Journal of Conservation Science
Vol.31, No.1, pp037-046(2015)
DOI http://dx.doi.org/10.12654/JCS.2015.31.1.05
Printed in the Republic of Korea

pISSN: 1225-5459
eISSN: 2287-9781

가역성이 우수한 도자기 복원용 Urethane resin의 개발 및 물성에 대한 연구

오승준 | 박기정* | 위광철**,[1]
(재)한국고고환경연구소 보존과학실, *서울역사박물관 보존과학과, **한서대학교문화재보존과학연구센터

Study on the Development and Properties of Ceramics Restoration Purpose Urethane resin with Excellent Reversibility

Seung Jun Oh | Gi Jung Park* | Koang Chul Wi**,[1]
Conservation Science Division, Korean Institute for Archaeology & Environment, Sejong, 339-806, Korea
*Conservation Science Division, Seoul Museum of History, Seoul, 110-062, Korea
**The Research of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo Univ. Seosan, 356-706, Korea

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

초 록 현재 토기 및 도자기를 보존처리 할 때 사용되고 있는 접착·복원제의 경우 크게 Epoxy계, Cellulose계, Cyanoacrylate계 등이 사용되고 있으나 재료에 따라 심한 수축으로 인한 재탈락, 황변 현상으로 인한 색상 변화, 사용 시 도구와 손에 묻어나오는 불편한 작업성, 비가역성 등 다양한 문제점을 나타내고 있다. 본 연구에서는 도자기 복원용으로 사용되고 있는 Epoxy resin의 황변 현상과 비가역성의 문제점 해결을 목적으로 저황변, 가역성이 우수한 Urethane계 합성수지를 개발하였다. 개발된 Urethane resin의 접착력은 원액 2.07MPa로 기존 재료인 EPO-TEK301® 1.21MPa로 1.5배 이상의 우수한 물성을 지니고 있다. 가공성 측정 결과 Urethane resin(in Talc 50wt%)의 마모율이 1.09%로 기존 재료인 Quick Wood®(1.02%)의 마모율 보다는 다소 높게 측정되었으며, EPO-TEK301®(0.41%)와 L30® (0.39%)보다는 2배 이상의 마모율을 보이고 있어 기존의 재료보다 쉽게 성형 과정이 이루어질 수 있는 장점을 지니고 있다. Urethane resin의 장점인 가역성 실험은 Acetone, Ethyl Alcohol 침적 후 12시간 경과 후 Urethane resin과 충전제인 Talc가 분말화 현상을 나타내며 100% 용해되었으며, 기존 Epoxy resin의 가역성이 0%인 것에 비해 매우 우수한 가역성을 지니고 있다. 내구성 평가를 위한 자외선 실험 결과 Urethane resin의 원액 기준 △E*ab 색상 변화 값이 자외선 노출 전·후 2.76로 기존의 Epoxy resin보다 약 7～20배 정도 줄어 황변 현상으로 인한 이질감의 문제점을 최소화하였다.

중심어: 도자기, 우레탄 수지, 가역성, 저황변, 복원 재료

ABSTRACT In the case of adhesives & restoration agents currently being used for the preservation treatment of ceramics and earthenware, epoxy type, cellulose type and cellulose type are mainly being used. However, they are showing various problems such as re-detachment from severe contraction, color change from yellowing, work inconvenience of staining on tools and hand during usage and irreversibility. For the purpose of solving the issues of yellowing and irreversibility of epoxy resin being used to restore ceramics, urethane synthetic resin with low yellowing excellent reversibility has been developed in this study. The adhesive strength of urethane resin that has been developed has excellent properties with 2.07MPa for undiluted solution, which is 1.5 times higher than that of existing material EPO-TEK301® 1.21MPa. The result of workability measurement showed that the wear rate of urethane resin (in Talc 50wt%) was 1.09%, which

접수 15. 01. 31 / 심사종료 15. 02. 27 / 게재승인 15. 03. 02

was somewhat higher than that of existing material Quick Wood® (1.02%). In addition, its wear rate is two times higher than that of EPO-TEK301® (0.41%) and L30® (0.39%), thereby showing an advantage in its forming process compared to existing materials. As for the advantage of urethane resin of reversibility experiment, 12 hours after acetone, ethyl alcohol deposition, urethane resin and filler talc were dissolved 100% while showing powdering phenomenon. Compared to 0% reversibility of existing epoxy resin, it has much superior reversibility. The result of UV rays experiment to evaluate its durability showed that △E*ab color change value based on undiluted solution of urethane resin was 2.76 before & after UV rays exposure, which was a decrease by about 7-20 times compared to that of existing resin, thereby minimizing the issue of heterogeneity.

Key Words: Ceramic, Urethane resin, Reversible property, Low yellowing, Restoration material

1. 서 론

손상된 도자기의 수리 및 복원이 시작된 시기는 확실한 기록이 남아 있지 않아 시점에 대한 역사성에 대해서는 정확히 알 수 없다. 점토라는 재료의 특성상 재질이 약해 쉽게 파손이 되는 단점이 있는 반면에 점토나 실생활에서 활용 가능한 재료들을 사용하여 수리하고 재사용할 수 있다는 장점도 가지고 있어 다양한 방법에 의한 수리 및 재료가 적용되었을 것으로 예상할 수 있다. 근래에는 합성수지와 같은 새로운 재료들의 도입과 전문가들에 의해 Epoxy 등의 다양한 재료의 적용과 처리기법들이 개발되어 사용되고 있다.

현재 국내에서 이루어지는 도자기의 보존 처리는 국공립기관인 박물관, 연구소뿐만이 아니라 문화재 조사 발굴기관, 대학 관련 연구소 등 다양한 기관에서 광범위하게 이루어지고 있다. 이들 기관에서 이루어지는 보존 처리 방법과 사용되는 재료들은 약간의 차이는 있지만 대부분이 유사한 방법과 재료를 사용하고 있다.

일반적인 도자기 보존처리 과정으로는 예비조사, 표면 이물질 제거, 접합, 복원, 색 맞춤의 과정으로 이루어지고 있으며, 일부 유물의 상태에 따라 강화처리를 하는 경우도 있다. 이러한 도자기 보존처리 방법론에 대한 연구는 다양하게 이루어지고 있으나 재료의 개발 및 적용성에 대한 연구는 초보적인 단계로 대부분 수입에 의존하고 있으며 다양한 문제점들을 노출시키고 있다. 도자기 보존처리에 사용되고 있는 재료는 크게 접착제, 복원제, 유약층 코팅제 등 3부분으로 나누어 사용되고 있다.

접착제로는 저점도의 접착력이 우수한 Cyanoacrylate계의 순간접착제를 가장 많이 사용하고 있으며 일부 Cellulose계와 Epoxy계 접착제를 사용하기도 한다. Cyanoacrylate계 접착제와 Cellulose계 접착제는 가역성이 우수하며 1액형으로 사용하기 간편한 장점으로 인해 접착제로 많이 사용되고 있으며 Epoxy계 접착제는 2액형으로 접착력이 강해 많은 하중을 받아야 하는 접착 면에 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. Cyanoacrylate계 접착제의 단점으로는 저점도로 유물 표면에 흘어내리기 쉬우며 백화현상을 보이고, Cellulose계 접착제는 약 48시간의 긴 경화시간뿐만 아니라 약 75% 이상의 수축과 약한 접착력으로 인해 보존처리 후 유물 편의 재 박락을 일으키는 문제점이 나타나고 있다. 또한 Epoxy계 접착제는 황변 현상과 비가역성이라는 단점을 가지고 있다.

일반적인 복원 재료로는 강도가 높은 Epoxy계의 EPO-TEK 301®, L-30®, L-40®, Araldite AW106®, Araldite AY103® 등이 많이 사용되고 있으며 이 외에도 Original sculpey, Quick Wood 등을 사용한다(Lee and Wi, 2010).

이 재료들의 장점은 경화반응을 할 때 수축이 매우 작고 휘발물이 발생하지 않으며 수지의 전기적, 기계적 성질이 우수할뿐만 아니라 치수 안정성이 매우 뛰어나고 접착성, 수축률, 가공성이 우수하며 내수성, 내약품성, 가소성, 내마모성이 우수한 성질을 지니고 있다(Han, *et al*., 2010). 특히 각종의 충전제(무기, 유기, 금속 분말, 모래, Talc, 안료)를 첨가할 수 있으며 금속, 목재, 유리, 플라스틱 등 거의 모든 재료에 접착시킬 수 있어 이종 물질간의 접착에 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 저장 안정성이 높고 경화제를 혼합하지 않으면 기후, 온도에 관계없이 장기간 보관이 가능하며 다양한 물성의 변화를 요구할 경우 그 물성에 맞는 적용성까지 지니고 있어 각각의 용도에 맞게 제조하여 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다(Kim, 2000).

Epoxy resin의 단점은 수지 특성상 황변 현상(Yellowing)

이 일어나고, 결정성 폴리머나 극성이 없는 PE, PP, Silicon, Acryl등의 비극성 폴리머에는 접착성이 나타나지 않는다는 단점을 가지고 있으며 온도의 변화에 따라 경화시간이 변화한다는 점과 비가역성이라는 단점을 지니고 있다(Kim, 2008). 특히 높은 강도로 인한 성형의 어려움과 작업할 때 도구나 장갑에 묻어 유물의 표면을 오염시키는 등의 다양한 문제점을 나타내고 있다.

위에서 살펴본 것처럼 Epoxy resin은 도자기 보존처리 과정에서 복원제로 폭넓게 활용되고 있다. 이들 재료의 기본 물성에 대한 연구와 적용성 연구는 일부 연구자들에 의해 부분적으로 수행되어왔지만 복원제로서 반드시 개선되어야 할 요건 중 저황변과 가역성에 대한 연구 및 개발에는 아직 체계적인 연구가 진행되지 않고 있다. 이러한 비가역성과 황변 현상으로 인한 문제점은 지속적으로 발생하고 있어 이를 개선하기 위한 재료의 개발과 유물의 적용성 연구가 필요한 실정이다(Wi, 2014).

이에 본 논문에서는 도자기 보존처리의 복원재료로 사용되고 있는 기존 재료의 문제점 뿐 만 아니라 가역성 및 황변 현상에 의한 2차 손상을 방지하기 위해 현재 복원재료로 사용 중인 Epoxy resin의 물성과 유사한 Urethane계 합성수지를 이용하여 저수축, 저황변 및 가역성이 우수한 복원재료를 개발하고 그 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 시료

개발된 Urethane resin은 고점도의 주제와 경화제를 혼합한 2액형의 형태로 제조되었으며 용매제의 첨가에 따라 농도 조절이 가능 하고 충전제를 첨가하여 복원용으로 합성할 수 있다. 기존의 재료와는 달리 수축 및 황변이 발생하지 않는 Urethane resin을 선택하여 작업성, 접착성 및 가역성이 우수하며 물성이 안정하도록 2액형 고강도 저황변 도자기 복원용 Urethane계 합성수지를 개발하였으며 기존의 재료들과 물성 면에서 큰 차이가 없거나 물성이 상회하도록 제조하였다. 제조된 Urethane resin의 주제와 경화제 배합 비율은 100 : 100의 비율이며 조성은 Table 1과 Figure 1에 나타내었다.

Urethane 주제의 합성 방법은 3 L, 4 구 플라스크 교반기, dropping funnel, 질소 주입관, 온도계를 장착한 후, 질소 분위기하에서 액상의 IPDI, PPG-1000D와 1,3-BG, T-12를 혼합하여 교반기를 교반하면서 온도를 서서히 85

Table 1. Composition of Urethane resin restoration material.

Resin		Hardener	
- IPDI(isophorone diisocyanate)	100g	- PPG-450	100g
- 1,3 BG (1,3-butylene glycol)	< 5g	- DC-193	< 0.01g
- PPG-1000D	< 5g	- BYK-066	< 0.01g
- T-12	< 0.01g	- PB-24%	< 0.5g
- Talc	< 10g	- Talc	< 10g

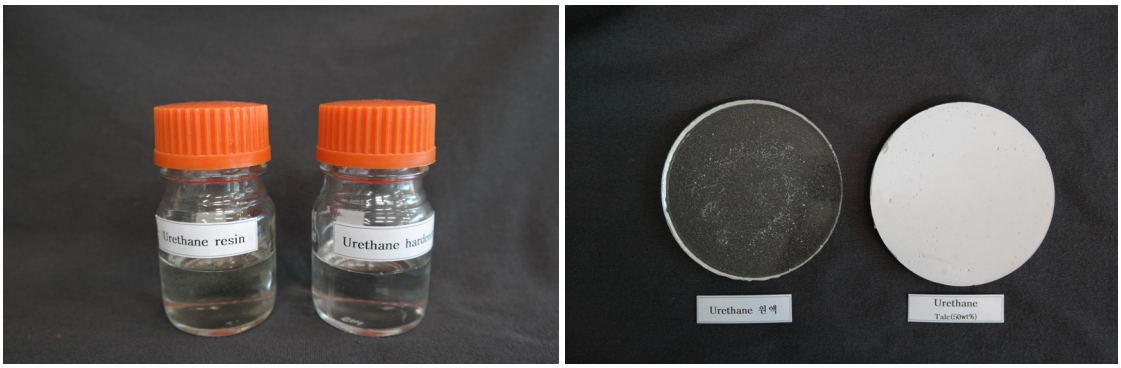

Figure 1. Newly developed Urethane resin and hardener.

~90℃까지 가온하였으며, 이를 4시간 동안 유지시켜 NCO 29%의 isocyanate terminated prepolymer를 합성하였다. 경화제는 PPG-450, 실리콘 정포제 DC-193, 소포제 BYK-066, PB-24%를 고속 교반기에서 30분간 교반하여 단순 혼합법으로 합성 하였다.

비교 대상 시료인 도자기 복원용 Epoxy resin의 성상은 액상형과 페이스트형으로 크게 구분할 수 있다. 액상형 Epoxy 그룹 중 일반경화형인 Araldite AW106+HV953U®, EPO-TEK301®, L30® 등 3종, 페이스트형 Epoxy 그룹은 CDK 520K®, Quick Wood® 등 2종을 선정하였다. Epoxy resin의 배합은 각 제조사의 권장 비율에 따라 주제와 경화제를 일정량 혼합하였다.

물성시편 제작용 경화 틀은 몰드와의 반응을 최소화하고, 규격화된 시편 형상, 경화 후 대상 시편의 분리가 용이하도록 Silicon 소재를 이용하여 제작하였으며, 보다 균일한 상태의 물성 시편을 얻기 위해 진공 탈포 장치 및 소도구 등을 이용해 미세기포를 최대한 제거하였다.

2.2. 연구방법

도자기 복원제로서의 물성 평가를 위해 Urethane resin과 Epoxy resin의 물성과 황변성, 가역성을 연구 조사하였다. 물성은 접착강도, 마모율, 경화반응에 의한 온도변화, 인장강도, 표면경도, 비중, 압축강도, 수축률로 측정하였으며 황변성은 자외선에 의한 색상변화율로 측정하였다. 가역성은 유기용제를 이용한 침적실험 전·후를 측정하여 비교하였다.

접착력 측정은 DeFelsko社의 코팅 접착력 테스트기 PosiTesrt AT-A Automatic을 사용하여 측정하였으며, 실험방법으로는 KS M ISO 4624(도료와 바니시-부착 박리 실험)의 규정에 의거하여 수치화하였다.

마모율 측정은 KS 규격(KS M ISO 5470-1)에 근거하여 실험을 진행하였으며, 지름 10cm, 높이 5mm 크기의 원형 시편으로 제작하였다. 오션과학社의 테이버 마모시험기 COAD.101를 사용하였으며 테스트 조건은 속도 70rpm, 압력 1,000g, 회전수 500회, 마모자 Grinding wheel×2를 기준으로 실험을 하였다.

경화 반응 온도 측정은 Intell Instruments™ 社의 SMART SENSOR AR852B+를 사용하였으며 기존 재료들과 개발된 저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin, 충전제를 첨가하여 충전제의 양에 따라 발생하는 열과 반응시간에 따른 반응 온도를 측정하였다.

인장강도 측정은 KS M 3006(플라스틱의 인장성 측정 방법)에서 규정하는 아령형 1호 시험편으로 제작하였으며 측정 방법은 시험기 크로스헤드의 이동 속도 5mm/min으로 하중을 가하고, 시험편이 파괴되었을 때까지의 최대 하중을 측정하였다. 이때 시편의 최대 하중이 시험기 용량의 15~85%의 범위에 포함될 수 있는 DAE YEONG PRECISION DYUL-2 재료 만능 시험기기를 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, 76, 92 시간 노출시킨 후, 인공열화 전·후 시료의 색도 측정을 통한 변색 정도는 분광측색계(Minolta, CM-2600d, Japan)를 사용하여 CIE L*,a*,b* 표색법으로 나타내었다.

표면경도의 측정은 규격화되어진 KS method가 없는 관계로 TECLOCK社 Showa경도기, JISK K 7215 D Type 형의 표면경도계를 사용하여 표면경도를 측정하였으며 테스트 범위는 0~100HS이다.

비중 측정은 비중컵법[KS M3821]을 이용하여 실험하였다. 비중컵을 이용하여 25℃에서의 시료(50×50×10mm) 무게와 그것과 같은 부피의 25℃에서의 증류수의 무게를 측정하여 그 무게의 비로부터 시료의 비중 25/25℃를 구하였다.

압축강도 측정은 KS M ISO 604 측정법에 의거하여, 시편은 길이 (25.4±0.3)mm, 너비 (12.7±0.3)mm, 두께 (12.7±0.3)mm의 크기로 성형하였고 길이, 너비, 두께를 각각 외측 마이크로미터로 0.01mm까지 측정하며 가압면의 평행도를 확인하였다. 시험기 크로스헤드의 이동 속도 1mm/min으로 하중을 가하고, 시험편이 파괴되었을 때 하중을 측정하였다.

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

가역성 실험은 개발된 합성수지와 기존 재료를 Microscope Slides 표면에 부착 후 유기 용제 내에 24시간 침적 전·후의 무게를 측정하였으며 침적 후 상온에서 72시간 건조하여 시편의 침적 전과 후를 비교하였다. 측정은 OHAUS사에 AR2140 전자저울을 이용하여 0.001g까지 측정하였으며 사용된 유기 용제는 Acetone, Dichloromethane, Ethyl Alcohlo, Toluene, Xylene으로 총 5종이다.

Table 2. Result of property test of Urethane Resin restoration material.

Sample	Resin only	Talc 40(wt.%)	Talc 50(wt.%)	Talc 60(wt.%)
Adhesion(MPa)	2.07	1.57	1.25	0.81
Abrasion rate(%)	0.91	1.01	1.09	1.25
Hardening time(min)	2	5	7	6
Tensile strenght(kg/cm^2)	188	37	32	28
△E*ab	2.76	0.22	1.16	2.51
Surface hardness(Hs)	74.5	72.4	72	70.7
specific gravity	1.1	1.62	1.67	1.61
Compressive Strength(MPa)	63.6	113.6	55.6	66.9
Shrinkage rate(%)	0	0	0	0
Reversibility(%, In Acetone)	100	100	100	100

3. 결과 및 고찰

3.1. Urethane Resin 실험 결과

실험은 liquid 상태의 Urethane resin 원액과 작업의 편리성을 위해 충전제(Talc)를 함량(wt.%)별로 나누어 40wt.%, 50wt.%, 60wt.% 4종류의 시편을 실험하였으며 실험 결과는 Table 2에 나타내었다.

3.1.1. 물성 실험 결과

접착력 측정 결과 Urethane resin의 원액은 2.07MPa을 나타내었으며 충전제(Talc)가 40wt.% 첨가된 시료는 1.57MPa, 50wt.%는 1.25MPa, 60wt.%는 0.81MPa로 결과 값을 확인할 수 있었다. 이 결과 충전제(Talc)의 함량이 높아질수록 접착력은 저하되는 현상을 나타내고 있으나, 전체적으로 접착력의 값이 큰 차이를 나타내지는 않아 충전제(Talc)의 함량이 접착력에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

마모율 측정 결과 Urethane resin의 원액은 0.91%의 결과 값을 나타냈으며 충전제(Talc)가 40wt.% 첨가된 시료는 1.01%, 50wt.%는 1.09%, 60wt.%는 1.25%로 결과 값을 확인할 수 있었다. 이 결과 충전제(Talc)의 함량이 높아짐에 따라 절삭력이 높게 나타났지만 원액 대비 결과 값의 차이가 약 0.34%로 증가한 차이를 나타내고 있어 충전제(Talc)의 함량에 따른 마모율의 차이는 크지 않은 것을 확인할 수 있었다.

경화반응 온도는 초기 반응 온도인 29.7～32.7℃에서 최고온도인 44.5～123℃로 높은 온도를 나타내고 있으며 실험 결과 충전제(Talc)의 함량이 높아짐에 따라 반응 온도는 낮아지며, 반응시간이 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Urethane resin은 경화제에 첨가되는 촉매의 양에 따라 경화시간 조절이 가능하게 제조하였다.

인장강도 측정 결과 값은 Urethane resin의 원액은 188.67kg/cm^{2}으로 측정이 되었으며 충전제(Talc)가 40wt.% 첨가된 시료는 37kg/cm^2, 50wt.%는 32kg/cm^2, 60wt.%는 28kg/cm^{2}로 결과 값을 확인할 수 있었다. 충전제(Talc)가 첨가된 Urethane resin의 평균 인장강도 값은 32.34kg/cm^{2}로 충전제(Talc)의 함량에 따른 차이는 크지 않은 것을 확인할 수 있었다.

표면경도 측정 결과 Urethane resin의 원액은 74.5Hs로 측정이 되었으며 충전제(Talc)가 40wt.% 첨가된 시료는 72.4Hs, 50wt.%는 72Hs, 60wt.%는 70.7Hs로 결과 값을 확인할 수 있었다. 경도 평균값은 70～74Hs이며, Urethane resin의 원액과 충전제(Talc)의 함량에 따른 경도의 차이 값은 미비한 것으로 확인할 수 있었다.

비중 측정 결과 값은 Urethane resin의 원액이 1.1로 측정되었으며, 충전제(Talc) 40wt.%의 비중은 1.62로 측정되었다. 충전제(Talc) 50wt.%의 비중은 1.67로 측정되었고, 충전제(Talc) 60wt.%의 비중은 1.61로 측정된 값을 확인할 수 있었으며 충전제(Talc)가 첨가된 시료는 평균 1.63으로 변화량이 크지 않은 것으로 확인할 수 있었다.

압축강도 측정 결과는 Urethane resin의 원액이 63.6MPa을 나타냈으며 충전제(Talc) 40wt.%는 113.6MPa을 나타내고, 충전제(Talc) 50wt.%는 55.6MPa, 충전제(Talc) 60wt.%는 66.9MPa으로 측정되었다. 충전제(Talc) 40wt.%를 첨가한 시료가 가장 우수한 압축 강도를 나타내는 것을 확인

Table 3. Variation of surface color (b*, △E*ab) of low yellowing epoxy according to UV exposure time.

	Time(h)	L*	a*	b*	ΔE*ab
Resin only	0	77.89	-0.04	3.65	6.22
	24	77.14	-0.41	5.96	8.46
	48	77.20	-0.39	4.86	10.2
	72	77.03	-0.51	6.71	9.15
	96	77.25	-0.52	6.15	8.96
	Variation(%)	-0.64	0.48	2.50	2.74
Talc 40(wt.%)	0	88.06	-0.33	0.48	0.09
	24	87.61	-0.53	1.21	0.32
	48	87.78	-0.53	1.08	0.26
	72	87.45	-0.53	1.04	0.28
	96	87.64	-0.53	1.08	0.31
	Variation(%)	-0.42	0.2	0.6	0.22
Talc 50(wt.%)	0	85.04	-0.35	-1.32	0.44
	24	84.49	-1.23	-0.14	1.17
	48	84.54	-1.28	-0.37	1.59
	72	84.46	-1.60	-0.96	1.70
	96	84.46	-1.29	-0.35	1.60
	Variation(%)	-0.58	0.94	0.97	1.16
Talc 60(wt.%)	0	85.08	0.14	-0.41	0.08
	24	84.53	-0.77	1.38	2.62
	48	84.46	-0.63	1.40	2.62
	72	84.49	-1.08	0.20	1.94
	96	84.45	-0.75	1.35	2.59
	Variation(%)	-0.63	-0.89	1.71	2.51

할 수 있었으며 다른 시료의 압축강도 차이 값은 미미한 것으로 확인할 수 있었다.

수축률 측정 결과 Urethane resin 원액, 충전제(Talc) 40wt.%, 충전제(Talc) 50wt.%, 충전제(Talc) 60wt.%가 첨가된 시료 모두 변화량이 0%로 확인되었다.

3.1.2. 황변성 실험 결과

자외선 조사에 의한 색상변화 측정 결과 값은 Table 3에서 확인할 수 있다. Urethane resin의 원액은 열화 전과 96시간 열화 후 △E*ab값의 색차 값은 2.76으로 나타났으며 충전제(Talc) 40wt.%를 첨가한 시료는 △E*ab값의 색차 값 0.22, 충전제(Talc) 50wt.%를 첨가한 시료는 1.16, 충전제(Talc) 60wt.%를 첨가한 시료는 2.51로 측정되었다. 충전제(Talc) 40wt.%를 첨가한 시료의 색 변화량이 가장 적었으며 충전제(Talc)의 함량이 높아질수록 △E*ab의 색 변화율이 미묘하게 점차 올라가는 것을 확인할 수 있었다. 최종적으로 열화 전과 96시간 열화 후 △E*ab값의 색차 값은 평균 1.66으로 색도 변화가 미비한 것을 확인할 수 있었다.

3.1.3. 가역성 실험 결과

가역성 측정 결과는 Table 4에 나타내었으며 Urethane resin의 원액과 충전제(Talc)를 혼합한 Urethane resin 모두 침적 12시간 경과 후 Acetone, Dichloromethane, Ethyl Alcohol 3종의 유기 용제에는 용해되어 우수한 가역성을 보였지만 Toluene, Xylene 2종의 유기용제에는 용해되지 않아 비가역성임을 확인할 수 있었다.

Urethane resin의 원액은 Acetone, Dichloromethane에 침적 후 완전히 용해되어 100%의 가역성을 나타내었으며 충전제(Talc)가 혼합된 시료 중 Acetone에 침적된 시료는 완전히 용해되었지만 충전제(Talc)로 인한 표면 오염의 문제가 발생하였다. Ethyl Alcohol에 침적된 Urethane resin의 원액은 100% 용해되어 우수한 가역성을 나타냈지만 충전제(Talc)를 혼합한 Urethane resin의 경우 완전히 용해되

Table 4. Result of reversible test(Removal rate in various organic solvent).

Solvent \ Sample	Resin only		Talc40(wt.%)		Talc50(wt.%)		Talc60(wt.%)	
Acetone	Before(g)	5.08	Before(g)	6.70	Before(g)	7.12	Before(g)	7.69
	After(g)	4.70	After(g)	4.76	After(g)	4.75	After(g)	4.70
	Variation(%)	100	Variation(%)	100	Variation(%)	100	Variation(%)	100
Dichloromethane	Before(g)	5.09	Before(g)	6.53	Before(g)	6.71	Before(g)	6.83
	After(g)	4.66	After(g)	4.70	After(g)	4.70	After(g)	4.64
	Variation(%)	100	Variation(%)	100	Variation(%)	100	Variation(%)	100
Ethyl Alcohol	Before(g)	5.08	Before(g)	6.40	Before(g)	6.35	Before(g)	7.91
	After(g)	4.70	After(g)	5.72	After(g)	5.44	After(g)	6.60
	Variation(%)	100	Variation(%)	10.6	Variation(%)	14.3	Variation(%)	16.6
Toluene	Before(g)	5.20	Before(g)	6.18	Before(g)	6.45	Before(g)	7.10
	After(g)	5.20	After(g)	6.18	After(g)	6.45	After(g)	7.10
	Variation(%)	0	Variation(%)	0	Variation(%)	0	Variation(%)	0
Xylene	Before(g)	5.21	Before(g)	6.34	Before(g)	6.48	Before(g)	6.81
	After(g)	5.21	After(g)	6.34	After(g)	6.48	After(g)	6.81
	Variation(%)	0	Variation(%)	0	Variation(%)	0	Variation	0

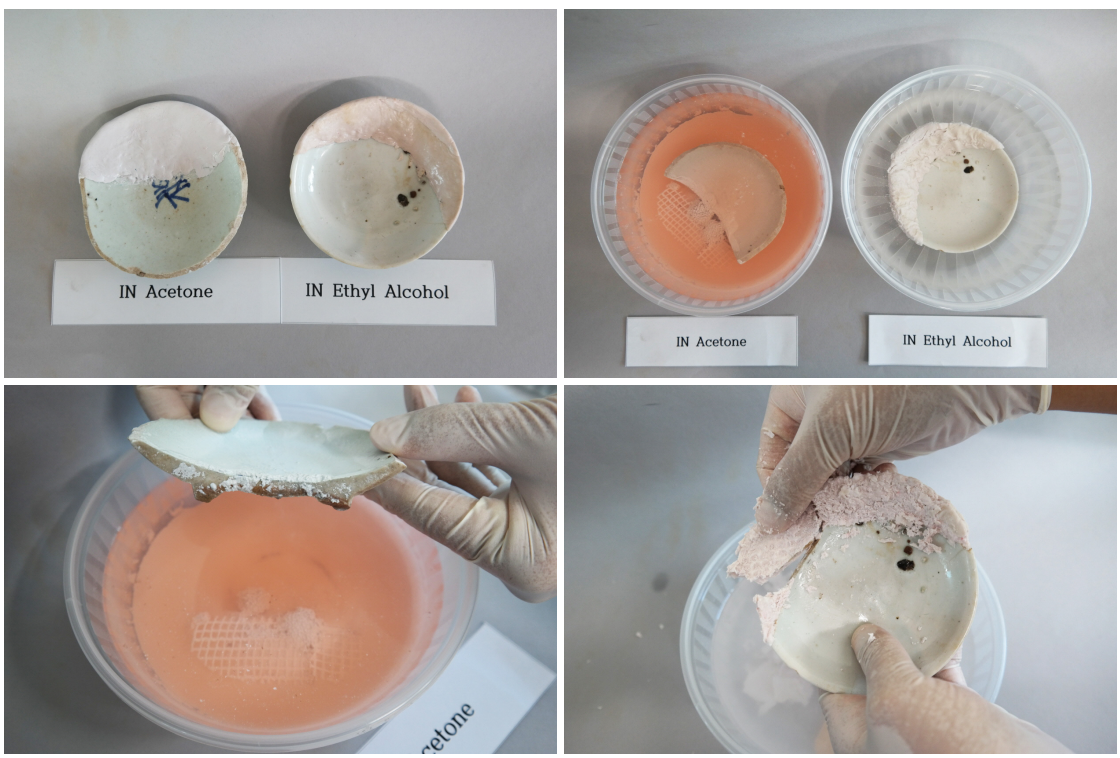

Figure 2. Reversible test(In Acetone, In Ethyl Alcohol).

Table 5. Total physical property result of original material.

Sample	Urethane Resin Talc 50(wt.%)	Araldite AW106+HV953U®	CDK 520K®	Quick Wood®	EPO-TEK301®	L30®
Adhesion(MPa)	1.25	4.84	3.96	2.37	1.21	1.81
Abrasion rate(%)	1.09	0.26	0.31	1.02	0.41	0.39
Hardening time(min)	7	140	90	14	150	90
Tensile strenght(kg/cm^2)	32	150	28	72	107	112
△E*ab	1.16	10.47	21.13	27.09	17.27	26.48
Surface hardness(Hs)	72	75	55	70	77	82
Specific gravity	1.674	1.093	0.770	0.908	1.145	1.192
Compressive Strength(MPa)	55.6	104.4	17.0	48.5	74.3	107.7
Shrinkage rate(%)	0	0	0	0	0	0
Reversibility(%) (In Acetone)	100	0	0	0	0	0

지는 않고 부피가 팽창하여 손으로 제거할 때 쉽게 제거되는 양상을 나타내었으며 Figure 2와 같다.

Dichloromethane의 경우 모든 접착제에서 가역성이 매우 우수한 결과(100%)를 가져왔으나 OHSA(Occupational Health Safety Association) 규정에 발암2B로 인체에 유해한 물질로 분류되어 있어 복원 작업 중 재 용해의 필요성이 있다면 Acetone 또는 Ethyl Alcohol을 사용하는 것이 필요하다고 판단된다.

3.2. 기존 복원용 재료와의 물성 실험 결과

개발된 Urethane resin의 원액과 작업성이 우수한 충전제(Talc)를 포함한 Urethane resin과의 비교를 위해 현재 국내에서 도자기 복원용으로 사용되고 있는 Epoxy resin을 선정하여 비교 분석을 실시하고 비교 대상 시료로는 Epoxy계의 Araldite AW106+HV953U®, CDK 520K®, Quick Wood®, EPO-TEK301®, L30® 등 5종을 선정하였으며 실험 결과는 Table 5에 나타내었다.

3.2.1. 물성 실험 결과

접착력 측정 결과 기존 재료인 Araldite AW106+HV953U®는 4.84MPa, CDK 520K®는 3.96MPa, Quick Wood®는 2.37MPa로 개발된 Urethane resin의 원액(2.07MPa)과 Urethane resin와 충전제(Talc)가 50wt.%(1.25MPa) 혼합된 시료가 비교 실험 대상인 기존 재료 보다 약 2배 정도의 접착력이 약한 것으로 확인할 수 있었다. 하지만 EPO-TEK301®는 1.21MPa, L30®은 1.81MPa로 유사한 물성을 지니고 있는 것으로 확인되었다.

마모율 측정 결과 Araldite AW106+HV953U®은 0.26%, CDK 520K®은 0.31%, Quick Wood®는 1.02, EPO-TEK301®는 0.41%, L30®은 0.39%의 결과 값을 나타내었다. 가장 높은 결과 값을 보인 Quick Wood®는 Urethane resin에 충전제(Talc) 40wt.%를 혼합한 시료와 가장 비슷한 값을 보였으며 나머지 4종의 복원제는 Urethane resin의 원액보다 모두 낮은 결과 값을 보여 개발된 Urethane resin이 기존의 재료보다 쉽게 성형과정이 이루어질 수 있다는 장점을 확인할 수 있었다.

경화반응 시간 측정 결과 값은 Quick Wood®의 14min이 가장 빠른 경화반응을 나타냈으며 AW106+HV953U®는 140min, EPO-TEK301®은 150min으로 비슷한 경화반응 시간을 나타냈으며 L30®은 90min, CDK 520K®는 90min이 나타나 비슷한 경화반응 시간을 확인할 수 있었다.

인장강도 측정 결과 값은 AW106+HV953U®이 150kg/cm^2, CDK 520K®는 28kg/cm^2, Quick Wood®는 72kg/cm^2, EPO-TEK301®은 107kg/cm^2, L30®은 112kg/cm^{2}로 나타났다. 가장 높은 결과 값을 가지는 Araldite AW106+

HV953U®보다 개발된 Urethane resin의 원액이 인장 강도 결과 값이 188kg/cm^{2}로 높게 나타났으며, 충전제(Talc)를 첨가한 Urethane resin은 28kg/cm^{2}의 결과 값을 가지는 CDK 520K®와 같거나 조금 높은 결과 값을 확인할 수 있었다.

표면경도 측정 결과 값은 AW106+HV953U®이 75Hs, CDK 520K®는 55Hs, Quick Wood®는 70Hs, EPO-TEK301®은 77Hs, L30®은 82Hs로 나타났다. CDK 520K®를 제외하고 평균 70~82Hs의 결과 값을 확인할 수 있었으며 개발된 Urethane resin과 비슷한 결과 값을 나타내었다.

비중 측정 결과 개발된 Urethane resin의 원액과 Araldite AW106+HV953U®, EPO-TEK301®, L30®이 평균 1.093~1.192로 비슷한 결과 값을 나타냈으며 CDK 520K®는 0.77, Quick Wood®의 결과 값은 0.908로 개발된 Urethane resin의 원액 보다 낮게 나타났다.

압축강도 측정 결과 값은 Araldite AW106+HV953U®(104.4MPa)와 L30®(107.7MPa)이 Urethane resin에 충전제(Talc) 40wt.%를 혼합한 시료와 가장 비슷한 값을 보였으며 EPO-TEK301®(74.3MPa)는 Urethane resin의 원액과 비슷한 결과 값을 나타내었다. 다른 2가지 재료인 CDK 520K®(17.0MPa), Quick Wood®(48.5MPa)는 개발된 Urethane resin보다 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

수축률 측정 결과 값은 Araldite AW106+HV953U®, CDK 520K®, Quick Wood®, EPO-TEK301®, L30® 5가지 재료 모두 0%로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 황변성 실험 결과

자외선 조사에 의한 색상변화 실험 결과 Araldite AW106+HV953U®의 △E*ab 색상 변화량의 변화 값은 10.47, CDK 520K®는 21.13, Quick Wood®는 27.09, EPO-TEK301®는 17.27, L30®은 26.48의 변화량을 나타내고 있지만 개발된 Urethane resin의 원액 기준 △E*ab 색상 변화 값이 1.37로 기존의 Epoxy resin보다 약 7～20배 정도 황변 현상을 줄여 황변으로 인한 이질감의 문제점을 최소화할 수 있다고 판단되었다.

3.2.3. 가역성 실험 결과

가역성 측정 결과는 Araldite AW106+HV953U®, CDK 520K®, Quick Wood®, EPO-TEK301®, L30® 모두 침적 12시간 경과 후 Acetone, Ethyl Alcohol, Toluene, Xylene 4종의 유기용제에는 용해되지 않아 비가역성임을 확인할 수 있었다. Dichloromethane,에 침적한 시료 중 Araldite AW106+HV953U®, CDK 520K®는 각각 0.05%, 0.06%의 용해율을 보이며 미미하게나마 가역성을 나타내었지만 OHSA(Occupational Health Safety Association) 규정에 발암2B로 인체에 유해한 물질로 분류되어 있는 용해제로 작업자가 사용하는데 어려움이 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 도자기 복원에 사용되고 있는 재료들을 수급, 이를 분석하여 복원제로서의 특성(접착성, 가공성, 내구성, 가역성 등)을 조사한 후, 이를 통해 더욱 효과적인 복원 재료를 개발하고 연구하고자 하였다. 또한 개발된 저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin을 합성 제조하고, 이에 대한 적용 가능성을 연구하였다. 합성된 Urethane resin은 기존 도자기 복원 재료로 사용 중인 다양한 polymer들의 물성과 비교되었으며 이 결과들을 통하여 기존에 사용되고 있는 polymer들의 최고 물성에 준하도록 제조되었다.

저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin은 2액형(주제+경화제)의 liquid 형태로 합성하여 제조하였으며 KS 시험법을 토대로 하여 접착 강도, 마모율, 경화 시간, 인장 강도, 자외선 노출 하에서 나타나는 △E*ab, 경도, 비중, 압축 강도, 수축률, 가역성 등의 물성 측정을 통하여 비교하였다. 개발된 저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin은 현재 도자기 복원제로 사용되는 재료 중 Epoxy 복원제로 사용되고 있는 Quick Wood®의 물성을 대상으로 합성하였다.

개발된 저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin의 접착 강도는 2.07MPa, 마모율은 0.91%, 경화 반응 시간은 2분, 인장 강도는 188kg/cm^2, 자외선 노출 96시간 후의 △E*ab 변화량은 2.76, 경도는 74.5Hs, 비중은 1.0999, 압축 강도는 63.6kN, 수축률은 0%, 가역성(In Acetone)은 100%를 나타내고 있었다. 합성의 주 대상이었던 Quick Wood®의 접착 강도는 2.37MPa, 마모율은 1.02%, 경화 반응 시간은 14분, 인장 강도는 72kg/cm^2, 자외선 노출 96시간 후의 △E*ab 변화량은 27.09, 경도는 70Hs, 비중은 0.908, 압축 강도는 48.5kN, 수축률은 0%, 가역성(In Acetone)은 0%로 나타났다.

두 재료의 물성 측정값을 비교할 때 접착력과 마모율, 경도, 비중, 압축 강도에서는 비슷한 결과 값을 나타내지만 △E*ab 변화량은 약 10배, 인장 강도 결과 값은 약 2배에

가까운 차이를 보이며 Urethane resin이 기존의 복원 재료보다 우수한 성질을 보인다. 또한 가역성에서도 기존의 재료보다 매우 우수하게 제조되어 복원 후 재 복원까지의 안정성에 크게 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

개발된 저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin은 문화재 복원의 항구성과 지속적인 안정성, 표면도, 가역성 등에서 매우 우수한 결과를 나타내었다. 또한 Urethane resin의 원액에 충전제 및 안료, 촉매제 등을 첨가하므로 물성 조절이 가능할 뿐만 아니라 작업자의 복원 환경에 맞추어서 경화 속도들을 조절할 수 있도록 제조하여, 도자기 복원재료 이외의 다양한 문화재 복원재료로도 폭 넓게 적용이 가능할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2014년 국립문화재연구소 문화유산융복합연구(R&D)사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사합니다.

REFERENCES

Han, W.S., Bae, J.S., Park, G.J., Hong, T.K and Wi, K.C., 2010, study on the Chemically Method of Epoxy Restoration Material in Antic Ceramics and Stabilization of Their Materials. Journal of Conservation Science. Vol.26,No.1, 25-32. (in Korean With English abstract)

Kim, B.Y., 2000, Epoxy resin. DaekWang serim, 5-8. (in Korean With English abstract)

Kim, K.M., 2008, A Study on the Effect of Weathering on Epoxy Polymer for the Movement of Historic Remains. The Graduate School Hanseo University, 20-21. (in Korean With English abstract)

Lee, J.H., and Wi, K.C., 2010, The Study on the Weathering Characteristics about Epoxy Adhesive for the Adhesion and Restoration of Metallic Cultural Assets. Journal of Conservation Science, Vol.26,No.1, 61-67. (in Korean With English abstract)

Lee, S.H., 2009, A Study on the Changes of Conservation Treatment Material of Ceramic. The Graduate School Tradional Arts Kyonggi University, 2. (in Korean With English abstract)

Wi, K.C., 2014, International Symposium on Ceramics & Glass Conservation(Present and Problems of Techniques in Ceramics & Glass Conservation). Cultural Heritage Conservation Science Center, Vol.1,No.6, 87-99. (in Korean With English abstract)