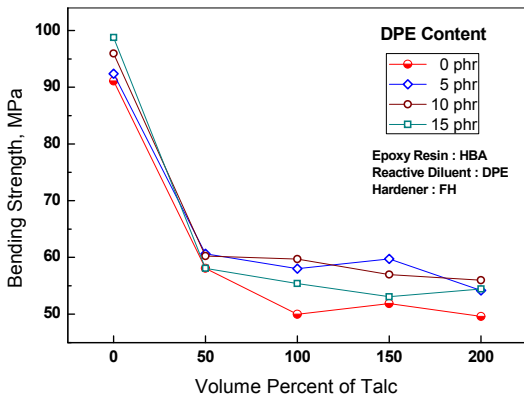


Figure 12. Bending strength of HBA/DPE/FH with talc.

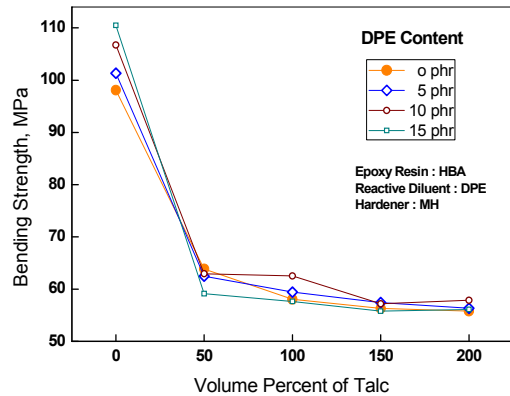


Figure 13. Bending strength of HBA/DPE/MH with talc.

때 유연성이 낮아진 에폭시 수지에 손상이 먼저 일어나게 되어 석조문화재에 대한 2차적 손상을 최소화 할 수 있을 것이라 판단된다¹⁹.

탈크 및 DPE 함량에 따른 HBA/FH와 HBA/MH의 굴곡 강도를 Figure 12과 Figure 13에 나타내었다. HBA/FH의 경우 전체적으로 탈크의 함량이 높아질수록 굴곡 강도는 낮아지는 경향을 보여준다. 또한 DPE 함량이 높아질수록 굴곡 강도가 높아지는 경향을 보여주나 15 phr의 DPE가 첨가된 경우 강도 저하 현상을 보여준다. HBA/MH의 경우 전체적인 경향성은 HBA/FH와 유사한 모습을 보여주며, 경화제 혼합으로 인하여 경화제가 FH만을 적용한 경우 대비 굴곡 강도는 증가하게 된다.

전체적으로 HBA/경화제 시스템에 무기 첨가물 및 반응성 희석제를 적용하는 경우 반응성 희석제의 함량이 높아

질수록 굴곡 강도가 높아지며, 무기 첨가물의 함량이 높아 질수록 강도가 낮아지는 결과를 보여주게 된다. 위의 결과를 상용화 제품과 비교해 보게 되면 무기 첨가물을 첨가하였을 때 전체적인 굴곡 강도 차이도 차이가 크지 않기에 석조문화재에 적용하였을 때 무리가 없다고 판단된다.

3.4.2. 인장 강도

석조문화재에 적용될 에폭시 수지의 접착력은 접착제를 적용하기 위한 기준이 되는 중요한 요소이다. 상용화 제품군 및 HBA/경화제 시스템의 탈크의 함량에 따른 인장 강도를 Figure 14에 나타내었다. 측정 결과 전체적인 경향성은 탈크의 함량이 높아질수록 인장 강도가 증가하는 양상을 보여준다. 결과를 비교하였을 때 탈크의 부피비가 150%까지 HBA/FH, HBA/MH의 인장 강도가 상용화 제품 대비 높은 경향을 보여주나, 부피비가 200%에서는 모든 시스템이 유사한 강도를 보여준다.

탈크 및 DPE 함량에 따른 HBA/FH와 HBA/MH의 인장 강도를 Figure 15와 Figure 16에 나타내었다. 측정결과 전체적인 경향성은 탈크의 함량이 높을수록 증가하는 성향을 보여주고 있다. 경화제에 의한 차이점을 비교해 보면, 전체적으로 HBA/MH의 경우 HBA/FH와 비교하였을 때 전체적으로 비슷한 강도를 보여주고 있으나, 탈크 함량이 적은 구간에서 HBA/FH 대비 높은 강도 성향을 보여주고 있다. 이는 MH 경화제가 에폭시 수지에 유연성을 부여할 수 있는 경화제 성분인 poly(propyleneglycol)bis(2-aminopropylether)가 함유되었기 때문이며, 무기첨가물의 함량이 높아지면서 이로 인해 에폭시 수지의 탄성이 줄어들어 HBA/FH와 비슷한 강도를 유지하는 것으로 판단된다.

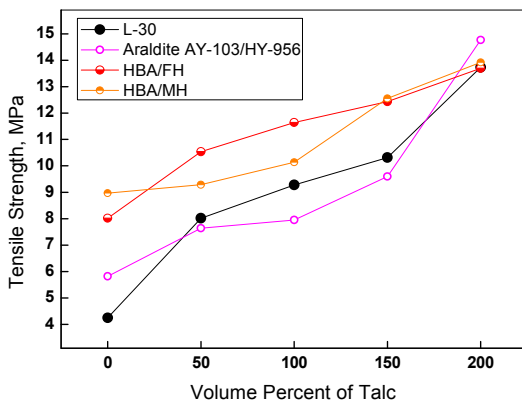


Figure 14. Tensile strength of L-30 and araldite AY-103/HY-956, HBA/FH and HBA/MH by varying talc content.

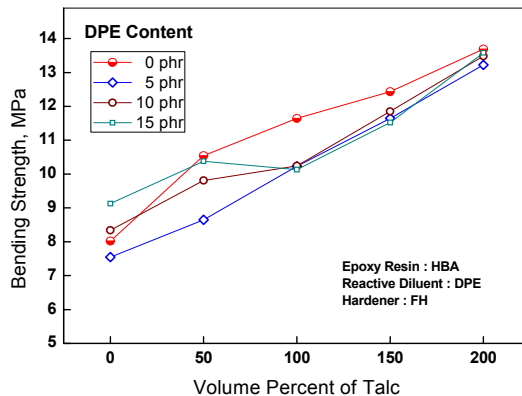


Figure 15. Tensile strength of HBA/DPE/FH with talc.

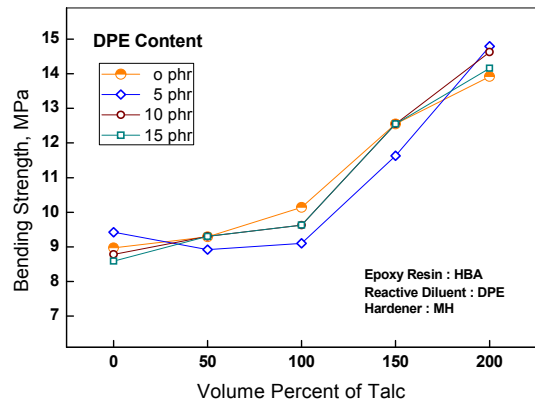


Figure 16. Tensile strength of HBA/DPE/MH with talc.

또한 DPE의 함량에 의한 차이점을 비교해 보면, DPE의 함량이 높아질수록 인장강도가 미세하게 낮아지는 경향을 보여주고 있으나, 상용화 제품군과 비교해 보았을 때 큰 차이를 보이지 않고 있으므로 석조문화재 보존처리의 작업 효율성 및 무기 첨가제의 효과적인 도입을 위해 필요한 점도 조절을 목적으로 하는 DPE의 도입은 효과적인 방안이라 판단된다.

3.4.3. 압축전단접착강도

일반적으로 석조문화재 보존처리에 접착제를 적용하였을 때, 적용부위에 전달되는 하중은 보존처리 후 발생하는 2차적인 손상에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 접착제를 적용한 보존처리 부위에 하중이 가해질 때 석재에 적용된 접착제의 손상이 우선적으로 일어나 석재에 가해지는 하중이 최소화 되면, 석재 자체의 2차적인 손상이 최소화 될 것이다. 따라서 접착제가 석재에 적용되었을 때 접착제가 우선적으로 손상될 수 있는 강도를 파악하기 위해 암석 사이에 접착제를 도포하여 접착시킨 후 이에 대한 접착강도를 측정하고 Figure 17에 나타내었다. 측정값은 하중을 받은 부분에 있어 에폭시 수지가 손상되어 분리된 샘플 그룹과 석재가 손상되어 분리된 샘플로 나누어 구분하였다.

측정 결과 모든 에폭시 시스템의 전단접착강도는 70~156 MPa에 사이에 결과 값이 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. 여기서 탈크의 함량이 부피비로 150~200% 구간에서 하중이 가해졌을 때 에폭시가 우선적으로 손상된 그룹이 많이 분포하게 되며 이때 전단접착강도는 81~139MPa 까지 다양하게 분포된다. 이 강도는 접착부위에 하중이 가해졌

을 때 보존처리 부위의 안정성을 높일 수 있는 강도 범위라 할 수 있으며, 안정성을 높이기 위해 적절한 전단접착강도 값은 중간 값인 110MPa 이하로 설정하는 것이 적당하다고 판단된다. 또한 에폭시수지가 하중을 받아 손상되는 경우, 탈크와 같은 무기첨가물의 함량이 높아질수록 에폭시 수지의 탄성이 낮아지기 때문에 에폭시가 우선적으로 손상되어 접착부위의 손상을 최소화 할 수 있을 것이라 판단된다. 결과적으로 석조문화재에 에폭시를 적용하였을 때 하중이 가해지는 경우, 보존처리 부위의 2차적인 손상을 최소화하기 위해서는 접착된 접착제의 강도는 석재의 접합에 적합한 강도를 유지하되 무기첨가물 등의 첨가를 통해 에폭시수지의 탄성을 낮춰 하중이 가해졌을 때 에폭시가 우선적으로 손상되어 석재 자체의 손상이 최소화될 수 있는 접합 시스템을 구축해 주어야 한다. 이 결과는 에폭시 수지를 한정하고 무기 첨가물을 한 종류로 한정시켜 측정할 결과 값이기 때문에, 다양한 에폭시 수지 및 무기 첨가물의 다양화를 통해 데이터를 보완하여 보다 더 정확한 전단접착강도 수치를 산정해야 한다.

위와 같은 강도 측정 연구를 통하여, 에폭시 수지에 무기 첨가물을 첨가하였을 경우 굴곡 강도를 낮춰 처리 부위의 하중에 의한 손상 시 굴곡강도가 약한 에폭시 수지에 우선적으로 손상을 주어 보존처리 부위의 손상을 최소화 할 수 있으며, 적정량의 무기첨가물로 인해 접착 강도를 높여 효과적인 접착력을 기대할 수 있다. 또한 무기 첨가제를 넣었을 때 점도 조절을 통한 작업자의 효율성 개선은 물론 강도, 열팽창 계수 조절과 같은 물성 개선의 이점을 얻을 수 있기 때문에 석조문화재의 보존·복원에 적용하는 에폭시 수지에 무기 첨가물을 첨가하는 방법은 효과적인 처리 방안이라 판단된다. 따라서 보존처리의 안정성을 높이기 위해서는 석조문화재에 보존처리에 접착제를 적용하기 전에 기계적 특성 평가를 실시한 후 무기 첨가물 첨가량에 따른 접착제의 기계적 물성 변화를 파악하고 이를 현장에 적용해야 한다.

4. 보존과학적 고찰

석조문화재의 보존·복원에 적용되는 재료로서 접착제는 문화재의 특수성, 작업 환경, 처리자의 작업 효율성 등 다양한 특성을 고려해야 한다. 일반적으로 석조문화재의 보존 처리 과정에 적용되는 에폭시 수지는 처리 후 장시간의 실외 환경 하에서 안정성을 보장받아야 하며 다양한 위치

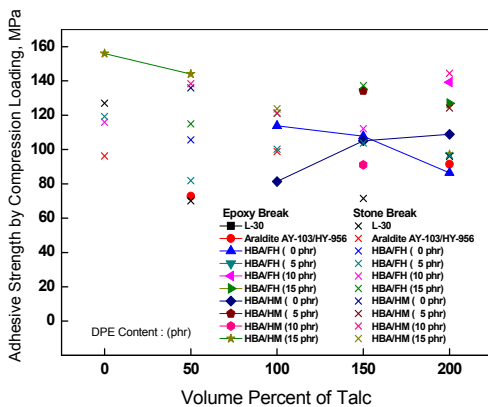


Figure 17. Adhesion strength of epoxy systems by compression loading.

에 존재하는 석조문화재의 특성 상 여러 환경 조건 하에서도 사용될 수 있는 범용성을 지녀야 한다. 현재 국내 석조문화재에 사용되는 상용화 에폭시 수지는 일반적으로 주제 1제와 경화제 1제를 사용하여 경화되는 제품으로써, 경화시 고유의 특성을 가지기 때문에 수지 자체의 특성에 맞춰 보존처리 작업을 진행해야 하며, 제품 특성을 벗어난 상황이 필요한 작업을 진행하기 어렵다. 본 연구에서는 위와 같은 특성을 개선하기 위해 다양한 상황에 맞춰 성분을 조절하여 에폭시 수지 자체의 특성을 조절함으로써, 간단한 접합에서부터 충전, 복잡한 복원작업에 이르기까지 다양한 보존복원 작업에 효과적으로 적용할 수 있는 새로운 에폭시 시스템을 개발하였다.

연구 결과를 종합해 보면 HBA/FH의 경우 가사시간이 35분 내외로 점도는 서서히 증가하며 현재 가장 범용적으로 사용되는 L-30의 급격한 경화 거동을 보완하면서 일반적인 보존복원 작업에 적합하며, HBA/MH의 경우 복잡한 작업 혹은 균열부의 깊을 충진을 유도해야 하는 경우 등 장시간의 작업이 필요한 경우 효과적으로 응용할 수 있을 것이다. 또한 반응성 희석제 DPE의 첨가를 통해 HBA/경화제 시스템 자체의 점도를 낮추면서 경화 거동 또한 미세하게 조절할 수 있다. 여기서 DPE의 함량은 15phr을 함유했을 때 낮은 경화 거동 특성을 보여주기 때문에 현장에서 적용할 경우 10phr 이내로 적용하는 것이 적절하다고 판단된다.

또한 무기 첨가물의 첨가에 따른 강도 측정을 통해 석조문화재 보존복원에 적절한 무기 첨가물의 범위 및 접착제의 강도를 산정하였다. 다양한 강도 측정을 통해서 무기첨가물의 함량이 높아질수록 에폭시 수지의 탄성이 낮아져 굴곡강도가 낮아지며, 에폭시를 석재에 적용하였을 때 처리부에 하중이 가해졌을 때 탄성이 낮아진 에폭시 수지가 우선적으로 손상이 됨을 확인하였다. 따라서 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지의 안정성을 높이기 위해서는 접착력 및 강도를 최대한 유지하면서 하중이 가해졌을 때 에폭시가 우선적으로 손상될 정도의 강도에 대한 임계점을 확인해야 한다. 본 연구를 통해서 석조문화재의 보존복원 과정에서 안정성을 높일 수 있는 에폭시 내 무기 첨가물의 부피비는 에폭시 수지 대비 150~200%, 이에 따른 적절한 접착전단강도는 약 110MPa 내외로 측정되었다. 이 결과는 에폭시 수지에 적용되는 무기 첨가물을 탈크로 한정된 상태에서 나온 값이기 때문에 추후 다양한 무기 첨가물을 도입하여 더 안정적인 강도 범위를 결정해야 할 것으로 판단된다.

5. 결론

석조문화재의 보존복원에 쓰이는 HBA계열 에폭시 수지의 성능 개선을 위해 보존처리 상황과 작업자의 효율성에 맞춰 에폭시 수지의 성분 개선을 조절할 수 있는 에폭시 접착 시스템에 대한 연구를 진행하였다. 작업자의 환경을 고려하여 일반적인 보존처리 및 복잡한 보존처리 환경에 적합한 경화제 2제를 구성하였으며, 작업자의 작업 효율성 및 처리시 안정성 향상을 고려하여 반응성 희석제를 도입하여 점도 조절을 시도하였다. 또한 반응성 희석제를 도입함으로써 HBA/경화제 시스템에 미세한 경화 거동 조절의 효과를 얻었다.

또한 무기 첨가물인 탈크를 도입하여 기계적 물성 조절을 시도하여 굴곡강도를 낮추고 인장강도를 높여 기계적 특성을 향상시켰으며, 압축전단접착강도를 측정하여 에폭시 수지를 이용한 보존처리 부위에 하중이 가해질 때 석재의 2차적 손상을 최소화할 수 있는 강도 범위를 산정하였다. 이러한 물리적 특성 개선 및 최적 강도 산정은 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지의 안정성 향상을 위해 필요한 방법이라 판단된다.

본 연구를 통해 개발된 HBA계열 에폭시 수지는 점도 및 경화 거동 조절이 가능하기 때문에 기존 상용화 제품 대비 작업 환경에 유연성을 부여할 수 있으며, 기계적 물성 측면에서도 상용화 제품군과 비교하여 충분한 강도를 확인하였기 때문에, 석조문화재의 다양한 보존복원 작업에 효과적으로 응용될 수 있을 것이라 판단된다.

감사의 글

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

참고문헌

1. R.G. Schmidt, J.P. Bell, in: K. Dusek (Ed.), "Epoxy Resins and Composites II (Advances in Polymer Science)". Springer-Verlag, p33, (1986).
2. T.M. Grounding, in: A. Pizzi, K.L. Mattal (Eds.), "Handbook of Adhesive Technology". Marcel Dekker, Inc., p531, (1994).

3. J.A. Ramos, N. Pagani, C.C. Riccardi, J. Borrajo, S.N. Goyanes, I. Mondragon, "Cure Kinetics and Shrinkage Model for Epoxy-Amine Systems". *Polymer*, **46**, p3323, (2005).
4. C. Ramirez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. Lopez, B. Montero, "Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies". *European Polymer Journal*, **44**, p3036, (2008).
5. J.P. Pascault, R.J.J. Williams, "*Epoxy Polymers : New Materials and Innovations*". Wiley-VCH, p11-12, (2010).
6. Edward M. Pretrie, "*Epoxy Adhesive Formulation*". McGraw-Hill Prof Med/Tech, p36-38, (2006).
7. 김형순, 김환영, 김영자, "3-(3,4-dichloro phenyl)-1,1-dimethylurea이 Epoxy/Dicyandiamine계의 경화에 미치는 영향". *공업화학*, **7**, p964, (1996).
8. 최상구, 이내택, "반응성 희석제가 에폭시 수지의 물성에 미치는 영향". *공업화학*, **14**, p433, (2003).
9. 이창훈, "실용 에폭시 핸드북". 교우사, p2-8, (2009).
10. I.-N. Yoon, Y. Lee, D. Kang, J. Min, J. Won, M. Kim, Y.S. Kang, S. Kim, J.-J. Kim, "Modification of Hydrogenated Bisphenol A Epoxy Adhesives using Nanomaterials". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **31**, p119, (2011).
11. C. Selwitz, "*Epoxy Resins in Stone Conservation*". The Getty Conservation Institute, p1-3, (1992).
12. 김사덕, 김순관, 김창석, 홍정기, 강대일, 이명희, "석조문화재 에폭시지 개발 시험 연구". *보존과학연구*, **20**, p140-149, (1999).
13. 김사덕, 신은정, 김진형, 이주완, "경천사십층석탑 I: 해체에서 복원까지". 국립문화재연구소, p87-93, (2006)
14. 송치영, 한민수, 이장준, 전병규, "석조문화재 보존처리제의 현황 조사-접착-충진제와 발수-강화제를 중심으로". *보존과학연구*, **29**, p164-182, (2008).
15. Evrikleia G. Karayannidou, Dimitris S. Achilias, Irini D. Sideridou, "Cure kinetics of epoxy-mine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic". *European Polymer Journal*, **44**, p3036, (2008).
16. 최용석, 채일석, 강용수, 원종욱, 김정진, 김사덕, "에폭시 수지/무기물 첨가제 복합체의 열팽창계수 조절 및 석조문화재의 응용". *보존과학회지*, **27**, p431-440, (2011).
17. K. W. Hoffmann, K. Kretzschmar, "DSC determination of temperature-time profiles for the complete conversion of thermally curable epoxy resins". *Thermochimica Acta*, **151**, p226, (1989).
18. J.Y. Lee, H.K. Choi, M.J. Shin, S.W. Kim, "Kinetics Studies of an Epoxy Cure Reaction by Isothermal DSC Analysis". *Thermochimica Acta*, **343**, p111, (2000).
19. 최용석, 박유진, 강용수, 원종욱, 김정진, 김사덕, "석조문화재 보존복원에 적용될 에폭시 수지의 경화시 반응열 제어 및 안정성 향상 연구". *보존과학회지*, **28**, p138, (2012).