Journal of Korea TAPPI
Vol. 43. No. 5, 2011
Printed in Korea

수용성 고분자를 이용한 열화한지의 보강처리

김강재 · 이민형 · 엄태진†

(2011년 11월 24일 접수, 2011년 12월 22일 채택)

Strengthening Treatment of Aged Hanji with Water Soluble Polymers

Kang-Jae Kim, Min-Hyung Lee, Tae-Jin Eom†

(Received November 24, 2011: Accepted December 22, 2011)

ABSTRACT

In this study, 13 water soluble polymers(6 natural polymer, 7 synthetic polymer) were treated on Hanji. Mechanical properties, morphology and oxidation index with thermal aging were measured on the aged Hanji, dewaxed Hanji and polymer treated Hanji. 3 natural polymer(such as CMC, EC, MC) and 3 synthetic polymers(such as PVA 1500, 2000, PEG 1500) treated Hanji had higher strength than other polymer treated Hanji. The oxidation index of 3% methyl cellulose solution treated Hanji did a little increase with thermal aging. Finally, methyl cellulose was found to be the most efficient method for strengthening the dewaxed Hanji. The best aging safety and thermal stability were obtained at the methyl cellulose 3% water solution.

Keywords: *Hanji, Strengthening treatment, aging, water soluble polymer, cellulose derivatives, methyl cellulose*

1. 서 론

UNESCO 세계기록유산이자 국보 제151호로 지정되어 있는 조선왕조실록은 조선왕조 25대 472년간(1392-1863)의 역사적 사실을 기록한 사료이며 세계에서 그 유래를 찾아볼 수 없다. 조선왕조실록은 밀랍본과 생지본으로 구성되어 있는데 태조실록부터 선조(宣祖, 1552-1608) 즉위 후 제작한 명종실록까지는 많은 양의 책들이 밀랍으로 처리되어 있다. 과거 우리 선조(先祖)들이 국가 중요 서적의 장기보관을 위해 밀랍을 처리하였으나 현재는 밀랍으로 인해 한지에 심각한 손상을 가져왔다. 우리의 문화유산을 그대로 후대에 전해주는 것이 우리의 사명이나 훼손이 심해 더 이상의 손상을 방지하기 위한 방안으로 손상된 한지의 보강처리를

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)
† 교신저자(corresponding author) :E-mail; tjeom@knu.ac.kr

들 수 있다.[1-3)]

이전부터 Baker[4)], Franciska 등[5)]과 Seki 등[6)]은 메틸셀룰로오스(methyl cellulose, MC), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC) 및 하이드록시프로필셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose, HPC)를 수용액으로 제조하여 종이에 처리한 후 열화시험을 하였고, 그 결과 이들 처리재가 종이에 내열화성을 보인다고 보고하였다. 하지만 이러한 결과는 목재섬유로 초지한 종이에 대한 결과로써 우리나라 종이인 닥나무 인피섬유를 사용한 한지에 대한 연구는 아직 거의 이루어지지 않고 있다.[7)]

따라서 본 연구에서는 손상된 지류문화재의 장기보관을 위한 강도보강의 방법으로 13종의 수용성 고분자를 한지, 열화한지 및 탈랍지에 처리하여 재열화에 따른 기계적 강도, 형태적 및 화학적 특성을 비교·분석하여 열화 안정성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 공시재료

본 연구에 사용한 한지는 경남 의령에 위치한 신현세한지공방에서 초지한 것으로 분산제인 황촉규에 해리된 닥섬유를 풀어 외발뜨기로 초지하여 목판건조하였으며 Table 1에 그 제조인자를 나타내었다.

밀랍은 전남 담양에 있는 빈도림 꿀초 공방에서 지리산 토종벌의 벌집을 정제한 천연 밀랍을 사용하였으며 밀랍지는 Kim 등[8)]의 논문과 같은 방법으로 제조하였다.

본 연구에 사용된 수용성 강도보강재료는 문헌[4-6,9,10)]에 따라 천연고분자 6종과 합성고분자 7종을 사용하였으며 Table 2에 제반사항들을 열거하였다. 합성고분자 중, polyethylene glycol(PEG)과 polyvinyl alcohol(PVA)는 분자량에 따라 각각 선택하여 사용하였다.

2. 2. 보강용액의 제조 및 처리

키토산(chitosan)을 제외한 12종의 보강처리재료는 증류수와 혼합하여 3% 용액으로 제조하였다. 셀룰로오스 유도체(CMC, MC, ethyl cellulose)는 60℃의 증류수에 소량씩 첨가하며 천천히 용해하였다.

Chitosan은 Ashori 등[9)]의 논문에 의거하여 1% 초산 수용액에 용해시켜 0.5% 용액을 제조하였다.

제조된 보강용액은 Fig. 1과 같이 15 × 15 cm로 절단한 한지시료들을 제조된 13종의 보강처리용액에 침지시켜 30초 후 꺼내어 과량의 용액을 여과지(filter paper)로 제거한 뒤 24℃, 50% RH의 조건에서 24시간 건조시킨다.

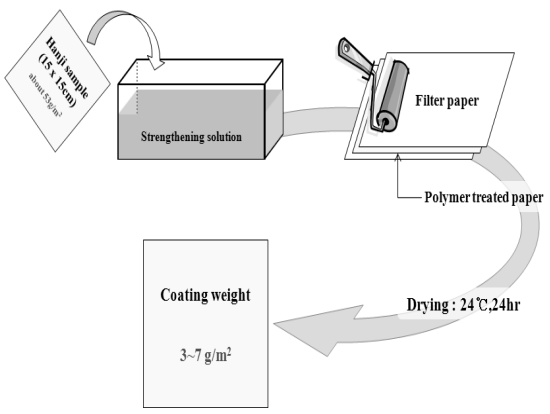
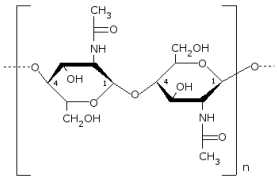
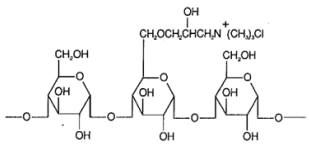
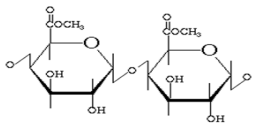
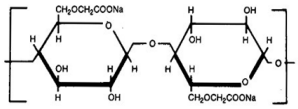
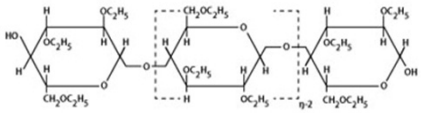
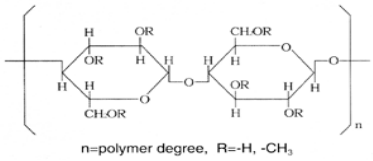
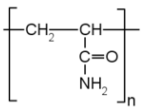
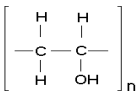
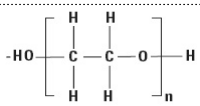


Fig. 1. Treatment of Hanji samples with water soluble polymer solution.

Table 1. Paper making factors of Hanji

Fiber	Paper mulberry(*Broussonetia* spp.) 100%
Cooking condition	Sodium carbonate, Na_2CO_3
Bleaching method	Sun light
Formation mucilage	*Hibiscus manohot*
Papermaking method	Owebaltteugi
Drying method	Wood plate
Dochim (O/X)	O
Basis weight	53±3 g/m^2

Table 2. The information of water soluble polymer for Hanji strengthening

Polymer			Chemical structure	Note
Natural polymer	Chitosan			Chitosan
	Cationic Starch			C-Starch
	Glue			Glue
	Carboxymethyl cellulose			CMC
	Ethyl cellulose			EC
	Methyl cellulose			MC
Synthetic polymer	Cationic PAM			C-PAM
	Polyvinyl alcohol	500		PVA 500
		1500		PVA 1500
		2000		PVA 2000
	Polyethylene glycol	400		PEG 400
		1000		PEG 1000
		1500		PEG 1500

2. 3. 보강처리 시료의 열화

본 연구는 한지, 열화한지 및 탈랍지에 대한 보강처리를 실시하였다. 각각의 열화방법은 Fig. 2와 같다. 한지의 열화 시, 150℃에서 48시간 열화를 실시하면 인장강도는 열화 전에 비해 약 50%가 감소하지만 내절도에서 측정할 수 없을 정도로 한지가 손상되기 때문에 기준온도와 시간으로 선택하였으며 밀랍지의 열화에서는 24시간만 경과하여도 내절도 측정이 불가능하여 24시간의 열화를 기준으로 본 연구에 적용하였다.

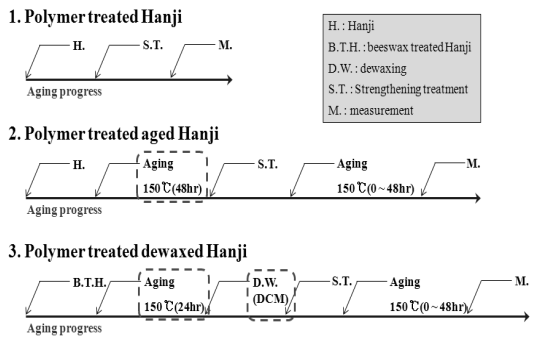


Fig. 2. Aging scheme of water soluble polymer treated Hanji samples.

2. 4. 강도보강처리 시료의 특성 분석

강도보강처리 시료들의 기계적 강도는 TAPPI T494, TAPPI T511 및 TAPPI T414에 의거하여 인장지수, 내절도 및 인열지수를 측정하였다. 형태적 특성은 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan)로 열화된 시료의 표면을 500 및 5000배율로 관찰하였으며 화학적 특성으로는 ATR-IR 스펙트로미터(Alpha-P, Brucker, Germany)로 측정한 스펙트라를 이용하여 산화지수(oxidation index)를 계산하였다.[8,11,12)]

3. 결과 및 고찰

3. 1. 한지의 보강처리

Table 3은 보강 처리 한지의 기계적 강도를 정리한 것이다. 인장지수와 인열지수는 보강처리를 한 것이 무처리 한지보다 높은 강도를 보였으나 내절도는 무처리 한지와 비교하여 비슷하거나 조금 낮았다. 이는 한지의 표면에 보강처리를 하면서 한지의 유연성이 감소되었기 때문으로 판단된다.

보강처리재료별로 강도를 비교하였을 때, 내절도는 셀룰로오스 유도체를 처리함으로써 약 30%의 내절도 증가를 보였으며 PVA와 PEG에서도 10% 이상의 내절도 증가 효과를 관찰할 수 있었다. 인장지수와 인열지수는 셀룰로오스 유도체와 PVAl 및 PEG가 무처리 한지에 비해 상당히 높은 강도를 보이고 있었다. CMC는 한지에의 도입량(8.3 g/m^2)이 가장 많았음에도 불구하고 EC(6.7 g/m^2)나 MC(6.0 g/m^2)보다 낮은 강도를 보였다. 이는 CMC의 점도(cP = 400)가 EC(cP = 500)나 MC(cP = 1,000)보다 낮기 때문으로 판단된다.

이상의 결과에서 천연고분자 셀룰로오스 유도체와 합성고분자 PVA 1500, 2000 및 PEG 1500이 다른 고분자보다 우수한 보강 효과를 보였기 때문에 한지의 보강

Table 3. Mechanical properties of water soluble polymer treated Hanji

Polymer		Tensile index		Folding endurance		Tear index	
		Strength (N·m/g)	St Dev.[1)]	Strength (log_{10}N)	St Dev.	Strength (mN·m^2/g)	St Dev.
Hanji		71.30	2.57	3.54	0.04	0.86	0.024
Natural polymer	Chitosan	75.46	2.76	3.34	0.07	0.88	0.021
	C-starch	77.44	2.50	3.36	0.04	0.90	0.028
	Glue	74.91	2.08	3.29	0.02	0.94	0.035
	CMC	75.34	2.76	3.45	0.03	1.00	0.014
	EC	80.68	2.19	3.47	0.01	1.01	0.056
	MC	82.22	2.23	3.51	0.04	1.06	0.042
Synthetic polymer	C-PAM	72.87	1.58	3.27	0.01	0.84	0.021
	PVA 500	74.91	2.15	3.37	0.02	0.92	0.021
	PVA 1500	77.28	0.66	3.49	0.01	1.00	0.028
	PVA 2000	78.67	0.66	3.54	0.01	1.01	0.028
	PEG 400	76.02	1.04	3.34	0.04	0.99	0.021
	PEG 1000	78.12	0.85	3.41	0.03	1.07	0.014
	PEG 1500	82.84	0.59	3.43	0.03	1.10	0.007

[1)]St Dev.: standard deviation

처리 후 열화시험에 6종의 보강 처리 재료를 선택하였다.

3. 2. 열화한지의 보강처리

3. 2. 1. 보강처리 열화한지의 강도

Fig. 3은 보강처리 열화한지의 재열화에 따른 인장지수 변화를 측정한 것이다. 굵은 점선은 한지의 인장지수이고 가는 점선은 열화한지의 인장지수이다. 열화한지에 천연고분자인 EC와 MC로 보강 처리를 하면 무처리 한지보다 높은 강도를 보이고 있으며 CMC 처리 한지는 무처리 한지와 거의 유사한 값을 보였다. 3종류의 보강 재료 모두 보강 처리 전 열화한지의 값보다 높은 값을 보였다. 하지만 열화가 진행됨에 따라 EC의 강도는 급격히 감소하며 48시간 후에는 60 N·m/g 이하의 값을 보였고 CMC도 거의 비슷한 결과를 보였다. 반면, MC는 48시간이 경과해도 강도 감소는 거의 보이지 않았으며 그 값이 무처리 한지 강도와 거의 비슷할 정도로 오랫동안 강도를 유지시키는 것으로 나타났다. 합성고분자인 PVA 1500과 2000은 보강 초기 무처리 한지 이상의 강도를 보였으며 48시간의 열화 후 무처리 한지 강도와 유사하였다. 그러나 PEG는 초기 강도도 한지의

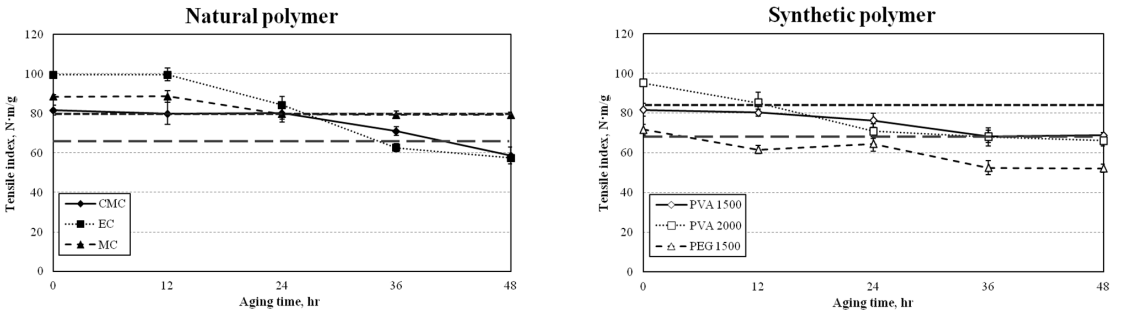


Fig. 3. Tensile indexes of water soluble polymer treated thermal aged Hanji.

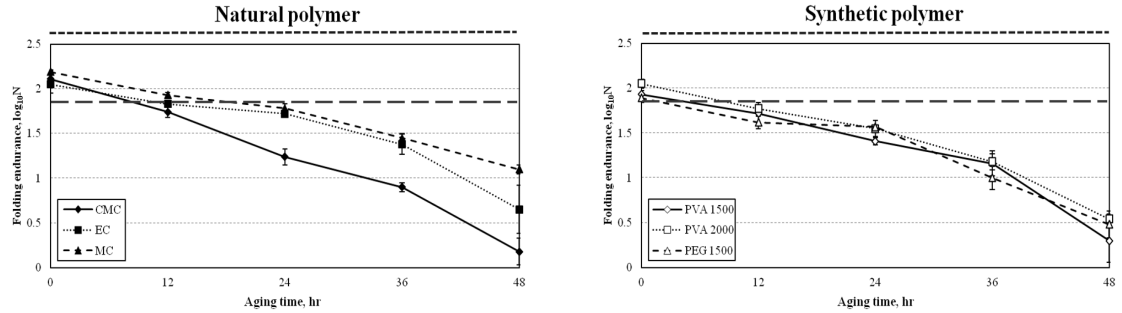


Fig. 4. Folding endurances of water soluble polymer treated thermal aged Hanji.

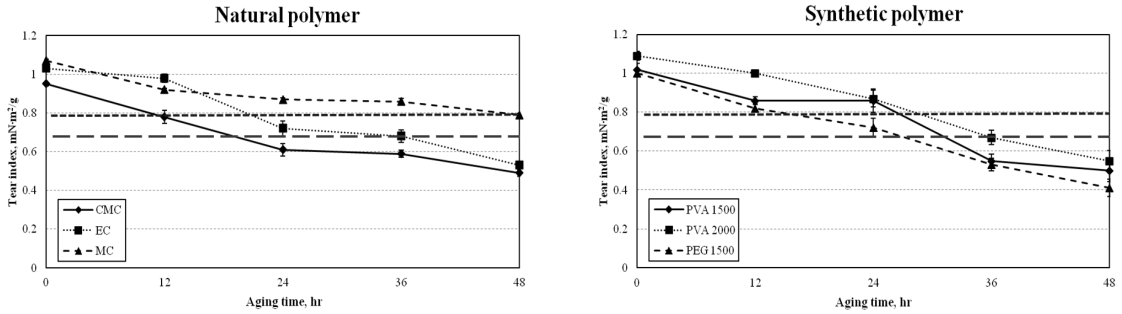


Fig. 5. Tear indexes of water soluble polymer treated thermal aged Hanji.

것보다 낮았으며 강도 감소가 심해 48시간이 지나면 50 N·m/g정도로 다른 고분자에 비해 낮은 강도를 보였다.

Fig. 4는 고분자 보강 재료를 처리한 열화한지의 열화 시간에 따른 내절도 변화를 나타낸 것이다. 종이 열화에서 가장 중요한 내절도는 고분자 보강 재료 처리에도 불구하고 열화한지보다 조금 더 높은 강도 보강효과만 나타나 인장강도나 인열강도에 비해 강도 보강 효과가 낮았다. 이러한 보강 열화한지를 재열화시키면 내절도는 더욱 감소하여 10회 이하의 낮은 내절 횟수를 보였다. 하지만 MC만 약 13회 정도의 내절 횟수를 보여 다른 보강 재료에 비해 비교적 우수한 것으로 나타났다. 이는 다른 셀룰로오스 유도체계 보강재료에 비해 높은 점도를 보여 닥섬유의 표면에 정착이 잘 이루어졌기 때문으로 보이며 합성고분자는 시간이 경과하면서 고분자의 경화가 일어나 더욱 뻣뻣해졌기 때문에 48시간 후 내절도가 급격히 저하된 것으로 판단된다.

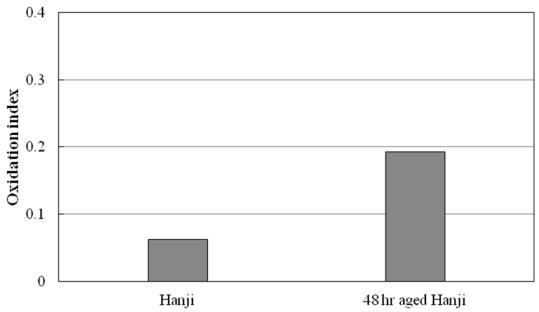


Fig. 6. Oxidation indexes of Hanji and 48 hr thermal aged Hanji.

Fig. 5는 열화한지에 보강 재료를 처리하여 다시 열

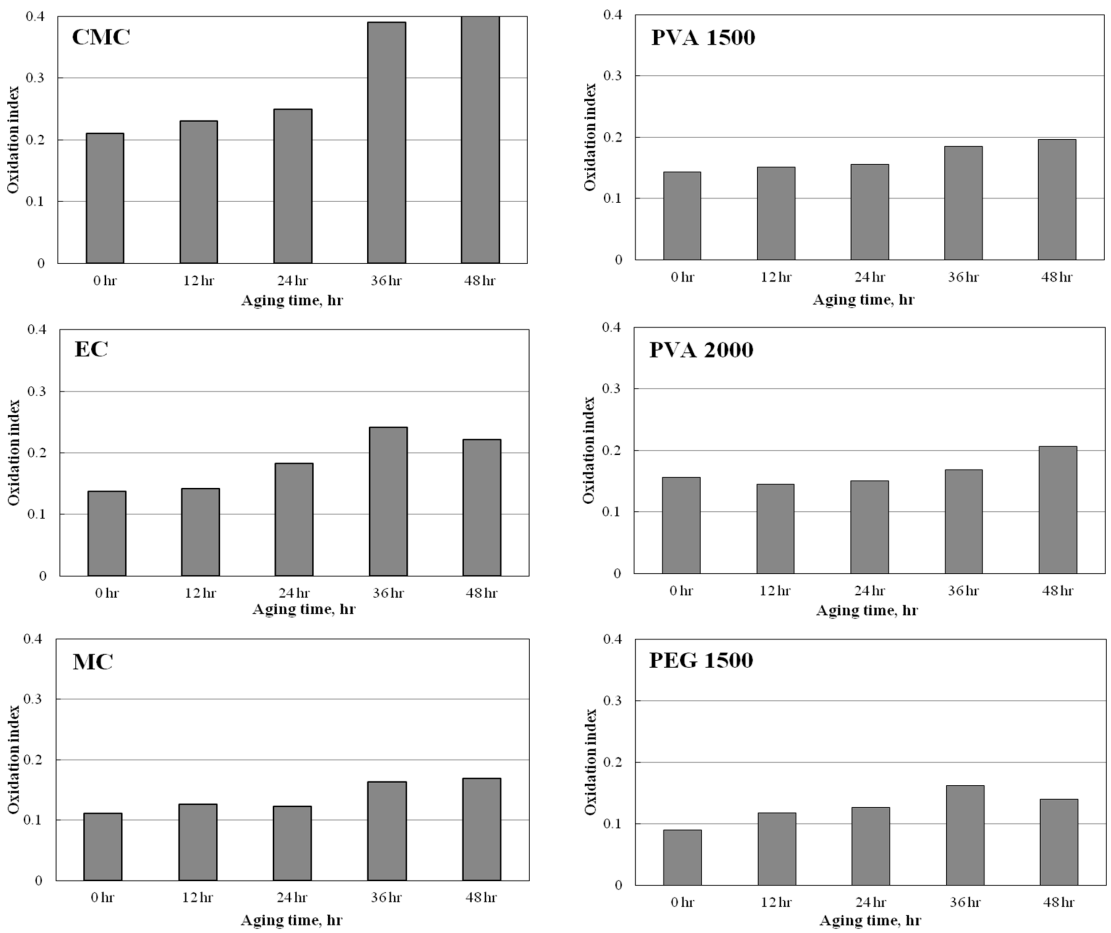


Fig. 7. Oxidation indexes of water soluble polymer treated thermal aged Hanji.

화시킨 한지의 인열강도 변화를 나타낸 것이다. 6종의 고분자 보강 재료 모두 초기에는 한지 이상의 강도를 보였으나 MC를 제외한 5종의 고분자는 급격한 강도 감소가 일어나 48시간 후에는 0.4-0.6 $mN \cdot m^2/g$로 상당히 낮은 인열강도를 보였다.

3. 2. 2. 보강처리 열화한지의 산화지수(oxidation index)

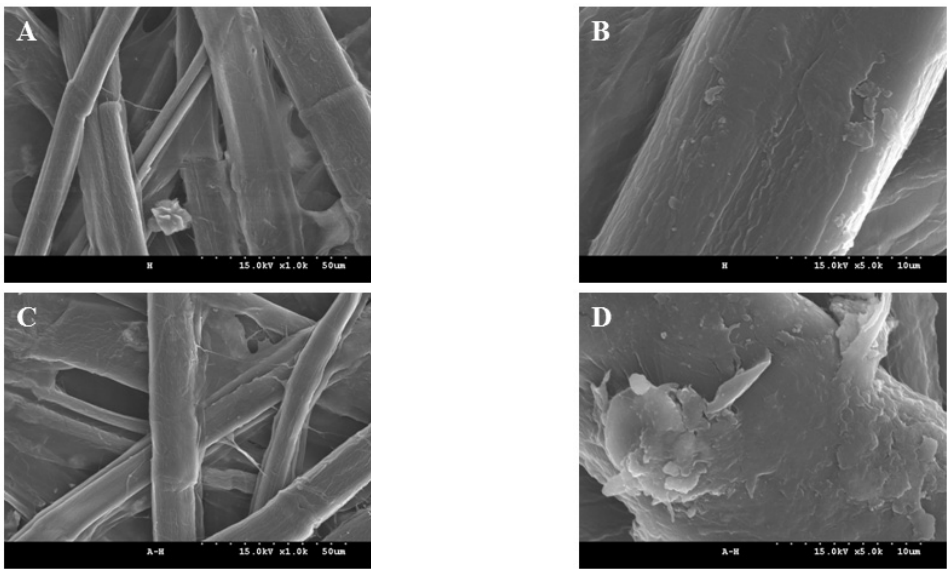
Fig. 6은 한지와 48시간 열화한지의 산화지수를 측정한 것이다. 한지의 산화지수는 0.07이고 48시간 열화한지는 0.19로 열화가 진행됨에 따라 한지의 산화와 가수분해에 의해 산화지수가 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 수용성 고분자를 처리한 열화한지를 재열화하였을 때 나타나는 산화지수를 측정한 것이다. CMC는 자체에 카르복실기를 가지고 있어 보강 처리만으로도 산화지수가 0.21로 상승하였다. 또한, 열화가 진행될수록 산화지수가 급격히 상승하여 48시간 후에는 0.40까지 나타났다. 산화지수의 상승은 앞서 설명한 CMC 처리 열화한지의 급격한 강도 감소와 일치하는 결과를 나타낸다. EC 처리 시, CMC의 산화지수보다는 낮지만 열화가 진행될수록 산화지수가 상승하여 0.22-0.24의 높은 값을 나타내었다. 이러한 산화지수의 상승과 더불어 강도의 감소도 급격히 나타나 보강 재료로 적합지 못할 것으로 판단된다. CMC, EC와는 달리 MC는 보강 초기 산화지수가 0.12로 상당히 낮아졌으며 48시간의 열화 후에도 0.17 정도로 산화가 많이 진행되지 않았음을 알 수 있었다. PVA 1500과 PVA 2000은 48시간의 열화에도 큰 변화가 나타나지 않고 산화지수가 잘 유지되는 것을 볼 수 있었다. 한편, 합성고분자 중에서 PEG 1500은 6종류의 고분자 중 산화속도가 가장 늦게 나타났지만 열화에 의한 강도 유지 측면에서 높은 강도 손실을 보여 적합하지 않은 것으로 보인다.

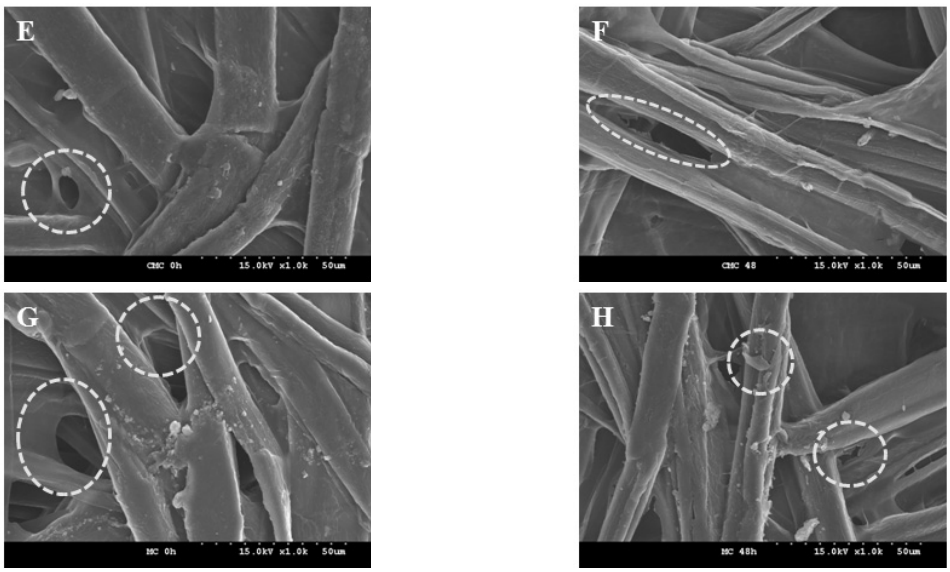
3. 2. 3. 보강처리 열화한지의 형태적 특성

Fig. 8은 한지와 48시간 열화한지 표면 형태를 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 무처리 한지 A와 B에서 도침의 흔적으로 보이는 눌린 자국이 보였으며 특히, B에서 닥섬유의 전형적인 특성인 섬유 주변의 피막이 관찰되었다. 그러나 48시간 열화된 한지(C)는 닥섬유 피막이 여러 곳에서 관찰되었는데 이 손상은 열화에 의한 손상이라고 판단된다.

Fig. 9는 CMC와 MC로 처리된 열화한지의 표면을 관찰한 것이다. E와 G를 관찰해 보면, Fig. 8-A와 비교



A: Hanji(×1,000), B: Hanji(×5,000), C: 48 hr aged Hanji(×1,000), D: 48 hr aged Hanji(×5,000)
Fig. 8. FE-SEM images of Hanji and 48 hr thermal aged Hanji.



E: 0 hr aged Hanji(CMC treatment), F: CMC 48 hr aged Hanji(CMC treatment), G: 0 hr aged Hanji(MC treatment), H: 48 hr aged Hanji(MC treatment)

Fig. 9. FE-SEM images of CMC and MC treated aged Hanji.

하여 표면에 CMC와 MC가 코팅이 되어 있었다. 한편, 48시간 열화시킨 F와 H는 열화에 의해 균열이 발생하였고 코팅면의 일부가 탈리된 것으로 보였다. 이로써 열화가 진행됨에 따라 코팅된 보강 재료에 손상을 주어 섬유까지 영향을 미칠 수 있을 것으로 보인다.

선별된 6종의 수용성 고분자를 이용한 열화 특성에서 강도 유지 효과가 우수하며 내열화성이 우수한 보강재료는 MC라는 것을 확인하였다. 따라서, 밀랍지의 열화 후 탈랍한 한지에의 적용에 MC를 최적의 보강재료로 판단하여 사용하였다.

3. 3. 탈랍지의 보강처리

Fig. 10-12는 최적보강재료로 선발된 MC를 탈랍지에 처리한 후 재열화시켰을 때 강도의 변화를 나타낸 것이다. 인장지수와 인열지수의 경우, 무처리 탈랍지(점선)의 초기 강도 및 열화에 따른 강도 감소율보다 MC를 처리한 탈랍지에서 더 높은 강도를 보였으며 강도 유지 효과도 뛰어났다. 내절도에서 한지는 초기 강도는 높게 나타났으나 열화가 진행됨에 따라 급격히 감소하여 48시간 후에는 내절도 측정이 어려웠다. 하지만 MC를 처리한 탈랍지에서는 초기 강도는 낮았지만 시간 경과에

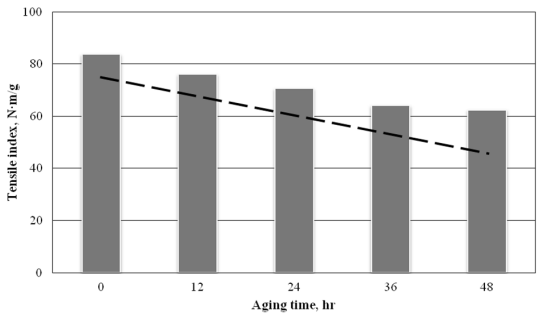


Fig. 10. Tensile indexes of 3% MC water solution treated dewaxed Hanji.

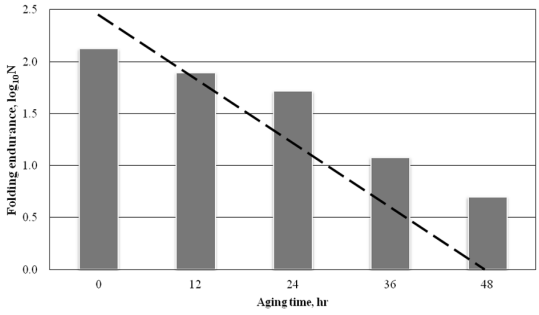


Fig. 11. Folding endurances of 3% MC water solution treated dewaxed Hanji.

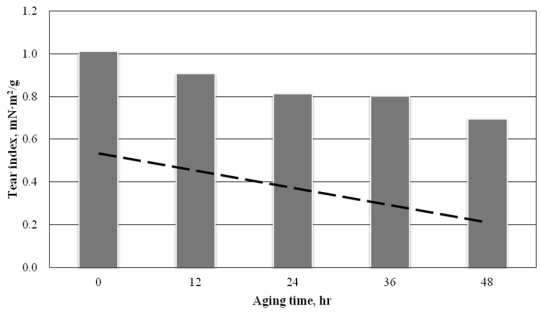


Fig. 12. Tear indexes of 3% MC water solution treated dewaxed Hanji.

따라 내절도 감소율이 낮아 48시간 후에도 5-10회 정도의 내절도를 유지하고 있었다.

따라서, 수용성 고분자 중에서 MC를 처리하는 것이 손상된 한지의 강도를 보강하여 오랫동안 보존하는데 가장 효과적일 것으로 판단된다.

4. 결 론

손상된 지류문화재의 강도보강 방법으로 13종의 수용성 고분자를 한지, 열화한지 및 탈랍지에 처리하여 재열화에 따른 기계적 강도, 형태적 및 화학적 특성을 비교·분석하여 열화 안정성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. 보강처리재료 중 천연고분자는 셀룰로오스 유도체(CMC, EC, MC)가, 합성고분자는 PVA 1500, 2000 및 PEG 1500이 강도 개선에 효과적이었다.

2. MC와 PVA 1500, 2000 및 PEG 1500의 산화가 가장 적게 일어나 내열화성에 우수하였다.

3. 시간 경과에 따라 코팅된 보강처리재료들이 한지에서 찢어지거나 탈리되는 현상을 관찰하였다.

4. 열화한지의 강도는 MC만이 48시간 열화 후에도 초기 열화한지와 유사한 강도를 유지하고 있었다.

5. 열화가 진행된 밀랍지를 탈랍하여 MC로 강도보강을 한 결과, 강도 개선 및 유지 효과가 우수하였다.

최종적으로 훼손된 한지의 강도보강을 위한 방법으로 수용성 고분자 중 셀룰로오스 유도체인 메틸셀룰로오스를 3%용액으로 용해하여 코팅하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 조선왕조실록 밀랍본 복원기술연구(과제번호;NRICH-1017-B11F)의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 조선왕조실록 보존을 위한 기초 조사연구(1), 서울대학교출판부, pp. 1-16(2005).
2. 김강재, 조선왕조실록 밀랍본의 밀랍 특성 및 열화 거동 분석, 경북대학교 석사논문, pp. 1-26(2008).
3. Cho, J.H., Kim, K.J., Eom, T.J., Non-constructive analysis for the cover and inner paper in the Taebaeksan volume of Joseon Dynasty annals, J. Korea TAPPI, 42(3): 28-36(2010).
4. Baker, C., Methylcellulose & sodium carboxymethylcellulose: Use in paper conservation, The Book and Paper Group ANNUAl, Vol. 1, The American Institute for Conservation(1982).
5. Franciska, R.L., Maria, T., Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/methylcellulose 2, The influence of accelerated ageing temperature on properties of treated paper, Restaurator, 24: 178-188(2003).
6. Seki, M., Sonoda, N., Morita, T., Okayama, T., A new technique for strengthening book papers using cellulose derivatives, Restaurator, 26: 239-249(2005).
7. Kang, K.H., Kim, H.J., Studies on the reinforcement treatment of aged Hanji using cellulose derivative solutions, J. Korea TAPPI, 43(2): 40-48(2011).
8. Kim, K.J., Eom, T.J., Ageing behavior of beeswax coated Hanji(I) - Thermal ageing test of beeswax coated Hanji -, J. Korea TAPPI, 42(2): 46-52 (2010).
9. Ashori, A., Harun, J., Raverty, W.D., Yusoff, M.N.M., Effect of accelerated aging on properties of kenaf (Hibiscus cannabinus) paper sized with various polymers, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 45: 213-216(2006).
10. Ashori., A., Raverty., W.D., Vanderhoek., N., Ward, J.V., Surface topography of kenaf (Hibiscus cannabinus) sized papers, Bioresource Technology, 99: 404

– 410(2008).

11. Łojewska, J., Miśkowies, P., Łojewski, T., Proniewicz, L.M., Cellulose oxidation and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, Polymer degradation and stability, 88: 512-520(2005).

12. Tasker, S., Badyal, J.P.S., Backson, S.C.E., Richards, R.W., Hydroxyl accessibility in cellulose, Polymer, 4717-4721(1994).