

가역성을 갖는 무황변 Polyvinyl Butyral 메움제의 개발과 이를 이용한 삼천사지 분청사기접시의 복원

한원식*¹ | 위광철* | 박기정** | 홍태기**

*한서대학교 문화재보존과학연구소, **한서대학교 화학과

The Development of the Unfading Polyvinyl Butyral Gap-filling Material Based on Reversible Properties and Restoration of a Punchong Plate from Sam-cheon Temple Site with This Polyvinyl Butyral Product

Won-Sik Han*¹ | Koang-Chul Wi* | Gi-Jung Park** | Tae-Kee Hong**

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

**Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

¹Corresponding Author: wondo@unitel.co.kr, +82-10-5288-9298

초 록 Polyvinyl butyral (Butvar) 원재와 silane계 첨가제를 iso-propyl alcohol에 용해시킨 도자기 복원용 메움제를 제조하였다. 이는 원하는 정도로 경도의 조절이 가능하고 접착 강도와 전단 강도에서 매우 우수한 결과를 나타내었으며 충진성, 수축성, 도색성 등에서도 일반적으로 사용되는 에폭시계 메움제와 같은 결과들을 나타내고 있었다. 특히, 현재 일반적으로 사용되는 에폭시계 메움제의 문제점인 황변 현상과 복원 가역성을 해결함으로써, 도자기의 복원의 항구성과 지속적인 안정성을 부여할 수 있을 것으로 보인다. 또 본 메움제를 이용하여 삼천사지 분청사기를 복원하였으며 복원 후, 이를 재 용해하여 메움제를 완벽히 제거하는 과정을 통하여 복원의 가역성도 보이고자 하였다.

중심어: 무황변, 도자기, 가역성, 메움제, 복원제

ABSTRACT We fabricated the gap-filling material for antic-ceramics restoration which were made up polyvinyl butyral (butvar) base and silane system additive in iso-propyl solvent. This was made hardness control possible that user want. And it have very strong adhesion and shear strength properties and is shown the best properties for pigment filling, anti-contractibility, coloring as like epoxy system materials. Particularly, the yellowing and ir-reversibility problem in Epoxy restoration material were finally steadiness. So, there is guarantee in the eternity and stabilization of restoration for antic-celamics. And in order to show the reversible state of the restoration, we successfully dissolve this polyvinyl butyral gap-filling materials in solvent after perfect restoring the Punchong plate from sam-chun temple site subsequently.

Key Words: Unfading property, Ceramics, Reversible property, Gap-filling material, Restoration material

1. 서론

귀금속유물이 한 시대의 상류층의 문화와 예술을 대변한다면, 도자기유물은 그 시대를 살아가는 일반인들의 생활상을 가늠할 수 있는 중요한 자료를 제공해준다. 이런 이유로 파괴된 도자기 조각편 하나하나가 인간문화의 발전 과정과 문화의 정도, 그 시대의 역사, 과학, 종교, 사회, 경제를 모두 아우르는 귀중한 자료가 되는 것이다. 어떠한 도자기이던 발달과정은 매우 자연적이고 점진적이며 진보적 이어서, 어느 유적지에서나 발굴되는 도자기들을 연구하면 단순에서 점진적으로 개발이 되고, 투박함에서 예술적이고, 단색에서 여러 색채나 모양으로 발전하곤 한다¹. 이렇듯 일반인들이 사용하는 도자기의 경우에는 그 시대의 평범한 실용성과 그 사회의 일반적인 예술성이 같이 발전하게 되어 다른 어떤 유물들보다도 도자기의 복원 결과는 한 시대를 구성하는 일반인들의 문화 및 예술성, 사회의 수준을 느낄 수 있는 귀중한 자료가 되는 것이다.

도자기 복원에 있어 중요하게 요구되는 점들 중에 하나는 적합한 복원재료의 선택이라 할 수 있다. 유물의 특성에 맞는 재료의 적용은 도자기유물의 보존에 있어 필수적인 요건으로, 겉손부위에 사용되는 메움제는 주로 다음과 같은 특성을 가져야만 한다. 첫째, 유물에 영향을 주지 않으면서 언제라도 최초의 상태로 돌릴 수 있도록 가역성이 있어야 하며 둘째, 복원할 도자기의 접합면에 단단하게 붙어야 하므로 좋은 접착 능력을 가져야 한다. 셋째, 작업하기 편하도록 연마가 가능하여 성형할 수 있어야 하며 넷째, 색상이 변하거나 수축하지 말아야 한다. 다섯째, 처리 대상인 도자기보다 강도가 약하고 부드러워야 하며 여섯째, 채색이 가능해야 한다는 요구점을 가지고 있다. 즉, 가역성, 접착성, 성형성, 무황변성, 반수축성, 강도 조절가능성, 채색가능성이 요구 사항이라고 할 수 있으며, 이 중에서 특히 가역성 부분은 도자기의 복원 문제뿐만이 아니라, 보존 처리 기본 원칙에도 부합되는 사항으로 복원 재료에 대한 심층적인 연구가 필요한 것으로 보인다.

현재까지 우리나라에서 일반적으로 사용되고 있는 도자기 복원 재료들은 수입품인 Araldite 103, Araldite 106, XTR-311와 국내 개발품인 L 30, L 40들로서 모두 에폭시로 구성된 복원재들이었다. Araldite 103과 Araldite 106은 Ciba사의 제품으로 도자기 유물의 복원이나 석조 유물의 접착 및 수지 의식 제작에 많이 사용하고 있으며, 무취, 무독성의 장점을 갖고 있고 다양한 비율의 충전제 혼합과 내

충격성, 내진동성, 내마모성들이 우수한 것으로 평가하고 있다³. L 30과 L 40 또한 도자기 및 석조 유물의 보존 처리에 주로 사용되는 에폭시 수지로, 기존 Bisphenol A계의 벤젠 구조를 지방족 형태로 대체하고, 경화제를 알킬렌 아민계 제품을 사용한 제품으로 분자량이 비교적 크고 접착 강도가 매우 우수하며, 색상 및 치수 안정성이 우수하다는 평가를 받고 있다⁴. XTR-311은 주로 얇은 재질들을 접합하는 재료로서 주로 이용되며 좋은 가사 시간과 강한 충격에 개선된 특성을 필요로 하는 곳의 실링에 주로 이용된다. 내마모성, 내충격성과 열 쇼크에 저항성을 제공할 뿐 아니라, 풍화, 물, 가스 및 증기, 석유, 염용액과 약산성과 알칼리에 대한 저항성을 갖고 있는 우수한 제품으로 평가 받고 있다⁵. 하지만 다섯 가지 모두는 소재가 에폭시로 이루어져서 재질의 특성상 원천적으로 복원 후의 가역성에 문제를 나타내게 되며, 시간에 따른 황변 현상이 동반된다는 문제점을 안고 있다. 이들은 모두 강한 접착성과 매우 적은 수축성, 다양한 충전제의 사용 등 매우 우수한 점들을 갖고 있는 반면에 이 두 가지의 문제점은 도자기의 복원재료로서의 사용에 있어 큰 단점으로 지적되고 있어 새로운 재료로의 전환이 반드시 필요하다고 할 수 있다.

이러한 이유로 새롭게 개발된 무황변 가역성의 메움제를 도자기에 적용하여 복원재료로서의 타당성을 연구하고자 하였다. 보존처리 된 도자기는 삼천사지 탐비구역에서 출토된 유물중 하나인 분청사기접시였으며 발굴당시 19개의 편으로 수습되었다. 일반적으로 다양하게 나타나는 분청의 표면 문양과는 달리 문양이 없는 도자기였으며(Figure 1) 접합 후에도(Figure 2) 40 mm 정도의 단풍잎 형태로 결손된 부분이 있고 마모된 접합선이 보이는 상황이었어서 결손부의 메움과 접합 편 경계 부분의 메움 작업이(Figure 3) 필요한 상황이었다⁶. 이를 위하여 본 논문에서는 에폭시 복원제의 물성과 접착성들을 기준으로, 가역성과 무황변의 특성을 추가한 새로운 복원제를 합성하여 도자기 복원에 사용할 메움제로 이용하고자 하였다. 이를 위하여 polyvinyl butyral를 이용한 복원제를 새롭게 합성하고 접착성, 황변도, 충전성, 수축성, 도색성들의 물성들을 측정하였으며 다양한 종류의 충전제를 이용하여 삼천사지에서 출토된 분청사기를 복원하여 복원 재료로서의 가능성을 시험하였다. 또 복원된 분청사기를 다시 용제를 사용하여 분리함으로써 가역성을 테스트 하였으며, 이 과정을 통하여 도자기 복원재료로서 계속적으로 연결될 추후 연구의 기초가 되고자 하였다.



Figure 1. The excavated ceramics pieces after cleaning.



Figure 2. Pre-adhesion with cyanoacrylic adhesives.



Figure 5. Proper arrangement after gap-filling process.

2. 메움제의 제조 및 물성

2.1. 시약 및 기기

Polyvinyl butyral은⁷ sigma 사의 butvar를(80% 이상, hydroxy 18%, acetate 2% 이하) 그대로 사용하였으며, iso-propyl alcohol과 silane 첨가제는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 용매들은 분석급 이상의 시약을 사용하였으며 복원에 사용되는 복원 재료도 모두 분석급 이상의 시약을 이용하여 제조하여 적용하였다.

점도의 측정은 Visco Star plus (Fungilab Co. Italy)를 이용하여 측정하였으며, 표면 경도는 Showa A형과 D형을 (Showa Co. Japan) 이용하여 측정하였다. 모든 실험들은 KS 시험법을 이용하거나 일부 변형하여 사용하였으며, 기기의 적용이 불가능하거나 KS 시험법을 찾지 못한 경우에는 임의로 실험실에서 제조하여 사용하되 실험 결과의 신뢰성을 높일도록 실험 결과값들을 늘여서 이를 평균하는

방법을 이용하였다. 접착도와 인장도 측정은 Universal model 을 (홍인, Korea) 사용하였으며, 황변도는 KS 시험법의 내후성 시험법에 의거하여 UV-chamber를(SK HACCP, Korea) 임의 제조하여 사용하였다.

2.2. 메움제의 제조 및 물성측정^{8~13}

메움제는 polyvinyl butyral 원재와 silane계 첨가제를 iso-propyl alcohol에 농도별로 용해시켜 제조하였으며 산화알루미늄과 Micro-balloon을 충전제로 섞어서 제조하되, 도자기의 경도보다 낮은 경도가 나타나도록 제조하였다.

접착도 및 인장도는 KS-M3722 시험법과 변형 KS 시험법으로 측정하였다. 황변도는 KS-M5982 시험법을 이용하여 형광 U.V. 응축 방식을 이용한 촉진 내후성 시험법으로 측정하였다. 313 nm에서 최대 파장을 나타내는 U.V. 램프를 이용하여 120 Watt 분위기에서 48 시간 동안 노출하며 2 시간 간격으로 표면 색도 변화를 관찰하였다. 충전성은 제조된 메움제 20 g에 산화알루미늄과 Micro-balloon를 각각 혼합조에서 혼합하여 접착도와 인장도가 85%까지를 나타내는 점을 포화 충전도로 계산하였다. 수축성은 충전된 메움제를 눈금이 있는 polymer 코팅지가 붙어있는 종이틀에서 경화시킨 후, 이의 메스실린더 상에서 체적을 측정하여 변화를 계산하였다. 도색성은 KS 시험법의 부재료 인하여, 직접 아크릴물감을 도색하여 건조한 후, 테이프를 이용하여 이들의 박리로 검토하였다. 가역성 역시 KS 시험법의 부재료 인하여 메움제의 완전 경화 후, MEK, Acetone, toluene 등의 용제에 용해시켜 재 용해 가능 정도를 확인하였다. Melting point (녹는점)와 Transition (전이) 온도의 측정은 300℃까지 가열이 가능한 Oil bath내에 1.0 g의 수



Figure 3. Completion of pre-adhesion.

지 샘플 5개를 넣은 유리관에 온도계를 접촉시킨 녹는점 측정 장치를 이용하여 바로 수지의 액체화 온도와 수지의 표면 유동성이 생기는 온도를 측정하여 이를 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

수습된 도자기 편들은 스팀 분사기로 조각난 단면을 세척한 후 접합 순서에 맞게 시아노아크릴계 접착제로 접합하였다(Figure 2). 도자기를 접합한 후에는 제작 당시의 도자기 원형을 유지하기 위해서 없어진 부분을 채우거나 다시 메우는 과정이 필요하였으며, 접합에 사용된 접착제는 항구적인 사용이 불가능하므로 이를 보강해 주는 복원 과정이 필요하였다. 본 분청사기 접시의 경우, 복원 범위가 작고 작업의 큰 어려움이 없는 편이어서 복원될 부분을 SN 시트로 결손부 모양과 같게 재단, 부착하고 그 위에 개발된 메움제를 직접 채운 다음(Figure 4) 메움제가 경화되면 사포나 메스를 사용하여 도자기의 기형에 맞게 표면을 정리하여 복원하였다(Figure 5).

본 메움제의 경화 시간은 혼합된 충전제의 종류와 사용 정도에 따라서 차이를 나타내었지만 최소 3 시간에서 24 시간까지 조정이 가능하며, 선 경화 시험의 결과로 완전한 경화 확인 후, 실 적용시의 표면을 정리 복원 가능 시간으로 활용하였다. 사용된 메움제는 기존의 에폭시 메움제보다 연마가 훨씬 수월하여 모터틀을 이용하지 않아도 성형이 가능할 정도로 표면 경도를 조절하여 제조하여서 표면 정리 시의 작업성이 매우 우수하였다. 이는 적당한 경도의 메움제를 사용함으로써, 표면 정리 과정을 쉽게 하여 주변 유약층에 긁힘 및 마모 현상 등의 2차 피해를 줄일 수 있는 장점이 있었다(Figure 6).



Figure 4. Gap-filling process with polyvinyl butyral resin.



Figure 6. Completion of gap-filling process.

색 맞춤 작업도 기존의 에폭시 수지와 마찬가지로 표현하고자 하는 색상에 문제가 없었으며(Figure 7, 8) 가역성 여부의 검사를 위하여 이를 용매에 침적시켜(Figure 9), 분리 여부를 확인하였는데 쉽게 분리되는 것이 확인되어 가역적인 재료로서도 손색이 없었다(Figure 10). 또한 에폭시 수지의 황변화 현상과 같은 시간에 따른 변색이 일어나지 않는 점도 복원재료로서의 큰 장점으로 보이며 인체에 무해하다는 점 역시 보존 전문가들이 화학 약품을 취급하면서 대두되는 건강 문제에 대한 스트레스에서 벗어날 수 있다는 점도 부수적인 성과로 보인다.

제조된 polyvinyl butyral 메움제의 측정된 물성을 Table 1에 나타내었다. 접착도의 경우, 120 kg/cm^2 로 기존에 사용되는 에폭시계의 접착 강도에 비해서는 낮게 나타났지만(XTR-311의 경우, 170 kg/cm^2), 전단 강도는 250 kg/cm^2 로 에폭시계의 전단 강도와 비슷한 정도를 나타내고 있었다(XTR-311의 경우, 245 kg/cm^2). 이들의 전단 강도와 접착도로 볼 때, 본 메움제가 도자기에 대한 접착력의



Figure 7. The painting process after gap-filling.



Figure 8. The final state of perfect restoration.



Figure 9. Re-soluble test after perfect restoration.



Figure 10. Ceramic pieces after re-soluble test.

Table 1. The physical properties of gap-filling material based on polyvinyl butyral resin with inorganic and polymeric filler.

Item of the Experiment	Result
viscosity	4500 cPs at 20°C
Contraction rate	0% ~ 0.2%
Surface hardness	Showa A 90, Showa D 45
Surface color change	none
Shear strength	250 (±5) kg/cm ²
Adhesion strength	120 (±5) kg/cm ²
Melting Point	above 250°C
Transition Temp.	about 170°C
coloring rate	adhesion
Max. mixing rate (Al ₂ O ₃)	4.7 times of polyvinyl butyral resin 25%
Max. mixing rate (Micro-balloon)	1.4 times of polyvinyl butyral resin 25%
solubility after hardening	Sol. in MEK. Acetone

문제로 박리되거나 재 복원해야 하는 문제는 발생치 않을 것으로 보인다. 또 이 정도의 접착 및 전단강도는 복원된 유물에 충격이 가해질 경우, 접착부에서의 이탈현상을 유도할 수 있게 되어, 기존의 강한 접착력을 갖는 에폭시계의 사용보다 유물의 안정성에서 더 우수할 것으로 보인다.

수축도는 본 복원에 사용된 Butvar-Resin : Al₂O₃ : Microballoon = 10 : 30 : 5 의 조성에서 매우 작은 정도의 결과로 나타나고 있는데, 이는 적은 양이지만 사용되어진 Micro-balloon의 부피로 인하여 나타나는 현상으로 보인다. 이는 경도의 조절이 가능하고, 수축률이 적어지는 등의 큰 장점을 가지고 있어 polyvinyl butyral 도자기 복원 메움제의 사용 시에 충전제는 반드시 첨가되어야 할 것으로 보인다. 역시 KS 시험법이 없어서 Showa 측정기로 측정된 표면의 강도는 다량 첨가된 산화알루미늄의 양으로 인하여 비교적 높은 경도를 보이고 있었다. 점도 역시도 안정적이었지만, 표면과 내부의 경화 속도의 문제로 인한 작업성의 문제는 차후 더 해결해야 할 문제로 보인다. 온도에서

의 안정성은 매우 우수하여 250℃ 이상에서도 안정한 상태를 보이고 있어, 차후 열경화형 재료로도 발전이 가능할 것으로 보이며, 전이 온도의 경우, 충전 정도에 따라 차이를 보이기는 하지만, 비교적 높은 온도 (170℃)에서 결정되는 것을 알 수 있었다. 사용된 본 메움제의 착색도는 복원된 그림에서도 알 수 있듯이 매우 안정한 착색을 나타내어서 복원의 문제는 없을 것으로 보이며(Figure 9), 완전 경화 후, 다시 용매에서 재 용해되는 과정 역시도 큰 문제가 없는 것으로 보인다. 도자기 복원재의 가역성 시험의 경우에, 원래의 수지만으로의 재 용해는 완전한 용해가 가능하였다. 충전제가 첨가된 경우에는 산화알루미늄의 영향으로 물리적인 인자를 가하던가 아니면 시간이 매우 오래 진행되고는 있지만, 역시 완전한 재 용해가 가능하여 가역적 재료로서의 문제점은 나타내지는 않을 것으로 보인다.

4. 결 론

그동안 도자기 복원재료로 주종을 이루었던 에폭시 수지의 단점인 황변성과 가역성의 해결을 위하여 polyvinyl butyral 메움제를 제조하여 삼천사지에서 출토된 분청사기 접시를 복원한 후, 이를 다시 원래의 상태로 되돌리는 과정을 실행하였다. 메움제로 사용된 polyvinyl butyral 수지는 접착성과 충전성, 수축성, 도색성, 강도와 경도 조절 가능성 등에서 우수한 물성을 나타내었다. 특히 무황변성으로 볼 때, 변색 시 재 복원을 해야 하는 에폭시의 문제점을 해결한 좋은 결과를 보였으며 우수한 가역성으로 인하여 복원의 문제점 발생시, 도자기의 안정성을 담보할 수 있는 좋은 여건이 생긴 것으로 보인다. 하지만 이들의 제조 공법상의 방법 문제와 본문에 표기된 것처럼 작업성을 위한 산소 접촉면과 내부의 경화 속도 문제, 메움제뿐만이 아니라 에폭시 수지처럼 거푸집을 이용하여 복원 부위를 제작하는

작업까지 가능하려면 더 많은 연구가 후행되어야 할 것으로 보인다. 하지만 메움제 자체 만으로서의 사용 또한 많은 적용과 지속적인 연구가 더하여 진다면, 매우 우수한 결과를 나타낼 수 있는 초석이 될 것으로 보인다.

사 사

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사합니다. [KRF-2008-359-C00001]

참고문헌

1. 원용국, *성경과 고고학* 가을호, p3, (2003).
2. 평론, *경향잡지* 8, 90, (2003).
3. Ciba Specialty Chemicals, *data sheet*, ciba Korea Ltd.
4. Poongrim, *Data sheet*. Poong-rim Ltd, Korea.
5. HIS classwork, *Data sheet*, HIS classwork, INC, Korea.
6. *The exhibition of Sam Cheon Sa Ji*, 서울역사박물관, (2008).
7. Solutia, Butvar, Coating performance material by Solutia, *Polyvinyl Butyral Resin Properties and Uses*, 08, (2008).
8. Zhou, Z.M., *Tr. J. of Chemistry*, 21, p229, (1997).
9. Rong Liu, *Polym. Deg. and stab.*, 93, p846, (1997).
10. Jeong, H.K., *Applied Chemistry*, 2(1), p88, (1998).
11. Fernandez, M.D., *Reac. and Funct. Polym.*, 39, p68, (2008).
12. Park, L.S., *J. of Korean Ind. and Eng. Chem.*, 9(7), p1053, (1998).
13. Nguyen, F.N., *J. Adhesion Sci. Technol.*, 18(9), p1011, (2004).