

석조문화재 보존·복원에 적용될 에폭시 수지의 경화 시 반응열 제어 및 안정성 향상 연구

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

Tuning Exothermic Curing Reaction of Hydrogenated Bisphenol A Epoxy Resins for Stone Conservation

Yong Seok Choi | Youjin Park* | 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 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 과정에 적용되는 에폭시 수지에 경화제의 혼합을 통하여 경화 시 발열 반응을 제어할 수 있는 접착 시스템을 연구하였다. 사용된 에폭시 주제는 hydrogenated bisphenol A (HBA), 경화제로는 속경화형 경화제 FH와 poly(propyleneglycol)bis(2-aminopropylether) (SH)를 사용하였으며, 무기 첨가물은 탈크를 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제의 혼합비에 따라 경화 시 온도를 측정하고, differential scanning calorimeter (DSC)를 이용하여 경화 동력학을 확인하였으며, 기계적 특성을 파악하기 위해 무기 첨가물의 함량에 따른 인장강도, 전단강도를 측정하였다. 연구 결과, 에폭시 수지의 경화제 혼합을 통하여 경화 시 반응열 상승폭 제어 및 경화 거동 제어의 가능성을 확인하였으며, 무기 첨가물 첨가를 통해 적절한 강도 조절이 가능하여 석조문화재에 적용 가능한 새로운 접착 시스템을 개발하였다.

중심어: 에폭시, 경화제, 무기 첨가물, 발열 반응

ABSTRACT The exothermic cure kinetics of epoxy resin was controlled by hardener containing fast and slow curing agents. The epoxy resin comprises hydrogenated bisphenol A-based epoxide (HBA), fast curing agent (FH) and slow curing agent poly(propyleneglycol)bis(2-aminopropylether) (SH). Talc was used as an inorganic additive. In the process of curing, cure kinetics along with temperature was monitored by differential scanning calorimeter (DSC) and thermocouple to show that the temperature increase was well controlled by adjusting the hardener mixture. Additionally, bending and tensile strengths of the epoxy/talc composites were also measured to be lower and higher with the amount of the talc inorganic additive, respectively. It is thus concluded that the increase in the temperature during exothermic curing reaction and mechanical properties of epoxy resins are tuned by optimizing hardener mixture for successful stone conservation.

Key Words: Epoxy, Curing agent, Inorganic additive, Exothermic reaction

1. 서 론

에폭시 수지는 접착성이 우수하고, 경화 후 기계적 성질 뿐만 아니라 내열성, 전기 절연성, 내약품성, 내수성 등도 뛰어나기 때문에 산업 전반에 걸쳐 다양하게 적용되어지고 있다.¹⁻³ 에폭시 수지는 분자 내에 에폭시기를 갖는 열경화성 수지의 총칭이며, 에폭시기를 갖는 올리고머 형태의 수지, 에폭시기들을 서로 연결하여 경화시킬 수 있는 아민계 경화제, 그리고 필요에 따라 유기 혹은 무기 첨가제로 되어 있다. 경화제로는 상온 경화형의 polyamine이 주로 사용되고 aromatic amines, cycloaliphatic amines, poly(ethylene amine)s 등이 있다. 그리고 희석제, 경화 촉진제, 경화 지연제, 충전제, 보강제 등과 같은 첨가제를 사용할 수 있기 때문에 각 상황에 따라 다양한 현장에서 적용할 수 있다는 장점을 가진다⁴⁻⁷. 이러한 에폭시 수지의 특성 중 경화 후 변형이 적다는 점, 다양한 첨가물의 첨가가 가능하다는 점, 높은 강도 등의 장점은 문화재에 적용되는 보존·복원 재료로서 적용하기 적합하기 때문에 보존·복원 현장에서 다양하게 적용되고 있다^{8,9}.

일반적으로 에폭시 수지는 경화가 진행되는 동안 다양한 물리·화학적 변화를 가지게 되고, 경화 후 물성은 경화 과정에 일어나는 다양한 요인에 의해 영향을 받을 수 있으며, 이들 요소 중에 경화 시 일어나는 발열 반응은 최종 경화물의 물성에 다양한 영향을 줄 수 있다¹⁰. 열경화성 수지인 에폭시 수지는 경화 과정 중 반응열을 방출하게 되는데, 반응열이 높은 경우 급격한 경화속도 상승에 의해 경화물

의 유연성이 낮아지거나, 열분해가 발생하는 문제점을 가져올 수 있다¹¹. 또한 석조문화재의 보존·복원에 적용되는 접착제는 손상된 석재 표면에 바로 적용하는 경우, 경화 시 반응열이 높으면 손상된 석재 표면에 2차 손상이 가속화될 가능성이 있다. 이는 석조문화재에 적용되는 재료로서의 에폭시 수지의 단점이라 할 수 있으며, 에폭시 수지를 석조문화재에 적용하기 위해서는 이러한 단점을 개선하여, 에폭시 수지의 접착 특성을 최적화시키면서 접착제가 사용되는 주변 석재의 안정성을 높일 수 있는 새로운 에폭시 수지 배합을 개발할 필요가 있다.

본 연구에서는 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지의 경화 시 발열을 제어하여 에폭시 수지 자체의 안정성 향상은 물론 접착제가 적용될 석재 표면의 손상을 줄일 수 있는 새로운 접착 시스템을 개발하였다. 경화 시 반응열 및 온도 상승폭을 제어하기 위하여 속경화형 경화제 및 저속 경화제를 혼합하여 hydrogenated bisphenol A (HBA) 계열 에폭시 수지에 적용하였고, 이를 통해 경화 시 반응열 제어 및 경화 거동 제어가 가능한 새로운 에폭시 수지 배합을 연구하였으며, 또한 무기 첨가물인 탈크를 도입하여 기계적 강도를 개선하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 황변 현상을 억제하기

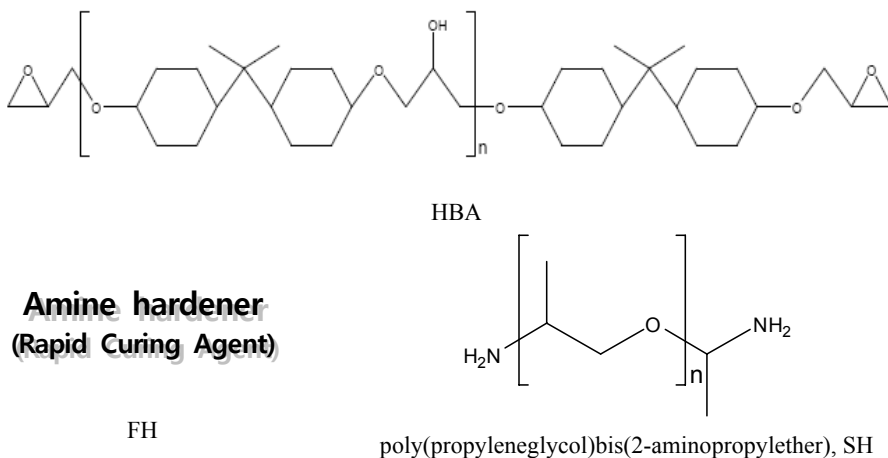


Figure 1. Chemical structures of HBA and amine hardener.

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

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

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

위하여 hydrogenated bisphenol A(HBA)계열의 에폭시 수지 (Kukdo Chemical Co. Ltd.)를 사용하였다¹². 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. 첨가제로 사용한 무기첨가물은 에폭시 수지 대비 낮은 열팽창계수를 가지며 석조문화재 보존처리 현장에서 접착제의 첨가제로 많이 적용되는 탈크를 사용하였다⁷. 석조문화재에 적용되고 있는 상업 에폭시 수지와와의 비교를 위해 Araldite AY-103/HY-956 (Ciba-Geigy Ltd.)와 L-30(주) 풍림산업)을 대조군으로 선정하였다. HBA, SH의 화학구조는 Figure 1에, 이들의 분자량 및 당량은 Table 1에, 탈크의 특성은 Table 2에 요약하였다.

2.2. 실험방법

선정된 경화제 FH와 SH를 중량비로 100:0, 90:10, 70:30, 50:50으로 섞어 혼합 경화제 (FH, HM-A, MH-B, HM-C)를 제조하고, 각각의 경화제를 HBA에 당량비로 각각 첨가하여 mechanical stirrer (500 rpm)로 5 분간 교반한 후, 교반된 에폭시 제품군에 탈크를 0, 50, 100, 150, 200 vol% 단위로 첨가하여 접착제를 준비하였다. 준비된 접착제는 기포 제거를 위해 진공 오븐에 10 분간 넣어 탈포 작업을 진행한 후 시편을 제작하였다.

에폭시 수지의 경화 시 온도 변화는 준비된 접착제 20 g을 원형 종이컵(위 및 아래 지름: 68 및 47 mm, 높이: 60 mm)에 넣어 시편을 제작한 후 시편 중심에 T-type thermocouple을 고정시킨 후 평균 온도 27°C에서 데이터로거 (Testo 177-T4, Testo Co.)를 이용하여 실시간으로 측정하였다. 에폭시 수지의 등온 조건에서 경화 거동을 측정하기 위해 differential scanning calorimeter (DSC 2010, TA Instrument)를 이용하여 등온 시 전환량 (conversion, α)을 측정하였다. 전환량 측정을 위해 준비된 접착제 10 mg을 copper pen에 넣어 25, 30, 45,

Table 2. Characteristic of talc.

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

60°C 등온조건으로 6 시간 측정하였다. 전환량은 $\alpha=Q/Q_0$ 식으로부터 얻었다^{13,14}.

준비된 접착제의 기계적 강도를 측정하기 위해 굴곡강도 (bending strength)와 인장강도 (tensile strength)를 측정하였다. 굴곡강도 측정을 위해 실리콘 몰드를 사용하여 ISO 178에 따라 30×10×4 (mm) 시편을 제작하였고, universal testing machine (Instron 5560, Instron U.K.)을 이용하여 2 mm/min의 속도로 3 점 굴곡 시험을 진행하였다. 인장강도는 ISO 4587에 따라 130×25.4×2 (mm) 크기의 스테인레스 패널 사이에 0.2 mm의 두께로 스페이서를 도입한 후 25.4×13 (mm) 의 면적에 접착제를 도포하여 시편을 제작하였고, universal testing machine (Instron 4465, Instron U.K.)을 사용하여 2 mm/min 속도로 인장시험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에폭시 수지의 경화 특성

에폭시 수지는 경화가 진행되는 동안 다양한 물리·화학적 변화를 겪으며, 이러한 변화는 에폭시 수지 자체는 물론 석재에도 영향을 줄 수 있다. 여기서 발열은 에폭시 수지의 경화 반응에서 대표적으로 일어나는 현상이며, 이를 조절하는 것은 에폭시 수지 뿐만 아니라 석조문화재의 안정성을 향상시키는 측면에서 매우 중요한 요소이다. 예를 들어 발열 반응이 매우 빠르게 진행되어 에폭시 수지의 온도가 많이 올라가면 접착하고 있는 석재의 온도가 부분적으로 상승하여, 2차 손상이 일어날 가능성이 있다. 따라서 경화 반응 속도를 조절하여, 반응 온도를 낮게 유지하는 것은 에폭시 수지의 응용성을 증가시키는 또 하나의 중요한 요소이다.

3.1.1. 반응 시간과 온도

본 연구에서는 새롭게 구성한 HBA계 에폭시 수지 HBA/FH 및 상용화품인 Araldite AY-103/HY-956, L-30의

경화 시 온도 변화를 측정하였다. 에폭시 수지의 경화 시 온도 변화를 Figure 2에 나타냈다. 여기서 반응 온도가 최고점에 도달했을 때의 시간과 온도를 각각 t_{peak} , T_{peak} 로 나타내었다.

L-30은 경화 시 다른 접착제와 대비하여 급격한 온도 변화를 보여 주었으며, $t_{peak} = 24$ 분경 최고 온도인 $T_{peak} = 130.7^\circ\text{C}$ 까지 상승하게 된다. T_{peak} 값에 도달하게 된 후 90 분까지 온도는 급격히 하강하며 이 이후에는 온도 변화가 거의 없는 형태로 서서히 낮아진다. 본 측정을 통하여 L-30은 매우 빠른 반응 속도 때문에 급격하고 높은 온도 상승폭을 가지는 특성을 확인하였다. 따라서 L-30은 많은 양을 사용하게 되는 경우는 가능하면 피해야 하며, 석조문화재의 보존 처리에서 빠른 접합이 필요한 경우이거나, 얇게 퍼서 작업하여 에폭시의 사용량이 비교적 적은 상황에 사용해야 한다.

Araldite AY-103/HY-956의 경화 시 온도 변화는 L-30에 비하여 온도가 서서히 상승하여 44분 경 t_{peak} 지점에 도달하게 되며 이때의 T_{peak} 값은 89.5°C 가 된다. T_{peak} 지점에 도달하게 된 후 114분이 지나면 온도 변화가 거의 없는 형태로 서서히 낮아진다. 이러한 경향은 L-30 대비 적은 반응열과 함께 온도 상승 속도가 낮고 이에 따른 반응 속도 또한 낮아지기 때문에 석조문화재 보존처리의 일반적인 작업에 적합하다 하겠으나, HBA계열이 아닌 에폭시 수지 주제의 영향으로 황변 현상에 취약하다는 단점을 가진다.

새로운 에폭시 수지 HBA/FH는 경화 반응을 빠르게 하는 FH를 사용하여, 초반 경화 시 온도변화 폭은 L-30과 Araldite AY-103/HY-956의 사이에 위치하고 있으며 t_{peak} 37

분, T_{peak} 65.4°C 의 결과 값을 보여준다. 또한 107분이 지나면 온도 변화가 거의 없어진다. HBA/FH는 위의 제품군과 비교하여 T_{peak} 값이 매우 낮다. 또한 온도 변화를 살펴보았을 때 경화가 진행되는 경향성이 Araldite AY-103/HY-956보다 약간 빠른 경향을 보여주며, 석조문화재의 일반적인 보존처리 상황에 적용 가능하면서 전체적으로 반응 온도 측면에서 상용화품 대비 안정성을 가지는 HBA계 에폭시 수지라 판단된다.

HBA의 반응열을 제어하기 위해 고속 경화제인 FH와 저속 경화제인 SH를 중량비로 섞어 혼합 경화제를 제조하여 HBA에 적용하였다. FH와 SH의 혼합비에 따른 HBA의 경화 시 온도 변화를 Figure 3에 나타내었다. 경화제를 혼합하여 HBA에 적용한 결과 SH의 함량이 높아질수록 T_{peak} 가 낮아지고 이에 따른 t_{peak} 시간이 늦춰지는 것을 확인하였다. 이는 저속 경화제인 SH의 함량이 늘어남으로 인해 전체적인 경화 반응이 늦춰지기 때문에 반응열 자체가 낮아지는 것으로 판단된다. 이를 정확히 비교하기 위해 각 시스템 별 t_{peak} , T_{peak} 값을 Table 3에 나타내었다.

HBA의 경화 시 온도 변화는 고속 경화제와 저속 경화제의 혼합비를 조절함으로써 제어가 가능하며 상용화 제품군과 비교해 보았을 때 가장 낮은 반응열을 방출한다. 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지의 경화 시 반응열 제어는 많은 양의 에폭시 수지가 석조문화재에 적용되었을 때 적절히 발열량을 조절해 줌으로써 풍화된 석재 표면에 급격히 높아지는 온도 상승에 의한 손상을 최소화할 수 있을 것이라 판단된다. 또한 열경화성 고분자인 에폭시 수지는 경화 시 반응열을 방출하기 때문에 경화 시 반응열을 토대로

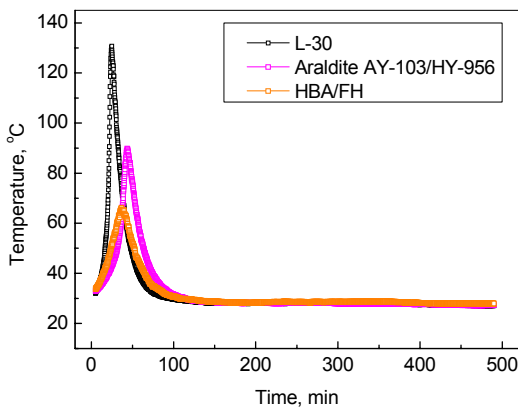


Figure 2. Temperature changes of L-30, Araldite AY-103/HY-956 and HBA/FH as a function of reaction time.

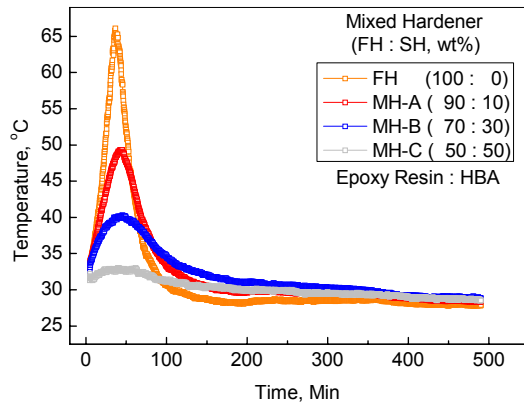


Figure 3. Temperature change of HBA/mixed hardener system as a function of reaction time.

경화 거동을 파악하고, 반응열 방출량 및 온도 변화량을 제어하여 경화 거동을 조절할 수 있을 것이라 판단된다.

3.1.2. 경화 거동특성 및 전환량

온도에 따른 경화 거동을 파악하고 경화제의 혼합비에 따른 경화 거동 조절 가능성을 확인하기 위해 상용화 제품군을 비롯한 각각의 에폭시 시스템에 대하여 등은 조건에서 에폭시 수지의 전환량을 측정하였다. 전환량을 측정하기 위해서 상온에서의 경화 거동을 확인하기 위해 25°C 및 30°C, 완전한 경화를 유도하여 전체적인 경화 거동을 파악하기 위해 45°C 및 60°C로 등은 조건을 설정하여 측정을 진행하였다.

상용화 제품군인 L-30의 전환량을 Figure 4에 나타내었다. 현재 석조문화재 보존·복원재료로 많이 사용되는 L-30의 경화 동력학을 살펴보면 매우 빠르게 경화한다는 사실을 보여주고 있다. 60°C 등은 조건에서 50 분경 전환량이

0.8을 넘어서고 있으며 6 시간이 경과한 시점에서 최대 전환량이 0.98로써 거의 완전한 경화가 이루어진다. 이는 L-30에 사용된 에폭시 주제의 짧은 선형 화학 구조에서 많은 중량비의 경화제가 첨가됨에 따라 짧은 시간에 반응 활성점을 높여 빠른 반응을 유도하기 때문이라 판단된다. 25°C 상온 조건과 30°C 등은 조건에서는 전환량 차가 거의 없으나, 30°C 등은 조건에서 25°C 등은 조건일 때 보다 초반 경화 거동이 높아지며, 6 시간 이후에는 0.7 내외의 높은 전환량을 보여준다. 따라서 L-30은 상온에서도 경화 완료 시간이 비교적 짧고 다음 작업으로 전환하는 시간이 다른 제품군에 비해 빠르다는 장점을 가진다. 하지만 매우 빠른 경화 거동을 보여주기 때문에 복잡한 작업을 진행할 때도 경화가 많이 진행되기 전에 일을 신속히 마무리 지어야 한다는 점에서 이에 따른 주의가 필요하다.

Araldite AY-103/HY-956의 전환량을 Figure 5에 나타내었다. Araldite AY-103/HY-956은 온도에 따라 경화 거동이 급격히 변화하게 된다. 25, 30°C 등은 조건에서 전환량을 살펴보면 6시간 후 최대 전환량은 각각 0.38, 0.74로 큰 차이를 보여주며, 60°C의 완전 경화를 유도할 시 등은 조건의 경우 L-30과 비슷한 경향을 보여준다. 과거 HBA계열 에폭시 수지가 사용되기 이전에 석조문화재의 보존·복원 현장에 많이 적용된 이 제품의 경우, 다른 제품군에 비해 낮은 전환량을 보여주기 때문에 시간에 따라 경화가 아주 천천히 진행된다고 판단된다. 따라서 과거 Araldite AY-103/HY-956을 현장에서 적용하였을 경우 보존·복원 작업 이후 완전한 경화가 유도되도록 시간적 여유를 둔 후 다음 작업을 진행하였을 것으로 판단된다. 또한 전체적인 경향성을 살펴볼 때 주변 온도 변화에 민감한 반응을 보여주므로 4계

Table 3. Maximum time (t_{peak}) and temperature (T_{peak}) of epoxy resins during curing reaction.

Epoxy system	t_{peak} (min)	T_{peak} (°C)
L-30	24	130.7
Araldite AY-103/HY-965	44	89.5
HBA/FH	37	65.4
HBA/MH-A (FH:SH = 90:10, wt%)	42	49.1
HBA/MH-B (FH:SH = 70:30, wt%)	45	40.3
HBA/MH-C (FH:SH = 50:50, wt%)	47	32.8

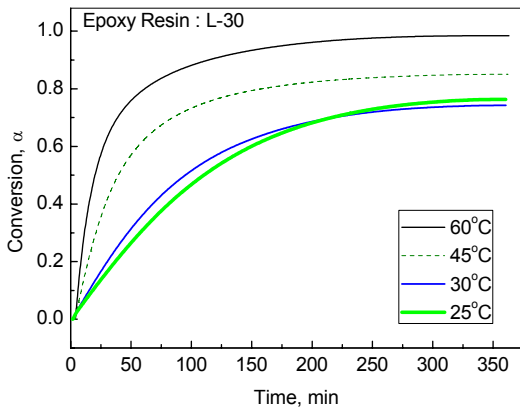


Figure 4. Cure conversion of L-30.

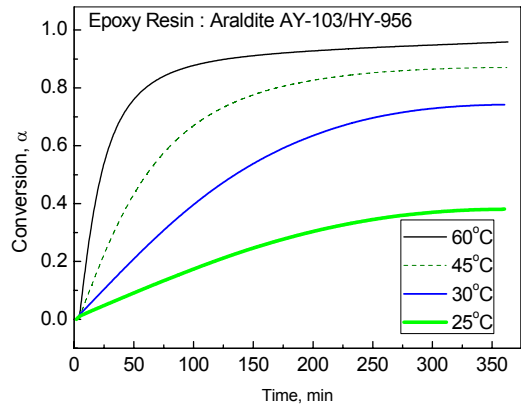


Figure 5. Cure conversion of Araldite AY-103/HY-956.

질이 뚜렷한 국내 환경에서 이 제품군을 사용할 경우 주변 환경의 온도 변화에 따라 변하는 경화 거동을 감안하여 적용하여야 한다고 판단된다.

HBA/FH의 전환량을 Figure 6에 나타내었다. 고속 아민계 경화제인 FH는 HBA에 적용할 경우 30분이 지나게 되면 경화반응을 확인할 수 있을 정도로 빠른 경화 거동을 보인다. 60°C 등은 조건에서의 전환량을 비교해 보면 64 분경 0.8을 넘어서고 있으며 6 시간 측정 시 최대 전환량 또한 0.98로 높은 전환량을 보여준다. 상온인 25°C 등온에서는 6 시간 후 최대 전환량이 0.45로서 L-30과 Araldite AY-103/HY-956 제품군 사이의 전환량을 보여주며, 30°C 등온 조건에서는 0.55의 소폭 상승을 보여준다. 이를 보았을 때 HBA/FH의 경우 상온 조건 하에서 Araldite AY-103/HY-956보다 높은 전환량을 가지게 되므로 경화 거동 측면에서 일반적인 석조문화재의 보존·복원 작업에 활용되기에 충분하다고 판단된다. 또한 HBA/FH의 경우 초기 경화 거동이 L-30보다 느리지만 최종적으로 경화되는 경향은 비슷한 경향을 보여주고 있으며, L-30과 비교해 보았을 때 상대적으로 긴 선형 구조에 적용되는 경화제의 양도 적기 때문에, 낮은 활성점에서 충분히 3 차원의 경화 반응이 진행될 수 있는 장점을 가진다. 따라서 HBA/FH는 낮은 반응열을 가지면서 석조문화재의 보존·복원 작업에 적용 가능하다고 판단되며, 특히 많은 양의 에폭시 수지가 적용되는 작업에 대하여 기존 상용화 제품 대비 장점을 가지는 접착제로 판단된다.

HBA에서 FH와 SH를 혼합하여 혼합비 (wt%)에 따라 적용한 HBA/혼합경화제의 전환량을 측정하였다. FH와 SH의 중량비를 90:10으로 혼합한 혼합경화제를 HBA에

적용하였을 때 전환량을 Figure 7에 나타내었다. 이 경우 전체적인 경향성은 HBA/FH와 같으나 전환량은 낮아졌으며 25°C 등온 조건에서 6 시간 이후 0.4, 30°C 등온 조건에선 0.43의 최대 전환량을 보여준다. 또한 완전 경화를 유도하는 60°C 등온 조건에서 최대 전환량은 0.9를 나타낸다. 이 시스템에서 HBA/FH에 대비하여 전환량이 낮아진 것은 저속 경화제 SH의 첨가로 인해 HBA/FH 고유의 경화 반응 자체가 늦어지고, 고분자 사슬의 운동도가 감소하여, 전환 속도가 감소되기 때문이라 판단된다.

FH와 SH의 중량비를 70:30으로 혼합한 혼합경화제를 HBA에 적용하였을 때 전환량을 Figure 8에 나타내었다. 이 시스템에서 최대 전환량은 25°C 등온 조건에서 6 시간 이후 0.24, 30°C 등온 조건에서 0.35를 보여준다. 이를 통해 혼합 경화제의 SH 함량이 높아질수록 전체적인 경화 거동은 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 전환량은 Araldite AY-103/HY-956과 비교해 보았을 때 낮은 값이기 때문에 한정적인 조건 하에 석조문화재의 보존·복원 작업에 적용되어야 한다고 판단된다. 이 시스템의 경우 30°C 이상 조건에서는 Araldite AY-103/HY-956의 25°C 등온 조건과 거의 비슷한 전환량을 보이므로 이 경우 석조문화재의 보존·복원 작업 중 장시간이 소요되는 복잡한 작업 등에 활용될 수 있다고 판단된다. 또한 상온 25°C 정도의 조건에서는 일반적인 보존 처리 작업보다 낮은 경화 거동이 효과적인 작업에 적용되어야 하는데 예를 들어 에폭시 수지가 적용되었을 때 고정하기 쉽고 하중이 가해지지 않는 빈 공간 및 균열부 충전 작업에 활용할 수 있을 것이라 판단된다.

FH와 SH의 중량비를 50:50으로 혼합한 혼합경화제를 HBA에 적용하였을 때 전환량을 Figure 9에 나타내었다.

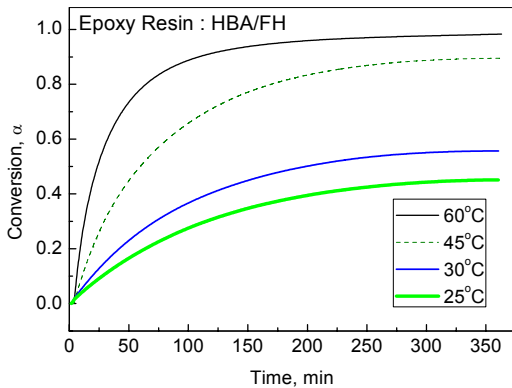


Figure 6. Cure conversion of HBA/FH.

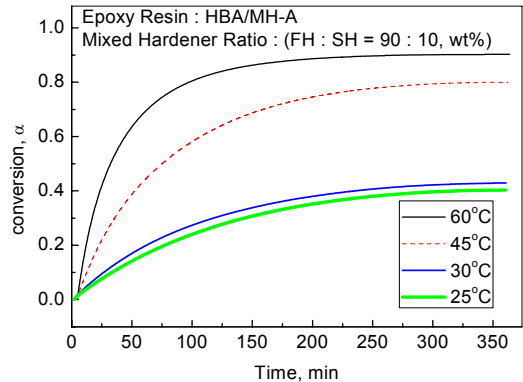


Figure 7. Cure conversion of HBA/MH-A.

이 시스템은 25°C 등은 조건에서 최고 전환량은 0.2, 30°C 등은 조건에서 0.29를 보여주는 등 매우 낮은 전환량을 보여준다. 이 경우 혼합 경화제 중 SH의 함량이 50% 정도가 되어 저속 경화제와 HBA의 경화 경향이 많이 반영되기 때문에 매우 느린 경화 거동을 보여주므로 경화 거동 측면에서 석조문화재의 일반적인 현장 적용에는 무리가 있다고 판단된다. 따라서 상온 조건에서 본 시스템을 적용할 경우 혼합 경화제의 비율 중 SH의 비율을 30% 이내로 적용하여 석조문화재의 다양한 보존처리 과정에 맞춰 경화 거동 조절이 가능할 것이라 판단된다.

이를 종합해보면 모든 제품군은 온도가 높아질수록 높은 전환량을 보여주게 되며, 이는 경화 시 온도가 증가함에 따라 에폭시 수지와 경화제 사이의 반응 활성화점 및 반응속도의 증가로 인해 상대적으로 짧은 시간에 네트워크 구조를 형성하기 때문이라 판단된다.

결론적으로 각 현장 상황에 맞춰 반응열 및 온도 변화를 제어하여 경화거동을 조절하게 된다면, 석조문화재의 보존·복원 작업의 효율성 향상 및 에폭시 수지 자체의 물성은 물론 접착제가 적용되는 석재 표면의 안정성 향상에도 큰 도움을 줄 것이라 기대된다.

3.2. 무기 첨가제에 따른 기계적 물성 변화

석조문화재에 적용되는 접착제의 기계적 물성 및 안정성 평가는 실 응용에서 매우 중요한 요소이다. 기계적 물성은 에폭시 수지 자체뿐만 아니라 첨가제의 종류와 양에 따라 크게 다르다. 특히 탈크와 같은 무기물 첨가제를 사용하여, 열팽창 계수를 줄이고 기계적 강도를 조절할 수 있었다.

3.2.1. 굴곡강도

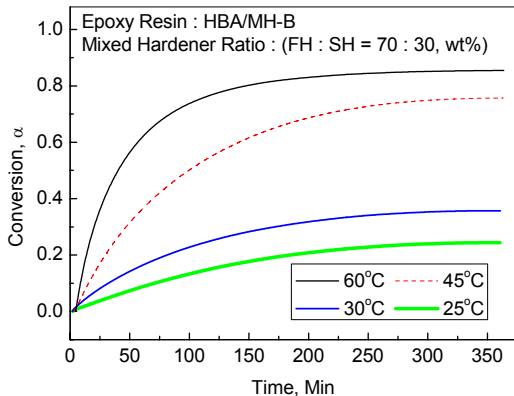


Figure 8. Cure conversion of HBA/MH-B.

상용제품인 L-30과 Araldite의 탈크 함량비에 따른 굴곡강도를 Figure 10에 나타내었다.⁷ 전체적인 경향성은 L-30과 Araldite AY-103/HY-956 두 제품 모두 탈크의 함량이 높아질수록 굴곡강도는 감소한다.

탈크의 함량 및 혼합경화제의 혼합비에 따른 HBA 에폭시 시스템의 굴곡강도를 Figure 11에 나타내었다. 측정 결과 탈크의 함량이 높아질수록 접착제의 굴곡강도는 낮아지는 것을 확인하였다. 여기서 혼합 경화제 중 SH의 함량이 많아질수록 굴곡강도는 높아지는 경향을 보여주는데 이는 경화제 SH가 HBA/FH에 첨가됨으로써 에폭시 시스템에 유연성을 부여하기 때문이라 판단된다. 이를 종합해 보면 전체적으로 에폭시 수지에 무기 첨가물을 적용하는 것은 굴곡강도를 낮춰주는 효과적인 방법으로 판단되며, 이러한 점은 에폭시의 유연성을 낮춰주기 때문에, 실제 석재에 처리한 후 외부 하중이 에폭시 수지와 주변 석재에 전달되었을 때 유연성이 낮아진 접착제 부분에서 먼저 손상이 일어나게 되므로 석조문화재에 대한 2 차적 손상을 최소화 할 수 있을 것으로 기대된다.

3.2.2. 인장강도

석재에 적용되는 에폭시 수지의 접착력은 석재에 적용될 수 있는 에폭시 수지의 적용 기준을 결정하는데 큰 역할을 한다. 기존 상용화 제품 및 새로운 에폭시 수지의 접착력을 확인하기 위해 인장강도를 측정하였다. 상용화 제품인 L-30과 Araldite의 탈크 함량비에 따른 인장강도를 Figure 12에 나타내었다.⁷ 측정 결과 탈크의 함량이 높아질수록 인장강도는 증가하여 굴곡강도와 반대되는 경향을 보여준다.

탈크의 함량 및 혼합 경화제의 혼합비에 따른 HBA의

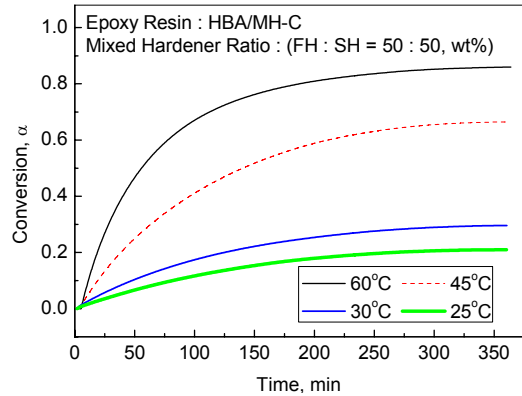


Figure 9. Cure conversion of HBA/MH-C.

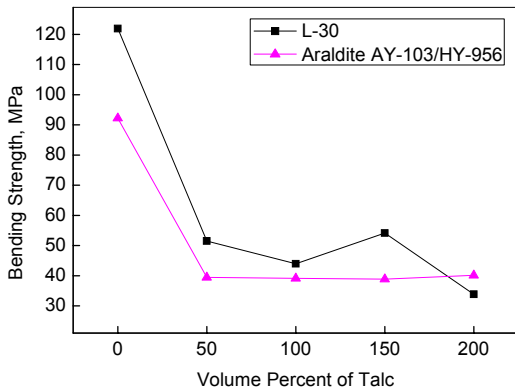


Figure 10. Bending strength of L-30 and Araldite AY-103/HY-956 by varying talc content.⁷

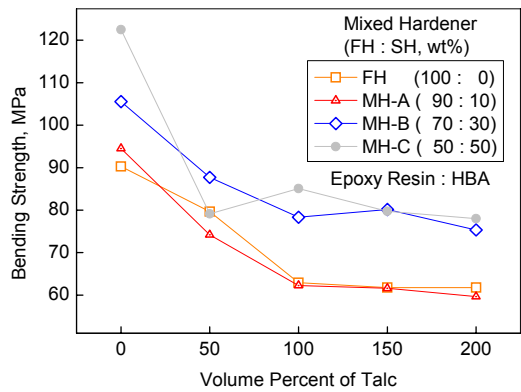


Figure 11. Bending strength of HBA/mixed hardener system by varying talc content.

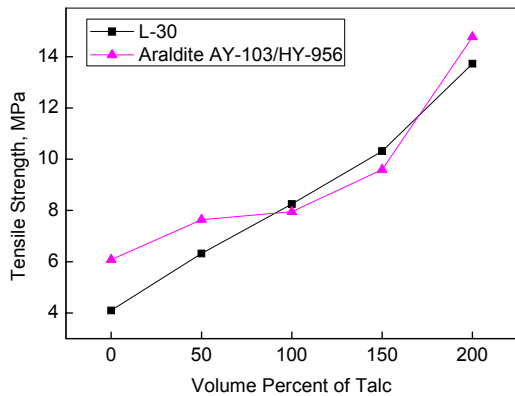


Figure 12. Tensile strength of L-30 and Araldite AY-103/HY-956 by varying talc content.⁷

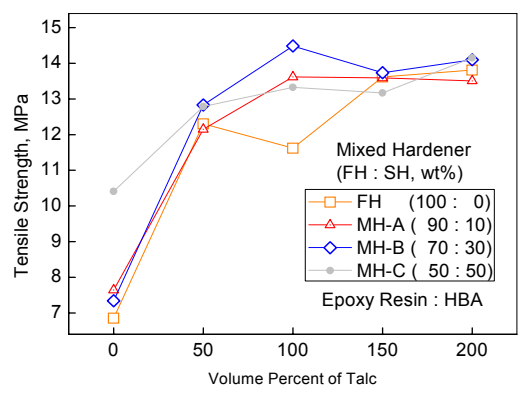


Figure 13. Tensile strength of HBA/mixed hardener system by varying talc content.

인장강도를 Figure 13에 나타내었다. 측정 결과 탈크의 함량이 높아질수록 접착제의 인장강도가 증가하는 것을 확인하였다. HBA의 강도를 L-30과 Araldite AY-103/HY-956과 비교해 보면 탈크 함량이 증가할수록 유사한 인장강도 값을 가지기 때문에 접착력 측면에서 HBA 에폭시 수지를 보게 되면 전체적으로 석조문화재의 일반적인 작업에 본 시스템을 적용하는데 무리가 없다고 판단된다.

이를 종합해 보면 에폭시 수지에 무기 첨가물을 첨가하였을 경우 굴곡강도가 낮아져 외부 응력에 우선적으로 손상이 발생하여 접착제가 적용된 석재에 일어나는 손상을 최소화할 수 있으며, 재질 사이의 인장강도 측면에서는 재질 사이의 접착 강도가 높아지는 경향성을 보여준다. 또한 무기 첨가물을 넣는 것은 에폭시 수지의 열팽창 계수를 낮추어주기 때문에 최종적으로 석조문화재에 재료로서 가해

지는 손상을 줄여줄 수 있는 효과를 주게 된다. 따라서 석조문화재에 적용되는 에폭시 수지 내에 무기첨가물을 첨가하는 것은 적절한 방법이라 판단된다.

4. 결론

석조문화재에 적용될 HBA계열 에폭시 수지에 혼합 경화제를 사용하여 반응열과 온도 변화를 제어함으로써 필요한 기계적 강도는 유지하면서 작업성을 향상시킬 수 있는 새로운 에폭시 접착 시스템에 대한 연구를 진행하였다. 반응열 및 경화 거동의 효과적인 제어를 위해 고속 경화제와 저속 경화제를 혼합하였으며, 두 경화제는 할당 수소 당량이 거의 동일하기 때문에 중량비의 조절을 통해 복잡한 계산 없이 HBA에 바로 적용할 수 있도록 하였다. 이러한 시스

템은 석조문화재의 보존처리 현장에서 작업자가 간편하게 적용할 수 있는 장점을 가진다. 또한 에폭시 수지의 기계적 물성 향상을 위해 탈크를 도입함으로써 굴곡강도를 낮추고 인장강도를 높여 무기 첨가물을 통한 기계적 특성을 향상시키는 효과 얻었다. 이는 석조문화재에 적용되는 접착제의 물리적 특성 향상을 위해 필요한 방법이라 판단된다.

특히 본 연구를 통해 개발한 HBA계열 에폭시 수지는 기존 상용화 제품에 대비 경화 시 온도 및 경화 거동을 쉽게 제어하여 석조문화재의 다양한 보존·복원 작업에 맞춰 이를 효과적으로 적용할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 석조문화재에 적용할 수 있는 충분한 기계적 강도를 확보하여, 다양하고도 복잡한 석조문화재 처리에 효과적으로 대처할 수 있기 때문에 보존·복원 재료로서 효율적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

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

참고문헌

1. 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).
2. R.G. Schmidt, J.P. Bell, in: K. Dusek (Ed.), "*Epoxy Resins and Composites II (Advances in Polymer Science)*". Springer-Verlag, p33, (1986).
3. J.P. Pascault, R.J.J. Williams, "*Epoxy Polymers : New*

- Materials and Innovations*". WILEY-VCH, p11-12, (2010).
4. 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).
5. 이창훈, "실용 에폭시 핸드북". 교우사, p2-8, (2009).
6. 최상구, 이내택, "반응성 희석제가 에폭시 수지의 물성에 미치는 영향". *공업화학*, **14**, p433, (2003)
7. 최용석, 채일석, 강용수, 원종욱, 김정진, 김사덕, "에폭시 수지/무기물 첨가제 복합체의 열팽창계수 조절 및 석조문화재의 응용". *보존과학회지*, **27**, p431-440, (2011).
8. C. Selwitz, "*Epoxy Resins in Stone Conservation*". The Getty Conservation Institute, p1-3, (1992).
9. 사와다 마사야키, "*문화재 보존과학개설*". 서경문화사, p173, (2000).
10. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, Inc., p14-22, (1982).
11. 김득수, 김종현, 이종근, "Mold 내의 에폭시 수지 경화시 시간에 따른 내부 온도의 변화". *한국재료학회지*, **7**, p244, (1997).
12. 김사덕, 김순관, 김창석, 홍정기, 강대일, 이명희, "석조문화재 에폭시지 개발 시험 연구". *보존과학연구*, **20**, p140, (1999).
13. 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).
14. 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).