

# 혼합 POSS를 함유한 에폭시 접착제 특성 연구

윤일녕 | 강덕기 | 민정식 | 원종옥<sup>1</sup> | 김민영\* | 김정진\*\*  
세종대학교 화학과, \*국도화학 연구실, \*\*안동대학교 지구환경과학과

## Development of Epoxy Adhesives Containing Mixed POSSs for Stone Conservation

Il-Nyoung Yoon | Docki Kang | Jungsik Min | Jongok Won<sup>1</sup> | Minyoung Kim\* | Jeong-Jin Kim\*\*

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

\*Kukdo Chemical Co. Ltd., Seoul, 153-802, Korea

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

<sup>1</sup>Corresponding Author: jwon@sejong.ac.kr, +82-2-3408-3230

**초록** 석조 문화재 보존을 위해 황변현상이 크게 일어나지 않는 에폭시계 접착제를 개발하였다. 에폭시 주제로 bis phenol-A 계열의 에폭시 수지가 갖는 불포화 결합을 수소화시킨 hydrogenated-bisphenol-A (HBA)계 에폭시 수지로, 경화제로는 상온에서 경화가 가능한 isophorone-diamine (IPDA)를 선정하였다. HBA-IPDA 접착제는 불포화 결합이 없어 시간에 따른 황변현상이 심각하게 일어나지 않으나, 상대적으로 낮은 기계적 특성을 갖는 단점이 있어 나노소재인 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)을 첨가하여 향상시켰다. 첨가제로 선정한 POSS로는 HBA와 상용성이 있는 EP0408과 EP0409를 선택하였다. 다양한 혼합 비율(1:2 1:1 2:1)의 EP0408과 EP0409 혼합물을 HBA에 첨가하여 잘 섞어준 후, 경화제를 이용하여 접착제를 제조하였다. FT-IR 측정으로 경화 시간을 확인하였으며, 인장강도, 압축강도, 굽힘강도, 화강암에 적용한 압축전단강도를 측정하여 성능을 비교하였다. 색안정성이 있는 POSS를 함유한 HBA-IPDA 에폭시 접착제는 석재 내부로 침투가 용이한 낮은 점도와 향상된 기계적 특성을 나타내었다.

**중심어:** 에폭시계 접착제, Polyhedral organomeric silsesquioxanes, 나노복합재료, 문화재 보존

**ABSTRACT** Color stable hydrogenated bisphenol-A (HBA) epoxy adhesives containing organic-inorganic hybrid nanocomposites were prepared and investigated the properties. Isophorone-diamine (IPDA) was used as a hardener and polyhedral organomeric silsesquioxanes (POSS; EP0408 and EP0409) having epoxy function groups were used to tailor adhesives in the nanoscale range. The dependence of the concentration of different nano materials were studied since the large surface area of the nanosized particles can cause significant changes in properties of adhesives. HBA-IPDA adhesives containing different amount of nanomaterials have been applied to the fresh Namsan granite and compared with those of commercial adhesives, which have problems of color change as well as a high viscosity. The mechanical properties of HBA-IPDA containing POSSs are consistent with those of commercial adhesives in addition to the low viscosity.

**Key Words:** Epoxy adhesive, Polyhedral organomeric silsesquioxanes, Nanocomposites, Stone conservation

## 1. 서 론

자연적 풍화 또는 인위적 요인으로 절단되었거나 박리, 박락된 석조 문화재의 절단 부분은 접착제로 보존처리를 해야 한다. 문화재 보존 초기에 접착제로 사용되었던 시멘트는 시간이 지남에 따라 풍화를 촉진시키는 등 다양한 문제점이 일어나서 현재는 거의 사용되지 않고 있다. 한편 열경화성 에폭시 수지는 1930년경 문화재 보존에 적용된 이래 높은 접착력과 낮은 수축 특성, 그리고 상온에서 경화가 가능한 장점 등으로 1950년경부터 세계 보존과학계 문화재 수리복원재료로 광범위하게 사용되어 오고 있다.<sup>2-4</sup> 경화제로는 상온에서 접착이 이루어져야 하므로 폴리아민(polyamine)이 주로 사용되고 있는데, amino(polyethyleneamine), aromatic 또는 cycloaliphatic amine등이 석재의 종류 및 접착 특성에 맞추어 개발되고 있다.

주로 실외에 자리 잡고 있는 석조 문화재가 많은 우리나라는 1978년 송광사 침계루 보수 및 1980년 실상사 백장암 3층 석탑 접착 복원<sup>4</sup>에 사용된 이래 문화재 보존 초기에는 주로 시바 가이키 Ciba-Geigy 사의 다양한 아랄다이트 Araldite (AW106-HV953U, 또는 AY103-HY956)가 사용되었다. 그러나 비스페놀 A에 기초한 아랄다이트는 수리 부분의 표면이 자외선, 습도 등 주위환경에 의해 황변현상이 일어나고, 균열이 발생되는 2차 풍화 발생등 문제점이 발생하여 1998년부터는 국립문화재연구소 보존과학연구실과 풍림산업과 공동 개발한 L-30, L-40이 문화재 보존처리 현장에서 사용되고 있다.<sup>4,5</sup> 개선된 접착제를 개발하기 위해 최근에는 나노클러스터와 POSS를 함유한 무색투명하고 상업화된 접착제보다 투과도가 향상된 에폭시계 접착제 개발 연구가 수행되었다.<sup>6</sup>

에폭시 계열의 접착제는 경화시 수축이 적고, 마모성이 적고, 열적 화학적 안정성 및 기계적 성질이 우수한 반면, 낮은 침투도와 큰 열팽창계수를 갖는 단점이 있다. 석조 문화재 보존을 위한 접착제는 접착할 석재와 비슷한 강도를 가진 접착특성을 가진 에폭시 접착제가 사용되어야 한다. 접착제가 석재 내부로 잘 침투하지 않거나 석재를 구성하는 소재와 상호작용이 없는 경우 아무리 강도가 우수해도 효과적으로 접착이 되지 못한다. 한편 접착제의 강도만 너무 크고, 석재 내부로 침투하지 못한 채 접착이 되는 경우, 2차 박리가 일어나는 문제점이 있다. 에폭시 수지의 석재 내부로의 침투도는 접착제를 적용할 당시 에폭시 수지의 점도가 영향을 미친다. 따라서 석조문화재 보존을 위한 에

폭시 접착제를 개발하는 데 있어, 접착할 석재와 비슷한 정도의 기계적 강도를 가지면서, 침투도를 떨어뜨리지 않기 위해 높지 않은 점도의 수지를 사용해야 한다.

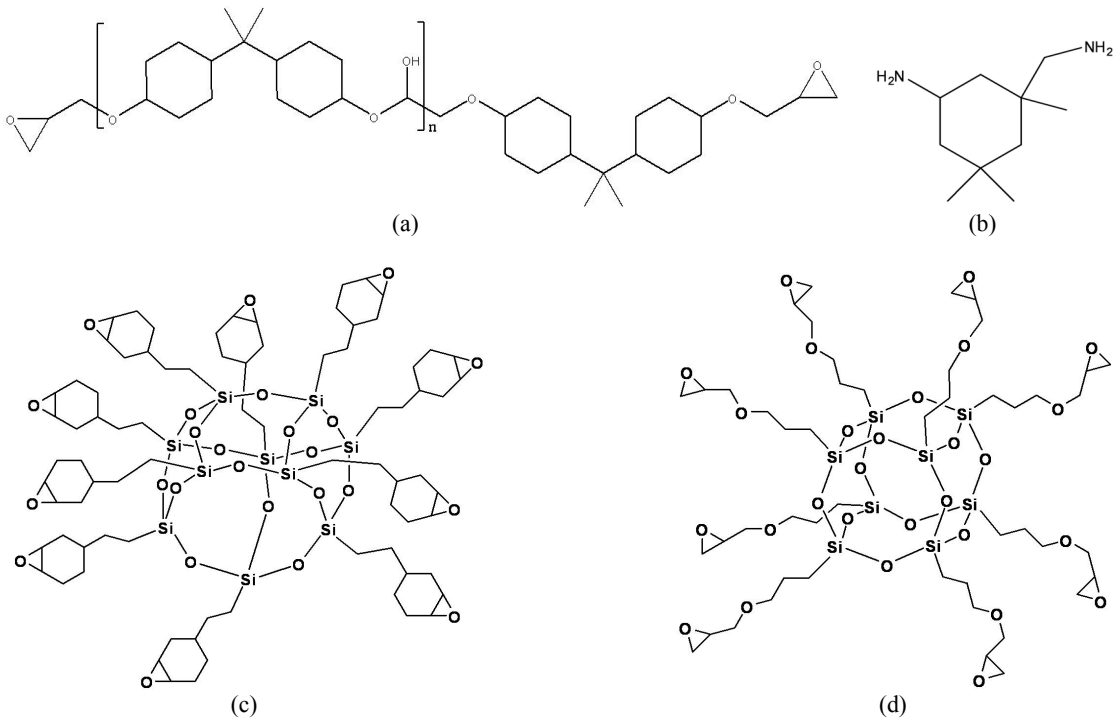
본 연구에서는 문화재 보존을 위한 접착제로 실외에 사용되어도 황변현상이 일어나지 않는 에폭시 주제로 hydrogenated bisphenol A (HBA) 에폭시 수지를 선정하였다. HBA 에폭시 수지는 황변현상이 심각하게 일어나지 않으나, 상업 에폭시 수지인 AW106-HV953U, 또는 AY103-HY956에 비해 낮은 전단 접착강도를 갖고 있다. 따라서 수지의 점도를 크게 변화시키지 않으면서 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 첨가제를 선정하였다. 수지의 기계적 강도를 높이는 방법으로 나노소재 첨가하여 복합체(composite)를 형성하는 방법이 일반적이다.<sup>7</sup> 따라서 본 연구에서는 많은 에폭시 기능을 가진 나노미터 크기의 polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)를 첨가제로 선정하여 복합 에폭시 수지를 제조하였다. POSS는 우리나라 대표소재인 화강암의 구성성분인 실리카계가 새장구조 형태로 중심을 이루고 있고, 외부에는 유기계 치환계가 달려있는 나노미터 크기의 소재이다. 다양한 종류의 POSS가 존재하는데, alkyls, olefins, alcohols, esters, anhydrides, acids, amines, imides, epoxies, thiols, sulfonates, fluoroalkyls, silanols, siloxides 등의 작용기에 따라 150종류 이상의 POSS가 존재한다. POSS가 첨가된 에폭시, 폴리이미드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스타이렌등과 섞여 사용되어 강화제, 공정 보조제 및 방염소재로 응용연구가 진행되고 있다.<sup>8-14</sup>

본 연구에서는 HBA 에폭시 수지에 첨가하여 점도를 크게 증가시키지 않으면서 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 POSS를 선정하고, 선정한 POSS의 종류, 혼합 비, 그리고 농도를 변화시키면서 문화재 보존용 접착제로서의 특성을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서 선정한 에폭시 수지의 기본이 되는 물질로는 황변특성이 낮은 hydrogenated bisphenol A (HBA) 계열의 ST-3000 (Kukdo co. Ltd.)을 사용하였다. 상온 경화제로는 투명한 저점도의 amine계 경화제인 isophorone diamine (IPDA, Kukdo co. Ltd.)를 사용하였다. HBA의 분자량은 약 460g/mol이다. 침투도를 측정하기 위해 red dye (Hyundai



**Figure 1.** Chemical structure of (a) HBA, (b) IPDA, (c) EP0408 and (d) EP0409.

Chemical, DyeRed 33)를 선정하였다. Epoxycyclohexyl POSS (EP0408, Mw=1772.73)와 glycidyl POSS (EP0409, Mw=1337.33)는 Hybrid Plastics에서 구입하였다. HBA, IPDA, EP0408, EP0409의 화학구조는 figure 1에 나타내었다. 시료들은 받은 그대로 사용하였다. 압축전단 접착시험을 위해 경주 남산 화학암을 25 x 10 x 30 mm의 크기로 준비하였다.

## 2.2. 실험

각각의 POSS (EP0408 또는 EP0409)를 HBA에 10, 20, 30 wt%로 섞은 것과 POSS EP0408과 EP0409를 무게비로 2:1, 1:1, 1:2로 섞어 POSS 혼합물을 제조하고, 각각을 HBA에 10, 20, 30 wt%로 섞은 복합 에폭시수지를 제조하였다. 준비된 복합 에폭시 수지에 경화제인 IPDA를 당량비로 각각 첨가하여 mechanic stirrer (600 rpm)로 5분 동안 저어주어 접착제를 준비하였다. 제조된 접착제의 기포를 제거하기 위하여 10분 동안 진공 오븐에 놓아두어 탈포 작업을 한 후 시편에 처리하였다.

## 2.3. 특성 분석

용액의 점도는 접착제를 준비한 후, vibro viscometer (A&D Company Ltd., SV-10)로 28℃에서 측정하였다. 에폭시와 아민의 경화 반응은 주제와 경화제를 섞어주고 난 후 매 시간마다 Fourier Transform InfraRed (FT-IR) spectrometry (Perkin Elmer, spectrum 100)를 측정하여 경화시간을 결정하였다. 4 cm<sup>-1</sup>마다 총 4회 scan하였으며, 915 cm<sup>-1</sup>에서 epoxy ring band가 사라지는 기점을 경화시간으로 잡았다.

접착제의 굴곡강도(flexural strength)는 ISO 178의 방법에 따라 3점 굴곡시험으로 측정하였다. 시험편은 실리콘 몰드를 이용하여 130 x 10 x 4 mm으로 제작하였고, 만능 시험기(DTU-900MH30kN, Daekyung Tech)를 이용하여 시편의 좌우를 2개의 고정점으로 고정시키고 가운데 부분을 2 mm/min의 일정한 시험 속도로 눌러 부러졌을 때의 힘을 측정하여 굴곡강도를 결정하였다. 압축강도(compressive strength) 측정을 위해 실리콘 몰드를 이용하여, 12.7 x 12.7 x 25.4 mm 크기의 시료를 제작하였고, DTU-900MH30kN (Daekyung Tech)를 이용하여 수직으로 힘을 가하며, 에폭시 수지가 견딜 수 있는 최대의 힘을 측정하여 계산하였다.

인장 강도(tensile strength)는 ISO 4587 방법에 따라 접착제의 결합면과 시험편의 주축에 평행하게 인장력을 가하여 측정되었으며, 접착면 사이의 단일 중첩 조인트에 2 mm/min의 속도로 응력을 가하였다. 130.0 X 25.4 X 2.0 mm 크기의 스테인레스 패넬을 이용하였으며, 접착면에 대하여 최적 결합을 얻을 수 있도록 60번 사포로 처리하였다. 접착제는 0.2 mm의 두께로 도포되도록 0.2 mm의 스페이서를 도입하였고 2.54 x 1.3 cm의 면적에 에폭시를 도포하여 DTU-900MH30kN (Daekyung Tech)을 이용하여 측정하였다. 에폭시 수지를 실제 석재에 처리하였을 때, 석재를 지탱할 수 있는 정도를 측정하기 위해 압축전단 접착강도는 국내 규격 KS M 3721에 맞추어 실행하였다. 규격은 접착제의 접착 강도를 압축 전단 하중에 의해서 측정하는 방법이며, 규정된 시험편을 제작하여 전단면을 균일하게 손질한 후, 제조한 접착제를 도포하여 시험편을 붙인 후 경화시간이 지난 시험편을 시험기로 판단하여 접착강도를 측정한다. 준비한 화강암 시료에 25×25 mm 넓이의 에폭시 접착제를 도포하고 또 다른 석재 표본을 겹치지 않게 붙인 후 경화시켜 시편을 만든다. 이 때, 접착면 주변에 접착제가 과량으로 붙어 있지 않도록 하고, 시편의 단면이 지면과 수직이 되어 시험기의 하중을 집중시킬 수 있도록 한다. 양쪽의 겹치지 않은 5mm의 높이의 석재 부분을 일정한 속도로 힘을 가하여 결과적으로 석재의 접합부위가 떨어졌을 때의 힘을 측정하여 강도를 계산한다. 석재에 대한 접착제의 투과도를 보기 위하여 압축전단 접착강도 실험시 접착제에 0.01wt.%의 red dye를 넣어 처리하였다. 석재를 판단하여 그 단면을 살펴서 수지와 염료가 같은 정도로 석재 내부로 침투한다고 가정하고 투과도를 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

에폭시 수지를 석재에 적용할 때 에폭시 용액의 점도와 수지의 침투도와 상관관계를 확인하기 위해, 각 에폭시 시료와 투명한 저점도의 IPDA 경화제를 섞은 뒤 15분 후의 점도를 측정하고 그 결과를 figure 2에 나타내었다.

EP0408은 준고체 상태의 점성이 매우 강한 액체로 HBA 에폭시 수지에 첨가 될 경우 점도는 1300 mPa·s에서 증가하여, 30 wt% 첨가시 2900 mPa·s 정도로 증가되나 AW106-HV953U에 비해 현저히 낮은 값을 갖는다. 반면 점성이 있는 액체 상태인 EP0409가 첨가되면 점도가 낮아지고, 상용화시료인 AY103-HY956과 비슷한 점도를 나

타내었다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 상용화된 AW106-HV953U 수지에 비해 점도가 현저히 낮고, AY103-HY956과 비슷하거나, 낮은 점도를 보이고 있어, 접착제를 석재에 처리하였을 때, 석재 내부로 접착제가 쉽게 침투가 될 것으로 기대된다.

전체적으로 저점도의 IPDA 경화제를 HBA 에폭시 수지에 첨가하면 용액의 점도는 떨어진다. EP0408과 EP0409의 혼합 에폭시 수지와 IPDA의 용액은 EP0408의 양이 많아질수록 점도는 증가하나 EP0408을 단독으로 첨가할 때 보다는 낮은 값을 갖는다. (1:2) EP0408:EP0409 혼합 POSS가 첨가되는 경우, 30 wt%까지 첨가하여도, 점도는 거의 변화가 없다. 이러한 낮은 점도는 화강암에 적용한 후 침투도 측정값과 상호관련이 있음을 볼 수 있다. 또한 낮은 점도의 접착제를 석재에 도입 시 석재에 대한 침투도를 높일 수 있어 석재와 강한 접착력을 형성할 것이라 기대되며 2차 박리에 의한 추가 손상을 효과적으로 방지할 수 있을 것으로 기대된다.

에폭시와 아민과의 반응으로 열경화성 수지가 되면서 HBA-IPDA는 접착제 역할을 하므로 경화시간이 실제 접착제를 적용하는데 매우 중요한 요소이다. 따라서 사용한 접착제를 구성하는 에폭시기와 아민기의 변화를 FT-IR를 통해 측정하여 경화 반응시간을 결정하였다. FT-IR spectrum의 915  $\text{cm}^{-1}$  부분의 에폭시 peak가 감소되다가 반응이 완결되어 더 이상의 변동이 없는 시점을 경화가 완료된 것으로 간주하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 다양한 농도와 다양한 비율의 POSS가 첨가되어도 72시간정도 지나면 에

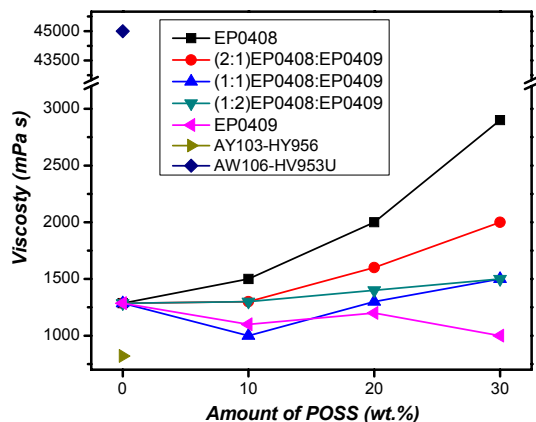
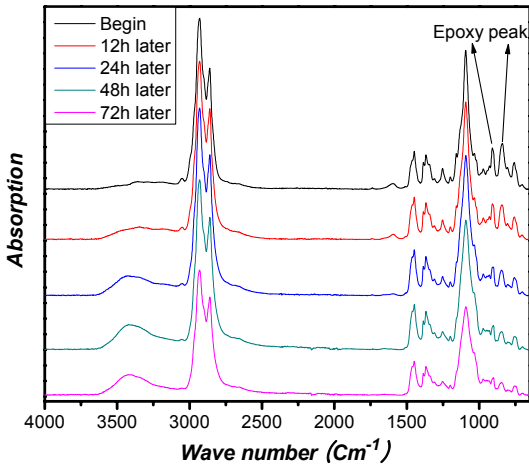


Figure 2. Viscosity of HBA-IPDA adhesives containing different concentration of mixed POSSs.

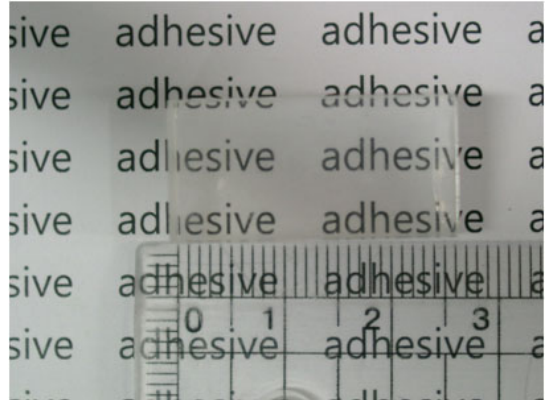


**Figure 3.** FT-IR spectra of HBA-IPDA adhesives containing 10 wt% of POSS (1:1 EP0408:EP0409) with different curing time.

폭시 반응기가 현저하게 감소하고, 시간이 지나도 변화가 일어나지 않는 것으로 보아, 접착시킨 후 72시간 이상의 충분한 시간을 부여하면, 경화가 충분히 일어난다고 결정하였다.

접착제를 석조 문화재에 적용 시 고려해야할 요소 중 하나는 외관으로 나타나는 색이다. 본 연구에서는 시간에 따른 황변이 크게 일어나지 않는 특성을 중심으로 무색 투명한 접착제를 개발하였고 figure 4에 본 연구에서 개발한 접착제의 사진을 나타내었다. HBA를 기본으로 하는 접착제는 경화제의 종류에 상관없이 모두 무색투명한 것을 알 수 있다. 시간에 따른 노후 반응을 일으키는 반응기가 없으므로, HBA-IPDA계 접착제는 무색투명한 뿐 아니라 시간에 따른 적절한 색안정성을 확보하고 있다.

Figure 5에는 POSS가 첨가된 HBA-IPDA 접착제의 단면을 SEM으로 측정된 결과를 나타내었다. 에폭시수지의 단면은 상당히 매끄럽고, SEM 사진으로 상 분리 현상은 관찰되지 않아 사용된 소재들 사이의 분자간 반응이 균일하게 일어남을 볼 수 있다. 이를 확인하기 위해 EDX를 이용해 경화된 시편에서의 Si분포를 측정하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 EP0408이나 EP0409가 10 wt% 첨가된 경우, Si의 분포는 전체 수지 내에 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 이는 30 wt%를 첨가한 시료에서도 비슷한 경향을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 시료들은 POSS가 HBA-IPDA 접착제 내에 균일하게 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.



**Figure 4.** HBA-IPDA adhesives containing 10 wt% of (1:1) EP0408:EP0409 mixture.

본 연구에서 제조된 에폭시 수지의 수직 압력에 대한 저항력을 측정하기 위해 압축강도를 측정하였다. 만능재료 시험기를 이용하여 수직으로 힘을 가하며, 에폭시 수지가 견딜 수 있는 최대의 힘을 측정하여 계산하였고, 그 결과를 figure 6에 나타내었다.

상용화된 AW106-HV953U의 경우에는 본 실험에 사용한 만능재료시험기에서 측정이 불가능하였다(카탈로그의 값은 95~100 MPa이다). AY103-HY956의 경우는 압축강도가 93.11 MPa이고, 나노 소재를 함유하지 않는 HBA-IPDA 접착제의 압축강도는 73 MPa이다. 압축강도의 경우 전반적으로 POSS의 조성이 10wt%일 때 가장 높은 강도를 얻을 수 있었으며, HBA-IPDA에 첨가된 EP0408의 조성이 증가함에 따라 강도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. EP0408은 평균 10개의 epoxy cyclohexyl기를 가지고 있는 준고체 상태로, 분자의 유연성이 적고 비교적 compact한 경화수지가 형성되고, EP0408을 HBA에 30wt% 첨가한 시편의 경우는 HBA만 순수하게 경화시킨 시편보다도 오히려 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 평균 8개의 유연한 glycidyl기를 가지고 있는 EP0409를 첨가한 경우, 10 wt% 첨가시 압축강도는 93.95 MPa로 상용화제인 AY103-HY956의 값과 거의 같은 정도로 높아 색상이 황색을 띠므로써 문화재에 처리하기엔 부적합한 면이 있던 상용화제인 AY103-HY956을 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 유연한 특성을 가진 EP0409와 brittle한 특성의 EP0408을 혼합하여 제조한 접착제는 각각의 POSS가 첨가된 수지의 압축강도 사이의 값을 나타내고 있으므로, 유연성을 유지하면서 적절한 압축강도를 가진 접착제가 제조되었다.

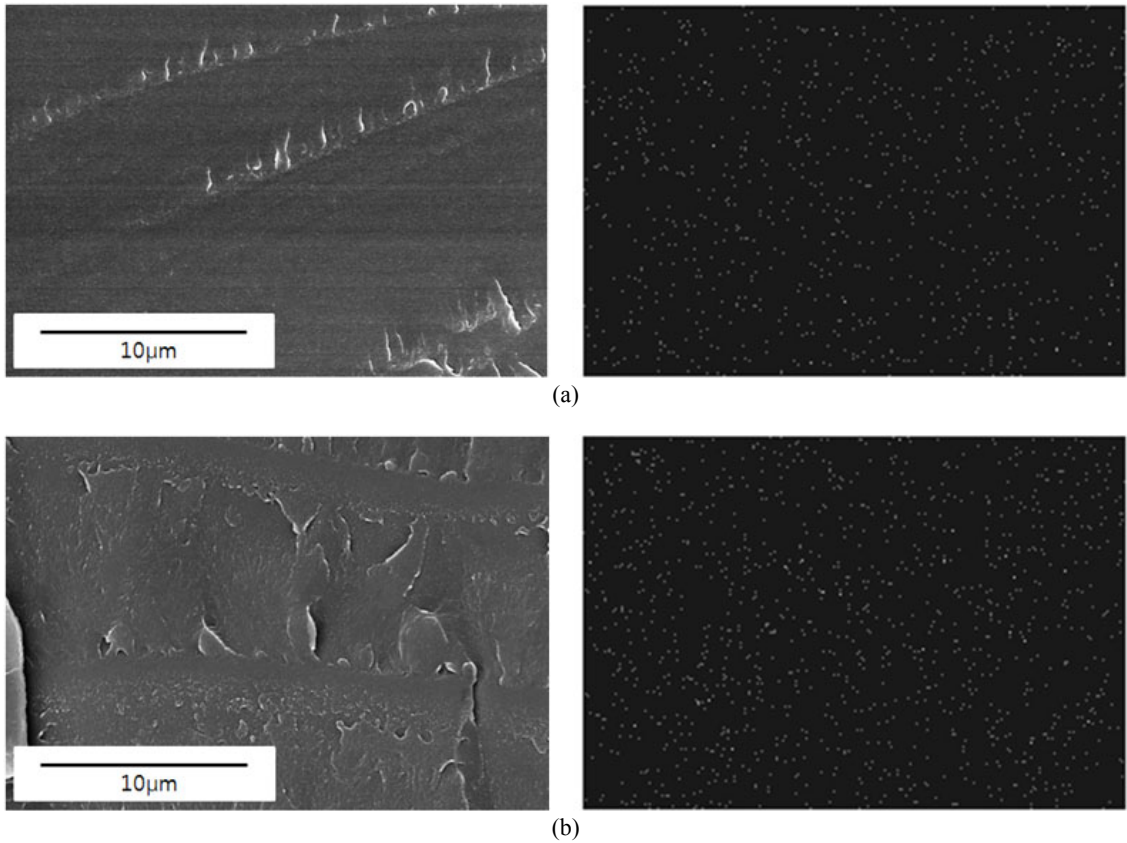


Figure 5. SEM image and EDX mapping of HBA-IPDA adhesive containing 10 wt% of (a) EP0408 and (b) EP0409.

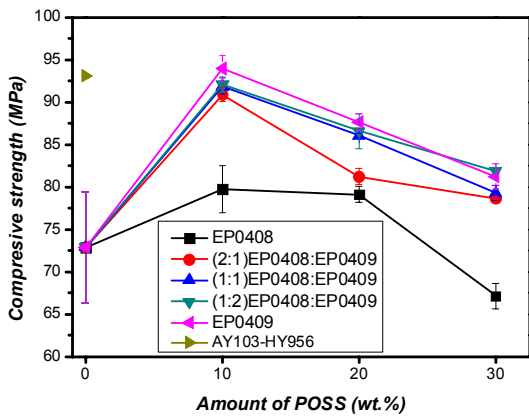


Figure 6. Compressive strength of HBA-IPDA adhesive containing different POSSs.

외력이 가해졌을 때 휘어지는 물성을 확인하기 위해 ISO 178방법으로 서로 다른 비율의 POSS가 들어간 접착

제의 굴곡강도를 측정하였고 그 결과를 figure 7에 나타내었다. AY103-HY953U 시료는 매우 brittle하여 외력에 의해 파단되는 물성을 나타내므로, 굴곡강도 측정이 어려웠다.

POSS가 첨가된 HBA-IPDA 모든 시료는 AW106-HV953U보다 높은 굴곡강도 값을 가진다. EP0409만을 첨가한 시편들에서 가장 높은 굴곡강도가 나타났으며 그 중에서도 HBA에 30wt% 첨가한 시편에서 가장 높은 굴곡강도가 나타났다. EP0408이 첨가된 경우 EP0408이 갖고 있는 에폭시기가 사이클로헥실 에폭시이기에 네트워크를 이룬 후 에폭시 수지가 brittle하여 굴곡강도 증가가 크지 않았으나, 글라이시딜기를 에폭시기로 가지고 있는 EP0409가 첨가되었을 경우에는 에폭시의 강도를 증가시키면서도, 네트워크에 참여한 POSS의 에폭시 기능기 역시 유연하므로 에폭시 수지의 유연성을 많이 훼손하지 않고, 강도를 증가시키는 것으로 추측된다.

굴곡강도의 경우 EP0408과 EP0409를 섞은 시편들에



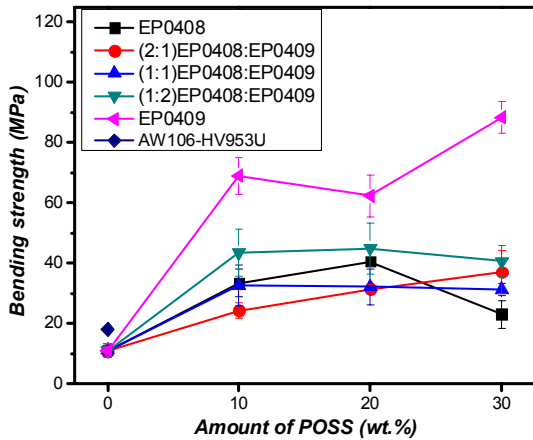


Figure 7. Flexural strength of HBA-IPDA adhesive containing different POSSs.

서는 EP0409의 첨가량이 증가할수록 증가하나, 정량적으로 일정한 경향성이 보이지 않는 것은 EP0408의 compact한 특징과 EP0409의 유연한 특징들이 섞여 나타난 것으로 생각된다.

Figure 8에는 본 실험에서 제조된 접착제의 인장응력을 측정하여 나타내었다. 상용화된 접착제 AY103-HV956과 AW106-HV953U의 인장응력은 각각 2.1, 5.6 MPa이다. POSS가 첨가된 경우는 첨가해주는 POSS의 양에 따라 특성이 변하는 것을 확인하였다. 인장강도의 경우 불규칙한 경향의 강도가 나타났지만 대체로 EP0409의 조성이 높을 때 높은 인장강도를 나타냈으며 EP0409만을 HBA에 20wt% 첨가한 시편에서 가장 높은 인장강도를 얻었다. 첨가 되지 않았을 때 보다, 대략 2배 이상으로 증가하나, 30 wt%를 첨가하면 감소하는 경향을 보인다. EP0408의 경우 10 wt%에서 30wt%로 갈수록 인장강도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 EP0408의 무기계 성분 및 rigid한 골격에 의해 줄어드는 유연성 때문에, 필요 이상으로 brittle해진 에폭시가 인장력을 측정할 때, 늘어나지 않고, 깨어짐으로써 나타나는 현상이라고 생각된다. EP0408과 EP0409가 섞인 혼합 POSS가 첨가된 경우, EP0408을 단독 첨가한 값들보다 모두 높은 인장강도를 보이고 있다.

석조 문화재 보존 접착제로 응용하기 위해 화강암에 접착제를 도포한 후 KS M 3721 방법으로 화강암에 대한 접착제의 압축전단 접착강도를 측정하였고 그 결과를 figure 9에 나타내었다. 상용화제인 AY103-HV956과 AW106-HV953U의 경우 접착 면이 아닌 접착 부분의 주위 석재가

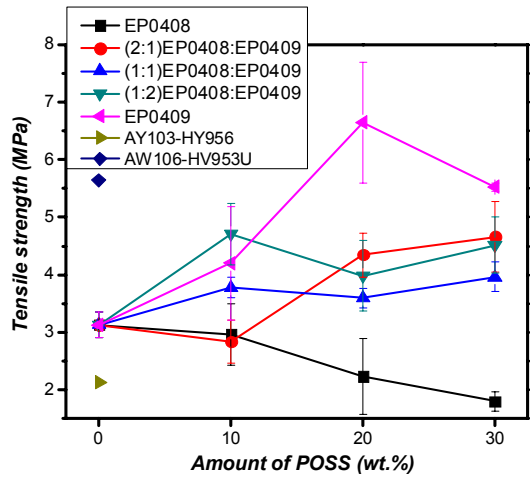


Figure 8. Tensile strength of HBA-IPDA adhesive containing different POSSs.

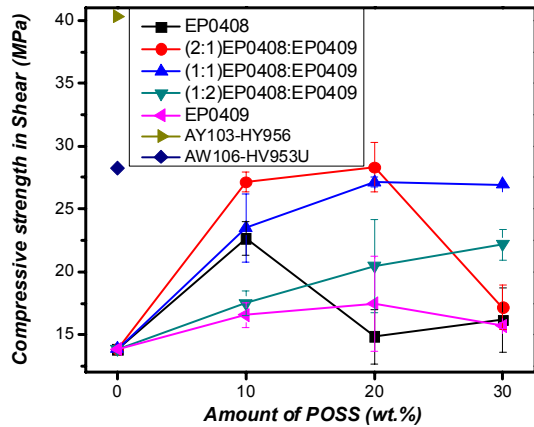
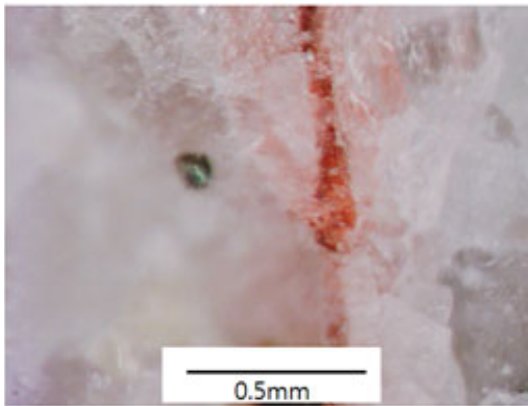


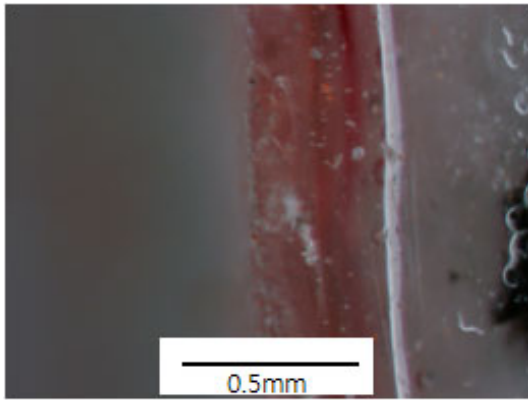
Figure 9. Compressive strength in shear of HBA-IPDA adhesive containing different POSSs.

파괴된다. 이렇게 높은 강도의 접착제를 풍화된 문화재에 사용하는 경우, 침투도가 크지 않은 조건에서는 접착제 자체의 강한 접착력으로 인하여 주재인 석재를 물고 떨어지는 2차 박리의 가능성이 높아진다.

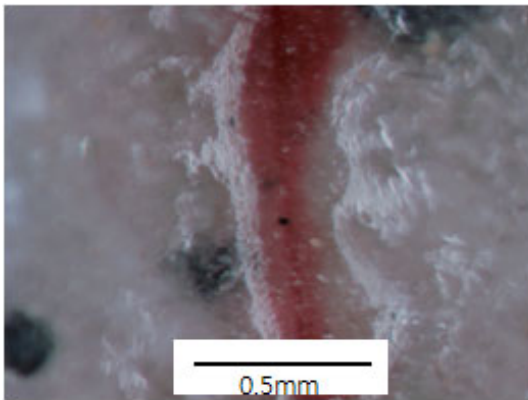
압축전단강도의 경우 EP0408과 EP0409를 2:1로 섞은 혼합 POSS를 HBA에 20wt%로 첨가하여 경화시킨 시편에서 가장 높은 압축전단강도가 나타났고, 이 값은 2차 박리 가능성이 있는 상용화제인 AW106-HV953U와 비슷할 정도로 높다. 그 외에 POSS가 첨가된 에폭시 접착제를 사용한 경우 접착제의 접착강도를 측정하기 전에 화강암에



(a)



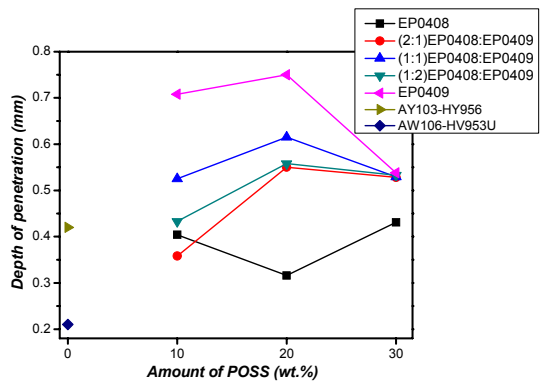
(b)



(c)

**Figure 10.** Cross-section of granites samples after compressive strength in shear test of (a) AW106-HV953U, and HBA-IPDA containing 10 wt% of (b) EP0408 and (c) EP0409.

영향을 미치지 않고 접착면의 시료가 파괴되어 적절한 강도를 유지할 수 있음을 확인하였다. 즉 EP0408, EP0409를



**Figure 11.** Permeation depth of red dye into the granite samples.

각각 따로 사용하여 경화시킨 시편의 경우 화강암이 파괴되기 전에 접착 면이 떨어져, 2차 박리 위험성이 낮음을 확인하였다.

2000년대 이전까지 아랄다이트계 접착제를 사용하여 처리된 우리나라의 석조 문화재의 경우, 접착제 색이 황색으로 변하는 특성과, 접착 계면이 탈리되는 문제점이 있었다. 이는 처리된 접착제가 석재 내부로 깊이 침투하지 못한 데에 원인이 있는 것으로 보인다. 따라서 침투도를 확인하기 위해 압축강도 실험 시료를 제작하면서 접착제에 붉은 색 염료를 섞어서 접착을 한 후 접착 단면을 측정하여 염료의 침투 정도를 관찰하였다. 비교를 위해 상용화된 시료AW106-HV953U의 단면도 같이 관찰하여 그 결과를 figure 10에 나타내었다.

Figure에서 볼 수 있듯이 점도가 높은 AW106-HV953U은 거의 화강암에 침투가 되지 않음을 볼 수 있다.

실제 사용한 석재는 신선한 화강암으로 매우 치밀한 구조를 하고 있고, 화강암의 구성 성분에 따라 균일한 침투도를 결정하기 어려우나, 그림에서 붉은 염료가 침투된 거리를 이미지로부터 측정하여, 에폭시 접착제의 침투도를 측정하고 그 결과를 figure 11에 나타내었다. 침투도 결정에 있어서 염료가 에폭시 수지와 같이 침투한다고 가정하였다.

본 연구에서 주제로 사용한 HBA-IPDA의 경우에는 상용화된 AY103-HY956보다는 점도가 높으나, 화강암 내부로의 침투도는 거의 비슷하고, AW106-HV953U보다 침투가 현저히 많이 일어남을 확인할 수 있다.

점도가 낮은 EP0409가 첨가된 시료가 가장 높은 침투도를 보이고, 그 양이 30 wt%로 증가하면 감소한다. 점도가 높은 EP0408이 함유된 시료의 경우 침투도는 가장 낮



은 값을 보이고 있다. EP0408과 EP0409가 혼합된 POSS가 첨가된 접착제의 경우에는 각각의 침투도 사이의 값을 보이고, 독립적인 상관관계를 얻기는 어려우나 이는 상용 화제보다 높거나 비슷하기 때문에 기존 문화재 보존용 접착제를 대체할 수 있을 것으로 보인다.

침투도가 변하는 이유로는 POSS가 HBA-IPDA에 첨가될수록 올리고머의 양이 감소하고 나노미터 크기의 나노소재의 양이 증가하기 때문으로 보인다. 나노미터 크기의 나노소재가 평균 기공 크기는 약 60 nm인 화강암 내부로 침투에는 방해받지 않으나, 전체적으로 나노소재의 양이 증가할수록 용액의 점도가 높아지므로, 침투도 면에서는 부정적인 효과를 미치게 된다. 본 실험에서 사용한 화강암은 신선한 석재로 매우 치밀한 구조를 갖고 있어, 침투도가 실제 풍화된 석재의 경우보다 낮을 것으로 기대하나, 침투도를 비교 확인하는 데 적절한 자료를 제공하고 있다.

#### 4. 결 론

우리나라 대표 석재인 화강암의 성분인 실리케이트를 함유하고 있는 나노소재를 도입한 에폭시계 접착제를 개발하였다. 실리케이트계 나노 구조체는 구조 안정성이 높아, 4계절의 변화가 심한 우리나라 환경에서, 온도에 따른 높은 형상 안정성을 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 석조 문화재 보존을 위한 접착제로 요구되는 미적 안정성을 위해, 외부 자외선에 노출되어도 황변현상이 심각하게 일어나지 않는 hydrogenated bisphenol A (HBA)을 에폭시 수지의 기본 물질로 사용하였고 적절한 강화 특성을 부여할 수 있는 isophorone-diamine (IPDA)를 경화제로 선정하였다. 우선 주된 에폭시인 HBA은 투명하고 bisphenol A 계열의 에폭시 수지이면서도 내부의 방향족 고리가 수소화되어 있어, 시간에 따라 빛에 의해 반응을 일으키는 이중결합을 갖고 있지 않아 문화재 처리 후 황변현상에 의해 일어나는 미관 문제를 줄일 수 있었다. 그러나 이중결합이 없는 만큼, 일반적인 에폭시에 비해 강도가 낮은 단점을 보완하기 위하여, 유기-무기 신 개념 원료인 나노 구조 소재를 도입하였다.

본 연구에서 개발된 나노소재가 첨가된 에폭시 수지와 경화제는 낮은 점도를 유지한다. 모든 접착제의 단면 SEM/EDX 측정으로부터 Si 입자가 접착제 내에 고르게 분산되어 있는 것이 관찰되었다. 유기-무기 물질인 POSS와 에폭시 수지와 상 분리현상이 관찰되지 않는 것으로,

POSS가 에폭시 수지 내부에 분산이 잘 되어 네트워크를 형성함을 확인하였다.

EP0408과 EP0409의 조성을 변화시키면서 기계적 강도 특성을 압축강도, 굴곡강도, 인장강도 등을 측정하여 확인하였고, 실제 화강암에 처리하여 압축전단접착강도를 측정하였다. 접착제를 처리한 문화재에서 일어나는 2차 훼손은 접착제가 석재 내부로 침투가 잘 일어나지 않는 데 있다. 본 연구에서 개발한 나노소재가 함유되어 있는 접착제는 시간에 따른 황변 현상이 심각하게 일어나지 않을 뿐 아니라, 상용화된 접착제에 비해 높거나 비슷한 정도의 투과도를 보이고 있어, 2차 훼손 위험을 줄이고, 기계적 안정성이 향상되어 문화재 보존용 접착제로의 응용가능성을 확인하였다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. C. Ramirez, M. R., A. Torres, L. Barral, J. Lopez, B. Montero., "Epoxy/POSS organic - inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies." *European Polymer Journal*, 44, p3035-3045, (2008).
2. C. Selwitz, "Epoxy Resins in Stone Conservation". The Getty Conservation Institute, (1992).
3. 사와다 마사아키, "문화재 보존과학개설". *서경문화사*, (2000).
4. 구자봉, 정영동, "문화재의 발굴과 보존처리". *춘추각*, (2005).
5. 국립문화재연구소, "석조문화재 보존 관리 연구". (2003).
6. 강용수 외, "국립문화재연구소 학술연구용역과제 결과보고서." (2008).
7. Ochi, M. Takahashi, R. Terauchi, "Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/silica hybrids". *Polymer*, 42, p5151-5158, (2001).
8. Z. Zhang, G. L., P. Ren, J. Wang, "Curing Behavior of Epoxy/POSS/DDS Hybrid Systems." *Polymer Composites*, p77-83, (2008).

9. Y. Liu, S. Z., and K. Nie. "Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane" *Polymer Composites*, 46, p12016, (2005).
  10. W. Chen, Y. W., S.W. Kuo, C.F. Huang, P.H. Tung, and F.C. Chang, "Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from poss-epoxy and meta-phenylenediamine." *Polymer*, 45, p6897, (2004).
  11. E.T. Kopesky, T. S. H., G.H. McKinley and R.E. Cohen, "Miscibility and viscoelastic properties of acrylic polyhedral oligomeric silsesquioxane-poly(methyl methacrylate) blends." *Polymer*, 46, p4743, (2005).
  12. E.T. Kopesky, G. H. M. and R.E. Cohen, "Toughened poly(methyl methacrylate) nanocomposites by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxanes." *Polymer*, 47, p299, (2006).
  13. H. R ´ios-Dominguez, F. A. R.-T. O., R. Contreras-Reyes and A. Gonz´alez-Montiel. J. Membr, "Syntheses and evaluation of gas transport properties in polystyrene - POSS membranes." *J. Membr. Sci.*, 271, p94, (2006).
  14. Y. Zhang, S. L., M. Yoonessi, K. Liang, and C.U. Pittman, "Phenolic resin - -trisilanolphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) hybrid nanocomposites: Structure and properties." *Polymer*, 47, p2984, (2006).
-