

# 알콕시 실란계 석재 강화제의 화강암 점착 특성 연구

김은경 | 손승환 | 원종욱<sup>1</sup> | 김정진\* | 김사덕\*\*

세종대학교 화학과  
\*안동대학교 지구환경과학과  
\*\*국립문화재연구소 보존과학연구실

## Study of Adhesion Phenomena of Alkoxysilane-type Consolidants on Fresh Granites

Eun Kyung Kim · Seunghwan Son · Jongok Won<sup>1</sup>

Department of Chemistry, Sejong University, Seoul, 143-747, Korea

Jeong-Jin Kim\*

\*Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong, 760-749, Korea

Sa Dug Kim\*\*

\*\*Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

<sup>1</sup>Corresponding Author : jwon@sejong.ac.kr

**초 록** 풍화된 석재 조직을 강화시키기 위해 사용되고 있는 점도가 낮은 tetraethoxysilane (TEOS)과 같은 알콕시실란(alkoxysilane)계 강화제는 석재 내부로 쉽게 침투하여, 솔-젤 반응을 통해 석재를 구성하고 있는 실리카와 같은 특성을 가진 망목상 구조인 젤을 형성하여 석재를 강화해 준다. 그러나 석재 내부에서 형성된 젤이 TEOS와 같이 딱딱하고 부서지기 쉬운 젤인 경우 건조 중에 균열이 일어나면서, 약한 석재 조직에서 2차 박리를 유도하는 문제점을 갖고 있다. 용매가 남아있는 젤을 건조시킬 때 발생하는 모세관 힘에 의해 생기는 균열을 방지하기 위한 방법으로 실리카 나노 입자나 polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)를 첨가해 망목상 구조에 의해 형성된 세공의 크기를 크게 하여 모세관 힘을 작게 하거나, 유연한 세그먼트를 갖고 있는 (3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS)를 도입하여, 젤 구조에 유연성을 도입하여 균열을 감소시킨 강화제가 개발되었다. 석재 강화제는 실제 석재를 구성하는 입자들의 표면에 잘 분산하여 솔-젤 반응 통해 입자들을 서로 연결해 주어야 하는 강화제들은 석재 성분들과 상호작용이 있어야 높은 강화효과를 기대할 있다. 본 연구에서는 석재를 구성하는 각 성분들과 강화제와의 상호작용을 거시적 ISO 2409 cross cutting test 방법을 이용한 점착력으로부터 유추하였다. 상업화된 TEOS계 석재 강화제와, 젤이 건조되는 동안 일어난 균열을 막기 위해 개발된 나노입자와 유기계 세그먼트가 첨가된 강화제를 화강암에 처리한 후 점착력을 비교 연구하였다. 나노미터 크기의 실리카나 POSS와 같은 나노입자가 첨가되면 석재와의 점착력이 감소하고, 유기계 세그먼트를 갖는 GPTMS를 첨가할수록 석재와의 점착력이 증가함을 확인하였다.

**중심어** : 석재 강화제, 점착력, Tetraethoxysilane, (3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes

**ABSTRACT** Consolidants based on tetraethoxysilane (TEOS) such as alkoxyxilanes have been widely used for the consolidation of decaying stone heritages. Low-viscosity alkoxyxilanes penetrate inside the decaying stone and polymerize within the porous structure of the decaying stone, significantly increasing the cohesion of the material. However, TEOS-based consolidants suffer from practical drawbacks, such as crack formation of the gel during the drying phase due to the developed capillary force, which is typical for TEOS-based consolidants. We prepared new consolidants TEOS-based consolidants containing flexible (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS) and silica nanoparticles (or polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)) in order to reduce capillary force development during gel drying. Since the consolidants should have a good interaction with the component of the stone in order to connect the isolate grains of decaying stone, the adhesion interaction of the developed consolidants on the surface of the granite was macroscopically investigated by the ISO 2409 cross cutting test. The adhesion interaction decreased with the addition of silica nanoparticle and POSS while it increased with the addition of GPTMS in TEOS solution.

Key Word : Istone consolidants, Adhesion, Tetraethoxysilane, (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes

## 1. 서론

외부에 노출되어 있는 석조 문화재는 세월과 환경오염에 의해 풍화가 진행되고 있다. 보존 처리를 위해 주로 사용되는 tetraethoxysilane (TEOS)과 같은 알콕시실란(alkoxyxilane)계 강화제는 점도가 낮아 석재 내부로 침투가 용이하고 풍화된 석재 내부에서 솔-젤 반응이 일어나면서 약화된 석재 조직의 응집력을 회복시켜 석질을 강화시키고 발수성을 도입하여 물의 침투로 인해 발생될 수 있는 석재의 풍화나 손상을 막는 용도로 사용되고 있다.<sup>1-7</sup>

석재 내부로 침투된 용액 중에서 솔-젤 반응으로 증합된 실록산 고분자는 초기에는 입자형태로 생성된다. 그 입자들이 서로 결합하여 용액 전체에 골격이 생기면서 젤이 형성되어, 약화된 석재들의 binder 역할을 하게 된다. 젤은 틈이 많은 망목상 구조로, 그 속에 다량의 알코올이나 물 등의 용매가 함유되어 있다. 석재 표면에서는 용매가 증발하게 되고, 표면에서 내부로 향해 생성된 세공에서 용매가 휘발되어, 세공 입구에는 용매가 없게 되고, 세공 속에 남아있는 용액은 메니스커스를 형성한다. 이 위치에서는 기체(공기), 액체(용매), 고체(세공골격)의 3상(phase)이 존재하게 되고, 실리카 골격을 세공 축으로 인장되도록 모세관 힘이 작용하게 된다. 이때 모세관 힘의 크기는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta P = 2\gamma\cos\theta/r$$

여기서  $r$ 은 모세관의 반경,  $\gamma$ 는 표면장력,  $\theta$ 는 젖음각이다. 이 식으로부터 용매의 표면장력이 작고 세공이 크면 건조 도중에 표면층에 작용하는 장력이 작게 되어 균열이 생기기 힘들다. 표면층 밑에 있는 젤의 내부는 용매가 아직도 남아 있어 원래의 부피를 유지하므로, 내부는 표면층에 대하여 인장력을 미치게 되는데, 이 표면층에 작용하는 인장력이 표면층의 젤 골격의 강도보다 클 때에는 표면층에서 균열이 생성되고, 균열이 심하면 전체 젤 형태가 파괴되는 것이다.<sup>8-11</sup>

TEOS로부터 얻어진 젤은 매우 치밀한 구조를 갖고 있다. 따라서 석재 내부에서 형성된 젤이 TEOS와 같이 딱딱하고 부서지기 쉬운 재료가 사용되어, 건조 중에 균열이 일어나면, 약한 석재 조직에서 2차 박리를 유도할 수 있다. 대부분 우리나라 석조문화재는 화강암으로 되어 있는데, 편상구조가 잘 발달된 편상 화강암인 경우 풍화할 때 불연속면을 따라 떨어져 나가는 박리현상과 양파껍질 구조가 발달되어 쉽게 부서지므로, 이러한 화강암에 석재 강화제를 적용하는 경우, 용매가 남아있는 젤을 건조시킬 때 균열을 방지하기 위한 방법으로 입자들에 의해 형성된 세공의 크기를 크게<sup>12-19</sup> 하여 모세관 힘을 작게 하거나, 젤의 실록산 골격을 강화시켜, 2차 박리를 막아주어야 한다. 본 연구실에서는 이를 위해 세공을 키우는 방법으로 실리카 나노입자<sup>9</sup>나 내부에 기공을 갖고 있는 polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)를 도입하거나,<sup>20-21</sup> 유연한 균열 형성을 최소화시키기 위해 유연한 세그먼트를 갖고 있는 (3-glycidoxypropyl)

trimethoxysilane (GPTMS)를 도입<sup>22</sup> 하여, 균열 형성을 최소화시킨 강화제를 개발하였다.

풍화된 석재 조직을 강화제가 응집시키기 위해서는 석재를 구성하는 grain들을 솔-젤 반응에 의해 형성된 고분자가 서로 연결해주어야 한다. 이를 위해서 도입해준 강화제들이 석재 grain들과 상호작용이 있어 grain들 표면에서 반응이 일어나, 서로 연결을 해 주어야 실제 강화 효과를 볼 수 있다. 석재와 강화제와의 상호작용을 확인하고, 이를 증가시키는 것이 강화제를 개발하는 데 필요한 자료가 된다. 그러나 강화제가 처리하는 석재들은 다양한 성분들의 혼합물로 이루어져 있다. 예를 들어 화강암의 경우, 정장석, 석영, 사장석, 흑운모들의 성분들로 구성되어 있다. 따라서 각 성분들과 강화제와의 상호작용은 다양한 성분으로 이루어진 실제 석재의 특성과 상호관계를 분석하는 것은 어렵다. 따라서 본 연구에서는 석재와 강화제와의 상호 작용을 거시적으로 측정하는 방법으로, ISO 2409 cross cutting test 방법을 이용하여 석재 표면에 강화제를 처리한 후 점착력 실험을 수행하여 석재와 강화제와의 상호 작용을 확인하였다.

상호 작용을 측정하기 위해 석재는 대표적 한국 석재인 화강암을 선정하였고, 강화제는 상업화된 알콕시 실란계 석재 강화제와, 상용화된 알콕시 실란계 석재 강화제의 기본 물질인 TEOS에 유연한 segment를 갖고 있는 GPTMS, 세공 크기를 크게 하기 위해 도입한 silica 입자, 및 POSS를 도입하여 crack-free 젤을 형성하는 본 연구실에서 개발된 강화제를 이용하였다.<sup>21</sup>

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

상용화되어 있는 유기 실리케이트 계열의 석재 강화제로 Funcosil KSE 300E와 Unil sandsteirfestiger OH 1:1를 사용하였다. TEOS, GPTMS, 그리고 dibutyltindilaurate (DBLT)는 시그마-알드리치사에서, 직경이 7, 16, 40 nm인 SiO<sub>2</sub>나노 입자, Aerosil 130, 300, 그리고 OX-50는 Degussa Chemical Co.에서, 2 종류의 POSSs-TriSilanolisooctyl POSS<sup>®</sup> (SO1455)와 TriSilanolPhenyl POSS<sup>®</sup> (SO1458)는 hybrid plastics, USA사에서 구입하였다. 3 cm x 2 cm x 3 cm 크기의 포천석(화강암)을 선정하여 석재 시료를 준비하였다. 촉매로는 상업화된 시료에 사용되고 있는 DBLT 촉매를 사용하였고, 용매로는 deionized (DI) 수, 에탄올 등을 사용하였다. GPTMS, POSS의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험

경화제 준비: 상업화된 시료는 전처리 없이 실험에 사용하였다. 고흡분양은 상업화된 강화제와 비교하기 위해 35 wt.%로 정하고, 고흡분양에 따라 TEOS (T)를 기준으로 하여, GPTMS (G)를 몰 비(2:1, 1:1, 1:2)로 섞은 용액을 제조한다. 용액을 잘 혼합한 후, 촉매를 넣어 경

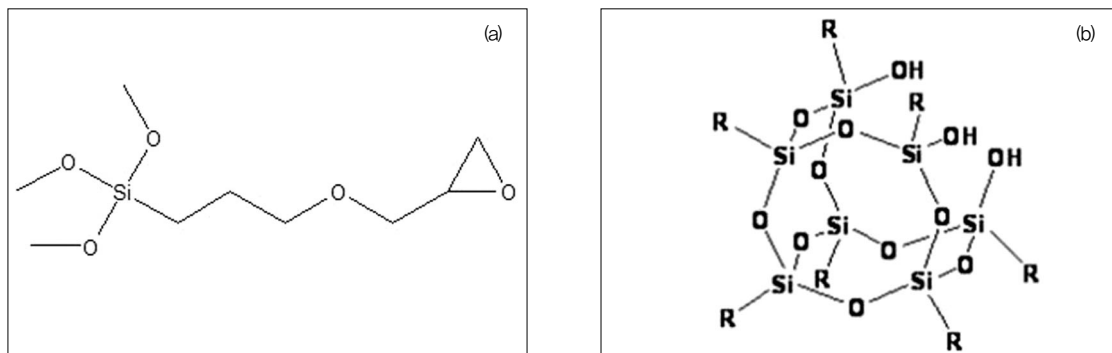


Figure 1. Chemical structure of (a) GPTMS, and (b) POSSs (SO1455 and SO1458 when R is i-octhyl and phenyl, respectively).

화제 용액을 만든다. 이 용액에 각각 고형분양에 따라 1, 3, 5 wt.%의 SiO<sub>2</sub> 나노 입자 또는 POSS를 첨가하여 잘 분산시켜 안정한 용액을 제조하였다. 시료 표시는 TEOS 몰:첨가제 몰 비 순서로 표시하였다. 예를 들어 2T1M은 2몰 TEOS와 1몰의 MTEOS를 섞어준 혼합물이다.

석재 특성 분석: 사용한 석재의 특성은 쌍안실체현미경, 편광현미경, 화학분석(xrf analysis), X-선 회절분석(X-Ray Diffractometer, XRD), BET (Micrometrics ASAP 2010, Micrometrics Instrument, Norcross, GA)를 이용하여 분석하였다. 석재 표면은 주사 전자 현미경(SEM: JEOL JSM-840A Scanning Electron Microscope)으로 측정하였다.

점착 실험 결과 확인을 용이하게 하기 위해 각 강화제에 붉은 색 염료(현대케미칼 DyeRed 336)를 첨가하였다. 필름을 형성하는 강화제의 경우, 8.5 x 8.5 cm<sup>2</sup>의 석재 표면에 5 g의 시료를 도포하여 강화시켰다. 석재 표면에 필름이 형성되지 않는 경우, 3.5 g을 먼저 도포하여 경화시키고, 2주 후에 3.5 g을 다시 도포하여 시편을 준비하였다. 석재 강화제의 고형화 특성 시간<sup>20</sup>을 기초로, 상온에서 경화시킨다. 시편의 서로 다른 3 위치에서 점착력을 측정하였고, ISO 2409 class 값으로 석재와 강화제의 상호작용을 판단하였다.

점착력 테스트는 다음과 같다. 표면에 코팅된 필름위에 2 mm간격으로 칼날이 장치된 ISO blade를 이용하여 격자 형태로 cutting 한다. Cutting 한 표면위에 ISO Adhesive tape를 붙인 후 잘 눌러 준다. 테이프의 한쪽 끝을 잡고 테이프가 표면과 60°를 이루도록 하고 균일한 힘을 주어 떼어낸다. 석재 표면과 테이프를 이용하여 박리정도를 결정한다. 박리 정도는 0-5 단계로 나누어지는데, 절단면이 온전하여 떨어진 것이 하나도 없으면 0으로 결정하고, 손상부분이 5%, 5-15%, 15-35%, 35-65%인 경우 각각 1, 2, 3, 4,로 결정하고, 그 이외의 경우는 5로 판정하여 점착 강도를 결정한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 석재 시료 특성 분석

본 실험에 사용한 화강암 시료는 포천석으로 쌍안실체현미경, 편광현미경 및 X-선 회절분석 결과 주 구성광물은 정장석과 석영이며 소량의 사장석과 흑운모를 포함하고 있다(Figure 2). 입자크기는 3-5 mm로 조립질이고, 정장석의 함량이 많아 암석표면은 약간 분홍색을 나타낸다. 시료에 대한 전암분석 결과 화학 조성상 알칼리화강암에 속한다속한다(Table 1).

BET결과로 얻은 표면적은 2.3992 m<sup>2</sup>/g이고, 평균 기공 지름은 690 Å으로, 본 연구실에서 개발한 실리카 나노입자나 POSS의 크기보다는 크므로, 나노입자가 석재 내부로 침투되는 데 장애가 되지 않음을 확인하였다. SEM으로 측정된 석재의 단면이미지로부터 매우 치밀한 결정구조들을 이루고 있음을 확인할 수 있다.

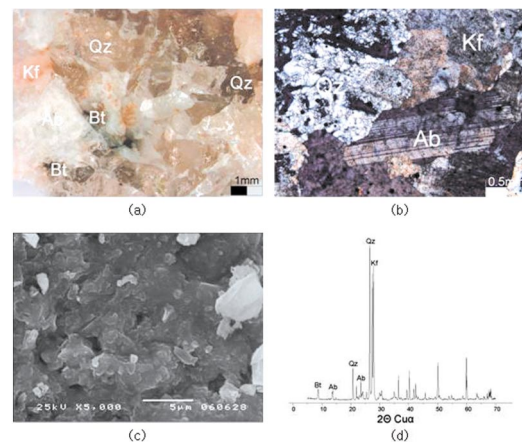


Figure 2. (a) stereo-microphotograph, (b) Microphotographs of thin section, (c) SEM microphotograph and (d) X-ray diffraction patterns of granite. (Kf: alkali feldspar, Qz: quartz, Ab: albite, Bt: biotite)

Table 1. Chemical compositions of granite analyzed by X-ray fluorescence analysis.

Chemical compositions (Unit: wt.%)											
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	LOI*	SUM
13.12	0.98	1.15	4.95	0.29	0.04	3.95	0.04	74.24	0.16	0.50	99.42

LOI\*: Loss on Ignition

### 3.2. 상용화된 석재 강화제 특성 분석

개발된 TEOS계 석재 강화제와 비슷한 농도의 상용화된 석재 강화제(Funcosil KSE 300E, Unil sandsteinfestiger OH 1:1)의 화강암에 대한 점착 실험을 수행하였다. Funcosil KSE 300E, Unil sandsteinfestiger OH 1:1의 에틸 실리케이트 양은 각각 40과 37 wt.%이다.

각 상용화제로부터 얻어진 젤과 석재에 적용한 후 점착 실험 후의 화강암 표면과 실험 후 얻어진 테이프의 형태를 Figure 3에 나타내었다. 두 상용화제는 젤이 형성된 후, 건조 과정에서 모두 균열(crack)이 생성되었다. 염료의 흡수 형태로 보아, 상용화된 강화제는 암석의 재질 및 기공 크기에 따라 흡수되는 정도가 다를 수 있다. 화강암 시료 표면에 강화제를 처리한 경우, Unil sandsteinfestiger OH 1:1의 경우에는 적용한 상용화제가 거의 모두 석재 내부로 침투되거나, 표면에 입자형태로 존재하여서 본 점착 실험으로 석재와 강화제와의 상호 작용

을 확인할 수 없었다. 한편 Funcosil KSE 300E의 경우에만 화강암 표면에 필름형태를 형성시킬 수 있었다. 그러나 필름형태의 젤은 부서져 있음을 볼 수 있고, 테이프에서는 절단면의 부서진 젤들이 커다란 리본 형태나 완전한 박리가 일어났음을 확인할 수 있었다. Funcosil KSE 300E는 화강암 표면위에 생성된 필름이 거의 다 박리되어 석재 표면과의 상호작용이 매우 약함을 알 수 있었다.

### 3.3. 개발된 석재 강화제 특성 분석

화강암 시료에 다른 비율의 TEOS/GPTMS 용액(총 고형분 농도는 35 wt.%)을 처리하고, ISO 2409 방법에 따라 측정된 테이프와 측정 후 화강암의 표면을 Figure 4에 나타내었다.

TEOS 용액은 솔-젤 반응 후에 잘 부서지기 쉬운 젤이 얻어지고, 본 실험 조건에서는 모두 석재 내부로 침투되어 점착력 실험 후 테이프에 붉은 색 염료를 함유한 젤

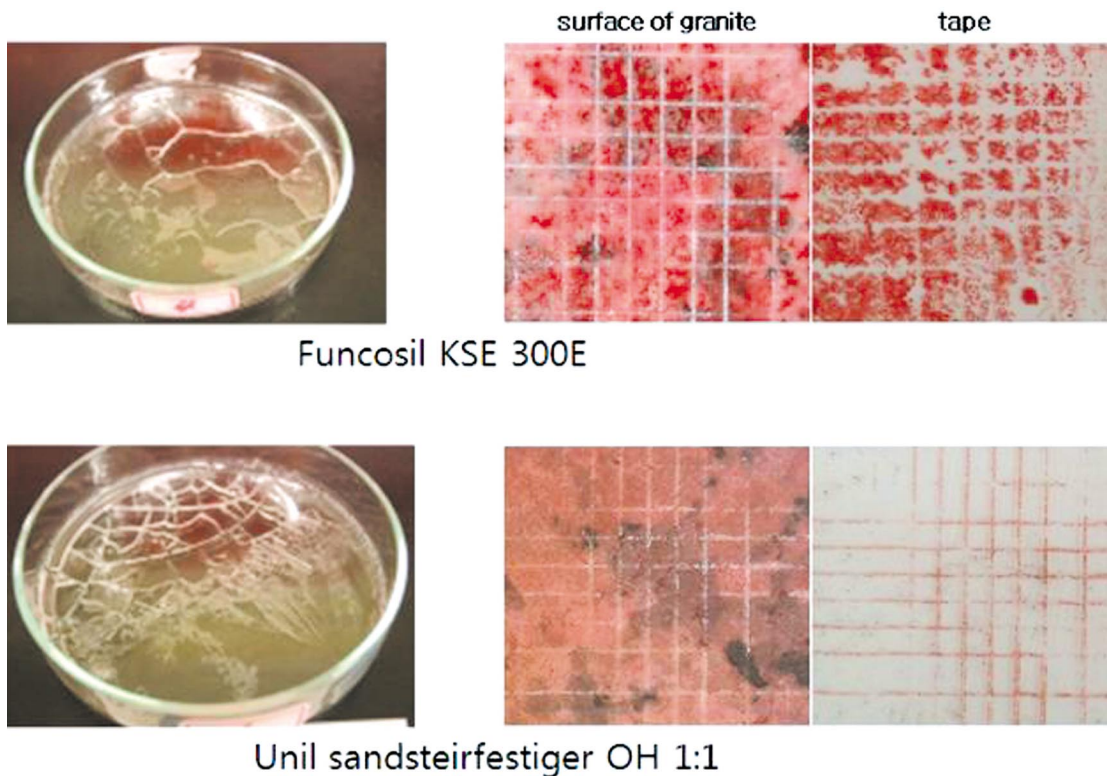


Figure 3. characteristics of the commercial stone consolidants (Funcosil KSE300E and Unil sandsteinfestiger OH 1:1). Image of the dried gels, the surface of the granite and the adhesive tape after ISO 2409 cross cutting test.

조각들이 묻어나지 않아 본 테스트 방법으로 판단이 어려웠다. 그림에서 볼 수 있듯이 GPTMS가 첨가된 모든 경우에 접착 실험 후 얻어진 테이프에서부터 판별하는 ISO 2409 등급은 모두 0으로, 석재와 TEOS/GPTMS용액과의 상호작용이 큼을 볼 수 있다. GPTMS 몰 비율의 증가에 따른 석재와 TEOS/GPTMS 용액과의 점착력을 볼 수 있다. TEOS에 GPTMS의 양이 증가한 경우, 반응 후 얻어지는 젤은 유연하며, 필름형태를 유지한다. 표면에 강제로 필름을 형성시킨 후 점착력 실험 후 얻어진 테이프에 붉은 색 염료가 함유된 젤 조각이 묻어나지 않는 것으로 보아, 석재와 강화제와의 점착력이 강함을 볼 수 있다.

나노입자 첨가 효과 : 젤이 건조되는 과정에서 모세관 힘에 의해 균열이 가는 것을 막기 위해, 나노입자를 첨가한 강화제 19, 20의 특성을 측정하였다. 나노입자가 도입되는 경우, 건조된 후 젤의 균열이 감소하는 효과가 있었다. 나노입자가 TEOS계 용액에 첨가되었을 때 화강암과의 점착력을 확인하기 위해 Figure 5에는 TEOS와 GPTMS의 몰비를 동일하게 한 강화제에 16 nm의 나노입자를 첨가한 강화제의 점착력 실험 결과를 나타내었다. 나노 입자의 함량이 높을수록 점착력 측정에서 떨어져 나

오는 도막의 수가 증가함을 볼 수 있다. 이 결과를 ISO 2409등급으로 결정하고, (2:1) TEOS/GPTMS 용액 속에 첨가된 나노입자의 효과와 같이 Figure 6에 나타내었다. 두 다른 몰 비 용액속에 첨가된 나노 입자는 표면과 강화제와의 점착력을 감소시켜 떨어져 나오는 도막의 수가 증가하고, 높은 ISO 2409등급을 나타냄을 볼 수 있다. 첨가된 나노입자의 양이 증가함에 따라 점착력은 감소하고, 5 wt.%의 첨가에 5등급까지 점착력이 감소하였다. GPTMS의 양이 높은 경우(1T1G) 점착력의 감소는 GPTMS의 양이 낮은 경우(2T1G)에 비해 감소 정도는 낮으나, 전체적으로 입자의 양에 따라 점착력이 감소함을 볼 수 있다. 이 결과로부터, 실제 풍화된 석재에 처리할 경우, 어떠한 경우에도 실리카계 입자 첨가는 강화제와 화강암과의 상호작용을 낮추어 점착력을 감소시킬 것을 고려해 주어야 할 것으로 생각된다.

POSS는 실리카 나노입자와 같이 젤이 형성될 때 모세관 힘을 낮추어 균열이 생성되는 것을 방해하는 특성 뿐 아니라, POSS 자체가 내부에 나노기공을 갖고 있어 석재에 처리 한 후, 기공을 통해 수증기나 기체들의 이동이 자유로운 장점을 갖고 있는 기능성 강화제이다.<sup>21</sup> 본 점착 실험에 사용한 TEOS/GPTMS/POSS강화제 중 실리케이

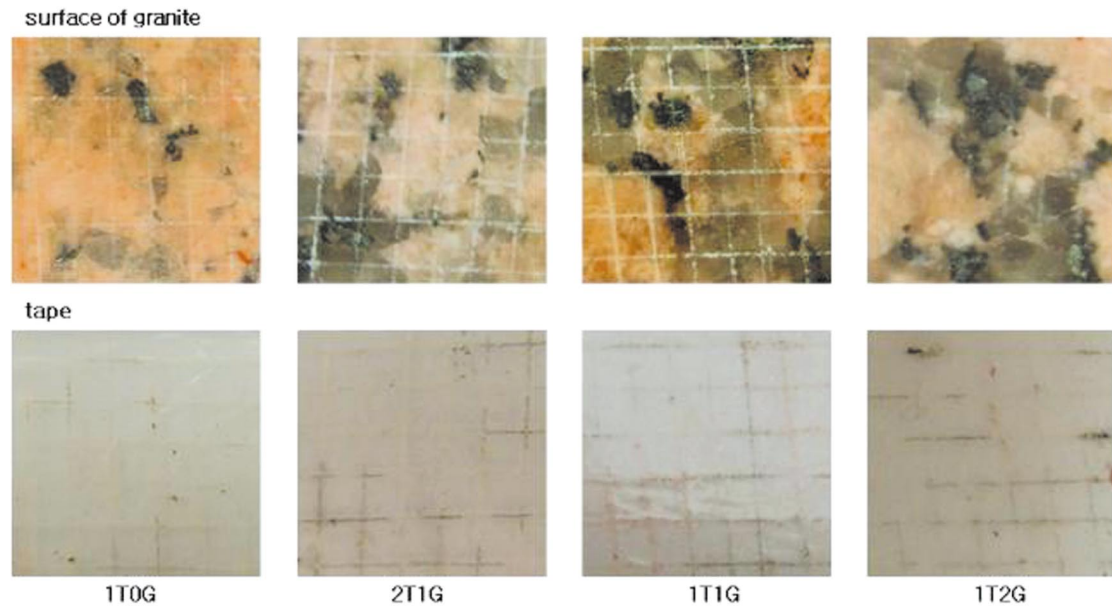


Figure 4. Cross cutting images of the treated fresh granite with different mole ratio of TEOS and GPTMS solution. (The total concentration of TEOS/GPTMS was 35 wt%)

트의 양이 전체강화제의 35 wt.%를 차지하도록 한 강화제를 화강암 표면에 처리한 후 점착 특성을 측정하였고, 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Isooctyl기를 가지고 있는 POSS인 SO1455를 첨가한 강화제는 화강암 표면

위에 필름을 형성하였으며, 1 wt.%의 SO1455가 포함되었을 경우 박리정도가 3정도로 나타났으며 3 wt.%와 5 wt.%가 각각 첨가되었을 경우 cutting line을 따라 그 주변만 박리가 일어나며 박리 정도가 2 등급 정도로 나타

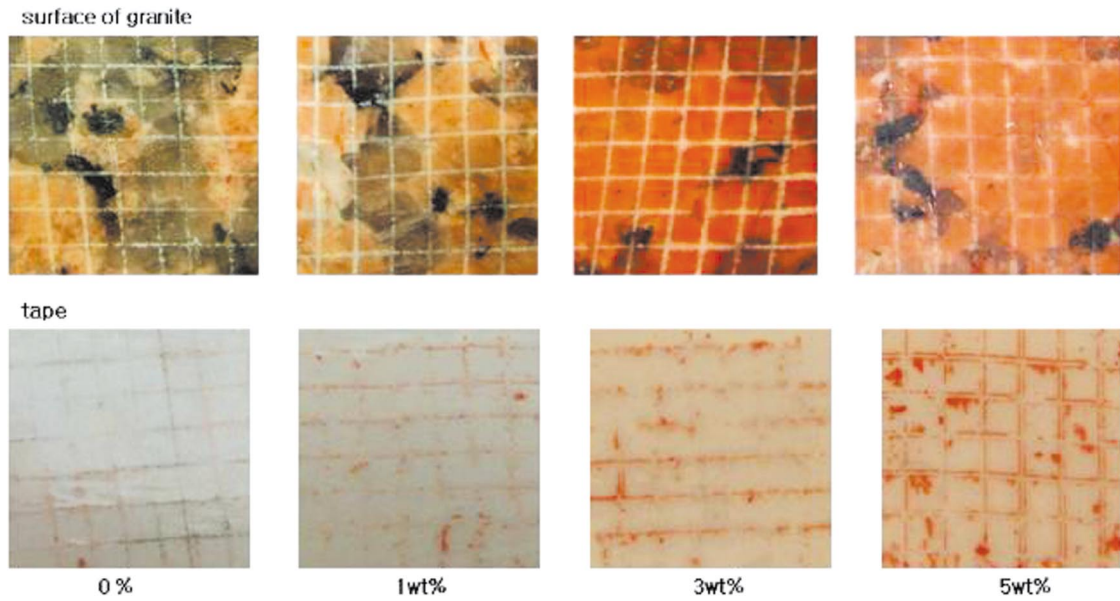


Figure 5. Cross cutting images of the treated fresh granite with different amount of 16 nm silica particle in 35 wt.% of (1:1) TEOS/GPTMS solution.

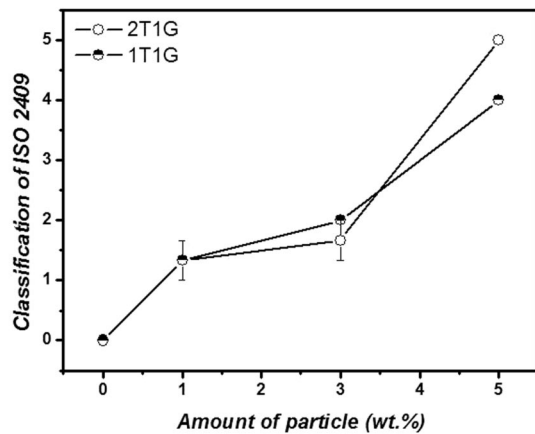


Figure 6. Adhesion changes with the addition of 16 nm silica nanoparticles in (2:1) TEOS/GPTMS and (1:1) TEOS/GPTMS solutions. (The total concentration of TEOS/GPTMS was 35 wt.%)

났다. 16 nm 크기의 실리카 나노입자의 첨가는 점착력을 현저하게 감소시키나 SO1455는 첨가량에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 이는 SO1455의 크기가 약 1.4 nm이고, POSS를 구성하는 입자 주위에 치환된 isooctyl기와 같은 유기계 특성이 궁극적으로 석재와의 점착력을 크게 떨어뜨리지 않는 것으로 보인다. POSS의 양과 점착력과의 낮은 상관관계는 POSS가 갖고 있는 결정성 특성으로 보인다.

GPTMS의 효과: 유연한 세그먼트를 갖고 있는 GPTMS가 화강암과의 점착력에 미치는 효과를 보기 위해 16 nm의 실리카 나노입자의 양을 전체 고형분의 3 wt.%로 고정한 TEOS 용액과 같은 조건에서 GPTMS의 양을 증가시킨 용액을 화강암에 처리한 후 cross cutting 실험을 실시하고 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

실리카 나노입자가 함유된 TEOS 용액으로 처리된 화강암 표면에서 점착 실험 결과, 젤이 거의 모두 떨어져

나와 테이프가 붉은 색을 띠는 것을 볼 수 있었고, 실험 후 화강암 표면에는 도막이 거의 남아있지 않음을 볼 수 있다. 한편 GPTMS가 첨가된 용액으로 처리한 경우, 도막이 떨어져 나오는 정도가 크게 감소함을 보이고 있어, 유연한 세그먼트를 갖고 있는 GPTMS가 화강암 표면과

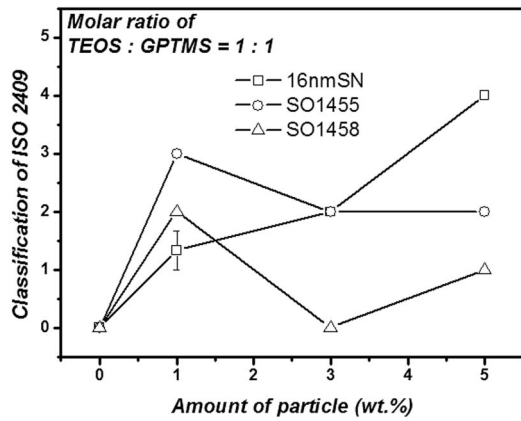


Figure 7. Adhesion changes with the addition of POSSs in (1:1) TEOS/GPTMS solutions. (The total concentration of TEOS/GPTMS was 35 wt.%)

의 상호작용을 증가시키는 것을 볼 수 있다.

TEOS계 석재 강화제는 솔-젤 반응을 통해, 풍화된 석재들을 응집시켜주는 binder 역할을 하는 것으로 기대하여 다양한 석조 문화재에 처리해 오고 있다. 풍화된 석재들을 응집시켜 주기 위해서는 용액상태에서 풍화된 석재 grain들과 상호작용이 있어, 석재 표면을 강화제 용액으로 잘 감싸준 후, 솔-젤 반응을 통해 젤을 형성하여야 풍화되어 서로 떨어져 있는 grain들을 응집시켜 석재를 강화시키는 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 석재 성분과 상호작용이 없는 경우, 처리제는 석재의 기공 사이에서 독립적인 젤을 형성하게되어, 석재 내부에 생성되는 수증기가 외부로 발산되기 위해 이동하는 통로를 막을 뿐 아니라, 2차 박리 현상을 유도할 수 있을 가능성이 높다. 본 연구에서 측정된 상용화된 석재 강화제는 형성되는 젤이 부서지기 쉽거나 화강암과의 상호작용이 낮았다. 나노 입자를 도입하는 경우, 젤의 균열을 방지하였으나, 석재와의 점착력이 낮았고, 유연한 세그먼트를 갖고 있는 GPTMS의 첨가는 젤의 균열을 방지할 뿐 아니라, 석재와의 점착력이 높아, 풍화된 석재 입자들의 binder 역할을 하고 있음을 확인하였다.

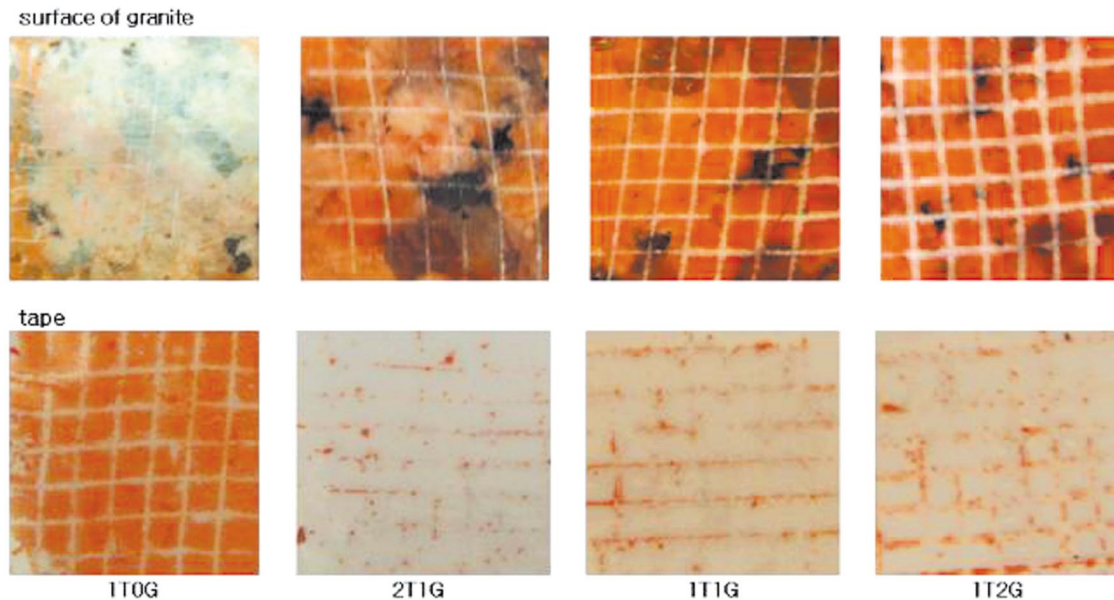


Figure 8. Adhesion changes with the addition of GPTMS in TEOS solutions containing 3 wt.% of 16 nm silica nano-particles. (The total concentration of TEOS/GPTMS was 35 wt.%)



#### 4. 결론

TEOS계 석재 강화제는 젤을 형성하면서 풍화된 석재들을 응집시켜 석재를 강화시키는 효과를 기대하여 사용되고 있으나, 젤이 건조되는 과정에서 발생하는 모세관힘에 의해 균열이 일어나게 되고, 이 과정에서 2차 훼손이 일어날 가능성이 있다. 따라서 TEOS계 석재 강화제의 특성을 유지하면서, 건조시 일어나는 젤의 균열을 감소시키도록 모세관힘의 발생을 줄이기 위한 노력으로 나노입자나 유기계 알킬실리케이트를 첨가한 강화제가 개발되었다. 석재 강화제의 가장 기본 요소는 풍화된 석재를 응집시킬 수 있도록 석재 성분과 상호작용이 있어야 한다. 용액상태에서 grain 표면을 감싸고, 입자들의 표면에 고르게 분포되면서 젤을 형성하므로, 본 연구에서는 강화제로 사용되는 TEOS계 용액들과 한국의 대표적 석재인 화강암과의 표면 점착실험을 통해 상호작용을 확인하였다.

상용화된 석재 강화제들은 대부분 석재 내부로 침투하여 본 실험에서 측정할 수 있는 실험 범위를 만족시키지 못했다. 화강암 표면에 필름을 형성한 Funcosil KSE 300E의 경우에는 화강암과의 점착이 거의 없거나, 매우 약함을 확인하였다. 나노입자가 첨가될수록 화강암과의 점착력은 감소하였고, 유연한 세그먼트를 함유한 GPTMS를 첨가할수록 화강암과의 점착력이 증가하였다. 두 물질간의 점착력은 물리적 상호작용의 세기를 의미하므로 본 연구에서 수행한 석재와의 점착력 결과로부터 강화제의 강화효과를 유추해 보면, 점착력이 높을수록 석재 성분을 잘 감싸게 되고, 궁극적으로 형성된 젤의 binder 효과가 커서, 풍화된 석재의 강화효과가 높음을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 문화재청 국립문화재 연구소의 지원을 받아 문화재보존기술연구개발(R&D)사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Ashurst J., Dimes, F. G., *Conservation of building and decorative stone*, Butterworth Heinemann, Great Britain (1998).
2. Ballester, M. A. de B., Gonzalez, R. F., "Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials", *Progress in organic coatings*, 43, p258-266 (2001).
3. Wheeler G., "Research in Conservation: Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone", *The Getty Conservation Institute*, Los Angeles (2005).
4. Cnudde, V., Dierick, M., Vlassenbroeck, J., Masschaele, B., Lehmann, E., Jacobs, P., Hoorebeke, L.V., "Determination of the impregnation depth of siloxanes and ethylsilicates in porous material by neutron radiography", *J. Cultural Heritage*, 8, p331-338 (2007).
5. Brinker, C.J., Scherer, C.W., In *Sol-Gel Science*, Academic Press: San Diego (1990).
6. Tsakalof, A., Manoudis, P., Karapanagiotis, I., Chryssoulakis, I., Panayiotou, C. "Assessment of synthetic polymeric coatings for the protection and preservation of stone monuments", *J. Cultural Heritage*, 8, p69-72 (2007).
7. Wheeler, G., *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (2005).
8. Wheeler, G.E., Fleming, S.A., Ebersole, S. "Comparative Strengthening Effects of Several Consolidants on Wallace Sandstone and Indian Limestone", *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone Proc.* 3, p1033-1041 (1992).
9. Scherer, G.W., Wheeler, G.E., "Stress Development Drying of Conservare OHR", *4th*

- International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Proc.* 3, p355-362 (1997).
10. Mosquera, M.J., Pozo, J., Silva, B., Rivas, T., Esquivias, E., "Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants", *J. Non-Cryst. Solids*, 311, 185-194 (2002).
  11. Mosquera, M.J., Pozo, J., Esquivias, E., "Stress During Drying of Two Stone Consolidants Applied in Monumental Conservation", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 26, p1227-1231 (2003).
  12. Escalante, M.R., Flatt, R.J., Scherer, G.W., Tsiourva, D., Moropoulou, A., "Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities: Particle-modified Consolidants", Gal?n, E., Zezza, F., A.A. Balkemapublishers, Netherlands, p425-429 (2002).
  13. Escalante, M.R., Valenza, J., Scherer, G.W., "Compatible consolidants from particle-modified gels", *In Proc. 9th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone*, 2, p459-465 (2000).
  14. Aggelakopoulou, E., Charles, P., Acerra, M.E., Garcia, A.I., Flatt, R.J., Scherer, G.W., "Rheology optimization of particle modified consolidants", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 712, p15-20 (2002).
  15. Alessandrini, G., Aglietto, M., Castelvetro, V., Ciardelli, F., Peruzzi, R., Toniolo, L., "Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone", *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, p962-977 (2000).
  16. Zendri, E., Biscontin, G., Nardini, I., Riato, S., "Characterization and reactivity of silicatic consolidants", *Construction and Building Materials*, 21, p1098-1106 (2007).
  17. Miliani, C., Velo-Simpson, M.L., Scherer, G.W., "Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness", *J. Cultural Heritage*, 8, p1-6 (2007).
  18. Mosquera, M.J., de los Santos, D.M., Montes, A., "Producing New Stone Consolidants for the Conservation of Monumental Stones", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 852, pOO6.4.1-OO6.4.7 (2005).
  19. Kim, E.K., Won, J., Do, J., Kim, S.D., Kang, Y.S., *J. Cultural Heritage*, submitted.
  20. 김은경, 박성용, 조현동, 원종욱, 도진영, 김사덕, "알콕시 실란계 석재 보존 및 강화제 개발" 21, p21-32 (2007).
  21. 강용수, 김정진, 김형중, 원종욱, "석조 문화재 손상 원인 규명 및 저지기술 개발(석조문화재 보존처리제 개발)" 연구 보고서, 문화재연구소, (2007).
  22. 원종욱, 김형중, "석조 문화재 손상원인 규명 및 저지기술 개발(석조문화재 처리제 특성 및 손상 연구)" 연구 보고서, 4장, 문화재연구소, (2006).