

밀랍지 제작 기법 탐색 및 탈랍처리에 따른 열화거동 분석

강광호*, 김형진, 이태주, 이금자, 조병목¹⁾

국민대학교 임산공학과, 강원대학교 제지공학과¹⁾

1. 서론

지류문화재인 조선왕조실록은 그 소재가 열화되기 쉬운 천연 고분자물질로 되어 있어 그 손상 상태나 열화 기작이 다양해 물리적, 화학적, 생물학적으로 보다 종합적이고 과학적인 접근과 해석이 요구된다. 실제로 조선왕조실록 중 손상 정도가 심한 29책은 대부분 조선왕조 초기의 것으로서 밀랍처리가 되어 있으며, 밀랍의 양과 손상 정도가 비례하는 것으로 밝혀졌다. 따라서 밀랍에 의한 조선왕조실록의 열화 특성을 규명하기 위해서 밀랍지 제작 시 밀랍의 도포량을 균일하게 하는 것이 절대적으로 필요하지만 현재까지 밀랍의 특성상 도포량을 균일하게 적용하기가 어려운 실정이었다.¹⁻³⁾

본 연구에서는 균일한 밀랍량을 갖는 밀랍지를 제조하기 위해서 bar coater를 사용하였으며, 조선왕조실록 열화에 직접적인 영향을 미치는 밀랍을 효율적으로 제거할 수 있도록 flat dryer를 이용하여 탈랍처리 하였다. 이때 탈랍처리는 하중과 탈랍 처리횟수를 조절하여 탈랍량을 평가하였으며 밀랍지가 열화 되면 탈랍 특성이 변화될 수 있기 때문에 밀랍지를 가혹한 조건에서 열화처리한 후 탈랍처리를 실시하여 열화에 따른 탈랍 제거의 특성을 평가하였다. 또한 열화 거동을 분석하기 위해 한지, 밀랍지 및 탈랍지를 열화 처리하여 밀랍이 열화에 미치는 영향과 탈랍처리 시의 물리적·광학적 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용한 한지는 국내 S사로부터 분양받아 사용하였으며 Table 1에 제반 특성을 나타냈다. 밀랍은 국내 B사에서 분양받아 사용하였으며 녹는점은 65 °C이었고, 주 구성성분은 모노에스테르, 디에스테르 등과 같은 에스테르 계열 물질과 지방산 계열

의 물질로 이루어져 있었다.

Table 1. Fundamental properties of Hanji made by traditional method of Korea

	Basis weight	Thickness	pH		Ash contents
			Cold water extraction	Hot water extraction	
Hanji	60 g/m ²	150 μm	9.71	9.45	2.37 %

2.2 실험방법

2.2.1 밀랍지 제조

밀랍지는 **Fig. 1**에서와 같이 hot plate가 설치된 bar coater를 이용하여 제조하였다. 밀랍은 65 °C에서 녹는 특성이 있기 때문에 일반 bar coater로 코팅하였을 경우 밀랍이 급속히 경화되어 균일한 밀랍 코팅을 실시할 수 없다. 따라서 bar coater에 설치된 hot plate의 온도를 110 °C로, 그 위 filter paper(Adventec No. 2)의 온도가 약 75 °C가 되도록 설정하였다. 밀랍의 도포량은 rod bar로 조절하였으며, 이때 rod bar No.는 4, 7, 22, 32, 40, 44를 이용하였다. Bar coater의 coating speed는 40 mm/sec로 설정하였고 rod bar에 압력은 0.2 MPa로 조절하였다. 한지는 210×300mm로 제단하여 밀랍 코팅을 실시 하였고 코팅 후에 밀랍지는 150×150 mm로 재단하여 열화 및 탈랍에 사용하였다.



Fig. 1. Image of bar coater set up hot plate.



Fig. 2. Image of flat dryer used for dewaxing treatment.

2.2.2 탈랍처리 기법 탐색

탈랍처리는 **Fig. 2**의 flat dryer를 사용하였다. Flat dryer의 plate 온도는 110 °C로 설정하였으며 filter paper(Adventec No. 2) 4장 중앙에 밀랍지를 넣어 plate 위에 놓고

flat dryer 상부에 하중을 가하여 탈랍처리를 실시하였다. 탈랍처리 1회당 5 분의 반응 시간 주었으며, 총 10회 탈랍처리를 실시하여 탈랍처리 횟수에 따른 밀랍 제거율을 측정하였고 flat dryer 상부의 하중을 10, 20, 30, 40, 50 kg_f로 조절하여 하중에 따른 밀랍 제거율을 평가하였다. 또한 flat dryer의 조건에 따른 탈랍지의 형태학적 분석을 위하여 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 시료를 분석하였다.

2.2.3 밀랍지 및 탈랍지의 열화거동 평가

한지와 rod bar No. 7으로 제조한 밀랍지를 KS M ISO 5630-4에 의거하여 150 °C 조건의 oven dryer에서 가속 열화를 실시하고 열화된 밀랍지를 flat dryer를 이용하여 하중 40 kg_f로 탈랍처리 하였다. 이때 열화는 6, 12, 22, 36 시간으로 반응시켰으며, 열화된 sample은 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2 %의 항온·항습실에서 24 시간 이상 조습 처리하여 한지, 밀랍지 및 탈랍지의 물리적 특성 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Bar coater를 이용한 밀랍지 제작 결과

Fig. 3은 bar coater를 사용하여 밀랍 도포를 하였을 때 rod bar No.에 따른 도포량 측정 결과이다.

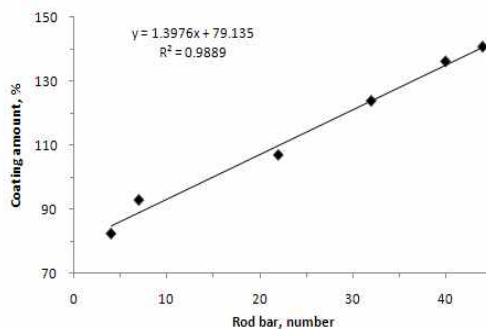


Fig. 3. Coating amount of bees wax by No. of rod bar.

밀랍의 도포량은 rod bar No.의 증가에 비례하였으며 비례상수는 약 1.4로 측정되었

고 R^2 값은 0.9889의 값을 나타냈다. 특히 밀랍지를 열화처리 할 경우 밀랍 도포량이 100 % 이상 되면 밀랍이 한지에 잔존하지 않고 흘러내리는 현상이 나타나 90~95 %의 도포량을 보인 rod bar No. 7을 이용한 밀랍지가 최적 조건으로 설정되었다.

3.2 Flat dryer를 이용한 탈랍처리 결과

조선왕조실록 중 밀랍본의 경우 열화가 매우 심각하여 이를 탈랍처리 하기 위한 다양한 연구들이 앞서 진행되었다.¹⁻²⁾ 그중 가장 효율적인 탈랍방법은 chloroform과 같은 solvent를 이용한 방법이지만 solvent로 탈랍처리를 할 경우 한지 자체의 물리적인 강도가 저하되어 사실상 solvent로 탈랍처리 하기는 쉽지 않다. 따라서 탈랍처리 시 강도에 영향을 덜 미치는 모색하여 flat dryer에 하중을 가하는 방법을 적용하였다.

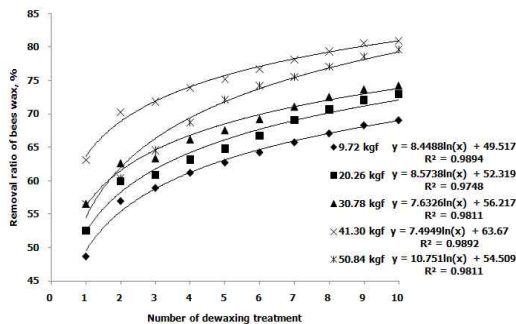


Fig. 4. Removal ratio of bees wax by number of dewaxing treatment and different loads.

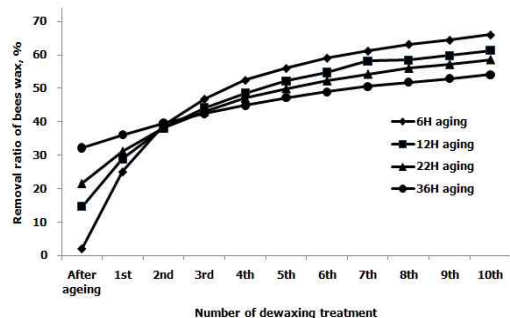


Fig. 5. Removal ratio of bees wax by number of dewaxing treatment and different aging time.

Fig. 4는 flat dryer의 상부 하중을 10, 20, 30, 40, 50 kg_f로 조절하고 탈랍처리 횟수를 10회 실시하였을 때의 밀랍 제거율을 측정된 결과이다. 탈랍처리를 10회 실시한 결과 flat dryer의 상부 하중이 40 kg_f 일때 80.1 %의 가장 높은 탈랍효율을 보였으며, 하중을 50 kg_f로 더 높일 경우 오히려 탈랍 제거효율이 저하됨을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 50 kg_f 이상으로 하중이 가해질 때 내부응력이 과도하게 발생하여 밀랍이 녹아 filter paper로 흡수되는 효과가 저하된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 150 °C로 가속 열화된 밀랍지를 10회의 탈랍처리를 실시한 결과이며, 이때의 flat dryer의 하중은 밀랍 제거 효율이 가장 우수한 40 kg_f로 설정하였다. 그 결과

밀랍의 제거 효율은 열화가 진행 될수록 저하됨을 나타냈으며, 이와 같은 결과는 밀랍이 열화 되는 동안 한지에 경화되어 탈랍이 이루어지지 않고 잔류한 결과로 사료된다. 또한, 150 °C에서 열화를 진행하고 탈랍처리를 행하지 않은 경우 밀랍지의 중량 변화가 일어났으며, 이와 같은 결과는 열화도중 밀랍이 휘발되어 나타난 결과로 판단된다.

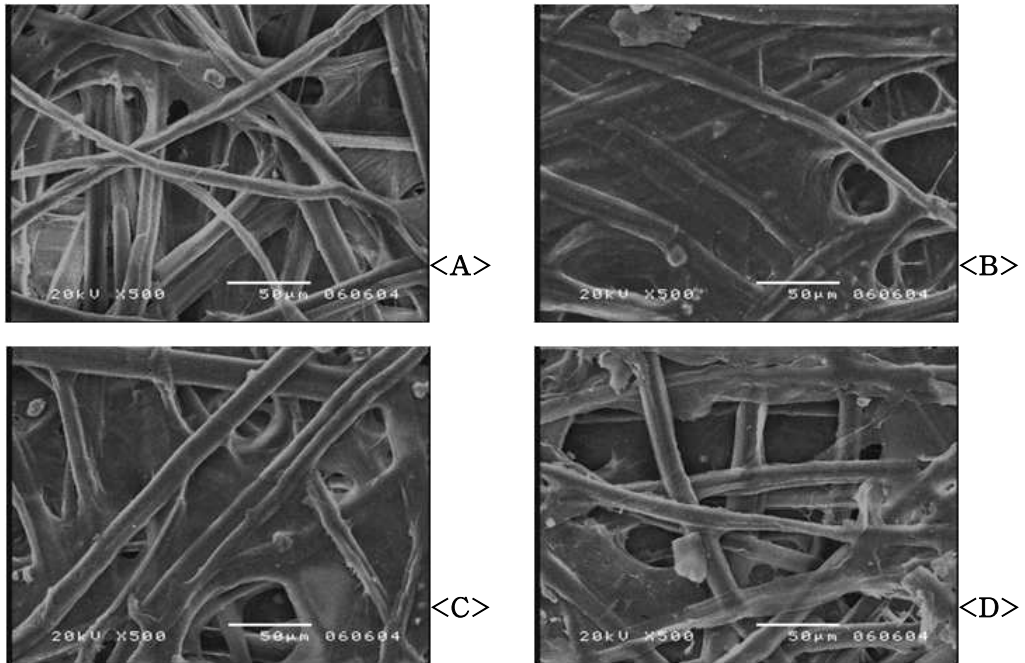


Fig. 6. SEM image($\times 500$); A: Hanji, B: Hanji treated by bees wax, C: Hanji treated by 10th dewaxing(10 kg_f load), D: Hanji treated by 10th dewaxing(40 kg_f load).

Fig. 6은 한지(A)와 밀랍지(B), 10 kg_f(C) 및 40 kg_f(D)로 10회 탈랍 처리한 탈랍지의 SEM($\times 500$) image를 나타냈다. SEM image의 결과 밀랍은 한지 섬유내 공극에 도포되었음을 보였으며, **Fig. 5**의 탈랍량 결과와 동일하게 10kg_f의 하중으로 탈랍한 것보다 40 kg_f의 하중으로 탈랍처리 하였을 때 더 많은 공극이 있음을 보였다.

3.3 한지, 밀랍지, 탈랍지의 열화거동 분석

Fig. 7~9는 한지와 밀랍지를 150 °C에서 열화 처리한 시료와 열화된 밀랍지를 탈랍했을 때 열화시간에 따른 물리적 특성 결과이며, **Fig. 10**은 yellowness 변화 결과이

다. 내절도, 인장강도 및 zero-span 인장강도의 경우 열화시간이 경과함에 따라 강도가 감소되었으며, 한지에 비해서 밀랍지의 강도 값의 저하가 더욱 높게 측정되었다. 또한 0H~6H의 결과 값으로부터 시간에 따른 강도 저하 속도를 계산한 결과 한지에 비해 밀랍지가 더 높은 강도 저하 속도를 나타냈다.

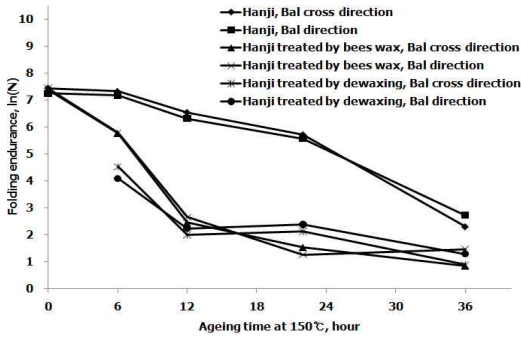


Fig. 7. Properties of folding endurance of different samples according to aging time at 150 °C.

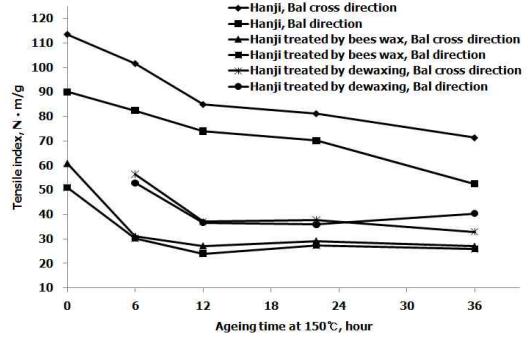


Fig. 8. Properties of tensile strength of different samples according to aging time at 150 °C.

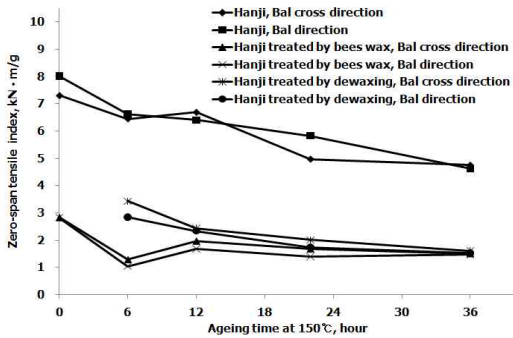


Fig. 9. Properties of zero-span tensile strength of different samples according to aging time at 150 °C.

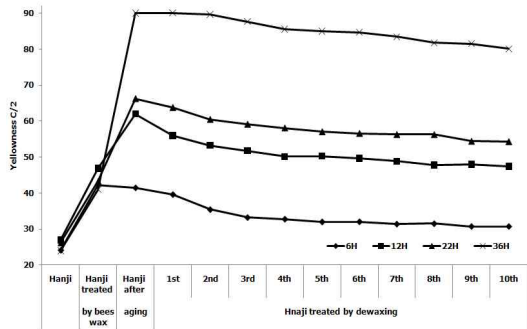


Fig. 10. Change of yellowness of different samples according to aging time at 150 °C.

열화된 밀랍지를 flat dryer를 이용하여 탈랍처리한 결과 Fig. 7 및 9에서와 같이 내절도와 zero-span 인장강도의 값의 변화는 미미하였으며 Fig. 8과 같이 인장강도 값은 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 탈랍처리에 따른 인장강도 값의 증가는 탈랍 시 flat dryer에서 가해 주는 하중에 의해서 탈랍지가 calendering 처리와 유사한 효과가

발생하여 섬유간 결합이 치밀해져 생긴 결과로 사료되며, 내절도와 zero-span 인장강도의 결과 또한 강도 저하가 발생하지 않아 본 실험에서 행한 기법이 탈랍처리에 대해 안정성을 갖는 것으로 판단하였다. **Fig. 10**의 yellowness의 결과 한지, 밀랍지, 열화밀랍지의 순서로 값이 증가하였으며, 열화가 진행됨에 따라 yellowness 값이 증가했다. 또한 탈랍처리에 따라 yellowness 값이 감소하는 것으로 보아 열화 시 한지에 비해 밀랍 색의 변화가 더욱 발생된 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

밀랍지 제조시 bar coater에 hot plate를 연결하여 밀랍이 균일하게 도포될 수 있는 기법을 탐색하였으며, 밀랍의 최적 도포량이 90~95 %으로 판단되어 rod bar No. 7을 사용하여 밀랍지를 제조하였다. 탈랍처리는 flat dryer에 하중을 가하는 기법으로 총 10회 탈랍처리 하였고, 그 결과 40 kg_f의 하중으로 10회 탈랍처리 시 80.1 %의 높은 밀랍제거 효율을 나타냈다. 한지, 밀랍지 및 탈랍지의 열화 특성은 밀랍지가 한지에 비하여 열화 속도가 빠르게 계산되었고, 열화된 밀랍지를 탈랍처리 시 강도 저하는 발생하지 않았으며 인장강도는 오히려 다소 증가함을 보였다.

5. 사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 동산문화재 복원기술 개발 연구 중 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구의 일환으로 진행되었습니다.

6. 인용문헌

1. 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서, 국립문화재연구소, 대전 (2006).
2. 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서, 국립문화재연구소, 대전 (2007).
3. 서진호, 최경화, 박지희, 강영석, 윤경동, 도포방식에 따른 밀랍지 시제품의 특성 분석, J. KTAPPI, Vol. 41:64-69, No. 2 (2009).