

알콕시 실란계 석조문화재 강화제의 가수 분해도에 따른 특성 연구

박성진 | 원종옥¹ | 도진영* | 김정진** | 김사덕***

세종대학교 화학과, *경주대학교 문화재학부, **안동대학교 지구환경과, ***국립문화재연구소 보존과학센터

Study on the Physical Properties of Alkoxysilane-based Stone Consolidants with Different Hydrolysis

Soung-Jin Park | Jongok Won¹ | Jeong-Jin Kim* | Jin-young Do** | Sa Dug Kim***

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

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

**School of Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju, 780-210, Korea

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

¹Corresponding Author: jwon@sejong.ac.kr, +82-2-3408-3230

초록 야외에 놓여 있는 석조 문화재는 시간관 환경에 의한 풍화에 노출되어 있다. 따라서 문화재 석재 자체의 특성을 강화시켜 풍화에 대한 저항력을 높일 수 있는 강화제가 필요하다. 풍화된 석조문화재 보존은 tetraethoxysilane (TEOS)와 같은 알콕시실란계 강화제의 솔-젤 반응을 이용하여 강화시키고 있다. 솔-젤 반응 후 얻어진 젤의 치밀한 망상구조와 건조 시 모세관 힘의 발생으로 균열이 형성되어 2차 훼손 가능성이 높은 상업용 알콕시실란계 강화제를 대체할 유연한 알킬사슬을 가진 TEOS/(3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS)계 강화제에 알킬 기능을 가진 ethyltriethoxysilane (ETEOS)를 첨가하여 강화제의 표면 소수특성을 향상시킨 강화제를 개발하였다. ETEOS의 양과 가수분해와 축합반응으로 이루어지는 솔-젤 반응 속도를 가수분해의 양을 조절하여 제어하였다. 솔-젤 반응 특성을 무게 변화, FT-IR 등으로 확인하였고, 외부에 노출되어 풍화된 경주 남산근처의 화강암에 처리하여 물 함침량, 표면접촉각, 강화 효과 등을 측정하여 응용가능성을 확인하였다.

중심어: 석재 강화제, 알콕시실란계 강화제, TEOS, GPTMS, 솔-젤 반응

ABSTRACT While consolidants based on tetraethoxysilane (TEOS) have been widely used for the consolidation of decaying stone heritages, TEOS-based consolidants suffer from practical drawbacks, such as crack formation of the gel during the drying phase due to the developed capillary force. We have prepared new TEOS-based consolidants containing flexible (3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) in order to reduce capillary force development during gel drying. In this study, we have prepared TEOS/GPTMS-based consolidants containing ETEOS in order to improve the surface hydrophobicity. The physical properties of the TEOS/GPTMS/ETEOS solution with different hydrolysis were compared with those of the commercial products Wacker OH[®]. The contact angle of the surface increased with the addition of the ETEOS, which is higher than that of Wacker OH[®]. The sol-gel mechanism was manipulated by the degree of hydrolysis as well as the amount of ETEOS. The properties and the applicability of the developed consolidants for the decayed Korean granites are also investigated.

Key Words: Stone consolidation, Alkoxysilane, TEOS, GPTMS, Sol-gel reaction

1. 서 론

외부에 노출되어 있는 풍화된 석조문화재를 보존하기 위해서는 풍화된 석재에 응집력을 주어 강화하는 석조 강화제가 사용되는데, 풍화된 석재와 강화제 사이의 물리적 특성과 석재 표면과의 접착 특성 등에 따라 강화효과가 달라지므로, 암석의 특성에 따라 강화제가 선정되고 처리되어야 한다. 국내 석조 문화재의 대부분은 화강암(56%)으로 이루어져 있어 그에 가장 적당한 강화제 재료로 tetraethoxy silane (TEOS)를 기초로 하는 알콕시실란(alkoxysilane)계 강화제가 주로 사용되고 있다¹⁻⁴. 화강암을 구성하고 있는 실리카와 같은 기본성분으로 구성된 TEOS계 강화제를 처리하면 단량체가 풍화된 석재 내부로 침투, 풍화되어 입자 상태가 된 grain을 둘러싸거나 기공 사이에 위치하게 된다. 단량체는 가수분해에 이은 축매 하에서의 축합반응이 일어나면서 고분자인 젤이 형성되고 이러한 젤이 풍화된 석재에 응집력을 주어 석재를 강화시키는 원리이다. 알콕시실란계 강화제는 점도가 낮고, 화학적으로 안정하며, 빛, 특히 UV에 안정하여 일단 처리되고 나면 변색의 우려가 적은 장점이 있다.

석재 강화제의 주재료로 사용되고 있는 TEOS의 솔-젤 반응은 우선 물에 의한 가수분해에 의해 에톡시기(-OCH₂CH₃)가 하이드록시기(-OH)로 바뀌며 시작된다. 형성된 하이드록시기와의 반응을 통해 축합반응이 일어나게 되고, 작은 분자인 물이나 에탄올과 강화효과를 주는 석재성분과 비슷한 고분자가 형성된다. 풍화된 석재 입자들을 감싸면서 고분자가 형성되기 때문에, 풍화된 석재에 응집력을 주어 석조문화재를 강화시키는 역할을 하게 된다. 낮은 점도의 알콕시실란계 소재는 솔-젤 반응을 통해 화강암 석재를 구성하고 있는 실리카와 같은 특성을 주면서 망목(network)상 구조를 형성하는데, TEOS로부터 얻어진 젤은 망목구조가 치밀하여, 젤이 건조 중에 균열이 생기는 단점이 있다. 이는 풍화된 석조문화재에 2차 훼손을 일으킬 가능성이 있으므로, 새로운 강화제 개발이 요구되었다.

또한, 최근에는 TEOS에 기초한 알콕시 실란계 처리제가 풍화된 석재에 처리되었을 때 솔-젤 반응을 하면서 일어나는 모세관 힘에 대한 고려가 이루어졌다⁵⁻⁸. 강화제를 구성하는 용매와 축합반응시 생성되는 물이나 알코올과 같은 용매를 함유하고 있는 젤은 용매의 표면장력이 크고 세공이 작으면 건조 중에 표면층에 작용하는 장력이 커서 균열이 쉽게 일어난다. 석재에 강화제를 처리하면 젤이 형성된

후, 물이나 알코올 같은 생성물이 표면에서부터 증발하게 되는데, 표면층 밑에 있는 젤의 내부는 용매가 아직도 남아 있어 원래의 부피를 유지하므로, 내부는 표면층에 대하여 인장력을 미치게 되고, 이 힘이 표면층의 젤 골격의 강도보다 클 때에는 표면층에서 균열이 생성되고, 균열이 심하면 전체 젤 형태가 파괴된다. 이러한 특성을 가진 TEOS 석재 강화제를 풍화된 화강암에 적용하는 경우, 생성물과 용매를 함유하고 있는 젤이 건조될 때 균열이 형성되는 문제를 일으키게 된다. 따라서 이를 방지하기 위한 방법으로 실리카 나노입자들을 첨가하거나, 망목구조의 세공 크기를 크게 하여 모세관 힘을 작게 하거나, 젤의 실록산 골격을 강화시켜, 2차 박리를 막는 연구가 진행되고 있다⁷⁻¹⁶.

TEOS계 강화제에 유연한 세그먼트를 갖고 있는 (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS)를 도입한 TEOS/GPTMS 강화제는 화강암과 상호작용이 있어 강화효과가 향상되었고, 크랙 형성과 brittleness를 갖는 상업용 강화제인 Wacker OH[®]에 비해 반응 시 형성되는 낮은 모세관 힘으로 인해 젤 건조 시 균열이 형성되지 않는 장점을 갖고 있다⁷⁻⁸.

한편 개발된 석재 강화제가 실제 석조 문화재에 처리되기 위해서는 작업 조건 및 작업 기간을 향상시키는 요소로 강화제의 안정성 향상이 필요하며, 석재 내부로의 함침성을 증가시켜 실제 석재 강화효과를 증가시킬 필요가 있다. TEOS계 솔-젤 반응을 통해 형성되는 젤의 3차원 망목상 구조는 하이드록시기 또는 에톡시기와 하이드록시기와의 축합반응 속도에 따라 망목의 구조가 달라진다. 솔-젤 반응 메커니즘과 반응 시간 역시 사용된 촉매와 첨가제, 반응물의 특성에 의해 좌우된다. TEOS(또는 TEOS/GPTMS계 강화제는 용액 제조시 부터 솔-젤 반응이 진행되므로, 일정시간이 지나면 용액의 점도가 증가하여 침투도가 현저히 떨어지게 되고, 장시간 후에는 솔-젤 반응이 석재 표면에서 일어날 가능성이 있다. 축합반응 속도는 결과적으로 하이드록시기의 양에 의해 결정되므로, 본 연구에서는 가수분해의 양을 조절하여 TEOS계 용액의 반응속도를 변화시키고, 그 영향을 연구하였다. 또한 소수 및 발수특성을 가지고 있는 ethyltriethoxysilane (ETEOS)를 강화제에 첨가하여 강화제의 발수 특성의 영향을 연구하였으며, 강화제의 시간에 따른 안정성 실험을 수행하여, 실제 석조문화재 보존처리제로서의 응용가능성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

TEOS (98%), GPTMS (98%), ETEOS (96%), 그리고 dibutyltin-diureate (DBLT) 등은 Aldrich사에서 구입하였다. Figure 1에 본 실험에 사용한 소재의 화학구조를 나타내었다. 용매로는 deionized (DI) water와 ethanol을 이용하였다. 상용화시료로 Wacker OH[®]는 경주대학교에서 제공받았다.

풍화된 석재 시료는 경주 남산근처의 자연 풍화된 화강암을 선정하였다. 자연 풍화된 면을 남기고 3 x 3 x (2~3) cm³로 석재 시료를 준비하였다(Figure 2).

2.2. 실험

강화제 준비: 강화제의 고형화양은 35 wt%로 정하고, TEOS와 GPTMS의 몰비를 1:1로 고정하여 기본 용액 ITIG를 제조하였다. ETEOS 첨가시에는 TEOS:ETEOS:GPTMS의 몰비를 (1-x) : x : 1 (여기서 x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9)로 용액을 제조하였다. 가수분해 양을 조절하기 위해 가수분해되는 에톡시기의 몰수에 비례하여 물을 첨가하였고, 에탄올을 고형화양에 맞춰 첨가하였다. 용액을 잘 혼합한 후, 촉매인 DBLT를 0.08 wt% 첨가한 후 잘 섞어주면서 강화제 용액을 만든다. 상용화된 시료는 받은 그대로 실험에 사용하였다.

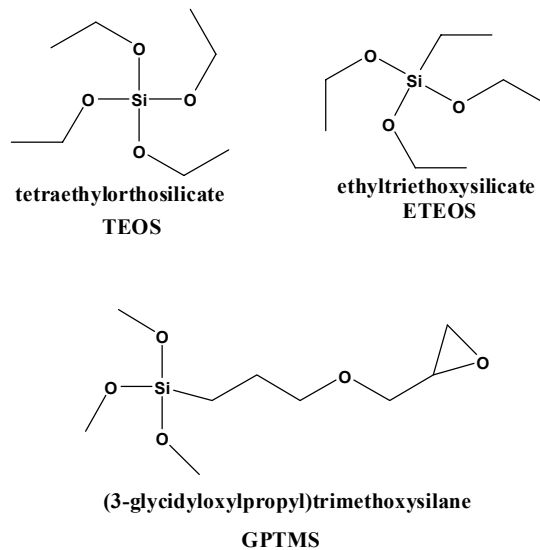


Figure 1. Chemical structure of alkoxy silane-based materials.

석재 함침: 함침 실험 전에 석재 시료는 80°C 진공오븐에서 48시간이상 건조시킨다. 뚜껑이 있는 용기에 시료의 풍화된 면을 바닥으로 향해 놓고, 용기 바닥에서부터 약 1 cm높이까지 용액을 넣고, 뚜껑을 밀봉하여 공기 중 수증기와의 접촉에 의한 조건 변화가 없게 한다. 모세관 현상에 의해 시간이 지남에 따라 용액이 석재 시료를 적시는 것을 볼 수 있다. 석재 강화제가 시료의 제일 윗부분까지 함침되도록 충분한 시간동안 방치한 후(1주일), 함침 된 시료를 꺼내서 상온에서 말리면서 반응을 계속 진행시킨다(1주일). 반응시간은 순수한 용액을 공기 중에 노출시켜 젤이 형성되는 것을 시간에 따라 무게변화와 FT-IR로 측정하여 결정하였다.

2.3. 특성 분석

고형화시간은 제조된 용액 5-10 g을 폴리프로필렌 용기에서 경화시켜 시간에 따라 남아있는 양의 무게를 측정하였다. 반응을 확인하기 위해 시간에 따라 반응이 진행되고 있는 시료를 FT-IR (Perkin Elmer spectra GX) 스펙트럼미터로 측정하였다. 용액 점도는 강화제를 제조하고, 바로 vibro viscometer (A&D Company Ltd. SV-10)로 상온에서 측정하였다.

석재에 도입된 강화제의 함침량 측정은 강화제를 처리하기 전 석재의 무게(Wb)를 측정하고, 함침 방법으로 처리된 강화제를 상온에서 반응, 건조시킨다. 1주일 후부터 건조된 시료의 무게를 측정하고 그 변화량이 거의 없을 정도가 되면, 진공오븐에서 24시간 건조 후 시료의 무게(Wa)를 측정한다. 석재에 적용된 강화제 함침량(W)은 $W=100(Wa - Wb)/Wb$ 식을 이용하여 결정한다.

표면 소수 특성은 강화제를 처리한 시편과 물이 이루는 접촉각을 접촉각 측정기기(Phoenix300)로 측정하였다. 석재시료의 풍화된 면의 가능한 한 가장 평평한 면에서 4번씩 측정하여 평균값을 구하여 비교하였다. 물 흡수율(water



Figure 2. Decayed granite samples studied in this study.

absorption ratio) 측정은 시편을 진공 오븐에서 48시간 건조시켜 무게(Wd)를 측정한 후 DI water에 담가둔다. 48시간이 지난 후, 페이퍼 타올을 이용해 시편 표면에 묻어있는 DI water를 제거한 다음 무게(Ws)를 측정한다. 물 흡수율은 $W=100(Ws - Wd)/Wd$ 식으로부터 얻는다.

풍화된 석재의 강화효과는 초음파 탐상검사를 이용하여 분석을 실시하였다. 측정은 풍화된 석재 표면의 함침 부분의 총 6곳을 선정하여 각각의 두께를 측정한 후 탐침장비(Ultrasonic Nondestructive Tester, Pundit. Co.)를 이용, 두 탐침자 사이에서 파장이 왕복하는 시간을 측정하여 거리에 비례하는 초음파 속도로부터 추정압축강도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TEOS계 혼합 용액의 솔-젤 특성

3.1.1. 가수분해의 양이 젤 형성에 미치는 영향 연구

TEOS와 GPTMS의 솔-젤 반응에 있어 반응 기작은 산 촉매 하에서 TEOS와 GPTMS 단량체가 갖고 있는 에톡시기가 가수 분해되고, 가수분해가 된 후 축합반응을 통해 Si-O-Si결합이 형성되면서 고분자가 형성되고, 부가적으로

물이나 에탄올이 생성되는 것이다.

반응속도를 조절하기 위해 35 wt% (1:1) TEOS/GPTMS 용액(ITIG)을 제조하면서 가수분해 양을 조절하여 용액을 제조한 후, 시간에 따른 무게 변화를 측정하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 축합 반응을 통해 Si-O-Si결합이 형성되면서 젤이 형성되고 물이나 에탄올과 같은 반응물이 생성된다. 시간이 지나면서 젤이 생성됨과 동시에 용매가 휘발되면서 시료의 질량은 감소하며, 일정시간이 지나면 곡선의 기울기가 0에 가까워진다. 가수분해가 100%된 시료의 경우, Figure 3에서 볼 수 있는 가수분해 반응속도가 빨라 상대적으로 빠르게 반응이 완결되는 것을 볼 수 있고, 가수분해가 완전히 되지 않은 용액은 상대적으로 느린 반응속도를 보이고 있으나, 전체적으로 80시간 이후에는 일정한 잔존량을 보이고 있다. 가수분해가 100%된 시료의 경우 최종 잔존량은 이론값에 가까우나, 가수분해가 적게 된 시료들의 이론값과 차이가 있는 것으로 보아 반응에 참여하지 않는 기능이 남아있는 것으로 보인다. 이러한 경향은 반응시간에 따른 FT-IR 측정결과로부터도 확인할 수 있다. 제조된 강화제를 일정 시간 경과를 두고 FT-IR로 흡수 peak을 측정하여 강화제의 반응성과 반응시간을

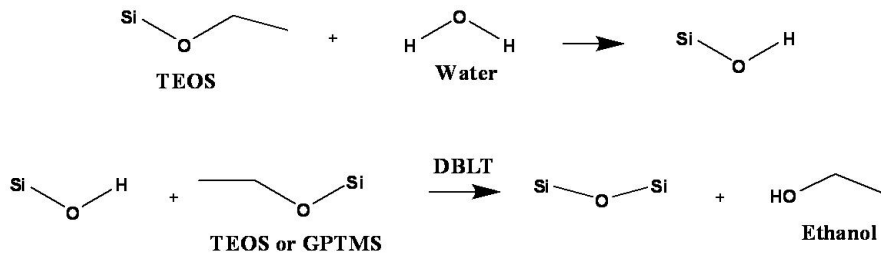


Figure 3. Mechanism of TEOS/GPTMS based stone consolidants.

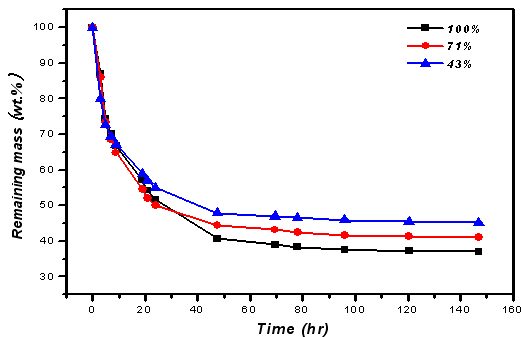


Figure 4. Weight change of 1T1G solution having different amount of water for the hydrolysis with time.

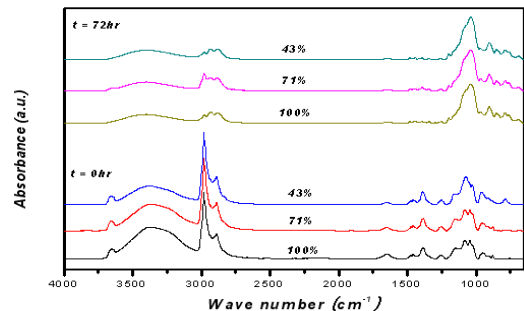


Figure 5. FT-IR spectra of 35wt of 1T1G solution containing different amount of water for hydrolysis measured at t=0 and t=72 hr.

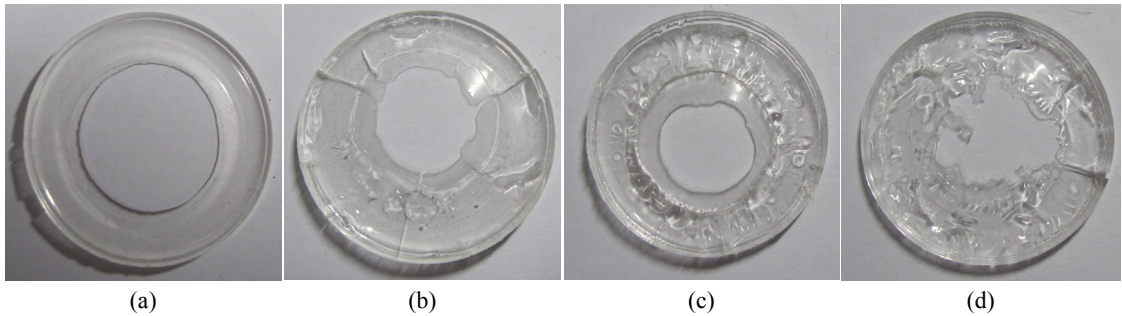


Figure 6. Dried gels obtained from (1-x):x:1 TEOS/ETEOS/GPTMS with x = (a) 0.2, (b) 0.3, (c) 0.4 and (d) 0.5.

확인하였다. 각각 43%, 71%, 100% 가수분해를 시킨 강화제 용액을 제조한 직후에 FT-IR로 측정하고, 72시간 후에 다시 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

1039~1040 cm^{-1} 부근에서 Si-O-Si peak가 확인되어 젤이 형성됨을 확인할 수 있고, 900 cm^{-1} 와 787 cm^{-1} 위치에서 epoxy ring이 나타나는 것으로 보아 GPTMS의 에폭시 작용기는 반응에 참여하지 않은 채 남아 있는 것을 볼 수 있다. 967 cm^{-1} 에서 보이는 피크는 Si-OH기이다¹⁷. 한편 3400 cm^{-1} 부근의 OH peak의 변화를 보면, 가수분해 양에 따른 각 시료의 OH peak의 양이 가수분해 정도에 의존하는 것을 볼 수 있으나, 72시간 후의 젤의 peak에서는 거의 유사한 크기의 peak가 관찰되는 것으로 보아, 축합반응에 참여하지 않은 최종 생성물에 존재하는 하이드록시기의 양은 비슷하게 남는 것으로 보인다. $t=0$ 에서 보이는 3600 cm^{-1} peak는 $t=72$ 에서 거의 보이지 않는 것으로 보아 반응이 일어날 때 형성된 알코올의 free OH peak로 생각된다.

3.1.2. ETEOS 첨가 효과

본 연구에서는 석재 강화제에 발수 기능을 도입하기 위해 소수성 특성을 가진 alkoxy silane 단량체 중 상대적으로 소수성이 큰 ethyltriethoxysilane (ETEOS)를 첨가물로 선정하고 그 효과를 관찰하였다. ETEOS는 TEOS와 비교하여 3개의 에톡시기를 갖고 있고, 하나의 에틸기로 치환된 단량체로, 가수분해 특성이 달라지므로 솔-젤 반응 속도에 영향을 미칠 뿐 아니라 에틸기의 소수성 특성에 의해 최종적으로 얻어지는 젤의 발수 특성이 향상될 것으로 기대하였다. ETEOS역시 TEOS처럼 솔-젤 반응을 통해 형성된 젤이 건조되면 매우 brittle한 성질 때문에 거의 분말형태로 되는 것을 볼 수 있다. 풍화된 석재 강화제로 사용하기 위해서는 형성된 젤이 건조되는 과정 중 균열이 생기지 않아야 하므로 본 연구에서는 TEOS/GPTMS기반의 강화제에

ETEOS를 첨가하고, 최종적으로 얻어지는 건조된 젤의 특성을 확인하였다. Figure 5에서 (1:1) TEOS/GPTMS 용액과 (1-x):x:1 TEOS/ETEOS/GPTMS 용액으로부터 얻은 건조된 젤의 형태를 나타내었다. 건조된 젤의 상태를 보면, ETEOS의 함량이 높은 경우(x=0.4인 경우)에 젤에 균열이 형성되고, ETEOS의 첨가량이 늘어나면 균열이 더 많이 생성됨을 알 수 있다. 젤이 건조되면서 균열이 나타나는 것은 궁극적으로 석재에 강화제가 처리되었을 때 2차 훼손 가능성이 높으므로, 본 연구에서는 발수특성을 가진 ETEOS를 첨가한 (0.8:0.2:1) TEOS/ETEOS/GPTMS 혼합용액을 제조하고, 용액의 특성을 분석하여, 석조 문화재 보존 처리제로 응용 가능성을 고찰하였다.

3.1.3. 용액 점도

강화제를 석재에 처리하는 방법 중 본 연구팀은 표면으로부터의 함침으로 강화제를 처리하는 방법을 사용하였다. 함침방법으로 강화제의 효율을 높이기 위해서는 강화제가 석재 내부로 가능한 깊이 침투되어 강화제의 처리 부분이 넓어야 한다. 강화제 용액의 점도는 충분히 낮아서, 쉽게 석재의 내부까지 침투되어야 한다. 석재에 도입되는 강화제의 침투도는 용액의 점도와 매우 밀접한 관계가 있으므로, 가수분해 정도를 조절하여 개발된 강화제들 중에서 (1:1) TEOS/GPTMS (1TIG)와 (0.8:0.2:1) TEOS/ETEOS/GPTMS (TEG) 용액의 가수분해 정도를 조절하여 용액을 제조하고, 각 용액들의 점도를 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

TEOS와 GPTMS의 점도는 각각 0.7, 4.31 mPa·s이다. 1TIG 혼합 용액의 점도는 TEG용액보다 높으며, 1TIG 용액이나 TEG 용액의 경우 모두 전체적으로 가수분해 정도에 따라 점도가 증가한다. 100% 가수분해가 되면 1TIG 용액이나 TEG 용액의 점도는 비슷한 값을 보이고 있다. 비록

Table 1. Viscosity of the solution with different hydrolysis.

Amount of hydrolysis	Viscosity (mPa · s)	
	1T1G	TEG
43%	2.2	1.8
71%	2.4	2.1
100%	2.7	2.7

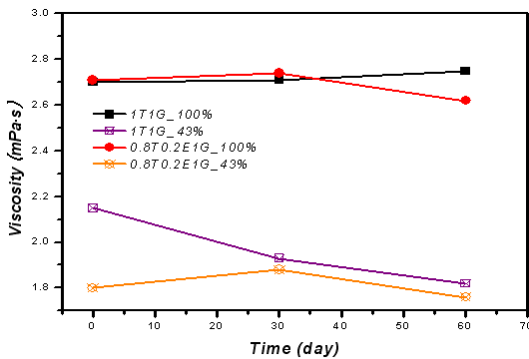


Figure 7. Viscosity change of consolidants with time.

첨가된 용매 양의 차이와 절대적인 값을 보면, 약간의 증가를 보이는 듯하나 1T1G용액이나 TEG용액 모두 고형화양이 35 wt%로 낮기 때문에 오차범위에서 비슷한 값을 갖는 것으로 보인다.

3.1.4. 저장 기간에 따른 용액점도 변화

본 연구에서 제조된 강화제는 산촉매가 단량체 안에 같이 존재하고 있고, 솔-젤 반응은 시간이 지남에 따라 계속 진행되고 있는 상태이다. 따라서 본 연구에서는 제조된 강화제의 저장 안정성을 확인하기 위해 1T1G, TEG 용액을 제조하고, 상온에서 보관하면서 시간에 따른 용액의 점도 변화를 측정하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

다른 용액에 비해 높은 점도를 가진 100% 가수분해된 용액의 경우, 1T1G 용액이나 TEG용액 모두 60일이 지나도 점도의 변화는 크지 않다. 1T1G 용액의 경우, 43% 가수분해된 용액은 시간이 지남에 따라 용액의 점도가 2.2에서 1.9정도로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 역시 같은 정도로 가수분해된 TEG 용액의 경우 오차범위 내에서 용액의 점도가 낮아진다. 이 결과로부터 가수분해가 완전히 이루어진 경우, 솔-젤 반응이 진행됨에 따라 보관시간에 따른 점도에 대한 영향이 적은 반면, 가수분해가 완전히 이루어지지 않은 경우, 용액 내에서 축합반응과 함께 가수분해반응이 같이 일어나면서 생성되는 부가적 생성물로 인해 용액

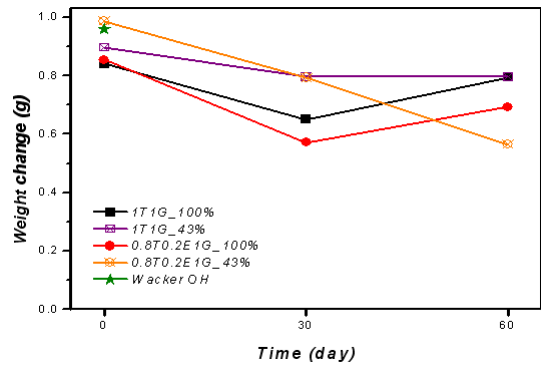


Figure 8. Weight changes of decayed granite treated with 1T1G and TEG solution with different storage time.

의 점도가 낮아지는 것으로 생각된다. 결과적으로 1T1G나 TEG 용액의 경우 모두 제조한 뒤 2달 정도까지는 낮은 점도를 유지하고 있고, 이 용액의 낮은 점도는 석재 내부로 침투가 용이하므로 석재 강화에 긍정적인 효과를 기대할 수 있다.

발수기능을 높이기 위해 ETEOS를 일정량 첨가한 TEG 용액의 경우에도 역시 가수분해 정도에 따라 용액의 점도가 비례한다. 시간에 따른 용액의 점도 값으로부터 용액을 제조하고 충분히 밀봉을 했을 경우 전체적으로 각 용액들의 점도가 시간이 경과 했음에도 0.05~0.2 mPa·s 정도의 차이로 시간에 따른 점도 안정성을 보이고 있다.

3.2. 석재 함침후 특성 분석

3.2.1. 함침량

TEOS계 강화제를 풍화된 화강암 석재 시료에 함침법으로 도입한 후, 증가된 무게변화로부터 석재에 함침된 강화제의 양을 측정하여 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서, 강화제 시료의 가수분해도가 낮을수록 석재에 함침되는 용액의 양이 많음을 볼 수 있다. 가수분해도가 낮을수록, 비록 차이는 미미하나 상대적으로 점도가 낮으므로 그 효과가 나타나는 것으로 보인다. ETEOS가 첨가된 TEG시료의 경우 역시 비슷한 경향을 보인다.

강화제 용액을 제조한 뒤, 상온/상압에서 뚜껑이 있는 용기에 저장한 후 일정시간이 지난 뒤의 용액을 풍화된 석재에 처리하여 그 함침량을 측정하였고 그 결과를 Figure 8에 함께 나타내었다.

용액을 제조하고 한 달이 지난 후에 용액 점도는 크게 변하지 않았으나, 보관한지 60일이 지난 용액을 풍화된 석

재에 처리한 경우, 함침량은 전체적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 본 실험에서 연구된 풍화된 석재는 풍화된 석재 암석에서 풍화된 한 면을 남겨놓고, 시료를 준비한 것으로, 풍화도가 시료에 따라 균일하게 조절되지 않은 시료 자체의 한계가 있으나, 그 점을 감안하더라도, 보관기간에 따른 석재 함침량은 감소하는 경향을 보이고 있다.

가수분해 정도에 따른 특성을 보면, 1T1G의 경우에는 점도가 낮은 42% 가수분해도를 가진 용액이 초기에는 높은 함침량을 보이나, 제조 후 60일 지난 용액으로 처리된 석재의 함침량은 100% 가수분해된 용액과 비슷한 함침량을 보이는 것으로 보아, 이 조건에서는 비슷한 특성을 갖는 것으로 보인다. 반면 반응성이 느린 ETEOS를 함유한 TEG 용액의 경우에는 저장시간에 따라 다른 함침량을 보이고 있는데, 이는 시간에 따른 솔-젤 반응이 완전히 이루어지지 않았기 때문으로 보인다. 상용화된 강화제와 비교했을 때, 제작 직후의 강화제의 경우 Wacker OH[®]의 함침량과 매우 비슷하거나 약간 높은 값을 가짐을 알 수 있다. 그러나 저장기간이 지남에 따라 함침량이 감소하여 전체적으로 보았을 때 Wacker OH[®] 보다는 낮은 값을 보이고 있다.

3.2.2. 표면 소수 특성

TEOS계 혼합 용액을 함침시킨 풍화된 화강암 석재 시료의 발수 특성을 확인하기 위해 접촉각(contact angle) 측정을 통해 강화된 화강암 표면의 발수 특성을 확인하여 Figure 9에 나타내었다.

실제로 석재의 풍화 작용은 석재 내부에 존재하는 물에 의해 풍화가 가속되므로, 강화제 처리를 통해 풍화된 석재에 기계적 강도를 높임과 동시에 외부의 물이 석재 내부로 들어오는 것을 막는 것이 중요하다. 이때 표면 소수성이 증가하게 되면 물이 석재 내부로 침투되려 할 때 반발력이 커져서 수분이 석재 내부로 침투되지 않게 된다. 이러한 표면 소수성의 측정은 물방울이 표면에 접촉했을 때의 표면과 물방울 사이의 각도를 이용하여 측정할 수 있다. 접촉각은 각 강화제를 처리한 풍화된 화강암 석재 시료의 아홉 부위에서 접촉각을 측정하여 그 평균값을 구했다. 풍화된 화강암의 표면 접촉각은 약 29.6°로 친수성의 특성을 나타내고 있다. 1T1G용액으로 처리한 풍화된 화강암의 표면 접촉각은 54.3°로 증가하고, 발수특성 기능을 갖고 있는 ETEOS를 함유한 TEG 용액의 경우 접촉각이 55.8°로 증가하여, 발수특성이 향상됨을 보인다. 비록 TEG 용액의 함침량이 1T1G 용액에 비해 낮으나, 표면 소수 특성이 높은 것은 ETEOS

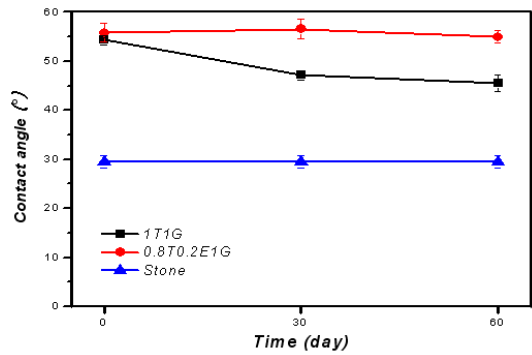


Figure 9. Contact angle changes of decayed granites after treated with 35wt% 1T1G and TEG solutions.

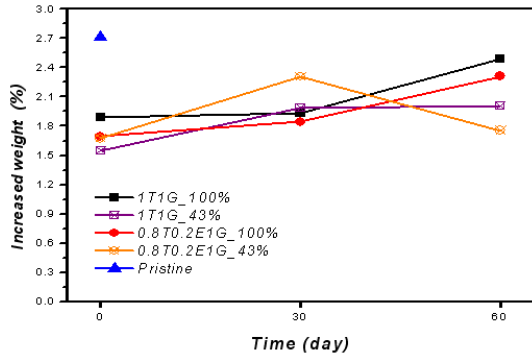


Figure 10. Water absorption ratio of granite treated with consolidants with different amount of hydrolysis.

의 첨가에 의한 소수특성 향상에 기인하는 것으로 보인다. 이는 저장기간이 오래될수록 1T1G의 접촉각이 감소되는 반면 TEG용액의 경우엔 거의 일정하게 유지되고 있는 것으로 확인할 수 있다.

3.2.3. 물 흡수율

풍화된 화강암에 강화제를 처리한 후 물에 함침시킨 후 흡수율을 측정하였다. 물 흡수율에 영향을 미치는 요소는 암석 표면과 암석 내부의 친수성 특성으로 볼 수 있다. 또한 강화제가 얼마만큼 석재의 기공을 메웠는가에 따라 물 흡수율이 변화하게 된다. 따라서 석재 강화제로 처리한 시료를 물에 담가 그 흡수량을 측정함으로써 강화제의 발수 특성을 확인하였다. 시편 내에 기공이 적을수록, 소수성 특성이 클수록 낮은 물 흡수율 값이 나타난다. 본 연구에서 개발된 강화제를 처리한 시편 모두 처리하지 않은 시편에 비하여 낮은 물흡수율을 가짐을 확인하였다.

Figure 10에서 볼 수 있듯이 풍화된 석재의 물 흡수율은 평균 2.7 wt%이며, 강화제 용액으로 처리한 석재의 경우 초기에는 모두 2 wt% 이하의 낮은 물 흡수율을 보이고 있어 표면 발수 특성이 증가되었다. 저장시간이 지난 후에 처리한 석재의 물 흡수율은 저장시간이 길어지면 가수 분해도에 따라 다른 특성을 보이고 있다. 가수분해가 100%된 시료의 경우에는 축합반응이 용액 내에서 일어나므로, 시간이 지남에 따라 분자량이 증가하게 되고 따라서 석재 내부로의 침투가 상대적으로 어려워 함침량이 적어지기 때문에 전체적으로 물 흡수율이 증가하는 경향을 보이나, 가수분해가 42 wt%만 처리된 경우, 가수분해반응과 축합반응이 천천히 일어나므로, 상대적으로 분자량 증가가 크지 않아, 비교적 큰 강화제 함침량을 가지게 되어 결과적으로 물 흡수율의 상승폭이 적다. 반응속도가 느린 ETEOS의 첨가로 선형 올리고머가 생성되면서 석재 내부로 침투가 용이한 것으로 보인다.

3.2.4. 석재강도변화

초음파탐상검사를 이용하면 석재 내부의 균열, 기공 등과 같은 결함을 검출하거나 두께측정에 이용할 수 있다. 소재 내부로 침투되어 진행한 초음파는 진행 경로 상 결함이 존재할 경우 그 결함에 의해 전달 매질이 변화되어 굴절을 차이로 인해 반사되어 되돌아오게 되므로 그 음파를 감지하여 결함에 대한 크기와 위치를 추정할 수 있다. 따라서 강화제 처리 후, 석재 내부로 강화제가 침투되면서 석재 경도 혹은 균열에 의한 초음파의 왕복시간의 차가 존재하게 된다. 이러한 특성을 이용하여 풍화된 석재와 강화제가 처리된 석재의 초음파 탐상 검색을 하여, 압축강도를 유추하

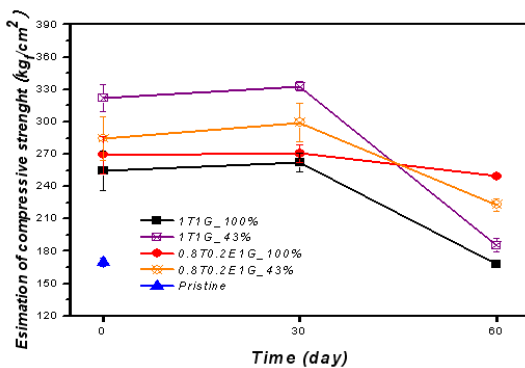


Figure 11. Estimated compressive strength of granite treated with various IT1G (or TEG) solutions with different storage time.

였고 그 결과를 Figure 11에 나타내었다.

전체적으로 처리하지 않은 화강암에 비해 강화제로 처리한 화강암은 약 2배정도의 압축강도값을 보인다. IT1G 용액의 경우 가수분해가 많이 된 용액으로 처리한 강화제에 비해 가수분해가 적게 된 용액으로 처리한 석재가 약 20% 정도 높은 강화효과를 보인다. IT1G용액의 강화효과는 30일 정도까지는 유지되나, 30일 이후에는 현저하게 떨어지는 것을 볼 수 있다.

한편 반응속도를 늦추는 ETEOS를 함유한 TEG용액의 경우, 가수분해도의 차이나, 보관시간에 따라 큰 변화를 보이지 않는다. 이 결과로부터 시간에 따른 강화효과에 미치는 효과는 가수분해도의 차이보다는 반응속도를 늦추는 반응기의 도입이 더 큰 영향을 미치는 것으로 보인다.

이상의 결과로, 낮은 점도, 높은 석재 함침량, 높은 강화효과를 갖는 IT1G 용액의 장기 안정성은 약 30일인 반면, 표면 소수특성 기능기를 이용해 반응속도를 낮춘 TEG 용액의 경우에는 상대적으로 높은 표면 발수특성과 더불어 60일 정도까지 저장하여도 오차범위 안에서 초기에 처리한 석재 강화효과를 유지할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

솔-젤 반응을 통해 석재에 강화효과를 주는 TEOS/GPTMS에 기초한 알콕시실란계 강화제 용액의 보관 안정성을 확인하고, 가수분해도와 반응속도를 늦추어 강화제의 함침 성능을 강화하며, 발수특성을 강화시키는 ETEOS를 첨가하여 특성을 연구하였다. 가수분해도와 보관시간에 따른 점도 변화를 비교 분석하고, 풍화된 화강암 시료에 침투된 강화제의 양, 표면 발수 특성, 물 흡수량, 초음파 측정 장치를 이용한 압축강도 측정을 통해 혼합 용액에 따른 강화제 성능 변화를 연구하였다.

가수분해도가 감소할수록 점도가 감소하여 강화제의 반응 메커니즘이 강화제 특성에 영향을 미치고, 석재 침투량이 점도에 비례함을 확인하였다. 발수 특성이 있는 ethyl 기를 가진 ETEOS의 첨가는 TEOS/GPTMS 혼합 용액으로 처리한 석재에 표면 발수성을 증가시킴을 접촉각 측정과 석재의 물 흡수량 변화를 통해 확인할 수 있었다. 또한 밀폐된 용기에서의 보관은 공기 중 수증기와 접촉이 최소한으로 이루어져, 2달 정도 보관시간동안 강화제의 점도의 변화가 거의 없는 것을 확인하였다. 특히 GPTMS에 남아 있는 에폭시기는 차후에 다른 상호작용을 부여하기 쉬운 장점이

있어 다양한 응용가능성을 갖고 있다.

참고문헌

- Ashurst J, Dimes, F.G., "*Conservation of building and decorative stone*, Butterworth Heinemann". Great Britain, (1998).
- Bosch E. "Use of silicones in conservation of monuments". in First International Symposium on the Deterioration of Building Stones, 11-16, September, p21-26, (1973).
- Bosch, E., Roth, M., Gogolok, K., "*Binder composition for inorganic compounds*". US Patent 3, p955, 988, (1976).
- Wheeler G., "*Research in Conservation: Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*". The Getty Conservation Institute, (2005).
- Mosquera, M., Pozo, J., Esquivias, L., Rivas, T., Silva, B. "Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants". *J. Non-Cryst. Solids*, **311**, p185-194, (2002).
- Mosquera, M.M., Pozo, J., Esquivias, L., "Stress During Drying of Two Stone Consolidants Applied in Monumental Conservation". *J. Sol-Gel Sci. Tech*, **26**, p1227-1231, (2003).
- Kim, E.K., Park, S.Y., Cho, H.D., Won, J., Do, J., Kim, S.D., "Development of Alkoxysilane Mixed Solution as Stone Preservation and Consolidation Materials". *J. Conserv. Sci.*, **21**, p21-32, (2007).
- Kim, E.K., Won, J., Do, J., Kim, S.D., Kang, Y.S., "Effects of silica nanoparticles and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants". *J. Cultural Heritage*, **10**, p214-221, (2009).
- Mazzola, M., Frediani, P., Bracci, S., Salvini A, "New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments". *European Polymer J.*, **39**, p1995-2003, (2003).
- Toniolo L., Poli, T., Castelvetro, V., Manariti, A., Chiantore O, Lazzari, M, "Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coating for marble". *J. Cultural Heritage*, **3**, p309-316, (2002).
- 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).
- Thompson M., Wilkins S.J., Compton R.G., Viles, H.A., "Polymer coatings to passivate calcite from acid attack: polyacrylic acid and polyacrylonitrile". *J. Colloid and Interface Sci.*, **260**, p204-210, (2003).
- Vicini S., Margutti, S., Moggi, G., Pedemonte, E., "In situ copolymerization of ethylmethacrylate and methylacrylate for the restoration of stone artefacts". *J. Cultural Heritage*, **2**, p143-147, (2001).
- Cardiano P, Ponterio, R.C., Sergi, S., Schiavo, S. L., Piraini, P, "Epoxy-silica polymers as stone conservation materials". *Polymer*, p1857-1864. (2005).
- Puterman, M., Jansen, B., Kober, H. "Development of organosilicone-polyurethanes as stone preservation and consolidation materials". *J. Appl. Polymer Sci.*, **59**, p1237-1242, (1996).
- Fidalgo, A., Ciriminna, R., Iharco, L.M., Pagliaro, M., "Role of the alkylalkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts". *Chem. Mater.*, **17**, p6686-6694, (2005).