문화재 복원용 속(速)경화형 Epoxy계 수지의 가속열화시험 및 고장분석 연구

남병직¹ | 장성윤*

국립문화재연구소 복원기술연구실, *국립문화재연구소 보존과학연구실

Accelerated Degradation Test and Failure Analysis of Rapid Curing Epoxy Resin for Restoration of Cultural Heritage

Byeong Jik Nam¹ | Sung Yoon Jang*

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 34122, Korea

*Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 34122, Korea

¹Corresponding Author: dolbang97@naver.com +82-42-860-9431

초록 본 연구에서는 문화재 복원용 속(速)경화형 Epoxy계 수지인 Araldite[®] rapid의 온도 스트레스에 의한 열화 특성을 분석하였다. 인장강도 및 접착강도는 40~60℃에서 12,624시간까지 감소하여 내구성 및 접착특성의 미약한 열화가 발생하였다. 외부 응력 및 온도에 대한 안정성은 속(速)경화형에 비해 일반 경화형 Epoxy계 수지가 우수하여, 복원부의 강도 특성 및 응력 상태를 고려한 복원재료의 적절한 선택과 적용이 요구된다. 40~60℃에서 12,624시간까지 색차의 증가와 광택도의 감소 등 색상 및 광택 안정성은 취약하여, 향후 광학특성의 개선을 위한 안정성 향상 연구가 필요하다. 특히 접착제의 열적 특성(중량감소량, 열분해온도, 유리전이온도)은 기계적 물성 변화에 부분적으로 관여하였고, 피착재의 계면 특성 및 접착제의 기체투과특성(수분투과도)은 접착성능의 중요한 인자로 작용하였다. 따라서 도자기, 벽돌 및 석재와 같은 다공성 재질의 경우 항온항습에 의한 보존환경 관리가 중요하며, 옥의 전시유물의 경우 노출환경에 의한 물성 변화를 최소화할 수 있는 보존대책의 수립이 절실하다. 향후 이러한 결과는 문화재에 사용된 Epoxy계 수지의 열화속도 및 수명예측 자료로 활용될 것으로 기대된다.

중심어: Epoxy계 수지, 가속열화시험, 온도 스트레스, 기계적특성, 광학특성

ABSTRACT In this study, the degradation properties by temperature stress of Araldite[®] rapid-curing epoxy resin used for inorganic cultural heritages, was identified. The tensile and tensile shear strength of durability decreased for 12,624 hours at temperatures of 40~60℃. In terms of stability of external stress and temperature, the slow-curing epoxy was superior to the rapid-curing epoxy, and cultural heritage conservation plans should therefore consider the strength and stress properties of restoration materials. Color differences increased for 12,624 hours at temperatures of 40~60℃, and glossiness decreased. Both color and gloss stability were weak, which necessitates the improvement of optical properties. Thermal properties (weight loss, decomposition temperature, and glass transition temperature) of adhesives are linked to mechanical properties. Interfacial properties of the adherend and water vapor transmission rates of adhesives are linked to performance variation. For porous media (ceramics, brick, and stone), isothermal and isohumid environments are important. For outdoor artifacts on display in museums, changes in physical properties by exposure to varying environmental conditions need to be minimized. These results can be used as baseline data in the study of the degradation

velocity and lifetime prediction of rapid-curing epoxy resin for the restoration of cultural heritages.

Key Words: Rapid curing epoxy resin, Accelerated degradation test, Temperature stress, Mechanical properties, Optical properties

1. 서 론

문화재는 외부 충격에 매우 약한 재질 특성을 보이는데, 종교적·예술적·기술적 측면 등의 다양한 이유로 파손 시 수리복원을 통해 대상 문화재의 생명을 다시금 연장해왔다. 그 중 우리나라 도자기의 경우 기원전 4000년경의 갈머리 유적 출토 토기(Ahn *et al.*, 2003)와 안성 양기리 출토 토기(Park, 2008), 평택 대추리 출토 대형옹관(Cho *et al.*, 2010) 등에서 이른 시기 수리복원의 흔적이 보고된 바 있다.

과거에는 동물이나 식물에서 추출한 달걀흰자나 역청, 송진 등의 접착제나 석회, 백반 등의 무기물 충전제와 같은 천연재료 등이 주로 사용되었다. 1980년대 이후에는 보존처리 전문가의 국외연수를 통해 보존과 감상의 두 요소를 고려한 신개념의 수리방법이 국내에 도입되었다. 일부는 석고를 복원재료로 사용한 사례도 있으나 대부분의 경우 Epoxy계, Cellulose계, Acrylic계, Cyanoacrylate계, Polyurethane계 수지 등 합성수지를 사용한 수리복원이 이루어졌다.

특히 Epoxy계 수지는 문화재 보존 분야에서 접착제 및 복원재료로 활용빈도가 가장 높은 편으로 나타났는데, 주재료에 각종 첨가제와 안료를 혼합하여 단면접착 및 결손부의 형태복원을 실시하였다(Lee and Ahn, 2008; Yang and Seo, 2011). Epoxy계 수지는 19세기 후반부터 생산이 시작되었는데, 1939년에 스위스에서 치과와 분야의 적용을 위해 상업적으로 사용하였고, 1945년에 Ciba에 의해 접착제로 개발되었다. 문화재 보존 분야에서는 금속, 도자기, 유리, 스테인드글라스, 별갑(鼈甲), 광물, 회화의 접착제, 목재와 금속의 접착제 및 경화제, 금속과 석재의 표면코팅제, 결손부의 메움제 등으로 폭넓게 활용되었다(Down, 2015).

1980년대 이후 국내에서 Epoxy계 수지에 의한 대표적 문화재 복원 사례를 살펴보면, 금령총(金鈴塚) 출토 국보 제91호 도기기마인물형명기(陶器騎馬人物形明器), 황남대총(皇南大塚) 남분 출토 국보 제193호 봉수형유리병(鳳首形琉璃瓶), 보물 제1359호 감은사지 동삼층석탑 사리장엄구(感恩寺址 東三層石塔 舍利莊嚴具), 국보 제53, 54호 구례 연곡사 동승탑·복승탑(求禮 薦谷寺 東僧塔·北僧

塔), 대성동(大成洞) 88호분 출토 골제 빗 모양 장신구 등이 보고된 바 있다. 수리복원에 적용된 Epoxy계 수지의 성상은 액상형과 페이스트형이며, 경화속도에 따라 속(速)경화형과 일반 경화형으로 구분된다. 또한 성능개선을 위한 첨가제로는 도자기, 유리, 금속, 석재, 골제 문화재의 재질 특성에 따라 Microballoon, 규조토, 카울린, 탈크, 티타늄 및 각종 무기안료, 대상문화재와 동질의 분말(토분 및 석분) 등을 사용하였다(Table 1).

Epoxy계 수지의 기존 연구동향 조사결과, 국내에서는 산성용액(Shim, 1998; Kim *et al.*, 1999) 및 자외선 단파장(Lee, 2002; Yoon, 2004; Nam, 2007)에 의한 고분자 수지의 해중합 등 노화 메커니즘 연구가 주를 이루었다. 김태규 등은 온도 열화 시험에서 알루미늄과 Epoxy계 수지 이종재료 간의 접착강도 향상을 위해 Emery paper, Polishing 및 Chemical etchant에 의한 표면처리 후 접착특성 평가를 위해 인장시험과 피로시험을 진행하였다(Kim *et al.*, 1998). 김종학 등은 Epoxy계 수지 경화제가 질량변화 및 흡수량에 미치는 영향을 고찰하였고, 열적·기계적 특성 평가를 위해 유리전이온도와 전단접착강도를 분석하였다(Kim *et al.*, 2005). 임경범 등은 몰드변압기용 Epoxy계 수지의 온도 열화 특성을 고찰하기 위해 접촉각, 표면저항률 및 X-선 광전자분광법(XPS)을 사용하였다(Lim *et al.*, 2008). 황영은 등은 복합적 환경인자의 영향에 의한 접착제의 기계적 특성 및 화학구조 변화를 파악하기 위해 적외선분광분석법(ATR FT-IR)을 사용하였다(Hwang and Yoon, 2011). 그 외 Epoxy계 수지의 물성개선과 관련해 첨가제의 혼합비율에 따른 기계적 특성 및 열팽창 계수 조절에 관한 연구(Choi *et al.*, 2011; 2012)가 이루어졌고, 문화재 적용성 연구의 일환으로 도자기 복원 재료의 요구 특성(Nam *et al.*, 2012) 및 저화변저수축가역성이 우수한 Epoxy계 수지, Urethane계 수지, Polyvinyl Butyral 메움제 등 접착제의 신개발 연구가 병행된 바 있다(Han *et al.*, 2009, 2010; Park, 2010; Kim *et al.*, 2014).

한편 국외에서는 Epoxy계 수지의 노화 메커니즘 및 기존 접착제의 단점보완을 위한 신개발 접착제 연구가 보다 이른 시기부터 진행되었다. 산업분야에서는 물리적 특성

Table 1. Repair and restoration cases of cultural heritage in Korea

Material	Institutes of Conservation treatment	Sites	Artifacts	Adhesives	Restoration materials	Additives
Ceramic	National Museum of Korea (Lee, 1978; 1993)	Gyeongsangbuk-do, Gyeongju, Geumryeongchong Tomb	· Earthenware Funerary Objects in the Shape of a Warrior on Horseback	· Epoxy · Cellulose · Acrylic		· Pottery Powder · Plastic Powder
	National Museum of Korea (Kang and Ahn, 1999)	Gyeongsangnam-do, Haman, Dohang-ri 2 Tomb	· Earthenware Pottery Stand	· Epoxy (Araldite [®] rapid)	· Epoxy (Araldite [®] SV427/HV427)	· Plastic Powder
		Seoul, Seokchon-Dong	· Celadon Jar with four handles	· Acrylic · Cellulose	· Epoxy (Araldite [®] SV427/HV427)	· Titanium · Pigment
	National Museum of Korea (Hwang <i>et al.</i> , 2001)	Myanmar	· Gourd-Style Jar	· Cyanoacrylate (Loctite 401) · Epoxy (Araldite [®] rapid)	· Epoxy (CDK-520)	
	National Museum of Korea (Hwang and Lee, 2004)		· Blue and White Porcelain Jar with Cloud and Dragon Design · Celadon peahen-shaped Ewer		· Epoxy (Araldite [®] AY103/HY956)	· Diatomite · Kaolin · Inorganic Pigment
	Seoul Museum of History (Park <i>et al.</i> , 2005)		· Blue and White Porcelain Jar with Cloud and Dragon Design		· Epoxy (EPO-TEK 301)	· Talc · Inorganic Pigment
	Seoul Museum of History (Park, 2007)	Seoul, Samcheonsa Temple Site	· Celadon Jar with Inlaid Dragon Design · Celadon Prunus Vase with Inlaid Willow Design	· Cyanoacrylate (Loctite 401)	· Epoxy (L-30) · Alginate	
	Jeonju National Museum (Lee and Yun, 2007)		· White Porcelain Barrel-shaped Vessel · Buncheong Big Jar with Flower and Fish Design		· Epoxy (Quik wood) · Plastic Clay (Original sculpy)	
	Jinju National Museum (Lee <i>et al.</i> , 2013)	Gyeongsangnam-do, Jinju, Jungcheon-ri	· Human Shaped Terra Cotta Mask	· Cellulose (Cemedine C) · Cyanoacrylate (Loctite 401)	· Epoxy (CDK-520)	
	Seoul Museum of History (Park <i>et al.</i> , 2005)	China, The Qing Dynasty	· Octagonal Green Glass Bottle	· Cyanoacrylate (Loctite 401)	· Epoxy (EPO-TEK 301)	
Glass	National Museum of Korea (Hwang, 2015)	Gyeongsangbuk-do, Gyeongju, Hwangnamdaechong Tomb	· Phoenix Head-shaped Glass Ewer from the Gyeongju No.98 South Mound	· Cyanoacrylate · Epoxy (Araldite [®] AY103/HV953U)	· Epoxy (EPO-TEK 301) · Acrylic (Paraloid B-72 in Xylene)	· Pigment · Filler
Bone	Gimhae National Museum (Kim and Choi, 2015)	Gyeongsangnam-do, Gimhae, Daeseong-dong 88 Tomb	· Comb-shaped Bone Jewelry	· Cellulose (Cemedine C)	· Epoxy (Araldite [®] SV427/HV427)	
Metal	National Museum of Korea (Kwon and Ahn, 1999)	Gyeongsangnam-do, Changnyong, Kyodong 89 Tomb	· Gilt Bronze Saddle Ornament	· Acrylic · Cellulose	· Epoxy (Araldite [®] SV427/HV427)	
	National Museum of Korea (Park, 2012)	Gyeongsangbuk-do, Gyeongju, Three-storied Stone Pagoda at the East of Gameunsa Temple Site	· Gilt bronze Sarira Reliquary	· Epoxy (Araldite [®] rapid) · Cyanoacrylate (AXIA 031)	· Acrylic (HMG-B72)	· Inorganic Pigment
Stone	National Research Institute of Cultural Heritage (Kim <i>et al.</i> , 2002)	Jeollanam-do, Gurye, Yeongoksa Temple	· North monk-stupa · East monk-stupa	· Epoxy (L-30)	· Epoxy (Araldite [®] AY103/HY956)	· Stone Powder
	Kongju University Department of Cultural Heritage Conservation Science (Lee <i>et al.</i> , 2006)	Gyeongsangbuk-do, Gyeongju, Seoak-ri	· Three Storied Stone Pagoda in Seoak-ri, Gyeongju	· Epoxy (L-30)		· Stone Powder · Talc
	Gyeongju National Museum (Kim <i>et al.</i> , 2007)	Gyeongsangbuk-do, Gyeongju, Beopdangok 1 Temple Site in Namsan Yongjang-gye	· Seated Stone Bhaishajyaguru-Vaidurya Buddha Statue	· Epoxy (Araldite [®] AW106/HV953U) (L-30, L-40)		· Stone Powder · Talc
	Gyeongju National Museum (Kim and Lee, 2013)	Gyeongsangbuk-do, Gyeongju, Janghang-ri Temple Site	· Standing Stone Buddha Statue	· Epoxy (L-30, L-40) (SW-500)		· Stone Powder
	National Research Institute of Cultural Heritage (Kim and Choi, 2013)	Gyeongsangbuk-do, Bonghwa, Bukji-ri	· Seated Rock-carved Buddha Statue in Bukji-ri, Bonghwa	· Epoxy (L-30, L-50)		

과 기계적 특성에 대한 연구들이 큰 비중을 차지하였으나, 비스페놀 A 수지의 광화학적 황변의 원인규명을 위한 연구들도 단계적으로 진행되었다(Tennent, 1979; Grassie *et al.*, 1985a; 1985b; 1985c; 1986a; 1986b). 그중 주목되는 연구는 캐나다 CCI(Canadian Conservation Institute)의 접착제 프로젝트로, 유리보존을 위해 황변에 안정한 접착제를 찾기 위해 상업적으로 시판되는 55개 Epoxy계 수지에 대하여 장기간의 단계적 연구를 수행하였다. Thermochemical accelerated aging 실험결과, 열 가속에 의한 황변을 예측하기 위해 아레니우스 방정식이 도입되었으나, 수명예측의 부분편차를 극복하기 위한 교차검정이 향후 중요한 과제로 대두되었다(Down, 1984a). Natural dark aging(22°C, ~45%RH) 실험결과, 실험실 상온에서의 황변은 시간의 함수보다는 경화제의 종류에 의존하며, Modified amine 경화제를 가진 Epoxy계 수지가 황변에 가장 안정하였다(Down, 1984b). High-intensity light aging 실험에서는 Xenon arc 내후성 시험기로 가속조건을 구현하였으며, Hxtal NYL-1 과 Epo-Tek 301-2가 황변에 가장 안정한 것으로 보고하였다(Down, 1986). 그 외 현장 작업자의 다양한 요구를 반영해 Araldite® 2020 (Ciba-Geigy)과 Fynebond (Fyne conservation services) 등의 신개발 접착제가 잇따라 개발되었다(Down, 1984; Tennent, 1991).

앞서 살펴본 바와 같이 국내·외 관련 연구진들에 의해 Epoxy계 수지와 관련된 다양한 연구들이 오랜 기간 수행되었다. 하지만 기존 연구의 대부분은 대상 재료의 노화 메커니즘 및 물성 개선에 관한 것들로 장기적 관점의 수명 연구는 상대적으로 미흡한 실정이다. 이에 본 실험에서는 산

업분야에서 신뢰성 평가기법으로 사용되는 KS A 5608에 의해 속(速)경화형 Epoxy계 수지인 Araldite® rapid의 열화 특성을 연구하여 향후 열화속도 및 수명예측 자료로 활용하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 문화재 복원용 속(速)경화형 Epoxy계 수지의 수명 연구를 위해 Araldite® rapid를 대상 시료로 선정하였다. 상기 시료는 국립문화재연구소의 설문조사 및 수리복원 사례 조사 결과, 도자기, 유리, 금속 문화재의 수리복원 시 접착제로 활용빈도가 높은 것으로 나타났다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2012). 실험에 사용된 Epoxy계 수지는 Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA)이며, 경화제는 Formulated Polyamine이다. 시료의 화학 구조식을 Figure 1에, 화학 조성 및 물성을 Table 2에 나타내었다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 가속열화시험 설계

본 실험에서는 KS A 5608의 가속열화시험(Accelerated degradation test) 기법에 근거해 대상 시료의 수명연구를 진행하였다. 시료로 선정된 Araldite® rapid는 문화재 보존분야에서 주로 접착제로 사용되므로, 접착특성(인장전단

Figure 1. Chemical structure. (A) Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), (B) 1-(Dimethylaminoethyl)-4-methylpiperazin, (C) N(3-Dimethylaminopropyl)-1,3-propylenediamine.

Table 2. Properties of Araldite® rapid (Bostik Findley, 2000; 2002; 2004; Huntsman, 2011)

Product	Chemical composition	Mix ratio (weight)	Before mixing				After mixing	
			Molecular weight	Viscosity (mP's)	Bulk density (g/cm ³)	Decomposition temperature (°C)	Viscosity (mP's)	Bulk density (g/cm ³)
Araldite® rapid	Resin (DGEBA)	100	< 700	30,000-75,000 (at 25°C)	1.15 (at 25°C)	> 200		
	Bisphenol A-Epichlorohydrin Epoxy resin 60-100(%) Butanedioldiglycidyl Ether 5-10(%)							
	Hardener (Formulated Polyamine)	100	-	20,000-40,000 (at 25°C)	1.16 (at 25°C)	-	25,000-50,000 (at 25°C)	1.16 (at 25°C)
	1-(Dimethylaminoethyl)-4-Methylpiperazine 1-5(%) N(3-Dimethylaminopropyl)-1,3-Propylenediamine 1-5(%) Triethylene Glycol Dimercaptan 1-5(%)

Figure 2. Accelerated degradation test samples. (A) Tensile strength (A-1), Color difference and Glossiness (A-2), Tensile shear strength (A-3), (B) Test chamber.

Table 3. Accelerated degradation test of adhesive

Life evaluation method	Standard	Total period(hours)
Tensile shear strength	KS M 3734	12,624
Tensile strength	KS M ISO 527-3	
Color difference	KS A 0063	
Glossiness	KS L 2405	

접착강도)을 수명평가항목으로 선정하였다. 또한 첨가제 혼합을 통해 복원재료로 적용하는 사례도 있어, 내구성(인장강도) 및 광학특성(색차, 광택도)을 추가 평가항목으로 선정하였다. 가속 스트레스의 종류는 온도 단일 스트레스를 적용하였으며, 스트레스 인가방법은 일정 스트레스를 선택하였다. 가속조건은 열안정성 및 가속효과를 상호 고

려하여 온도에 의한 3수준 시험(40, 50, 60°C)으로 설계하였고, 가속방법은 열화 특성에 의한 판정가속을 사용하였다. 실험 중 시편거치에 따른 실험편차를 최소화하기 위해 폴리카보네이트 시편거치대 및 폴리프로필렌 완충시트를 고안하였다. 시편채취 주기는 JIS C 5003을 기본 주기로 하여 0, 240, 504, 1,008, 2,016, 4,320, 8,640, 12,624시간

으로 설정하였다. 실험 중 내부습도는 항온항습 챔버(TH-I, JEIO TECH, Korea)를 이용해 상대습도 50%로 제어하였다(Figure 2, Table 3).

2.2.2. 내구성 분석

내구성 중 인장강도는 KS M ISO 527-3에 준해 실험하였다. 대상 시료가 문화재 보존 분야에서 주로 접착제로 사용되는 점을 감안하여 보다 가속효과가 높은 두께 1 mm 이하의 필름시트를 제작하였다(Figure 2A-1). 시편제작의 1단계는 계면분리가 용이한 테프론 코팅판(300×450×15 mm)에서 자동코팅기(QRACM-501, QURO, Korea)와 조질식도포기(QRAA-501, QURO, Korea)를 이용해 필름시트를 제작하였다(Figure 3A). 2단계는 제작된 필름시트를 공압식 시편절단기(QRAPSC-501, QURO, Korea)와 금속 재질의 틀갈을 이용해 권장규격의 형태와 치수로 시편을 절단하였다(Figure 3B). 권장규격은 경질시트용 Epoxy계 수지에 대응되는 KS M ISO 527-3(1B형)을 적용하였다. 인장강도 시편은 5개씩 제작한 후, 만능재료시험기(AG-X plus, Shimadzu, Japan; 시험속도 1 mm/min, 로드셀 20,000 N, 시간거리 115 mm)로 측정하였다.

2.2.3. 접착특성 분석

접착특성 중 인장전단 접착강도는 KS M 3734에 준해 실험하였다. 피착재는 도자기 및 벽돌 계면에서의 적용성을 상호 고려해 웅기토를 태토로 전기가마를 이용해 1,100℃에서 산화소성으로 제작하였고, 접착단면의 균일한 표면상태 확보를 위해 최종단면을 연삭공정을 통해 평면 가공하였다(Figure 2A-3). 또한 피착재의 끝단에 동일 재질의 지지체를 부착하여 인장 실험 중 발생 가능한 응력 불균

형을 최대한 보정하였다. 접착제의 평균 도포량은 0.03 g으로 정량하였고, 접착단면의 수평유지를 위해 특수 제작한 아크릴 수평판 및 테프론 지지대를 사용하였다. 피착재는 100×25×10 mm, 지지체는 25×25×10 mm, 접착 면적은 12.5×25 mm의 크기로 3~5개씩 제작한 후, 만능 재료 시험기(AG-X plus, Shimadzu, Japan; 시험 속도 1 mm/min, 로드셀 20,000 N)로 측정하였다. 접착특성 분석은 문화재 적용성을 고려해 최적 설계된 국립문화재연구소의 대상 분석기기 및 인장 그림을 사용하였다.

2.2.4. 광학특성 분석

광학특성 중 색차는 KS A 0063, 광택도는 KS L 2405에 준해 실험하였다. 시편은 50×50×7 mm의 크기로 5개씩 제작하였고(Figure 2A-2), 색차계(Spectroguide, BYK Gardner, Germany) 및 광택도 측정기(MG268-F2, KSJ, China)로 분석하였다. 색차는 $L^*a^*b^*$ 표색계에 의해 가속열화시험 전과 후의 색차(ΔE^*_{ab})를 산출해 비교하였고, 광택도는 DIN 67530에 의해 저광택에서 고광택까지 동시 측정이 가능한 세 각도(20, 60, 85°) 광택기를 사용하여 최적 측정각을 비교하였다.

2.2.5. 유리전이온도 분석

유리전이온도는 시차주사열량계(Pyris 1 DSC, Perkin-Elmer, U.S.A. : 승온 속도 5℃/min, 온도 범위 -10~200℃, 분위기 N₂)로 분석하였다. 분석 시료의 양은 시료채취에 따른 실험편차를 줄이기 위해 10 mg 내외로 통일하였고, 시료가 지닌 열 이력을 제거하기 위해 2회 이상 반복 측정 후 2차 Heating의 결과 값을 사용하였다. 유리전이온도는 Total heat flow가 변화하기 시작하는 온도와 변화가 끝나는 온도의 중간 값으로 결정하였다.

Figure 3. Tensile strength test samples. (A) Automatic control coater, (B) Specimen cutter.

2.2.6. 열중량 분석

중량감소율은 열중량분석기(TGA 2950, TA Instrument, U.S.A. : 승온속도 10℃/min, 온도범위 RT~800℃, 분위기 N₂)로 분석하였다. 열분해온도는 가속수준 및 고분자의 열 분해율을 상호 고려하여 T-10(10% 무게감소시의 T_d)을 산출하여 비교하였다.

2.2.7. 화학발광 분석

화학발광량은 Chemiluminescence (CLA-FS3, Tohoku Electronic Industrial Co.Ltd., Japan)로 분석하였다. 분석 시료는 50×50×1 mm의 크기로 제작하였고, 시험분위기는 대기환경을 고려하여 산소분위기로, 분석온도는 50℃의 온도로 열적평형을 유지한 후 분자 내 캐리어의 탈트랩으로 인한 발광량을 검지하여 발광횟수(CL count)로 표시하였다.

2.2.8. 적외선분광 분석

화학구조변화는 적외선분광 분석기(Thermo Scientific, NICOLET iS5, U.S.A.)로 분석하였다. 분석을 위한 전처리 는 별도로 수행하지 않았으며, 표면 분석에 적합한 전반사 적외선 분석법(ATR FT-IR)을 적용하였다. 분석범위(Range)는 4,000~500 cm⁻¹, 분리능(Resolution)은 4 cm⁻¹, 스캔 횟수(Scans)는 16회로 얻은 평균 스펙트럼을 사용하였다.

2.2.9. 수분투과도 분석

기체투과특성 중 수분투과도는 ASTM F-1249에 준해

수분투과도 분석기(PERMATRAN-W 3/33, MA, MOCON, U.S.A.)로 분석하였다. 분석시료는 50×50×1 mm의 크기로 제작하였고, 디지털 두께측정기(Mitutoyo 293-661-10 Micrometer, IP54, Mitutoyo, Japan; range 0~30 mm, Graduation; 0.001 mm, Accuracy ±0.002 mm)로 평균 도막두께를 조사 후 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 내구성

파손된 문화재의 복원부에는 인장, 압축, 전단 변형이 복합적으로 작용하는데, 대형 문화재의 동체부나 처부 등 큰 하중이 집중되는 곳은 수직 응력인 압축 응력의 영향이 크다. 문화재 복원용 속(速)경화형 Epoxy계 수지의 경우 형태복원을 위한 복원재료 보다는 단면접착을 위한 접착제로 주로 사용되므로, 수직 응력 중 압축 응력보다는 인장 응력이 보다 중요한 변수로 작용할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 대상 시료의 내구성을 경화 후 인장강도로 평가하였다.

인장강도 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모델을 추정하였으며, 결정계수(R²)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모델로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(지수 모델) 분석결과, 인장강도는 0~12,624시간 구간에서 감소하는 경향성을 보였는데, 4,320시간까지는 유지 또는 소폭 증가하다가 그 이후에는

Figure 4. Durability (A) and Adhesion properties (B) of Araldite[®] rapid.

급격히 감소하였다. 회귀 방정식은 40℃가 $y = 45.059e^{-2E-05x}$, 50℃가 $y = 41.692e^{-2E-05x}$, 60℃가 $y = 40.147e^{-2E-05x}$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 낮아졌다.

인장강도(N/mm²)는 실험 전 28.831~46.657(평균; 40.843)에서 가속열화시험 12,624시간 종료 후 40℃가 24.166~39.170(평균; 34.161), 50℃가 20.006~42.004(평균; 32.409), 60℃가 14.026~42.812(평균; 32.385)로 분석되어 인장강도 변화율은 40℃가 -16.36%, 50℃가 -20.65%, 60℃가 -20.71%로 나타났다. Araldite[®] rapid는 최대 20.71%의 인장강도 감소가 나타나 내구성의 열화가 발생하였다(Figure 4A).

3.2. 접착특성

복원된 문화재의 접착계면에 외부 응력이 작용할 경우 수직 응력과 더불어 전단 응력에 의한 단면 파괴가 주로 발생한다. 따라서 본 실험에서는 대상 시료의 접착특성을 경화 후 인장전단 접착강도로 평가하였다.

인장전단 접착강도 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R²)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(로그 모델) 분석결과, 인장전단 접착강도는 0~12,624시간 구간에서 서서히 감소하였고, 회귀 방정식은 40℃가 $y = -0.075\ln(x) + 3.4195$, 50℃가 $y = -0.064\ln(x) + 3.531$, 60℃가 $y = -0.066\ln(x) + 3.7448$ 로 나타나 온도증가에 따른 특성변화는 미비하였다.

인장전단 접착강도(N/mm²)는 실험 전 3.095~4.724(평균; 3.857)에서 가속열화시험 12,624시간 종료 후 40℃가

2.381~3.251(평균; 2.958), 50℃가 2.871~3.615(평균; 3.273), 60℃가 3.196~3.668(평균; 3.377)로 분석되어 실험 전 대비 접착강도 변화율은 40℃가 -23.30%, 50℃가 -15.15%, 60℃가 -12.44%로 나타났다. Araldite[®] rapid는 최대 23.30%의 접착강도 감소가 나타나 접착특성의 열화가 발생하였으나 특성 변화는 비교적 작았다(Figure 4B).

3.3. 광학특성

문화재의 복원에 있어 과거에는 형태를 유지하고 보수하는데 중점을 두었다면, 현재는 형태, 색감, 문양 등의 적극적인 복원으로 한층 전시 효과를 높이고 있다. 특히 유약층이 존재하는 도자기류와 같이 고유의 발색이 특징인 문화재들은 복원 재료와 대상 유물의 광학특성이 향후 보존 처리 방식을 수립하는 척도가 된다(Lee and Ahn, 2008). 따라서 본 실험에서는 대상 시료의 광학특성을 색차 및 광택도로 평가하였다.

광학특성 중 색차는 색차 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R²)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(거듭제곱 모델) 분석결과, 색차는 0~12,624시간 구간에서 증가하였고, 회귀 방정식은 40℃가 $y = 0.0189x^{0.6657}$, 50℃가 $y = 0.0278x^{0.6426}$, 60℃가 $y = 0.0279x^{0.701}$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 높아졌다. 가속열화시험 12,624시간 종료 후의 색차(ΔE^*ab)는 40℃가 6.05, 50℃가 4.46, 60℃가 9.62로 분석되었다. 미국국가표준(N.B.S.)의 색차 평가등급 판정결과, 모든 온도조건(40, 50, 60℃)에서 Appreciable

Figure 5. Optical properties of Araldite[®] rapid.

(ΔE^*ab : 3.0~6.0)이상으로 색상안정성은 취약하였다(Figure 5A).

광학특성 중 광택도는 광택도 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R^2)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(선형 모델) 분석결과, 광택도는 0~12,624시간 구간에서 감소하였다. 회귀 방정식은 40℃가 $y = -0.0023x + 80.117$, 50℃가 $y = 0.0003x + 84.664$, 60℃가 $y = -0.002x + 86.396$ 로 나타나 40℃와 60℃의 경우 회귀선의 기울기가 낮아졌고, 50℃의 경우 회귀선의 기울기가 높아졌다. 광택도는 실험 전 87.12에서 가속열화시험 12,624시간 종료 후 40℃가 60.28, 50℃가 92.84, 60℃가 69.45로 분석되어 광택도 변화율은 40℃가 -30.81%, 50℃가 6.56%, 60℃가 -20.28%로 나타났다. Araldite[®] rapid는 최대 30.81%의 광택도 감소가 발생하여 광택안정성은 취약하였다(Figure 5B).

3.4. 열중량 분석

고분자는 열열화나 광열화가 진행되면 서서히 저분자화하는 경향이 있다. 고분자가 열열화에 의해 분자자체에 해중합을 일으켜 분자량이 낮아지면 열분해온도(T_d)는 저온 쪽으로 이동하는 경향을 보이는데, 분해온도가 분자량에 의존하는 해중합 고분자의 경우에는 T_{10} (10% 무게감소시의 T_d)과 수평균 분자량의 상관관계의 신뢰성이 높은 것으로 보고된다(Kim, 2006). 본 실험에서는 가속 조건에 따른 대상 시료의 열화 특성을 파악하기 위해 열중량 분석으로 시료의 중량감소를 및 열분해온도(T_{10})를 분석하였다.

가속열화시험 전 Araldite[®] rapid의 열중량 분석결과, 약 300℃ 이후부터 열분해가 시작되었고, 370.26℃에서 열분해가 가장 큰 것으로 나타났다. 중량감소를 분석결과, 0~60℃ 구간에서는 0.26%(중량감소량; 0.0057 mg), 0~100℃ 구간에서는 1.22%(중량감소량; 0.0271 mg), 0~300℃ 구간에서는 5.99%(중량감소량; 0.1336 mg), 0~800℃ 구간에서는 86.33%(중량감소량; 1.9240 mg)로 나타났다(Figure 6A).

열분해온도(T_{10}) 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R^2)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(거듭제곱 모델) 분석결과, 열분해온도(T_{10})는 0~12,624시간 구간에서 감소하였고, 회귀 방정식은 40℃가 $y = 23.199x^{0.0182}$, 50℃가 $y = 23.271x^{0.0269}$, 60℃가 $y = 23.204x^{0.0334}$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 높아졌다(Figure 6B).

선행연구에서는 DGEBA/아민 Epoxy계 수지의 경우 온도 증가에 의해 표면 열화가 발생할 수 있으며, 이에 따른 질량 감소 및 유리전이온도의 증가를 보고하였다(Kim *et al.*, 2006). 또한 열화 온도의 증가에 따른 탄소 결합의 파괴로 인해 급격한 표면 산화를 유발할 수 있는 위험성에 대해서도 언급한 바 있다(Lim *et al.*, 2008).

3.5. 유리전이온도 및 화학발광 분석

Araldite[®] rapid의 열분해온도(T_{10}) 분석결과, 가속열화시험의 진행에 따라 대상 시료의 열분해온도(T_{10})는 감소하였지만, 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 높아졌

Figure 6. TGA diagram (A) and Thermal decomposition temperature (B) of Araldite[®] rapid.

다. 이러한 실험결과와 이해를 위해 시차주사열량계로 대상 시료의 유리전이온도를 분석하였다.

Araldite[®] rapid의 유리전이온도 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R^2)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(거듭제곱 모델) 분석결과, 유리전이온도는 0~12,624시간 구간에서 증가하였다. 회귀방정식은 40℃가 $y = 23.199x^{0.0182}$, 50℃가 $y = 23.271x^{0.0269}$, 60℃가 $y = 23.204x^{0.0334}$ 로 나타나 온도 증가에 따라 회귀선의 기울기가 높아졌다. 유리전이온도는 실험 전 23.34에서 가속열화시험 12,624시간 종료 후 40℃가 42.71, 50℃가 43.04, 60℃가 44.41로 분석되어, 실험 전 대비 유리전이온도의 증가량은 40℃가 82.99%, 50℃가 84.40%, 60℃가 90.27%로 나타났다(Figure 7A).

시료의 유리전이온도는 12,624시간까지 서서히 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 온도 효과로 인해 Epoxy계 수지가 3차원의 치밀한 망상 고분자를 형성하였기 때문으로 판단된다. 선형연구에서는 Epoxy계 수지의 경우 상온경화 후 일정시간 환경 인자에 노출되었을 때, 미 반응된 Epoxy 그룹의 가교결합 증가로 2차 경화반응이 진행되어, 이에 따른 기계적 물성증가가 발생할 수 있다고 보고된 바 있다 (Meyer *et al.*, 1995; Frigione *et al.*, 2006).

일반적으로 화학발광은 전이이동 및 과산화물의 분해에 의해 나타난다. 고분자의 열화는 라디칼 반응이 산소를 사이에 두고 연쇄적으로 진행되는 자동산화 반응에 의해 일어난다. 이러한 고분자의 열화 시에 생성되는 산화물로

부터 극 미약한 빛이 방사되기 때문에 이 화학발광의 거동을 해석함으로써 고분자의 열화정도를 평가할 수 있다 (Osawa *et al.*, 1988; Setnescu *et al.*, 1998). 본 실험에서는 가속 조건에 따른 대상 시료의 열화 특성을 파악하기 위해 화학발광 분석으로 시료의 화학발광량을 분석하였다.

Araldite[®] rapid의 화학발광분석 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R^2)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(로그 모델) 분석결과, 실험시작 후 7,200초(2시간)까지 CL intensity 누적총량(count/sec)은 0~4,320시간 구간에서 감소하였다. 회귀방정식은 40℃가 $y = -2E+05\ln(x) + 5E+06$, 50℃가 $y = -3E+05\ln(x) + 5E+06$, 60℃가 $y = -3E+05\ln(x) + 5E+06$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 낮아졌다. CL intensity 누적총량(count/sec)은 실험 전 4,628,822에서 가속열화시험 4,320시간 종료 후 40℃가 2,767,799, 50℃가 2,137,333, 60℃가 2,088,237로 분석되어, 40℃에 비해 50℃와 60℃의 경우 CL intensity 누적총량의 감소가 비교적 큰 것으로 나타났다(Figure 7B).

고분자는 열 및 방사선 등의 외부에너지가 가해지면, 결합구조에 따라 분해반응으로 인한 사슬절단 또는 가교반응이 발생할 수 있는데, Araldite[®] rapid의 열중량 분석결과와 유리전이온도 및 화학발광분석 결과를 미루어 볼 때 사슬절단 보다는 가교반응이 더욱 우세한 것으로 판단된다 (Yoshino *et al.*, 1996; Takahara *et al.*, 2006).

Figure 7. Glass transition temperature (A) and Chemiluminescence (B) of Araldite[®] rapid.

3.6. 적외선분광 분석

본 실험에서는 가속 조건에 따른 대상 시료의 열화 특성을 파악하기 위해 적외선 분광 분석을 실시하였고, Mid IR 영역에서 일반적으로 검출되는 비스페놀 A형 Epoxy계 수지(DGEBA)의 특성밴드를 중심으로 화학 구조 변화를 조사하였다(Theophanides, 2012). FT-IR에 의한 적외선 분광 분석 결과, Araldite[®] rapid는 모든 온도조건(40, 50, 60℃)에서 노출시간이 길어질수록 3,390 cm⁻¹ 영역 O-H, 2,965-2,873 cm⁻¹ 영역 C-H 결합피크의 세기가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 비스페놀 A형 Epoxy계 수지의 지표밴드인 831 cm⁻¹ 영역 oxirane group의 C-O-C stretching, 915 cm⁻¹ 영역 oxirane group의 C-O stretching, 3,057 cm⁻¹ 영역 oxirane ring의 C-H stretching의 결합피크의 위치와 세기가 큰 변화가 없어 화학구조의 변화는 발생하지 않았으며, Epoxy계 수지의 경화반응이 완전히 종료되지 않은 것으로 판단된다(Figure 8).

3.7. 수분투과도 분석

고분자 필름의 투과도는 고분자의 밀도, 분자량, 결정

도, 연신도, 가교도, 가소제의 종류와 량, 온습도, 필름의 제조방법, 첨가제의 종류와 량, 필름의 두께 등에 의해 복합적으로 영향을 받는 것으로 보고된다(Michaels and Bixler, 1961). 본 실험에서는 가속 조건에 따른 대상 시료의 열화 특성을 파악하기 위해 기체투과특성 중 수분투과도를 분석하였다.

Araldite[®] rapid의 수분투과도 데이터에 선형, 지수, 거듭제곱, 로그 모델을 적용하여 회귀 모형을 추정하였으며, 결정계수(R²)이 가장 큰 모델을 최적 회귀 모형으로 선정하였다. Araldite[®] rapid의 최적 회귀 모형(거듭제곱 모형) 분석결과, 수분투과도는 0~12,624시간 구간에서 증가하였다. 회귀 방정식은 40℃가 $y = 8.8613x^{0.0981}$, 50℃가 $y = 9.2021x^{0.1109}$, 60℃가 $y = 10.022x^{0.0696}$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 낮아졌다. 수분투과도는 실험 전 9.4231에서 가속열화시험 12,624시간 종료 후 40℃가 16.2353, 50℃가 25.4779, 60℃가 18.6444로 분석되어, 실험 전 대비 수분투과도의 증가량은 40℃가 72.29%, 50℃가 170.38%, 60℃가 97.86%로 나타났다.

본 실험에 사용된 수분투과도 분석기(PERMATRAN-W 3/33, MA, MOCON, U.S.A.)는 1 cm²의 분석면적을 기준으로 0.25~500 g/m²·day의 검출한계를 지닌다. Araldite[®]

Figure 8. FT-IR spectra of Araldite[®] rapid.

rapid의 경우 가속열화시험 12,624시간동안 수분투과도가 40℃의 경우 9.4231~40.8556(평균; 18.6189)로, 50℃의 경우 9.4231~38.5016(평균; 20.6031)로, 60℃의 경우 9.4231~21.5147(평균; 16.3870)의 범위에 분포하여 실험 시간의 증가에 따라 수분투과도는 증가하였으나 특성 변화는 비교적 작았다(Figure 9).

4. 고찰

고분자의 분해는 초기에는 고분자 표면에서 발생하지만, 시간이 경과하면서 색상이나 팽배 또는 기계적 물성의 상실을 동반한다(Yoon, 2004). 본 실험에 사용한 Epoxy계 수지의 화학 조성 조사결과 주제는 비스페놀 A형이며, 경화제는 상온 경화형인 지방족 아민계가 사용되었다. Epoxy계 수지와 같은 고분자 재료의 일반적인 분해 메커니즘은 다음과 같다. 고분자의 사슬 중에 자유 라디칼이 생성되면 단계(I)은 라디칼 개시제나 산화물, 단계(II)는 산소의 확산 속도, 단계(III)은 수소 원자의 존재, 단계(IV)는 자외선(UV)과 열에 의해 영향을 받는 것으로 보고된다(Figure 10).

선행연구에서는 일반 경화형 Epoxy계 수지인 Araldite® AY103-1/HY956의 경우 인장강도 및 압축강도는 34~45℃에서 6,480시간까지 증가하였고, 인장전단 접착강도는 40~60℃에서 4,320시간까지 감소하였다(Nam and Jang, 2015). 그러나 본 실험의 속(速)경화형 Epoxy계 수지인 Araldite® rapid의 경우 40~60℃에서 인장강도는 4,320시간까지 유지 또는 소폭 증가하다가 그 이후에는 12,624시간까지 급격히 감소하였고, 인장전단 접착강도는 12,624시간까지 서서히 감소하였다. 인장강도는 최대 20.71%, 인장전단 접착강도는 최대 23.30%의 강도감소가 나타나 내구성 및 접착특성의 미약한 열화가 발생하였다.

적외선분광 분석 결과 산화에 의한 카르보닐의 증가 등의 작용이 변화는 나타나지 않았고 오히려 에폭시 지표밴드가 일정한 세기를 유지하는 것으로 나타났다. 반면 색차의 경우 모든 온도조건(40, 50, 60℃)에서 Appreciable($\Delta E^*_{ab} : 3.0 \sim 6.0$) 이상으로 색상 안정성은 취약하였고, 광택도의 경우 최대 30.81%의 광택도 감소로 광택 안정성은 취약하여 광학특성의 급격한 열화가 발생하였다.

이는 온도 가속에 의한 고분자의 표면 손상으로 광학특

Figure 9. Water vapor transmission rate of Araldite® rapid.

Figure 10. Decomposition mechanism of polymer (Shim and Chang, 1979).

성의 변화가 발생하였으나, 가교결합(Cross-linking)등 Epoxy계 수지 고유의 재료 특성으로 인해 인장 및 접착강도 등의 기계적 물성이 유지 또는 강화되는 것으로 해석된다. 즉 시간에 따른 고분자의 열화와 함께 경화반응이 지속적으로 진행되고 있음을 의미한다. 열중량 분석결과 열분해온도(T-10)는 감소하였지만, 유리전이온도의 증가 및 화학발광량의 감소 결과를 고찰할 때 사슬절단 보다는 가교반응이 더욱 우세한 것으로 판단된다.

속(速)경화형 Epoxy계 수지의 선행연구 결과 주제와 경화제의 혼합 직후 130~140℃의 높은 경화반응열이 발생하였고, 겔화가 진행되면서 거대망상구조가 형성되고 유체상태에서 고체상태로 상전이가 진행되어 입자유동성이 급격히 낮아졌다. 인장강도, 압축강도 및 인장전단 접착강도와 같은 기계적 특성은 일반 경화형에 비해 비교적 낮게 나타났지만, 화학구조 분석결과 비스페놀 A형 Epoxy계 수지의 지표밴드를 이루는 주요 결합피크의 위치와 세기는 큰 변화가 없는 것으로 보고된다(Lee and Jang, 2016). 따라서 본 실험의 Araldite® rapid 이외의 기타 속(速)경화형 Epoxy계 수지 역시 온도 가속에 의한 열화 특성은 유사한 거동을 보일 것으로 예측되나, 향후 보다 다양한 재료에 의한 추가실험을 통해 명확한 열화 특성 비교가 가능할 것으로 판단된다.

각 온도별 인장전단 접착강도 시험편의 접착계면의 파단면 분석결과, Araldite® rapid는 모든 온도조건(40, 50, 60℃)에서 접착계면이 분리되는 부착파괴가 발생하지 않고, 피착재의 응집파괴가 발생하여 복원재료로 사용된 접착제의 기계적 강도가 피착재보다 강한 것으로 나타났다. 따라서 향후 복원재료와 피착재 간의 기계적 강도의 유사성 보안을 위한 추가 연구가 필요하다. 이와 같은 결과를 미루어볼 때 대상 시료의 열적 특성(중량감소량, 열분해온도, 유리전이온도)은 인장전단 접착강도의 성능변화에 일정부분 관여하는 것으로 판단된다.

또한 피착재의 계면 특성 및 접착제의 기체투과특성(수분투과도)도 접착성능에 중요한자로 작용할 수 있다. 접착제와 피착재의 젖음성이 불충분할 경우 그 계면을 따라 수분이 침투할 수 있다. Araldite® rapid의 수분투과도 분석결과, 실험 전 대비 수분투과도의 증가량은 40℃가 72.29%, 50℃가 170.38%, 60℃가 97.86%로 나타났다. 본 실험의 피착재와 같은 다공성 재질의 경우 공극특성(기공 형태, 기공률, 기공 크기 등)이 수분 이동에 관여할 수 있으므로, 복원완료 된 대상 문화재의 경우 접착계면의 수분침투로 인

한 접착강도의 저하 등 기계적 물성변화가 특히 주의된다(Shaw, 1996).

5. 결론

본 연구는 KS A 5608에 의해 문화재 복원용 속(速)경화형 Epoxy계 수지인 Araldite® rapid의 온도 스트레스에 의한 열화 특성을 분석하였다.

내구성 분석 결과, 인장강도는 40~60℃의 온도 범위에서 4,320시간까지 유지 또는 소폭 증가하다가 그 이후에는 12,624시간까지 급격히 감소하였다. 최적 회귀 모형(지수모형)은 40℃가 $y = 45.059e^{-2E-05x}$, 50℃가 $y = 41.692e^{-2E-05x}$, 60℃가 $y = 40.147e^{-2E-05x}$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 낮아졌다.

접착특성 분석 결과, 인장전단 접착강도는 12,624시간까지 서서히 감소하였고, 최적 회귀 모형(로그 모형)은 40℃가 $y = -0.075\ln(x) + 3.4195$, 50℃가 $y = -0.064\ln(x) + 3.531$, 60℃가 $y = -0.066\ln(x) + 3.7448$ 로 나타나 온도증가에 따른 특성변화는 미비하였다. 내구성 및 접착특성 분석결과, 외부 응력 및 온도에 대한 안정성은 속(速)경화형에 비해 일반 경화형 Epoxy계 수지가 우수하여, 형태 복원 과정에서 복원부의 강도 특성 및 응력 상태를 고려한 복원재료의 신중한 선택과 적용이 요구된다.

광학특성 분석 결과, 색차는 40~60℃의 온도 범위에서 12,624시간까지 증가하였고, 최적 회귀 모형(거듭제곱 모형)은 40℃가 $y = 0.0189x^{0.6657}$, 50℃가 $y = 0.0278x^{0.6426}$, 60℃가 $y = 0.0279x^{0.701}$ 로 나타나 온도증가에 따라 회귀선의 기울기가 높아졌다. 광택도는 12,624시간까지 감소하였고, 최적 회귀 모형(선형 모형)은 40℃가 $y = -0.0023x + 80.117$, 50℃가 $y = 0.0003x + 84.664$, 60℃가 $y = -0.002x + 86.396$ 로 나타나 40℃와 60℃의 경우 회귀선의 기울기가 낮아졌고, 50℃의 경우 회귀선의 기울기가 높아졌다. 광학특성 분석 결과, 색상 및 광택안정성은 취약한 것으로 나타나 형태 복원 후 색 맞춤 과정에서 광학특성의 안정성 향상을 위한 첨가제 혼합 등의 추가 연구가 필요하다.

열중량 분석결과, 열분해 온도(T-10)는 감소하였지만, 유리전이온도의 증가 및 화학발광량의 감소 결과를 고찰할 때 사슬절단 보다는 가교반응이 더욱 우세하였다. 이와 같은 결과를 통해 볼 때 대상 시료의 열적 특성은 인장전단 접착강도의 성능변화에 관여하는 것으로 판단된다. 도자기, 벽돌 및 석재와 같은 다공성 재질인 문화재의 경우 피

착재의 계면 특성 및 접착제의 기체투과특성(수분투과도)이 접착성능에 중요인자로 작용할 수 있어 보존처리 후 항온습도 및 전시조명 기준의 습수 등 수장환경의 제어가 무엇보다 중요하다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소의 문화유산 조사연구(R&D) 사업의 지원을 받아 이루어졌으며, 이에 깊이 감사드립니다.

REFERENCES

- Ahn, S.M., Lee, Y.D. and Kim, D.S., 2003, Galmeori site Jinan, Jeollabuk-do, Honam cultural properties research center excavation report ; 13, 62-63, 340-341, 344-345, Honam cultural property research center. (in Korean with English abstract).
- Cho, N.C., Kim, S.C., Kim, W.H. and Shin, Y.S., 2010, A study on the bonding materials used for the great jar of the proto-three kingdoms period from Daechuri site, Pyeongtaek. *Journal of Conservation Science*, 26(4), 371-376. (in Korean with English abstract).
- Choi, Y.S., Chae, I.S., Kang, Y.S., Won, J.O., Kim, J.J. and Kim, S.D., 2011, Tuning thermal expansion coefficient of composites containing epoxy resin/inorganic additives for stone conservation. *Journal of Conservation Science*, 27(4), 431-440. (in Korean with English abstract).
- Choi, Y.S., Lee, J.H., Jeong, Y.S., Kang, Y.S., Won, J.O., Kim, J.J. and Kim, S.D., 2012, Performance improvement of hydrogenated bisphenol-A epoxy resin/inorganic additives composites for stone conservation by controlling their composition. *Journal of Conservation Science*, 28(3), 265-276. (in Korean with English abstract).
- Down, J.L., 1984a, Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute, Past and future. in Brommelle, N.S. *et al.*(eds.), *Adhesives and consolidants. IIC Preprints of the contributions to the Paris congress*, 2-8 september 1984. London, UK: IIC, 4-6.
- Down, J.L., 1984b, The yellowing of epoxy resin adhesives: report on natural dark aging. *Studies in Conservation*, 29(2), 63-76.
- Down, J.L., 1986, The yellowing of epoxy resin adhesives: report on high-intensity light aging. *Studies in Conservation*, 31(4), 159-170.
- Down, J.L., 2015, *Adhesive compendium for conservation*. Canadian Conservation Institute, 99-100.
- Frigione, M., Lettieri, M., and Mecchi, A.M., 2006, Environmental effects on epoxy adhesives employed for restoration of historical buildings. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18(5), 715-722.
- Grassie, N., Guy M.I. and Tennent, N.H., 1985a, Degradation of epoxy polymers: part 1 - products of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether. *Polymer Degradation and Stability*, 12(1), 65-91.
- Grassie, N., Guy M.I. and Tennent, N.H., 1985b, Degradation of epoxy polymers: part 2 - mechanism of thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether. *Polymer Degradation and Stability*, 13(1), 11-20.
- Grassie, N., Guy, M.I. and Tennent, N.H., 1985c, Degradation of epoxy polymers: part 3 - photo-degradation of bisphenol-A diglycidyl ether. *Polymer Degradation and Stability*, 3(3), 249-259.
- Grassie, N., Guy, M.I. and Tennent, N.H., 1986a, Degradation of epoxy polymers: part 4- thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine. *Polymer Degradation and Stability*, 14(2), 125-137.
- Grassie, N., Guy, M.I. and Tennent, N.H., 1986b, Degradation of epoxy polymers: part 5- photo-degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine. *Polymer Degradation and Stability*, 14(3), 209-216.
- Han, W.S., Wi, K.C., Park, G.J. and Hong, T.K., 2009, The development of the unfading polyvinyl butyral gap-filling material based on reversible properties and restoration of a punchong plate from Sam-cheon temple site with this polyvinyl butyral product. *Journal of Conservation Science*, 25(3), 293-298. (in Korean with English abstract).
- Han, W.S., Park, G.J., Lim, S.J., Lee, Y.H., Hong, T.K. and Wi, K.C., 2010, The development of the unfading urethane polymer based on reversible properties for ceramics and restoration with this urethane product. *Journal of Conservation Science*, 26(2), 183-190. (in Korean with English abstract).

- Huntsman, 2011, Advance material Araldite[®] rapid transparent.
- Hwang, Y.E. and Yoon, S.H., 2011, Effect of combined environmental factors on adhesive shear strengths and chemical structures of adhesives. *Composites Research*, 24(1), 31-36. (in Korean with English abstract).
- Hwang, H.S., Lee, H.S. and Yi, Y.H., 2001, The conservation of a Spanish gourd-style jar(donated object by Sir Ganeko). *Conservation Science in Museum*, 3, 15-19. (in Korean with English abstract).
- Hwang, H.S. and Lee, H.S., 2004, Conservation of ceramic-ware to be exhibited at Yongsan new national museum at its opening-restoration of blue-and-white porcelain jar with phoenix design and celadon peahen- shaped water dropper-. *Conservation Science in Museum*, 5, 5-15. (in Korean with English abstract).
- Hwang, H.S., 2015, A scientific study on the conservation of pheonix head-shaped glass ewer from the Gyeongju No.98 south mound and the manufacturing technique of gold wires. *DONG WON collection of academic papers*, 16, 90-107. (in Korean with English abstract).
- Kang, H.S. and Ahn, B.C., 1999, Restoration of pottery and celadon for exhibition. *Conservation Science in Museum*, 1, 33-42. (in Korean with English abstract).
- Kim, M.D. and Choi, J.A., 2015, Conservation treatment of comb-shaped bone jewelry from Daeseong-dong tomb No.88, Gimhae. *Conservation Science in Museum*, 16, 114-121. (in Korean with English abstract).
- Kim, M.S., 2006, Failure analysis of polymer-guideline. *Publication ING*, 82-91.
- Kim, S.D., Shin, E.J., Lee, J.W., Wi, G.C. and Yang, H.J., 2002, Restoration and conservation treatment about north monk-stupa-east monk-stupa in Yeongoksa. *Conservation Studies*, 23, 163-177. (in Korean with English abstract).
- Kim, S.D. and Choi, J.H., 2013, Conservation treatment of the Bonghwa Bukjiri Maeyeoraewasang(rock-carved seated buddha statue), Korea. *Conservation Studies*, 34, 6-17. (in Korean with English abstract).
- 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), 181-187. (in Korean with English abstract).
- Kim, J.H., Jeong, K.W., Yoo, Y.S., Yang, K.J. and Park, Y.K., 1999, Evaluation of aging properties of silicone rubber for outdoor by artificial acid rain immersion and inclined-plang method. *Sungkyunkwan University International Journal of Research Institute of Science and Technology*, 50(1), 53-64. (in Korean with English abstract).
- Kim, J.H., Choi, K.Y., Joo, H.J., Kim, B.L. and Park, S.J., 2005, A study on the water resistance and thermo-mechanical behaviors of epoxy adhesives. *Elastomer*, 40(3), 166-173. (in Korean with English abstract).
- Kim, J.H., Joo, H.J., Kim, J.H., Kim, F.L. and Park, S.J., 2006, Effect of thermal aging temperature on weight loss and glass transition temperature of epoxy adhesives. *Elastomer*, 41(1), 19-26. (in Korean with English abstract).
- Kim, J.W., Jung, T.H. and Yong, B.J., 2007, Conservation treatment of seated stone Bhaishajyaguru-vaudurya buddha statue from Yongjang-gye. *Conservation Science in Museum*, 8, 3-11. (in Korean with English abstract).
- Kim, J.W. and Lee, S.R., 2013, Conservation treatment of Janghang-ri stone standing buddha. *Conservation Science in Museum*, 14, 115-124. (in Korean with English abstract).
- Kim, T.G., Yang, J.H. and Cho, S.B., 1998, A study on the enhancement of bonding strength for dissimilar materials. *Theses collection of the institute of advanced materials*, 10, 25-32. (in Korean with English abstract).
- Kwon, H.N. and Ahn, B.C., 1999, Report on the conservation treatment for the artifacts exhibited in the newly-opened Kimhae National Museum. *Conservation Science in Museum*, 1, 15-26. (in Korean with English abstract).
- Lee, E.J. and Jang, S.Y., 2016, Evaluation of physical properties according to mixing ratio and the survey of the current situation for epoxy resin used in conservation. *Journal of Conservation Science*, 32(2), 223-234. (in Korean with English abstract).
- Lee, H.K., Choi, H.W., Lee, S.L. and Gwak, H.I., 2013, Conservation of the human shaped terra cotta mask excavated from Jungcheon-ri, Jinju. *Conservation Science in Museum*, 14, 23-28. (in Korean with English abstract).
- Lee, H.S. and Yun, E.Y., 2007, Conservation of porcelain possessed by Jeonju National Museum, -Rice-bale-shaped

- battle white porcelain and big jar with incised fish design buncheon ware-. Conservation Science in Museum, 8, 31-40. (in Korean with English abstract).
- Lee, M.S., Jung, M.H., Jung, Y.D. and Lee, C.H., 2006, Deterioration and conservation treatment of the three storied stone pagoda in Seoak-ri, Gyeongju. Journal of Conservation Science, 18, 63-74. (in Korean with English abstract).
- Lee, S.S., 1978, Conservation treatment of earthenware funerary objects in the shape of a warrior on horseback. MISULJARYO, 22. (in Korean).
- Lee, S.S., 1993, Conservation of pottery. Journal of Conservation Science, 2(2), 63-69. (in Korean).
- Lee, S.S. and Ahn, B.C., 2008, A pioneer in the conservation and restoration of cultural assets. Hanrimwon, Seoul, 133-144. (in Korean).
- Lee, S.Y., 2002, Analysis of surface ageing mechanism by UV-treatment on outdoor polymeric insulating materials. Master's thesis, Inha University, Incheon. (in Korean with English abstract).
- Lim, K.B., Nam, K.D., Kim, K.H., Park, S.H. and Hwang, M.H., 2008, A study on the thermal degradation properties of epoxy resin for cast resin transformer. Journal of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., 22(2), 44-48. (in Korean with English abstract).
- Meyer, F., Sanz, G., Eceiza, A. and Mondragon, I., 1995, The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks. Polymer, 36(7), 1407-1414.
- Michaels, A.S. and Bixler, H.J., 1961, Flow of gases through polyethylene. Journal of Polymer Science, 50(154), 413.
- Nam, B.J., 2007, Study on the weathering of adhesives and restoration materials for iron artifacts, Master's Thesis, Gyeongju University. (in Korean with English abstract).
- Nam, B.J., Jeong, S.R. and Jang, S.Y., 2012, Study on the demand characteristics of epoxy resins applied to the restoration of ceramics. Journal of Adhesion and Interface, 13(4), 171-181. (in Korean with English abstract).
- Nam, B.J. and Jang, S.Y., 2015, A study on the degradation properties of DGEBA/TETA epoxy system for Restoration of ceramics by temperature. Journal of Conservation Science, 31(4), 373-386. (in Korean with English abstract).
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2012, Stability estimation of adhesives for ceramic restoration : result report. 28. (in Korean with English abstract).
- Osawa, Z., Wu, S. and Konoma, F., 1988, Properties and chemiluminescence of polypropylene stored for a long period. Polymer Degradation and Stability, 22(2), 97-107.
- Park, G.J., Lee, J.H. and Kim, S.K., 2005, Conservation work on the blue & white porcelain jar with cloud & dragon design from the National Palace Museum Collection. The Journal of Conservation of Cultural Properties, 2, 58-73. (in Korean with English abstract).
- Park, G.J., 2007, Conservation and research on the porcelain of excavated at Samcheon temple site. The Journal of Conservation of Cultural Properties, 4, 15-30. (in Korean with English abstract).
- Park, G.J., 2010, Conservation treatment of ceramic wares and synthesis of non-yellowing Butvar resin. Ph. D. dissertation, Hanseo University, Seosan. (in Korean with English abstract).
- Park, H.S., 2012, Conservation of reliquary from the east pagoda at Gameunsa temple site. Conservation Science in Museum, 13, 59-69. (in Korean with English abstract).
- Park, Y.S., 2008, Yanggi-ri site Anseong, Jungwon cultural properties institute excavation report. 50, 209-210. (in Korean with English abstract).
- Setnescu, R., Jipa, S., Setnescu, T., Podina, C. and Osawa, Z., 1998, Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins: II. Chemiluminescence from γ -irradiated polymers. Polymer Degradation and Stability, 61(1), 109-117.
- Shaw, S.J., 1996, Adhesives in demanding applications. Polymer International, 41(2), 193-207.
- Shim, S.C. and Chang, S.K., 1979, Photodegradation of polymers. Polymer(Korea), 3(6), 346-347. (in Korean).
- Shim, S.H., 1998, The effect of acid rain on the tracking resistance of epoxy resin for outdoor use. Samchok National University International Journal of Research Institute of Industrial Science and Technology, 3, 11-16. (in Korean with English abstract).
- Takahara, S., Yoshida, T., Tanabe, T., Okada, M. and Xu, Q., 2006, Temperature dependence of luminescence from a
-

- silica glass under in-reactor irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 250(1-2), 377-381.
 - Tennent, N.H., 1979, Clear and pigmented epoxy resins for stained glass conservation: light aging studies. Studies in Conservation, 24, 153-164.
 - Tennent, N.H., 1991, An epoxy resin update, Text of lecture delivered to UKIC ceramics and glass conservation group meeting on adhesives and consolidant. Available from author at Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, UK.
 - Theophanides, T., 2012, Infrared spectroscopy-materials science. Engineering and Technology, InTech, 267.
 - 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), 49-59. (in Korean with English abstract).
 - Yoon, S.H., 2004, Study of degradation of epoxy and urethane coatings by UV irradiation. Master's thesis, Pukyong National University, Busan, 1-7. (in Korean with English abstract).
 - Yoshino, K., Yin, X.H., Tada, K., Kawai, T., Hamaguchi, M., Araki, H., Sugimoto, R., Uchikawa, N., Asanuma, T., Kawahigashi, M. and Kato, H. 1996, Novel properties of new type conducting and insulating polymers and their composites. IEEE Transactions on DEI, 3(3), 331-344.
-