

## 석조문화재를 위한 아크릴계 보존처리제의 무기친화성 개선

김연철 · 김은영\* · 김형중†

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공, \*한국과학기술연구원  
(2009년 7월 10일 접수, 2009년 9월 15일 수정, 2009년 9월 16일 채택)

### Improvement in Inorganic Affinity of Acrylic Materials for Conservation Treatment of Stone Cultural Assets

Youn Cheol Kim, Un Young Kim\*, and Hyung Joong Kim†

Major in Polymer Engineering, Dept. of Adv. Material Eng.,  
Kongju National University, 275, Budae-dong, Cheonan 330-717, Korea

\*Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received July 10, 2009; Revised September 15, 2009; Accepted September 16, 2009)

**초록:** 여러 원인에 의한 석조문화재의 풍화 손상을 저지할 목적으로 아크릴계 고분자를 이용하는 가압함침 보존 처리방법에서 함침된 고분자와 무기물질인 석재와의 친화성을 높이도록 silane계 아크릴 단량체의 사용을 연구하였다. 기본 단량체인 methyl methacrylate(MMA)에 vinyl trimethoxy silane(VTMS)의 함량을 변화시키고 라디칼 중합으로 MMA-VTMS 공중합체를 얻어 이들 공중합체의 유리전이온도, 평균분자량, 그리고 저장탄성률의 변화를 평가하여 benzoyl peroxide(BPO) 1 wt%, 중합시간 8시간, 그리고 VTMS 5 mol% 혼합의 경우(PMV5)가 최적 혼합비율과 중합조건임을 알 수 있었다. 실제 국내산 화강암과 풍화된 암석의 시편을 함침 보존처리한 후 수분 흡수율, 충격특성, 내산성 및 접착특성 등을 측정된 결과 MMA 단독 사용과 비교하여 PMV5의 경우 모든 특성에 있어서 개선되는 것을 확인하였다.

**Abstract:** Applying acrylic silane monomer for determent of weathering damage of stone cultural assets from various sources was investigated to improve inorganic affinity of polymer impregnated to the stone for conservation treatment using impregnation of acrylic polymers under pressure. Radical polymerization was carried out with various mixture ratios of methacrylate (MMA), as the base monomer, and vinyl trimethoxy silane (VTMS). Subsequently, according to the changes of glass transition temperatures, average molecular weights, and storage moduli of the obtained copolymers, the case of adding 1 wt% of benzoyl peroxide, polymerization for 8 hrs, and mixing 5 mol% of VTMS to MMA was the optimum condition of monomer ratio and polymerization. Practically, fresh granites collected in domestic site and weathered stones were treated by following the obtained result above, and then, the moisture absorption, impact, acid resistance, and adhesion properties of the treated stones were compared to those of the corresponding stones treated with MMA only. It was found that those properties of the stones treated with PMV5 were considerably improved.

**Keywords:** stones, conservation, impregnation, inorganic affinity, acrylic monomer.

## 서 론

석조문화재의 효과적인 보존처리 방법은 풍화된 암석의 기계적 강도를 높이고 외부로부터 침투되는 수분이나 염분, 기타 부식성 화학물질 등의 풍화인자를 차단하여 풍화작용의 진행을 늦추고 가능한 원형 그대로 문화재를 보존할 수 있어야 한다. 이러한 보존 처리 방법으로 제안되는 방법 중에 가장 효과적인 것으로 가압상태에서 단량체를 암석에 함침시킨 후 중합하여 고분자 성분이 암석 미세조직의 내

부 공간을 차지하도록 하는 가압함침 처리법이 있다.<sup>1,2</sup> 이때 사용되는 단량체로는 미세공간에 원활한 침투를 위한 낮은 점도의 것이 요구되며 중합과정과 중합 후 형성된 고분자가 암석조직에 손상을 주지 않아야 한다. 이러한 조건을 충족시키는 최적의 단량체로는 methyl methacrylate(MMA)와 같은 아크릴계 단량체들이 있다. 아크릴계 단량체에 의해 가압 함침 처리할 경우 짧은 시간 내에 중합이 완결될 뿐만 아니라 비교적 저렴하여 경제적이며 중합되어 형성된 고분자들이 산소 차단성, 내수성, 자외선 등 기후에 대한 저항성이 우수하기 때문에 옥외에 사용되는 보존 처리용으로 우수한 성질을 나타내게 된다. 이전의 연구에서<sup>2,3</sup> 함침처리제로 사용된 단순 아크릴계 단량체들

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

은 중합 후 유기물질인 고분자로서 존재함으로써 무기물인 암석 구성 물질 간의 계면친화성이 상대적으로 적다고 볼 수 있다. 따라서, 이를 향상시킬 수 있는 단량체를 적정 비율 혼합하여 처리할 경우 보존처리된 석재의 최종 성질, 즉 물리화학적 및 기계적 성질의 향상을 이룰 수 있어 외부 풍화요인에 대한 저항성도 향상되고 그에 따라 장기간에 걸친 보존 안정성의 향상에 도움을 줄 것으로 예상하였다.

본 연구에서는 결과지에 실란 작용기를 가진 비닐계 단량체인 vinyl trimethoxy silane(VTMS)을 methyl methacrylate(MMA)와 적당량 혼합하여 함침 처리한 후 공중합하고 결사슬의 silane 작용기들의 가수분해에 따른 석재구성물의 무기물질과의 축합반응에 따라 가교도가 이루어지고<sup>4</sup> 무기 친화성이 향상되도록 하였다. 구체적인 방법으로는 최종적으로 함침된 고분자가 최고의 성질을 나타낼 경우 최상의 보존처리 결과를 나타낼 것이라는 가정 하에 함침되는 실란계 공단량체의 혼합비율을 변화시켰고 여러 조건에서 중합된 공중합체의 성질을 분석 검토하여 최적의 공중합 비율을 결정하였다. 그리고 얻어진 최적 비율로 석재를 처리한 후 보존 안정성의 향상을 판단할 수 있는 여러 가지 시험, 예를 들어 물 흡수율, 내충격 특성, 내산성 시험 뿐만 아니라 접착시험 등을 통하여 비교함으로써 실제 무기 친화성의 향상에 따른 상승효과를 검증하였다.

## 실 험

**재료.** 아크릴계 단량체인 methyl methacrylate(MMA)는 삼천화학의 제품을 사용하였고, vinyl trimethoxy silane(VTMS)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 용매로는 삼천화학의 *N,N*-dimethyl formamide(DMF)를 사용하였고 개시제로는 삼천화학의 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였다. 처리된 후 보존처리 효과의 비교를 위해 기존에 개발되어 상업화된(발수)강화처리제인 Wacker사의 stone strengthener OH 100을 사용하였다.

암석시편은 화강암으로 전라북도 익산시 황등면(이하, 황등석)과 경기도 포천시(이하, 포천석)에서 각각 생산되는 암석과 경주시 남산 일대에서 채취한 풍화된 암석(이하, 남산석)을 사용하였고 사암은 인도산, 그리고 대리암은 충북 충주 일원에서 채취한 것을 사용하였다. 시편의 크기는 실시된 시험 종류에 따라 50×50×50 mm 혹은 50×50×30 mm의 함침시험용 육면체 시편과 충격강도를 측정하기 위한 80×30×20 mm 크기의 충격강도 시편을 석재절단기로 가공 제조하여 사용하였다.

**MMA-VTMS 공중합체 합성.** Mechanical stirrer와 condenser, 그리고 질소 투입구를 장치한 500 mL 4-neck resin kettle을 일정 온도로 유지가 가능한 water bath 안에서 설치하고 건조된 질소를 blowing하여 kettle 내부를 질소분위기로 조성하였다. 반응기의 내부 온도를 80 °C로 유지시킨 뒤 미리 정해진 비율의 DMF와 MMA, VTMS를 차례로 투입하여 10분 동안 고르게 섞이도록 교반한 다음 전체 혼합된 단량체의 1 wt%의 BPO를 투입한 후 8시간 동안 중합하여 MMA-VTMS 공중합체를 얻었다.

**처리제의 가압함침 공정.** 암석 시편은 진공 oven에서 암석 내부에 존재하는 수분을 제거하기 위해 약 100 °C 정도에서 시편의 무게가 일정하게 될 때까지 충분히 건조한 후 진공 oven에서 시편의 온도를 상온까지 냉각시켜 다음의 함침처리를 준비하였다. 함침 전 암

석 시편의 무게를 측정하였고 개시제를 단량체의 1 wt%로 녹여 용액상태로 만들어진 함침처리 용액이 담긴 용기에 암석시편을 넣은 다음 이 용기를 최대 압력 35 atm까지 견딜 수 있도록 제작된 가압함침기에 넣어서 이전의 연구에서 얻어진 최적함침 조건의 결과에 따라 6 atm으로 12시간 동안 가압하였다. 함침된 암석시편은 표면에 존재하는 과잉의 함침 단량체 용액을 닦아내어 제거하고 플라스틱 랩(wrap)과 알루미늄 foil로 감싼 다음 비닐 bag으로 완전히 밀봉한 후 80 °C water bath에 넣어 8시간 동안 중합반응시켜 암석의 기공에 고분자가 함침되도록 하였다.

**분석 및 시험.** 최적 혼합비율의 결정을 위해 중합된 공중합의 화학구조는 FT-IR spectrum 1000(Perkin Elmer Co.)을 이용하여 resolution 2 cm<sup>-1</sup>로 4000~400 cm<sup>-1</sup>의 영역에서 6회 스캔하여 확인하였다. 유리전이 온도(glass transition temperature, *T<sub>g</sub>*)는 TA Instrument사의 DSC Q20을 이용하여 질소 분위기 하에서 승온속도 10 °C/min, 온도범위 -40~200 °C로 측정하였다. 저장탄성률(storage modulus, *E'*)과 손실계수는 TA Instrument사의 DMA(dynamic mechanical analysis) Q800을 이용하여 승온속도 10 °C/min, 온도범위 30~150 °C, 주파수 1 Hz로 측정하였다.

가압함침 후의 함침률은 다음과 같이 무게 변화를 이용하여 측정하였다.

$$\text{함침률 (\%)} = \frac{\text{함침 후 무게 (g)} - \text{함침 전 무게 (g)}}{\text{함침 전 무게 (g)}} \times 100$$

함침 처리된 암석의 내수성을 측정하기 위해 흡수율을 KS F2518 “석재의 흡수율 및 비중 시험 방법”으로 측정하였다.

$$\text{함침률 (\%)} = \frac{\text{침수 후 시편의 질량 (g)} - \text{건조된 시편의 질량 (g)}}{\text{건조된 시편의 질량 (g)}} \times 100$$

충격저항특성을 측정하기 위해 30 kg-cm 용량의 아이조드(Izod) 충격시험기(대영 C&T사)를 이용하였다. 충격시험에 사용된 암석 시편의 크기는 80×30×20 mm로 하였으며 충격추의 에너지를 0.74, 0.86, 0.98, 1.10 J로 변화시켜 함침처리하지 않은 시편과 처리한 시편 각각 5개씩을 시험하였고 시험 후 시편의 파괴와 크랙발생 여부를 관찰하였다.

석재와의 친화성의 향상 여부를 상대비교하기 위하여 함침처리 후 생성되는 중합체들을 이용한 접착력을 측정하였다. 구체적으로 PMMA 시료와 MMA와 VTMS를 공중합한 시료를 상단부와 하단부가 각각 40×20×5 mm, 70×20×5 mm의 크기로 제작된 석면에 정확히 길이 10 mm가 겹쳐지는 부분을 MMA/VTMS 공중합 시료와 비교 시료인 PMMA의 용액으로 일정량을 고르게 도포한 뒤 다른 한 쪽의 시편을 겹친 다음 용매가 완전히 제거될 때까지 충분히 건조하였다. 건조된 시편을 UTM(H25KS-0143)에 설치한 다음 압축지그를 이용하여 압축방향으로의 전단접착강도를 측정하였다.

내산성 시험은 미처리 시편과 함침 처리 시편을 약 3 mm 두께로 잘라 10 N HCl 용액에 시편을 담그고 일정시간 후 상온에서 육안으로 관찰하여 시간이 경과됨에 따라 변화되는 시편의 색과 형태의 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

MMA/VTMS의 중합.

**중합조건 결정:** 자유라디칼 중합에 있어서 개시제와 용매에 따라 최종 공중합체의 성질이 달라질 수 있기 때문에 개시제로는 BPO 혹은 AIBN을 1 wt%, 그리고 용매로는 DMF와 MEK를 사용하여 중합한 후  $T_g$ 와 분자량을 측정하여 비교하였다. 실제 합침처리 시에 용매의 사용은 없지만 일반적인 라디칼 중합의 경우 최종중합물의 성질이 용매사용 여부에 따른 중합방법의 차이에 따라 크게 달라지지 않을 것이라는 가정 하에 용매 존재 하에서 공중합을 실시하였다. 중합온도는 합침 후 중합과정에 있어 조작에 적합하고 사용할 라디칼 개시제에 적절한 온도인 80 °C로 고정하였다. 중합에 사용된 단량체의 조성은 MMA/VTMS 비율이 97/3 mol%이었다, 유리전이 온도와 분자량 특성을 Table 1에 나타내었다. 용매로 MEK를 사용하고 개시제로 AIBN을 사용한 경우 100.8 °C로 가장 높았으며 DMF를 용매로 하고 BPO를 개시제로 넣은 경우 98.4 °C를 나타내었다.

한편, 같은 구조의 고분자라 할지라도 분자량 특성에 따라 중합체의 물성이 크게 달라지기 때문에 분자량과 분자량분포 또한 중요한 인자로 생각할 수 있다. 용매를 MEK로 사용하고 개시제를 BPO로 사용한 공중합체의 중량평균분자량이 87600으로 가장 크게 나타났고, 수평균분자량의 경우는 DMF와 BPO를 사용한 것이 가장 큼을 알 수 있었다. 이들 자료로부터 MMA-VTMS 공중합체의 개시제로 BPO, 용매로 DMF를 적합한 수준으로 결정하였다.

개시제와 용매 이외에 중합시간 또한 중요한 변수 중 하나로 최적의 중합시간을 알아보기 위하여 시간에 따른 중합정도를 측정하였다. Figure 1은 시간에 따른 PMV3의 중합정도를 나타낸 그래프이다. 중

합률은 시간에 따라 중합을 진행시킨 시료를 용매에 녹인 후 빈용매에서 침전으로 남은 무게를 측정하여 계산하였다. Figure 1의 중합시간에 따른 중합률을 살펴보면 중합개시 후 3-4시간 사이에 중합정도가 급격히 증가되었고, 8시간이 지나면 충분한 정도의 중합이 진행되어 중합시간은 8시간으로 선정하였다.

**최적조성비 결정:** MMA에 VTMS의 비율을 1, 3, 5, 10, 20 mol%로 혼합한 후 라디칼 개시제를 이용하여 80 °C, 8시간의 중합조건에서 공중합체를 합성하였다. Table 2에 공중합체의 조성비와 명칭을 나타내었다.

공중합체의 생성 여부와 VTMS의 공중합 비율의 크기는 FT-IR 스펙트럼 상에서 siloxane(-Si-O-) 작용기의 존재와 흡수율변화로 확인할 수 있다. Figure 2는 여러 조성의 MMA와 VTMS를 중합하여 얻은 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. MMA/VTMS 공중합체에서 MMA의 특성 피크인 C-O는 1249  $cm^{-1}$ , C=O는 1731  $cm^{-1}$ 에서, VTMS에서만 특징적으로 나타나는 피크인 Si-O는 1088  $cm^{-1}$ , 803  $cm^{-1}$ 에서 나타나는 것을 확인하였고 또한, VTMS 함량별 공중합체의 합성여부는 그림에서 보는 바와 같이 Si-O 흡수 피크의 증감을 통하여 확인할 수 있었다.

Figure 3은 MMA/VTMS 공중합체의 DSC thermogram이다. 유리전이온도는 VTMS의 양이 증가함에 따라 5 mol%까지 증가하였지만 그 이상의 함량에서는 오히려 낮아지는 경향을 보였다. VTMS의 함량이 5 mol%인 PMV5의 경우 유리전이온도가 105.2 °C로 가장 높았으며 수평균분자량 또한 41600으로 가장 높았다. 이들 결과를 Table 2에 나타내었다. 이와 같은 현상은 VTMS 함량이 5 mol% 이상에서는 VTMS의 상대적으로 큰 trimethoxy silane 작용기의 구조적인 특성이 MMA와의 랜덤한 공중합체 형성을 오히려 방해하였기 때문으로 여겨진다.

Table 1. Glass Transition Temperature and Molecular Weights of PMV3

Initiator	Solvent	$T_g$ (°C)	Average Molecular Weight		
			$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
AIBN	MEK	100.8	11300	21300	1.88
AIBN	DMF	85.5	13100	27200	2.08
BPO	MEK	90.7	12600	87600	6.95
BPO	DMF	98.4	23200	61500	2.65

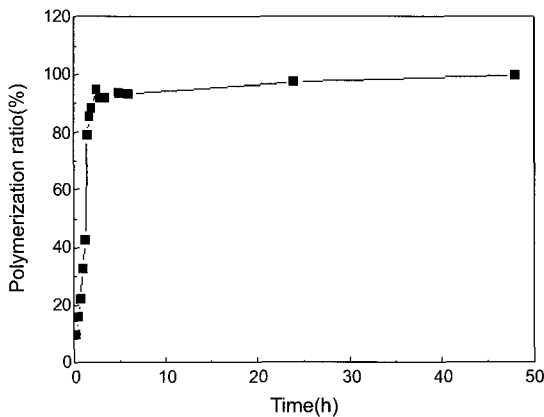


Figure 1. Polymerization ratio of PMV3 as a function of polymerization time.

Table 2. Basic Properties and VTMS Content of the MMA-VTMS Copolymers

Name	VTMS content (%)	$M_n$	$T_g$ (°C)
PMV0	0	28300	98.1
PMV1	1	28800	93.9
PMV3	3	31700	101.0
PMV5	5	41600	105.2
PMV10	10	30800	101.6
PMV20	20	33600	84.7

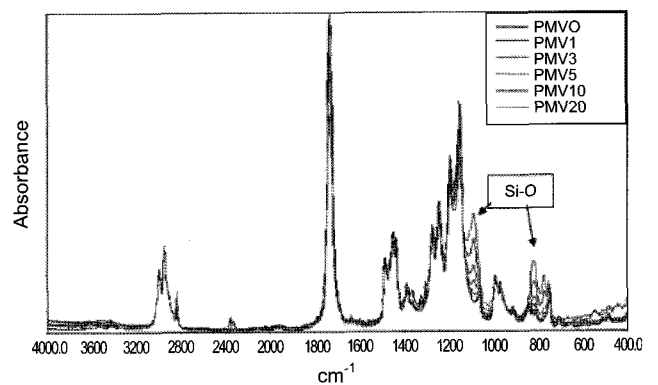


Figure 2. IR spectra of the MMA-VTMS copolymers.

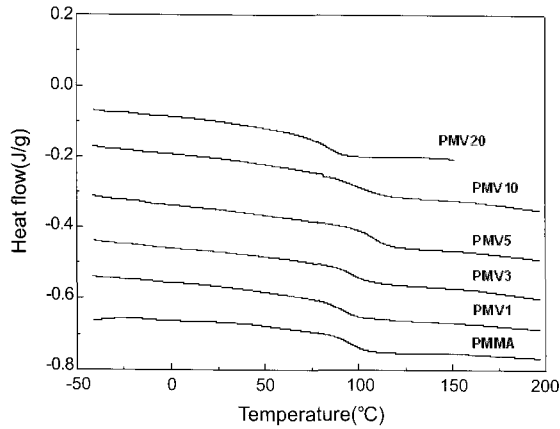


Figure 3. DSC thermograms of the MMA-VTMS copolymers.

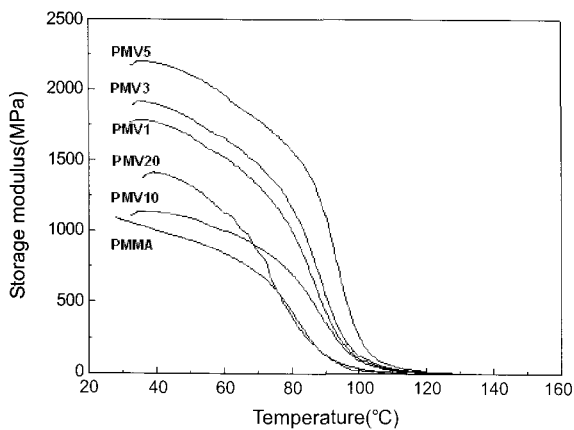


Figure 4. Storage modulus of the MMA-VTMS copolymers as a function of temperature.

Figure 4는 VTMS 함량에 따른 공중합체의 저장탄성률(storage modulus,  $E'$ )을 나타낸 것이다.  $E'$ 은 PMV5 > PMV3 > PMV1 > PMV20 > PMV10 > PMV0 순서로 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 PMV5의 분자량이 다른 공중합체에 비해 큰 결과에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 이들 유리전이온도, 분자량, 탄성률 등의 결과를 종합하여 MMA와 VTMS가 각각 95 mol%와 5 mol% 혼합된 PMV5를 최적의 혼합조성으로 결정하였다.

**가압 함침 및 특성 평가.**

**함침률 및 내부 함침 확인:** 가압 함침처리를 통하여 암석 내부에 함침된 단량체는 안정하게 존재하지 못하고 지속적으로 증발된다. 아크릴계 단량체들은 비교적 휘발성이 높은 편으로 단량체 함침 후 중합 공정을 거치는 동안에 일정 부분의 단량체가 암석 표면에서의 증발되는 손실을 피할 수 없으나 대부분의 단량체는 고분자가 되어 암석의 내부에 존재하게 된다. 실제로 가압 함침 후 초기 함침률은 처리제와 상관없이 거의 일정한 값을 보이다가 중합 후의 함침률에 있어서는 약간의 차이를 보여준다.<sup>2)</sup> Table 3은 6 atm, 12시간의 가압 함침 조건에서의 중합 후 최종 함침률의 자료이다. 물만을 이용하여 함침한 경우, 즉 H<sub>2</sub>O의 함침률을 석재가 함유할 수 있는 최대 함침률로 보았을 때 중합 후 각종 처리제의 함침된 양은 그에 미치지 못하는 것으로 나타났다. 암석별로 보면 사암이 가장 높은 함침률을 보였고, 비교적 치밀한 구조의 석재인 화강암의 경우 함침률은 크게 낮아

**Table 3. Final Impregnation Ratios(%) of Various Stones with Different Treatment Agents**

Stone type	MMA	PMV5	OH100	H <sub>2</sub> O
Granite HD*	0.218	0.080	0.101	0.251
Granite PC*	0.281	0.120	0.138	0.394
Granite NS*	1.416	-	-	1.563
Sand	3.367	3.245	2.451	3.819
Marble	0.006	0.015	-	0.233

\*HD: Whangdung, PC: Pochun, NS: Namsan.

**Table 4. EDX Results of Treated and Untreated Specimen**

	C	O	Al	Si	Others	Total(%)
Untreated	0	61.76	7.57	23.89	6.78	100
Treated (PMV5)	13.39	57.54	4.46	20.11	4.5	100

졌지만 풍화가 상당히 진행된 남산석은 상대적으로 높은 함침률을 나타내었다. 가장 치밀한 석재인 대리암의 경우 함침률이 매우 낮았다.

석재의 강화를 위해서는 처리제가 석재의 내부 깊숙이 침투되는 것이 필요하고 이를 위해 본 연구에서 실시하는 가압함침 공정을 적용하는 것이다. 화강암(황등석) 가압함침 처리 시편에 대한 PMV5의 내부 함침 정도를 살펴보기 위해서, 함침이 끝난 시편 중심부분의 암석을 잘라 EDX로 분석하였고 Table 4는 그 분석 결과이다. 미처리 시편의 경우 EDX 분석결과 탄소가 검출되지 않았지만 함침 처리한 시편에서는 탄소가 검출되었는데, 이는 유기물인 아크릴계 단량체인 처리제가 내부까지 침투되었음을 나타내는 결과라 할 수 있다.

**수분 흡수율:** 암석의 풍화에 가장 큰 영향을 주는 물은 외부로부터 암석의 내부까지 조암 광물과 화학반응을 일으키는 오염물질의 전달과 동결 융해에 의한 기계적 풍화를 촉진하는 풍화 요소이다. 함침 처리제를 암석에 처리할 경우 함침된 고분자는 암석의 기공을 막아 물의 흡수를 방해하거나 흡수되는 물의 양을 감소시킨다. Figure 5는 화강암(황등석)과 사암의 물 흡수율을 시간에 따라 측정한 것이다. 함침 처리 공정을 통해 암석의 물 흡수율이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 한편, OH100의 경우 다른 처리제에 비해 수분 흡수율이 가장 높게 나타난 반면 전반적으로 아크릴계 처리제는 미처리 시편의 물 흡수율에 비하여 약 40% 이상의 개선 효과를 보여주었다. PMV5의 경우 특히 사암에 있어서의 개선효과가 가장 두드러지게 나타났다.

**휨 강도:** 외부에서 일정 이상의 힘이 가해지면 암석이 파괴되며 화강암의 경우 강한 강도를 가지는 석영과 약한 강도를 가지는 장석과 운모부분의 계면에서 분리가 발생하며 파손이 일어난다. 이렇게 암석의 약한 결합부분을 함침 처리를 통해 결합시킴으로써 보강해 주면 외부의 힘에 의해 쉽게 파손되는 것을 방지하여 강도를 증가시킬 수 있다. Table 5는 PMMA, PMV5, OH100으로 처리된 시편과 미처리 시편의 휨 강도 시험의 결과이다. 미처리 시편에 비하여 다른 처리제를 이용하여 함침 처리를 한 경우 휨 강도가 크게 증가하였으며, 특히 PMV5의 경우 개선 효과가 두드러지게 나타났다.

**충격저항성:** 충격시험은 석조문화재의 모서리 부분 및 얇은 부분이 외부 충격으로 인해 파괴되어 깨지는 현상과 기타 유사한 현상에 대

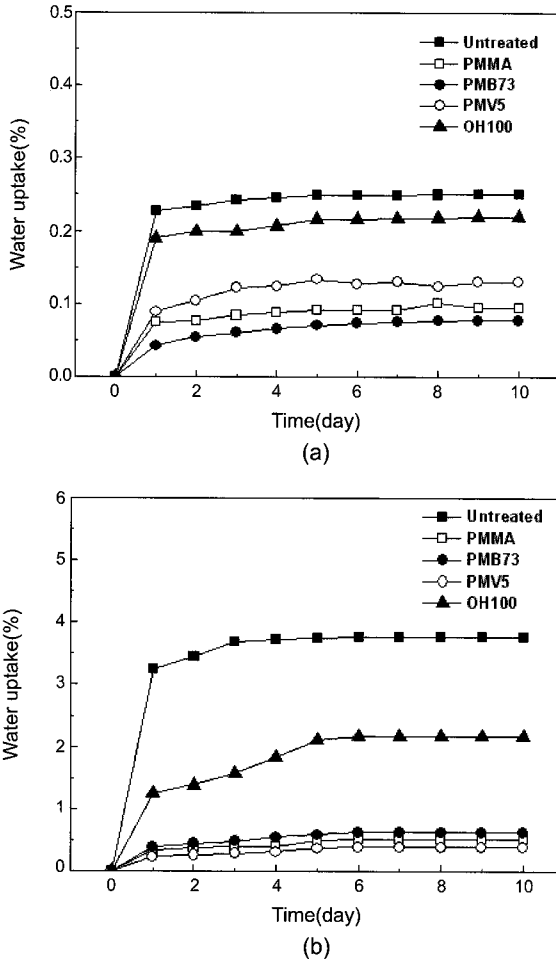


Figure 5. Moisture uptake ratio of (a) HD; (b) sand stones impregnated with various agents.

Table 5. Flexural Strength (MPa) of the Granites Untreated and Treated with Various Agents

Type	Untreated	PMMA	PMV5	OH100
HD	11.99	20.70	30.74	14.61
PC	17.40	25.98	33.10	22.25

한 개선효과를 예측할 수 있는 시험이다. 본 연구에서는 최대 충격과 파괴에너지를 구하지 않고 시편에 일정한 충격에너지를 가하여 각각 깨지지 않고 형태를 유지한 것, 완전 파괴 혹은 크랙발생 현상이 일어난 것들의 수를 정리하였다. Table 6은 실시한 시편의 충격시험 측정 결과이다.

미처리 황등석, 포천석, 사암 시편은 0.98 J의 충격에너지를 이기지 못하고 모두 파괴되었다. 특히, OH100으로 처리한 시편의 경우 미처리 시편과 유사한 충격파괴 저항성을 나타내 충격저항성의 개선효과가 전혀 없었다. 하지만, PMMA와 PMV5로 함침 처리한 시편의 경우 같은 충격에너지가 가해져도 몇몇은 파괴되었지만 나머지는 크랙이 생기거나 깨어짐이 없었다. 이는 함침 처리제가 어느 정도 외부의 충격을 흡수함과 동시에 내부의 빈 미세공간에 채워져 있음으로 인해 적절하게 시편 전체에 걸쳐 충격에너지를 분산시키기 때문으로 여겨진다. 한편, 이러한 충격저항성의 향상은 암석의 종류에 따라서도 다

Table 6. Results of Izod Impact Test for Treated and Untreated Specimen

Stone type	Treatment materials	Impact energy											
		0.74 J			0.86 J			0.98 J			1.10 J		
		X	△	O	X	△	O	X	△	O	X	△	O
Granite	Untreated	2	2	1	5	-	-	5	-	-	-	-	-
	PMMA	-	-	5	-	1	4	2	2	1	5	-	-
	PMV5	-	-	5	-	-	5	2	3	-	4	1	-
	OH100	3	2	-	4	1	-	4	1	-	5	-	-
PC	Untreated	-	1	4	3	2	-	5	-	-	5	-	-
	PMMA	-	-	5	-	1	4	3	1	1	5	-	-
	PMV5	-	-	5	-	-	5	-	-	5	5	-	-
	OH100	-	3	2	3	2	-	4	1	-	5	-	-
Sand stone	Untreated	-	4	1	3	1	1	5	-	-	5	-	-
	PMMA	-	-	5	-	1	4	-	-	5	2	2	1
	PMV5	-	-	5	-	-	5	-	-	5	-	-	5
	OH100	5	-	-	5	-	-	5	-	-	5	-	-
Marble	Untreated	4	-	1	4	-	1	2	1	2	-	4	1
	PMB73	2	1	2	2	2	1	2	-	3	2	-	3
	PMV5	3	2	-	4	1	-	2	2	1	1	2	2

(X: failed, △: cracked, O: not failed).

른 양상을 나타내었다. 사암의 경우 미처리 시편은 0.74 J에서 모두 파괴가 일어났지만 PMV5의 경우는 1.84 J에서 파괴가 일어났다. 이는 사암이 화강암에 비하여 기공의 크기가 커서 함침된 고분자의 양이 많아 고분자의 함침에 의한 영향을 더 많이 받은 결과로 보여진다. 반면, 대리암의 경우는 암석구조상 치밀한 구조의 단일 조성물에 가까워 함침률이 너무 작았고 그에 따라 충격저항성의 개선효과를 보이지 않는 것으로 판단되었다. 그리고, 단순 PMMA의 함침보다는 PMV5의 경우에 휨 강도와 충격저항성의 향상 효과가 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 함침된 처리제 중에 존재하는 실란 작용기가 석재를 구성하는 무기물질 중에 존재하는 hydroxyl 혹은 silanol(Si-OH) 작용기 등과의 화학적 결합의 증진 즉 처리제의 무기친화성이 향상됨에 기인하는 것으로 여겨진다.

**내산성 시험:** 산성비 등 기타 부식성의 산성 풍화물질에 대한 산의 영향을 모사하기 위하여 산성용액 침수시험(내산성 시험)을 실시하였다. 산에 취약한 성질을 가진 탄산염암에 대한 산의 영향에 대해서는 많은 실험적 연구가 이루어졌으며 화강암에 대한 산성비의 영향 연구도<sup>5</sup> 이루어진 바가 있다. 빗물이 산성을 띠게 되는 요인으로는 황산, 질산, 염산, 탄산 등 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 염산을 사용하였다. 실험에 쓰이는 산도가 실제 빗물과 유사하게 될 경우 그 영향이 미미하여 충분한 변화가 나타나기까지는 실험 기간이 길어지므로 10 N 정도의 HCl 수용액을 사용하였다. Figure 6은 함침처리제의 종류에 따른 내산성 시험 전후의 석재 시편 표면 사진이다. 실제로 10 N HCl 수용액에서 함침처리 시편과 미처리 시편을 넣고 관찰한지 3일이 지나자 미처리 황등석은 작은 입자로 부서졌고 포천석은 큰 덩어리로 분리되었다. PMV5와 이전의 연구에서 연구되었던<sup>23</sup> MMA 70 mol%와 butyl acrylate가 30 mol%의 혼합단량체로 처리된 PMB73의 경우 표면의 색상 변화만 있고 처음 형태를 그대로 유지하고 있었다. 그러나, 사암은 육안 관찰에 의하면 10 N HCl 용액에 의한 변화가 처

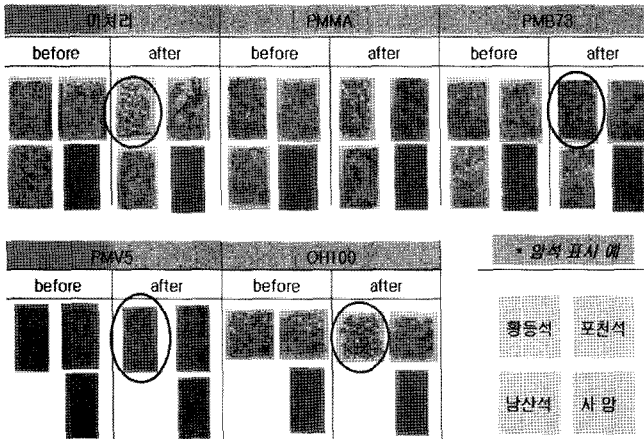
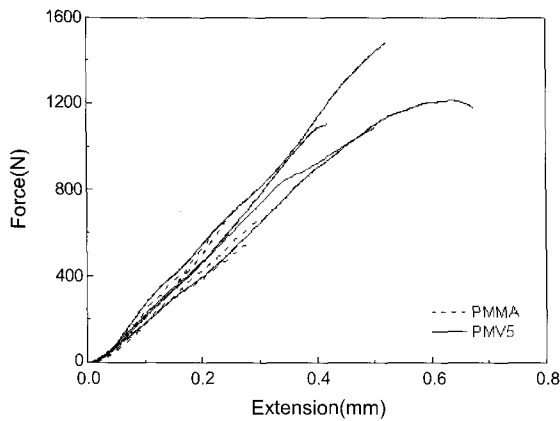
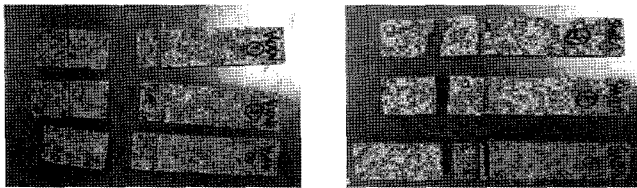


Figure 6. Photographs of various stone specimens treated with different agents after acid resistant test.



(a)



(b)

Figure 7. Force vs. extension curves for adhesion strength (a) and failure surfaces (b) of the specimen treated with PMMA and PMV5.

리 여부에 관계없이 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. 이는 함침처리에 따른 영향도 있었지만 근본적으로 사암을 구성하는 무기질 성분이 산에 강한 것이 가장 큰 이유로 여겨진다.

**접착강도:** Figure 7(a)는 PMMA와 PMV5의 화강암에 대한 접착 성능을 통해 무기 친화성의 향상 여부를 알아보려고 실시한 접착과 파괴강도의 시험결과이다. PMMA에 비하여 PMV5의 경우 강도가 약 두배 정도 높은 것을 알 수 있다. 이는 접착된 부위, 즉 VTMS를 공중합된 PMV5가 단순 아크릴계 고분자인 PMMA 보다 석재와의 계면에서 더 높은 친화성을 나타낸 결과로 볼 수 있다.

Figure 7(b) 사진은 접착강도 시험 후 PMMA와 PMV5 시편의 파괴된 부분의 사진이다. PMMA의 경우는 처리제 접착 부분에서 파괴,

즉 계면파괴가 일어났지만 PMV5의 경우 처리제 접착부분이 아닌 석재에서 파괴, 즉 재료파괴가 일어남을 볼 수 있었다. 이는 접착물질인 함침처리제에서 VTMS의 공중합으로 결사슬의 존재하는 silane 작용기들이 석재표면의 무기물질과 가수분해 및 축합반응에 의해 가교화 등이 이루어져 표면의 광물조직과의 무기 친화성이 향상되었기 때문에 그와 같이 강한 접착력을 나타내었다고 설명할 수 있다.

## 결론

무기친화성을 개선하고 증진할 목적으로 MMA에 VTMS를 첨가할 경우 VTMS의 함량변화에 따른 공중합체의 FT-IR 분석결과 특성 작용기인 Si-O의 흡수강도가 증가하는 결과로부터 성공적으로 공중합체가 합성됨을 확인하였다. 그리고 유리전이온도, 분자량 및 저장탄성률의 분석을 통해 가장 우수한 특성을 나타내는 최적 혼합 조성 및 중합 조건으로 VTMS를 5 mol% 정도 혼합하고, 개시제는 BPO로 하며 가압 함침한 후 8시간 중합하는 조건을 결정하였다.

위와 같이 얻어진 결과에 따라 함침 처리된 시편은 미처리 시편에 비하여 수분 흡수율이 감소하였으며, 특히 사암에서 뚜렷한 효과를 나타내었다. 충격저항성에 있어서 PMV5의 경우 MMA만 함침한 경우보다 더 우수한 내충격 특성을 나타냈다. 10 N HCl 수용액에서의 내산성 시험결과 처리 시편들은 미처리 시편에 비해 시험 기간 내에 암석 시편의 형태가 왜해지는 현상을 거의 볼 수 없었다. 이는 산부식성에 의한 풍화에 대한 안정성은 고분자의 함침 처리를 통하여 크게 향상되며 특히 VTMS가 함유된 공중합체가 함침될 경우 기존의 아크릴계 단량체에 의한 함침처리 결과와 유사하거나 더 우수한 효과를 나타내었다.

석재에 함침처리 물질을 적용한 접착력 시험을 통하여 얻어진 접착 강도를 비교한 결과, PMV5를 사용한 경우 PMMA에 비하여 접착력이 약 두배 정도 월등히 증가됨을 알 수 있었다. 이런 특성 변화는 실란 작용기를 가진 아크릴계 단량체의 혼합에 의해 함침된 유기물질의 처리제가 석재의 무기 조암광물들과 적절하게 화학적으로 결합되어 무기 친화성이 향상된 결과이다.

**감사의 글:** 본 연구는 국립문화재연구소의 2008년도 연구용역사업인 석조문화재 보존처리제 개발 과제(과제고유번호: 08B012Y-00140-2008)의 지원으로 이루어졌음.

## 참고 문헌

1. JBACH Steinkonservierung GmbH & Co KG, EP 0192038 (1986), EP 0220448 (1987).
2. S. Y. Kang, M. C. Suh, E. Y. Kim, and H. J. Kim, *Polymer (Korea)*, **32**, 213 (2008).
3. S. Y. Kang and H. J. Kim, "Development of Treatment Agent and Method for Stone Cultural Heritage by Impregnation Process of Polymer", *Development on Evaluation Technology of Deterioration for Conservation of Stone Cultural Properties*, Research Project Report, National Research Institute of Cultural Heritage in Korea (2006).
4. M. Xanthos, Ed., *Functional Fillers for Plastics*, Part 4, Wiley-VCF, New York, 2005.
5. J. W. Kim, *Study on Property Changes of Weathered Granite by Acidic Rain*, Yoin University, Dept. of Cultural Property, Thesis for Master Degree (2004).