

文學碩士 學位論文

철기문화재 접합복원재료
(에폭시수지)의 내후성에 대한 연구

慶州大學校 大學院

文化財學科

南秉直

2007年 6月

철기문화재 접합복원재료
(에폭시수지)의 내후성에 대한 연구

指導教授 安秉燦

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 6月

慶州大學校 大學院

文化財學科

南秉直

南秉直의 碩士學位論文을 認准함

審査委員長 印

審査委員 印

審査委員 印

慶州大學校 大學院

2007年 6月

목 차

| | |
|-----------------------------|----|
| I. 서론 | 1 |
| 1. 연구배경 및 목적 | 2 |
| II. 이론적 배경 | 5 |
| 1. 에폭시수지의 정의와 종류 | 5 |
| 2. 에폭시수지의 경화과정과 노화과정 | 12 |
| 3. 철기문화재 접합복원재료의 요구특성 | 22 |
| III. 실험방법 | 25 |
| 1. 실험재료 | 25 |
| 2. 내후성 실험방법 | 28 |
| 2.1. 열 변형 실험 | 28 |
| 2.2. 자외선 노화 실험 | 29 |
| 2.3. 산·염기 노출 실험 | 34 |
| 3. 내후성 측정방법 | 36 |
| 3.1. 색도변화율 | 36 |
| 3.2. 수분흡수율 | 37 |
| 3.3. 평형접촉각 | 38 |
| IV. 결과 및 고찰 | 41 |
| 1. 팽창/수축 특성 | 41 |

| | |
|----------------|----|
| 2. 색도변화율 | 43 |
| 3. 수분흡수율 | 60 |
| 4. 평형접촉각 | 63 |
| | |
| V. 결론 | 67 |

<참고문헌>

<Abstract>

I. 서론

금속유물은 금(金), 은(銀), 동(銅), 철(鐵), 석(錫) 등으로 이루어지거나, 여기에 다른 금속이나 비금속을 서로 융합시킨 합금(合金)으로 만든 유물을 말한다. 고대로부터 사람들은 이러한 금속이나 합금을 이용하여 무기, 마구, 장신구, 각종 생활용구 등을 만들어 사용해왔다.

금속은 다양한 물리적 특성을 지니는데 그 중에서 경도(硬度)와 재생이 가능한 점을 이용하여 갑주(甲冑)·무기(武器)·이기(利器) 등이, 열에 대한 내성(耐性)과 전도성(傳導性)을 이용하여 각종의 가열용기가 제작되었다. 또한 용해되는 성질은 주조(鑄造)의 기법에, 늘어나는 성질은 단조(鍛造)의 기법에, 그리고 합금이 가능한 성질은 도금(鍍金), 도은기법(鍍銀技法)에 응용되었다.¹⁾

이렇게 제작된 고대의 금속유물이 땅속에 오랜 시간 매장되어 있다가 고고학적 발굴에 의해 지상으로 드러나게 되면, 대기 중의 수분과 산소에 의해 부식이 진행된다. 또한 금속은 나무나 종이와는 달리 스스로 수분을 흡수했다가 배출하는 습도조절의 능력이 없다. 따라서 따뜻하고 습한 공기가 찬 금속의 표면에 닿았을 때 유물표면에 결로가 발생할 수 있고, 보존처리 된 접합·복원부의 2차적인 손상이 야기되기도 한다.²⁾

금속유물을 포함한 다양한 재질의 문화재는 그 주변 환경과 시간의 경과에 따라 여러 가지 노화가 발생할 수 있다. 문화재의 노화에 영향을 미치는 요인³⁾으로는 온도·습도·빛·기계적 외력 등의 물리적 요인, 산화·환원·분해 등의 화학적 변화, 곰팡이·해충 등에 의한 생물피해, 그리고

1) 이난영, 『한국 고대의 금속공예』, 서울대학교 출판부, 2000, pp.1~2.

2) 이내옥, 『문화재 다루기』, 열화당, 2000, pp.73~80.

3) 최광남 編著, 『문화재의 과학적 보존』, 대원사, 1991. pp.12~14.

분진(粉塵)·유해가스를 포함한 대기오염 등이 있다. 이와 같은 피해요인 으로부터 문화재를 보호하고, 최대한 수명을 연장하기 위한 적극적인 조치가 문화재 보존처리인데, 대상 문화재의 수명은 적절한 보존처리의 수행으로 상당기간 연장될 수 있다.

지금껏 보존처리과정의 전반에 걸쳐 수지(resin)와 같은 고분자재료는 중요한 역할과 기능을 담당해왔다. 그러나 현재까지 국내의 실정은 문화재 보존처리재료에 대한 연구가 미흡하고, 특히 내후성 환경에서 재료의 안정성을 종합적으로 비교·평가한 예를 찾아볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 문화재 보존처리재료 가운데 철기문화재 접합복원에 사용되고 있는 에폭시계 고분자수지의 내후성을 조사하여 다양한 내후성환경에서의 노화거동을 파악하고자 하였다.

1. 연구배경 및 목적

고분자(polymer)⁴⁾는 매우 높은 분자량을 가진 물질로 중합체라는 말과 같은 뜻으로 사용되는데, 이는 분자량이 작은 단량체(monomer)가 중합(polymerization)되어 분자량이 큰 고분자가 만들어지기 때문이다. 에폭시계 수지는 문화재 보존처리분야에서 철기문화재의 파편 접합과 결손부분의 복원을 위해 일반적으로 사용하는 고분자재료이다.

에폭시계 수지와 같은 문화재 보존처리재료들은 그 특성상 대상문화재와

4) 자연계에 존재하는 물질은 일반적으로 금속, 세라믹 그리고 고분자(Macromolecule)로 분류된다. 고분자는 분자량이 10,000 이상으로 섬유소, 녹말과 같은 천연 유기 고분자, 천연 고분자를 합성하여 화학적 방법으로 개량한 초산 섬유소(cellulose acetate)와 같은 반합성 유기 고분자, 석탄, 석유 등의 기초 물질로부터 차례차례 합성을 되풀이해서 만들어지는 합성수지, 합성섬유, 합성고무와 같은 합성 유기 고분자가 있다. - 김정근·김상호·김영철 共著, 『최신재료학』, 도서출판 골드, 2001. p.335.

직접적으로 접촉하거나 혹은 일체화된 상태로 장기간 잔류하게 되므로 대상물에 미치는 영향 또한 크다. 과거 부적절한 보존처리재료의 사용으로 유물자체에 심각한 악영향을 초래했거나, 잠재적으로 유해성이 있다고 알려진 다수의 사례들이 보고되었다.⁵⁾

이러한 재료들은 특정 환경 요소에 노출될 경우 노출되지 않았을 때보다 현저하게 낮은 응력 하에서도 파괴가 일어나는 환경균열을 보이는데, 하중의 유무와는 관계없이 접촉하고 있는 환경이나 매질에 의해서 물성과 수명, 그리고 파손형태가 크게 달라진다. 또한 비, 자외선(UV), 극한온도와 같은 자연적 환경뿐만 아니라 용제, 기름, 세척제와 같은 인위적으로 조성된 환경의 영향을 받기도 한다. 이처럼 재료가 통상의 옥외 조건하에 노출된 경우의 내구성을 내후성(weathering)이라 정의할 수 있다.⁶⁾

노화란 재료의 물성이 저하되는 모든 변형을 의미하는데, 노화에 의한 2차적 손상을 막기 위해서는 노화의 진행시 관찰되는 징후에 대한 파악이 중요하다. 에폭시수지에 있어서 이러한 징후⁷⁾들은 크게 외관변화, 화학구조변화, 물성변화 등이 있다. 때로는 황변을 동반하기도 하며, 분자량의 저하, 산화물의 생성 등과 같은 화학적 구조변화를 야기하여 균열, 미세공극, 그리고 팽창/수축 등의 현상이 발생되기도 한다. 고분자재료의 팽창과 수축 거동은 금속인 철제 유물의 팽창과 수축 거동과는 확연히 다르기 때문에, 유물과의 접촉계면에서 균열이 발생될 우려도 있다. 일반적으로 이와 같은 현상의 주된 요인은 빛, 열, 그리고 산·염기 등의 복합적인 작용에 의한 것으로 알려져 있다.

5) 이용희, 『문화재 보존처리재료』, 2005 문화재보존과학기초연수교육, 2005. pp. 223~225.

6) Tim A. Osswald · Georg Menges 原著, 박정기 · 박오욱 共譯, 『고분자 재료공학』, 시그마프레스, 1998. pp.371~377.

7) 김신희, 『에폭시수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구』, 한서대학교, 석사학위논문, 2005, pp.13~19.

에폭시계 수지의 내후성에 대한 기존의 연구 성과는 다음과 같다. 에폭시수지의 경우에 가장 큰 문제점으로 대두되고 있는 황변현상의 원인을 찾기 위한 시험으로써 문화재 종사자뿐 만 아니라 고분자 수지를 연구하는 재료학자들이 자외선 노화 실험^{8),9)}을 통하여 300nm영역의 자외선 파장이 에폭시계 수지의 C-C 결합과 C-H 결합을 분해하여 에폭시수지 표면에 균열이 형성되는 것을 확인하였다. 또한 산성비에 의한 영향을 연구하는 과정에서 산성 용액에 의하여 고분자 수지가 해중합(depolymerization)하여 표면의 거칠기가 증대되고 표면의 구조가 변화되는 것을 확인한 연구^{10),11)}가 보고되고 있다.

그러나 앞서 언급된 대부분의 연구는 내후성실험의 조건설정과 실험재료의 선정에 있어 고분자 복합재료가 주를 이루고 있어 문화재 보존처리에 사용되는 접합복원재료와의 직접적인 연계를 찾아보기는 어렵다.

따라서 본 연구에서는 철기문화재 접합복원용 에폭시수지 Araldite rapid, Araldite AW 106, Devcon 5-Minute, CDK 520, Araldite SV 427 등 5종을 선별하여 온도에 따른 접합복원재료의 팽창과 수축을 조사하였으며, 빛에 의한 영향을 알아보기 위하여 자외선 노화 실험¹²⁾을 행하였다. 또한 옥외노출 시 산성비의 영향과 탈염처리과정에서의 안정성을 조사하기 위하여 산 · 염기조건¹³⁾에서의 노화거동을 살펴보고, 각각의

8) 이상용, 『자외선 처리로 인한 옥외용 폴리머 절연재료의 표면열화 메커니즘 분석』, 인하대학교, 석사학위논문, 2002.

9) 윤선화, 『UV조사에 의한 Epoxy도막의 노화에 관한 연구』, 부경대학교, 석사학위논문, 2004.

10) 심상홍, 「산성비에 의한 에폭시절연재료의 내트리킹성과 표면열화에 관한 연구」, 『삼척산업대학교 산업과학기술연구소 논문집』, 제3집, 1998.

11) 김정호 외, 「인공 산성비용액 함침 및 경사평면법에 의한 옥외용 실리콘 고무의 열화특성 평가」, 『成大論文集(科學技術篇)』, 제50집, No. 1, 1999.

12) KS M ISO 4892-3, 「플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로시험방법-제3부 : 자외선형광램프」

13) KS M ISO 175, 「플라스틱-액체 화학약품 내에서 침지효과의 측정방법」

내후성조건에 노출시킨 실험재료의 색도변화율^{14),15)}, 수분흡수율¹⁶⁾, 그리고 수분에 대한 에폭시 표면의 평형접촉각을 측정하였다.

그리고 내후성 측정결과를 바탕으로 접합복원재료의 내후성 환경에서의 안정성을 파악하여, 문화재 보존처리현장에서 활용될 수 있는 적절한 보존처리재료 선택의 판단기준을 제시하고자 한다.

Ⅱ. 이론적 배경

1. 에폭시수지의 정의와 종류

1.1 에폭시수지의 정의

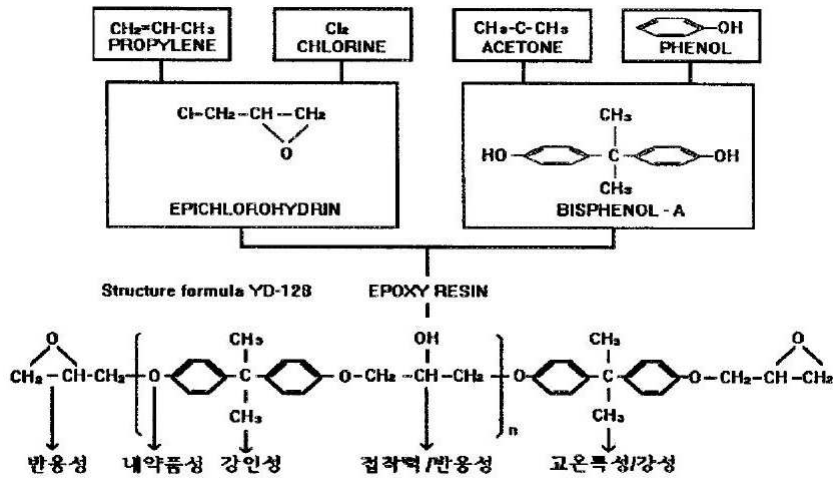
에폭시(Epoxy)는 희랍어의 “ep” 즉, “~사이(between)” 와 영어의 “oxy” 즉, “산소(oxygen)” 의 합성어로, 동일 분자 내에 한 개의 산소 원자를 사이에 두고 다른 두 개의 원자(보통 탄소)가 결합되어 있는 화합물을 말한다. 에폭시수지는 분자 내에 최소 2개 이상의 반응성 에폭시기 를 가졌을 때 산업적의미를 지닌다. 일반적으로 에폭시수지라 하면 페놀 2분자와 아세톤 1분자의 축합반응으로 생성된 비스페놀 A의 1분자가 에피클로로히드린 2분자와 축합 반응하여 만들어진 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)를 의미한다.¹⁷⁾ <圖1>에 그 구조를 나타내었다.

14) KS M 3026, 「플라스틱의 황색도 및 황변도 시험방법」

15) KS A 0067, 「L.a.b 표색계 및 L.u.v 표색계에 의한 물체색의 표시 방법」

16) KS M ISO 62, 「플라스틱-흡수성의 측정」

17) 김박운 譯, 플라스틱材料講座 [1] 『에폭시樹脂』, 대광서림, 2000, p.13.



〈圖1〉 비스페놀 A형 에폭시수지의 화학구조¹⁸⁾

에폭시수지의 분자구조에 따른 특성¹⁹⁾은 다음과 같다.

- ① 분자말단에 있는 에폭시기가 매우 반응성이 풍부하여, 분자 내에서도 알콜성 수산기를 가지고 있어 경화제나 변성성분의 선택으로 광범위한 물성을 얻을 수 있다.
- ② 골격을 이루는 비스페놀 A가 대칭성의 분자구조를 가지며, 벤젠핵이 강하게 결합되어 있어 자유회전이 거의 불가능하다. 따라서 내약품성, 접착성, 강건성, 그리고 고온특성이 우수하다.
- ③ 주쇄 결합이 에테르 결합으로 내약품성이 좋다.
- ④ 경화반응이 축합, 개환반응으로 다른 열경화성 수지에 비해 경화수축이 적다.
- ⑤ 본질적으로 선상구조이며 친수성의 알콜성 2급수산기와 소수성의 탄화수소기가 규칙적으로 분포하고 있기 때문에 접착성이 매우 크다.

18) 최병옥, 『망목구조 변화에 따른 에폭시수지의 유전특성에 관한연구』, 광운대학교, 석사학위논문, 1994, p.3.

19) 신철기, 『에폭시 복합체의 파괴 특성과 수명 예측에 관한 연구』, 광운대학교, 석사학위논문, 1996. pp.11~12.

이 수지는 열가소성(thermoplastic)과 열경화성(thermosetting)으로 대별되는 합성수지 가운데 열경화성수지에 속하며 중합의 과정에서 조성의 구성단위 자체는 변하지 않고 중합의 정도와 중합의 수에 따라 상당히 큰 성질의 차이가 생긴다. 합성수지의 중합도는 수집에서 수집만이지만 에폭시수지의 실용적 중합도는 n (평균중합도)이 1이하의 액상(반고체상)으로부터 n 이 16정도의 고체상수지까지 분자량의 변화로 각종 수지를 얻을 수가 있다. 에폭시수지 사용량의 약 85%를 차지하고 있는 비스페놀A형 에폭시수지의 분자량과 성질의 관계는 <표1>과 같다. 즉 분자량의 증가에 따라 액상수지의 점도는 높아져 고형수지가 되며 또한 양끝의 에폭시기 사이의 분자쇄의 길이가 늘어지므로 에폭시당량(단위 에폭시기 당의 분자량)도 증가하게 된다.

<표1> 비스페놀 A형 에폭시수지에 있어서 분자량과 성질²⁰⁾

| n(평균중합도) | 분자량 | 융점(℃) | 에폭시당량(평균) |
|----------|-------------|---------|-----------|
| 0.10 | 360~380 | 액 상 | 185 |
| 0.15 | 370~400 | 액 상 | 193 |
| 0.21 | 380~420 | 액 상 | 200 |
| 0.30 | 390~450 | 액 상 | 212 |
| 0.60 | 460~560 | 액 상 | 256 |
| 1.80 | 770~1,000 | 60~75 | 435 |
| 2.20 | 850~1,100 | 65~75 | 480 |
| 5.50 | 1,750~2,050 | 90~105 | 1,000 |
| 14.40 | 4,000~5,000 | 125~135 | 2,000 |
| 16.00 | 5,000~8,000 | 145~155 | 3,330 |

20) 안춘기, 「에폭시수지의 화학, 합성과 응용」, 『엘라스토머』, Vol. 31, No. 2, 한국고무학회, 1996, p.135.

1.2 에폭시수지의 종류

일반적으로 에폭시수지는 주제의 종류에 따라 비스페놀형, 노볼락형, 방향족 아민형, 지환형 등으로 분류할 수 있으며, 각각의 특성은 아래와 같다.²¹⁾ <圖2>에 그 구조를 나타내었다.

a) 비스페놀(Bisphenol)형

비스페놀 A형은 에폭시수지 중 가장 대표적이며 광범위하게 사용된 것으로, 비스페놀 A²²⁾와 에피클로로히드린²³⁾을 반응시켜 만들고, 촉매로는 NaOH가 사용된다. 에폭시수지 전체사용량의 85%를 차지하고, 경화할 때 물과 그 밖의 휘발물을 부가생성하지 않으며, 체적수축이 적다. 이 때문에 전기 절연성, 치수안정성이 좋아 주형품, 성형품으로서 전기나 기계 분야에 사용된다. 이외에도 접착력, 내약품성이 우수하며 대부분의 용제에 침식되지 않기 때문에 내식재료로서 유용하다. 이 수지는 성상에 따라 액상과 반고상, 고상, 그리고 반응성 희석제를 첨가한 희석형과 용제를

21) 김재구, 『TTT경화도표에 의한 에폭시시스템의 경화반응 메카니즘과 반응속도 규명』, 충남대학교, 석사학위논문, 1999, pp.3~9.

22) 비스페놀 A는 분자량(分子量)이 228, 용점(融点)이 153~154℃이며, 약간 페놀냄새가 나는 무색의 결정이며 물에는 거의 용해하지 않고 알칼리수용액, 알코올, 아세톤 등에는 잘 용해한다. 현재 공업적으로는 소위 쿠멘법으로 제조된 페놀과 아세톤을 원료로 하고 있다. 비스페놀의 분자구조는 대칭성이 있으며 벤젠핵이 이소프로필리덴기에 의해 강하게 결합되어 있고, 이로 인해 벤젠핵의 자유회전이 거의 되지 않으므로 이것에서 유도되는 수지는 내약품성, 접착성, 기계적강도가 우수하다. - 주17) 앞의 책, p.19.

23) 에피클로로히드린은 분자량이 92.5, 용점이 -57.2℃, 비점(沸点)이 116℃이며, 에테르 또는 클로로포름과 같은 자극성의 특유한 냄새를 가진 무색의 무거운 액체(比重=1.1732)이다. 이것은 에폭시기를 가지고 있어 매우 반응성이 풍부한 화합물이고 페놀, 아민, 물 등과 쉽게 반응하며, 공업적으로는 순도 98%이상이 합성용에 사용된다. - 주17) 앞의 책, p.20.

첨가한 용제형이 있다. 액상의 경우는 n 이 0~0.3정도의 범위로 캐스팅, 박판 제품, 접착제 그리고 코팅 등에 사용되고, 고상의 경우는 n 이 보통 1이상으로 몰딩 파우더, 코팅, 그리고 프리프레그 등에 사용된다.

비스페놀 F형²⁴⁾은 비스페놀 A형의 분자 가운데 있는 CH_3 가 H로 치환된 수지이다. 이 수지는 비스페놀 A형에 비해 저점도 이므로 작업성과 유동성, 그리고 가소성이 우수하다. 또한 다른 수지와 상용성과 저온경화성이 좋으며, 반응성이 높아 반응성 희석제의 첨가량을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

b) 노볼락(Novolac)형

노볼락형은 2개 이상의 에폭시기를 가지며 분자량의 증가에 따라 액상에서 고상이 된다. 그러나 분자량의 변화에 따라 경화 후 수지의 내열성이 크게 변하지는 않는다. 일반적으로 상온에서는 반고형이나 고형이며, 크레졸 노볼락형과 페놀 노볼락형이 있다. 이 수지는 많은 링구조와 반응기를 가지고 있어 내열도가 높은 경화물을 얻을 수 있고, 내약품성과 접착력, 그리고 고온에서의 반응성이 양호하며, 전기특성 또한 뛰어나다. 그러나 점도가 매우 높아 취급이 어려운 단점이 있다.

c) 방향족 아민(Amine)형

방향족 아민형은 3~4개의 에폭시기를 가지며 질소원소를 포함하고 있어 노볼락형에 비해서 흡습성이 높다. 비교적 점도가 낮은 액상이고, 또한

24) 김현중 외, 「에폭시수지 접착제의 특성과 응용」, 『접착 및 계면』, Vol. 2, No. 2, 한국접착 및 계면학회, 2001, pp.35~36.

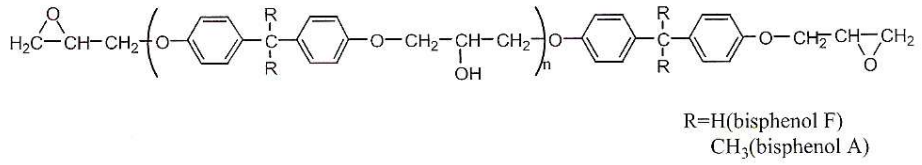
다관능이므로 가교밀도가 높은 경화수지가 얻어진다. 따라서 내열성을 필요로 하는 용도인 복합재료용 프리프레그 수지로 사용된다.

d) 지환(Cycloaliphatic)형

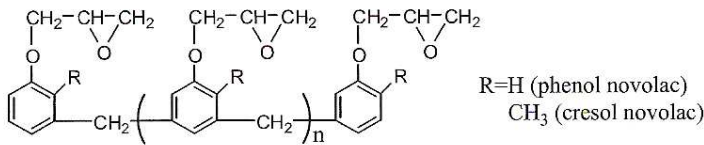
지환형은 디엔 화합물을 중합 반응시켜 만들며 저점도이다. 산무수물계 경화제²⁵⁾를 사용할 경우 250℃ 정도의 내열도를 가지는 경화물을 만들 수 있고, 316~371℃까지 열안정성을 갖는다. 내약품성과 전기적 특성이 좋으며, 함침성과 주형성이 우수하다. 그러나 경화물의 경도가 너무 높아 부서지기 쉽고 깨지기 쉬운 단점이 있다. 또한 이 수지는 수지 중에 벤젠 핵이 없어서 고온과 풍화에 대한 저항성을 요구하는 곳에 사용 가능하며, 특히 옥외내후성(outdoor weathering)이 뛰어난 장점이 있다. 이 수지는 고온용의 박판제품, 전기 절연재, 그리고 코팅 등에 주로 사용된다.

25) 산무수물계 경화제는 촉매가 존재하지 않는 경우에는 아민계 경화제보다도 비교적 반응이 늦고 경화에 고온과 장시간을 요한다. 그러나 발열반응을 억압하면서 경화를 행하는 것이 가능하고, 경화물의 기계적 성질(특히, 파단연신)이 우수하기 때문에 filament window용 수지의 경화제로 주로 사용된다. - 문창권·타카꾸 아끼라 共著, 『고분자복합재료』, 시그마프레스, 2005, p.120.

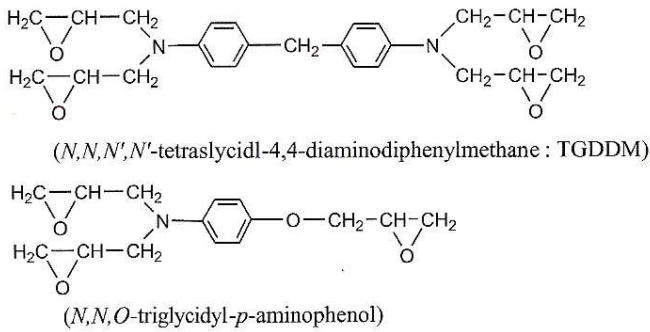
(a) Bisphenol형



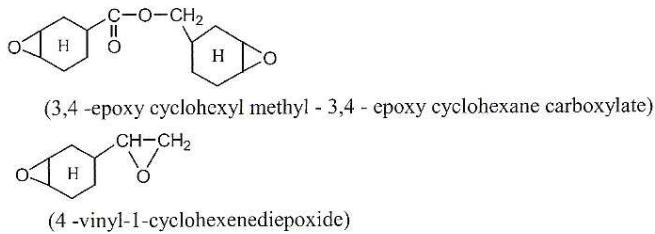
(b) Novolac형



(c) 방향족 amine형



(d) 지환형



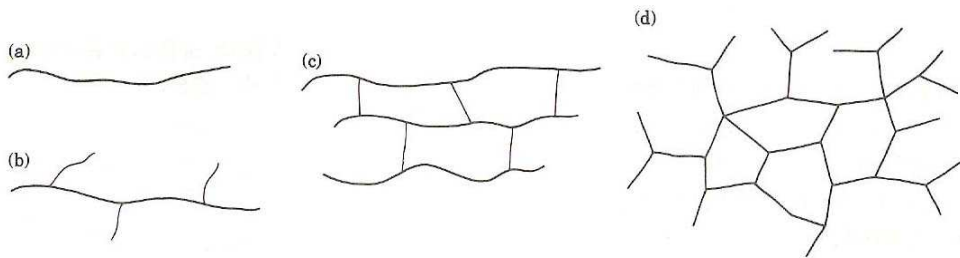
〈圖2〉 대표적인 에폭시수지와 그 화학구조²⁶⁾

26) 주25) 앞의 책, p.117.

2. 에폭시수지의 경화과정과 노화과정

2.1 에폭시수지의 경화과정

순도가 높은 에폭시수지는 약 200℃이하에서는 화학적으로 매우 안정한 화합물이며 2차원의 선형의 분자구조를 지니는 열가소성수지이다. 이 액체 상태의 예비중합체에 경화제(촉매)를 첨가하면 반응성 관능기를 가지며 경화반응 중 관능기에 의해 고분자는 가교되어 3차원의 망상고분자가 된다. 이와 같이 저분자량의 액체 또는 선형의 에폭시수지가 고분자량의 비정형 고체고분자 또는 사슬간의 가교에 의해 형성된 3차원의 열경화성 물질로 변환되는 반응이 에폭시수지의 경화이다.²⁷⁾ <圖3>에 선형구조로부터 망상구조에 이르는 다양한 폴리머 사슬의 개략도를 나타내었다.



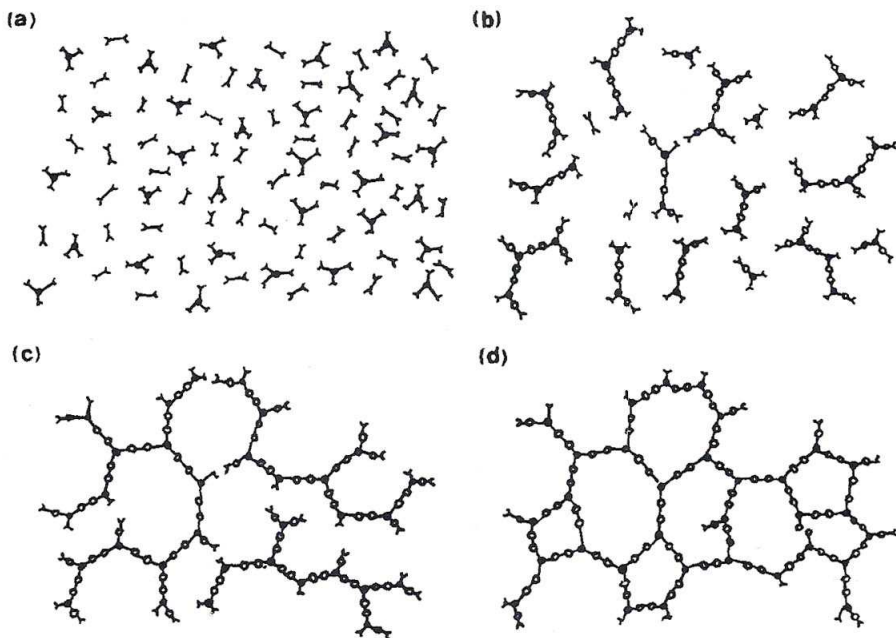
<圖3> 폴리머 사슬의 개략도²⁸⁾

(a)선형구조, (b)분지구조, (c)다리결합구조, (d)망상구조

27) 주20) 앞의 책, pp.133~135.

28) Serope Kalpakjian 原著, 김낙수·임용택·진종태 共譯, 『공업재료가공학』, (주)피어슨에듀케이션코리아, 1999, p.618.

에폭시수지의 경화거동을 단계적으로 설명하면 <圖4>와 같다. 우선 (a) A-단계의 단량체²⁹⁾가 지속적이고 동시적인 선형성장과 함께 가지를 형성함으로서 (b)와 같은 겔 포인트 아래 영역의 B-단계 물질을 형성한다. 그리고 B-단계의 물질은 계속적인 겔화와 불완전한 가교에 의해 (c)와 같은 망상구조를 형성한다. 최종적으로 (c)구조가 완전히 경화되면 (d)와 같은 C-단계의 열경화성물질이 된다.³⁰⁾



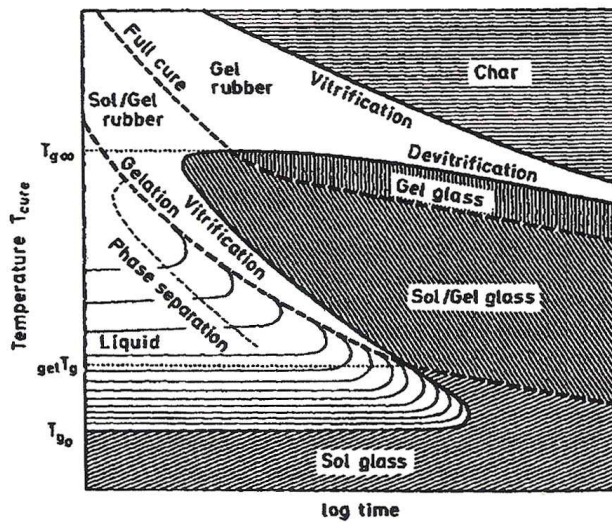
<圖4> 에폭시수지의 경화거동에 대한 2차원 개념도³¹⁾

29) 단량체(Monomer)는 폴리머를 만드는 기본적인 구성요소이다. 단위체(mer)라는 단어는 “부분”을 뜻하는 그리스어 “meros”에서 온 말로 금속의 결정구조에서 연결되어 있는 단위격자와 같은 최소의 반복단위를 나타낸다. 폴리머는 사슬 모양구조 내에 보통 수백 내지 수천 회 반복되어 있는 많은 mer, 즉 단위들을 뜻한다. - 주28) 앞의 책, pp.615~616.

30) 주21) 앞의 책, p.19.

31) 박정렬, 『혼합한 에폭시수지의 열적 성질과 물성 및 망목상 구조에 관한 고찰』, 전북대학교, 석사학위논문, 1993, p.8.

경화반응이 진행되면 수지의 구조와 특성에는 상당한 변화가 일어난다. 최초의 수지-경화제의 혼합물은 액상이지만, 반응이 진행되면서 결국 탄성고체가 된다. 경화반응의 과정에서 경화시스템의 변화에 대한 예측과 이해는 Gillham등에 의해서 최초로 연구되었는데, 그는 구조와 특성사이의 상호관계를 TTT 경화도표<圖5>를 도입하여 설명하였다.



<圖5> TTT(Time-Temperature-Transformation) 경화도표³²⁾

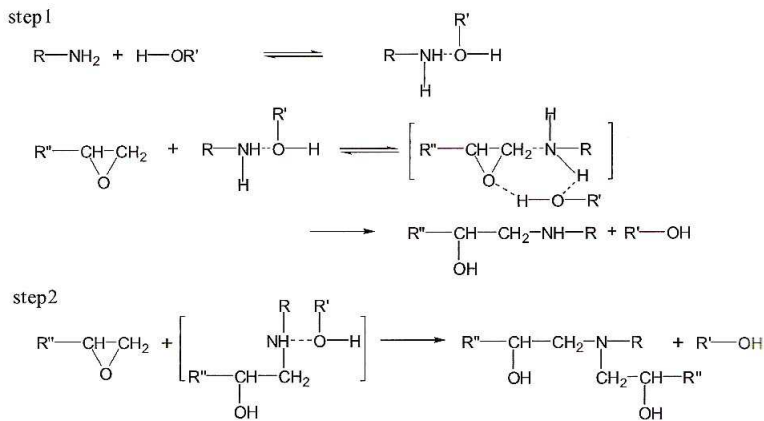
TTT 경화도표는 여러 등온조건에서 수지가 겔화(gelation) 및 유리화(vitrification) 하는데 필요한 시간을 보여주는데, 각 영역의 진행은 경화 시간과 경화온도에 의존한다. 이와 같은 고체화과정은 경화반응이라고 부르는 발열 화학반응에 의하여 지배된다. 어떤 열경화성수지는 가열해야만 경화되는 것도 있지만, 또 다른 경우는 상온에서 경화가 이루어지는 것도 있다. 일반적으로 문화재 접합복원에 사용하는 에폭시수지는 상온에서 경화되는 폴리아민(polyamine)이나 폴리아미드(polyamide)형 경화제를 사

32) 주21) 앞의 책, pp.20~26.

용한다. 이러한 상온 경화형 수지는 주제와 경화제를 혼합하는 즉시 반응이 시작되며, 발열반응으로 방출되는 열에 의해 경화가 가속화된다. 또한 수분이나 자외선 등에 의해 이러한 가교가 촉진될 수도 있다.

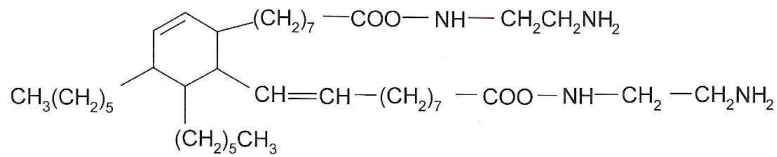
경화제란 에폭시기와 반응하여 3차원 가교구조를 형성하는 물질인데, 경화제를 첨가하면 에폭시기는 고리가 열려 중합체가 된다. 에폭시수지에 사용되는 경화제를 경화온도에 따라 분류하면 상온 경화형, 중온 경화형, 고온 경화형이 있다. 상온 경화형은 실온에서 경화되는 경화제로써 반응성이 높은 DETA(Diethylenetriamine), TETA(Triethylenetetramine), 폴리아미드, 폴리아민 등이 있고, 중온 경화형은 실온~100℃ 사이에서 경화되는 지방족 폴리아민과 그 유도체, 그리고 고온 경화형은 100℃ 이상에서 경화되는 방향족 폴리아민과 산무수물계가 있다.³³⁾

본 연구에 사용한 에폭시수지 경화제는 대부분이 지방족 아민계이며, 경화촉매로는 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)Phenol [TAP] 이 첨가되었다. 아민이 에폭시환에 부가되는 아민계 경화제의 반응 skim<圖6>과 폴리아미드·경화촉매(TAP)의 화학구조<圖7>를 아래에 나타내었다.

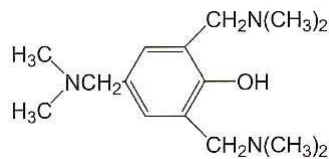


<圖6> 아민과 에폭시기의 반응 skim³⁴⁾

33) 주31) 앞의 책, pp.4~5.



(a)



(b)

<圖7> 에폭시수지 경화제와 촉매의 화학구조³⁵⁾

(a) 폴리아미드, (b) 경화촉매 (TAP)

2.2 에폭시수지의 노화과정

태양의 복사에너지는 대기를 통과하면서 스펙트럼의 구성에 심한 변화가 일어난다. 그 결과 대기 중에 존재하는 공기나 오존 등에 의해 290~300nm 이하의 파장은 흡수되고 결국 지표에 도달하는 복사의 파장은 290~35,000nm 정도이다. 광화학적 손상은 300~380nm의 자외선에서 95%, 380~780nm의 가시광선에서 5%정도의 손상작용이 있는 것으로 보고되고 있다.

34) 주25) 앞의 책, p.122.

35) 주25) 앞의 책, p.120.

분자가 광화학적 반응을 일으키는 빛은 주로 가시광선과 자외선 영역으로 그 에너지는 약 146~1,192kJ/mol에 해당한다. 이 에너지의 범위는 유기화합물의 각종 결합의 해리에너지와 거의 동등하다. 따라서 유기물은 이 영역의 빛을 흡수하면 화학적인 변화를 일으켜 물질 고유의 구성성분의 변화와 함께 변색이나 퇴색과 같은 광화학적인 손상을 입는다.³⁶⁾

<표2, 3>에 파장에 따른 태양광의 에너지 분포와 이에 대응하는 여러 공유결합의 결합에너지가 주어져 있다. 표에서 보는 바와 같이 peroxide의 O-O 결합이나 N-N 결합과 같은 약한 결합은 태양광의 긴 파장 쪽 빛으로도 쉽게 파괴될 수 있으나, C-C결합과 C-H 결합 등 고분자물의 주쇄를 이루는 결합들은 단파장의 자외선영역에서만 파괴될 수 있다.

<표2> 파장별 방사에너지

| 파장 | | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 760nm |
|-----------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| 방사 에너지 | kcal/mol | 95 | 72 | 57 | 48 | 41 | 38 |
| | kJ/mol | 400 | 300 | 240 | 200 | 170 | 157 |
| | electron volts | 4.1 | 3.1 | 2.5 | 2.1 | 1.8 | 1.6 |

36) 한중성 외, 「자외선 복사의 측정과 분석」, 『조명·전기설비학회 논문지』, Vol. 19, No. 2, 2005, pp.8~9.

〈표3〉 태양광의 에너지 분포와 분자 간 결합에너지의 비교³⁷⁾

| 태양광의 에너지 분포 | | 분자 간 결합에너지 | |
|-------------|----------|-----------------|----------|
| 파장 (nm) | 에너지 (eV) | 결합 | 에너지 (eV) |
| 250 | 4.95 | C=O | 7.55 |
| 300 | 4.12 | C=C | 6.29 |
| 310 | 3.99 | C-C(aromatic) | 5.38 |
| 320 | 3.86 | C-H | 4.77 |
| 330 | 3.73 | C-H(methane) | 4.25 |
| 340 | 3.64 | C-O | 3.77 |
| 350 | 3.56 | N-H | 3.64 |
| 360 | 3.43 | C-C(aliphatic) | 3.47 |
| 370 | 3.34 | C-O(ether) | 3.43 |
| 380 | 3.25 | C-N(nitrothane) | 2.95 |
| 390 | 3.17 | O-O(peroxide) | 2.78 |
| 435 | 2.85 | N-N | 1.61 |

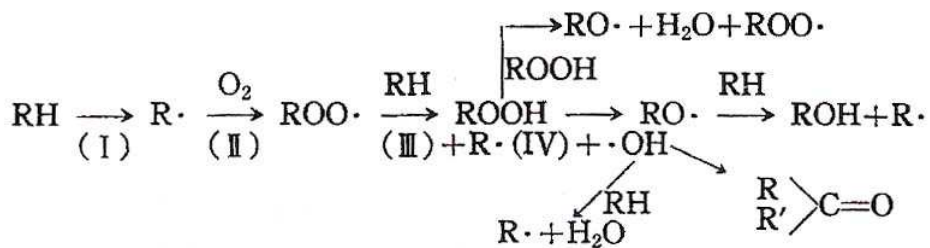
자외선은 대부분의 고분자 표면에 화학반응을 일으켜 자유라디칼을 발생 시키며, 표면분자를 여기상태로 만들어 절단과 가교결합, 그리고 표면산화 반응을 유발한다. 이와 같이 자외선에 의한 고분자 표면의 광노화 (photodegradation)는 태양빛과 공기 중의 산소, 그리고 수증기 등에 의해 일어나며, 특히 산성공해물질로 노화가 더욱 촉진될 수 있다. 노화는 초기에 고분자 표면에서 일어나지만, 시간이 경과하면서 색상이나 광택의 변화를 동반하며, 기계적 물성의 상실을 가져오기도 한다.³⁸⁾

37) 김신희, 『에폭시수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구』, 한서대학교, 석사학위 논문, 2005, pp.13~15.

38) 윤선화, 『UV조사에 의한 Epoxy와 Urethane도막의 노화에 관한 연구』, 부경대학교, 석사학위논문, 2004, pp.1~7.

고분자물의 일반적인 광분해 메커니즘은 <圖8>과 같다. 어떤 영향 또는 반응에 의해 고분자물의 사슬 중에 자유라디칼이 생성되면 이는 공기 중에서 다음과 같은 경로를 거쳐 계속 변화된다.

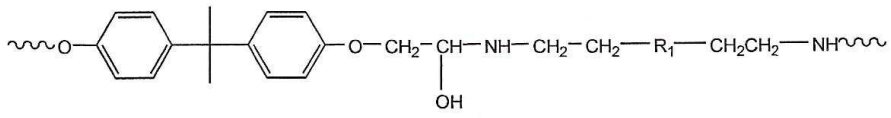
단계(I)은 라디칼 개시제나 산화물에 의해, 단계(II)는 산소의 확산속도에 의해, 단계(III)은 쉽게 떨어져 나갈 수 있는 수소원자의 존재에 의해, 단계(IV)는 자외선(UV)과 열에 의해 영향을 받는다.



<圖8> 일반적인 고분자의 광분해 메커니즘³⁹⁾

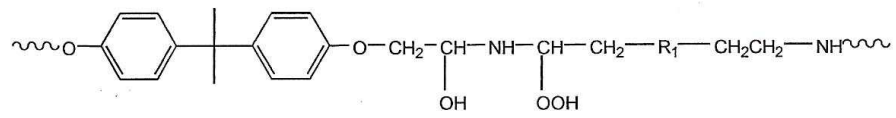
철기문화재 접합복원용 에폭시수지는 Data Sheet<표4>에서 그 화학조성을 조사한 결과 주제는 비스페놀 A형 에폭시수지이며, 경화제는 상온경화형 수지인 지방족 아민계가 주로 사용되었다. 따라서 <圖9>에 비스페놀 A와 지방족 아민계 경화제를 배합하여 사용하는 에폭시수지의 광분해 메커니즘을 나타내었다.

39) 심상철·장석규, 「고분자물의 광분해」, 『Polymer(Korea)』, Vol. 3, No. 6, 한국고분자학회, 1979, pp.346~347.

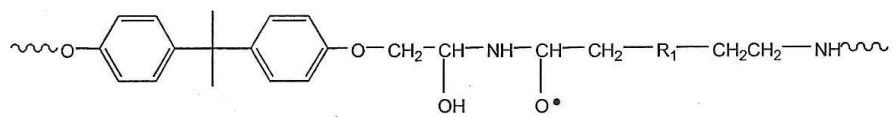


BISPHENOL A TYPE EPOXY WITH OLEFIN AMINE

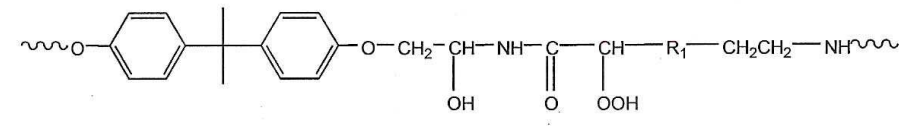
↓ O₂



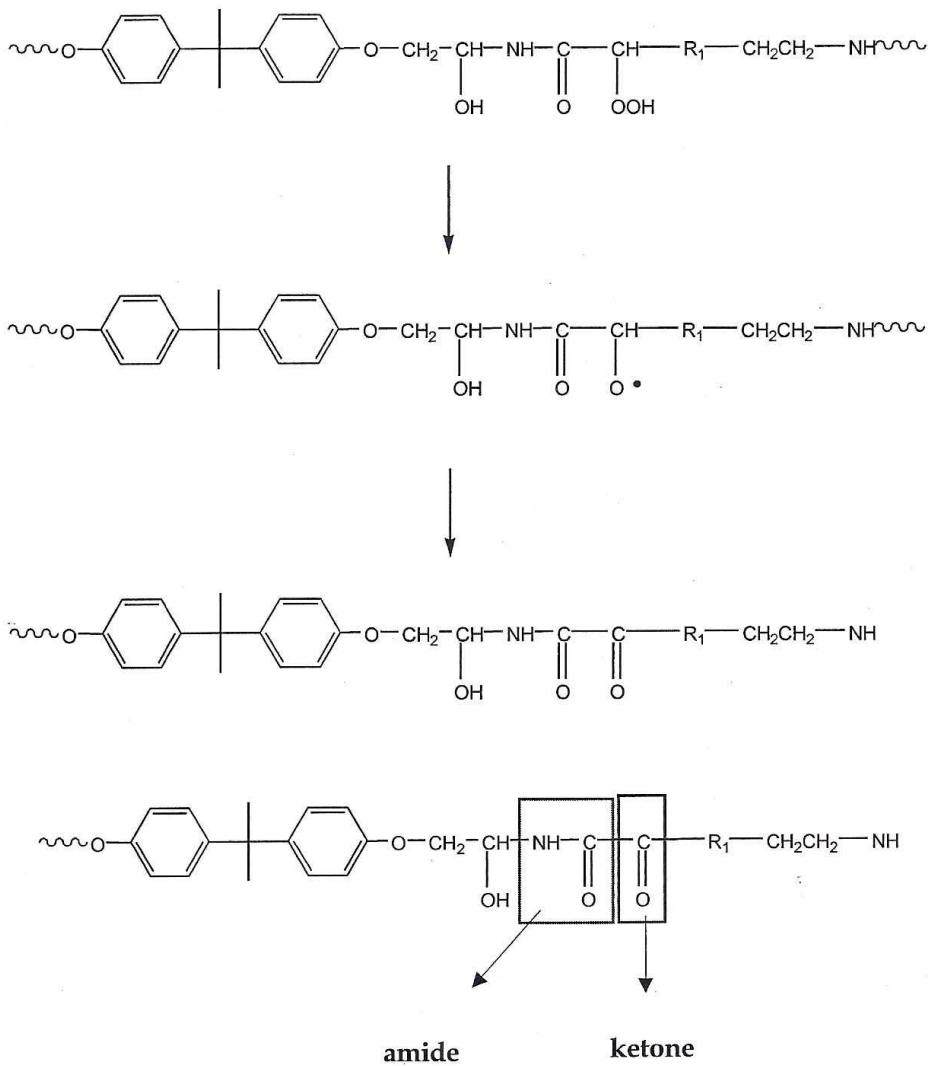
↓ UV, O₂



↓ UV, O₂



<圖9-1> 에폭시수지(비스페놀A형+지방족 아민계)의 광분해 메커니즘



<圖9-2> 에폭시수지(비스페놀A형+지방족 아민계)의 광분해 메커니즘⁴⁰⁾

40) 주37) 앞의 책, pp. 16~17.

3. 철기문화재 접합복원재료의 요구특성

문화재보존이란 문화재의 수명을 최대한 늘리기 위해 대상물에 직접적인 조치를 취하거나 적합한 환경을 마련해주는 일로 정의되는데, 크게 예방보존과 복원이 있다. 예방보존은 기후나 안전과 같은 대상물의 주위 환경과 관련된 것이며, 복원은 대상물에 직접 손을 대는 적극적인 조치를 의미한다. 특히 복원이라는 개념은 본래 문화재가 가지고 있었던 미적·역사적 가치를 되살려주는 것은 물론 예술품의 수명 연장을 위한 조치까지도 포함된다.

이러한 보존처리의 수행에 있어서는 반드시 지켜야 할 대원칙들이 있다. 첫째, 영속성의 보장이다. 문화재는 자연적 혹은 인위적인 요인에 의해 물리적으로 파손될 위험이 있기 때문에, 최대한 수명을 연장하기 위한 일련의 조치가 필요하다. 둘째, 원형의 존중이다. 이는 영속성은 보장하되 문화재를 훼손하거나 형태를 고쳐서는 안 된다는 뜻으로, 최초의 상태를 임의로 변형하지 않음으로써 향후에 다양한 해석이 가능하도록 남겨두자는 것이다. 셋째, 문화재로써의 가치부여, 즉 파손이나 이물질로 인해 원형을 가늠할 수 없는 문화재에 대한 처리이다. 녹이 심해 형태를 알아볼 수 없게 된 금속유물이나 산산이 부서진 토기들은 그 상태로 온전히 후대에 전하는 것만이 최선은 아니며, 문화재의 본질을 감추고 있는 물질을 제거하거나 원래의 형태로 보존 및 복원해야 할 필요성이 있다.⁴¹⁾

문화재 보존처리는 위와 같은 보존의 대원칙 하에 다양한 재료들을 사용하여 수행된다. 그 가운데 수지와 같은 고분자재료는 보존처리과정의 전반에 걸쳐 중요한 역할과 기능을 담당하고 있다. 보존처리에서 수지는 경화제, 접착제, 피복제, 형틀제, 복원제, 그리고 지지체 등으로 이용된다.

41) 김주삼, 『문화재의 보존과 복원』, 책세상, 2001, pp.15~26.

철기문화재의 보존처리에서도 유물의 접합·복원단계에 에폭시계 고분자 수지를 주로 사용하고 있다. 이러한 문화재 보존처리재료들은 반드시 갖추어야 할 일반적인 물성의 기준들이 있는데, 공통적인 요구특성은 다음과 같이 요약된다.^{42),43)}

① 안전성 : 가소제가 포함된 접착제(ex:질산염접착제), 산화 또는 황변에 의해 빠르게 노화되는 폴리머(ex:폴리염화비닐, 고무), 그리고 노화과정에서 가교 결합되는 열가소성 플라스틱은 사용하지 않는다.

② 가역성 : 유물에 적용되는 폴리머처리의 가장 이상적인 과정은 완전한 순환, 즉 반영구적이고 가역적인 것에 있다.

따라서 보존처리 초기단계에 원상회복에 대한 기술이 마련되어야 하는데, 열가소성수지의 적용은 가교결합수지를 사용하는 경우보다 원상회복이 용이하다. 또한 실용적인 최저 분자량의 폴리머를 사용하여 보존처리된 접합·복원부가 미래에 언제든지 완벽하게 제거 될 수 있도록 한다.

③ 유리전이온도 : 유리전이온도(T_g)는 경화제나 접착제 또는 피복제 선택에 있어 매우 중요한 요소로써 폴리머의 유연성을 판단하는 지표가 된다. 비정질 폴리머는 특정한 용융점을 갖지 않지만, 좁은 온도범위를 지날 때 기계적 거동에 분명한 변화를 겪는다. 저온에서는 경하고 강성이 있으며 취성이고 유리와 같지만, 고온에서는 고무상이 된다. 이러한 전이온도 T_g 를 유리전이온도 또는 유리점(glass point)이라고 한다.

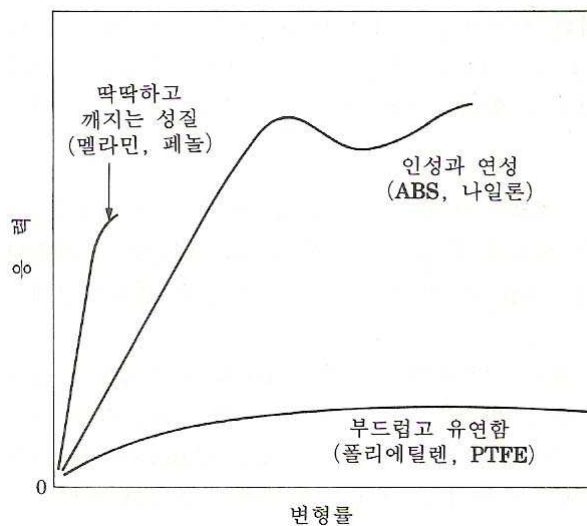
T_g 이상으로 고분자를 가열했을 때의 효과는 고분자의 구조에 따라 좌우된다. 대부분의 보존처리재료들은 무정형의 열가소성수지이므로 녹기 전에 T_g 를 나타내지만, 이와 달리 에폭시수지와 같은 열경화성수지는 부분적으로 결정화되어 있으므로 2차 전이를 일으키며 T_g 보다 높은 T_m 을 가

42) C. V. Horie, 『Materials for Conservation, Organic Consolidants, Adhesives and Coating』, Buttererworth & Co. Ltd., 1987.

43) 이용희, 『문화재 보존처리재료』, 2005 문화재보존과학기초연수교육, 2005.

진다. 따라서 초산비닐수지와 같은 열가소성수지는 유리전이온도 이상이나 또는 이에 근접한 온도에서 오랜 기간 압력이나 오염에 노출되지 않도록 하고, 유리전이온도가 65℃이상인 폴리머는 사용하지 않는다.

④ 물리적인 물성 : 폴리머는 잡아당기는 힘인 인장력에 늘어나며 감응하는데, 이러한 물리적인 물성은 응력-변형율(Stress-Strain)곡선으로 나타낼 수 있다. <圖10>에 폴리머 거동의 세 가지 유형을 나타내었다.



<圖10> 폴리머 거동의 세 가지 유형⁴⁴⁾

폴리머의 이러한 성질은 유물에 막대한 영향을 미칠 수 있는 요소이다. 만일 수지가 습도변화의 폭이 큰 곳에 있는 목재에 적용된다면 목재의 수축과 팽창에 의해 유물과 폴리머사이에는 응력이 발생한다. 강한 폴리머의 경우는 인장에 대한 저항성이 강하여 목재의 표면에 파괴가 일어날 것이고, 목재보다 상대적으로 약한 폴리머의 경우는 폴리머가 균열을 일으키게 된다. 따라서 유물에 적용되는 접착제는 유물보다 약한 강도의 것을

44) 주28) 앞의 책, p.624.

사용하도록 한다.

⑤ 경화 : 폴리머는 경화되면서 대상문화재에 물리·화학적 변화를 주지 말아야한다. 따라서 유물의 표면과 반응하는 접착제(ex : 폴리비닐알콜, 실리콘고무), 그리고 경화 시 큰 폭으로 수축하는 접착제(ex : 아교, 메틸메타아크릴레이트 중합물)는 사용하지 않는다.

⑥ 접착 : 접착제는 종종 강화제의 역할을 하기 때문에 매우 높은 수준의 안정성이 요구된다. 따라서 강화와 접착의 공정을 분리하는 것이 현명한 방법인데, 영구불변의 용해성 단량체와 가교결합 접착제의 2단계 처리법은 그 처리의 가역성을 보장할 수 있다.

⑦ 폴리머는 작업이 쉽고, 사용자에게 유해성이 적어야하며, 재료의 수명 또한 길어야한다.

위와 같이 철기문화재 접합복원재료들은 보존처리 과정에서 유물의 손상을 최소화하기 위한 갖가지 조건들을 요구하고 있다. 만약, 이러한 요구 특성을 충족하지 못한다면 소중한 우리문화유산에 돌이킬 수 없는 과오를 범할 수 있기 때문이다. 그러나 아무리 우수한 보존처리재료라 할지라도 주변 환경과의 접촉에 따른 노화의 진행은 불가피한 것이므로, 재료의 사용에 앞서 우선적으로 내후성에 대한 안정성검토가 선행되어야 한다.

Ⅲ. 실험방법

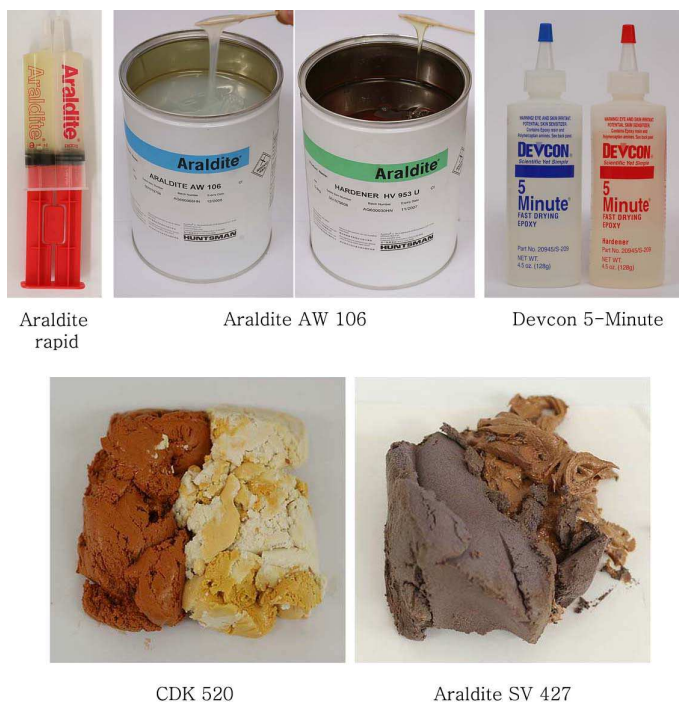
1. 실험재료

본 연구에서는 철기문화재의 접합과 복원단계에 일반적으로 사용되는 에

폭시수지 Araldite rapid, Araldite AW 106, Devcon 5-Minute, CDK 520, Araldite SV 427 등 5종을 선별하여 주제와 경화제, 그리고 충전재(Phenolic Microballoon)를 혼합한 상태로 상온(25℃)에서 테프론 재질의 경화 틀에 부어 실험시편을 제작하였다.

열 변형(TMA) 실험시편은 가로0.5cm×세로0.5cm×두께0.5cm, 자외선 노화 실험시편은 가로6cm×세로3cm×두께1cm, 그리고 산·염기노출 실험시편은 가로2.5cm×세로2.5cm×두께1cm의 크기로 각각 제작하였다. 특히 자외선 노화 실험시편의 경우는 한쪽을 검은색 테잎으로 막아서 자외선에 노출되는 면과 노출이 차단된 면으로 구분을 지었다.

실험에 사용된 접합복원재료<圖11>와 물리·화학적 특성<표4>을 아래에 나타내었다.



<圖 11> 철기문화재 접합복원재료(에폭시수지)

〈표4〉 접합복원재료의 물리·화학적 특성

| 접합복원 재료 | 성분의 화학조성 | | 배합비 (중량비) | 혼합 전 물성 | | | | 혼합 후 물성 | |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------|--------------|-------------------|----------------------------|-----|-----------|-------------------|----------------------------|
| | | | | 점도 (cPs) | 밀도 (g/cm ³) | pH | 색상 | 점도 (cPs) | 밀도 (g/cm ³) |
| Araldite rapid ⁴⁵⁾ | 주제 (part A) | 비스페놀 A형 에폭시수지 | 100 | 20,000~ 60,000 | 1.17 | 6 | 무색 | 25,000~ 65,000 | 1.16 |
| | 경화제 (part B) | 폴리아민 | 100 | 25,000~ 65,000 | 1.16 | 11 | 연한 노랑 | | |
| Araldite AW 106 ⁴⁶⁾ | 주제 (AW 106) | 비스페놀 A형 에폭시수지 | 100 | 50,000 | 1.17 | 6 | 우유색 | 45,000 | 1.05 |
| | 경화제 (HV 953U) | 폴리아미노아미드, 폴리아민 | 80 | 35,000 | 0.92 | 12 | 연한 노랑 | | |
| Devcon 5-Minute ⁴⁷⁾ | 주제 (part A) | 비스페놀 A형 에폭시수지 | 100 | - | 1.19 | 7 | 무색 | 8,000~ 10,000 | 1.16 |
| | 경화제 (part B) | 경화촉매 TAP (2,4,6 트리스 페놀) | 100 | - | 1.13 | 9.5 | 연한 노랑 | | |
| CDK 520 | 주제 (part A) | 비스페놀 A형 에폭시수지 | 100 | - | - | - | 갈색 | - | - |
| | 경화제 (part B) | 폴리아민 | 100 | - | - | - | 아이 보리 | | |
| Araldite SV 427 ⁴⁸⁾ | 주제 (SV 427-2) | 비스페놀 A형 에폭시수지 | 100 | - | 0.60 | 10 | 회색 | - | 0.60 |
| | 경화제 (HV 427-1) | 지방족 아민 | 100 | - | 0.60 | 11 | 어두운 갈색 | | |

45) 『Safety Data Sheet : Araldite Rapid Resin & Hardener』, Bostik Findley, 2003. 『Product Data : Araldite Rapid Syringe』, Bostik Findley, 2004.

46) 『Safety Data Sheet : Araldite 2011 300g Tube Set Resin & Hardener』, Bostik Findley, 2001. 『Product Data : Araldite 2011 Two component epoxy paste adhesive』, Ciba Specialty Chemicals PLC, 1997. 『Product Data : Araldite 2011(AW 106 Resin/ HV 953U Hardener)』, Huntsman Advanced Materials Americas Inc, 2004.

47) 『Safety Data Sheet : Devcon 5-Minute Fast Drying Epoxy Resin & Hardener』, ITW Polymers & Fluids Pty Ltd(Australia), 2005. 『Product Data : Devcon 5-Minute Epoxy』, ITW Polymers & Fluids (New Zealand), 2002.

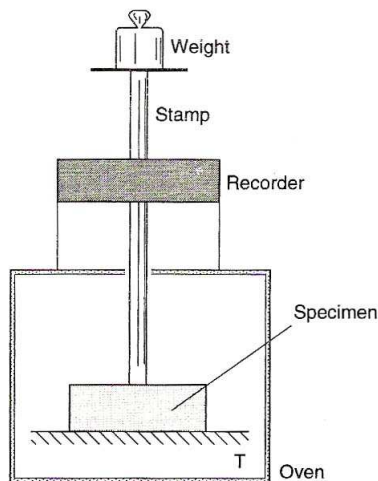
48) 『Safety Data Sheet : RenPaste SV 427-2 & Ren HV 427-1』, Vantico Srl., 2003. 『Product Data : Modelling Paste, RenPaste SV 427-2/ Ren HV 427-1』, Huntsman Advanced Materials(Switzerland) GmbH, 2004.

2. 내후성 실험방법

2.1 열 변형 실험

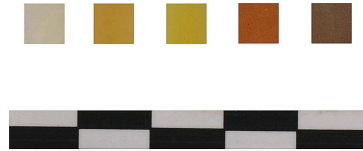
열 변형 해석(Thermo Mechanical Analysis : TMA)은 어떤 물질이 온도가 올라갈 때 형태의 안정성을 알아보기 위하여 금속막대기로 찢어 보는 실험이다. <圖12>는 TMA장치의 개요인데, 대략적인 실험의 절차는 아래와 같다. 우선 시험시편의 온도를 일정한 온도로 증가시키면서 시험시편의 윗부분에 정해진 무게를 갖는 막대기를 위치시킨다. 낮은 온도에서의 측정을 위하여 시료 및 오븐과 막대기 장치를 액체질소로 냉각시킬 수도 있다. 대부분의 장치들은 아주 정교하기 때문에 다양한 물질의 용융온도를 측정할 수 있다. 열팽창계수는 다음 식을 이용하여 측정한다.

$$\alpha_t = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (L_0 : \text{시편의 초기 길이}, \Delta L : \text{변화된 길이}, \Delta T : \text{온도차})$$



<圖12> TMA(Thermo Mechanical Analyzer) 장치의 개요⁴⁹⁾

본 연구에서는 온도에 따른 접합복원재료의 팽창과 수축거동을 조사하기 위하여 가로0.5cm×세로0.5cm×두께0.5cm의 열 변형 실험시편을 제작 한 후<圖13>, 열·기계적 특성분석기(TMA 2940, TA Instrument, U.S.)를 이용하여 재료의 치수변형을 측정하였다.



〈圖13〉 내후성 실험시편
(열 변형 실험 : TMA)

2.2 자외선(UV) 노화 실험

접합복원재료의 자외선 노화 실험을 위한 실험기기는 <圖14>의 자외선(UV) 시험기(miki-01, 고려자외선)를 사용하였다. 기기의 순간발광강도는 $44\text{mW}/\text{cm}^2$ (과장범위 : 320nm~380nm)이고, 장착된 lamp type은 UV-A 365이다. 시험기의 내부온도는 33°C 로 유지하였으며, 적산조도는 $239\text{mJ}/\text{cm}^2$ (10초), 총 자외선 조사시간은 12일로 설정하였다.

또한 본 연구에서는 실험실 광원과 실제 자연광 사이의 노화정도를 비교하기 위해 동일한 실험시편을 옥외와 실내에 노출시켰으며, 한쪽을 검은색 테잎으로 막아서 광원에 노출되는 면과 노출이 차단된 면으로 구분을 지었다<圖15>. 12일간 자외선 노출 후에 색도변화율과 수분흡수율, 그리고 평형접촉각을 측정하였다.

49) 주6) 앞의 책, pp. 81~82.



(a)



(b)

<圖14> 자외선(UV) 시험기

(a) 시험기 외관, (b) 내부 UV 조사 장면



UV노출



옥외노출



실내노출

<圖15> 내후성 실험시편⁵⁰⁾

(UV, 옥외, 실내)

50) 약어: A-r(Araldite rapid), AW(Araldite AW 106), DEV(Devcon 5-Minute), CDK(CDK 520), SV(Araldite SV 427)

자외선 형광 램프는 자외선 영역(400nm미만)의 방사가 총 방사 출력의 80%를 차지하는 램프를 말하는데, 300nm미만의 방사가 총 방사 출력의 2% 미만인 UV-A(I형 램프), 그리고 300nm미만의 방사가 총 방사 출력의 10%를 초과하는 UV-B(II형 램프)로 구분된다. UV-A 램프로는 UV-A 340, UV-A 351, UV-A 365등이 알려져 있는데, 이들의 숫자는 방사의 특정 피크 파장(nm)을 나타낸다. UV-B 램프는 313nm부근에 피크가 있는 램프인데, 태양 방사의 차단 파장에 있는 300nm미만의 자외선을 상당량 방사하므로, 대부분의 자외선 노화 실험에서는 자연광과 유사한 파장의 스펙트럼을 가지는 UV-A형의 램프가 권장된다.⁵¹⁾ 본 연구에서는 I형 램프인 UV-A 365(파장범위 : 320~380nm)를 사용하였다.

<표5>는 대표적인 대기 조건하에서의 태양 분광 방사 조도이다. 이것은 인공 광원과의 비교를 위하여 자주 사용되는데, 봄과 가을의 춘·추분에 적도 수평면에서 맑은 날 정오에 폭로된 재료가 받은 최대 지구 태양 방사 조도를 나타낸 것이다.

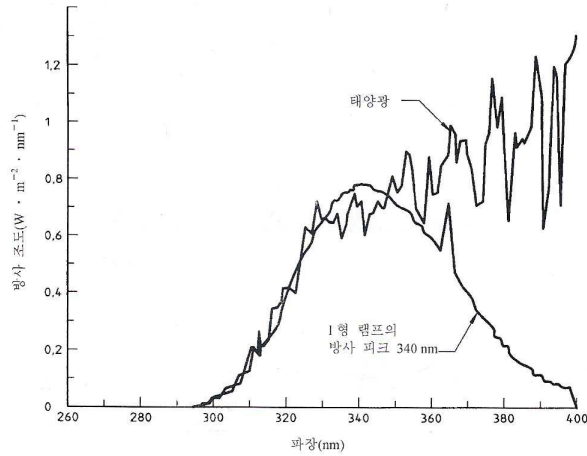
<표5> 지표상의 방사조도의 분포⁵²⁾

| 파장 (nm) | 방사조도(W/m ²) | 총 백분율 | 자외선/가시광선 백분율 |
|----------|-------------------------|-------|--------------|
| 300~320 | 4.1 | 0.4 | 0.6 |
| 320~360 | 28.5 | 2.6 | 4.2 |
| 360~400 | 42.0 | 3.9 | 6.2 |
| 300~400 | 74.6 | 6.8 | 11.0 |
| 400~800 | 604.4 | 55.4 | 89.0 |
| 300~800 | 678.8 | 62.2 | 100.0 |
| 800~2450 | 411.6 | 37.8 | |
| 300~2450 | 1090.4 | 100.0 | |

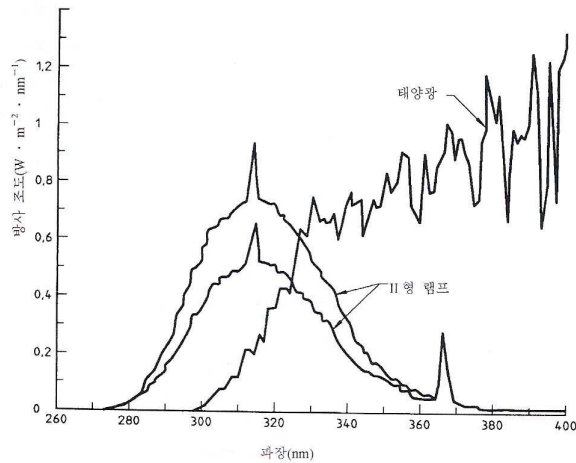
51) KS M ISO 4892-3, 「플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로시험방법-제3부 : 자외선형광램프」, 2002, pp.1~4.

52) KS M ISO 4892-1, 「플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로시험방법-제1부 : 통칙」, 2002, p.5.

대표적인 자외선 형광 램프(UV-A, UV-B)의 분광 방사 분포와 태양광의 분광 방사 분포(하계 정오)와의 비교를 <圖16>에 나타내었다.



(a)



(b)

<圖16> UV 램프와 태양광의 분광 방사 분포 비교⁵³⁾

(a) UV-A 340, (b) UV-B 313

53) 주50) 앞의 책, p.6.

2.3 산·염기 노출 실험

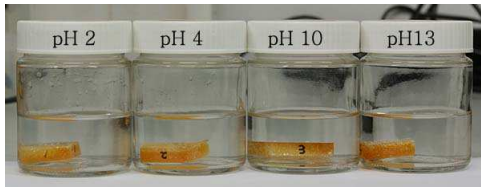
옥외에 노출되어 있는 문화재의 경우 산성비에 의한 표면손상이 발생할 수 있으며, 보존처리가 완료된 후 보관하는 과정에서의 재 부식으로 인해 유물의 재처리가 요구되는 경우가 있다. 이와 같이 유물의 재처리가 필요한 경우에는 탈염처리 과정⁵⁴⁾을 다시 한 번 거치게 되는데, 철제유물의 탈염처리에 사용되는 탈염용액은 일반적으로 염기성 수용액을 사용한다.

따라서 본 연구에서는 접합복원재료의 산·염기 용액 내에서의 노화거동을 살펴보기 위하여 산·염기 노출 실험⁵⁵⁾을 실시하였다. 실험온도는 상온(25℃)으로 유지하였으며, pH 산도는 옥외노출에 따른 산성비의 영향과 관련하여 pH 2(Buffer Solution, Shinyo)와 pH4(Buffer Solution, Showa)를 설정하였다. 그리고 철제유물의 재 탈염처리과정에서 염기성 용액에 의한 영향과 관련하여 pH 10(Sodium Sesqui carbonate, 0.1M)과 pH 13(NaOH, 0.1M)을 설정하였다<圖17>.

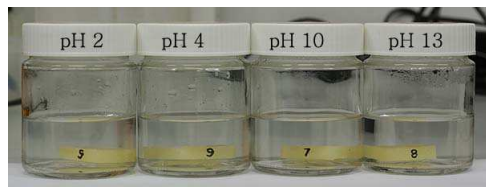
산·염기의 접촉방식으로는 주기적으로 분무하는 방식, 침수와 건조를 반복하는 방식, 그리고 완전 침수하는 방식이 있는데, 본 연구에서는 시료의 내부까지 용액이 충분히 침투하도록 하기 위해 완전침수 방식을 선택하였고, 6일간의 침지 후에 색도변화율과 수분흡수율, 그리고 평형접촉각을 측정하였다.

54) 문환석, 「출토금속 문화재의 보존과 현황」, 『보존과학회지』, Vol. 6, No. 2, 한국문화재보존과학회, 1997.

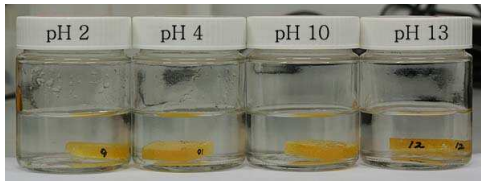
55) KS M ISO 175, 「플라스틱-액체 화학약품 내에서 침지효과의 측정방법」



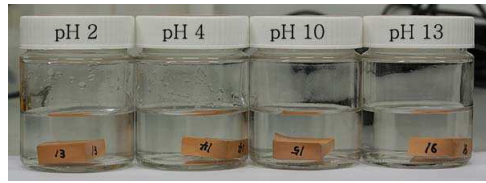
(a)



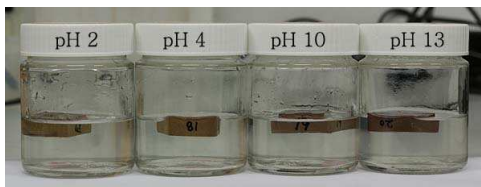
(b)



(c)



(d)



(e)



<圖17> 내후성 실험시편(산·염기조건)

- (a) Araldite rapid, (b) Araldite AW 106, (c) Devcon 5-Minute,
 (d) CDK 520, (e) Araldite SV 427

3. 내후성 측정방법

3.1 색도변화율

자외선(UV)과 산·염기의 영향으로 고분자 수지는 노화된다. 그 손상의 시작은 표면에서부터 발생하는데, 표면의 화학구조가 변화되어 빛에 대한 굴절율이 달라지고, 색상의 변화가 야기되는 것이다.⁵⁶⁾ 본 연구에서는 색차계(CR-300, Minolta, Japan, <圖18>)를 이용하여 자외선과 산·염기에 노출하기 전과 후, 접합복원재료 표면의 색도변화율을 측정하였으며, L, a, b값을 이용하여 아래의 계산식으로 색차 값을 산출하였다.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$



<圖18> 색차계 (CR-300, Minolta, Japan)

56) 이상용, 『자외선 처리로 인한 옥외용 폴리머 절연재료의 표면열화 메커니즘 분석』, 인하대학교, 석사학위논문, 2002.

L*a*b*표색법은 L(명도)을 중축으로 하고, 직교좌표 a와 b에 의하여 색상을 나타내는 방법으로써 +a는 red, -a는 green, +b는 yellow, -b는 blue의 경향을 의미한다. 특히 색 좌표 상의 b값은 에폭시계수지의 황변 현상과 관련된 지수이다. 또한 ΔE^*ab 는 전체적인 색상변화의 양상을 나타내는 것으로, 미국국가표준국(NBS : National Bureau of Standard Unit)의 규정에 의해 아래<표6>와 같이 판정된다.

<표6> NBS의 색도평가기준⁵⁷⁾

| ΔE 값 | 평가 |
|--------------|-------------|
| 0~0.5 | trace |
| 0.5~1.5 | slight |
| 1.5~3.0 | noticeable |
| 3.0~6.0 | appreciable |
| 6.0~12.0 | much |
| 12.0 이상 | very much |

3.2 수분흡수율

표면이 손상된 접합복원재료는 수분을 쉽게 흡착할 수 있으므로 KS M ISO 62(플라스틱-흡수성의 측정)의 방법으로 증류수에 침지하기 전의 건조 무게와 침지 후의 무게를 측정하여 아래의 식에 대입함으로써 수분

57) 주7) 앞의 책, p.24.

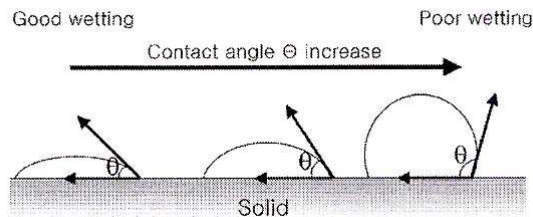
흡수율(c)을 계산하였다.

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

m_1 : 침지 전 건조 질량(mg), m_2 : 침지 후 질량(mg)

3.3 평형접촉각

접촉각 측정⁵⁸⁾(Contact Angle Analysis, CAA)은 재료 표면의 젖음성(wettability)을 측정하는데 이용된다. 접촉각이란 액체가 고체표면의 표면장력보다 클 때, 액체의 방울이 고체의 표면에서 이루는 각이다. 액체가 고체의 표면장력보다 작을 때, 액체는 완전히 젖는 상태 즉, 접촉각이 0° 가 된다. 일반적으로 접촉각(θ)은 액체와 고체의 종류에 따라 다른데, θ 가 90° 보다 크면 액체는 고체표면을 적시지 않고, 반대로 θ 가 90° 보다 작으면 액체가 고체 표면을 적신다<圖19>.

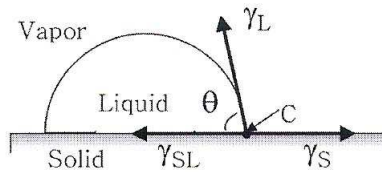


<圖19> 접촉각과 젖음성

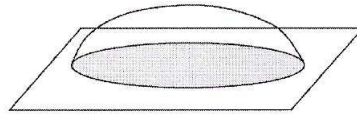
58) 주효숙 외, 「점착물성과 접촉각의 관계」, 『점착 및 계면』, Vol. 6, No. 1, 한국점착 및 계면학회, 2005, pp.19~20.

접촉각으로부터 표면장력을 계산하기 위한 식이 Young에 의해 1805년에 제시되었다. 액체의 표면장력을 γ_L , 고체의 표면장력을 γ_S 라 하고, 액체와 고체사이의 계면장력을 γ_{SL} 이라하면, C점에서 힘의 균형에 의해 아래와 같은 영의 방정식(Young's equation)을 얻을 수 있다.

$$\gamma_{SL} - \gamma_S + \gamma_L \cos\theta = 0$$



(a) Two-dimensional contact angle



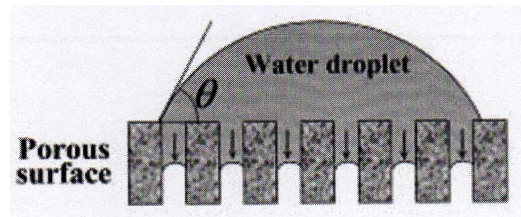
(b) Three-dimensional contact angle

<圖20> 접촉각과 표면장력

고체 표면에 있는 원자 또는 전자는 고체 내부에 있는 원자 또는 분자에 비하여 과도한 에너지를 갖고 있다. 이 표면에 액체가 접촉하면 이러한 과잉 에너지를 작게 하려고 하는 힘이 작용한다. 보통의 고체 표면은 공기 중에 노출되어 있기 때문에 고체 표면에는 기체가 흡착되어 있다. 이때, 고체 표면에 액체가 접촉하면 흡착 기체가 밀려나고, 액체와 고체가 처음으로 접촉하게 되어 젖음 상태가 되며, 새로운 계면에 의해 자유에너지의 변화가 일어난다. 접촉지점에서는 고체의 표면장력과 고체와 액체의 계면장력이 작용하게 되어 액체가 접촉한 고체의 표면에는 곡면을 갖는

방울을 형성한다. 이 때 액체와 기체 및 고체가 만나는 지점에 각각의 힘이 작용하여 고체와 액체간의 접촉각이 생기게 된다⁵⁹⁾.

이와 같은 표면접촉각은 재료의 표면 상태에 따라 변화되는데, 표면이 고르지 않거나 손상이 많을 경우에는 공극의 형성으로 인해 접촉각이 줄어들고 액체가 재료에 흡수된다<圖21>. 철제 유물의 부식을 촉진시키는 가장 큰 요인 중의 하나는 수분에 의한 영향이므로, 본 연구에서는 표면장력 측정장치(Phoenix 300, (주)에스이오, Korea, <圖22>)를 이용하여 자외선과 산·염기에 노출시키기 전과 후의 접합복원재료 표면의 수분에 대한 평형접촉각을 측정하였다.



<圖21> 다공성 표면에서의 수분흡수⁶⁰⁾



<圖22> 표면장력 측정장치 (Phoenix 300, (주)에스이오, Korea)

59) 박종관, 「접촉각 특성을 이용한 고분자복합재료의 표면열화 해석」, 『전자공학회 논문지』, Vol. 39, TE편, No. 3, 2002, pp.8~9.

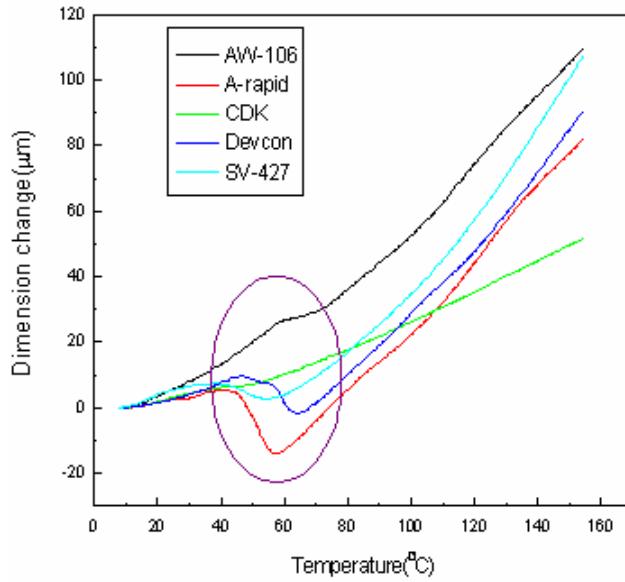
60) 허윤현, 『금속유물 보존처리에 사용되는 아크릴 수지의 용제 연구』, 용인대학교, 석사학위논문, 2003, p.19.

IV. 결과 및 고찰

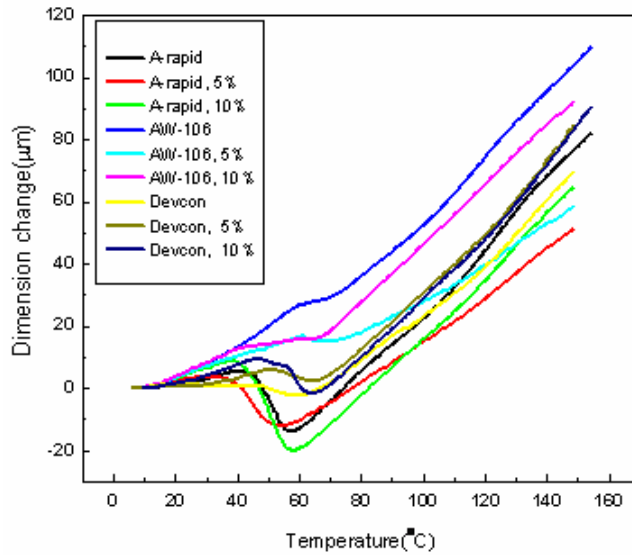
1. 팽창/수축 특성

보존처리를 완료한 유물의 경우 항온·항습이 유지되는 수장고에 보관하는 경우를 제외하고는 항상 온도와 습도 변화에 노출되어 있으므로 접합복원에 사용한 고분자 수지의 온도변화에 따른 팽창과 수축이 야기될 수 있다. 이에 대한 안정성을 평가하기 위하여 열·기계적 특성분석기 (Thermo Mechanical Analyzer, TMA 2940, TA Instrument, U.S.)를 이용하여 온도에 따른 팽창과 수축 정도를 측정하였다<圖23, 24>.

이 결과에서 Araldite AW 106의 경우 온도 상승에 따라 일정하게 팽창이 되는 것을 알 수 있었으나, 다른 종류의 접합복원재료는 온도 상승에 따라서 팽창하다가 40℃와 60℃ 사이에서 수축이 일어나는 것을 확인하였다. 이와 같은 팽창/수축의 반복은 부식에 의해 약해져 있는 철제 유물인 피착재로부터의 탈락을 야기 시킬 수 있다. 따라서 접합복원이 완료된 유물은 항온·항습이 유지되는 수장고에서 반드시 보관하여야 할 필요가 있다. 또한 충전제의 함량이 증가함에 따라 수축율이 증가하는 것을 알 수 있었는데, 이것은 첨가제인 충전제의 수축이 많아지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 충전제를 첨가하여야 할 필요가 있을 경우에는 충전제의 함량을 최소로 하는 것이 보존처리에 더욱 효율적인 것으로 판단된다.



〈圖23〉 접합복원재료의 열 변형 (팽창/수축) 실험결과



〈圖24〉 충전재 첨가에 따른
접합복원재료의 열 변형 (팽창/수축) 실험결과

아래의 <표7>에는 온도변화에 따른 접합복원재료의 치수변형을 나타내었는데 CDK 520의 경우 가장 치수변형이 작은 것으로 나타났다.

<표7> 온도변화에 따른 접합복원재료의 치수변형

| 접합복원재료 | 변형(20-150℃: $\mu\text{m}/\text{mC}$) |
|-----------------|---------------------------------------|
| Araldite rapid | 108 |
| Araldite AW 106 | 148 |
| Devcon 5-Minute | 132 |
| CDK 520 | 68.4 |
| Araldite SV 427 | 126 |

2. 색도변화율

고분자재료의 광(光)에 의한 변화는 두 가지로 대별된다. 우선 물성이 크게 변하지 않은 채 빠르게 변색되는 경우인데, 자외선의 영향은 사슬의 주쇄가 절단되기 보다는 발색단이 생성되어 황변을 일으키는 화학적인 구조변화에 있다. 또 다른 경우는 직접적으로 주쇄가 절단되며 광에 의한 분해가 일어나는 경우이다. 이와 같은 광화학적 손상은 모두 고분자재료의 광흡수에 의해 일어나는 현상들이다.⁶¹⁾ 자외선(UV)과 산·염기에 노출시켰던 접합복원재료는 모든 실험시편들에서 표면의 색상변화가 나타났다 <圖25>.

61) 주39) 앞의 책, pp.348~349.



〈圖25〉 노출조건에 따른 접합복원재료의 색상변화

12일간 자외선(UV)에 노출된 실험시편의 색도변화는 Devcon(21.04) > CDK(18) > Araldite rapid(15.27) > AW 106(10.56) > SV 427 (7.92)의 순이었다(〈圖26〉, 〈표8〉). 모든 실험시편들이 2일내에 급격한 색변화를 보였고, 그 후 변화의 정도는 완만해졌다. Devcon, CDK, Araldite rapid는 색도평가기준(NBS)의 very much(ΔE:12이상)에 해당하는 수치를 나타내었다. 충전재를 첨가한 경우에는 색도변화가 감소하였는데, 특히 Devcon의 경우는 21.04에서 8.47로 크게 줄어들었다.

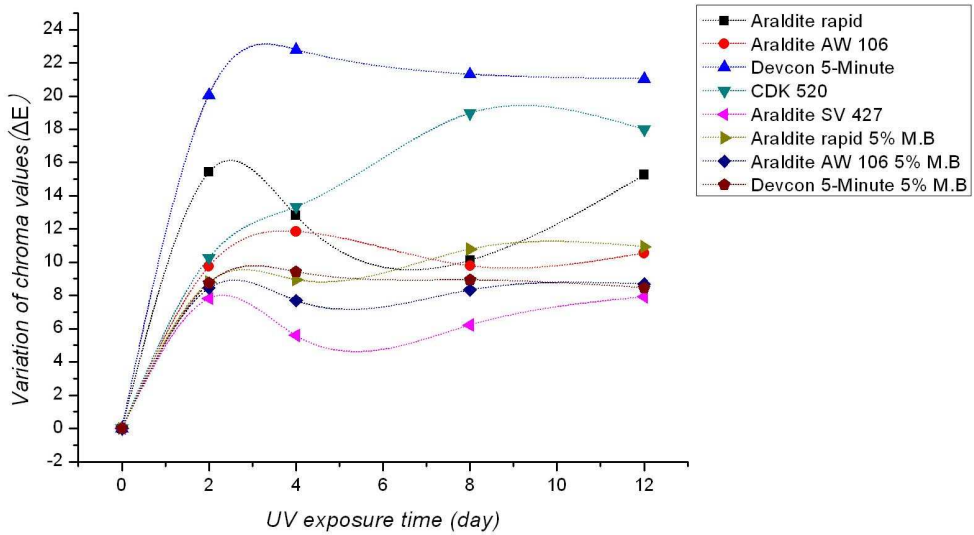
그러나 UV조건과 비교할 때 옥외조건과 실내조건에서는 색도변화의 정

도가 작았다. 옥외조건에서는 CDK가 색도 변화에 가장 안정적이었고 (<圖27>, <표9>), 실내조건의 경우는 모든 실험시편의 색차가 2미만으로 색변화는 아주 미약하였다(<圖28>, <표10>).

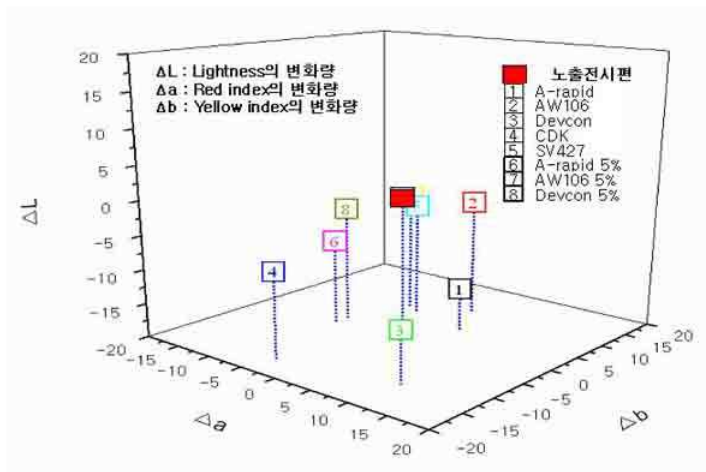
산·염기조건 실험시편의 색도변화는 전 영역에서 AW 106이 가장 안정하였다. 색차측정 결과에서 L값은 색 좌표상의 white(+)와 black(-)을 의미하는데, 대부분의 실험시편들이 -값으로 향하며 어두워지는 경향을 보였다. 또한 a, b값의 변화에 있어서는 b값의 변화정도와 색차의 변화정도가 대부분 일치하는 것으로 보아 에폭시수지의 색도변화(황변, 청변)에 b값의 영향이 가장 컸음을 알 수 있었다.

이와 같은 결과를 종합해볼 때, 자외선 조건에서는 SV 427이 색도변화에 가장 안정하였고, 옥외조건에서는 CDK, 그리고 산·염기조건에서는 Araldite AW 106이 pH 2, 4, 10, 13에서 공통적으로 색변화가 작은 것으로 나타났다(<圖29~32>, <표11~14>).

자외선 노화 실험의 결과를 바탕으로 하여 실제 자연광에 접합복원재료가 노출 되었을 때, 시간의 경과에 따른 색도변화의 정도를 대략 아래와 같이 환산 가능하다. 접합복원재료들은 자연광에 52일간(1일/12시간) 지속적으로 노출되었을 때 현저한 색변화($\Delta E:10\sim20$)가 예상되며, 그 이후 312일 정도까지는 큰 폭의 변화 없이 유지될 것으로 예상된다. 그러나 SV 427은 다른 종류의 접합복원재료와는 달리 색도변화에 안정적이어서, 312일간 노출 후 색도변화는 비교적 작을 것($\Delta E:7$)으로 추측할 수 있다.



(a)



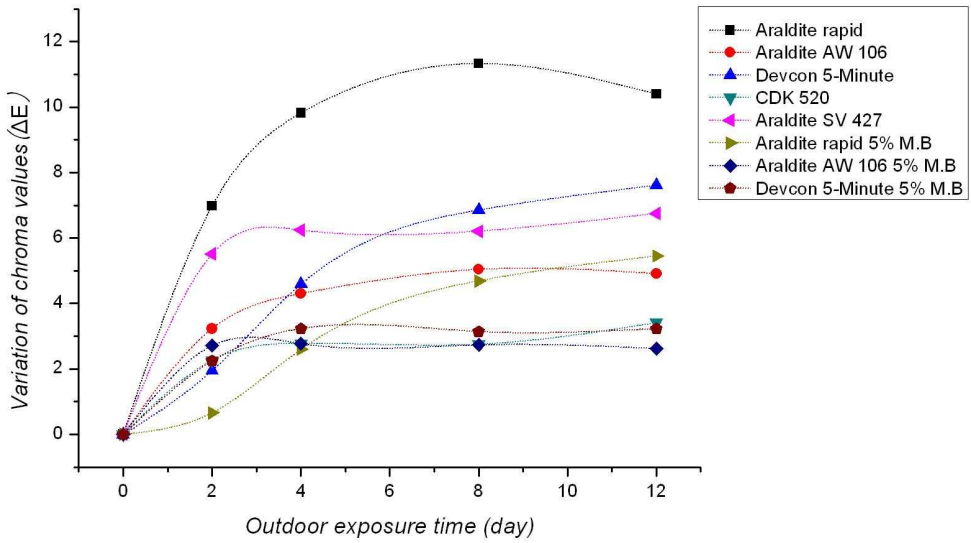
(b)

〈圖26〉 접합복원재료의 색상변화(UV노출)

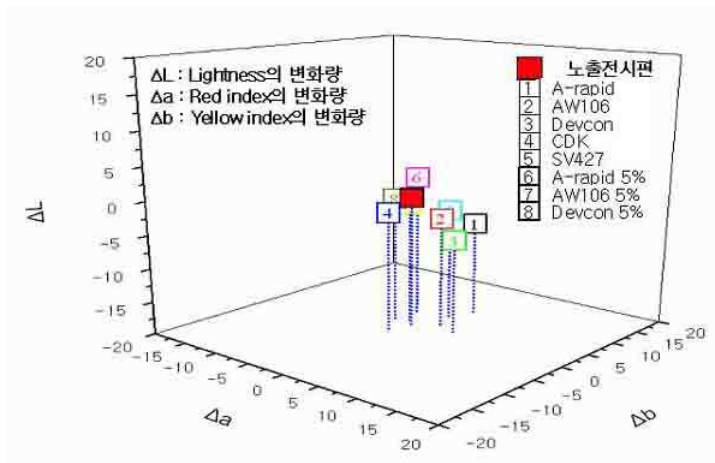
(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL, Δa, Δb

〈표8〉 접합복원재료의 색상변화(UV노출)

| materials | Before UV exposure | | | After UV exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|-----------------------|-------|-------|----------------------|------------|------------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 43.09 | -0.87 | 2.91 | -13.82 | 4.64 | 4.56 | 15.27 |
| Araldite AW 106 | 43.71 | -2.85 | 6.80 | -2.51 | 2.27 | 10.01 | 10.56 |
| Devcon 5-Minute | 43.78 | -5.36 | 18.59 | -12.46 | 10.81 | -13.07 | 21.04 |
| CDK 520 | 58.15 | 15.54 | 32.98 | -7.52 | -3.99 | -15.87 | 18.00 |
| Araldite SV 427 | 51.20 | 8.71 | 11.16 | -3.28 | -3.20 | 6.47 | 7.92 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | -7.38 | -7.56 | -2.85 | 10.94 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | -2.36 | -4.61 | 6.99 | 8.69 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | -3.13 | -7.86 | -0.56 | 8.47 |



(a)



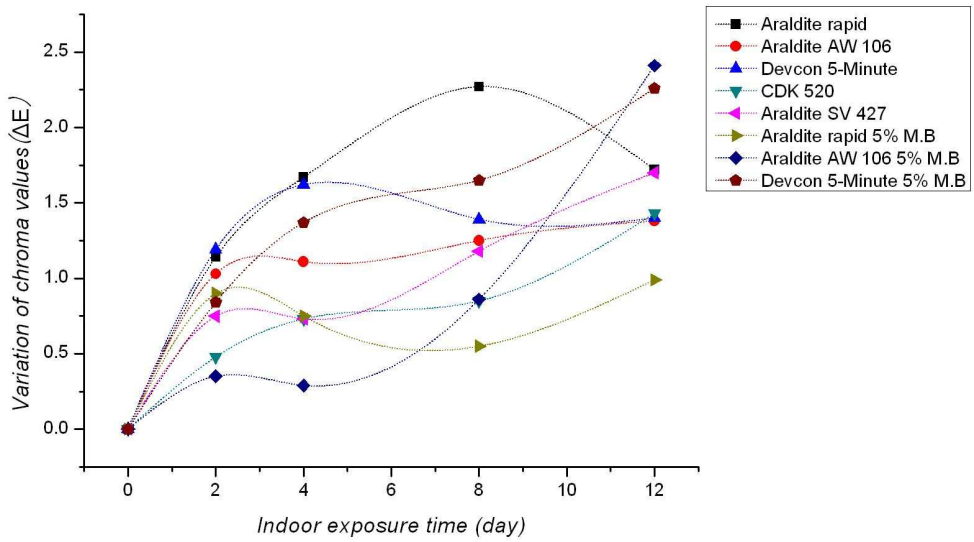
(b)

<圖27> 접합복원재료의 색상변화(옥외노출)

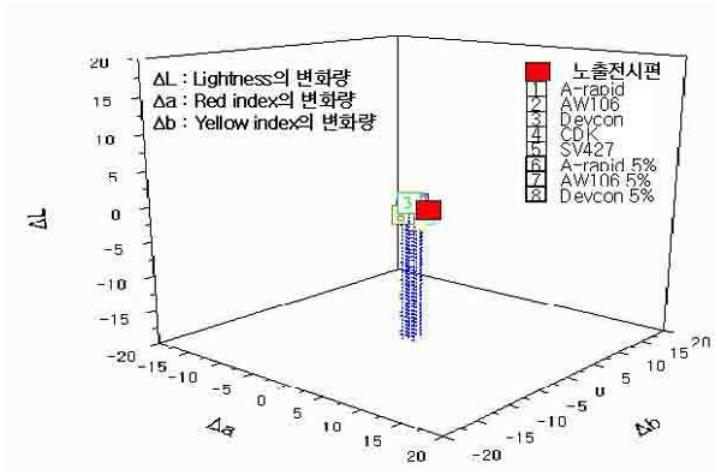
(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL, Δa, Δb

〈표9〉 접합복원재료의 색상변화(옥외노출)

| materials | Before Outdoor exposure | | | After Outdoor exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|----------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 43.54 | -0.88 | 3.25 | -5.44 | 2.15 | 8.61 | 10.40 |
| Araldite AW 106 | 50.57 | -3.28 | 9.90 | -3.45 | 1.74 | 3.03 | 4.91 |
| Devcon 5-Minute | 48.51 | -4.63 | 20.45 | -5.52 | 5.16 | 0.95 | 7.61 |
| CDK 520 | 57.66 | 15.87 | 33.29 | -1.78 | -0.98 | -2.75 | 3.41 |
| Araldite SV 427 | 51.46 | 8.46 | 10.79 | -3.10 | 0.57 | 5.98 | 6.75 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | 1.73 | -2.82 | 4.34 | 5.45 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | -1.56 | -1.50 | 1.48 | 2.62 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | -0.82 | -3.05 | 0.71 | 3.23 |



(a)



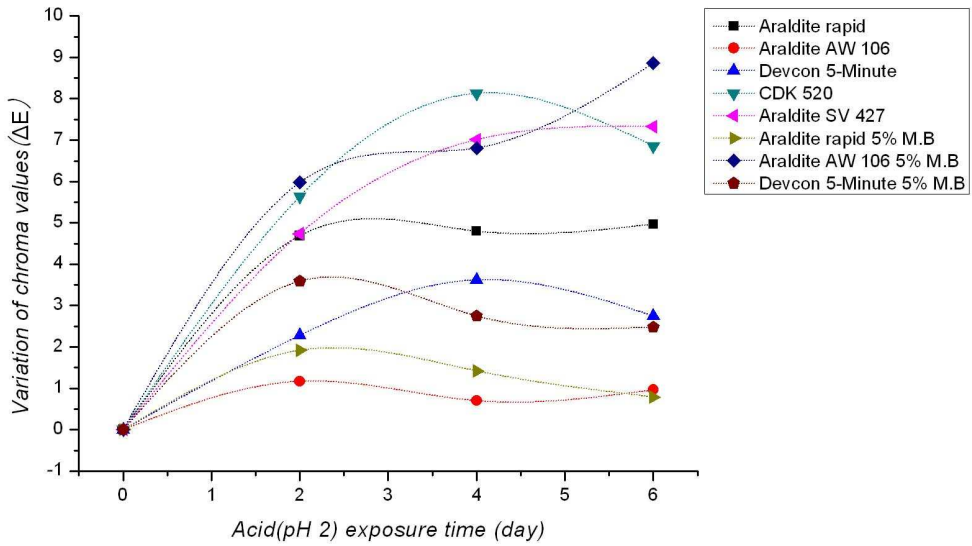
(b)

<圖28> 접합복원재료의 색상변화(실내노출)

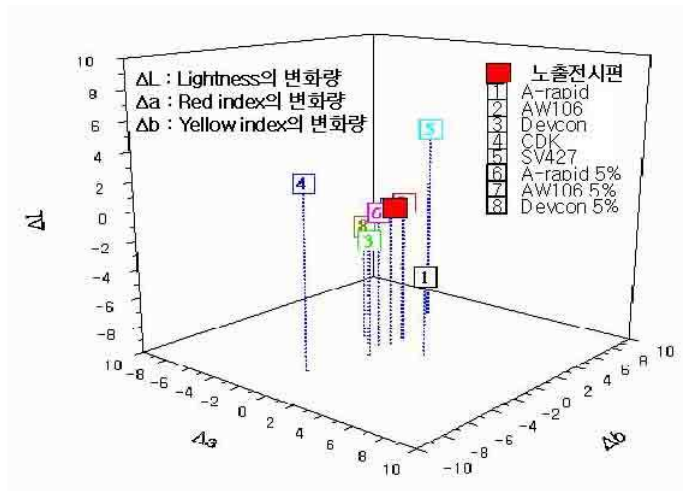
(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL , Δa , Δb

〈표10〉 접합복원재료의 색상변화(실내노출)

| materials | Before Indoor exposure | | | After Indoor exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|---------------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 49.89 | -0.82 | 2.10 | -1.53 | -0.12 | 0.78 | 1.72 |
| Araldite AW 106 | 44.89 | -3.33 | 6.75 | -0.07 | 0.65 | -1.22 | 1.38 |
| Devcon 5-Minute | 41.00 | -3.96 | 16.74 | 0.37 | 0.05 | -1.35 | 1.40 |
| CDK 520 | 58.45 | 15.44 | 32.57 | -0.57 | -0.33 | -1.27 | 1.43 |
| Araldite SV 427 | 51.82 | 8.63 | 10.69 | -1.59 | 0.61 | 0.10 | 1.70 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | 0.30 | -0.22 | -0.92 | 0.99 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | -2.37 | -0.07 | -0.45 | 2.41 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | -1.56 | -0.88 | -1.39 | 2.26 |



(a)



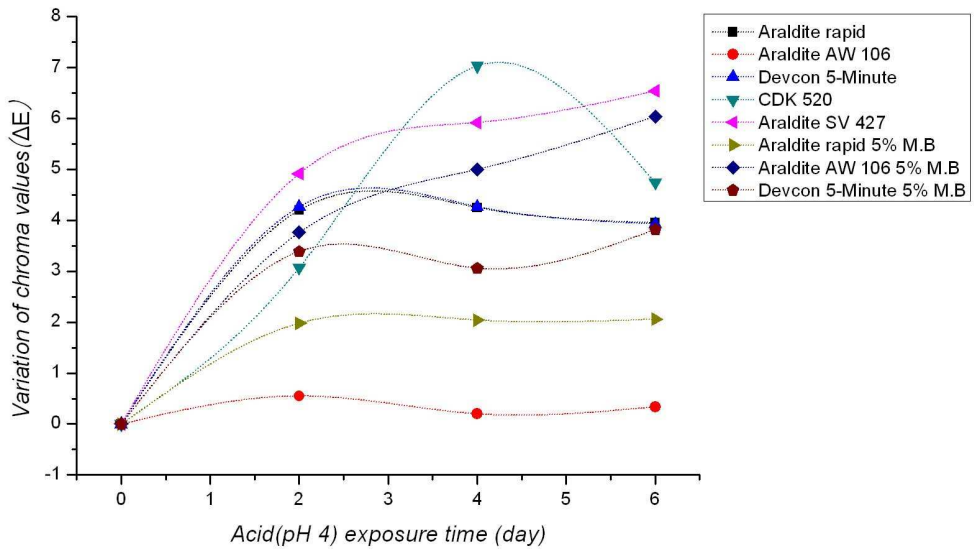
(b)

<圖29> 접합복원재료의 색상변화(pH 2)

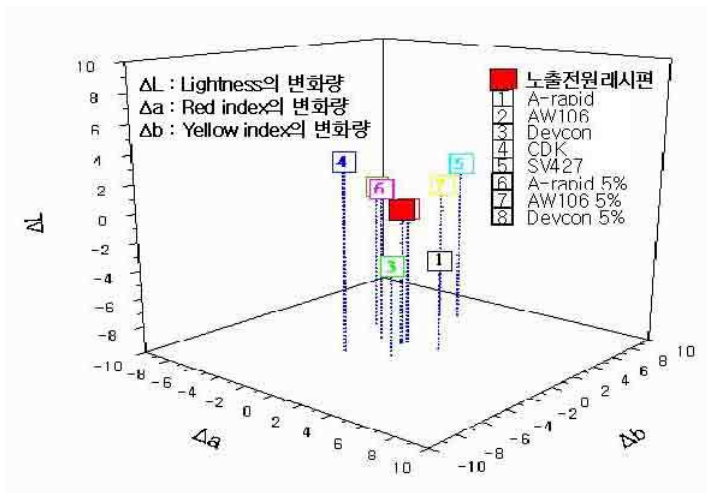
(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL, Δa, Δb

<표11> 접합복원재료의 색상변화(pH 2)

| materials | Before pH 2 exposure | | | After pH 2 exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|-------------------------|-------|-------|------------------------|------------|------------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 42.56 | 0.63 | 14.72 | -4.21 | 2.64 | -0.22 | 4.97 |
| Araldite AW 106 | 44.42 | -1.63 | 9.03 | 0.20 | 0.12 | 0.94 | 0.96 |
| Devcon 5-Minute | 46.99 | -0.48 | 23.84 | -1.75 | 0.21 | -2.12 | 2.75 |
| CDK 520 | 59.15 | 14.73 | 32.03 | 2.74 | -0.71 | -6.25 | 6.86 |
| Araldite SV 427 | 49.42 | 8.68 | 9.01 | 4.23 | -1.80 | 5.72 | 7.33 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | -0.33 | -0.52 | -0.51 | 0.79 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | 2.44 | -2.73 | 8.07 | 8.86 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | -1.60 | -1.89 | -0.18 | 2.48 |



(a)



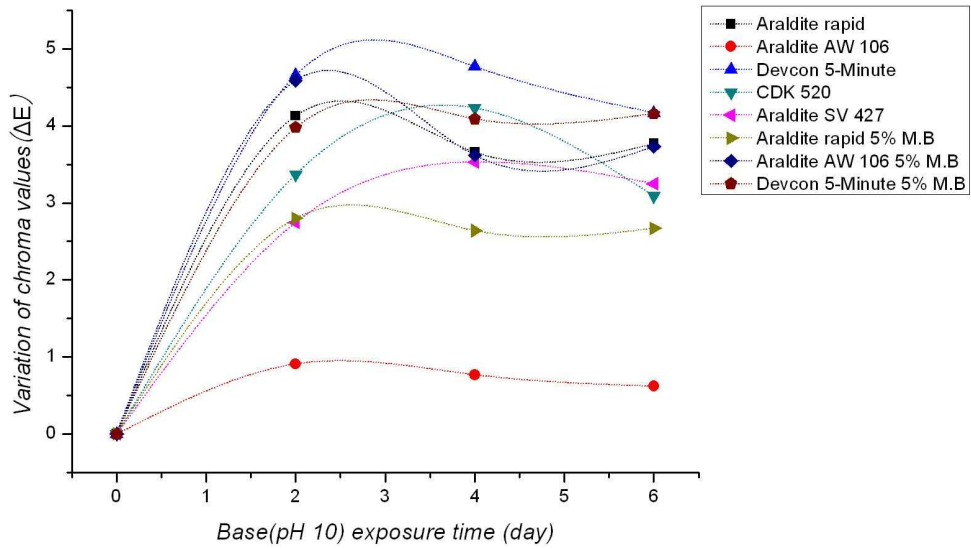
(b)

<圖30> 접합복원재료의 색상변화(pH 4)

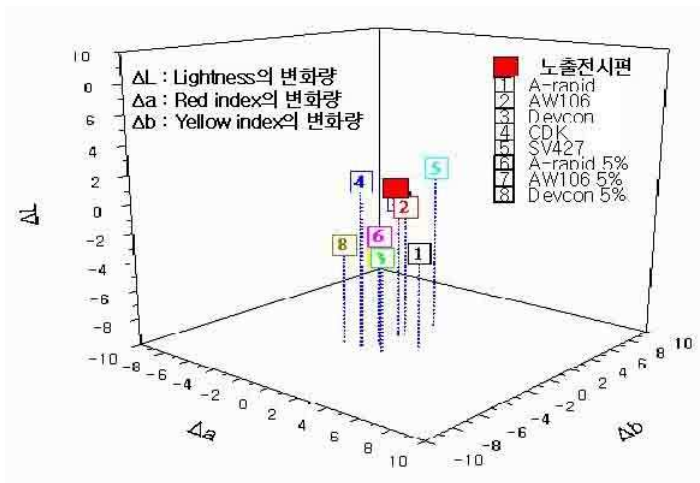
(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL, Δa, Δb

〈표12〉 접합복원재료의 색상변화(pH 4)

| materials | Before pH 4 exposure | | | After pH 4 exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|-------------------------|-------|-------|------------------------|-------|-------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 42.56 | 0.63 | 14.72 | -3.31 | 2.03 | 0.76 | 3.95 |
| Araldite AW 106 | 44.42 | -1.63 | 9.03 | 0.07 | 0.21 | 0.26 | 0.34 |
| Devcon 5-Minute | 46.99 | -0.48 | 23.84 | -3.31 | 0.90 | -1.93 | 3.93 |
| CDK 520 | 59.15 | 14.73 | 32.03 | 3.49 | -1.85 | -2.63 | 4.74 |
| Araldite SV 427 | 49.42 | 8.68 | 9.01 | 1.99 | -0.83 | 6.18 | 6.54 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | 1.14 | -1.71 | 0.23 | 2.06 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | 0.33 | -1.82 | 5.75 | 6.04 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | 0.73 | -3.35 | 1.69 | 3.82 |



(a)



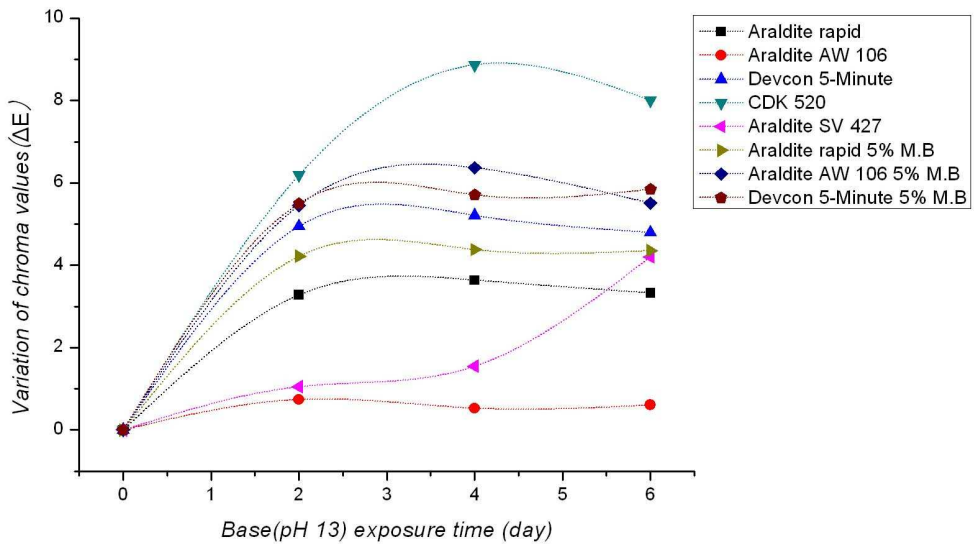
(b)

〈圖31〉 접합복원재료의 색상변화(pH 10)

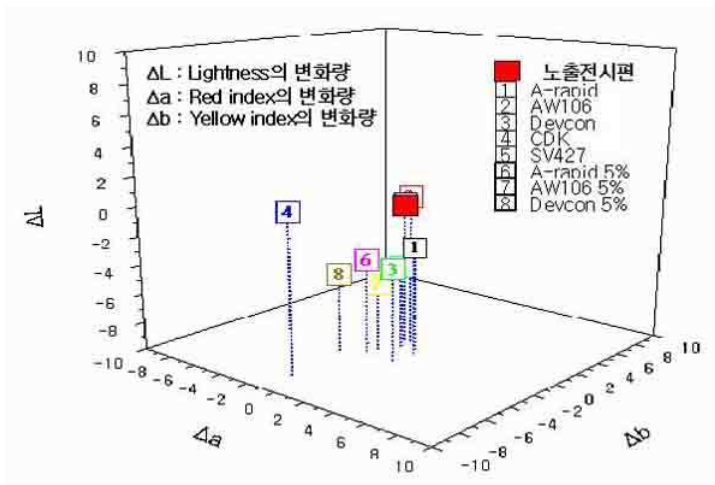
(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL, Δa, Δb

〈표13〉 접합복원재료의 색상변화(pH 10)

| materials | Before pH 10 exposure | | | After pH 10 exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 42.56 | 0.63 | 14.72 | -3.07 | 2.06 | -0.75 | 3.77 |
| Araldite AW 106 | 44.42 | -1.63 | 9.03 | -0.48 | 0.21 | 0.34 | 0.62 |
| Devcon 5-Minute | 46.99 | -0.48 | 23.84 | -3.12 | 1.01 | -2.58 | 4.17 |
| CDK 520 | 59.15 | 14.73 | 32.03 | 1.75 | -0.49 | -2.50 | 3.09 |
| Araldite SV 427 | 49.42 | 8.68 | 9.01 | 1.81 | 0.43 | 2.67 | 3.25 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | -2.03 | 0.13 | -1.73 | 2.67 |
| Araldite AW106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | -3.44 | -0.13 | -1.46 | 3.73 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | -2.87 | -1.85 | -2.38 | 4.16 |



(a)



(b)

〈圖32〉 접합복원재료의 색상변화(pH 13)

(a)노출 시간에 따른 색차(ΔE)변화, (b)12일간 노출 후 ΔL, Δa, Δb

〈표14〉 접합복원재료의 색상변화(pH 13)

| materials | Before pH 13 exposure | | | After pH 13 exposure | | | ΔE |
|--------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------------|
| | L | a | b | ΔL | Δa | Δb | |
| Araldite rapid | 42.56 | 0.63 | 14.72 | -2.27 | 1.94 | -1.49 | 3.33 |
| Araldite AW 106 | 44.42 | -1.63 | 9.03 | 0.50 | 0.35 | 0.08 | 0.61 |
| Devcon 5-Minute | 46.99 | -0.48 | 23.84 | -3.43 | 1.67 | -2.92 | 4.80 |
| CDK 520 | 59.15 | 14.73 | 32.03 | 0.97 | -0.87 | -7.90 | 8.00 |
| Araldite SV 427 | 49.42 | 8.68 | 9.01 | -4.12 | 0.43 | -0.79 | 4.21 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 37.73 | 17.66 | 11.18 | -3.27 | -0.21 | -2.88 | 4.36 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 38.87 | 15.33 | 8.48 | -5.10 | -0.12 | -2.10 | 5.51 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 35.83 | 18.05 | 9.61 | -4.45 | -1.73 | -3.39 | 5.85 |

3. 수분흡수율

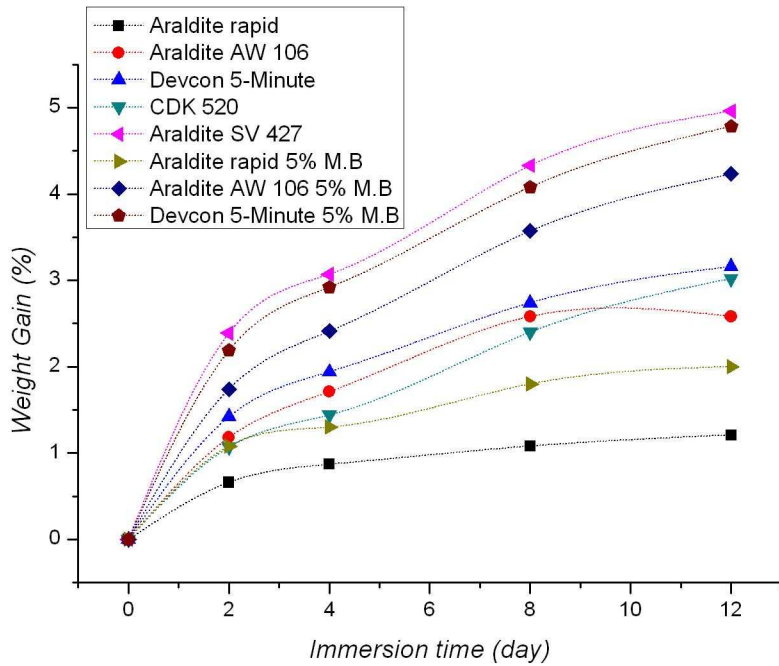
고분자재료는 다습한 공기 중이나 수중환경에 노출되었을 경우, 표면 확산에 의하여 수분을 흡수한다. 에폭시수지에 있어서 수분의 흡수는 매트릭스수지 안으로 물 분자의 확산과 모세관 현상에 의한 침투로 이루어지며 확산속도와 양은 수분의 온도, 실험시편의 표면적과 질량, 그리고 수지의 특성에 따라 달라진다. 또한 고분자의 가교밀도와 구조, 고분자와 수분분자의 친화력, 분자사슬 간에 존재하는 -OH(hydroxyl)기의 숫자와도 밀접한 관계가 있다.

에폭시수지 내에 흡수된 수분은 두 가지 형태로 존재할 수 있는데, 수지와 화학적 결합을 하는 경우와 화학적으로 결합하지는 않고 건조 시 다시 빠져나와 수지의 기계적 성질에는 변화를 주지 않는 경우가 있다.⁶²⁾

<圖33>과 <표15>에 나타난 수분흡수율 측정결과에서는 Araldite rapid가 가장 안정한 것으로 나타났다. Microballoon을 첨가한 경우에는 수분흡수율이 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 충전재가 혼합될 경우 에폭시수지의 결합이 충전재 주위에서 약해지고 충전재와 수지매트릭스 사이에 균열이 생성될 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

<圖34>와 <표16>은 자외선(UV) 조건과 산·염기 조건에 노출시킨 접합복원재료의 수분흡수율 측정결과이다. 이 결과에서 SV 427의 경우 자외선(UV) 조건에서 수분흡수율의 변화가 작고 안정하였으며, 산·염기 조건 하에서는 Araldite rapid, Araldite AW 106 그리고 Devcon이 공통적으로 수분흡수율의 변화가 작고 안정한 것으로 나타났다.

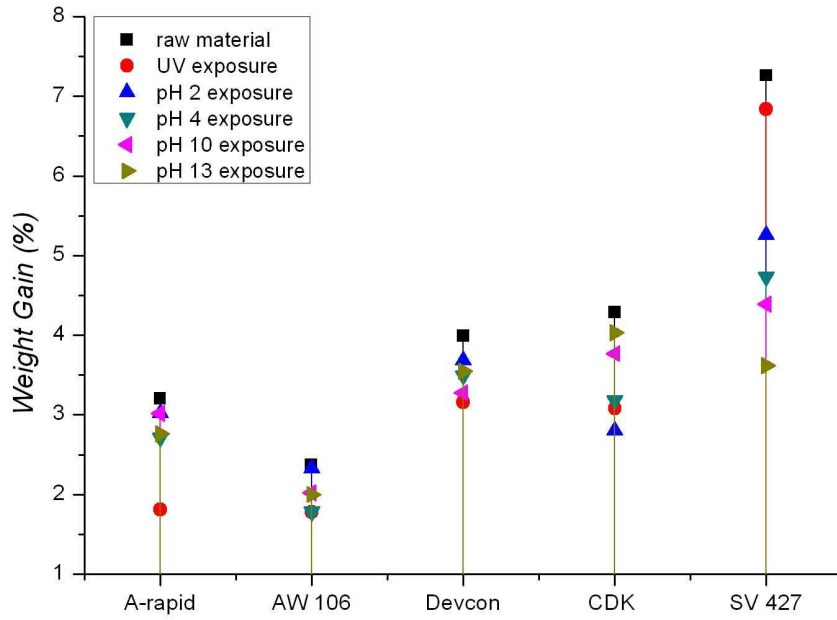
62) 송무섭·문창권, 「수분흡수에 대한 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 관한 연구」, 『Polymer(Korea)』, Vol. 21, No. 3, 한국고분자학회, 1997, pp.480~489.



<圖33> 침지시간에 따른 수분흡수율의 변화

<표15> 침지시간에 따른 수분흡수율의 변화

| materials | 0(day) | 2 | 4 | 8 | 12 |
|--------------------------------------|--------|------|------|------|-------------|
| Araldite rapid | 0 | 0.66 | 0.87 | 1.08 | 1.21 |
| Araldite AW 106 | 0 | 1.18 | 1.71 | 2.58 | 2.58 |
| Devcon 5-Minute | 0 | 1.42 | 1.94 | 2.74 | 3.16 |
| CDK 520 | 0 | 1.07 | 1.44 | 2.4 | 3.02 |
| Araldite SV 427 | 0 | 2.39 | 3.07 | 4.33 | 4.96 |
| Araldite rapid (5% Microballoon) | 0 | 1.08 | 1.3 | 1.8 | 2 |
| Araldite AW 106 (5% Microballoon) | 0 | 1.74 | 2.41 | 3.57 | 4.23 |
| Devcon 5-Minute (5% Microballoon) | 0 | 2.19 | 2.92 | 4.08 | 4.78 |



〈圖34〉 노출조건에 따른 수분흡수율의 변화(12일간 노출)

〈표16〉 노출조건에 따른 수분흡수율의 변화(12일간 노출)

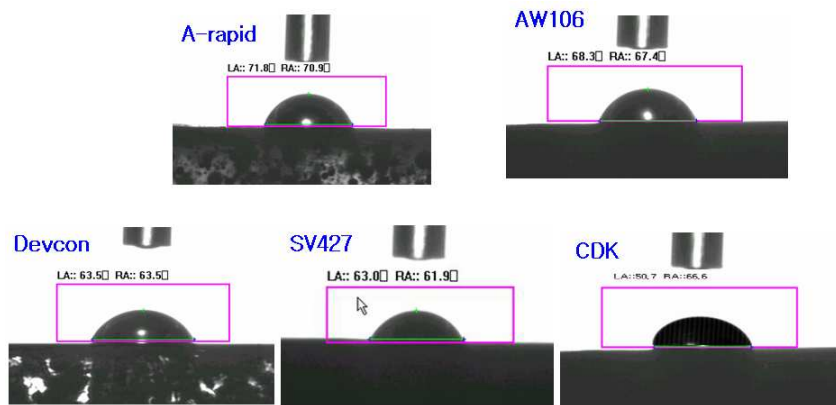
| materials | raw | UV | pH 2 | pH 4 | pH 10 | pH 13 |
|------------------------|-------------|-------------|------|------|-------|-------|
| Araldite rapid | 3.20 | 1.81 | 3.02 | 2.71 | 3.02 | 2.76 |
| Araldite AW 106 | 2.37 | 1.78 | 2.33 | 1.78 | 2.02 | 2 |
| Devcon 5-Minute | 3.99 | 3.16 | 3.68 | 3.49 | 3.28 | 3.55 |
| CDK 520 | 4.29 | 3.08 | 2.8 | 3.18 | 3.77 | 4.03 |
| Araldite SV 427 | 7.26 | 6.84 | 5.26 | 4.73 | 4.39 | 3.62 |

4. 평형접촉각

철제 유물은 부식에 의해 유물 표면에 여러 가지 부식생성물이 형성되어 있으며, 표면의 구조 또한 약해져 있는 상태이다. 따라서 수분이나 기체 상태의 부식인자에 노출되어 있다.⁶³⁾ 일반적으로 부식이 진행된 철제 유물은 표면에 수분이 잘 흡착되는데, 이와 같이 표면에 흡착된 수분은 부식된 철제 유물의 다공성 표면 내부에 머물면서 부식을 촉진하게 된다.

따라서 본 연구에서는 표면장력 측정장치(Phoenix 300, (주)에스이오, Korea)를 이용하여 접합복원재료 자체의 수분에 대한 시료 표면의 평형 접촉각을 측정하였고, 내후성환경에서의 접촉각 변화를 살펴보았다. 또한 이 결과를 통하여 부식인자인 수분에 대한 안정성을 평가하였다.

먼저 접합복원재료의 수분에 대한 시료 표면의 평형 접촉각을 측정한 결과 에폭시계수지 자체의 수분에 대한 안정성은 Araldite rapid > AW 106 > Devcon > SV 427 > CDK의 순서로 나타났다<圖35>.



<圖35> 접합복원재료의 평형접촉각 측정

63) 주60) 앞의 책, pp.17~19.

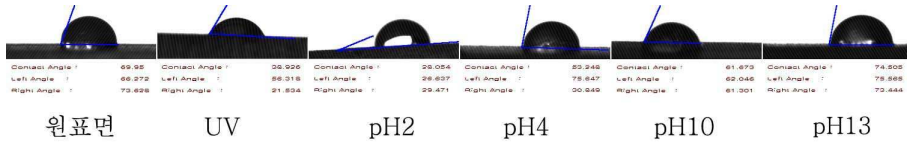
또한 접합복원재료의 노출조건에 따른 평형접촉각의 변화를 <圖36, 37> 과 <표17>에 각각 나타내었다. 이 결과에서 수분흡수율과 동일하게 SV 427이 자외선 조건하에서 가장 안정적이었고, 산·염기 조건에서는 Devcon이 가장 안정적인 것으로 나타났다.

자외선에 노출되기 전 접합복원재료의 초기 접촉각은 $60^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 정도로 약간의 소수성 표면을 나타내고 있다. 이것은 탄화수소를 주축으로 하는 대부분의 고분자 물질에서 나타나는 일반적인 특징으로 표면장력이 약 $40\text{mJ}/\text{m}^2$ 의 값에 해당되는 것을 의미한다. 그러나 $320\sim 380\text{nm}$ 의 자외선에 12일간 노출된 실험시편들은 SV 427을 제외하고는 모두 접촉각이 40° 이하로 낮아졌으며, AW 106의 경우 24.8° 의 최저 접촉각 변화를 보여주었다.

이러한 결과는 단파장인 자외선에 의해 에폭시수지의 표면이 변화되었음을 알려주는 것이다. 300nm 영역의 광 에너지는 $400\text{kJ}/\text{mol}$ 에 해당하는데, 이 값은 탄소 및 수소의 결합에너지보다 큰 값으로 탄화수소 결합이 주를 이루고 있는 고분자 표면의 화학결합을 쉽게 분해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.⁶⁴⁾ 따라서 비활성 상태의 안정된 표면이 전자여기상태가 되고 높은 반응성을 갖는 극성표면으로 변화되어 접촉각이 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

64) 주59) 앞의 책, pp.10~11.

(Araldite rapid)



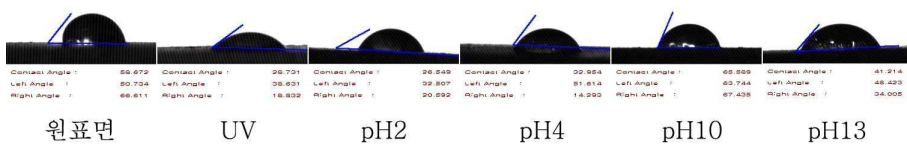
(Araldite AW 106)



(Devcon 5-Minute)



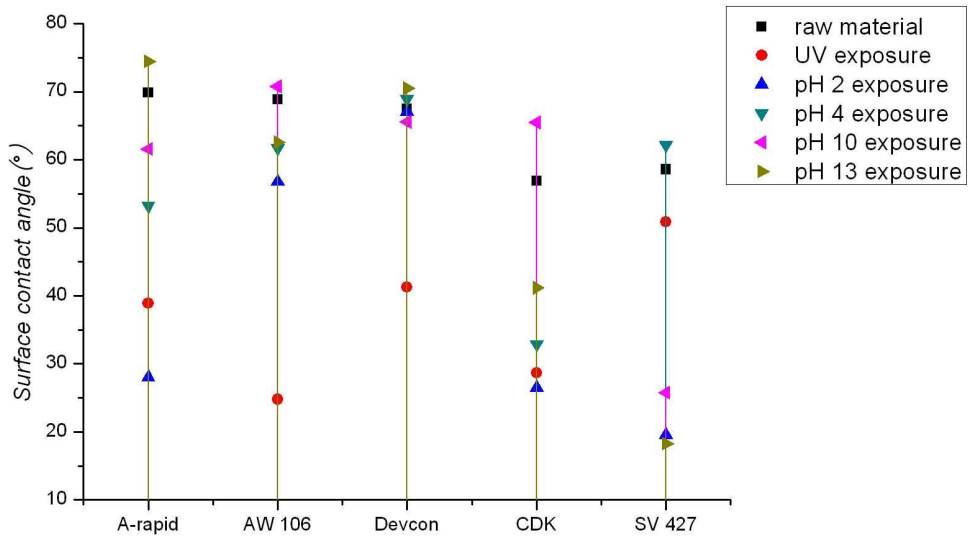
(CDK 520)



(Araldite SV 427)



<圖36> 노출조건에 따른 접합복원재료의 평형접촉각 변화



<圖37> 노출조건에 따른 접합복원재료의 평형접촉각 변화

<표17> 노출조건에 따른 접합복원재료의 평형접촉각 변화

| materials | Araldite rapid | Araldite AW 106 | Devcon 5-Minute | CDK 520 | Araldite SV 427 |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------|---------|-----------------|
| raw | 69.9° | 68.9° | 67.5° | 56.9° | 58.6° |
| UV | 38.9° | 24.8° | 41.3° | 28.7° | 50.9° |
| PH 2 | 28.1° | 56.8° | 67.1° | 26.5° | 19.6° |
| PH 4 | 53.2° | 61.7° | 68.9° | 32.9° | 62.2° |
| PH 10 | 61.6° | 70.8° | 65.6° | 65.5° | 25.8° |
| PH 13 | 74.5° | 62.6° | 70.5° | 41.2° | 18.3° |

V. 결론

내후성실험에 대한 결과를 종합하여 <표18>에 나타내었다. 아래의 표는 철기문화재의 보존처리에 있어 내후성환경을 고려한 적절한 보존처리재료의 선택에 도움을 줄 수 있는 판단기준으로 활용될 수 있을 것이다.

<표18> 철기문화재 접합복원재료의 내후성 실험결과

| 내후성 | 측정방법 | 내후성(강함 > 약함) | |
|----------|-------|---|---|
| 팽창/수축 | TMA | AW 106 > CDK > SV 427 > Devcon > Araldite rapid | |
| 색도 변화 | 색차계 | UV | SV 427 > AW 106 > Araldite rapid > CDK > Devcon |
| | | 실외 | CDK > AW 106 > SV 427 > Devcon > Araldite rapid |
| | | 실내 | AW 106 > Devcon > CDK > SV 427 > Araldite rapid |
| | | 산(pH 2) | AW 106 > Devcon > Araldite rapid > CDK > SV 427 |
| | | 산(pH 4) | AW 106 > Devcon > Araldite rapid > CDK > SV 427 |
| | | 염기(pH 10) | AW 106 > CDK > SV 427 > Araldite rapid > Devcon |
| | | 염기(pH 13) | AW 106 > Araldite rapid > SV 427 > Devcon > CDK |
| UV | 수분흡수율 | SV 427이 공통적으로 안정 | |
| | 평형접촉각 | | |
| 수분 | 수분흡수율 | Araldite rapid > AW 106 > CDK > Devcon > SV 427 | |
| | 평형접촉각 | Araldite rapid > AW 106 > Devcon > SV 427 > CDK | |
| 산/염기 | 수분흡수율 | Araldite AW 106, Devcon이 공통적으로 안정 | |
| | 평형접촉각 | | |

위와 같은 실험결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Araldite AW 106은 온도 상승에 따라 일정하게 팽창이 되었으나, 다른 종류의 접합복원재료는 온도 상승에 따라서 팽창하다가 40℃와 60℃ 사이에서 수축이 일어났다. 이와 같은 팽창/수축의 반복은 부식에 의해 약해져 있는 철제 유물인 피착재와 고분자수지의 탈락을 야기 시킬 수 있으므로 보존처리가 완료된 철기문화재는 항온·항습이 유지되는 수장고에서 반드시 보관해야할 것으로 판단된다.

2. 색도변화율 측정결과 자외선(UV) 조건에서는 SV 427이, 산·염기 조건에서는 AW 106이 안정하였으나, 그 이외의 접합복원재료들은 짧은 시간의 노출에도 큰 색상변화를 일으켰다. 따라서 색도변화에 대한 안정성을 확보하기 위한 방법으로 오랜 시간의 경과에도 물성이 쉽게 변하지 않는 무기질재료와 같은 첨가제의 적용이 필요할 것으로 생각된다.

3. 수분에 대한 안정성은 Araldite rapid가 가장 우수한 것으로 나타났으나 모든 종류의 접합복원재료들이 일정량의 수분을 흡수하는 것으로 조사되었다. 특히 SV 427의 경우에는 수분을 5wt.%까지 흡수하였는데, 목재의 최저 수분흡수율이 8wt.%인 것과 비교할 경우 상당히 많은 양의 수분을 흡수하는 것으로 판단되었다. 이와 같은 결과는 SV 427의 제조 과정에서 충전제로 사용되고 있는 Phenolic Microballoon이 대량으로 첨가되어 에폭시수지 내부의 구조가 다공성으로 변한 것에 기인한 결과라 생각된다.

4. 산·염기에 노출시킨 접합복원재료의 수분흡수율 및 평형접촉각 측정에서 Araldite AW 106과 Devcon이 공통적으로 안정한 결과를 나타내었다. 그러나 다른 종류의 접합복원재료들은 수분흡수율과 평형접촉각의 변화가 큰 것으로 보아 산과 염기에 의한 손상작용이 컸음을 알 수 있다. 따라서 산성비의 영향에 쉽게 노출되는 옥외 환경의 문화재와 탈염과정을

다시 거쳐야하는 철기문화재의 재 보존처리에서는 Araldite AW 106과 Devcon을 사용하는 것이 안전한 처리법이 될 수 있을 것으로 판단된다.

5. 충전제의 첨가에 따른 자외선 노출 실험에서는 충전제의 첨가로 색도 변화의 정도가 크게 줄어들었으나, 열 변형 실험에서는 수축이 증가하였다. 또한 수분환경의 실험에 있어서는 수분의 흡수량이 증가하는 결과를 나타내었다. 따라서 충전제를 첨가해야 할 필요가 있을 경우에는 충전제의 함량을 5wt.%로 하는 것이 철기문화재의 보존처리에 가장 효율적인 것으로 판단된다.

參 考 文 獻

【單行本】

<國內>

- 최광남 編著, 『문화재의 과학적 보존』, 대원사, 1991.
- Tim A. Osswald · Georg Menges 原著, 박정기 · 박오욱 共譯, 『고분자 재료공학』, 시그마프레스, 1998.
- Serope Kalpakjian 原著, 김낙수 · 임용택 · 진종태 共譯, 『공업재료가공학』, (주)피어슨에듀케이션코리아, 1999.
- 김박윤 譯, 플라스틱材料講座 [1] 『에폭시樹脂』, 대광서림, 2000.
- 이난영, 『한국 고대의 금속공예』, 서울대학교 출판부, 2000.
- 이내옥, 『문화재 다루기』, 열화당, 2000.
- 김정근 · 김상호 · 김영철 共著, 『최신재료학』, 도서출판 골드, 2001.
- 김주삼, 『문화재의 보존과 복원』, 책세상, 2001.
- Alan E. Tonelli · Mohan Srinivasarao 原著, 강신영 · 나창운 · 정경호 共譯, 『고분자과학 : Polymers from the Inside Out』, 교보문고, 2004.
- 문창권 · 타까꾸 아끼라 共著, 『고분자복합재료』, 시그마프레스, 2005.
- 이용희, 『문화재 보존처리재료』, 2005 문화재보존과학기초연수교육, 2005.

<國外>

- Thomson, Garry. 『The Museum Environment』, Butterworth, 1978.
- J. Shields, 『Adhesives Handbook』, Butterworth, 1984.
- C. V. Horie, 『Materials for Conservation, Organic Consolidants,

- Adhesives and Coating』, Butterworth & Co. Ltd., 1987.
- Great Britain, 『Science for Conservators 3 : Adhesives and Coatings』, Routledge, 1992.
 - Serope Kalpakjian · Steven R. Schmid, 『Manufacturing Processes for Engineering Materials』, Pearson Education International, 2003.

【論文】

〈國內〉

- 심상철 · 장석규, 「고분자물의 광분해」, 『Polymer(Korea)』, Vol. 3, No. 6, 한국고분자학회, 1979.
- 김병호, 「합성수지의 문화재 적용」, 『보존과학연구』, 제4집, 문화재연구소, 1983.
- 김기주 · 김동변, 「비스페놀 A형 에폭시수지의 Corrosion 및 Erosion에 관한 연구」, 『한국부식학회지』, Vol. 21, No. 1, 한국부식학회, 1992.
- 안춘기, 「에폭시수지의 화학, 합성과 응용」, 『엘라스토머』, Vol. 31, No. 2, 한국고무학회, 1996.
- 문환석, 「출토금속 문화재의 보존과 현황」, 『보존과학회지』, Vol. 6, No. 2, 한국문화재보존과학회, 1997.
- 송무섭 · 문창권, 「수분흡수에 대한 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 관한 연구」, 『Polymer(Korea)』, Vol. 21, No. 3, 한국고분자학회, 1997.
- 김제현 · 문창권, 「장시간의 수분흡수가 유리섬유/에폭시 수지 복합재료의 계면특성에 미치는 영향」, 『Polymer(Korea)』, Vol. 22, No. 3, 한국고분자학회, 1998.

- 심상홍, 「산성비에 의한 에폭시절연재료의 내트리킹성과 표면열화에 관한 연구」, 『삼척산업대학교 산업과학기술연구소 논문집』, 제3집, 1998.
- 임대우·김대진, 「고분자의 광분해」, 『고분자과학과 기술』, Vol. 9, No. 6, 한국고분자학회, 1998.
- 정은식, 「에폭시수지의 유전적 특성에 관한 연구」, 『동의공업대학 논문집』, Vol. 24, No. 1, 1998.
- 김정호 외, 「인공 산성비용액 함침 및 경사 평면법에 의한 옥외용 실리콘 고무의 열화특성 평가」, 『成大論文集(科學技術篇)』, 제50집, No. 1, 1999.
- 김현중 외, 「에폭시수지 접착제의 특성과 응용」, 『접착 및 계면』, Vol. 2, No. 2, 한국접착 및 계면학회, 2001.
- 박종관, 「접착각 특성을 이용한 고분자복합재료의 표면열화 해석」, 『전자 공학회 논문지』, Vol. 39, TE편, No. 3, 2002.
- 주효숙 외, 「접착물성과 접착각의 관계」, 『접착 및 계면』, Vol. 6, No. 1, 한국접착 및 계면학회, 2005.
- 한중성 외, 「자외선 복사의 측정과 분석」, 『조명·전기설비학회 논문지』, Vol. 19, No. 2, 2005.
- 박정렬, 『혼합한 에폭시수지의 열적 성질과 물성 및 망목상 구조에 관한 고찰』, 전북대학교, 석사학위논문, 1993.
- 최병옥, 『망목구조 변화에 따른 에폭시수지의 유전특성에 관한연구』, 광운대학교, 석사학위논문, 1994.
- 신철기, 『에폭시 복합체의 파괴 특성과 수명 예측에 관한 연구』, 광운대학교, 석사학위논문, 1996.
- 김재구, 『TTT경화도표에 의한 에폭시시스템의 경화반응 메커니즘과 반응 속도 규명』, 충남대학교, 석사학위논문, 1999.
- 이상용, 『자외선 처리로 인한 옥외용 폴리머 절연재료의 표면열화 메커니즘 분

- 석』, 인하대학교, 석사학위논문, 2002.
- 허윤현, 『금속유물 보존처리에 사용되는 아크릴 수지의 용제 연구』, 용인대학교, 석사학위논문, 2003.
 - 윤선화, 『UV조사에 의한 Epoxy도막의 노화에 관한 연구』, 부경대학교, 석사학위논문, 2004.
 - 김신희, 『에폭시수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구』, 한서대학교, 석사학위논문, 2005.

【KS】

- KS A 0067, 「L.a.b 표색계 및 L.u.v 표색계에 의한 물체색의 표시 방법」
- KS M 3026, 「플라스틱의 황색도 및 황변도 시험방법」
- KS M 3699, 「접착제 접착 용어」
- KS M 3705, 「접착제 일반시험 방법」
- KS M 3733, 「접착제의 내후성 시험방법 통칙」
- KS M 3820, 「에폭시수지 및 경화제의 시험방법 통칙」
- KS M 3832, 「플라스틱의 광학적 특성 시험방법」
- KS M ISO 62, 「플라스틱-흡수성의 측정」
- KS M ISO 175, 「플라스틱-액체 화학약품 내에서 침지효과의 측정방법」
- KS M ISO 3512, 「불포화 폴리에스테르 및 에폭시수지-부피 수축율 측정」
- KS M ISO 3673-1, 「플라스틱-에폭시수지-제1부 : 호칭」
- KS M ISO 3673-2, 「플라스틱-에폭시수지-제2부 : 시험편제작 및 물성측정」
- KS M ISO 4892-1, 「플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로시험방법-제1부 : 통칙」
- KS M ISO 4892-3, 「플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로시험방법-제3부 :

자외선형광램프」

【Data Sheet】

- 『Safety Data Sheet : Araldite Rapid Resin』 , Bostik Findley, 2003.
- 『Safety Data Sheet : Araldite Rapid Hardener』 , Bostik Findley, 2003.
- 『Product Data : Araldite Rapid Syringe』 , Bostik Findley, 2004.
- 『Safety Data Sheet : Araldite 2011 300g Tube Set Resin』 , Bostik Findley, 2001.
- 『Safety Data Sheet : Araldite 2011 300g Tube Set Hardener』 , Bostik Findley, 2001.
- 『Product Data : Araldite 2011 Two component epoxy paste adhesive』 , Ciba Specialty Chemicals PLC, 1997.
- 『Product Data : Araldite 2011(AW 106 Resin/ HV 953U Hardener』 , Huntsman Advanced Materials Americas Inc, 2004.
- 『Safety Data Sheet : Devcon 5-Minute Fast Drying Epoxy Resin』 , ITW Polymers & Fluids Pty Ltd(Australia), 2005.
- 『Safety Data Sheet : Devcon 5-Minute Fast Drying Epoxy Hardener』 , ITW Polymers & Fluids Pty Ltd(Australia), 2005.
- 『Product Data : Devcon 5-Minute Epoxy』 , ITW Polymers & Fluids (New Zealand), 2002.
- 『Safety Data Sheet : RenPaste SV 427-2』 , Vantico Srl., 2003.
- 『Safety Data Sheet : Ren HV 427-1』 , Vantico Srl., 2003.
- 『Product Data : Modelling Paste, RenPaste SV 427-2/ Ren HV 427-1』 , Huntsman Advanced Materials(Switzerland) GmbH, 2004.

Study on the weathering of adhesives and restoration materials for iron artifacts

Nam, Byong Jik

Department of Cultural Properties
The Graduate School
Gyeongju University

(Supervised by Professor Ahn, Byong Chan)

(Abstract)

In conservation treatment of cultural properties, the polymeric resins can greatly affect to the artifacts. Therefore, the properties of those materials must be investigated whether it is comfortable or not.

In this study, deterioration behaviors of the epoxy resins(Araldite rapid, Araldite AW 106, Devcon 5–Minute, CDK 520, Araldite SV 427) were investigated in various weathering condition such as heat and UV. In addition, to research on the desalination stability and the effect of acid rain in outdoor exposure, the weathering behavior was investigated in acid and base solution respectively. The surface contact angle and the variations of chroma value of the tested sample were measured. The amount of the water absorption was also measured.

As a result,

1. The volume change of the resins were measured depending on temperature. The repetitions of these expansions and shrinkages can cause iron artifacts that have been weakened by corrosion detached; after conservation treatment of the iron artifacts, that should be kept at the constant temperature & humidity condition.

2. In the result of measurement on the chroma value, SV 427 (in UV exposure) and Araldite AW 106 (in Acid/Base exposure) showed less color variation. While the other resins showed bigger color variation in exposure in the weathering conditions. Accordingly, it can be recommended to add inorganic materials whose property does not

change easily in the long term to get stability about color variation.

3. The result of water absorption showed that Araldite rapid was is stable. In consideration of the results SV 427 absorbed about 5wt.%.

4. In the result of the water absorption and surface contact angle, Araldite AW 106 and Devcon(in Acid/Base exposure) were stable.

5. The color variation of the resins with Microballoon addition was reduced. However, the volumeric change depending on temperature and the amount of water adsorption were increased. Therefore, in case of adding filler, the efficiency of the fillers should be carefully considered.

| The good weathering adhesives and restoration materials | | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Variation of chroma value | UV | Araldite SV 427 | |
| | Acid/Base | Araldite AW 106 | |
| Temperature | Araldite AW 106 | UV | Araldite SV 427 |
| Water | Araldite rapid | Acid/Base | Devcon 5–Minute |