

新案 海底 古代般의 科學的 保存處理(VI)

崔光南, 金益柱, 鄭兩好

목 차

| | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| I. 서 론 | III. 粘度를 이용한 P.E.G의 濃度 測定 |
| II. 2단계 P.E.G 처리에 의한 신안선재의 치수 안정화 연구 | 1. 概 要 |
| 1. 연구내용 | 2. 實 驗 |
| 2. 연구결과 | 3. 結果 및 考察 |

I. 서 론

1981年 8月 25日부터 약 7年 3個月間 木浦文化財保存處理場에서는 新安海底 古代般의 科學的 保存處理를 실시하고 있다. 그간 매년 保存科學研究誌를 통하여 新安海底 古代般의 復元에 대한 조사·연구를 理化學的 調查 등을 중심으로 발표한 바 있으며 이번에는 가장 중요한 두가지 과제를 다뤄 보고자 한다.

現在까지 대형 수침목재의 보존처리에는 polyethylene glycol용액으로 침적시키는 방법이 일반적으로 채택되고 있다. 이 방법은 木材의 微細한 毛細管속으로 安定化 합성물을 침투시켜 木材 内部의 물과 置換시키는 것인데 합성물이 細胞壁에 강하게 부착되면 수분이 담당하고 있던 팽창의 기능을 대신하며 木材 内部에 잔존하며 강화작용을 하게 된다. 그러나 대개의 水沈木材는 심하게 부식된 조직의 외부층이 약하게 부식된 木材의 심재를 감싸고 있다. 그러므로 木材의 부식상태 즉 잔류조직의 超微細構造에서 큰 차이를 보이고 있는 경우의 水沈木材는 단일 分子量만의 P.E.G로는 최상의 치수안정화를 가질 수 없다. 이를 극복하기 위해서는 多段階의 처리가 요구되는 것이다.

이에 대한 일련의 실험실적 안정화 실험결과와 함께 대형 함침탱크에 2~3년간 硬化處理를 실시하는데 수시로 농도상승과 현재 濃度量을 測定하여야 하는 등 번거로운 작업이 요구되며 또한 그 測定方法의 정확도에 있어서 여러 문제점이 제기되므로 粘度를 이용한 P.E.G용액의 농도측정을 시도해 본 결과 지금

까지의 약점을 어느 정도 보완할 수 있었는데 그 研究結果를 체계적으로 정리해 보았다. 이 研究는 鄭兩好 研究員이 담당하였다.

表-1은 1988年 11月 30日 現在 本 處理所의 보존처리 實績이며 計劃대로 차질없이 진척되고 있어 한창 工事が 進行중인 新安海底遺物展示館이 1991년에 竣工되면 예정대로 곧 바로 組立・復元作業을 수행할 수 있을 것으로 豫상한다.

表-1. 新安海底遺物 保存處理 實績 '88.11.30 現在

| 遺物名 | 處理內容 數量 | (1) 實測 記錄 | (2) 脫鹽 完了 | (3) 硬化處理 | | | (4) 備考 * 處理 完了 |
|-----|------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|---------------|----------------------|
| | | | | (가) 알콜置換 | (나) 乾燥處理 | (다) PEG 沈積 | |
| 선체면 | 434 | 419 | 333 | — | — | 333 | * 98 |
| 구조물 | 59 | 51 | 36 | — | — | 36 | * 28 |
| 용골 | 4 | 4 | 3 | — | — | 3 | — |
| 방형재 | 223 | 223 | 96 | 7 | — | 89 | * 67 |
| 목편류 | 829 | 829 | 779 | — | — | 779 | * 701 |
| 자단목 | 975 | 975 | 975 | — | 975 | — | * 975 |
| 계 | 2,524 | 2,501 | 2,222 | 7 | 975 | 1,240 | * 1,869 |
| | | | | 2,222 | | | |

* (4)의 처리완료 수는 (3)의 처리수량 내에 포함됨.

II. 2段階 PEG處理에 의한 新安船材의 치수안정화 연구

1. 研究內容

本 研究는 신안선재의 保存處理에 기 적용되고 있는 2단계 PEG처리방법의 개선과 保存處理時 發生할 수 있는 問題點의 사전과약을 위한 제실험의 일환으로 실시한 것이다.

연구의 초점은 부후정도(최대함수율로 표시)의 차이에 따른 PEG處理 終了濃度を 설정하는 것과, PEG處理 후 건조시의 적정한 溫・濕度 조절 기준을 파악하는데 있었다.

研究에 사용된 시료는 마미송(광엽삼나무와 함께 용골, 외판재등 신안선의 주요부재)으로서 하나의 부재를 표층부(부후가 심한 층)와 내부(부후가 덜 심한층)로 區分하여 각각 실험하였다.

PEG處理 시편의 규격은 5×30×30mm(ℓ×r×t)였으며, 각 농도급별 시편의

수는 1편이었다. 따라서 본 실험은 두 부위별 시편들이 모두 동질이라는 가정 하에 해석되어야 하는 예비실험의 결과임을 밝혀 둔다. 최대흡수율 측정을 위한 시편은 5×30×30mm크기로 부위별 각 3편을 취하였다.

시편의 방향별 길이 측정은 마이크로미터(Mitutoyo 0~25mm, 25~50mm 측정 한계: 0.01mm)를 사용하여 1/100mm까지 측정하였으며, 중량변화 測定은 화학천 평(Sartorius 측정한계: 0.1mg)을 사용하여 1/100g 까지 측정하였다.

시편의 건조는 질산마그네슘($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 포화수용액을 채운 진공데시 케이터(Nalgene 5310~0250)를 사용하였으며, 진공조작은 감압펌프(한일산업 배기속도: 30 l/min, 모터: 0.3KVA)를 사용하였다.

溫度는 조절하지 못한 狀態였으며 다만 실험기간 중의 室內溫度는 15~20℃ 였음을 밝혀둔다.

PEG는 400과 4,000을 사용하여 일단계(PEG 4,000)와 2단계 (20% 400 처리 후 30% 4,000부터 90%까지)로 처리하였으며, 處理期間은 농도급별 각 2일간이 고 PEG 4,000 50%이상의 농도에서는 50~55℃의 항온을 유지(항온 조작은 木 浦保存處理場에서 사용하고 있는 가온탱크 이용) 하였다.

2. 研究結果

실험결과는 표 2-1, 2-2와 같았으며, 항수축율(Anti-Shrink Efficiency:ASE) 로써 PEG處理後의 치수안정성을 표시하였다.

表 2-1. 馬尾松 深腐朽材 (Mmax = 515 %)의 PEG處理後 收縮率과 抗收縮率

| Sample | β cs % | ASEcs % | Treatment |
|--------|--------------|---------|------------------------------|
| H -0 | 26.47 | 0 | Without |
| H-1-1 | 13.94 | 47.3 | 10 % PEG 4000 |
| 2 | 11.34 | 57.2 | 20 % " |
| 3 | 6.88 | 74.0 | 30 % " |
| 4 | 5.55 | 79.0 | 40 % " |
| 5 | 6.97 | 73.7 | 50 % " |
| 6 | 6.78 | 74.4 | 60 % " |
| 7 | 6.14 | 76.8 | 70 % " |
| 8 | 4.44 | 83.2 | 80 % " |
| 9 | 2.97 | 88.8 | 90 % " |
| 10 | 3.49 | 86.8 | 95 % " |
| H-2-1 | 5.84 | 77.9 | 20 % PEG 400 & 30 % PEG 4000 |
| 2 | 6.55 | 75.3 | " 40 % " |
| 3 | 6.49 | 76.5 | " 50 % " |
| 4 | 7.55 | 71.8 | " 60 % " |
| 5 | 3.02 | 88.7 | " 70 % " |
| 6 | 2.46 | 91.7 | " 80 % " |
| 7 | 3.47 | 86.9 | " 90 % " |

RH 58 %에서 건조

表 2-2. 馬尾松 深腐朽材 (Mmax = 406 %)의 PEG處理後 收縮率과 抗收縮率

| Sample | β cs % | ASE cs % | Treatment |
|--------|--------------|----------|------------------------------|
| M -0 | 23.74 | 0 | Without |
| M-1-1 | 11.69 | 50.8 | 10 % PEG 4000 |
| 2 | 10.28 | 56.7 | 20 % " |
| 3 | 5.49 | 76.9 | 30 % " |
| 4 | 3.71 | 84.4 | 40 % " |
| 5 | 5.98 | 74.8 | 50 % " |
| 6 | 5.50 | 76.8 | 60 % " |
| 7 | 4.45 | 81.3 | 70 % " |
| 8 | 6.39 | 73.0 | 80 % " |
| 9 | 6.30 | 73.5 | 90 % " |
| M-2-1 | 2.07 | 91.3 | 20 % PEG 400 & 30 % PEG 4000 |
| 2 | 4.09 | 82.8 | " 40 % " |
| 3 | 2.75 | 88.4 | " 50 % " |
| 4 | 5.29 | 77.7 | " 60 % " |
| 5 | 3.32 | 86.0 | " 70 % " |
| 6 | 2.51 | 89.4 | " 80 % " |
| 7 | 4.95 | 79.2 | " 90 % " |

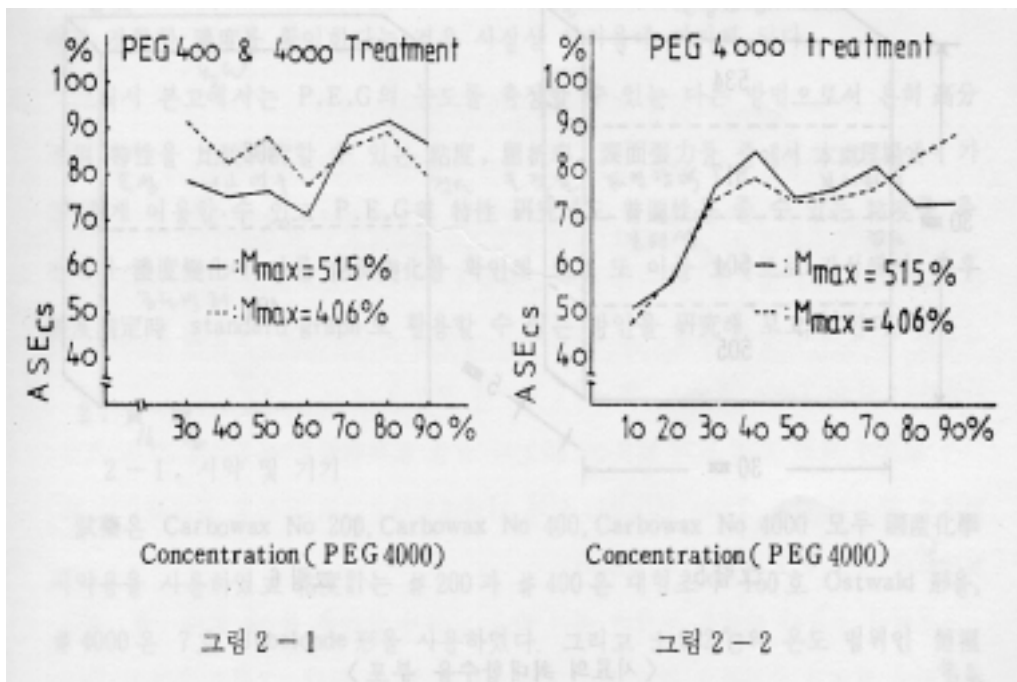
RH 58 %에서 건조

$$ASE = \frac{\beta_0 - \beta}{\beta_0} \quad \beta_0 = \text{미 처리재의 수축율}$$

$$\beta_{cs} = \text{횡단면 수축율} \quad \beta_{cs} = \text{횡단면 수축율}$$

그림 2-1, 2-2, 2-3, 2-4는 실험결과를 그래프화 하여 비교한 것으로 결과는 아래와 같았다.

- 1) 그림 2-1에서 볼 수 있듯이 2단계 PEG처리시 처리의 종료농도는 70~80%가 적합함이 두 경우에 일치하고 있다.
- 2) 부후농도가 비교적 낮은 부재(그림 2-3)는 2단계 처리시 PEG 4,000의 저농도에서도 비교적 높은 치수안정화 효과가 나타났으며, 농도의 증가에 따라서 그 정도가 높아지지 않았다. 이는 그림 2-2의 PEG 1단계 처리와 비교하여 볼 때 부후도가 심할수록 2단계 처리의 효과가 높은 것을 알 수 있다.
- 3) 그림 2-3, 2-4에서는 2단계 PEG처리의 효율성을 비교하여 볼 수 있다.
- 4) 최대함수율(Mmax)의 구성은 그림 5, 6과 같았다.



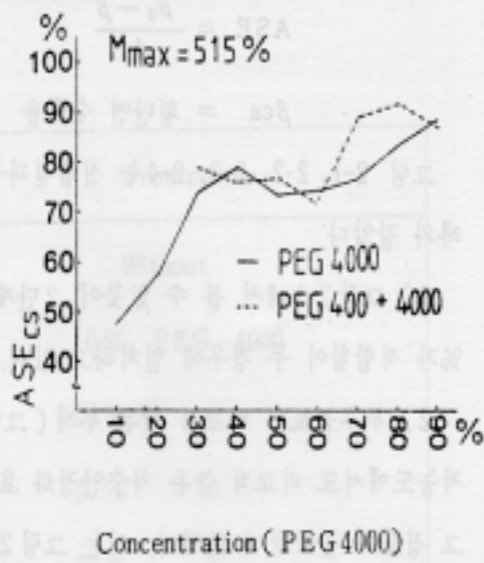
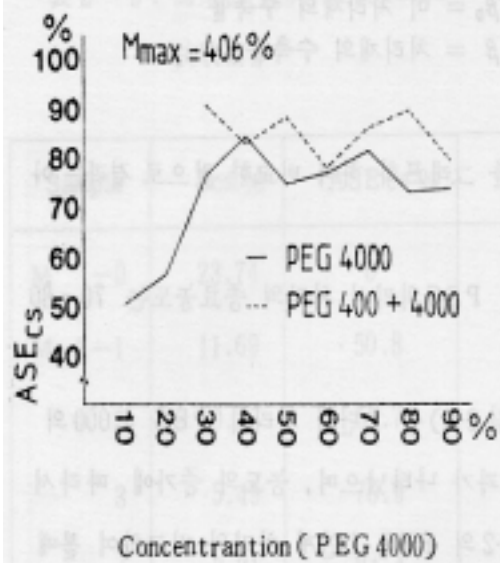


그림 2-3

그림 2-4

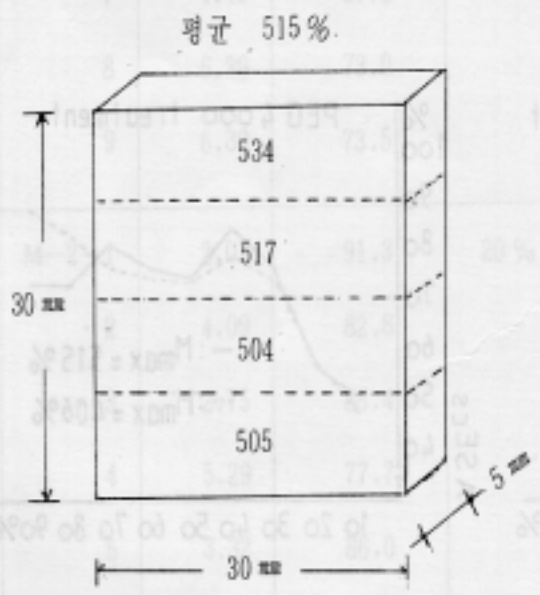


그림 5

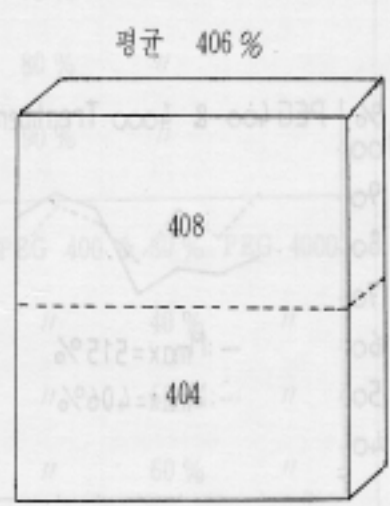


그림 6

< 시료의 최대함수를 분포 >

Ⅲ. 粘度를 이용한 P·E·G의 濃度測定

1. 概要

本 處理場에서 行하고 있는 水沈木材의 硬化處理 方法인 P·E·G 處理法에서는 低濃度에서 高濃度로 低分子量의 PEG에서 高分子量의 PEG로 단계별로 처리하고 있다는 것은 이미 주지한 사실이다. 그래서 각 PEG별로 해당하는 농도를 만들어 水沈木材를 침적시키고 정기적으로 濃度を 상승시키고 있는데 이때 濃度の 확인은 꼭 필요한 과정이다. 지금까지 行하고 있는 농도확인 방법으로는 重量比減少方法을 이용하고 있다.

그러나 이 方法을 이용할 때 발생할 수 있는 많은 문제점 예를 들면 일정량의 P·E·G용액을 증발시킬 때 가열을 종료시키는 timing이 問題가 되며 化學的으로 P·E·G가 ethylene oxide의 연쇄고리 형태로서 물과 hydrogen-bonding을 하고 있기 때문에 P·E·G에 대한 不純物인 물을 완전히 제거한다는 것은 사실상 불가능하다는 것이다. 그리고 이 結合을 끊기위해 더욱 높은 온도를 이용한다면 P·E·G의 分解(degradation)로 인한 CO₂등의 離脫로 인해 質量減少가 생길 것이다. 그래서 精確한 濃度を 확인한다는 것은 사실상 어려움에 빠지게 된다.

그래서 본고에서는 P·E·G의 농도를 측정할 수 있는 다른 방법으로서 흔히 高分子의 特性을 比較研究할 수 있는 粘度, 屈折率, 表面張力등 중에서 本妻理場에서 가장 쉽게 이용할 수 있고 P·E·G의 特性 研究에도 普遍性을 줄 수 있는 粘度를 측정해서 濃度變化에 따른 粘度變化를 확인해 보고 또 이를 그래프로 작성해서 추후 濃度測定時 standard graph로 활용할 수 있는 방안을 研究해 보고자 한다.

2. 實驗

2-1. 시약 및 기기

試藥은 Carbowax No 200, Carbowax No 400, Carbowax No 4000 모두 國產化學시약용을 사용하였고 粘度計는 #200과 #400은 대형초자 150호 Ostwald形을, #4000은 7호 Ubbelohde形을 사용하였다. 그리고 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위인 恒溫槽에서 실험하였다.

2-2. 실험방법

本處理場에서는 水沈木材를 20-step處理方法을 사용하고 있다. 즉 低濃度(5%~20%)에서는 低分子量(#200, #400)을 高濃度(25%~)에서는 高分子量(#4000)을 사용하고 있다.

그래서 本實驗에서는 #200과 #400은 5%, 10%, 15%, 20%를 氣溫에 따라

변할 수 있는 室內水溫의 範圍 10℃, 15℃, 20℃, 25℃의 溫度에서, #4000은 25%, 30%, 35%, 40%를 같은 溫度範圍에서 測定하였다.

3. 結果 및 考察

粘度測定은 25℃의 물을 基準物質로 사용한 相對粘度를 測定하였다. 그것에 대한 粘度比 關係式은 다음과 같다.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

n_1 = 특정온도에서 물질의 상대점도비

n_2 = 기준물질의 점도(1로 잡는다)

d_1 = 특정온도에서 시료의 밀도

d_2 = 기준물질의 밀도

t_1 = 시료가 점도계를 흘러내리는데 소요되는 시간

t_2 = 기준물질이 동일 점도계를 흘러내리는데 소요되는 시간

粘度測定을 위해 각 濃度の P·E·G를 정해진 溫度範圍에서 密度를 측정 한 結果는 Table III-1, III-2, III-3에 나타내었다. 그리고 粘度測定에서 基準物質로 사용한 25℃에서 물의 密度는 본 실험자가 실험한 값(0.9965(g/ml))을 사용 하였다. (이하 Table III-1, III-2, III-3 첨부)

각 濃도에 대한 P·E·G의 粘度는 25℃의 물을 基準物質로 사용하였고 그 比를 粘度로 환산한 값을 Table (4), (5), (6)에 나타내었다. 그리고 이를 溫度變化와 濃度變化에 따라서 도표를 그려 보았다.

도표에서 보듯이 粘度는 溫度에 따라 많은 변화가 있음을 볼 수 있다. 즉 같은 濃도라면 溫度가 증가함에 따라 粘度가 감소함을 알 수 있다. 그리고 농도가 증가할 때 점도변화를 각 온도별로 곡선을 이용하여 그려 보았는데 측정치 못한 구간 사이의 부분은 대충은 짐작하겠지만 정확하다고 할 수 없다. 그래서 standard graph로 응용시에는 더욱 세밀한 온도에서 측정을 해서 그 값과 곡선상의 값을비교해 보는것도 아주 흥미로운 일이라 하겠다.(이하 Table III-4, III-5, III-6, Fig.III-1, III-2, III-3, III-4, III-5, III-6 첨부)

이상 P·E·G의 濃도에 따른 粘度차를 이용하여 濃도를 확인할 수 있는 방안을 研究해 보았다. 그 結果 粘度를 이용해 P·E·G의 濃도를 구분하는 방법은 溫度만 확실히 알 수 있고 유지된다면 비교적 정확하고 간단한 방법으로 생각된다. 하지만 실질 적용에서 문제가 생길 수 있는데 그것은 우리가 측정할 대상이 純粹한 PEG용액이 아니라 般體가 含浸된 異物質이 많은 P·E·G용액 이라는 것이다. 이러한 異物質은 粘度에 상당한 영향을 미치리라 생각되는데 이에 대한 문제점은 不純物을 제거해서 測定한다던지 아니면 不純物이 含有된

용액을 측정할 값을 보정한다던지하는 다각적인 研究가 필요하리라 본다.

그리고 다른 方向으로서 P·E·G의 濃度에 따른 빛의 屈折率의 차를 이용하여 濃度測定에 응용해 보는 것은 보다 간편하고 적은 문제점을 지녔다는 점에서 아주 유익하리라 생각된다.

< 參 考 文 獻 >

- (1) H.D. Crockford 외 3人 共著, 李益春外 2人 共譯, 1983, 物理化學實驗, page 62~65.
- (2) Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt, 1977, Properties and uses of poly-ethylene glycols, page 12~16.

Table III-1. Density of P.E.G # 200 according to the various temperature & concentration.

| Concen - tration | Tempera - ture (°C) | Density (g/ml) |
|---------------------|------------------------|-------------------|
| 5 % | 10 | 1.00 |
| | 15 | 1.00 |
| | 20 | 1.00 |
| | 25 | 1.00 |
| 10 % | 10 | 1.01 |
| | 15 | 1.01 |
| | 20 | 1.01 |
| | 25 | 1.01 |
| 15 % | 10 | 1.02 |
| | 15 | 1.02 |
| | 20 | 1.02 |
| | 25 | 1.02 |
| 20 % | 10 | 1.03 |
| | 15 | 1.03 |
| | 20 | 1.03 |
| | 25 | 1.03 |

Table III-2. Density of P.E.G # 400 according to the various temperature & concentration.

| Concen - tration | Tempera - ture(°C) | Density (g/ml) |
|---------------------|-----------------------|-------------------|
| 5 % | 10 | 1.00 |
| | 15 | 1.01 |
| | 20 | 1.00 |
| | 25 | 1.00 |
| 10 % | 10 | 1.01 |
| | 15 | 1.01 |
| | 20 | 1.01 |
| | 25 | 1.01 |
| 15 % | 10 | 1.02 |
| | 15 | 1.02 |
| | 20 | 1.02 |
| | 25 | 1.02 |
| 20 % | 10 | 1.03 |
| | 15 | 1.03 |
| | 20 | 1.03 |
| | 25 | 1.02 |

Table III-3. Density of P.E.G # 4000 according to the various temperature & concentration.

| Concentration | Temperature (°C) | Density (g/ml) |
|---------------|------------------|----------------|
| 25 % | 10 | 1.02 |
| | 15 | 1.03 |
| | 20 | 1.03 |
| | 25 | 1.02 |
| 30 % | 10 | 1.03 |
| | 15 | 1.03 |
| | 20 | 1.03 |
| | 25 | 1.03 |
| 35 % | 10 | 1.04 |
| | 15 | 1.04 |
| | 20 | 1.04 |
| | 25 | 1.03 |
| 40 % | 10 | 1.05 |
| | 15 | 1.05 |
| | 20 | 1.05 |
| | 25 | 1.04 |

Table III-4. Viscosity of P.E.G # 200 according to the various temperature & concentration.

| Concentration | Temperature (°C) | Viscosity (cp) |
|---------------|------------------|----------------|
| 5 % | 10 | 1.66 |
| | 15 | 1.43 |
| | 20 | 1.32 |
| | 25 | 1.14 |
| 10 % | 10 | 2.00 |
| | 15 | 1.71 |
| | 20 | 1.60 |
| | 25 | 1.36 |
| 15 % | 10 | 2.72 |
| | 15 | 2.11 |
| | 20 | 1.87 |
| | 25 | 1.60 |
| 25 % | 10 | 3.05 |
| | 15 | 2.57 |
| | 20 | 2.34 |
| | 25 | 1.93 |

Table III-5. Viscosity of P.E.G # 400 according to the various temperature & concentration

| Concentration | Temperature (°C) | Viscosity (cp) |
|---------------|------------------|----------------|
| 5 % | 10 | 1.69 |
| | 15 | 1.51 |
| | 20 | 1.34 |
| | 25 | 1.20 |
| 10 % | 10 | 2.15 |
| | 15 | 1.86 |
| | 20 | 1.66 |
| | 25 | 1.49 |
| 15 % | 10 | 2.82 |
| | 15 | 2.45 |
| | 20 | 2.17 |
| | 25 | 1.90 |
| 20 % | 10 | 3.56 |
| | 15 | 3.13 |
| | 20 | 2.71 |
| | 25 | 2.35 |

Table III-6. Viscosity of P.E.G # 4000 according to the various temperature & concentration

| Concentration | Temperature (°C) | Viscosity (cp) |
|---------------|------------------|----------------|
| 25 % | 10 | 8.13 |
| | 15 | 6.73 |
| | 20 | 5.72 |
| | 25 | 4.93 |
| 30 % | 10 | 12.72 |
| | 15 | 10.61 |
| | 20 | 8.73 |
| | 25 | 7.55 |
| 35 % | 10 | 18.74 |
| | 15 | 15.19 |
| | 20 | 12.75 |
| | 25 | 10.71 |
| 40 % | 10 | 33.73 |
| | 15 | 25.03 |
| | 20 | 20.32 |
| | 25 | 17.36 |

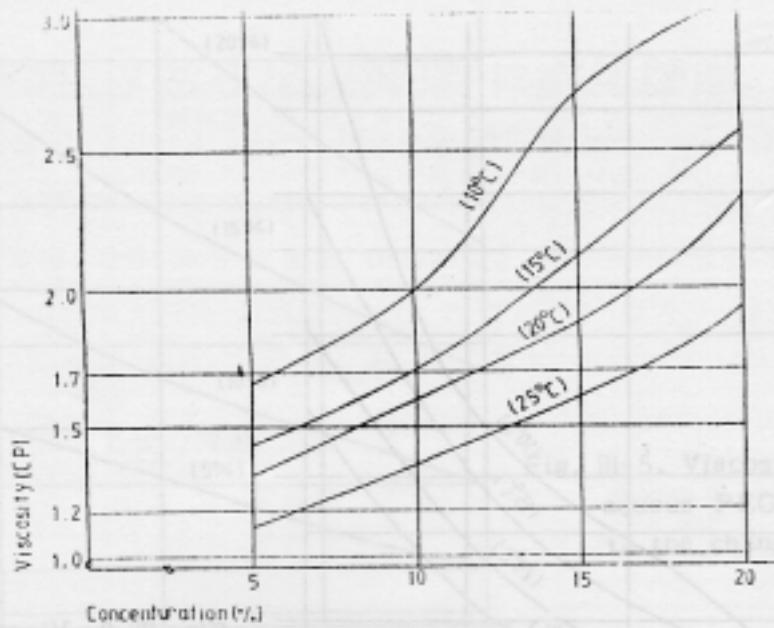


Fig. III-1. Viscosity of PEG # 200 according to the change of concentration at 10°C, 15°C, 20°C, 25°C

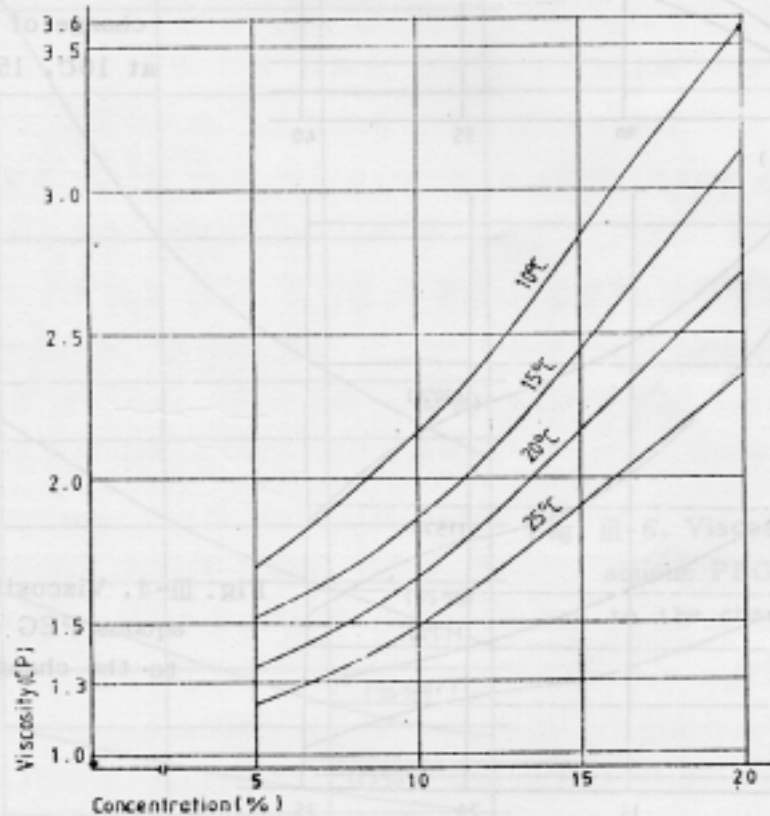


Fig. III-2. Viscosity of PEG # 400 according to the change of concentration at 10°C, 15°C, 20°C, 25°C

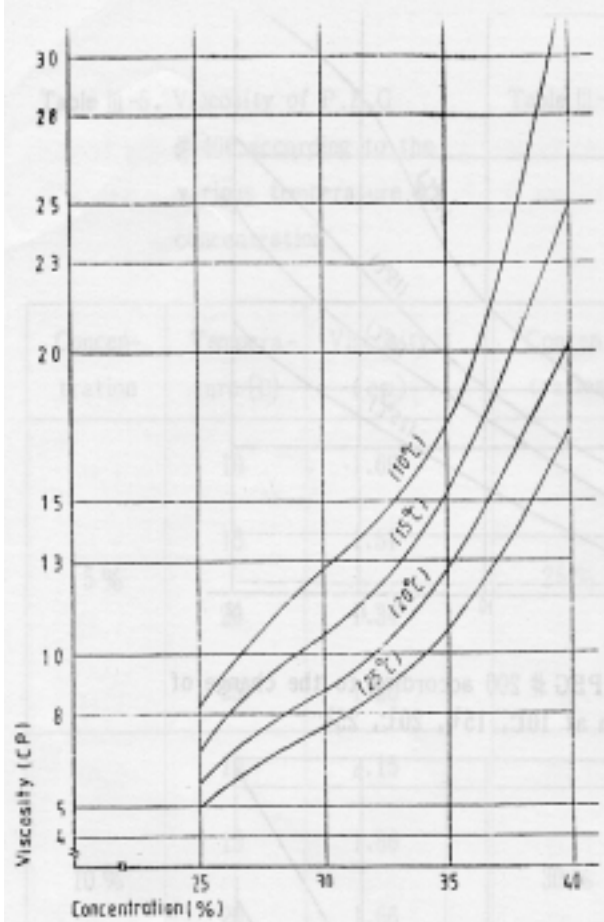


Fig. III-3. Viscosity of PEG # 4000 according to the change of concentration at 10°C, 15°C, 20°C, 25°C

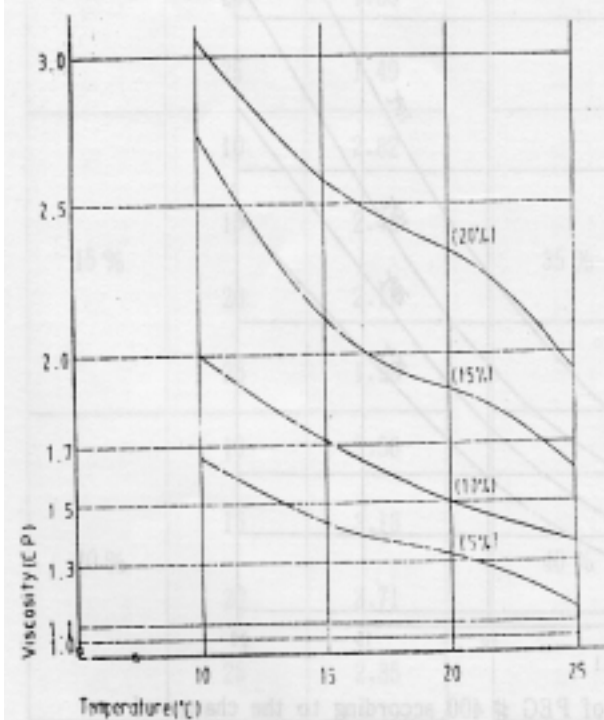


Fig. III-4. Viscosity of various aqueous PEG # 200 according to the change of temperature

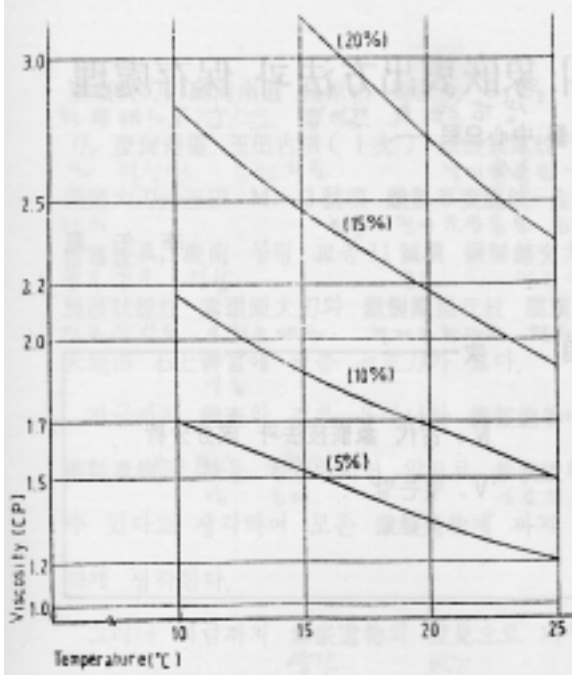


Fig. III-5. Viscosity of various aqueous PEG # 400 according to the change of temperature

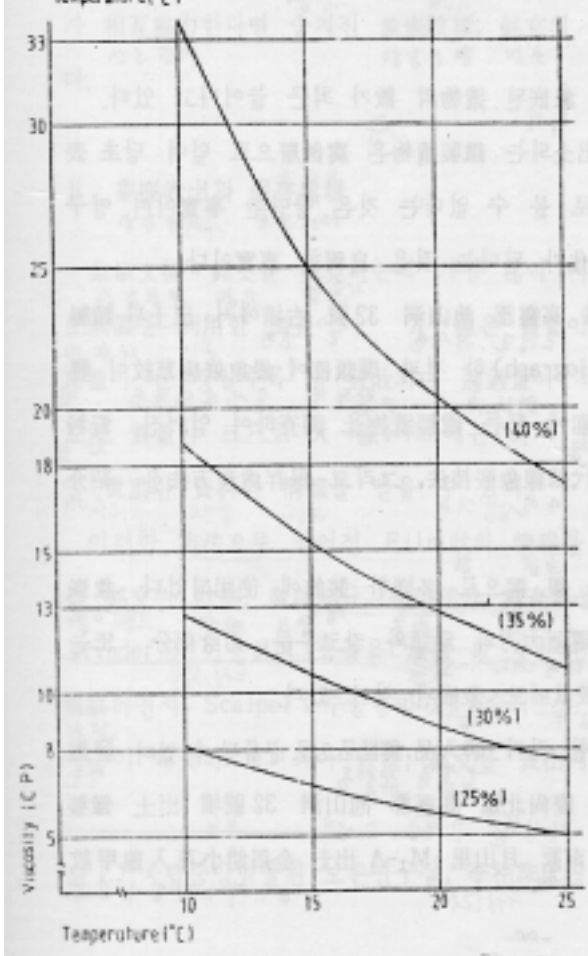


Fig. III-6. Viscosity of various aqueous PEG # 4000 according to the change of temperature