

## 아크릴계 단량체를 이용한 석조물의 보존처리 연구

강상용 · 서만철\* · 김은영\*\* · 김형중†

공주대학교 신소재공학부, \*공주대학교 지질환경과학과, \*\*한국과학기술연구원  
(2007년 12월 12일 접수, 2008년 3월 5일 채택)

## Conservation Study of Stones by Using Acrylic Monomer

Sang Yong Kang, Man Cheol Suh\*, Un Young Kim\*\*, and Hyung Joong Kim†

Department of Advanced Materials Engineering, College of Engineering,

\*Department of Geoenvironmental Science, College of Natural Science,  
Kongju National University, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

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

(Received December 12, 2007; Accepted March 5, 2008)

**초록 :** 우리나라 전체 문화재중 약 17%에 해당하는 석조문화재는 대부분 옥외에 있고 시간이 지남에 따라 물리적, 화학적, 기계적, 생물학적인 풍화가 진행되고 있어 표면의 색변화, 균열, 부서짐 등이 발생하게 된다. 이러한 풍화현상을 저지하고 지속적인 형태 유지를 위해 적절한 보존처리가 요구된다. 가압과 감압이 가능한 가압용기를 이용하여 저점도의 아크릴계 단량체인 MMA를 암석에 침투시키고 중합하면 암석의 내부 깊숙이 고분자물질을 충전시킬 수 있다. 그에 따라 암석 구성 물질간의 치밀한 결합이 유지되고 발수성 및 내후성 향상이 기대된다. 본 연구에서는 국내산 화강암 2종을 이용하여 처리 후 수분흡수성, 내화학성, 기계적 성질 등의 변화를 통해 석조문화재에 대한 보존처리 방법으로써의 가능성을 확인하였다.

**Abstract :** About 17% of historical properties in Korea were made of stones and most of them are exposed to weathering, as such that discoloring, cracking, and shattering occur from physical, chemical, mechanical, and biological effects due to outdoor placement. Proper treatments for conservation are necessary to prevent the weathering damage and to retain the original shape of stones. MMA, an acrylic monomer having low viscosity can be impregnated deep inside stones by consecutive compression and decompression process in a pressurized vessel. After the polymerization of MMA impregnate, the space inside of the stone was filled with PMMA. It is expected that water repellent and weather resistant properties will be improved because of the improved bonding of constituent materials in stones. In this study, moisture absorption, chemical resistance, and mechanical property of two domestic granites were examined after treating them with MMA for the purpose of determining the conservation value of this method that was possibly useful to the conservation of stone cultural assets.

**Keywords :** conservation, impregnation, acrylic monomer, stones, cultural properties.

## 서 론

우리나라에는 기념물, 민속자료, 유형 및 무형 문화재 등 많은 종류의 문화재를 보유하고 있다. 특히 석조문화재는 비교적 내구성이 우수한 암석으로 만들어져 있어 석탑, 석비, 석불, 부도 등 많은 수가 현재까지 전해지고 있다. 하지만 비교적 내구성이 우수한 암석이라 할지라도 주변 환경의 물리적, 화학적, 생물학적 풍화 요소에 의해 풍화작용이 진행되고 있고 특히 산업발달에 따른 환경오염의 하나인 산성비는 암석의 화학적 풍화에 가장 큰 원인을 제공하고 있어 석조문화재의 손상이 촉진되고 있다. 이러한 석조문화재의

풍화를 막고 원형 그대로 후세까지 보존하기 위해서는 석조문화재로부터 풍화요소들을 효과적으로 차단하는 방법이 요구된다. 현재의 석조문화재 보존방법은 박물관이나 보호각과 같이 밀폐된 공간에 석조물을 보관하여 풍화요소를 차단하는 방법이 사용되고 있지만 석조문화재의 대부분이 옥외에 존재하며 부피가 크고 자연환경과 조화를 이루고 있어 위와 같은 방법은 효과적인 보존방법으로 볼 수 없다. 보다 효과적인 보존방법으로는 석조문화재를 구성하고 있는 암석의 강화처리를 통해 이루어져야 한다. 암석과 같이 작은 pore를 가지는 매트릭스에 고분자물질을 복합체를 만들면 물리적, 화학적 성질을 개선할 수 있다. 이와 같은 연구는 건축분야의 polymer concrete, concrete-polymer composite 등을 통해 우수한 성질로 개선됨이 보고되고 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 공정을 석조문화재 보존처리

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

에 응용하여 암석의 미세한 pore속에 고분자물질을 최대한 함침시켜 pore를 줄이면 암석 풍화의 가장 큰 원인을 제공하는 물의 흡수를 막고 기계적, 화학적 성질 또한 개선할 수 있을 것으로 생각된다. 현재 건축 및 석조문화재의 보존 분야에 사용되고 있는 발수강화 처리제로 가장 많이 사용되고 있는 것은 ethyl silicate계 발수처리제이다.<sup>3</sup> Ethyl silicate 발수처리제는 함침처리 후 경화 과정에서 ethanol 같은 저분자량 물질이 빠져 나오기 때문에 최종적으로 암석에 남는 고분자의 양이 적다는 점과 경화 시간이 긴 단점을 가지고 있다.<sup>4</sup> 반면 아크릴계 고분자가 함침될 경우에는 고분자 고유의 성질로서 산소와 물을 차단하고 자외선, 열, 기후에 대한 저항성을 높일 수 있어 발수경화제로 우수한 성질을 나타낼 수 있다고 여겨진다. 특히 poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 투명성, 내화학성, 기계적 성질이 우수하기 때문에 독일에서는 이미 MMA를 보존처리제로서 응용하는 가능성에 대한 실험이 진행되었다. PMMA와 공중합된 아크릴계 고분자를 이용하여 함침처리한 암석시편은 처리제가 암석시편 내부에 균일하게 분포하였고 발수성, 안정성이 향상된다는 연구 결과도 보고되었다.<sup>5</sup> 하지만 우리나라의 석조문화재에 적용 가능한 처리방법 및 처리제의 연구는 진행되지 않고 있어 우리나라의 석조문화재에 적용 가능한 보존처리기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.

## 실 험

**재료.** 암석시편은 석조문화재의 재료로 가장 많이 사용되고 있는 화강암으로 전북 황등 지역과 경기도 포천 지역에서 각각 생산되고 있는 황등석(H-S)과 포천석(P-S)을 사용하였다. 시편의 크기는 시험에 따라 50×50×50 mm의 함침 시험용 정육면체 시편과 휨강도 측정을 위한 100×35×10 mm인 시편, 압축강도 시편인 80×30×20 mm 크기의 시편을 석재절단기로 절단하여 사용하였다. 함침제로는 아크릴계 단량체인 methyl methacrylate(MMA)를 사용하였다. 개시제는 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였다.

**단량체 함침 및 중합을 통한 고분자의 함침.** 암석시편은 100 °C의 vacuum oven에서 일정한 무게에 도달할 때까지 건조하여 사용하였다. 함침방법은 BPO를 MMA에 1 wt%로 녹인 용액에 건조된 암석을 담그고 최대압력 35 atm까지 견딜 수 있도록 제작된 가압용기에서 정해진 압력을 외부에 연결된 N<sub>2</sub> 가스로 가압하였다. 함침된 암석시편은 표면의 MMA 용액을 제거하고 완전히 밀봉하여 70 °C의 water bath에 넣어 8시간 동안 중합반응시킴으로써 암석 pore에 PMMA가 함침되도록 하였다.

### 분석.

**단량체 함침률 측정:** 함침기내의 압력을 일정하게 고정한 후 함침 시편의 시간에 따른 무게 변화를 측정하였다. 무게의 변화가 없을 때 측정된 값에서 초기 무게를 뺀 무게로 결정하였다.

**고분자(PMMA) 함침률 측정:** 단량체를 최대한 함침하고 암석시편을 중합하여 함침처리 전후의 무게 변화율로부터 고분자 함침률을 결정하였다.

**함침 깊이 측정과 표면관찰:** MMA와 BPO를 용해한 용액을 시편에 함침처리하기 전에 적색의 유성염료를 완전히 용해시킨다.

이 용액을 함침공정에 사용한 후 중합하고 시편의 한가운대를 절단하여 단면을 관찰하였다. 또한 암석 시편의 표면을 관찰하기 위해서 scanning electron microscopy(SEM) [Model : FE-SEM JEL JSM-65335F]를 이용하여 함침처리 전후의 암석시편의 표면을 관찰하였다. 또한 함침처리 전후의 암석 조성의 변화를 알아보기 위해 EDS를 이용하였다.

**함침 처리된 암석의 흡수율 및 접촉각 측정:** 함침 처리된 암석의 내수성을 측정하기 위해 암석시편을 증류수에 담그고 10일 동안 하루에 한번씩 무게 변화율을 측정하였다. 또한 고분자 함침 처리 전후 시편의 발수성을 알아보기 위해 표면에 물을 떨어뜨리고 물과 암석 시편과의 접촉각을 측정하였다.

**내충격성 시험:** 함침 처리한 암석 시편과 미처리 시편의 내충격성을 시험하기 위해 아이조드(Izod) 충격시험기를 이용하여 실험하였다. 아이조드 충격시험기는 대영 C&T사의 최대 3 J 용량의 기기를 사용하였다. 암석 시편의 크기는 80×30×20 mm로 하였고 notch는 부여하지 않았다. 암석시편은 단단한 편이며 취성에 의하여 충격에 견디는 성질이 부족하다. 그렇기 때문에 암석시편이 깨지는 최소의 에너지를 찾아내고 그 이상의 정해진 동일한 충격에너지에서 파손되는 정도를 다수의 시편으로 관찰하는 방법으로 충격시험을 실시하였다. 구체적으로 5개의 암석시편에 충격추의 에너지를 0.74, 0.86, 0.98, 1.10 J로 가하여 외형 파괴와 크랙발생 여부를 관찰하였다.

**휨강도 측정:** Universal testing machine(Hounsfield Co, model H25K)을 사용하였다. 시편의 크기는 100×35×10 mm로 하였고 crosshead speed는 1 mm/min로 하여 측정하였다. 시험방법은 ISO 178의 방법에 따라 실시하였고 각각 7개의 시편을 시험하였다. Figure 1은 휨강도 측정시편의 크기와 측정방법을 나타낸 그림이다.

**일축 압축강도 측정:** 초음파 탐상기(ultrasonic testing equipment)는 시편에 초음파를 보내고 받는 속도를 측정하여 물질의 밀도를 알 수 있는 측정 장치이다. 측정기기는 Pundit-Plus 모델을 이용하였고 direct testing 방법으로 시험하여 압축강도를 구하였다. 초음파 속도 측정식은 아래와 같이 초음파 탐상기로부터 P파가 시료를 통과하는데 소요된 시간과 시편의 길이를 대입하여 P파의 속도( $V_p$ )를 측정할 수 있다.<sup>6</sup>

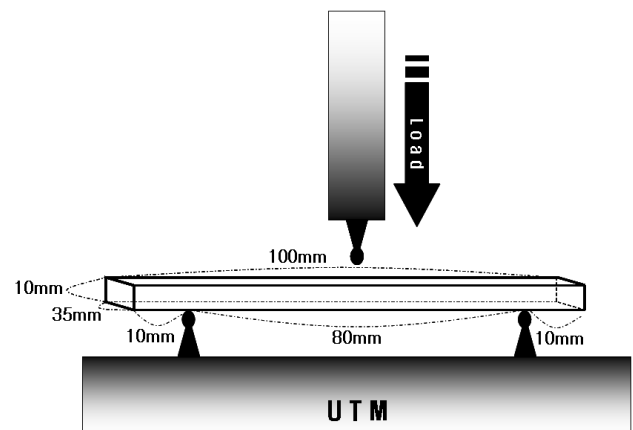


Figure 1. Diagrammatic view of flexural test of stone.

$$\text{Ultrasonic velocity (m/s)} = \frac{\text{Length (mm)}}{\text{Laytime } (\mu \text{ sec})}$$

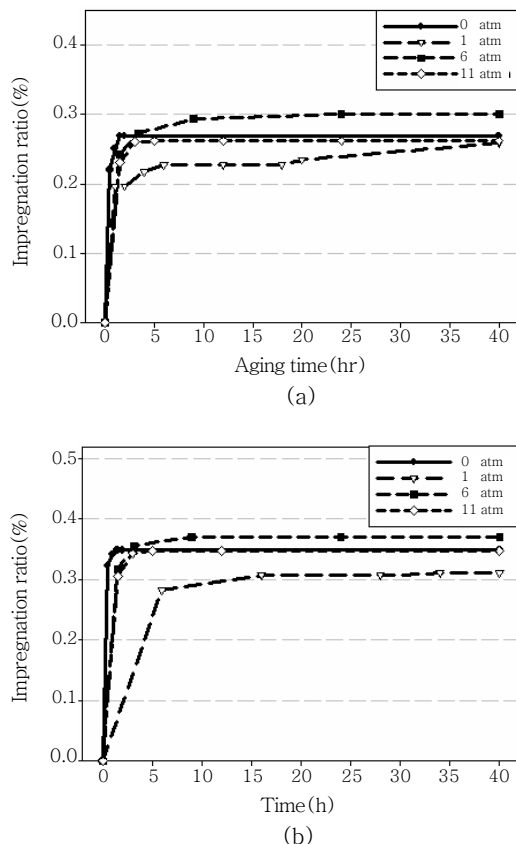
계산되어 나온 P파의 속도는 일축 압축강도 경험식에 대입하여 간접적으로 암석의 일축 압축강도를 측정할 수 있다. 일축 압축강도의 계산에 사용된 경험식은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{압축강도 (MPa)} &= 6.472 \times \exp(5.78598 \times 10^{-4} \times V_p) \\ V_p &= \text{P파의 속도 (m/s)} \end{aligned}$$

**내화학성 측정(내산성 측정):** 10 N HCl 용액에 시편을 상온에서 담그고 일정시간 후 육안으로 암석의 형태변화를 관찰하였다.

## 결과 및 토론

**압력에 따른 단량체 함침률의 변화.** BPO/MMA 용액의 함침을 위한 최적의 압력을 알아보기 위해 다양한 압력 하에서 단량체를 함침시켰다. Figure 2는 압력에 따른 황등석과 포천석의 단량체 함침률 변화를 나타낸 그래프이다. 압력이 0 atm일 때 초반 가장 빠른 함침률을 나타냈지만 약 2시간이 지나면서 함침률의 변화가 없었고 다른 압력에서의 최대 단량체 함침률보다 낮았다. 1 atm에서는 다른 조건에 비해 함침속도가 느리고 최대 함침률도 낮으며 단량체 함침



**Figure 2.** Impregnation ratio vs. time of (a) H-S and (b) P-S at different pressures.

에 많은 시간이 소요되어 효율이 떨어졌다. 본 실험에서 적용한 가장 높은 압력인 11 atm의 경우 6 atm보다 함침 속도와 최대 함침률이 모두 낮았다. 이는 암석 내의 함침 원리인 모세관 현상이 6 atm 이상의 압력에서는 오히려 저하되기 때문으로 생각된다. 따라서 단량체 함침에 필요한 압력은 6 atm이 가장 최적화된 압력으로 여겨진다.

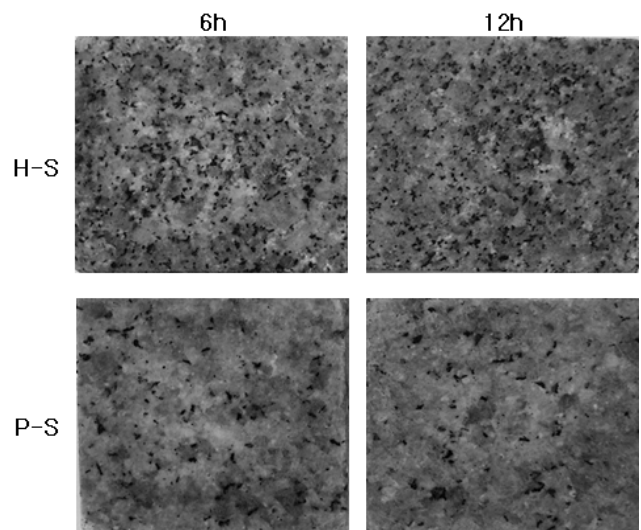
한편, 황등석보다 포천석의 포화 함침률이 높은 것으로 나타났다. 포천석은 물 흡수율이 약 0.397%로 MMA의 비중이 0.944이기 때문에 MMA 포화 함침률은 0.37% 정도인 반면, 구조의 치밀도가 높은 황등석은 물 흡수율이 약 0.274% 정도로 MMA 포화 함침률이 0.258%로 나타났다. 이런 미세기공 양의 차이로 함침률은 포천석이 황등석에 비해 상대적으로 높은 값을 나타냈다. 한편, 6 atm에서의 함침은 황등석의 경우와 비슷하게 그래프 곡선의 기울기로 볼 때 약 12시간 정도의 함침시간에서 포화 함침률로 접근됨을 알 수 있었다.

**고분자 함침률.** 단량체를 함침처리 후에 암석의 내부에 함침된 단량체는 내부에만 존재하지 않는다. MMA의 비점은 100 °C이기 때문에 상온에서 휘발성이 낮지만 암석표면은 표면적이 매우 넓기 때문에 외부환경에 노출된 MMA는 빠른 휘발성을 갖는다. 중합공정에서 잘 밀봉하여 중합한다 하여도 중합반응온도가 70 °C여서 반응 초기에 일정량의 단량체 손실이 있었다. Table 1은 함침된 단량체와 함침된 고분자의 양을 나타낸 표이다. 단량체 함침 후 중합공정 중에 황등석 8.01%, 포천석 7.71%가 단량체가 손실되는 것을 확인되었다.

**염료를 이용한 함침 확인.** 6 atm에서 각각 6, 12시간 동안 함침시킨 시편의 단면을 잘라 염료의 함침을 확인하였다. Figure 3은 시

**Table 1. Impregnation Ratios of Monomer and Polymer with Different Stones Monomer loss**

|     | Impregnation ratio of monomer (%) | Impregnation of polymer (%) | Monomer loss (%) |
|-----|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|
| H-S | 0.237                             | 0.218                       | 8.01             |
| P-S | 0.311                             | 0.287                       | 7.71             |



**Figure 3.** Photographs of middle of the dyed specimens at different impregnation time.

간에 따른 암석의 단면 염색사진이다. 포천석은 6시간의 함침만으로 내부까지 염색되었다. 반면, 황등석의 최소 12시간 정도 함침시켜야 내부까지 모두 염색됨을 알 수 있었다. 이는 황등석이 포천석과 비교해 밀도가 크고 pore의 양이 적어 단량체를 함침시키는데 오랜 시간이 필요한 것으로 여겨진다.

**표면구조 및 화학적 조성 확인.** Figure 4는 함침처리 전후 황등석의 표면에 대한 SEM 사진들이다. 미처리 황등석은 비교적 표면이 매끄럽고 깨끗한 반면 함침처리 황등석의 표면은 작은 물질이 표면에 분포하고 있었다. 이것이 PMMA임을 확인하기 위해 이 부분에 대한 EDS 분석을 실시하였다.

Table 2는 황등석의 함침처리 전후의 EDS 분석 결과이다. 미처리 시편은 산소와 규소가 대부분이고 탄소원소가 존재하고 있지 않음을 보여주고 있으나 함침처리한 시편은 약 10%의 탄소가 검출되었다. 이를 통해서 암석의 내부까지 MMA가 함침되어 고분자인 PMMA로 중합되어 있음을 확인할 수 있었다.

**처리전후의 표면색의 변화.** 발수경화제로 처리한 암석의 표면색의 변화는 매우 중요한 요소이다. 석조문화재를 경화 처리하는 경우는 석조문화재는 처리전의 색을 그대로 유지하여야 한다. 만약 처리 후 색의 변화가 심하면 석조문화재의 아름다움과 가치를 떨어뜨리기

때문이다. Figure 5는 함침처리 전후의 암석의 표면사진이다. 처리전의 암석 시편에 비해 함침처리 후 전체적으로 어두운색으로 변화되었다. 따라서, 추후 색변화에 대한 대책이 강구되어야 할 것으로 생각된다.

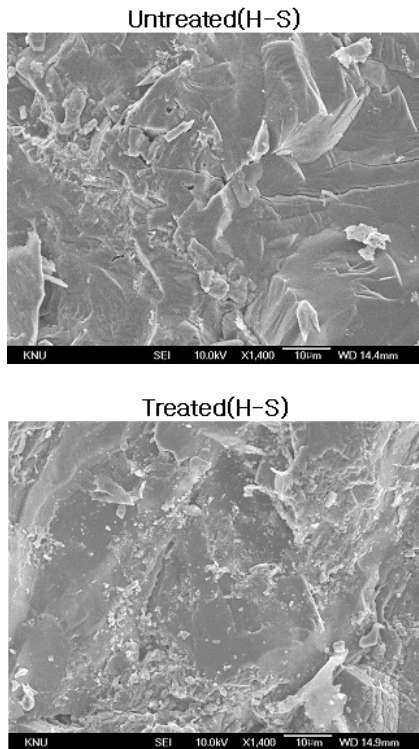
**처리 전후의 물 흡수율 변화.** Table 3은 각각 함침처리 전후 시편의 함침률과 접촉각의 측정치를 나타낸 표이다. 미처리 시편과 비교하였을 때 황등석은 44%, 포천석은 37% 정도 감소되었다. 이것은 물이 침투될 수 있는 미세공극이 함침된 PMMA으로 채워져 물과의 친화력이 없는 PMMA의 소수성이 물의 흡수를 방해하기 때문이다. 또한 함침처리된 암석시편은 물과의 접촉각이 증가되었다. 이는 함침된 PMMA가 물과의 반발력을 증가시켜 암석표면까지 영향을 주기 때문에 물과의 접촉각이 증가되고 결국 석조문화재에 PMMA를 함침처리함으로써 발수성의 증가를 가져와 흡수된 물에 의한 물리·화학적 풍화를 감소시켜 줄 수 있을 것으로 기대된다.

Figures 6과 7은 함침처리 전후 황등석과 포천석의 시간에 따른 물 흡수율을 나타낸 그래프이다. 각각의 시편 모두 물에 넣고 약 5일이 지나면 포화 흡수율에 도달하는 것으로 측정되었다. 하지만 함침처리에 관계없이 하루정도의 시간 안에 포화 흡수량의 90% 가까이 물을 흡수하는 것으로 나타나 함침처리 효과는 수분과 접촉되는 시간에 따른 흡수율 변화에 영향을 거의 주지 않는다고 볼 수 있다.

#### 기계적 성질 변화.

**내충격성:** 내충격성 시험은 석조물이 보존처리 후 외부충격에 대한 파손저항성의 향상여부를 가름할 수 있는 시험 방법으로 제시하였다. Table 4는 시편의 충격강도 시험 결과이다.

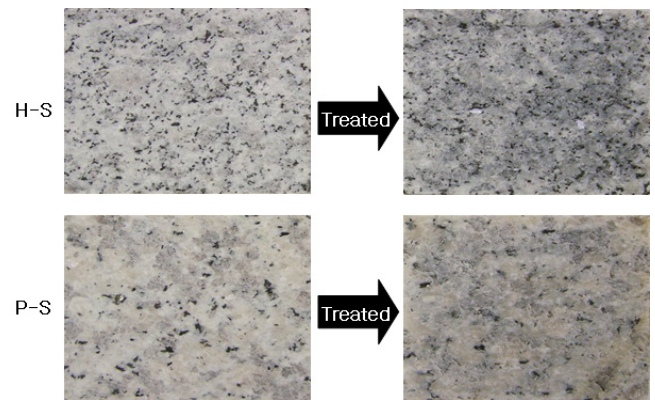
미처리 시편은 0.86 J에서 떨어지는 충격에 의해 황등석은 모두 파괴되었고 포천석은 3개가 파괴되고 2개는 크랙이 발생하였다. 반면, 함침처리 암석시편은 0.86 J에서 파괴되지 않았고 각각 1개의 시편



**Figure 4.** SEM images on the inside of sand stones before and after impregnation treatment.

**Table 2. EDS Analysis Results of Sand Stones Before and After Treatment**

| Specimen      | C     | O     | Al   | Si    | etc. | Total |
|---------------|-------|-------|------|-------|------|-------|
| Untreated H-S | 0     | 75.78 | 5.30 | 12.84 | 6.08 | 100   |
| Treated H-S   | 10.91 | 68.44 | 5.61 | 14.55 | 0.49 | 100   |



**Figure 5.** Surface color change after treatment.

**Table 3. Water Absorption(%) and Contact Angles of Treated and Untreated Specimen**

|     | Untreated specimen          |                   | Treated specimen            |                   |
|-----|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
|     | H <sub>2</sub> O uptake (%) | Contact angle (°) | H <sub>2</sub> O uptake (%) | Contact angle (°) |
| H-S | 0.274                       | 22.52             | 0.122                       | 69.91             |
| P-S | 0.397                       | 40.09             | 0.149                       | 61.86             |

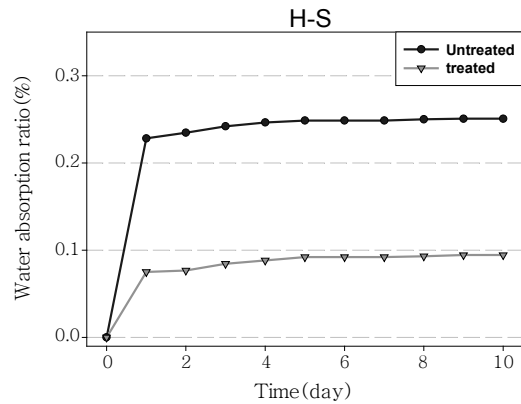


Figure 6. Water absorption ratio of treated and untreated H-S.

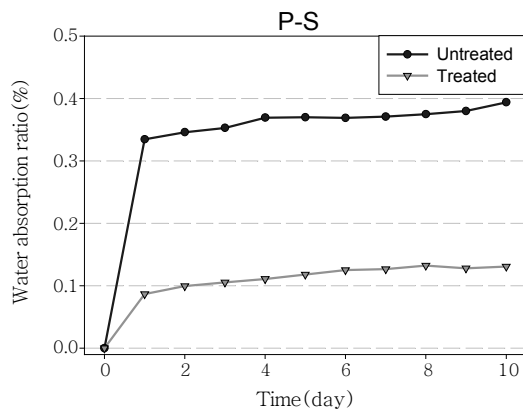


Figure 7. Water absorption ratio of treated and untreated P-S.

Table 4. Results of Impact Test for Treated(T) and Untreated(UT) Specimen

| Stone type |    | 0.74 J |   |   | 0.86 J |   |   | 0.98 J |   |   | 1.10 J |   |   |
|------------|----|--------|---|---|--------|---|---|--------|---|---|--------|---|---|
|            |    | X      | △ | O | X      | △ | O | X      | △ | O | X      | △ | O |
| H-S        | UT | 2      | 2 | 1 | 5      | - | - | 5      | - | - | -      | - | - |
|            | T  | -      | - | 5 | -      | 1 | 4 | 2      | 2 | 1 | 5      | - | - |
| P-S        | UT | -      | 1 | 4 | 3      | 2 | - | 5      | - | - | 5      | - | - |
|            | T  | -      | - | 5 | -      | 1 | 4 | 3      | 1 | 1 | 5      | - | - |

(X : break, △ : crack, O : no break)

에만 크랙이 발생하였다. 또한, 0.98 J에서는 함침처리 황등석은 파괴 2개, 크랙발생 2개, 1개는 파괴되지 않았다. 함침포천석도 0.98 J에서 파괴 3개, 크랙발생 1개, 1개는 파괴되지 않았다. 그리고, 1.10 J에서는 함침처리 전후의 모든 시편이 파괴되었다. 이를 통해 함침처리한 시편은 함침된 고분자에 의해서 내충격성이 좋아져 미처리 시편보다 충격에 잘 견디는 성질을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 PMMA는 발수효과뿐 아니라 충격강도도 증가시켜주는 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

**휨강도:** 미처리 황등석의 휨강도는 13.10 MPa이었지만 PMMA 함침처리를 통해 17.83 MPa로 증가되었고 미처리 포천석은 10.66 MPa에서 16.61 MPa로 증가되었다. 이는 암석을 구성하는 조암광물 중 정도, 강도 및 밀도가 낮은 장석류나 운모류에 PMMA가 함침되어 암석의 강도를 증가시켜주는 것으로 생각된다. Table 5는 휨강도

Table 5. Results of Flexural Test

| Test specimen |           | Flexural strength (MPa) | Increment (%) |
|---------------|-----------|-------------------------|---------------|
| H-S           | untreated | 13.10                   | 36.17         |
|               | treated   | 17.84                   |               |
| P-S           | untreated | 10.66                   | 55.55         |
|               | treated   | 16.61                   |               |

Table 6. Ultrasonic Velocity and Uniaxial Compression Strength of Stone Specimens

| Stone specimen |    | U-sonic velocity (m/s) | Uniaxial comp. str.(MPa) | Increase of U-sonic velocity (%) |
|----------------|----|------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| H-S            | UT | 2480                   | 26.3                     | 44.0                             |
|                | T  | 3571                   | 51.3                     |                                  |
| P-S            | UT | 2492                   | 29.1                     | 40.4                             |
|                | T  | 3499                   | 47.0                     |                                  |

측정값이다. 함침처리 암석시편이 모두 높은 휨강도를 가졌다. 함침처리 시편의 휨강도 증가율은 황등석 36.17%, 포천석 55.55%가 증가되었다.

**일축 압축강도:** 같은 조성 및 구조를 갖는 암석이면 같은 초음파 속도를 가져야 한다. 하지만 PMMA 함침처리 후의 암석의 미세기공에 PMMA가 채워진 양에 따라 밀도가 증가되고 초음파 속도가 증가됨을 예상할 수 있다.

Table 6은 각 시편으로부터 얻은 평균 초음파 전달속도의 측정치와 그로부터 계산된 일축압축강도의 값을 나타낸 표이다.

함침처리 후의 초음파 속도가 증가되었음을 확실히 알 수 있었다. 그리고, 구조가 치밀한 황등석은 미처리 시편이 2479.7 m/s를 나타내었으나 함침처리 후 3571.3 m/s로 약 44.0% 증가됨을 확인하였다. 또한, 포천석은 미처리 시편이 2492.1 m/s이었고 함침처리 시편은 3499.1 m/s으로 약 40.4% 정도가 증가되었다. 이는 함침처리 후 시편의 내부 미세공간이 고분자물질로 채워져 시편의 밀도가 증가됨에 따라 초음파 속도가 증가되었고 그에 따라 처리된 석재의 환산 압축강도도 증가되었다고 해석할 수 있다.

**내화학적성(내산성):** 암석시편의 미세공극에 함침된 PMMA는 내산성이 있으므로 함침처리한 암석시편의 내산성을 증진시킬 수 있다. 암석의 조성 중 석영은 비교적 산에 강한 성질을 가지고 있고 밀도가 높다. 반면, 장석류와 운모류는 밀도가 낮고 비교적 많은 공극을 가지며 산에 의해 빠르게 분해되는 성질이 있다.<sup>7</sup> 따라서, 함침된 PMMA는 대부분이 장석류와 운모류에 분포하고 이들의 내산성을 개선시킬 것으로 생각된다. 황등석과 포천석을 암석 조성물질의 크기와 분포차이로 비교해 보면 황등석은 석영의 비율이 낮고 장석류와 운모류를 더 많이 함유하고 있으며 장석류, 운모류의 입자가 작고 고르게 분포한다. 반면, 포천석은 석영의 비율이 높고 장석류와 운모류의 양이 적다. 그리고, 장석, 운모의 입자크기가 크며 불규칙하게 드문드문 분포하는 특징이 있다. Figure 8은 함침처리된 시편과 처리되지 않은 시편의 산처리 후 표면사진이다. 실제로 10 N HCl에 함침처리 시편과 미처리 시편을 넣고 관찰한지 50시간이 지나자 미처리 황등석은 옅은 황색으로 변색되면서 작은 입자로 떨어져 나가기 시작하였다. 큰

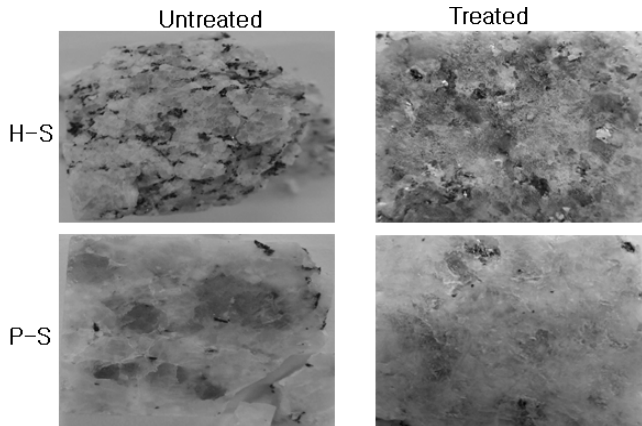


Figure 8. Photographs of stone surfaces after acid treatment for 50 hrs.

덩어리의 시편은 표면에 금이 가고 떨어져 나가기 시작하여 최종적으로는 모래와 같은 크기로 부서졌다. 반면, PMMA를 함침처리한 황등석은 원래시편 형태를 그대로 유지하였으나 다만 운모 부분이 산에 의해 부풀어 오르는 현상이 나타났고 강도는 미처리한 시편에 비해서 훨씬 강하였다. 그리고, 미처리 포천석은 황등석에 비해 비교적 안정적이었지만 역시 황변이 일어났고 시편 표면에 크랙이 생기면서 큰 덩어리로 깨졌다. 이에 비해 함침처리된 포천석은 겉보기에 아무 변화가 없었고 오히려 표면이 탈색되어 더 선명한 색을 나타냈으며 강도도 충분히 형태를 유지할 정도였다.

## 결 론

석조물의 보존처리 기술로 활용하기 위해 아크릴계 단량체인 MMA를 국내산 석재 2종의 화강암에 가압 함침하여 PMMA가 암석의 미세공극에 채워지도록 하는 실험을 실시한 결과, 처리되는 암석의 종류에 따라 차이는 있으나 국내 생산 화강암의 경우 약 6 atm 정

도의 절대압력 하에서 함침시간이 최대 12시간 이내인 공정 조건이 가장 효과적이었다. 또한, 암석 내부에 함침된 MMA는 비교적 간단히 증합되어 암석의 미세공극에 고분자인 PMMA 형태로 존재함이 확인되었고 이로써 처리 후의 최종 수분 흡수율의 감소를 가져왔다.

결론적으로 함침처리에 의해 화강암과 같은 암석의 풍화성에 결정적인 영향을 미치는 내수성(발수성), 내산성 등과 같은 물리화학적 성능의 향상뿐만 아니라 압축강도와 휨강도, 특히 내충격성과 같은 기계적 성능의 향상을 가져와 풍화에 의해 열화된 석조문화재의 효과적인 보존처리 방법으로 응용될 수 있음을 확인하였다.

**감사의 글 :** 본 연구는 국립문화재연구소의 2006년도 연구용역 사업인 석조문화재 보존처리를 위한 손상평가기술개발 과제(과제고유번호 : 06B001Y)의 지원으로 이루어졌음.

## 참 고 문 헌

1. J. P. Gorninski, D. C. D. Molin, and C. S. Kazmierczak, *Cement and Concrete Research*, **34**, 2091 (2004).
2. C. H. Chen, R. Huang, J. K. Wu, and C. H. Chen, *Construction and Building Materials*, **20**, 706 (2006).
3. D. S. Eom, S. D. Kim, J. K. Hong, D. I. Kang, and M. H. Lee, *Conservation Studies(Korea)*, **20**, 156 (1999).
4. G. H. Shin and H. D. Park, *The Korean Society Geosystem Engineering(Korea)*, **41**, 7 (2004).
5. G. Amoroso and V. Fassina, *Stone decay and conservation*, Elsevier, New York, 1983.
6. H. S. Choi, M. Ch. Suh, M. S. Lee, Ch. H. Lee, and Y. H. Jo, *Institute of Cultural Heritage Conservation Sciences Kongju National University(Korea)*, vol. **5** (2006).
7. S. Y. Lee, S. J. Kim, and W. J. Cho, *J. Miner. Soc. Korea(Korea)*, **19**, 63 (2006).