Journal of Conservation Science
Vol.27, No.1, pp115-121(2011)
Printed in the Republic of Korea

석조문화재 복원용 우레탄 메움제 및 접착제에 관한 연구

한원식 | 이호연 | 박기정* | 홍태기** | 위광철[1]
한서대학교 문화재보존과학연구센터, *서울역사박물관 보존처리과, **한서대학교 화학과

Study on the Urethane Restoration Filling Material and Adhesive for Stone Cultural Heritage

Won-Sik Han | Ho-Youn Lee | Gi-Jung Park* | Tae-Kee Hong** | Koang-Chul Wi[1]
The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea
*Department of Conservation Science, Seoul Museum of History, Seoul, 110-062, Korea
**Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

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

초 록 석조 문화재의 복원을 위하여 우레탄 복원제를 제조하였다. 제조된 우레탄 복원제는 그간 석조 문화재 복원용 재료로 주로 사용해 왔던 에폭시계 복원제 정도의 강한 접착 강도와 인장 강도를 나타내고 있으며, 충진성, 수축성, 도색성 등의 물성 역시 에폭시계 복원제와 유사하게 제조되었다. 특히, 이 우레탄 복원제는 그간 가장 큰 문제점으로 대두되었던 에폭시계 복원제의 황변 현상과 비가역성 문제를 해결함으로서, 석조문화재의 복원의 항구성과 지속적인 안정성을 부여할 수 있을 것으로 보인다. 또 본 복원제를 메움제와 접착제로 직접 적용하여 사용하였으며, 이를 재 용해하여 복원에 사용된 우레탄을 제거할 수 있어 본 복원제의 가역성을 나타내었다. 이 복원제는 작업 환경에 따라 복원자가 가사 시간을 조정할 수 있도록 제조되어 사용의 편리성 또한 증진시켰다. 또 이 복원제는 강한 접착력과 인장 강도를 가지고 있어 석조문화재 이외의 도자기나 금속 문화재 등의 다양한 문화재의 메움제나 접착제로 사용이 가능할 것으로도 사료된다.

중심어: 무황변, 석조문화재, 가역성, 우레탄, 복원 재료

ABSTRACT A Urethane resin restoration material was made to be used in the restoration of stone cultural assets. The Urethane resin restoration material showed strong adhesive strength and tensile strength similar to epoxy recovery material, which had been mainly used for the recovery of stone cultural assets. The sealing property, anti-shrinking property and paint-ability of Urethane resin restoration material are also similar to existing epoxy system restoration materials. Especially, this Urethane resin restration material is expected to give permanence and continuous stability in the restoration of cultural assets made in stone by resolving the two big issues of existing epoxy recovery material, which are 'yellowing' and 'ir-reversibility'. This Urethane resin restration material had been directly applied as a filling material and adhesive and it was dissolved again. The Urethane resin, which had been used for the recovery, was able to be perfectly removed, which means that this Urethane resin recovery material has perfect reversibility. This Urethane resin restoration material also has enhanced convenience since user can adjust the working-life dependent on work environment. It is believed that this Urethane resin restoration material can also be used as a filling material or adhesive for other cultural assets made of ceramic or metal heritage, in addition to stone, since it has strong adhesive strength and tensile strength.

Key Words: Unfading property, Stone cultural heritage, Reversible property, Urethane, Restoration material

접수 10. 12. 27 / 심사종료 11. 01. 19 / 게재승인 11. 02. 10

1. 서 론

실외에 위치하고 있는 석조 문화재들은 풍화 작용으로 인한 탈락, 균열, 박리, 박락, 공극 확장 등의 문제가 발생한다. 이처럼 석조 문화재는 온도 변화와 수분의 영향에 따라 풍화 잔유물이 생성되고, 이 잔류물들이 결정화되면서 부피의 변화에 따른 물리적, 화학적 풍화가 진행되는 것으로 알려져 있다[1,2]. 여기에 다양한 형태의 생물학적 영향까지 더해지면 풍화는 가속화되고 문화재가 일부 훼손되거나 소실에까지 이르게 된다[3]. 현대에 들어서면서, 무방비한 화석연료의 사용으로 인한 환경 변화가 심해지고, 대기 중에 풍화 가속 물질들이 증가되면서 석조 문화재 보존에 대한 문제가 매우 중요한 화두로 자리를 잡게 되었다. 특히, 이런 화학 연료의 원인으로 나타나는 산성 강하물들의 문화재에 대한 훼손 현상은 옥외의 금속 문화재뿐만이 아니라 석조 문화재에도 매우 중요한 이슈가 되고 있다[4-6]. 이처럼 훼손된 석조 문화재를 복원하는 경우, 복원제의 선택에서 다른 문화재의 복원제와는 다른 특성들을 요구하고 있다[7]. 타 문화재들에 비하여 석조 문화재는 비교적 큰 크기를 나타내며, 무거운 중량을 갖고 있고 실외에 위치된 것들이 대부분이어서 보존이나 복원에 사용되는 재료들 역시 매우 강한 접착 강도나 자체 인장 강도 및 복원제 자체의 안정성을 요구한다[8]. 따라서 이제까지 사용된 에폭시계 복원제는 비가역성과 황변 현상의 단점이 있음에도 접착강도나 인장 강도의 안정성으로 사용이 계속되어 온 것이 사실이었다. 이 에폭시계 복원제들은 황변성의 문제로 복원 처리 후, 반드시 언젠가는 재 복원해야만 하는 문제를 안고 있다. 하지만 현재까지는 이에 대한 대안이 없고 연구 또한 미진한 상태이어서 이를 계속 사용할 수밖에 없는 상황이었다. 이에 큰 크기의 무거운 중량을 감당할 정도의 접착력과 자체 안정성을 가지면서도 황변 현상이 없고, 또한 추후 재 복원을 위한 가역성을 담보하면서 표면 경도도 증가시킨 복원 재료가 절실히 필요한 상황이다[9]. 이를 위하여 다양한 유기계 및 무기계의 복원제들이 연구되었는데, 최근의 발전 사항으로는 메타카올린에 NaOH 수용액 및 물유리를 축중합 개시체로 사용하여 제조한 무기계 메움제까지 발표되어 에폭시계의 황변 현상을 제거하는 새로운 복원제를 도입해보고자 노력하였지만 이 역시도 가역성에서는 문제를 해결하지 못한 것으로 보인다[10]. 이처럼 다양하게 제시된 보존 처리 재료들이 문화재 복원제로 적합하지 않거나, 대상 유물에 악영향을 줄 수 있는 것으로 판단되어 지금은 사용이 중단된 것들도 있다[11]. 이러한 이유로 복원자들 가운데는 재복원을 하더라도 재료상의 위험성이 나타나지 않을 재료들을 선호하는 경향을 나타내게 되어, 그간 사용하였던 비가역성 황변 에폭시계 수지를 계속 사용하고 있는 것으로 보인다. 하지만 이런 에폭시계 복원제를 주로 사용하는 이유는 이런 단순한 위험성 해소의 이유 이외에도 에폭시 재료의 특성상 수축이 없고, 유기 무기계 필러의 다양한 충진성이 있으며, 우수한 접착력을 갖고, 내구성, 내수성, 안정한 경화 속도를 갖는다는 장점도 갖고 있어, 선호도가 높은 것으로 나타난다[12]. 대표적인 예가 수축성, 충진성, 접착력, 경도에서 우수한 L-30 이나 L-40이라 할 수 있으며, 이에 대한 우수성은 비가역성과 황변성을 빼고 나면 단점이 거의 없다고 해도 과언이 아닐 것이다. 이런 이유로 본 논문에서는 L-30이나 L-40 정도의 물리적 특성을 나타내면서 무황변성과 가역성을 갖는 재료를 제조하는 것을 목표로 하였다. 기존에 석조 문화재에 사용하여왔던 에폭시계의 물성을 기준으로 접착성과 충진성, 무수축성을 우선으로 가지면서 무황변성과 가역성이 있는 우레탄계 복원제를 제조하였으며 석조 문화재에 적용하여 이에 대한 결과들을 보고하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 재료 및 기기

메움제로 사용될 우레탄 주제의 isocyanate로는 바스프사의 무황변 타입인 IPDI (isophorone diisocyanate)를 사용하였고, PPG-400과 PPG-450 폴리에테르폴리올는 금호석유화학제품을 정제없이 그대로 사용하였다. 1,3-butylene glycol과 1,4-butylene glycol, dipropylene glycol, 탈크는 알드리치사의 제품을 사용하였고, 반응 촉매인 PB-octate는 에어프로덕트사의 제품을 사용하였다. H-3020은 금호석유화학사의 제품을 사용하였고 실리콘 정포제인 DC-193는 에어프로덕트사제품을 사용하였다. 용제로 사용된 xylene, acetone, MEK는 삼전화학의 제품을 사용하였고 마이크로바룬과 산화알루미늄은 시판 공업용 제품 중에서 300 mesh 이하의 것을 사용하였다.

FT-IR은 Nicolet사의 spectrometer 550을 사용하였고 점도의 측정은 Visco Star plus (Fungilab Co. Italy)를 이용하여 측정하였으며 표면 경도는 Showa A형과 D형을 (Showa Co. Japan) 이용하여 측정하였다. 모든 시험들은 KS 시험

Table 1. The physical properties of urethane restoration filling material.

Item of the Experiment.	Result
Viscosity (Resin / Hardener)	(700 / 1000) ± 50 cPs at 20℃
Contraction rate	0.05 %
Surface hardness of original form without filler	Showa A 95, Showa D 81
Surface hardness of Urethane with 10% Al_2O_3	Showa A 95, Showa D 82
Surface hardness of Urethane with 10% Talc	Showa A 93, Showa D 80
Surface color change in UV room during 24 hrs.	none
Adhesion tensile strength	160 (± 5) kg/cm^2
Tensile strength	180 (± 8) kg/cm^2
coloring rate	possible
Max. amount of mix. Al_2O3/Talc	1.3 / 0.7 times of resin
possible working time	25 mins (at 25℃)
Hardening time (T_{95})	25 mins (at 50℃), 40 mins (at 25℃)
swell-ability after hardening	Sol. in Xylene, MEK, Acetone

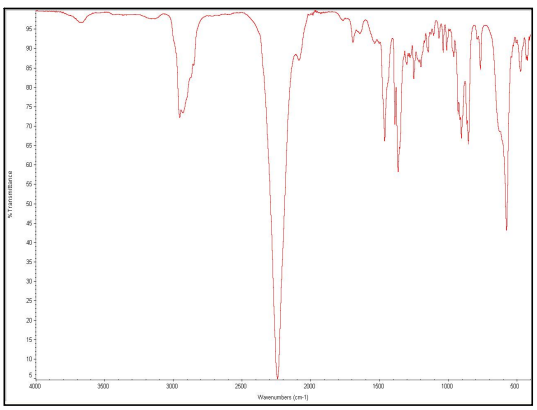

Figure 1. FT-IR spectra of synthesised Urethane resin.

법을 이용하거나 일부 변형하여 사용하였으며 접착 강도와 인장 강도의 측정은 KSM3722에 의거하여 Universal Test Machine을 (흥인, Korea) 사용하였다. 황변도는 KSM 5982 내후성 시험법에 의거하여 UV-chamber를 (SK HACCP, Korea) 임의 제조하였으며 4, 8, 12, 16, 20, 25 시간 동안 노출하여 표면의 색도의 변화를 토색계로 측정하였다. 가역성은 완전히 경화된 복원제를 xylene, acetone, MEK 등의 용매에 침적시켜서 완전히 용해되는 과정과 시간으로 판단하였다.

2.2. 우레탄 메움제의 제조

3 L, 4 구 플라스크에 교반기, dropping funnel, 질소 주입관, 온도계를 장착한 후, 질소 분위기하에서 액상의 IPDI 933.2 g에 PPG-400 66.0 g과 1,3-butyl glycol 0.8 g을 35℃ 이하로 유지하면서 첨가하였다. 10 분에 10℃씩 온도를 올려 80 ± 2℃까지 가온하였으며, 이를 6 시간동안 유지시켜 NCO 35%의 isocyanate terminated prepolymer를 합성하였다. isocyanate terminated prepolymer의 반응이 종결 후에 약 2270cm^{-1}의 NCO group과 3000cm^{-1} 부근의 NH기가 나타나는 것으로서 isocyanate terminated prepolymer의 합성을 확인하였다 (Figure 1). 경화제는 PPG-450 80.0 g, H-3020 5.0 g 1,4-butylene glycol 10.0 g, dipropylene glycol 5.0 g과 실리콘 정포제 DC-193 0.30 g을 고속 교반기에서 30 분간 교반하여 단순 혼합법으로 제조하였다. 촉매로는 PB-Octate를 선택하여 경화제에 대하여 1 ~ 5 g을 추후 첨가하며 경화 속도를 조절하였고 제조된 우레탄 주제와 경화제 배합 비율은 100 : 130 이었다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. 제조된 우레탄 복원제의 물성

제조된 우레탄 복원제의 물성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서와 같이, 복원제는 필러가 첨가되기 전에 저점도를 (resin 700 ± 50 cps / hardener 1000 ± 50 cps at 20℃) 유지하도록 제조하였으며, 이들에 마이크로바룬이나 산화알루미늄, 탈크 등의 필러를 첨가하여 석조 문화재의 메움제로 사용하였다. 고 경도를 유지할 수 있도록 하였으며, 필러가 첨가되지 않은 상태에서도 Showa A 형으로 95, D 형으로는 80 이상이 유지되도록 제조하였다. 첨가되는 필러의 종류에 따라 큰 변화가 없었는데, 비교적 무른 재질의

a) L-30 Epoxy b) L-40 Epoxy c) Synthesised Urethane

Figure 2. Variation of the surface color of L-30 epoxy, L-40 epoxy and Urethane sample after 24 hrs. in UV chamber.

마이크로바룬이 첨가되어서도 표면 경도의 큰 변화가 나타나지 않은 이유는 재질 자체의 고 경도에 의한 결과들로 보인다. 산화알루미늄의 경우에는 수지에 약 1.1 배까지 (표면강도 Showa A 95, Showa D 82) 탈크의 경우에는 수지에 대하여 약 0.7 배까지 (표면강도 Showa A 93, Showa D 80) 첨가되어도 물성의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

우레탄 수지 자체만의 시편이나 산화알루미늄 필러가 첨가된 시편, 탈크가 첨가된 시편 모두를 UV 챔버 내에서 UV에 노출된 시편의 경우, Figure 2에도 알 수 있듯이 표면의 색도 변화는 나타나지 않아서 황변 현상이 없는 결과를 얻을 수 있었다. 토색계로 측정된 노출 전과 후의 변화치를 보면, L-30 에폭시의 경우에 노출 전 5 Y 5/1에서 노출 후에 2.5 Y 5/2로, L-40 에폭시의 경우에는 노출 전 10 Y 3/2에서 7.5 Y 4/1로 변화하였으나, 합성된 Urethane은 노출 전 10 Y 4/1에서 변화 없이 그대로 유지되어 황변 현상이 없음을 확인할 수 있었다.

표면의 수분의 상태에 따라서 우레탄 특유의 발포 현상은 나타났으나, incubator 내의 수분을 60% 이하로 조정하였을 때는 60 분 이하에서는 기포의 발생을 발견할 수 없었다. 하지만 incubator 내부 수분이 70% 이상의 수분이 존재하여 경화 시간이 20 분 이상이 될 경우에는 일부 발포의 현상이 나타나는 것으로 보아, 우천 시나 실내의 수분이 70% 이상일 경우에는 발포의 문제가 발생할 수도 있을 것으로 보여 수분이 많은 작업 환경에서는 사용하지 않는 것이 좋을 것으로 보인다. 이외의 문화재에 적용시의 단점은 발견하지 못하였으며 특히, 큰 장점으로는 전체 수지의 1.0%를 기준으로 PB-Octate 촉매를 경화제에 첨가할 경우에 촉매의 사용량에 따라서 가사 시간을 25 분 (25℃)에서 이를 기준으로 빠르게 혹은 느리게 조정할 수 있어 작업자 작업 속도와 작업 환경에 따라서 경화되는 시간의 조절이 가능한 것으로 보인다. 이들은 필러 존재 유무에 상관없이 모두 도색이 가능하였고, L-30 (접착 강도 150 kg/cm^2 / 인장 강도 175 kg/cm^2)이나 L-40 (접착 강도 120 kg/cm^2 / 인장 강도 175 kg/cm^2) 에폭시 복원제와 유사한 접착 강도 (160 kg/cm^2)와 인장 강도 (180 kg/cm^2)를 나타내고 있어 L-30이나 L-40을 사용하였던 석조 문화재의 접착제로도 사용이 가능할 것으로 보인다. 이 복원제들은 자일렌이나 MEK에 의해 용해되어 표면에서부터 서서히 큰 크기의 분말화가 진행되었으며 2 x 2 x 2 cm의 크기의 시편을 용제에 첨가하였을 때, 약 4 시간 정도가 지나면 시편이 모재로부터 분리되었고 24 시간 후에는 필러만이 남고 수지가 용제에 모두 용해되었다. 분말화와 용해의 시간차가 크기 때문에 시간의 조절을 정확히 하면 용제에 의해 대상 석조 유물의 기공을 통하여 내부로 흡수되지 않고 바로 유물로부터 이탈되는 장점을 갖고 있었다.

3.2. 우레탄 복원제의 적용

제조된 우레탄 복원제를 십이지신상에 직접 적용하였다. 적용된 십이지신상은 중국석으로 일반 시판되는 것을 구매하여 제조된 우레탄 복원제를 접착용과 메움용으로 적용하였다. 이 십이지신상을 인위적으로 우측 귀부분과 목부분을 파손 혹은 절단시킨 후 다시 복원하였으며, 이 복원과정과 이를 완전히 용매에 용해시켜 제거하는 작업까지를 보이고자 하였다(Figure 3 ~ Figure 13). Figure 3 ~ 5에서 절단된 목 부위와 우측 귀 부분은 제조된 우레탄에 2%의 Talc를 혼합하여 사용하였으며 접착 시간을 단축시키기 위하여 5%의 촉매가 첨가된 우레탄을 사용하였다. 목 부위와 귀 부분은 완전 접착이 이루어지는데 약 15 분이 소요되었고 접착이 진행되는 동안 작업자가 직접 손으로 고정하였다. 이 과정은 빠른 접착으로 고정 작업 자체에 문제가 발생되지 않을 것으로 보이며 접착 후에도 접착편의 박리 문제는 발생하지 않았다. 유실된 귀의 반쪽 부분은 제조된 우레탄에 점토상의 형태를 유지시킬 만큼 Talc를 혼합하여 메움 작업을 시행하였으며, 이때 충진성과 작업 시간 등을 고려하여 경화제에 2.0%의 촉매만을 첨가하여 경화 시간

Figure 3. Adhesion of head to the body with synthesised urethane.

Figure 4. Apply the urethane to adhesion part.

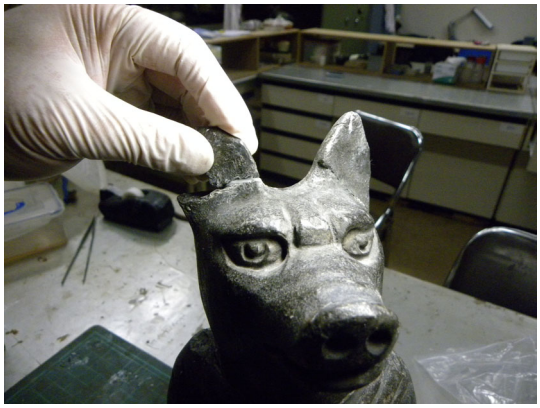

Figure 5. Adhesion the loss part among the right ear.

Figure 6. Make up the loss part of ear with urethane filling material.

Figure 7. Make up the loss part of shoulder with urethane filling material.

Figure 8. Surface arrangement with scalpel.

Figure 9. Surface arrangement with sand paper.

Figure 10. After state of totally filling and adhesion work.

Figure 11. After state of coloring work.

Figure 12. filling material state of the ear part in xylene after 2 hours.

Figure 13. Filling material state of the shoulder part in xylene after 2 hours.

을 느리게 하였다. Figure 6과 7에서 보이듯이, 귀의 반쪽 및 목과 몸체 연결부의 어깨 부분을 우레탄 메움제를 이용하여 충진이 가능할 정도로 파손시켜 우레탄 메움제를 완전히 메움으로 완성하였다. 메움 작업 전과 후에 수축은 Table 1에서도 알 수 있듯이 발생하지 않았으며 25℃에서 24 시간의 완전한 경화가 진행된 후에 Figure 8과 9에서와 같이 수술용 메스와 사포로 표면을 정리하였다. 우레탄 접착제와 우레탄 메움제를 이용하여 완전히 정리된 십이지신상은 원 색상에 맞도록 표면에 도색 작업이 이루어져(Figure 10) 원형대로 복원할 수 있었다(Figure 11). 복원이 진행된 후에 이를 다시 Xylene 용제에 침적하였으며, 4 시간 이후부터 복원 부위가 들뜨기 시작하여 8 시간 이내에 메움제들이 85% 이상 분말화되는 것을 확인하였고 (Figure 12) 8 시간 이후부터 2 시간 간격으로 용제를 교체하여 줄 경우, 용제에 의해 분말화된 메움제가 용해되어 유물의 다른 부분에 고착되거나 기공에 침투되는 것을 예방할 수 있었다. 이런 과정을 통하여 Figure 13에서처럼 용제에 침적된 후

평균 25℃에서 어깨 부분은 16 시간 후에 박리가 일어 났으며 이를 통하여 가역성이 있음을 증명할 수 있었다. 목 부분은 24 시간 이상의 용해 시간이 필요했는데, 이는 우레탄 재질의 용해성의 문제라기보다는 접착된 목 부분의 중심부로 용제가 침투되기 힘들어 나타나는 결과로 보여, 가역성에는 큰 문제가 없었다.

4. 결 론

무황변 가역성을 갖는 우레탄을 제조하여 석조 문화재 복원용 메움제와 접착제로 사용하였다. 제조된 우레탄 복원제는 기존에 주로 사용되었던 에폭시계 복원제 정도의 강한 접착 강도 (160 kg/cm^2)와 인장 강도 (180 kg/cm^2)를 나타내고 있으며, 에폭시 복원제 정도의 충진성, 수축성, 도색성 등의 물성을 갖도록 제조하였다. 에폭시계 복원제의 문제점인 황변 현상과 비가역성 문제를 해결함으로서, 석조 문화재의 복원의 항구성과 지속적인 안정성을 부여할 수 있을 것으로 보인다. 이 재료는 강한 접착력과 인장 강도를 가지고 있어 석조 문화재 이외의 도자기, 금속 문화재 등의 다양한 문화재에도 메움제와 이를 접착하기 위한 접착제로서의 사용도 가능할 것으로도 사료된다.

사 사

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사합니다[KRF-2008-359-C0001].

참고문헌

1. 이명성, 정민호, 정영동, 이찬희, "경주 서악리 삼층석탑의 훼손 상태 및 보존 처리". *보존과학회지*, **18**, p63-74, (2006).
2. 강추원, 박현식, 김수로, "풍화 암반의 공학적 특성 및 변형거동에 관한 연구". *Explosives and Blasting*, **22**, p33-43, (2004).
3. 정종현, 정민호, 손병현, "경주 지역 석조문화재 풍화 기후특성". *신라문화*, **30**, p243-272, (2007).
4. 도진영, 조현구, "규산염질 암석으로 구성된 석조문화재의 산성비에 의한 손상 임상 연구". *한국광물학회지*, **23**, p63-71, (2010).
5. 김사덕, 황진주, 강대일, "대리석 문화재에 대한 산성비의 영향". *보존과학회지*, **7**, p19-22, (1998).
6. 정종현, "경주 및 주변 지역 대기 오염물질의 보건 환경위해성 평가와 석조문화제 풍화에 미치는 영향". 대구한의대학교 대학원, p1-14, (2008).
7. 이용희, "문화재 보존처리재료". 국립문화재연구소, 보존과학기초연수교육, p223, (2005).
8. 이성민, "석조 문화재 보존 연구의 세계적 추세". *한국구조물진단학회지*, **5**, p88-91, (2001).
9. 송치영, 한민수, 이장존, 전병규, 도민환, "석조 문화재 보존처리에 사용되는 혼합 충전제의 특성 분석". *보존과학회지*, **25**, p439-450, (2009).
10. 황연, 황선도, 강대식, 박해미, "문화재 복원용 무기계 수지의 합성 및 특성". *보존과학회지*, **25**, p17-24, (2009).
11. 도진영, "석조 문화재의 손상에 미치는 보수처리제의 영향". *경주문화연구*, **1**, p29-44, (2006).
12. 이장존, 한민수, 전병규, 송치영, 김사덕, "경주 남산 석조문화재를 대상으로 보존처리제의 처리에 대한 정량적 평가". *대한지질공학회*, **1**, p186, (2008).