

## 팽윤성 광물(스멕타이트)에 대한 발수제의 영향 연구

장세정 · 권기덕 · 김수진

서울대학교 지구환경과학부 · 석조문화재보존과학연구회,  
서울시 관악구 신림동 산 56-1

### The Effect of Water Repellents on Swelling Mineral (Smectite)

Sae Jung Chang, Kideok Kwon and Soo Jin Kim

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University,  
Shillim-dong, Kwanak-ku, Seoul 151-742, KOREA

#### 1. 서 론

수분은 석조문화재의 물리적·화학적 풍화를 일으키는 주 요인이며 특히, 팽윤성 점토광물을 함유한 암석으로 구성된 석조문화재인 경우, 수분에 의한 훼손은 더욱 심각하다(김수진 외, 2000; Helmi, 2000). 그래서 석조문화재 표면에 수분을 차단하기 위한 발수제(water repellents)의 개발과 다양한 암석에 대한 발수제의 반응과 효능에 대해 많은 연구가 이루어 졌다(Rodrigues and Charola, 1996). 특히 Snethlage *et al.*(1995)은 팽윤성 점토광물이 포함된 사암에 양전하를 띤 아미노실레인(aminosilane) 및 계면활성제가 포함되어 친수성을 가진 발수제로 처리한 경우에서는 처리 전보다 습도 증가에 따라 암석의 부피팽창률이 약 70% 감소하였지만, 소수성의 실레인(silane)으로 구성된 발수제로 처리한 경우에는 처리 전 보다 오히려 부피팽창률이 증가하였다고 보고하였다. 그 이유로 양전하를 띤 아미노실레인(aminosilane)이 팽윤성 점토광물 층간에 결합되어있는 양이온들과 교환하여 들어가기 때문 이라고 추측하였다. 이를 뒷받침하기 위하여 Snethlage(1984)는 스멕타이트의 저면간격이 발수제에 의하여 팽창된다는 사실을 발표한 바 있다.

스멕타이트는 2:1층상 점토광물이며 층간에 물분자나 양이온을 결합시켜 c축의 길이를 팽창 시키거나 수축시키는 성질을 가지고 있다(Grim, 1968). 이러한 팽윤성은 사면체 및 팔 면체 시트구조에서의 동형치환에 의해 생긴 충전하를 보상하기 위하여 존재하는 양이온의 결합력이 크지 못할 뿐만 아니라 물과의 친화력 때문에 생기는 것이다(Theng, 1974). 그러 므로 스멕타이트의 층간에서는 이온치환이 쉽게 이루어지며 또한 수분에 의해서도 결정학적 성질이 쉽게 바뀐다. 이것은 즉, 스멕타이트를 함유하는 암석인 경우, 수분의 변화에 따라

암석의 부피가 변하여 결과적으로 암석이 쉽게 파손될 가능성이 있으며 또한, 다양한 화학종으로 구성된 발수제로 처리할 경우, 발수제 종류에 따라 쉽게 결정학적 성질이 바뀌어 석조문화재 보존에 영향을 끼칠 가능성이 있다는 것을 암시한다.

실레인(silane)과 실록세인(siloxane), 실리콘 수지(silicone resins)는 석영과 분자구조가 유사하여 암석과 친화력이 있고 가공성이 좋아 과거로부터 암석의 발수제로 사용되어왔다(Rodrigues and Charola, 1996; Weber and Zinsmeister, 1991). 암석 내 발수제의 침투력을 높이기 위하여 발수제를 유기용매에 희석하고 계면활성제가 함유되어 있는 경우에는 물에 희석하여 사용하며(Wacker-Chemie GmbH, 2000), 암석 종류에 따른 적절한 발수제의 종류와 농도를 선택하기 위해서 많은 연구들이 수행되었다(Gonzalez *et al.*, 2000; De Clercq *et al.*, 1999; Clabach and Lukaszewicz, 1993; Biscontin *et al.*, 1993).

본 연구에서는 팽윤성 점토광물 중 암석에 흔히 함유되어 문제를 일으키는 Na-스멕타이트에 실레인과 실록세인이 서로 다른 상태로 존재하는 발수제들(WACKER 290, WACKER BS 1001, WACKER SMK 1311)을 반응시켜, 실제 발수제가 스멕타이트에 미치는 영향과 발수제로 처리된 Na-스멕타이트의 수분에 대한 거동을 살펴보고, 그것이 석조문화재에 대하여 보존과학적으로는 어떠한 의미를 가지는지 알아보려고 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 Na-스멕타이트는 한국 Sued-Chemie에서 제조되었으며 X선회절분석 결과 Na-스멕타이트로 확인되었다. 발수제는 Wacker-Chemie에서 제조되어 이미 상품화된 세 종류의 발수제(WACKER 290, WACKER BS 1001, WACKER SMK 1311)를 사용하였다. WACKER 290은 100% 실레인/실록세인으로 소수성을 띠며, WACKER BS 1001은 계면활성제가 포함되어 실레인/실록세인이 50% 에멀전 상태로, WACKER SMK 1311은 WACKER BS 1001보다 실레인/실록세인 마이셀 크기가 더 작은 100% 마이크로에멀전 상태로 친수성을 띤다(Wacker-Chemie GmbH, 1999, 2000).

WACKER 290은 에탄올에, WACKER BS 1001과 WACKER SMK 1311은 증류수에 각각 0, 7.7, 11.1, 20.0, 33.3, 100 wt%로 희석시킨 6 ml의 발수제와 0.1 g의 Na-스멕타이트를 아래에 설명한 세가지 방법으로 반응시킨 후, 슬라이드 글라스 위에 정방위시료를 제작하고 공기 중 (10-20 °C, 40-60%)에 건조시킨 후 X선회절분석으로부터 d(001)값을 측정하였다.

제 1 방법(Method 1): 실제 발수제 처리 상황과 가장 비슷하게 전혀 반응 조작을 가하

지 않고 Na-스멕타이트에 여섯 가지 농도의 발수제를 도포하였다.

제 2 방법(Method 2): 발수제와 Na-스멕타이트를 67 시간동안 상온 (10-20 °C) 하에서 250 rpm으로 반응시켰다.

제 3 방법(Method 3): 제 2 방법으로 반응시킨 Na-스멕타이트를 WACKER 290인 경우는 에탄올 두번 및 물 한번으로 세척을 하고, WACKER BS 1001와 WACKER SMK 1311인 경우는 에탄올과 물을 50%로 섞어서 두번 물로 세번 세척하였다.

WACKER 290과 WACKER BS 1001 발수제로 처리한 Na-스멕타이트의 수분에 대한 영향을 알아보기 위하여 아래의 세가지 상태에서 위 시료들을 처리한 후 X선회절분석을 실시하여 d(001)값을 측정하였다.

건조 처리(Enviromental control D): 발수제로 처리한 Na-스멕타이트를 상대습도 0% RH, 30 °C에서 95 시간동안 건조시켰다.

습윤 처리(Environmental control W): 건조 처리한 Na-스멕타이트 위에 스포이드로 두세 방울의 증류수를 떨어뜨리고 두시간 동안 반응시켰다.

가열 처리(Environmental control H): 건조 처리 후 습윤 처리한 Na-스멕타이트를 오븐에 넣고 110 °C에서 다섯 시간동안 건조시켰다.

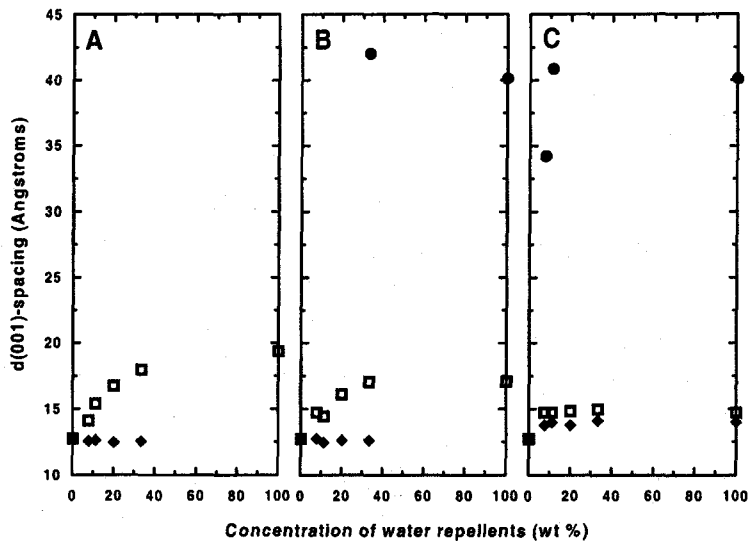
### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. Na-스멕타이트의 발수제에 대한 반응

Na-스멕타이트에 2항에서 언급한 세가지 발수제 (WACKER 290, WACKER BS 1001, WACKER SMK 1311)를 세가지 방법 (Method 1, 2, 3)으로 반응시킨 후 d(001)값을 측정한 결과를 도시화하면 Fig. 1과 같다.

소수성을 띤 WACKER 290으로 처리한 Na-스멕타이트는 세척을 한 경우(Fig. 1 (C))를 제외하고 발수제의 농도가 증가함에도 불구하고 d(001)값의 변화가 거의 없으며 오히려 12.73 Å에서 0.3 Å정도 약간 감소하는 경향을 나타냈다(Fig. 1 (A, B)). 그러나 세척을 한 시료에서는 약 1 Å 정도 팽창된 것이 관찰된다(Fig. 1 (C)).

계면활성제가 포함되어 실레인/실록세인이 에멀전 상태로 구성되어 있고 친수성을 띤 WACKER BS 1001로 처리한 경우에는 발수제의 농도가 증가함에 따라 Na-스멕타이트의 d(001)값이 점차적으로 팽창하는 경향을 나타낸다(Fig. 1). 100 wt% 농도로 Na-스멕타이트에 그냥 도포한 경우(Fig. 1 (A))에는 d(001)값이 12.73Å에서 19.36 Å까지 6.63 Å 팽창하였으며, 67 시간동안 반응시킨 경우(Fig. 1 (B))에는 17.05 Å까지 4.32 Å, 에탄올과



**Fig. 1.** Variation of d(001)-spacings of Na-smectites vs. the concentration of water repellent. (A) Method 1. (B) Method 2. (C) Method 3. ◆: WACKER 290, □: WACKER BS 1001, ●: WACKER SMK 1311.

물로 세척한 경우(Fig. 1 (C))에는 14.72 Å 까지 1.99 Å 팽창하였다.

계면활성제가 포함되어 실레인/실록세인이 마이크로에멀전 상태로 구성되어 있고 친수성을 띤 WACKER SMK 1311로 처리한 경우는 발수제의 농도가 증가함에 따라 Na-스멕타이트의 d(001)값이 급격히 증가하는 경향을 나타냈다(Fig. 1 (B, C)). 100 wt%의 농도로 67 시간동안 반응시킨 경우(Method 2)와 에탄올과 물로 세척한 경우(Method 3) 모두 Na-스멕타이트의 d(001)값이 40.12 Å으로 27.39 Å 팽창하였다.

이렇게 발수제의 종류에 따라 Na-스멕타이트의 d(001)값의 팽창이 확연히 다르게 나타나는 이유는 발수제의 화학적 성질, 즉, 1) 소수성과 친수성, 2) 실레인/실록세인의 입자 크기 등으로 생각해 볼 수 있다. 계면활성제가 들어 있어 친수성을 나타내는 WACKER BS 1001과 WACKER SMK 1311의 경우는 발수제의 농도가 증가할수록 Na-스멕타이트의 층간이 더 팽창하는 경향을 나타내는 반면, 소수성을 띤 WACKER 290인 경우는 Na-스멕타이트의 층간 팽창에 전혀 영향을 미치지 않고 오히려 0.3 Å 정도 감소되었다. 즉, 친수성을 띤 발수제 (WACKER BS 1001, WACKER SMK 1311)의 경우에는 농도 증가에 따라 층간에 물분자와 결합하여 팽윤성을 지닌 Na-스멕타이트의 층간속으로 발수제를 구성하고 있는 화학종이 들어가 점토-유기 복합체를 형성하면서 층간이 팽창하는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 두 가지 발수제 모두 친수성을 가지지만 WACKER BS 1001보다 실레인

실록세인의 마이셀 크기가 작은 WACKER BS 1311에서는 Na-스멕타이트의 층간 팽창이 두드러진 것으로 보아 입자가 작을수록 스멕타이트의 층간 이온교환 능력이 좋은 것을 알 수 있다. 이는 Na-스멕타이트를 함유한 암석을 물로 희석한 발수제로 처리할 경우, 화학종이 층간에 들어가 부피 변화를 증가시키며 그로 인해 암석 훼손을 가속화 시킬 우려가 있다고 생각할 수 있다. 그러나 발수제로 처리한 Na-스멕타이트의 팽창 메커니즘을 정확히 밝히기 위해서는 각 발수제의 구성 성분들에 대한 정확한 정보가 더 필요하다.

발수제로 처리한 시료들을 에탄올과 물로 세척한 결과(Fig. 1 (C)), WACKER SMK 1311의 경우에는 세척 전(Fig. 1 (B))과 비교하면 d(001)값의 변화가 거의 없는 반면, WACKER BS 1001의 경우에는 발수제를 그냥 도포한 결과(Fig. 1 (A))에 비해서 에탄올과 물로 세척한 후에는 d(001)값이 3분의 1가량 줄어들었고, WACKER 290의 경우에는 오히려 약 1Å 늘어났다. 이는 실제 발수제로 처리된 암석이 수분에 노출될 경우 WACKER SMK 1311을 제외하고 암석의 부피 변화를 야기시킬 수 있다는 것을 유추할 수 있다.

### 3.2. 발수제로 처리된 Na-스멕타이트의 수분에 대한 거동

발수제(WACKER 290, WACKER BS 1001)로 처리한 Na-스멕타이트를 건조 처리(Environmental control D), 습윤 처리(Environmental control W), 110 °C에서 가열 처리(Environmental control H)를 한 후 d(001)값을 측정한 결과를 도시화 하면 Fig. 2와 같다. WACKER 290으로 처리한 경우에는 처리하지 않은 경우보다 발수제 농도에 관계없이 주위 습도 변화에 더 민감한 것을 관찰할 수 있다(Fig. 2 (A)). 그러나 WACKER BS 1001로 처리한 경우에는 주위의 수분 변화가 저농도로 처리할 경우는 처리전과 비슷한 거동을 보이지만, 고농도로 처리한 시료에서는 거의 d(001)값의 변화를 보이지 않는다(Fig. 2 (B)).

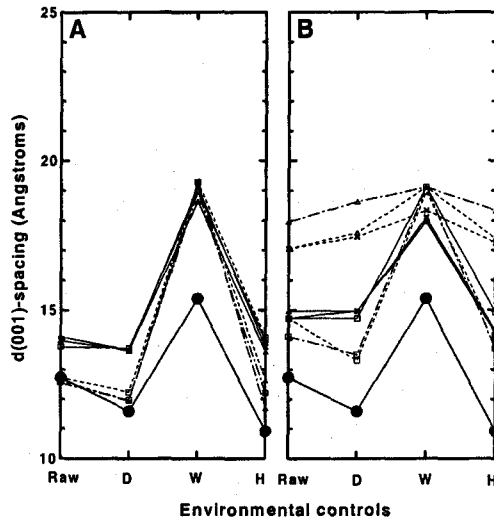
수분의 변화에 따른 d(001)값의 변화를 좀 더 잘 나타내기 위해서 습윤 상태와 그리고 110 °C에서 가열한 후의 d(001)값의 차이( $\Delta d(001)$ ; Eq. 1)를 발수제 농도에 따라서 도시하였다 (Fig. 3).

$$\Delta d(001) = d(001)_w - d(001)_h \quad (1)$$

W: 2 시간 동안 물에 젖게함.

H: 110 °C에서 5 시간 동안 가열함.

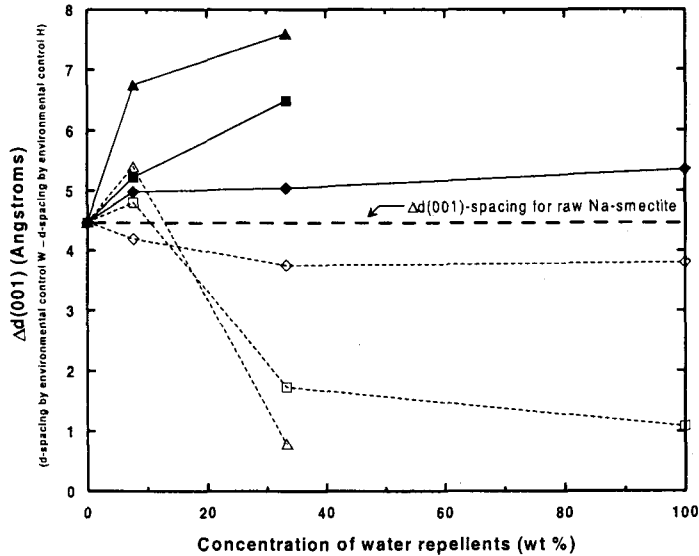
WACKER 290의 경우, 처리 후 Na-스멕타이트의  $\Delta d(001)$ 는 처리하기 전 순수한 Na-스멕타이트의  $\Delta d(001)$  (4.47 Å)보다 크며, 발수제의 농도가 진해질수록 그 차이가 커지는 것



**Fig. 2.** d(001)-spacings of Na-smectites treated with water repellents of different concentrations. (-●-: No water repellent treatment, □: 7.7 wt%, △: 33.3 wt%, ×: 100 wt%) by three different methods (---: method 1, - - - - -: method 2, —: method 3) under three different environmental controls (Raw: No treatment, D: Drying at 0% RH and 30 °C for 95 hours, W: Wetting for 2 hours, H: Heating at 110 °C for 5 hours). A : WACKER 290, B: WACKER BS 1001. For clarity, data points have been connected by lines.

을 알 수 있다(Fig. 3). 또한 스멕타이트 층간 뿐만 아니라 외부에도 발수제가 코팅을 하고 있는 경우(Method 1, 2)에 비해서 세척을 통하여 여분의 발수제를 제거한 경우(Method 3)가 오히려  $\Delta d(001)$ 가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Na-스멕타이트를 함유한 암석을 WACKER 290으로 처리할 경우 오히려 수분에 의한 부피 변화가 증가되어 그로 인해 암석의 훼손을 가속화시킬 우려가 있다고 생각할 수 있다. 이러한 결과는 소수성을 띠는 발수제로 팽윤성 점토광물이 포함된 사암을 처리한 결과, 처리 전보다 오히려 부피 팽창률이 증가하였다는 Sneath et al.(1995)의 연구 결과와도 일치한다.

WACKER BS 1001인 경우, 반응 후 Na-스멕타이트의  $\Delta d(001)$ 값이 7.7 wt% 농도로 반응시킨 경우를 제외하고, 반응하기 전 순수한 Na-스멕타이트의  $\Delta d(001)$  (4.47Å)보다 작으며, 발수제의 농도가 진해질수록 그 변화 정도가 작아지는 것을 알 수 있다(Fig. 3). 특히 33.3 wt% 이상의 농도로 반응시킨 경우  $\Delta d(001)$ 가 급격히 줄어든 것을 관찰할 수 있다. 또한 스멕타이트 층간 뿐만 아니라 외부에도 발수제가 코팅을 하고 있는 경우(Method 1, 2)에 비해서 세척을 통하여 여분의 발수제를 제거(Method 3)할수록 수분에 의한 부피 팽창 제어 능력이 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 Na-스멕타이트를 함유한 암석을



**Fig. 3.** Difference of d(001)-spacings ( $\Delta d(001)$ ) of Na-smectites between two different environmental controls W and H vs. the concentration of water repellents (W: Wetting for 2 hours, H: Heating at 110 °C for 5 hours). For WACKER 290, -▲ -: method 1, -■ -: method 2, and -◆ -: method 3. For WACKER BS 1001, -△ -: method 1, -□ -: method 2, and -◇ -: method 3. For clarity, data points have been connected by lines.

WACKER BS 1001로 처리할 경우 수분에 의한 부피 변화가 감소되며 실제 보존 처리시 고농도를 사용하는 것이 효과적이라고 사료된다. 이러한 결과는 또한 친수성을 띠는 발수제로 팽윤성 점토광물이 포함된 사암을 처리한 경우, 처리 전보다 오히려 습도 증가에 따른 부피팽창률이 약 70% 감소하였다는 Sneath *et al.*(1995)의 연구 결과를 뒷받침해 주고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 각종 발수제가 Na-스멕타이트의 팽윤성에 미치는 영향이 환경적 요인 측면에서 연구되었는 바 실제 Na-스멕타이트를 포함한 암석으로 구성된 석조물을 발수제로 처리할 경우 다음과 같은 사항을 주의하여야 할 것이다.

(1) 친수성을 띠는 발수제 (WACKER BS 1001, WACKER SMK 1311)를 사용할 경우 농도 증가에 따라서 Na-스멕타이트의 층간이 팽창하였으나 처리 후 수분에 의한 층간 팽창은 거의 일어나지 않았다. 즉, Na-스멕타이트를 포함한 암석으로 구성된 석조물에 친수성의

발수제로 처리할 경우, 처리 후 물분자가 Na-스멕타이트 층간에 들어가는 것을 막아주어 암석의 부피 팽창을 방지하는 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 그러나 처리과정 동안에 발수제에 포함된 화학종이 층간에 들어가면서 암석의 부피를 팽창시키므로 이것이 오히려 암석을 훼손시킬 수 있다는 것을 고려하여야 할 것이다.

(2) 소수성을 띤 발수제(WACKER 290)를 사용할 경우, 처리 시 Na-스멕타이트의 층간 팽창은 일어나지 않았지만 처리 후 오히려 처리 전보다 수분에 의한 층간 팽창을 증가시켰다. 즉, Na-스멕타이트를 포함한 암석으로 구성된 석조물에 소수성의 발수제로 처리할 경우, 처리 전보다 오히려 수분에 의한 부피 변화를 증가시키며 그로 인해 암석 훼손을 가속화시킬 우려가 있다.

(3) 결론적으로 Na-스멕타이트의 층간 거리의 변화는 Na-스멕타이트를 함유한 암석의 부피 변화를 야기시키므로 이러한 암석으로 구성된 석조문화재를 발수제로 처리할 경우 암석 구성광물에 대한 사전 연구 및 처리 전 예비실험 연구가 필요하다.

## 참고문헌

- 김수진, 이정후, 노진환, 안중호, 최진범, 조현구, 최현수, 유재영, 정기영, 김강주 (2000) 해남 공룡화석지 보존방안 학술연구. 전라남도 해남군.
- Biscontin, G., Maravelaki, P., Zendri, E., Glisenti, A. And Tondello, E. (1993) Investigation into the interaction between aqueous and organic solvent protection and building materials. In: Thiel, M.-J. (Ed.), Conservation of Stone and Other Materials. E & FN Spon, 689-696.
- Clabach, J. and Lukaszewicz, J. W. (1993) Silicone emulsion concentrate VP 1311 as a water repellent for natural stone. In: Thiel, M.-J. (Ed.), Conservation of Stone and Other Materials. E & FN Spon, 697-704.
- De Clercq, H., Vandenberghe, D. and De Witte, E. (1999) Application modalities of silicon based water repellent agents. In: 5th Internationales Kolloquium: Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen-MSR '99. AEDIFICATIO Publishers, 763-774.
- Gonzalez, R. F., de Azcona, M. C. L., Martín, F. M., de Buergo Ballester, M. A. and Blanco, J. R. (2000) A comparative study of the efficiency of siloxanes, methacrylates and micro-waxes-based treatments applied to the stone materials of the Royal Palace of Madrid, Spain. In: Fassina, V. (Ed.) Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Vol. 2. Elsevier, 235-243.
- Grim, R. E. (1968) Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York.
- Helmi, F. M. (2000) Geoegyptology of Al-Muzawaka Tombs, Dakhla Oases, Egypt. In: Fassina, V. (Ed.), Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Vol. 1, Elsevier, 99-107.



- Rodrigues, J. D. and Charola, A. E. (1996) General report on water repellents. *Science and Technology for Cultural Heritage, The ICCROM International Colloquium*, 5(1), 93-103.
- Snethlage, R., Wendler, E. and Klemm, D. D. (1995) Tenside im Gesteinsschutz-bisherige Resultate mit einem neuen Konzept zur Erhaltung von Denkmälern aus Naturstein. In: Snethlage, R. (ed.), *Natursteinkonservierung in der Denkmalpflege*, Verlag Ernst & Sohn GmbH, Berlin.
- Snethlage, R. (1984) *Steinkonservierung 1979-1983. Arbeitsheet 22, Bayerischen Landesamt fuer Denkmalpflege.*
- Theng, B. K. G. (1974) *The Chemistry of Clay-Organic Reactions.* Wiley, New York.
- Wacker-Chemie GmbH (2000) WACKER BS: Protecting facades with silicones. Catalog No. 5492e 6.00, Wacker-Chemie GmbH.
- Wacker-Chemie GmbH (1999) *Silicones: Compounds and Properties.* Catalog No. 4945e 7.99, Wacker-Chemie GmbH.
- Weber, H. and Zinsmeister, K. (1991) *Conservation of Natural Stone; Guidelines to Consolidation, Restoration and Preservation.* Expert Verlag.