

Epoxy 수지 경화제에 따른 Putty 개발에 관한 연구

오승준 | 정다솜* | 박기정** | 위광철***,1

(재)한국고고환경연구소 보존과학실, *국립민속박물관 유물과학과,
서울역사박물관 보존과학과, *한서대학교 문화재보존과학연구소

Study on the Development of Putty According to Epoxy Resin Hardener

Seung-Jun Oh | Da-Som Cheong* | Gi-Jung Park** | Koang-Chul Wi***,1

Conservation Science Division, Korean Institute for Archaeology & Environment, Sejong, 339-806, Korea

*Conservation Science Division, The National Folk Museum, Seoul, 110-820, 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

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

초록 본 연구에서는 유물의 보존 처리 과정에서 결손 부위의 복원을 위해 적용 가능한 다목적용 복원재료로써 Epoxy Putty를 개발하고자 하였다. 기존에 사용되고 있는 재료의 물성에서 드러난 높은 강도로 인한 가공성의 문제, 작업 과정 중 긴 경화 시간으로 인한 처짐 현상, 도구나 장갑에 묻어 유물의 표면을 오염시키는 등의 문제점을 해결하기 위해, 1차적으로 현재 많이 사용되고 있는 Epoxy Putty 형태의 복원 재료 물성을 파악한 후 이를 비교 대상으로 선택하여 경화제와 충전제의 종류에 따른 Epoxy Putty를 개발하였다. 개발된 Epoxy Putty는 기존 재료의 문제점 해결 및 유사한 물성을 지니기 위해 성상(性狀)이 다른 2종의 경화제를 선정하여 물성 실험을 실시하였다. 경화제로는 Mercaptan 계열의 경화제와 Aliphatic amine 계열의 경화제 2종을 선택하여 개발하였다. 연구 결과 2종 모두 Paste 형태로 경화 시간은 5~10분 내외로 기존 재료에 비해 약 3~10배 정도 짧아 작업의 편리성을 높였으며, 가공성을 높이기 위한 마모율은 약 3배 정도 향상시켜 쉽게 사용할 수 있도록 하였으며, 작업 중 발생하는 표면 오염 등의 단점을 보완하기 위해 충전제로 백색의 Micro-balloon을 첨가하여 사용 중 손에 묻어 나오는 끈적거리는 현상을 줄여주었을 뿐만 아니라 Coloring, 경량성, 절삭력 등이 높은 저수축 및 가공성이 우수한 다목적 복원 재료를 개발하였다.

중심어: Mercaptan, Aliphatic amine, Epoxy putty, 절삭력, 복원 재료

ABSTRACT In this study, an advanced epoxy putty which was as a multi-purpose restoration material being used to restore missing parts in the artifact preservation treatment process was developed. For the purpose of addressing the issues including the workability issue resulting from high strength, the drooping issue resulting from long hardening time during work process and the issue of contaminating the surface of artifact resulting from stained material on tools or gloves, a property comparison was conducted with existing materials to examine the properties of restoration materials in the form of epoxy putty currently being frequently used. For the purpose of addressing the issues of existing materials and allowing the developed epoxy putty to have similar properties, two types of hardeners with different properties were selected to conduct property experiments. As for the hardeners, mercaptan type hardener and aliphatic amine type hardeners in the total of two types were selected for the development. The result showed that the two types were both

in the form of paste and their hardening time of 5-10 minutes were about 3-10 times shorter than that of existing materials, thereby improving the work convenience. In terms of abrasion rate to increase workability, it was improved by about 3 times to allow effective and convenient use. As for the issue of contaminating the artifact surface during the process, white micro-balloon was added as filler to address the issue to reduce the oil ingredient to develop multi-purpose restoration material with low shrinkage & high workability in coloring, light weight and cutting force.

Key Words: Mercaptan, Aliphatic amine, Epoxy putty, Cutting force, Restoration material

1. 서 론

문화재를 보존 관리하는 궁극적인 목적은 연구를 위한 목적도 있지만 최종적으로는 전시를 통한 교육 홍보의 목적도 있다고 판단된다. 이와 같은 목적 달성을 위해 파손되거나 손상된 문화재의 원형을 찾기 위해 보존 처리를 실시한다. 특히 도자기 유물은 소성 과정을 통한 재질로 환경적, 인위적, 물리화학적 요인에 의해 원형의 상태보다는 파손된 상태로 보존 처리 과정이 필요한 경우가 많다.

파손된 도자기의 원형 회복을 위한 보존 처리 과정은 처리자의 방법 또는 재료의 적용에 따라 약간의 차이는 있지만 대부분이 유사한 방법과 재료들이 적용되어지고 있다. 국내에서 이루어지고 있는 보존 처리 재료의 적용은 대상 유물의 특성에 따라 처리자의 경험과 기준에 적용되었던 재료를 선택하여 사용하고 있다(Kim, *et al.*, 2014).

기준에 많이 사용되어지고 있는 재료로는 파손된 도자기의 접합 및 복원을 위한 재료로서 Cellulose계, Cyanoacrylate 계, Epoxy계 등의 재료가 많이 사용되고 있다(Han, *et al.*, 2010). 특히 Epoxy계통의 수지들은 사용이 간편하고, 수축 변형이 없으며 강도가 높은 물성을 지니고 있는 등 다양한 장점도 있지만 황변 현상(Yellowing) 발생으로 접합·복원부분의 색상 변화로 인한 이질감의 문제, 높은 강도로 인한 가공성의 문제, 작업 과정 중 긴 경화 시간으로 인한 처짐 현상 및 도구나 장갑에 묻어 유물 표면을 오염시키는 문제 등 많은 문제점을 노출시키고 있다(Wi, 2014).

이에 본 연구에서는 위와 같은 재료들의 문제점 해결하기 위해 접착력 및 절삭력이 우수하고, 10분 내외에 경화가 이루어지며, 손에 묻어나지 않아 표면 오염이 되지 않고 가공성이 우수한 Paste 형태의 Epoxy Putty를 개발하고자 하였다. 토기·도자기 복원용 Epoxy Putty는 2013년도(FH-7)와 2014년도(MA-1)에 개발된 고점도 형태의 Epoxy 계통의 수지로 주제는 Bisphenol-A를 사용하였으며 경화제는 Mercaptan terminated polymer와 Modified aliphatic

amin 두 종류를 사용하여 경화제의 종류에 따른 물성 실험을 실시하였다. Mercaptan terminated 경화제는 내부 황(S)의 존재에 따라서 비교적 냄새가 강한 단점은 있지만 빠른 경화 시간과 연질성 등 다양한 특성 부여가 가능한 경화제로 알려져 있다. 또 본 실험에 사용된 Modified aliphatic amine 경화제는 기존 주제의 에폭시 기를 아민 개환시키면서 연질성을 부여하도록 제조되었으며 역시 비교적 빠른 경화 시간과 연질성을 갖도록 변형되어 적용되었다(Kim, 2000).

개발된 Epoxy Putty의 장·단점 등을 알아보기 위해 기존에 사용되었던 재료들과의 비교를 위해 현재 가장 많이 사용되고 있는 Epoxy 수지 중 Paste 형태인 CDK-520K[®], Quick Wood[®] 2종을 비교 대상으로 선별하였다. 선별된 기존 재료들을 대상으로 9가지의 물성 실험으로 KS 규격에 맞게 시편을 제작하여 실험하였으며, 물성 실험으로는 접착력, 마모율, 경화 반응 시간, 인장 강도, 자외선 열화 실험, 경도 측정, 비중 측정, 압축 강도, 수축률을 측정하였다. 개발된 Epoxy Putty 또한 9가지의 물성 실험을 통하여 산출된 Data를 바탕으로 기존 재료들과의 비교 분석을 통하여 개발된 Epoxy Putty의 안정성, 우수성, 적용성에 대하여 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

2.1.1. FH-7(Mercaptan계 Epoxy Putty)

Mercaptan계 Epoxy Putty는 주제와 경화제로 이루어진 고점도 형태의 2액형으로 주제는 Bisphenol-A와 경화제는 Mercaptan terminated polymer의 혼합 용액을 기본으로 FH-7을 제조하였으며, 이 외에 다른 첨가물을 혼합하여 합성하였으며 구성 요소들은(Table 1)과 같다.

경화제로 Mercaptan계를 이용하여 경화 속도를 빠르게 증가시켰으며, 충전제로 백색의 페놀 수지인 Micro-balloon을 중심으로 혼합하여 복원 후 색 맞춤에 용이하도록 하였

고 충전제의 구성에 따라 질삭력 증진을 목표로 제조하였다. 경화 속도는 기존의 속경화형인 Araldite rapid type[®], DEVCON[®], Quick Wood[®]를 대상으로 빠르게 경화될 수 있도록 제조하였으며, 접착력은 기존 재료들의 접착력 범위 내에서 범주하도록 제조하였다. 제조된 FH-7은 총 5개의 시편으로 충전제를 혼합하지 않은 액상 형태의 원액과 FH-7 원액에 Micro-balloon을 중량비 30%, 40%, 50%, 60%로 혼합한 Paste 형태의 시편을 KS 규격에 따른 물성 실험에 맞게 제작하였다(Figure 1)(Bae, *et al.*, 2014).

비교 대상 시료인 토기·도자기 복원용 Epoxy resin의 성상은 Liquid 형과 Paste 형으로 크게 구분할 수 있으며 Paste 형 Epoxy 그룹 중 CDK 520K[®], Quick Wood[®] 2종을 선정하였다. Epoxy resin의 배합은 각 제조사의 권장 비율에 따라 주제와 경화제를 일정량 혼합하여 72시간 경화 후에 실험을 진행하였다.

물성 시편 제작용 경화 틀은 몰드와의 반응을 최소화하고, 규격화된 시편 형상, 경화 후 대상 시편의 분리가 용이하도록 Silicone 소재를 이용하여 제작하였으며, 보다 균일한

상태의 물성 시편을 얻기 위해 진공 탈포 장치 및 소도구 등을 이용해 미세 기포를 최대한 제거하여 시편을 제작하였다.

2.1.2. MA-1(Amin계 Epoxy Putty)

Amin계 Epoxy Putty는 주제와 경화제로 이루어진 고점도 형태의 2액형으로 Bisphenol-A와 Modified aliphatic amine(Ancamine 2410, Air-product 사)의 혼합 용액인 주제:경화제 비율을 100:100(wt.%)을 기본으로 MA-1을 제조하여 유물 보존 처리 현장에서도 쉽게 사용할 수 있도록 Paste 형태로 합성하였다. 경화제는 Amine계를 이용하여 FH-7에 문제점으로 발생한 산화에 의한 자채 경화를 방지하고 인장 강도를 증진시켰다. 충전제로 Micro-balloon, Talc, Titanium Oxide를 중심으로 혼합하여 구성에 따른 질삭력 증진을 목표로 제조하였다(Table 2, Figure 2).

비교 대상 시료인 토기·도자기 복원용 Epoxy resin 중에서 페이스트형 Epoxy인 CDK 520K[®], Quick Wood[®] 2종을 선정하였으며, Epoxy resin의 배합은 각 제조사의 권장 비율에 따라 주제와 경화제를 혼합하였다.

Table 1. Composition of FH-7 Epoxy putty.

Resin	wt. %
- Diglycidyl ether of bisphenol-A	45.5
- 1,1,1-Trimethylolpropane polyglycidyl ether	27
- Acrylonitrile/butadienecopolymer (CTBN)	25
- Epichlorohydrin	0.1
- 3-Glycidoxy propyl trimethoxy silane	2.5
Hardener	wt. %
- Mercaptan terminated polymer (Capture 3-800)	88
- 2,4,6-tri(dimethylamino)methyl phenol	10
- Triethylene tetramine	2

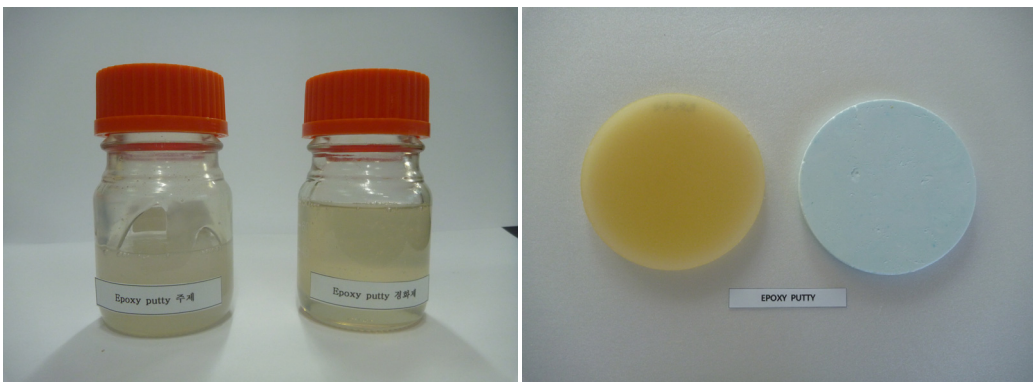


Figure 1. Picture of Epoxy putty (FH-7) resin and hardener.

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

2.2. 연구방법

토기·도자기 유물의 보존처리 시 사용되는 복원제로서의 물성 평가를 위해 새롭게 개발된 FH-7과 MA-1, 현재 복원용 재료로 사용되고 있는 Epoxy resin의 물성에 대하여 연구 조사하였다.

물성은 접착강도, 마모율, 경화 반응에 의한 온도 변화, 인장 강도, 표면 경도, 비중, 압축 강도, 수축률로 측정하였으며 황변성은 자외선에 의한 색상 변화율로 측정하였다 (Oh, *et al.*, 2015).

접착력 측정은 DeFelsko 사의 코팅 접착력 테스트기

PosiTesrt AT-A Automatic을 사용하여 측정하였으며, 실험 방법으로는 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. 오선과학사의 테이버 마모 시험기 COAD.101를 사용하였으며 테스트 조건은 속도 70rpm, 압력 1000g, 회전수 500회, 마모자 Grinding wheel × 2를 기준으로 실험을 하였다.

경화 반응 온도 측정은 Intell InstrumentsTM 사의 SMART SENSOR AR852B+를 사용하였으며 기존 재료들과 개발된 저황변, 가역성이 우수한 Urethane resin, 충전제를 첨가하여 충전제의 양에 따라 발생하는 열과 반응 시간에 따른 반응 온도를 측정하였다.

인장 강도 측정은 KS M 3006(플라스틱의 인장성 측정 방법)에서 규정하는 아령형 1호 시험편으로 제작하였으며 측정 방법은 시험기 크로스헤드의 이동 속도 5mm/min으로 하

Table 2. Composition of MA-1 Epoxy putty.

Resin	wt. %
- Poly(Bisphenol A-co-epichlorohydrin)	45
- Titanium Oxide	4
- Poly(propylene glycol) diglycidyl ether	5
- Poly(acrylonitrile-co-butadiene), dicarboxy terminated (CTBN)	20
- Glass spheres	2
- (3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilane	2
- Silicon dioxide	2
Hardener	wt. %
- Modified aliphatic amine	55
- 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol	3
- Glass spheres	20
- Silicon Dioxide	2



Figure 2. Picture of Epoxy putty (MA-1) resin and hardener.

중을 가하고, 시험편이 파괴되었을 때까지의 최대 하중을 측정하였다. 이때 시험편의 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 시간 노출시킨 후, 인공 열화 전·후 시료의 색도 측정을 통한 변색 정도는 분광 측색계(Minolta, CM-2600d, Japan)를 사용하여 CIE L*,a*,b* 표색법으로 나타내었다.

표면 경도는 JIS K 7215에 의거하여 TECLOCK 社の Showa 경도기 D Type 사용하여 측정하였으며 측정 범위는 0~100Hs이었다.

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.

압축 강도 측정은 KS M ISO 604 측정법에 의거하여, 시험편은 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 시험편을 제작하여 중량을 측정한 후 완전 경화가 이루어질 때까지 7일 동안 자연 경화 후 중량을 측정하고 중량 변화율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험 결과

3.1.1. FH-7 물성 실험 결과

FH-7은 원액에 충전제인 백색의 Micro-balloon을 첨가하여 주재:경화제 비율을 1:1로 사용이 용이하도록 편리한 Paste 형태로 제조하였다. 기존 재료와의 차이점으로 마모율을 높여 경화 후 성형하기 쉽도록 제조하였으며, 5분 경화용 Rapid type으로 작업의 편리성을 향상시켰다. 또한 작업 시에 발생하는 표면 오염 및 손에 묻어나지 않는 작업의 안전성과 기존 복원 재료와에 비슷한 물성을 유지하도록 제조하였다(Table 3, Figure 3)(Bae, *et al.*, 2014).

물성 실험 결과 접착력 실험은 FH-7 원액은 2.97MPa로 충전제의 함량이 높아짐에 따라 MB 30wt.% - 2.86MPa, MB 40wt.% - 2.23MPa, MB 50wt.% - 2.15MPa, MB 60wt.% - 1.41v로 원액의 접착력이 가장 높고 충전제의 양이 많아질수록 접착력이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 마모율 실험은 FH-7 원액은 0.05%이며 충전제를 배합한 시험편은 MB 30wt.% - 2.91%, MB 40wt.% - 3.69%, MB 50wt.% - 6.90%, MB 60wt.% - 7.14% 로 원액의 마모율이 가장 낮았으며 충전제의 함량이 많아질수록 마모율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

경화 속도 실험은 FH-7 원액은 5min으로 충전제의 함량이 높아짐에 따라 MB 30wt.% - 4min, MB 40wt.% - 5min, MB 50wt.% - 7min, MB 60wt.% - 8min으로 충전제의 함량이 많아질수록 경화 시간이 느려지는 결과를 확인할 수 있었다.

인장 강도 실험 결과, FH-7 원액은 2.33kg/cm²의 결과값을 보였으며 충전제의 함량에 따라 MB 30wt.% - 9kg/cm², MB 40wt.% - 10kg/cm², MB 50wt.% - 7kg/cm², MB 60wt.% - 5kg/cm²의 결과값을 나타내어 원액의 인장 강도 결과값이 가장 낮게 나타났으며, 충전제가 일정량 이상 배합되면 인장강도 값이 낮아지는 결과를 확인할 수 있었다.

경도 측정 실험 결과, FH-7 원액은 24.6Hs의 경도값을 나타냈으며 충전제 함량에 따라 MB 30wt.% - 22Hs, MB 40wt.% - 23.3Hs, MB 50wt.% - 25Hs, MB 60wt.% - 25.6Hs의 결과값을 보여 충전제의 함량이 많아질수록 경도값이 높아지는 결과를 확인할 수 있었다. 비중 실험 결과, FH-7 원액은 1.140, 충전제를 혼합한 시험편은 MB 30wt.% - 0.506, MB 40wt.% - 0.468, MB 50wt.% - 0.428, MB 60wt.% - 0.389로 충전제의 함량이 많아질수록 비중값이 낮아지는 결과를 확인할 수 있었다.

압축 강도 실험 결과, FH-7 원액은 9.1MPa의 결과값을 나타냈으며 충전제의 함량에 따라 MB 30wt.% - 1.8MPa, MB 40wt.% - 1.9MPa, MB 50wt.% - 3.4MPa, MB 60wt.% - 3.5MPa로 원액이 가장 높은 압축강도값을 나타냈으며 충전제를 혼합한 시험편의 경우 함량이 높아질수록 압축 강도값도 높아지는 결과를 확인할 수 있었다. 수축률 실험 결과, 원액과 충전제를 혼합한 시험편 모두 0%로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

색상 변화 실험은 FH-7 원액은 ΔE^*_{ab} 13.22의 변화량을 보였으며 충전제를 배합한 시험편은 MB 30wt.% - 32.64, MB 40wt.% - 31.79, MB 50wt.% - 30.61, MB 60wt.% -

29.50으로 원액의 ΔE^*ab 색차 값이 가장 적었으며 충전제가 배합된 시편은 백색의 Micro-balloon의 영향으로 ΔE^*ab 색차 값이 원액에 비해 높은 것으로 판단된다.

3.1.2. MA-1 물성 실험 결과

MA-1은 기존 재료보다 마모율을 높여 경화 후 성형하기 쉽도록 제조하였으며 원액에 충전제인 백색의 Micro-balloon을 첨가하여 주재 : 경화제 비율을 1:1로 사용이 용이한 Paste

형태로 제조하였다. 5분 경화용 Rapid type으로 작업의 편리성을 향상시켰으며 작업 시에 발생하는 표면 오염 및 손에 묻어나지 않는 작업의 안전성과 기존 복원 재료와에 비슷한 접착력을 유지하도록 제조하였다(Table 4, Figure 4).

물성 실험 결과 접착력 실험은 MA-1 원액은 3.55MPa의 결과 값을 나타냈으며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 7.31MPa, MB 20wt.% - 6.89MPa, MB 30wt.% - 5.74MPa, MB 40wt.% - 2.7MPa의 결과 값을 보여 충전

Table 3. Physical properties of FH-7 restoration material.

Sample	FH-7 Resin only	FH-7 (MB30wt.%)	FH-7 (MB40wt.%)	FH-7 (MB50wt.%)	FH-7 (MB60wt.%)
Adhesion (MPa)	2.97	2.86	2.23	2.15	1.41
Abrasion rate (%)	0.05	2.91	3.69	6.90	7.14
Hardening time (min)	5	4	5	7	8
Tensile strength (kg/cm ²)	2.33	9	10	7	5
ΔE^*ab	13.22	32.64	31.79	30.61	29.50
Surface hardness (Hs)	24.6	22	23.3	25	25.6
Specific gravity	1.140	0.506	0.468	0.428	0.389
Compressive Strength (MPa)	9.1	1.8	1.9	3.4	3.5
Shrinkage rate (%)	0	0	0	0	0

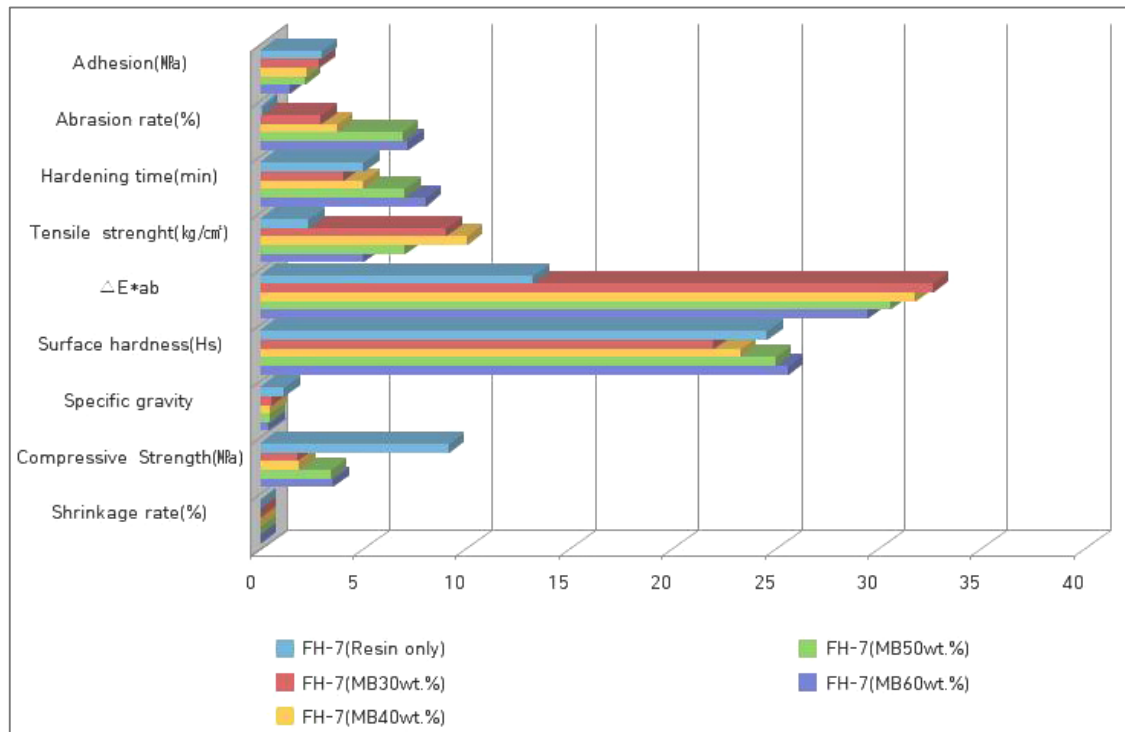


Figure 3. Physical properties of FH-7 restoration material.

제의 함량이 많아질수록 접착력이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 마모율 실험은 MA-1 원액은 0.12%의 마모율을 나타냈으며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 0.95%, MB 20wt.% - 1.37%, MB 30wt.% - 1.58%, MB 40wt.% - 3.01%로 원액의 마모율이 가장 낮았으며 충전제의 함량이 많아질수록 마모율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 경화속도 실험 결과, MA-1 원액은 25min의 시간을 확인할 수 있었으며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.%

- 34min, MB 20wt.% - 8min, MB 30wt.% - 10min, MB 40wt.% - 8min으로 충전제의 함량이 20wt.% 이상일 경우 경화시간은 크게 차이를 보이지 않았다.

인장 강도 실험 결과, MA-1 원액은 12kg/cm²의 결과값을 나타냈으며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 11kg/cm², MB 20wt.% - 16kg/cm², MB 30wt.% - 17kg/cm², MB 40wt.% - 19kg/cm²로 충전제의 함량이 많아질수록 인장 강도 값이 높아지는 결과를 확인할 수 있었

Table 4. Physical properties of MA-1 restoration material.

Sample	MA-1 Resin only	MA-1 (MB10wt.%)	MA-1 (MB20wt.%)	MA-1 (MB30wt.%)	MA-1 (MB40wt.%)
Adhesion (MPa)	3.55	7.31	6.89	5.74	2.7
Abrasion rate (%)	0.12	0.95	1.37	1.58	3.01
Hardening time (min)	25	34	8	10	8
Tensile strength (kg/cm ²)	12	11	16	17	19
ΔE^*_{ab}	28.75	32.42	31.31	30.20	28.95
Surface hardness (Hs)	38	37	45	40	26
Specific gravity	1.153	0.754	0.581	0.522	0.463
Compressive Strength (MPa)	6.64	4.55	2.22	4.66	4.39
Shrinkage rate (%)	0	0	0	0	0

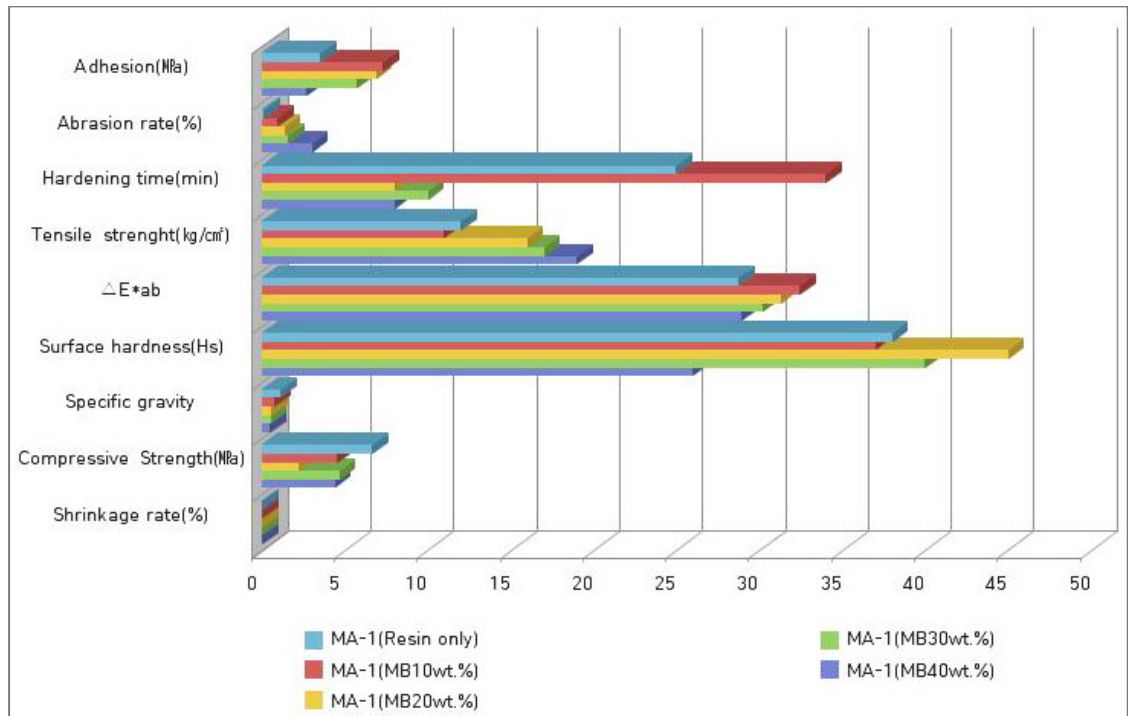


Figure 4. Physical properties of MA-1 restoration material.

다. 경도 측정 실험 결과, MA-1 원액은 38Hs로 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 37Hs, MB 20wt.% - 45Hs, MB 30wt.% - 40Hs, MB 40wt.% - 26Hs로 충전제의 함량이 일정 수준 이상이 되면 경도 값이 다시 낮아지는 결과를 확인할 수 있었다.

비중 실험 결과, MA-1 원액은 1.153으로 나타났으며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 0.754, MB 20wt.% - 0.581, MB 30wt.% - 0.522, MB 40wt.% - 0.468로 나타나 함량이 높아질수록 비중 값이 낮아지는 결과를 확인할 수

있었다. 압축 강도 실험 결과, MA-1 원액은 6.64MPa이며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 4.55MPa, MB 20wt.% - 2.22MPa, MB 30wt.% - 4.66MPa, MB 40wt.% - 4.39MPa로 원액이 가장 높은 압축 강도 값을 나타냈으며 충전제를 혼합한 시편의 경우 함량에 따라 결과 값이 비례하지는 않는 것을 확인할 수 있었다. 수축률 실험 결과, MA-1 원액과 충전제를 혼합한 시편 모두 0%로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

색상 변화 실험은 MA-1 원액은 ΔE^*_{ab} 28.75의 변화량

Table 5. Comparisons with the physical properties of original material.

Sample	FH-7 (MB 40wt.%)	MA-1 (MB 40wt.%)	CDK 520K [®]	Quick Wood [®]
Adhesion (MPa)	2.23	2.7	3.96	2.37
Abrasion rate (%)	3.69	3.01	0.31	1.02
Hardening time (min)	5	8	90	14
Tensile strength (kg/cm ²)	10	19	28	72
ΔE^*_{ab}	31.79	28.95	21.13	27.09
Surface hardness (Hs)	23.3	26	55	70
Specific gravity	0.468	0.463	0.770	0.908
Compressive Strength (MPa)	1.9	4.39	17.0	48.5
Shrinkage rate (%)	0	0	0	0

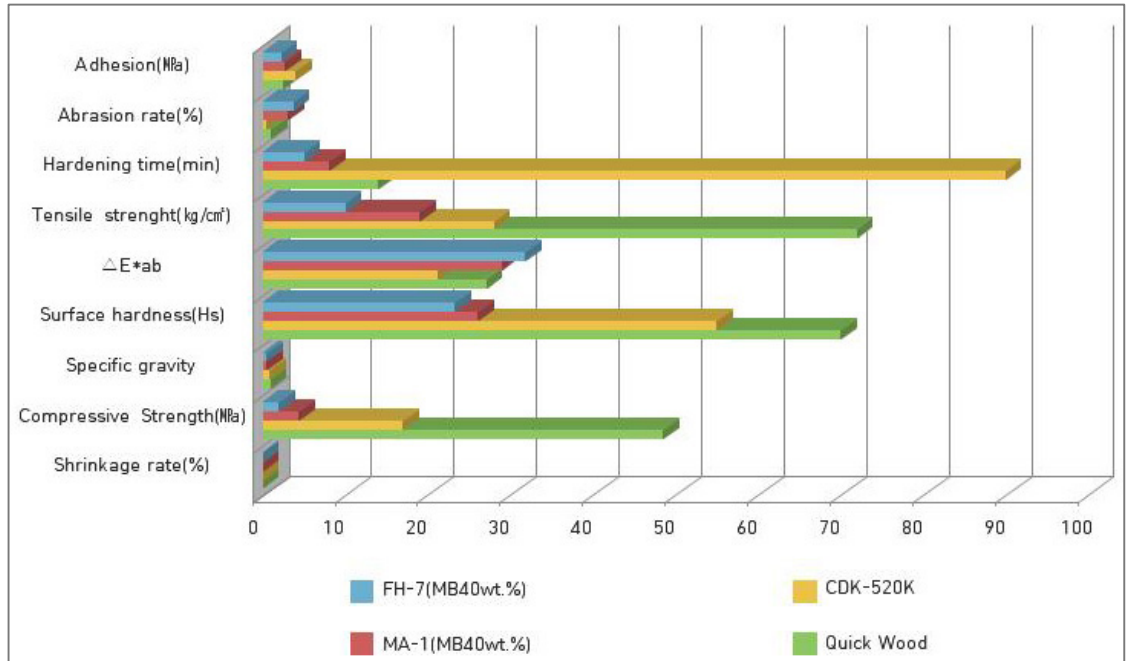


Figure 5. Comparisons with the physical properties of original material.

을 확인할 수 있었으며 충전제의 함량에 따라 MB 10wt.% - 32.42, MB 20wt.% - 31.31, MB 30wt.% - 30.20, MB 40wt.% - 28.95로 원액의 ΔE^*ab 색차 값이 가장 적었으며 충전제가 배합된 시편은 백색의 Micro-balloon의 영향으로 ΔE^*ab 색차 값이 원액에 비해 높은 것으로 판단된다.

3.2. 기존 복원용 재료의 물성 실험 결과

개발된 FH-7과 MA-1의 비교를 위해 현재 국내에서 토기·도자기 복원용으로 사용되고 있는 Epoxy resin을 선정하여 비교 분석을 실시하였다. 비교 대상 시료로는 개발된 재료와 유사한 Putty 형태의 CDK 520K[®]와 Quick Wood[®] 2종을 선정하였으며 실험 결과는(Table 5, Figure 5)에 나타내었다.

3.2.1. 물성 실험 결과

접착력 측정 결과 기존 재료인 CDK 520K[®]는 3.96MPa, Quick Wood[®]는 2.37MPa로 개발된 FH-7(MB 40wt.%)은 2.23MPa, MA-1(MB 40wt.%)은 2.7MPa로 Quick Wood[®]와 유사한 물성을 지니고 있는 것으로 확인되었다.

마모율 측정 결과 CDK 520K[®]은 0.31%, Quick Wood[®]는 1.02%의 결과 값을 나타내었다. 비교 대상인 FH-7(MB 40wt.%)은 3.69%, MA-1(MB 40wt.%)은 3.01%로 기존의 재료보다 높은 마모율을 보여 쉽게 성형과정이 이루어질 수 있다는 장점을 확인할 수 있었다.

경화 반응 시간 측정 결과 값은 Quick Wood[®]의 14min이 가장 빠른 경화 반응을 나타냈으며 CDK 520K[®]는 90min이 나타났다. FH-7(MB 40wt.%)은 5min, MA-1(MB 40wt.%)은 8min으로 기존 재료 보다 빠른 경화 반응 시간을 확인할 수 있었다.

인장 강도 측정 결과 값은 CDK 520K[®]는 28kg/cm², Quick Wood[®]는 72kg/cm²로 나타났다. FH-7(MB 40wt.%)은 10kg/cm², MA-1(MB 40wt.%)은 19kg/cm²로 CDK 520K[®]보다 조금 낮은 결과 값을 확인할 수 있었다.

자외선 조사에 의한 색상변화 실험 결과 CDK 520K[®]의 ΔE^*ab 색상 변화량의 변화 값은 21.13, Quick Wood[®]는 27.09의 변화량을 나타내고 있지만 개발된 FH-7(MB 40wt.%)은 31.79, MA-1(MB 40wt.%)은 28.95로 기존의 Epoxy resin과 유사한 변화량을 보였다.

표면 경도 측정 결과 값은 CDK 520K[®]는 55Hs, Quick Wood[®]는 70Hs로 나타났다. FH-7(MB 40wt.%)은 23.3Hs,

MA-1(MB 40wt.%)은 26Hs로 기존의 재료보다는 낮은 표면 경도 값을 나타내었다.

비중 측정 결과 CDK 520K[®]는 0.77, Quick Wood[®]의 결과 값은 0.908로 개발된 FH-7(MB 40wt.%)의 결과 값인 0.468, MA-1(MB 40wt.%)의 결과 값인 0.463보다 높은 결과 값을 나타내었다.

압축 강도 측정 결과 값은 CDK 520K[®]는 17.0MPa, Quick Wood[®]는 48.5MPa로 나타났으며 수축률 측정 결과 값은 CDK 520K[®], Quick Wood[®] 2가지 재료 모두 0%로 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 현재 토기·도자기 복원에 사용되고 있는 재료들을 수급, 이를 분석하여 복원제로서의 특성(접착성, 가공성, 내구성, 가역성 등)을 조사한 후, 이를 통해 더욱 효과적인 복원 재료를 연구, 개발하고 유물에 직접 적용 가능 여부를 확인해 보고자하였다.

FH-7(Mercaptan계 Epoxy Putty)은 이액의 Paste 형태로 개발하였다. 개발된 저황변의 원액에 충전제인 필러를 첨가하여 가공성 및 작업성을 높이고자 하였으며, 충전제로는 백색의 Micro-balloon을 사용하였다. 사용하기에 편리한 점토 형태로 개발하였으며, 마모율을 높여 경화 후에 성형하기 쉽도록 제조하였다. 원액에 30%에서 60%까지 충전제를 첨가하여 제조하였으며 각 충전제의 비율에서 나타내는 물성을 비교하여 최종 충전제 비율을 40%로 결정하였다. 또, 5분 경화용으로 빠른 경화 속도에 의한 작업의 편리성 및 작업 시에 발생하는 표면 오염 및 손에 묻어 나지 않는 작업의 안전성을 도모하였다.

경화제와 충전제 비율에 따라 접착력, 경도, 강도, 마모율의 조정이 가능하며, 경화 후 부피 변화가 없고, 작업자에 무해하고 안정성을 지닌 복원제로 개발한 장점을 지니도록 제조하였다. 이들의 제조 target은 현재 많이 사용하고 있는 Paste형태의 CDK 520K[®]와 Quick wood[®]였으며 각각의 재료 물성들을 측정하여 이에 준하도록 제조하였다.

FH-7(MB 40wt.%)의 접착 강도는 2.23MPa, 마모율은 3.69%, 경화 반응 시간은 약 5분, 인장 강도는 10kg/cm², 자외선 노출 72시간 후의 E^*ab 변화량은 31.79, 경도는 23.3Hs, 비중은 0.468, 압축 강도는 1.9MPa, 수축율은 0%를 나타내고 있었다.

기존에 사용되어온 putty인 CDK-520K[®]의 단점으로는

경화 반응 속도와 마모율이었으며, Quick wood[®]의 단점으로는 마모율로 파악되어 이를 보강하는 작업을 수행하였다. 그 결과로 마모율에서는 CDK-520K[®]에 비하여 약 12배, 경화 시간에서는 18배를 증진시켰으며 나머지의 물성은 이에 준하도록 제조하였다. Quick wood[®]에 비하여는 마모율에서 약 3.5배를 증진시켰으며 빠른 경화를 나타내는 이들의 특성과 비교하여도 약 2.8배를 증진시켜서 매우 빠른 경화와 매우 우수한 절삭력을 가지도록 하였다.

MA-1(A민계)은 개발된 원액에 충전제인 필러를 첨가하여 가공성 및 작업성을 높였으며, 짧은 경화 시간, 높은 절삭력으로 인한 다양한 문화재 보존용 메움제로의 사용이 가능하며, 사용하기에 편리한 Paste 형태로 개발하였다.

MA-1(MB 40 wt.%)의 접착 강도는 2.7MPa, 마모율은 3.01%, 경화 반응 시간은 약 8분, 인장 강도는 19kg/cm², 자외선 노출 72시간 후의 ΔE^*_{ab} 변화량은 28.95, 경도는 26Hs, 비중은 0.463, 압축 강도는 4.39MPa, 수축율은 0%를 나타내고 있었다.

기존에 사용되어온 재료들 중 CDK-520K[®]는 느린 경화 반응 속도와 낮은 마모율이 단점으로 나타났으며, Quick wood[®]는 높은 강도로 인한 낮은 마모율이 단점으로 확인되어 이를 보강하는 작업을 수행하였다. 그 결과 마모율에서는 CDK-520K[®]에 비하여 약 10배, 경화 반응 시간에서는 9배를 증진시켰으며 나머지의 물성은 이에 준하도록 제조하였다. Quick wood[®]의 마모율 1.02%보다 MB 40w%가 배합된 시편이 3.01%로 약 3배 증진시켰으며 경화 반응 시간 또한 약 0.5배 정도 증진시켜서 유사한 경화 반응 시간과 매우 우수한 절삭력을 가지도록 하였다.

개발된 2종류의 Epoxy Putty는 기존에 사용되고 있는 복원 재료와 비교해 볼 때 물성적 측면이나 문제점들을 해소할 수 있는 매우 우수한 재료들로 생각되어지며 도자기 복원재료 이외의 금속, 목재, 석조 문화재 등의 다양한 문화재의 복원 재료로도 폭 넓게 적용이 가능할 것으로 판단된다.

사 사

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

REFERENCES

- Bae, J.S., Cheong, D.S., Kim, W.H., Kang, S.I., and Wi, K.C., 2014, A study on the physical properties of earthenware restoration Epoxy Putty. *Journal of Conservation Science*. Vol.30, No.1, 104-107. (in Korean With English abstract)
- 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, 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*. Vol.30, No.2, 182-183. (in Korean With English abstract)
- Oh, S.J., Park, G.J., and Wi, K.C., 2015, Study on the Development and Properties of Ceramics Restoration Purpose Urethane Resin with Excellent Reversibility. *Journal of Conservation Science*. Vol.31 No.1, 38-40. (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)