

유구 전사 및 토층 전사 전용 우레탄 수지의 합성과 그 적용에 관한 연구

한원식 | 위광철¹

한서대학교 문화재보존과학연구센터

The Study on the Synthesis of Urethane Polymer and Their Application for the Exclusive Use of Soil Layer Transcription and the 1st Transcript of Historical Site

Won-Sik Han | Koang Chul, Wi¹

The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

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

초 록 유구 전사용으로 수입되어 사용되는 우레탄 수지 NS-10을 대체하기 위하여 1 차 유구 전사용과 토층 전사용 우레탄 수지를 합성하였다. 합성된 우레탄 수지는 NS-10과 비교하여 볼 때, 수분을 함유하는 토양에서 같은 침투력을 갖고 있으며, 유구 전사 시, 최종생성물인 에폭시 표면과 우레탄 pre-polymer 층의 박리에도 안정한 도막층을 형성하였다. 1 차 유구 전사용으로 사용될 우레탄은 NS-10과 같이 강한 인장 강도를 부여하고자 했으며, 토층 전사용 우레탄의 경우에는 역시 NS-10과 같은 인장 강도를 가지되 NS-10보다 경질성을 증가시켰다. 이 경질성의 증가로 인하여 토층 전사 후에도 토층 전사체 후면의 작업을 최소화할 수 있는 장점을 갖게 되었다. 최종적으로 합성된 우레탄 수지들을 실험실에서 제작한 압착 토양과 실제 유구와 유사한 토양에 직접 적용하여 본 결과, 기존에 사용하였던 NS-10과 비교하여 만족스런 침투력과 안정성을 가지고 있는 전사체를 형성함을 보여 작업자에게 편의성을 주는 우수한 전사용 수지였다.

중심어: 유구 이전, 전사, 우레탄, 수용성, 토층

ABSTRACT Urethane resin applicable for the first transcription of historical site and transcription of soil layer were synthesized in order to replace the imported urethane resin, NS-10. Comparing to the NS-10, the urethane polymers showed similar penetration to wet soil and formed a stable layer of polyurethane during progress working the peeling off the polyurethane pre-product from epoxy surface of final product. The urethane resins used for the first transcription of historical site improved tensile strength, which is consistent with that of NS-10. In addition the urethane resin for transcription of soil layer was supplied with hardness that have a also same strong point as like NS-10. This property is advantage due to simplifying the transcription work of soil layer in backward. When we tested to the real ground soil as well as experimentation compressed soil with use these synthesis urethane resin, we ca get the satisfying result in penetration property and stability and these properties evaluated the resins as an advanced product serving better convenience for worker.

Key Words : Moving historical site, Transcription, Urethane, Water soluble, Soil layer

1. 서론

발굴을 통해서 얻어지는 유구를 원래의 자리에 그대로 남겨 둘 수 없거나, 역사적 가치가 있는 유물과 함께 위치 시키고자 할 때에는 유구를 그대로 옮기거나 전사하여 옮겨 놓는 유구 이전 작업을 시행하게 된다¹⁻². 이런 유구 이전의 방법들이, “실 유구를 파서 유구 전체를 모두 옮기는 원형 유구 이전”, “이전이 힘든 상황에서 유구의 형태만을 이전하는 유구 전사”, 그리고 “재 매립하거나 개발로 없어질 위기에 있는 토양의 층만을 전사해내어 과거의 그 지역의 삶의 형태나 역사를 함께 이해할 수 있게 하는 토층 전사” 등으로 세분화됨에 따라, 이에 따른 재료들도 세분화되기 시작하였다³⁻⁶. 이 중에서, 유구 전사의 1 차 전사체를 생성하거나, 토층 전사에 주로 사용하는 일본의 I.N. Technical Lab 社의 NS-10 우레탄은 함유율이 20~40%의 토양에서 우레탄 특유의 -NCO 발포에 의한 토양 침투로 인하여 비교적 균일한 전사 생성물을 생산하는 것으로 알려져 있다. 이 NS-10 우레탄은 매우 낮은 비중을 가지면서도 접거나 원통형으로 말아서 이동할 수 있을 정도의 안정성을 가지고 있으며, 배면을 보강할 경우에 그 인장 강도가 높아져서 잘 파손되지 않는 장점을 가지고 있다. 또, 토양에 수분을 인위적으로 공급하여 함수율을 조정하게 되면, 15% 미만의 함수율을 갖는 토양에서 사용이 가능한 에폭시와 같은 재료들이 감당했던 영역까지도 모두 전사할 수 있게 되어, 전사의 측면에서 보자면 만능의 재료로 평을 받고 있다. 단점이라면 수입된 완제품이니 만큼, 재질의 변형이 힘들고, 너무 연성이 증가되어 있으므로 토층을 전사할 경우에 후면의 보강 작업에 큰 노력이 들어가는 것이 유일하다고 할 수 있어서, 이에 대한 필요가 유구 전사나 토층 전사의 측면에서는 가히 지대하다 할 수 있다⁷⁻¹¹.

본 논문에서는 1 차 전사용과 토층 전사용으로 모두 사용이 가능하지만, 연구 진척이 미진하였던 전사용 우레탄의 국산화를 통해 문제점들을 해결하고자 하였다. 합성된 우레탄은 일차적으로 NS-10과 같이 수분을 함유하는 토양 어디에나 균일한 침투가 가능하고 박리 시에도 안정한 전사체를 형성하는 재질이 되도록 인장강도가 증가하도록 합성하였다. 또한 사용처에 따라 1 차 전사용과 토층 전사용을 구별하여 유연성과 휨강도, 토양 침투도 및 인장강도를 증가시킨 1 차 전사 전용 우레탄 수지와 같은 침투도를 가지되 좀 더 단단한 성질의 토층 전사 전용 우레탄 수지 두 가지로 나누어 제조하였으며, 이들이 나타내는 우수한

물리적 특성과 뛰어난 적용성에 대한 결과를 본 논문에서 설명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 기기

우레탄 합성에 사용된 polyol은 평균분자량 1000~3000을 갖는 금호석유화학(주)의 polypropylene glycol (PPG)을 사용하였다. 사용하기 전에 수분 측정을 하여 수분 함량이 0.05% 이상인 경우는 100℃에서 진공 탈수하여 사용하였으며, 수산기가를 측정하여 정확한 당량비를 계산하여 사용하였다. 사용된 polyol은 PPG-1000D (OH가 108~116 점도 125 cPs), PPG-2000D (OH가 54~58 점도 320 cPs), PPG-3020 (OH가 54~58 점도 510 cPs), CP-5021 (OH가 48~52 점도 450 cPs)이었으며, 이들의 산가 (mg KOH/g)는 PPG-1000D가 0.04 이하이고 나머지는 모두 0.03 이하였다. 사용된 diisocyanate인 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 toluene diisocyanate (TDI)는 각각 금호미쓰이사의 Pure-MDI와 동양제철화학의 TDI 100이었으며 -20℃의 냉암실에 보관하여 사용하였다. DOP, DBP 등의 가소제와 xylene, toluene, MEK 같은 용제는 공업용을 사용하였다. 가소제 역시 수분의 함량이 0.05% 이상일 경우에는 100℃에서 3 시간 동안 진공 탈수하여 사용하였고, 용제는 단순 증류하여 포함된 수분과 불순물을 제거한 뒤에 사용하였다. 폴리우레탄 수지의 반응성을 조절하기 위한 촉매류는 dibutyltin dilaurate, stannous octoate, dibutyltin diacetate를 사용하였다. 비교 제품인 NS-10은 三恒商事的 제품을 구입하여 그대로 이용하였으며, 이를 기준으로 MDI와 TDI의 비율을 조정하면서 합성하여 제조하였다.

점도는 Fungilab 사의 Visco Star plus (Italy)를 이용하였으며, 표면 경도는 Showa A형과 D형을 이용하여 측정하였다. 접착강도와 인장강도는 흥인 (KOREA)의 Universal Test Machine model (HYUL-2)을 이용하여 KSM 3722 시험법에 의거하여 제작한 셀 (KSM 3718-6에 근거한 지름 10 mm 등근봉 시험편)을 이용하여 측정하였으며, 습도는 SANKO 습도계 MR-300 모델을 이용하여 토양 내의 습도를 측정하였고, 우레탄 수지의 합성 상태와 최종 수지의 화학적 구조는 Nicolet 사의 FT-IR spectrometer 550을 사용하여 확인하였다.

2.2. 우레탄 수지의 합성

2.2.1. Isocyanate terminated prepolymer의 합성

3 L의 4 구 플라스크에 교반기에 dropping funnel과 질소 주입관, 온도계를 장치한 후 질소 분위기 하에서 diisocyanate와 polyol을 mol 비로 첨가하였다. 급격한 반응 등의 불균일 반응을 막기 위하여 polyol의 온도를 35℃ 이하로 유지하였으며 polyol이 모두 첨가되고 나면 온도를 약 10℃/10분 간격으로 80 ± 2℃까지 승온하여 2~6 시간 동안 유지시켜 Free NCO %가 6~14가 되도록 prepolymer를 합성하였다. 사용된 가소제와 용제류는 전체 고형분이 15~30Wt%가 되도록 변화시켜 첨가하였으며, 합성의 확인은 반응이 종결된 후에 FT-IR spectrum의 2270cm⁻¹에서 나타나는 NCO group의 흡수 peak와 3300cm⁻¹에서 나타나는 NH group의 흡수 peak로 확인하였다. 합성 비율은 Pure-MDI 5~15%, TDI 100, 20~30%, PPG-2000D 1~10%, CP-5021 20~30%, PPG-1000D 1~10%, PPG-3020 5~15%의 비율이며, free NCO % 및 우레탄 수지의 강도를 조절하기 위하여 isocyanate와 polyol의 mol비를 조절하면서 합성하였으며, 가소제 및 용제류의 함량은 15~30%였다. 또한 폴리우레탄 발포속도를 조절하기 위하여 촉매류를 0.1~0.5% 첨가하였다.

2.2.2. Isocyanate 함량 측정

250 ml 삼각 플라스크에 합성된 1~3 g의 isocyanate terminated prepolymer를 소수점 아래 넷째자리 칭량한 후 20 ml의 무수톨루엔에 완전히 용해시켰다. 여기에 di-N-butylamine 용액 20 ml를 첨가하여 5 분간 교반시킨 후에 100 ml의 isopropyl alcohol로 플라스크의 기벽을 세척한 다음 bromophenol blue 용액을 2~3 방울 적가하였다. 청색에서 황색으로 변할 때까지 1 M HCl 용액을 적가하였으며 황색이 30 초 이상 유지될 때 적정을 완료하였다. 이때 각 시료에 대하여 blank test를 1 회, 본 시험을 5 회 실시하였으며, 최고치와 최저치를 제외한 실험값의 평균으로 isocyanate terminated prepolymer내에 존재하는 NCO%를 결정하였다.

$$NCO\% = \frac{(B-T)(4.202)(f)}{S}$$

B: blank test에 소비된 1 M HCl의 ml 수

T: 본 시험에 소비된 1 M HCl의 ml 수

f: 1 M HCl의 factor

S: 시료의 무게 (g)

2.3. 물성측정

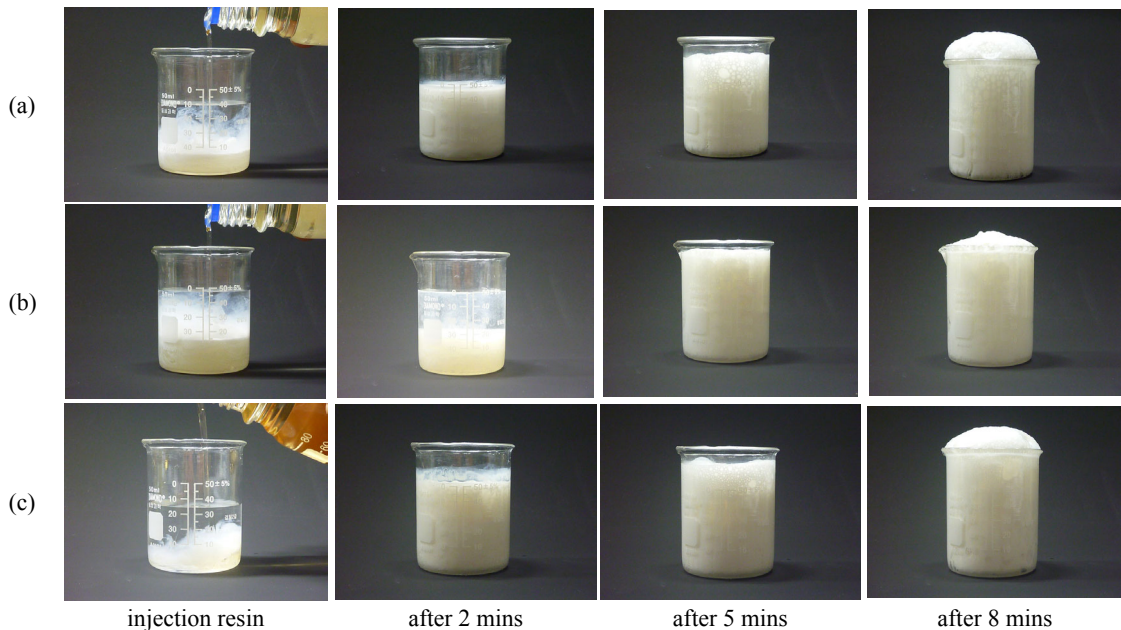
물성의 측정은 기존의 수입 제품인 NS-10과 MDI와 TDI의 비율을 조정하여 NS-10 보다 강도가 증가되도록 합성된 토층 전사 전용 우레탄 수지 (Transcription of Soil Layer / TSL), NS-10과 같은 물성을 유지하면서 인장강도를 증가시킨 1 차 유구 전사 전용 우레탄 (The First Transcription Urethane of historical site / FTU)의 세가지를 비교하여 측정하였다. 이 세 우레탄 수지의 비중은 KS M 3821 시험법을 이용하여 측정하였으며, 수지들의 점도는 KS M 3822 시험법으로 측정된 후, Visco Star Plus meter를 이용하여 확인하였다. 접착 인장 강도는 KS M 3722 시험법을 이용하여 측정하였으며, 우레탄 수지 자체만의 인장 강도의 측정은 수지 용액 내의 휘발분을 30℃의 무수분 상태에서 48 시간 동안 강제 휘발시켜 완전 건조한 후, 표면을 절단하여 10 x 30 x 100 mm의 시편을 제조하고 절단면을 고온으로 정리한 후에 인장하여 측정하였다. 표면 경도는 25℃의 항온 조건이 유지 되는 곳에 24 hrs 이상 방치한 후에 Showa A형과 Showa D형의 표면 경도계를 이용하여 측정하였으며 이상의 모든 시편들은 7 개를 제조하여 측정된 후, 최고와 최저치를 제외한 평균치와 표준 편차로 결과 값을 나타내었다. 수지의 비휘발분 시험은 KSM 3827 시험법을 이용하여 측정하였으며, 침투도는 세 우레탄 수지를 실험실 내에서 압착하여 제작한 토양 시편에서 5 회, 야외의 실 토양에서 5 회 침투시켜 이의 일정 단면적에 대한 체적의 변화로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

일본에서 수입되어 사용되고 있는 三恒商事的 NS-10 우레탄 수지는 Table 1에서 알 수 있듯이, 1.04의 비중, 850 cPs의 점도, 50 kg/cm²의 접착 인장, 45 kg/cm²의 자체 인장, Showa를 기준으로 A 59, D 11의 표면 경도를 갖고 있다. 이 NS-10 우레탄 수지는 친수성기를 polyol 내부에 갖고 있는 친수성 우레탄 수지로 제품설명서에 나타나있지만, 확실한 친수성(수용성) 이라기보다는 전체 인자가 반(semi-) 수용성, 반(semi-) 친수성 우레탄 수지로 증류수 용해 시, 초기에 콜로이드 형태의 현탁성 액체로 변하고 바로 발포가 진행되는 우레탄 수지로 볼 수 있었다. 이는 제

Table 1. Physical properties of urethane polymers.

	Specific gravity	Viscosity (at 25 °C)	Adhesion strength	Tensile strength	Surface hardness (Showa)
NS-10	1.04	850 cPs	50.4 (± 1.6) kg/cm ²	45.6 (± 2.6) kg/cm ²	A 59, D 11
TSL	1.07	850 cPs	53.1 (± 1.7) kg/cm ²	55.5 (± 1.8) kg/cm ²	A 67, D 28
FTU	1.03	850 cPs	50.1 (± 1.2) kg/cm ²	45.3 (± 2.3) kg/cm ²	A 54, D 10

**Figure 1.** The variation of configuration of (a) NS-10, (b) TSL, and (c) FTU in distilled water.

조 용액 자체의 저장성에서는 우수한 결과를 보이고는 있지만, 경화 전후에 약간의 황색변의 문제점도 나타내고 있었다.

합성된 TSL과 FTU 우레탄의 물성을 역시 Table 1에 나타내었다. 이들은 NS-10의 점도와 같게 850 cPs의 저점도에 맞추어 제조되었으며, 이때의 휘발분의 양은 각각 21.0%와 22.5%였다. 하지만 점도가 750 cPs 이하나 1000 cPs 이상으로 변화하더라도 같은 수분 함량의 토양으로의 침투도에는 문제가 발생하지 않았으나, 점도가 1500 cPs 이상으로 증가하게 되면, TSL과 FTU 모두에서 배면부로의 부풀음 현상이 발생할 수 있어, 특별한 경우를 제외하고는 1000 cPs 이하의 점도에서 사용하는 것이 안정한 전사체를 형성하게 되는 조건으로 보인다.

이 세 종류의 우레탄 중에서 합성된 두 종류의 우레탄은 증류수 내에서 발포되는 속도가 첨가되는 촉매의 양에 따라 조정될 수 있었으며, 약 30 mL의 증류수와 동량의 우레탄을 혼합하였을 때, 세 종류 우레탄 모두가 첨가와 동시에

우유빛의 현탁액을 나타내면서 상온에서 약 2 분 이내로 발포를 시작하였다. Figure 1에 보이듯이, 완전 발포까지는 약 8 분 정도가 소요되었고, 세 종류 모두에서 동일한 성상으로 발포하였으며, 발포되어진 양도 역시 동일한 결과를 보이고 있었다. 일반적으로 사용되는 발포 우레탄들의 경우, 증류수와 혼합되면 일차적으로 층 분리 현상이 나타나고, 분리된 증류수와 우레탄 층의 계면에서 발포가 진행되는 반면에, 이 세 종류의 우레탄들은 층이 분리되지 않고 Figure 1에 보이듯이 바로 증류수 내로 혼합되어 우유빛의 현탁액의 성상을 이루면서 발포를 시작하게 된다. 이는 발포의 주체인 NCO group의 함량이 다른 우레탄들에 비해 상대적으로 작음에도 나타나는 특이한 현상으로 보이며, 이 원인은 사용되어진 polyol 내의 구성 함량에서, 다른 우레탄에 비하여 EO (ethylene oxide) 함량이 높은 이유 하나와 합성에 사용된 고 함량의 TDI 100 isocyanate의 특징성에 의해 나타나는 결과로 볼 수 있었다. 시중에 유통되는

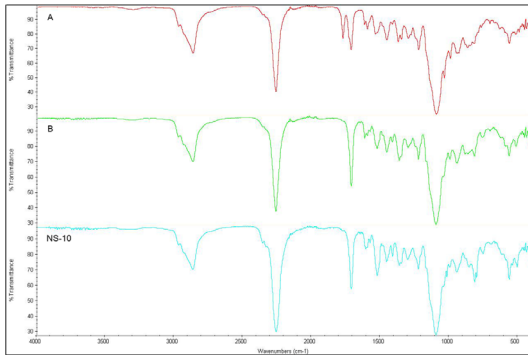


Figure 2. IR spectra of FTU. (a) TSL (b) NS-10.

PPG는 propylene oxide와 ethylene oxide 부가 첨가 반응으로 일정한 분자량의 크기로 (OH가) 합성이 이루어진다. PPG 종류에 따라 propylene oxide와 ethylene oxide 함량이 다르나 ethylene oxide의 함량이 높을수록, 증류수에 우유빛의 현탁한 성상이 이루어졌다. 또한 TDI-100는 2,6-Toluene diisocyanate 98% 이상으로 순도가 높으며, 4,4-diphenylmethane diisocyanate보다 NCO%가 높아 증류수에서 우유빛 현탁한 성상의 이루어졌다. Figure 2에 NS-10과 합성된 두종류의 우레탄 수지의 IR spectrum에 대하여 나타내었다.

수분이 35%로 조정되어 압착 제조된 실험실용 압착 토양에서 나타내는 세 우레탄의 침투도는 200 × 200 mm로 제작되어진 목재 틀 내로, 동량의 우레탄을 도포하고 이들이 토양 내의 수분과 반응하면서 침투된 후에 형성된 완전 건고체의 체적을 이용하여 계산하였으며, 그 결과는 NS-10 우레탄이 18.4 (± 2.4) mm, TSL 우레탄이 17.0 (± 1.0) mm, FTU 우레탄이 20.8 (± 3.6) mm를 나타내고 있었다. Figure 3에 보이듯이, 수분이 공급되어진 일반 토양에서 나타내는 세 우레탄의 침투도는 역시 수분 35 (± 2.0)%의 토양에서 NS-10의 경우가 15.4 (± 3.1) mm, TSL 우레탄의 경우가 12.7 (± 2.4) mm, FTU 우레탄의 경우가 약 18.3 (± 4.1) mm로 나타났다. 침투도는 토양에 존재하는 수분의 양과, 우레탄에 첨가된 촉매의 양, 토양의 밀집 정도에 의해 결정되는 것으로 보이지만, 같은 토양에서의 세 우레탄의 침투도의 차이로 볼 때, 생성되는 우레탄의 강도와 관계가 있어서 유연성이 증가된 재료일수록 침투가 많이 진행될 수 있는 것으로 보인다. 실 토양에서도 토양의 크기나 형태에 따라 다르겠지만 최종 침투체에서 측정되는 침투 오차 역시도 유연성이 증가된 재료일수록 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

합성된 두가지의 우레탄은 NS-10 원료에서는 조절을 하지 못하는 유연성 및 인장성을 soft segment와 hard segment의 비율로 조절을 했으며, 이는 재질의 변화로 인하여 나타

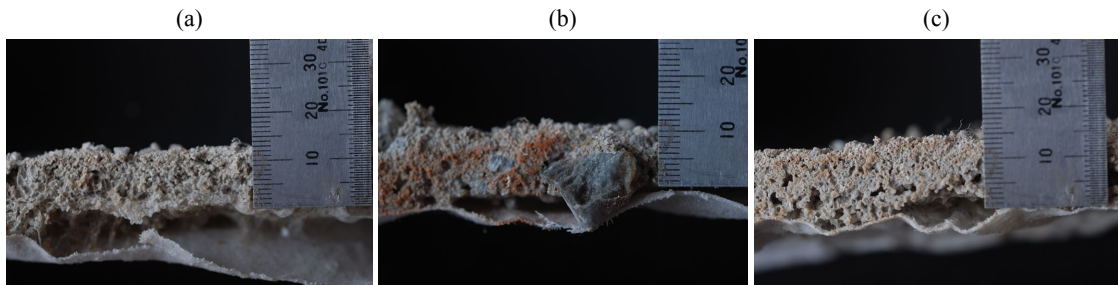


Figure 3. The cross section of foamed urethane resins penetration into the soil based on (a) NS-10, (b) TSL, and (c) FTU.

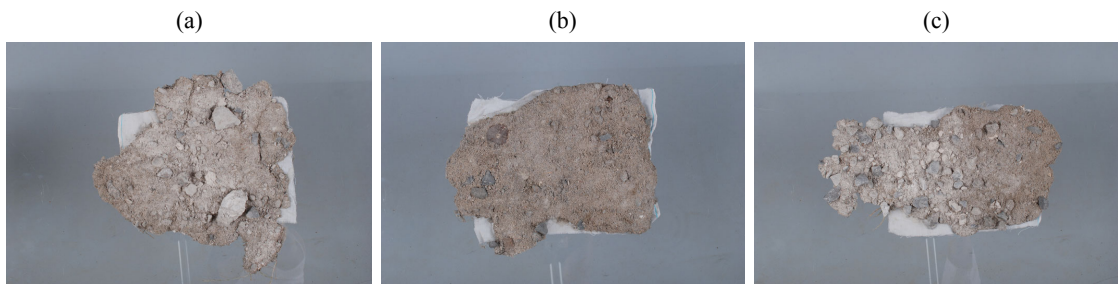


Figure 4. First transcription product of soil based on (a) NS-10, (b) TSL, and (c) FTU.

날 수 있는 문제를 좀 더 명확하게 하고자 함이었다. 이의 결과로 볼 때, 본 재료를 사용한 우레탄의 경우에 유연성은 TDI 양이 늘어날수록 증가하고 MDI의 양이 늘어날수록 감소하였으며 신율 역시 같은 경향성을 나타내고 있었다. NS-10와 같은 연성과 경도, 접착성과 발포도를 갖는 재질의 경우에는 본 재료의 TDI : MDI가 약 6 : 4 정도로 합성되었을 때 나타나는 결과로 유연성과 인장성 및 나타내는 물성에서 같은 형태를 나타내는 것을 알 수 있었다.

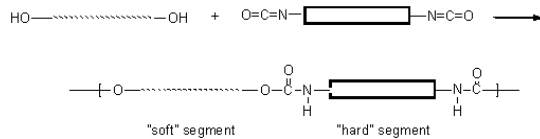


Figure 4에 토양에 침투되어 전사된 생성물에 대하여 나타내었다. 세가지 우레탄을 사용했을 때, 크고 작은 토양 내의 구성물 내로 모두 침투하여 접착함으로써 매우 안정한 전사체를 얻을 수 있었다. 합성된 TSL 우레탄을 이용한 전사막의 경우에 매우 강한 강도를 갖고 있었고, FTU 우레탄을 이용한 전사막의 경우에는 (a) 번의 NS-10보다 유연성이 증대되어진 전사막을 얻을 수 있었다.

4. 결론

유구 및 토층 전사에 이용하고 있는 수입 발포 우레탄 NS-10을 대체하기 위하여, 유구 전사 전용의 우레탄과 토층 전사 전용의 우레탄을 제조하였다. 제조된 이 두 우레탄의 특징은 다른 일반 우레탄들과는 다르게 NS-10과 같이 polyol 내의 EO 함량이 높을수록, MDI보다 TDI의 함량이 높은 것이었으며, 이 결과로 수분과 접촉과 동시에 우유빛의 현탁액으로 바뀌면서 바로 발포가 시작되었다. 유구 전사 전용 우레탄인 FTU는 전사 후 최종 생성물과의 접합에 이온 박리가 이루어지므로, 박리 시의 안정성을 확보하기 위하여 NS-10 보다 유연성과 인장성을 증가시켜 제조하였

고, 토층 전사 전용 우레탄인 TSL의 경우에는 전사 후에, 배면부의 처리를 안정하고 간소화하기 위하여 강도가 증진되도록 제조하였다. 이들은 NS-10과 비교하여 비슷한 비중과 점도를 가지면서 발포도와 침투력, 황변성 및 기타 물성에서도 우수한 결과를 나타내고 있고 국내의 기술로 합성 제품의 특성상, 지속적인 보완과 물성의 향상이 가능하여 이를 이용할 경우, NS-10보다 안정한 1 차 유구 전사와 토층 전사가 가능할 것으로 보인다.

참고문헌

1. 정문교, "문화재행정과 정책". *지식산업사*, p221-222, (2000).
2. (사)한국문화재조사연구기관협회, "발굴 보존 유적 실태조사 자료집 I". p1, (2008).
3. 박철원, "발굴유구 보존처리 및 이전·복원에 관한 연구-가마(窯址)를 중심으로". 목포대학교 석사학위논문, (2002).
4. 박성우, "토기 가마의 이전 방법에 대한 연구". 공주대학교 석사학위논문, (2008).
5. 안진환, "발굴유구 보존에 대한 연구". 영남대학교대학원 석사학위논문, (2008).
6. 서정호, "문화재를 위한 보존 방법론". *경인문화사*, p381-412, (2008).
8. 京都造形芸術大學, "保存科學入門". *角川書店*, p295-296, (2002).
9. 한원식, 홍태기, 임성진, 위광철, "유구 이전복원을 위한 표면 박리형 Epoxy polymer의 개발". *보존과학회지*, **22**, p77-86, (2008).
10. 한원식, 홍태기, 박기정, 임성진, 위광철, "유구 이전 전용 저점도형 에폭시와 박리제에 관한 연구". *보존과학회지*, **24**, p37-42, (2007).
11. 한원식, 홍태기, 임성진, 위광철, "자기분산형 수용성 에폭시를 이용한 유구 이전용 박리제의 개발". *보존과학회지*, **25**, p171-178, (2009).