개발된 Bisphenol-A계 Epoxy Putty의 충전제 배합에 따른 물성 및 적용성에 관한 연구

위광철¹ | 오승준*

한서대학교 문화재보존학과, *(재)한국고고환경연구소 보존과학실

Study on the Property and Applicability of the Bisphenol-A Type Epoxy Putty According to the Mix of Filler

Koang-Chul Wi¹ | Seung-Jun Oh*

The Research of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 31962, Korea

*Conservation Science Division, Korean Institute for Archaeology & Environment, Sejong, 30019, Korea

¹Corresponding Author: kcwi@hanseo.ac.kr, +82-41-660-1043

초록 본 연구는 2014년도에 개발된 문화재 복원용 에폭시 수지를 이용해 충전제에 따른 물성변화에 대해 알아보고, 복원제로서의 적용 가능성을 판단해보고자 하였다. 개발된 수지와 9종의 충전제가 혼합된 퍼티의 물성 결과를 바탕으로 기존 재료들과의 비교를 통해 에폭시 퍼티의 안정성, 우수성 및 적용성에 대해 분석하고 대체 재료로서의 가능성을 확인해 보았다. 물성 측정 결과 접착력과 색상변화량, 경도는 석회, 마모율과 경화 시간은 마이크로 바룬, 인장 강도와 압축 강도는 구조토, 비중은 석고와 백색 무기안료 혼합 충전제가 각각 배합된 재료가 가장 우수한 결과 값을 나타내었다. 특히 마모율에서는 석회를 제외한 모든 재료가 기존 재료에 비해 약 2.5~20배 정도의 높은 값을 보여 매우 우수한 절삭력을 가진 재료로 판단된다. 또한 경화 시간에서는 약 0.5~9배를 증진시켜 빠른 경화 시간으로 작업에서의 편리성이 증진되었으며, 수축 및 변형도 일어나지 않고 손에 묻어나는 현상도 개선되어 유물에 대한 안전성도 확보할 수 있었다. 항변현상은 약 0.5~27배의 낮은 변화량을 보여주어 변화량을 개선하고, 유물과의 이질감 및 재처리로 발생되는 유물의 피로도를 줄여줄 수 있는 재료로 판단된다.

중심어: Bisphenol-A계 에폭시 수지, 문화재 복원 재료, 합성수지, 충전제, 에폭시 퍼티

ABSTRACT The goal of this study was to examine property changes induced by the choice of filler used with an epoxy resin that was developed in 2014 to restore cultural assets and consider the applicability of the resin as a restorative agent. The properties of putty mixed with 9 types of fillers and as-developed resins were compared with those of existing materials with regard to stability, superiority and applicability. The potential of the putty as an alternative material was also examined. The materials produced the best adhesiveness, color change and hardness results when mixed with lime. Micro balloon produced the best wear rates and hardening times, while diatomite produced the best tensile and compressive strengths. A plaster and white mineral pigment mixture produced the best specific gravity. Every material except for lime exhibited about 2.5-20 times higher wear rates than the existing material, which is thought to exhibit an excellent cutting force. The hardening time was enhanced by about 0.5-9 times to improve convenience. The stability of the relic was also ensured by improving hand staining without any shrinkage or deformation. The material exhibited

about 0.5-27 times less yellowing. Thus, it is thought to be a material that can reduce property changes and reduce the degree of relic fatigue which occurs during reprocessing and sense of difference from relic.

Key Words: Bisphenol-A type epoxy resins, Cultural asset restorative material, Synthetic resins, Filler, Epoxy putty

1. 서 론

문화재 보존처리에 사용되고 있는 재료는 그 양이 방대하여 일일이 열거할 수는 없지만, 수지는 그 가운데서도 가장 중요한 역할과 기능을 담당한다. 보존처리에서 사용되는 수지는 아교, 어교, 밀풀, 옷, 밀랍 등과 같이 전통적으로 사용되어 온 천연재료에서부터 20세기 이후에 개발된 에폭시와 실리콘 계의 고분자 합성수지에 이르기 까지 종류가 다양하다(Lee, 2016).

합성수지는 합성 고분자 물질 중에서 섬유, 고무로 이용되는 이외의 것을 총칭하며, 천연 수지에 대응하여 만들어진 말로서 열가소성 수지와 열경화성 수지로 크게 나뉜다(Yang and Seo, 2011). 또 셀룰로이드, 아세틸셀룰로오스와 같은 천연 고분자 물질을 원료로 하여 화학적 처리에 의해 얻어지는 수지를 반합성 수지라고 한다(Ahn, 1999). 이런 합성수지는 가볍고, 강도, 경도, 접착력, 절연성, 비약품성 등이 우수하며, 수축 변형이 없고 사용의 편리성으로 인해 문화재 보존 처리에 많이 활용되고 있다(Kim *et al.*, 2014). 또한 합성수지는 원재료로서의 기능도 필요하지만 수지의 단점을 보완해 주고, 장점을 더욱 보강해주는 충전제를 혼합해 비어있는 공간을 채우거나 유실된 부분을 새로 복원하는 문화재 보존용 복원제의 용도로 사용되고 있다.

충전제는 고분자재료의 강도, 탄성, 유연성, 내재절성, 내응력완화성, 도전성, 착색 등의 물성과 유동성, 수축성 등의 성형가공성, 중량, 자원 절약 등의 경제성 개선을 목적으로 사용되는 무기 또는 유기 재료를 총칭한다(Oh *et al.*, 2015a). 충전제의 형상은 입자 형상에 따라 섬유 및 침상, 판상 및 편상, 구상 및 입상으로 구분한다. 섬유 및 침상 형태의 충전제는 유리섬유, 규회석, 수산화마그네슘 등이 있고, 판상 및 편상 형태의 충전제는 탈크, 마이카, 카오린 등이 있으며, 구상 및 입상 형태의 충전제는 탄산칼슘, 실리카 등이 있다(Park, 2002). 이 중에서 플라스틱에 주로 사용되는 충전제는 실리카 겔, 탄산칼슘, 산화 티타늄 등의 무기충전제이며, 고무용 충전제로는 카본블랙이 주로 사용된다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014).

이와 같이 각각의 합성수지와 충전제마다 그 기능을 향

상시킬 수 있는 조합과 배합 비율이 있지만 방대한 양의 수지와 충전제로 인해 그 조합을 찾기가 매우 어려우며, 특히 문화재 복원제로 사용되어지고 있는 액상형 에폭시 수지의 충전제는 석조 유물 복원에 주로 사용되는 탈크, 도자기 유물 복원에 사용되는 규조토, 금속 유물 및 목재 유물 복원에 사용되는 마이크로 바론 등에 한정되어 있어 충전제에 따른 수지의 물성 변화와 장, 단점 등 문화재 복원제로서의 적용성에 관한 연구가 부족한 실정이다. 또한 2014년도에 국립문화재연구소에서 개발된 문화재 복원용 에폭시 수지 역시 페놀계 충전제인 마이크로 바론과 탈크 2종의 충전제만을 사용하여 페이스트 형태의 복원제를 개발하고 물성 및 적용성에 관한 연구를 진행하였다(Wi *et al.*, 2016).

이에 본 연구에서는 2014년도에 개발된 문화재 복원용 합성수지 중 Bisphenol-A계 에폭시 수지를 이용해 충전제에 따른 수지의 물성변화에 대해 알아보고, 제질별 문화재 복원제로서의 적용 가능성을 판단해보고자 하였다.

개발된 문화재 복원용 에폭시 수지는 고점도 형태로 hydrogenated bisphenol A(Mitsubishi chemical corporation, Japan) 외 각종 재료를 사용하였으며, 경화제는 trimethylhexamethylene diamine(Evonik industries AG, Germany) 외 각종 재료를 합성하여 제조하였다.

에폭시 수지에 혼합한 충전제는 내약품성을 증가시켜 주는 규조토, 저가의 충전제로 경제성이 우수하고 유연성을 향상시키는 석회, 백색 도자기의 원료인 백토, 탈크와 함께 문화재 복원제에 가장 많이 혼합되어 사용되고 있는 페놀계 수지 마이크로 바론, 에폭시 수지의 높은 강도를 낮춰주는 석고·백색 무기안료 혼합(이하 S-P)재료, 함수 산화철과 무수 산화철을 함유한 흙으로 은폐력이 강하고 영구적이어서 예로부터 안료로 사용되어온 황토, 열전도율 향상 및 내열강도, 기계강도를 향상해주는 수산화알루미늄, 열에 의한 안정성이 좋으며 수분함유량이 낮은 수산화마그네슘, 화학적 내구성 및 낮은 수분함유량의 특성을 가진 규회석 등 총 9종을 선정하여 페이스트 형태로 혼합하여 제조하였다.

이렇게 만들어진 에폭시 퍼티와 기존에 사용되어온 재료들과의 비교 실험을 통해 장·단점을 알아보고자 하였

으며, 이를 위해 현재 문화재 보존 처리에 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지 중 페이스트 형태인 CDK 520K (Sepoong polymer, Korea), Quick wood (PSI, USA), SV427+HV427 (Huntsman, USA) 제품 3종을 비교 대상으로 선별하였다(Oh *et al.*, 2015b). 선별된 기존 재료들은 KS 규격에 맞게 시편을 제작하여 9가지의 물성 실험을 통해 물성을 확인하였으며, 실험으로는 접착력, 마모율, 경화 반응 시간, 인장 강도, 자외선 열화 실험, 경도 측정, 비중 측정, 압축 강도, 수축률을 측정하였다(Oh and Wi, 2015).

개발된 에폭시 수지와 충전제가 혼합된 퍼티 또한 9가지의 물성 실험을 통하여 산출된 데이터를 바탕으로 기존 재료들과의 비교 분석을 통하여 개발된 에폭시 퍼티의 안정성, 우수성, 적용성에 대해 분석하고 문화재 보존 처리에 활용할 수 있는 대체 재료로서의 가능성을 확인해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

에폭시 수지는 주제와 경화제로 이루어진 고점도 형태의 2액형으로 hydrogenated bisphenol-A와 trimethylhexamethylene diamine의 혼합 용액이다. 배합 비율은 주제 : 경화제 비율을 100 : 50(wt.%)으로 제조하였으며, 경화제는 diamine계와 자외선 방지제 등을 중심으로 혼합하여 조성에 따른 접착력 증진 및 황변현상의 개선을 목표로 제조되었다(Table 1).

이렇게 제조된 에폭시 수지에 총 9종의 충전제를 혼합하여 문화재 보존처리에 사용되는 접합·복원용 재료로서

편리하게 사용할 수 있는 페이스트 형태로 합성하였다. 혼합된 충전제는 규조토, 석회, 백토, 마이크로 바룬, S-P, 황토, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 규회석이다(Figure 1-4).

비교 대상 시료는 현재 문화재 보존처리에 많이 사용되고 있는 에폭시 수지 중에서 페이스트 형태 에폭시인 CDK 520K, Quick wood, SV427+HV427 제품 3종을 선정하였으며, 에폭시 수지의 배합은 각 제조사의 권장 비율에 따라 주제와 경화제를 혼합하였다.

시편은 KS 규격에 따른 물성 실험에 맞게 제작하였으며, 물성 시편 제작용 경화 틀은 몰드와의 반응을 최소화하고, 규격화된 시편 형상, 경화 후 대상 시편의 분리가 용이

Table 1. Composition of HD-1 epoxy putty.

Resin	wt. %
- Hydrogenated bisphenol A - Epoxy resin	60~75
- (3-ethyloxetan-3-yl) Methanol	10~20
- Propylene carbonate	1~3
- 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexanecarboxylate	5~100
- Sulfonium salt mixture	2~4
- Sun screen	2~3
Hardener	wt. %
- Trimethylhexamethylene diamine	45~55
- Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)	35~40
- Hydrogenated bisphenol A - Epoxy resin	3~6
- Phosphoric acid	0~1

Figure 1. Picture of epoxy putty from left to right (Diatomite, Lime, Terra alba).

Figure 2. Picture of epoxy putty from left to right (Micro balloon, Gypsum & Inorganic pigment, Loess).

Figure 3. Picture of epoxy putty from left to right (Aluminium hydroxide, Magnesium hydroxide, Wollastonite).

Figure 4. Picture of epoxy putty from left to right (Bisphenol-A Epoxy resin, CDK 520K, Quick wood, SV427+HV427).

하도록 Silicone 소재 틀을 이용하여 제작하였다. 또한 보다 균일한 상태의 물성 시편을 얻기 위해 진공 탈포 장치 및 소도구 등을 이용해 미세 기포를 최대한 제거하여 시편을 제작하였다.

2.2. 실험방법

문화재 보존처리 시 사용되는 복원제로서의 물성 평가를 위해 새롭게 개발된 Bisphenol-A계 에폭시 수지와 각종 충전제를 혼합한 수지, 그리고 현재 복원용 재료로 사용되고 있는 3종의 에폭시 수지에 대한 물성 연구를 실시하였다. 물성은 접착강도, 마모율, 경화 반응에 의한 온도 변화, 인장 강도, 표면 경도, 비중, 압축 강도, 수축률로 측정하였으며 황변성은 자외선에 의한 색상 변화율로 측정하였다.

접착력 측정은 접착력 테스트기(PosiTest AT-A Automatic, DeFelsko, USA)를 사용하여 측정하였으며, 실험 방법으로는 KS M ISO 4624(도료와 바니시-부착 박리 실험)의 규정에 의거하여 수지화하였다. 마모율 측정은(COAT.101, Ocean science, Korea)를 이용하였으며, KS M ISO 5470-1(플라스틱 내마모성 실험)에 근거하여 지름 10 cm, 높이 5 mm 크기의 원형 시편으로 제작하여 속도 70 rpm, 압력 1000 g, 회전수 500회, 마모자 Grinding wheel × 2를 기준으로 실험을 하였다. 경화 반응 온도 측정은 비접촉식 적외선 온도계(AR852B+, Smart sensor, China)를 사용하였으며 충전제를 첨가하여 충전제의 양에 따라 발생하는 열과 반응 시간에 따른 반응 온도를 측정하였다. 인장 강도 측정은 KS M 3006(플라스틱의 인장성 측정 방법)에서 규

정하는 아령형 1호 시험편으로 제작하였으며 측정 방법은 시험기 크로스헤드의 이동 속도 5 mm/min으로 하중을 가하고, 시험편이 파괴되었을 때까지의 최대 하중을 측정하였다. 이때 시편의 최대 하중이 시험기 용량의 15 ~ 85%의 범위에 포함될 수 있는 재료 만능 시험기기(PRECISION DYUL-2, DAEYEONG, Korea)를 사용하였다. 자외선 조사 측정은 KS M 5982(도료의 촉진 내후성 시험 방법 - 형광 UV 응축방식)를 참고하여 제작된 자외선 시험기를 사용하였으며 자외선 노출 시간은 상온에서 각각 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 48, 76시간 노출시킨 후, 인공 열화 전·후 시료의 색도 측정을 통한 변색 정도는 분광 측색계(CM-2600d, Minolta, Japan)를 사용하여 CIE L*,a*,b* 표색법으로 나타내었다. 또한 Yellowing 현상 측정값인 b* 값을 측정하였다. 표면 경도는 경도기(Showa D Type, TECLOCK, Japan)를 사용해 JIS K 7215(플라스틱 경도 시험)에 의거하여 측정하였으며 측정 범위는 0 ~ 100 Hs이었다. 비중 측정은 KS M 3821(에폭시수지 및 경화제의 비중 시험 방법)을 이용하여 실험하였다. 비중컵을 이용하여 25℃에서의 시료(50 × 50 × 10 mm) 무게와 그것과 같은 부피의 25℃에서의 증류수의 무게를 측정하여 그 무게의 비로부터 시료의 비중 25 / 25℃를 구하였다. 압축 강도 측정은 KS M ISO 604(플라스틱-압축성의 측정)에 의거하여, 시편은 길이(25.4 ± 0.3 mm), 너비(12.7 ± 0.3 mm), 두께(12.7 ± 0.3 mm)의 크기로 성형하였고 길이, 너비, 두께를 각각 외측 마이크로미터로 0.01 mm까지 측정하며 가압면의 평행도를 확인하였다. 시험기 크로스헤드의 이동 속도 1 mm/min으로 하중을 가하고, 시험편이 파괴되었을 때 하

Table 2. Physical properties of restoration material with the compound fillers.

Sample	Diatomite	Lime	Terra alba	Micro balloon	Gypsum & Inorganic pigment	Loess	Aluminium hydroxide	Magnesium hydroxide	Wollastonite
Adhesion (MPa)	3.59	3.76	3.71	2.70	1.24	3.21	2.75	2.49	2.89
Abrasion rate (%)	1.13	0.73	1.69	3.01	1.54	2.35	1.91	2.64	2.17
Hardening time (min)	10	12	10	8	10	11	9	10	10
Tensile strength (kg/cm ²)	86	58	54	19	67	48	52	54	112
ΔE^*_{ab} (b*)	11.83 (10.93)	1.81 (1.19)	2.85 (1.95)	27.81 (27.35)	13.97 (13.66)	6.83 (-3.51)	23.10 (22.54)	12.20 (12.15)	2.24 (1.87)
Surface hardness (Hs)	94	99	80	26	84	68	78	66	77
Specific gravity	7.57	14.05	16.98	0.46	21.57	19.54	17.20	15.92	20.10
Compressive strength (MPa)	47.29	25.17	21.54	4.39	28.60	31.82	41.53	39.20	27.10
Shrinkage rate (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

중을 측정하였다. 수축률 측정은 75 × 50 × 0.5 mm 크기의 시편을 제작하여 중량을 측정한 후 완전 경화가 이루어질 때까지 7일 동안 자연 경화 후 중량을 측정하고 중량 변화율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험 결과

3.1.1. 충전제에 따른 에폭시 퍼티의 물성 실험 결과

개발된 Bisphenol-A계 에폭시 수지는 기존에 사용되어 온 재료들 보다 마모율을 높여 경화 후 성형하기 쉽도록 제조하였으며 원액에 각종 충전제와 안료 등의 혼합이 용이하도록 만들어졌다. 주제 : 경화제 비율을 100 : 50으로 총 9종의 충전제를 각각 혼합하여 사용이 용이한 페이스트 형태로 제조하였으며, 10분 내외의 경화시간과 작업 시에 발

생하는 표면 오염 및 손에 묻어나지 않는 작업의 안전성과 기존 복원 재료와에 유사한 물성을 유지하도록 제조하였고 결과는 다음과 같다(Table 2).

규조토가 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 3.59 MPa, 마모율 1.13%, 경화시간 10 min, 인장 강도 86 kg/cm², 경도 94 Hs, 비중 7.57, 압축 강도 47.29 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 11.83의 결과 값을 확인하였고, Yellowing 현상 측정값인 b* 값은 10.93의 결과 값을 나타내었다. 9종의 충전제 중 압축강도의 결과 값이 가장 높게 측정된 것을 확인할 수 있었다. 석회가 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 3.76 MPa, 마모율 0.73%, 경화시간 12 min, 인장 강도 58 kg/cm², 경도 99 Hs, 비중 14.05, 압축 강도 25.17 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 1.806, Yellowing 현상 측정값인 b* 값은 1.19로 9종의 충전제 중 가장 낮은 변화량

Table 3. Physical properties of conventional restoration material.

Sample	CDK-520K	Quick wood	SV427+HV427
Adhesion (MPa)	3.96	2.37	5.33
Abrasion rate (%)	0.31	1.02	0.15
Hardening time (min)	90	14	70
Tensile strength (kg/cm ²)	28	72	46
ΔE^*_{ab} (b [*])	21.13 (16.8)	27.09 (23.37)	15.33 (12.62)
Surface hardness (Hs)	55	70	55
Specific gravity	0.770	0.908	0.673
Compressive strength (MPa)	17.0	48.5	32.3
Shrinkage rate (%)	0	0	0

을 나타내었다. 백토가 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 3.71 MPa, 마모율 1.69%, 경화시간 10 min, 인장 강도 54 kg/cm², 경도 80 Hs, 비중 16.98, 압축 강도 21.54 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 2.85, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 1.95의 결과 값을 나타내었다. 마이크로 바론이 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 2.7 MPa, 마모율 3.01%, 경화시간 8 min, 인장 강도 19 kg/cm², 경도 26 Hs, 비중 0.463, 압축 강도 4.39 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 27.81, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 27.35의 결과 값을 보여 9종의 충전제 중에서 가장 높은 변화율을 나타내 자외선에 취약하다는 결과를 확인할 수 있었다. S-P가 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 1.24 MPa, 마모율 1.54%, 경화시간 10 min, 인장 강도 67 kg/cm², 경도 84 Hs, 비중 21.57, 압축 강도 28.6 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 13.97, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 13.66의 결과 값을 나타내었다. 황토가 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 3.21 MPa, 마모율 2.35%, 경화시간 11 min, 인장 강도 48 kg/cm², 경도 68 Hs, 비중 19.54, 압축 강도 31.82 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 6.83, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 -3.51의 결과 값을 나타내었다. 수산화알루미늄이 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 2.75 MPa, 마모율 1.91%, 경화시간 9 min, 인장 강도 52 kg/cm², 경도 78 Hs,

비중 17.20, 압축 강도 41.53 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 23.1, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 22.54의 결과 값을 나타내었다. 수산화마그네슘이 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 2.49 MPa, 마모율 2.64%, 경화시간 10 min, 인장 강도 54 kg/cm², 경도 66 Hs, 비중 15.92, 압축 강도 39.2 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 12.2, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 12.15의 결과 값을 나타내었다. 규회석이 혼합된 에폭시 퍼티는 접착력 2.89 MPa, 마모율 2.17%, 경화시간 10 min, 인장 강도 112 kg/cm², 경도 77 Hs, 비중 20.10, 압축 강도 27.1 MPa, 수축률 0%의 물성 결과 값을 나타냈으며, 자외선 조사 실험을 통한 색상 변화량은 ΔE^*_{ab} 2.24, Yellowing 현상 측정값인 b^{*} 값은 1.87의 결과 값을 확인하였고 9종의 충전제 중 가장 높은 인장 강도 결과 값을 확인할 수 있었다.

3.1.2. 기존 재료의 물성 실험 결과

개발된 에폭시 수지와와의 비교를 위해 현재 국내에서 문화재 복원용으로 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지 3종을 선정하여 비교 분석을 실시하였다. 3종의 재료는 페이스트 형태의 CDK 520K, Quick wood, SV427+HV427이며, 실험 결과는 Table 3에 나타내었다.

접착력 측정 결과 CDK 520K는 3.96 MPa, Quick wood는 2.37 MPa, SV427+HV427은 5.33 MPa, 마모율 측정 결과 CDK 520K는 0.31%, Quick wood는 1.02%, SV427+

HV427은 0.15%, 경화 반응 시간 측정 결과 Quick wood의 14 min이 가장 빠른 경화 반응을 나타냈으며 CDK 520K는 90 min, SV427+HV427은 90 min이 나타났다. 인장 강도 측정 결과 CDK 520K는 28 kg/cm², Quick wood는 72 kg/cm², SV427+HV427은 46 kg/cm², 자외선 조사에 의한 색상 변화 실험 결과 CDK 520K의 ΔE^*ab 색상 변화량의 변화 값은 21.13, Yellowing 현상 측정값인 b^* 값은 16.8의 결과 값을 나타내었다. Quick wood는 27.09, Yellowing 현상 측정값인 b^* 값은 23.37의 결과 값을 나타내었다. SV427+HV427은 15.33, Yellowing 현상 측정값인 b^* 값은 12.62의 결과 값을 나타내었다. 경도 측정 결과 CDK 520K는 55 Hs, Quick wood는 70 Hs, SV427+HV427은 55 Hs로 나타났다. 비중 측정 결과 CDK 520K

는 0.77, Quick wood의 결과 값은 0.908, SV427+HV427은 0.673, 압축 강도 측정 결과 CDK 520K는 17.0 MPa, Quick wood는 48.5 MPa, SV427+HV427은 32.3으로 나타났다. 수축률 측정 결과 값은 CDK 520K, Quick wood, SV427+HV427 3가지 재료 모두 0%로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

3.1.3. 물성 실험 결과 비교

기존 재료 중 접착력이 가장 높은 재료는 5.33 MPa의 SV427+HV427로 나타났으며, 9종의 충전제가 배합된 재료는 SV427+HV427 보다 모두 낮은 결과 값을 나타내었다. 하지만 전체 재료 중에서 가장 낮은 접착력을 나타낸 석고와 백색 무기안료를 혼합한 충전제가 배합된 재료를

Figure 5. The adhesion of result of restoration material.

Figure 6. The abrasion rate result of restoration material.

Figure 7. The hardening time result of restoration material.

Figure 8. The tensile strength result of restoration material.

Figure 9. The ΔE^*_{ab} result of restoration material.

Figure 10. The surface hardness result of restoration material.

Figure 11. The specific gravity result of restoration material.

Figure 12. The compressive strength result of restoration material.

제외하고는 CDK-520K, Quick wood의 접착력과 유사하거나 높은 결과 값을 확인 할 수 있었다(Figure 5). 마모율 측정 결과 마이크로 바룬 충전제가 배합된 재료의 결과 값이 3.01%로 전체 재료 중에서 가장 우수한 가공성을 나타내었다. 나머지 8종의 충전제 중 0.73%의 마모율 결과 값을 보여준 석회를 제외하고는 모두 기존의 3가지 재료보다 모두 우수한 마모율을 보여 성형성이 좋은 것으로 나타났다(Figure 6). 경화 반응 시간 측정 결과 기존 재료 중에서는 Quick wood의 14 min이 가장 빠른 경화 반응을 나타냈으며 9종의 충전제가 배합된 재료들은 모두 10 min 내외의 경화 반응 시간을 보여주어 Quick wood와 유사한 결과를 확인 하였다(Figure 7). 인장 강도 측정 결과 기존 재료에서는 72 kg/cm²의 Quick wood가 가장 높은 결과 값을 보여주었으며, 개발된 재료 중에는 충전제로 규회석을 배합한 재료가 112 kg/cm²로 가장 높은 결과 값을 나타내었다. 모든 재료 중 가장 낮은 인장 강도 값을 보여준 재료는 충전제로 마이크로 바룬을 배합한 재료이며, 19 kg/cm²로 확인 하였다(Figure 8). 자외선 조사에 의한 색상 변화 실험 결과 마이크로 바룬이 배합된 재료가 ΔE^*ab 27.81, Yellowing 현상 측정값인 b^* 값은 27.35의 변화량을 보여 자외선에 가장 취약한 것으로 확인되었으며, 수산화알루미늄이 배합된 재료 역시 ΔE^*ab 23.1, Yellowing 현상 측정값인 b^* 값은 22.54로 기존에 사용되어온 3종의 재료들보다 모두 높거나 유사한 결과 값을 보여주었다. 마이크로 바룬과 수산화알루미늄을 제외한 7종의 충전제가 배합된 재료는 모두 기존 재료보다 낮은 변화율을 보여 황변현상이 개선된 재료로 판단된다(Figure 9). 경도 측정 결과 석회와 규조토가 배합된 재료가 각각 99 Hs, 94 Hs로 가장 높은 경도 값을 나타냈으며, 26 Hs의 가장 낮은 결과 값을 나타낸 마이크로 바룬을 제외하고는 기존 재료와 유사한 결과 값을 확인할 수 있었다(Figure 10). 비중 측정 결과 0.463을 나타낸 마이크로 바룬을 제외한 8종의 충전제는 모두 기존 재료 보다 높은 비중 값을 보여 주었다(Figure 11). 압축 강도 측정 결과 Quick wood가 48.5 MPa로 가장 높은 결과 값을 나타내었으며, 규조토와 수산화알루미늄이 배합된 재료가 가장 유사한 결과 값을 보여주었다. 반대로 기존 재료 중 가장 낮은 결과 값은 CDK-520K, 개발된 재료 중에서는 마이크로 바룬이 배합된 재료가 가장 낮은 압축강도 값을 나타내었다(Figure 12). 수축률 측정 결과 값은 3종의 기존 재료와 9종의 개발된 재료 모두 0%로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 현재 문화재 보존 처리에 사용되고 있는 복원 재료 중 페이스트 형태의 에폭시 퍼티 3종을 분석하여 복원제로서의 특성(접착성, 가공성, 내구성, 가역성, 황변성 등)을 조사한 후, 이를 통해 개발된 Bisphenol-A계 에폭시 수지에 각종의 충전제를 혼합하여 더욱 효과적인 복원 재료를 연구, 개발하고 유물에 직접 적용 가능 여부를 확인해 보고자 하였다.

Bisphenol-A계 에폭시 수지와 총 9종의 충전제를 각각 혼합하여 사용하기 편리한 페이스트 형태로 개발하였으며, 개발한 수지의 가공성 및 작업성을 높이고자 하였다. 또한 10 min 내외의 경화 속도를 가져 빠른 경화 속도에 의한 작업의 편리성 및 작업 시에 발생하는 표면 오염과 손에 묻어나지 않는 작업의 안전성을 도모하고, 충전제의 종류 및 배합 비율에 따라 접착력, 경도, 강도, 마모율의 조정이 가능하도록 하였으며, 경화 후 부피 변화가 없고, 작업자에 무해하고 안정성을 지닌 복원제로 제조 하였다.

기존에 사용되어 왔던 3종의 복원 재료는 낮은 마모율로 인한 가공성의 어려움, 긴 경화 시간으로 인해 발생하는 재료의 처짐 현상 및 성형의 어려움, 복원 재료의 황변현상으로 인한 유물과의 이질감 및 재처리로 인한 유물의 피로도 증가, 재료 배합 시 발생하는 손에 묻어나고 이로 인한 유물의 표면 오염 등의 문제점들이 나타나고 있었다.

이러한 문제점들을 개선하고 보다 효과적인 복원 재료를 개발하고자 Bisphenol-A계 에폭시 수지와 각종의 충전제를 혼합해 물성을 확인한 결과 접착력과 색상변화량, 경도는 석회가 배합된 에폭시 수지, 마모율과 경화 시간은 마이크로 바룬이 배합된 에폭시 수지, 인장 강도와 압축 강도는 규조토, 비중은 S-P 충전제가 각각 배합된 에폭시 수지가 가장 우수한 결과 값을 나타내었다.

특히 마모율에서는 석회가 배합된 에폭시 수지를 제외한 모든 재료가 기존 재료에 비해 약 2.5 ~ 20배 정도의 높은 결과를 나타내어 매우 우수한 절삭력을 나타내는 재료로 판단된다. 또한 경화 시간에서는 약 0.5 ~ 9배를 증진시켜 매우 빠른 경화 시간을 나타내 복원 작업에서의 편리성이 증진되었으며, 수축 및 변형도 일어나지 않고 손에 묻어나는 현상도 개선되어 유물에 대한 안전성도 확보할 수 있는 재료로 판단된다. 또 다른 문제점 중 하나인 황변현상은 약 0.5 ~ 27배의 색상 변화량이 줄어드는 결과를 나타내어 재료의 황변현상을 개선하고 이로 인한 유물과의 이질감

및 재처리로 발생하는 유물의 피로도가 개선될 수 있는 재료로 판단되어 진다.

하지만 마모율이 높아 가공성이 우수한 충전제는 황변 현상에 매우 취약하고, 마모율은 낮지만 색상변화량이 매우 낮아 황변현상에 거의 영향이 없는 등 각각의 충전제가 보여주는 장·단점이 있어 향후 각각의 충전제를 혼합한 재료의 물성실험도 지속적으로 이루어져 유물의 재질에 맞는 충전제를 찾아야 할 것으로 사료된다.

또한 적용된 각각의 충전제 마다 입도 크기 및 흡유량 등에 따라 에폭시 수지와와의 결합반응에도 영향을 미칠 수 있다고 판단되어 추가적인 연구가 필요하고, 본 연구에 적용되지 않은 많은 종류의 충전제에 대한 연구가 지속되어야 할 것이다.

REFERENCES

- Ahn, W.S., 1999, Chemistry dictionary. Tamgudang, Seoul, 14. (in Korean)
- Kim, W.H., Cheong, D.S., Bae, J.S., Jee, J.Y. and Wi, K.C., 2014, A study on the development and physical properties of low yellowing epoxy for ceramic preservation. *Journal of Conservation Science*, 30(2), 183-184. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y.H., 2016, Conservation science saving cultural properties. National Museum of Korea, Seoul, 178-179. (in Korean)
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2014, Development of low yellowing and low compressive reversible polymers for pottery and earthenwares restoration. 2, 78-83. (in Korean)
- Oh, S.J., Cheong, D.S., Park, G.J. and Wi, K.C., 2015a, Study on the development of putty according to epoxy resin hardener. *Journal of Conservation Science*, 31(2), 107-108. (in Korean with English abstract)
- Oh, S.J., Park, G.J. and Wi, K.C., 2015b, Study on the development and properties of ceramics restoration purpose urethane resin with excellent reversibility. *Journal of Conservation Science*, 31(1), 38-39. (in Korean with English abstract)
- Oh, S.J. and Wi, K.C., 2015, Study on the development and property of epoxy putty with excellent low shrinkage and cutting force using mercaptan type and diamine type. *Journal of Adhesion and Interface*, 16(4), 138-139. (in Korean with English abstract)
- Park, G.J., 2002, Material properties of adhesives according to the compound fillers: Focused on cultural assets made of stone. Master's thesis, Hanseo University, Seosan, 31-33. (in Korean with English abstract)
- Wi, K.C., Oh, S.J. and Lee, H.S., 2016, A study on the development and property of epoxy resin to low yellowing to ceramics artifacts restoration using bisphenol A type and diamine type. *Society of Ceramic Arts*, 13(1), 77-78. (in Korean with English abstract)
- Yang, P.S. and Seo, J.H., 2011, A study on the changes process repair and restoration method of ceramic. *Journal of Conservation Science*, 27(1), 49-50. (in Korean with English abstract)