

습식 인공열화 시 밀랍본 복제품의 제책 부위별 열화특성

최경화[†] · 조정혜 · 강영석 · 양은정 · 정혜영

접수일(2012년 10월 8일), 수정일(2012년 10월 17일), 채택일(2012년 10월 20일)

Studies on the Aging Characteristics in Different Parts of Beeswax-treated Duplicates during Humidified Artificial Aging

Kyoung-Hwa Choi[†], Jung Hye Cho, Yeong Seok Kang, Eun Jung Yang and Hye Young Jeong

Received October 8, 2012; Received in revised form October 17, 2012; Accepted October 20, 2012

ABSTRACT

In this study, to understand the aging factor and mechanism in different partitions of the beeswax-treated volumes, the duplicated beeswax-treated volume was artificially aged at 80°C of temperature and 65% of relative humidity and then a physical and optical properties of an aged volumes was analyzed. Also, the degraded components of the beeswax samples isolated from different partitions of aged volumes was measured using a gas chromatography / mass spectroscopy (GC/MS). In results, the surface of beeswax-treated volume which is primarily affected by a main aging factors such as light, oxygen, moisture was more deteriorated than the inside of that volume. However, unlike inside of the book volume which was made from paper, the inside of beeswax-treated volume wax was also considerably deteriorated. The inside of the beeswax-treated volume is largely unaffected by the oxygen and humidity during aging due to the water repellency and the air permeation resistance of beeswax. Therefore, it is confirmed that aging factors and mechanisms in the inside of the volume are different from that of the outside of the volume. This fact was also verified by the results of GC/MS analysis of an beeswax samples which was sampled from different partitions of aged volumes. As result as GC/MS analysis of the beeswax extracted from the outside of the aged volume, the low molecular compounds with a carbon length of C₉-C₂₀ (fatty acid, etc) were increased and the compounds with a carbon length of above C₃₄ (ester, etc) were also increased.

• 국립문화재연구소 복원기술연구실(Research Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage)

† 교신저자(corresponding author) : E-mail : bleaching@kangwon.ac.kr

But the compounds with a chain length of C₂₁-C₃₆ (hydrocarbon, alcohol, etc) were decreased. In case of the aged beeswax of inside, the low molecular compounds with a carbon length of C₉-C₂₀ (fatty acid, etc) and the compounds with a chain length of C₂₁-C₃₆ (hydrocarbon, alcohol, etc) were increased. While, the compounds with a carbon length of above C₃₄ (ester, etc) were decreased.

Keywords : Beeswax-treated duplicates, Aging factor, mechanism, humid artificial aging, aging characteristics for each partition

1. 서론

조선왕조실록은 조선왕조 472년(1392~863) 간의 정치, 외교, 경제, 군사, 법률, 사상, 생활 등 각방면의 역사적 사실을 편년체로 서술한 공식 국가기록물로서 한 왕조의 가장 긴 통치 기록을 담은 세계적으로 유례가 없는 귀중한 기록문화 유산으로 평가되어 1997년도에 유네스코 세계기록문화유산으로 지정되었다. 특히 현재 서울대학교 규장각내 보관중인 정족산본 1187권 중 초기에 제조된 475권은 밀랍으로 처리된 밀랍본이다.¹⁾

그러나 조선왕조실록 보존 상태에 대한 조사결과에 의하면 생지본의 보존 상태는 양호한 반면 밀랍본의 열화는 심각하게 진행되었으며, 특히 밀랍 도포량이 많을 수록 손상상태가 나쁜 것으로 분석되었다.^{2, 3)} 따라서 이에 대한 손상원인 및 메커니즘 분석, 밀랍본의 보관·복원·보존 기술개발에 관한 다방면의 연구가 진행되고 있다.

특히 제책된 서책의 경우 책의 부위에 따라 공기, 수분, 빛 등 열화 환경인자와 접하는 정도가 다르기 때문에 동일한 종이로 만들어졌을 경우에도 그 열화특성은 달라진다. 특히 밀랍은 발수성 및 공기투과저항성을 가지므로 밀랍본의 경우 각 제책 부위별 보존환경에 접하는 정도 차이가 극명해질 수 있다.

따라서 본 연구에서는 조선왕조실록 밀랍본의 주요 손상인자 및 기작을 이해하기 위한 연구의 일환으로 조

선왕조실록 밀랍본 중 세종실록에 대한 조사결과를 바탕으로 제조된 밀랍지 시제품을 이용하여 제책된 시제품을 제작하고, 80℃, 65% RH의 조건에서 습식인공열화를 실시한 후 밀랍본 시제품의 부위별 열화 특성을 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 한지(Hanji)

본 연구에 사용된 한지는 조선왕조실록의 제조 원료에 대한 조사결과에 의거하여 국내산 닥나무, 육재(메밀대재), 황축규 등의 원료를 사용하여 외발뜨기한 후 도침처리한 전통제조 방식의 전통이합 도침지를 국내에서 주문제작하여 사용하였다.^{3, 4)}

2.1.2 밀랍지(Beeswax-treated paper)

본 연구에서 사용된 밀랍지는 조선왕조실록의 제조 원료에 대한 조사결과에 의거하여 가열자동도공장치(heating auto-coating machine)와 도공 바(coating bar)를 이용하여 한지 양면에 밀랍을 도포하는 방법으로 제작한 시제품을 사용하였다.^{3, 4)} 밀랍지 제조에 사용된 밀랍은 국내산 밀랍을 사용하였으며, 밀랍지 시제품의 일반적인 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of beeswax-treated sheets in the annal of King Sejong and duplicates.

	Grammage (g/m ²)	Density (g/cm ³)	Thickness (mm)	Weight of beeswax (g/m ²)	Coating
King Sejong	114.70	0.77	0.150	≥ 53.38	coated on both side
Duplicates	120.00	0.77	0.155	56.31	coated on both side

2.1.3 밀랍본 시제품

본 연구에서 사용된 밀랍본 제본시료는 상기 기술된 방법으로 제조된 밀랍지를 이용하여 제작하였으며, 조선왕조실록 중 세종실록에 대한 기초조사 자료^{3,4)}에 의거하여 규격 250×440 mm, 30 매를 전통 제본방법인 오침안정법으로 제본하였다.

2.2 연구방법

2.2.1 인공열화실험

ISO 5630-3에 의거하여 80℃, 65% RH 조건에서 밀랍본 시제품의 습식 인공열화를 30일, 90일 동안 실시하였다. 제본시료의 인공열화는 향온향습챔버(TH G-408, Jeiotec, Korea)를 이용하여 챔버 내에 책자를 누인 형태로 진행하였다.

2.2.2 인공열화특성 분석

밀랍본 제본시료의 위치별 열화특성을 비교분석하기 위해 크게 외부열화인자와 접하는 상부(T, top part) 페이지와 접하지 않는 중앙부(M, middle part) 페이지로 구분하였으며, 또한 각 페이지별로 내부(I, inner), 중심부(C, center), 외부(O, outer)로 구분하여 분석을 실시하였다(Fig.1).

(가) 물리적 특성 분석

물리적 특성으로 KS M ISO 5626와 KS M ISO 1924-2에 의거하여 내절도(MIT-S, Toyoseiki, Japan) 및 인장강도(Instron, US)를 측정하였으며, 물성 측정을 위한 각 시료들은 상대습도 50±2%, 온도 23±1℃로

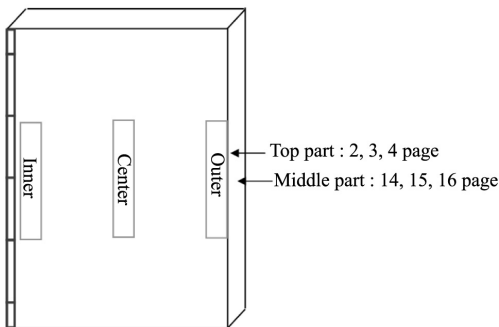


Fig. 1. Measured parts of each volumes for analysis.

조절된 향온향습실에서 24시간 이상 조습처리 되었다.

(나) 광학적 특성 분석

광학적 특성으로 KS M ISO 5631에 의거하여 각각 색도 및 색차를 분석하였으며(Elrepho 070 model, Sweden), 물성 측정을 위한 각 시료들은 상대습도 50±2%, 온도 23±1℃로 조절된 향온향습실에서 24시간 이상 조습처리 되었다.

(다) 밀랍 분해산물 분석

습식인공열화 후 밀랍지 내 밀랍의 성분 변화를 분석하기 위하여 GC/MS(Gas Chromatography/Mass Spectrometry) 분석을 실시하였다. 밀랍지의 GC/MS 분석을 위해 밀랍지 시료를 디클로로메탄(dichloromethane, DCM, CH₂Cl₂)에 1:1로 용해시킨 후 질소미세농축기(MG-2200, EYELA, Japan)로 질소가스(N₂ gas)를 분사하여 디클로로메탄을 제거하여 생지를 제외한 밀랍 용액만을 잔류시켰다. 이 밀랍 시료를 디클로로메탄에 1:1 비율로 혼합하여 0.2 μm 필터에 여과시킨 후 GC/MS 분석을 실시하였다. 분석 조건은 Table 2, 3과 같다.

Table 2. Operation conditions of GC

Parameter	Condition
Column	J&W Scientific HT-5MS (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)
Carrier gas	He (99.9999%)
Inlet mode	Split
Split ratio	10 : 1
Column flow	2.0 mL/min (constant flow)
Injection temp.	300 °C
Oven temp.	initial - 50°C (5 min) 1 ramp - 4°C/min, 110°C (5 min) 2 ramp - 10°C/min, 350°C (10 min)

Table 3. Operation conditions of MS

Parameter	Condition
Ionization mode	Electron Impact (EI)
EM voltage	70 eV
Ion source temp.	200 °C
Detection mode	Scan mode
Solvent delay	180 seconds
Mass range	35 - 350 amu

3. 결과 및 고찰

3.1 제책 부위별 복제품의 물리적 특성 변화 비교분석

밀랍본 복제품의 제책 부위별 물리적 열화 특성을 비교분석하기 위해 습식 인공열화 후 제책시료의 각 위치 (Fig. 1)에 따른 내절강도 및 인장강도를 비교 분석하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 열화 후 각각의 물리적 특성은 열화 전 초기값(100%)에 대한 비율로 나타내었다.

먼저, 습식 인공열화 후 밀랍본 시제품의 열화 전 초기값(100%)에 대해 내절강도를 비교분석한 결과, 30일 열화 시 제본 중앙부(middle part)의 내절강도가 상부(top part)에 비해 낮게 나타났으며 90일 열화 후에는 상부(top part)의 내절강도가 더 낮게 나타났다. 각 페이지의 부분별 내절강도 변화를 살펴보면 상부와 중앙부 모두 내부(inner)의 내절강도가 가장 낮았으며, 외부(outer), 중심부(center) 순으로 낮게 나타났다.

습식 인공열화 후 각 복제본의 열화 전 초기값(100%)에 대한 제책 부위별 인장강도는 내절강도와 마찬가지로 각 복제본의 제책 부위별 인장강도는 내절강도와 마찬가지로 각 제본시료의 제본부위별 인장강도 감소율 또한 각기 다르게 나타났다. 30일 열화 시 내절강도와 달리 외부를 제외하고 모두 제본 상부의 인장강

도가 중앙부에 비해 낮게 나타났으며, 90일 열화 후에는 내절강도와 마찬가지로 상부의 인장강도가 더 낮게 나타났다. 각 페이지의 부분별 인장강도 변화를 살펴보면 상부의 경우 모두 내부의 인장강도가 가장 낮았으며, 중앙부의 경우 30일 열화 시 내부의 인장강도가 가장 낮았으나 90일 열화 후에는 모두 유사한 인장강도 감소율을 보였다.

따라서 밀랍본 복제품의 열화초기에는 외부환경인자와 접하지 않은 압착된 내부의 열화율이 높지만, 열화가 진행됨에 따라 외부의 열화환경 인자와 직접적으로 접촉되는 외부의 열화율이 높아지는 것으로 나타났다.

3.2 제책 부위별 복제품의 광학적 특성 변화 비교분석

밀랍본 복제본의 제책 부위별 광학적 열화 특성을 비교분석하기 위해 습식 인공열화 후 제책시료의 각 위치 (Fig. 1)에 따른 색도(L*, a*, b*) 및 색차(ΔE)를 비교 분석하였으며, 열화 후 L* 값 및 백색도는 열화 전 초기값(100%)에 대한 비율로 나타내었다.

Fig. 3은 인공열화 후 밀랍본 복제본의 각 제책부위별 색도 변화 및 색차를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 L* 값의 경우 30일 인공열화 시에는 증가되었다가 이후 감소되었다. 30일 열화 시 L* 값이 증가하는 원인은 밀랍 내 색이 인공열화 시 분해되는 것으로 판단된다. 이러한 증가 현상은 광학적 열화를 발생시키는 주요 인자인 빛, 산소, 수분 등 외부 환경인자와 직접

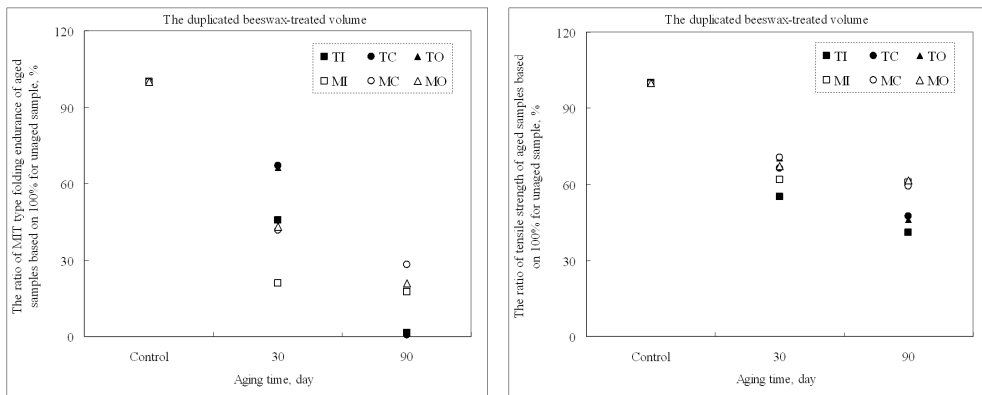


Fig. 2. The ratio of MIT type folding endurance (left) and tensile strength (right) of the aged samples based on 100% for that of unaged sample.
 In this figure, TI, TC, TO : inner, center and outer of top part, respectively, MI, MC, MO : inner, center and outer of middle part, respectively.

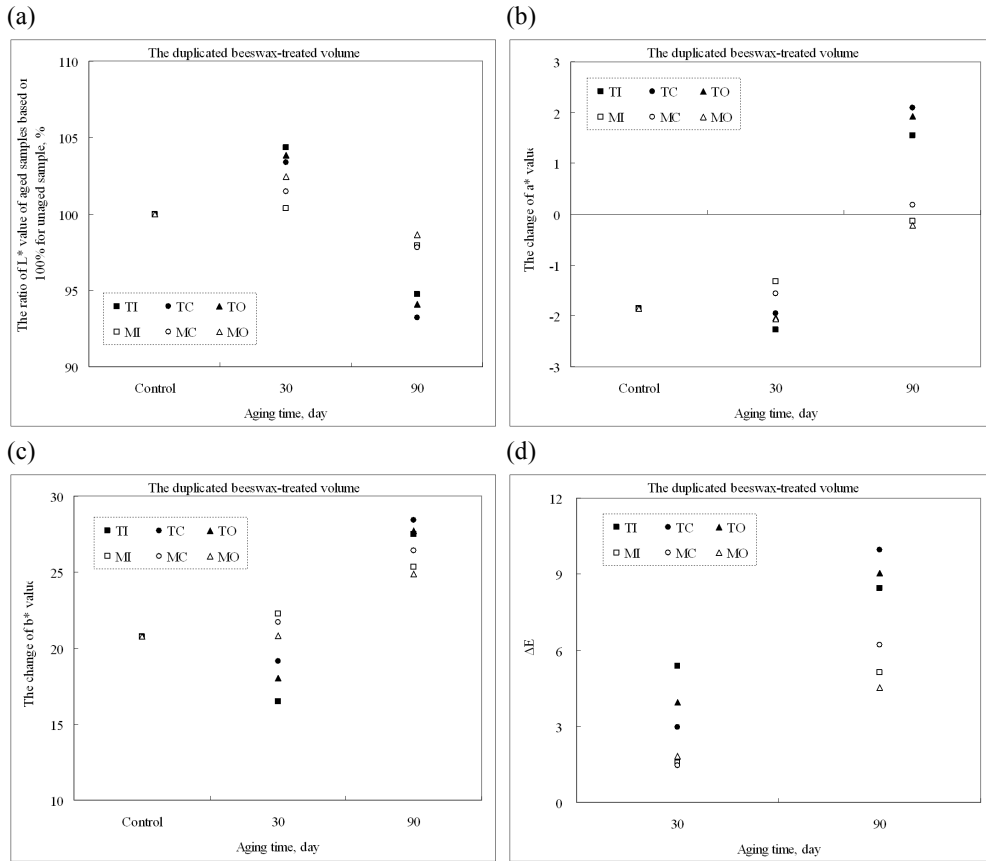


Fig. 3. The change of L* (a), a* (b), b* (c), and ΔE (d) of the each aged samples.
 In this figure, TI, TC, TO : inner, center and outer of top part, respectively, MI, MC, MO : inner, center and outer of middle part, respectively and L* value was calculated as the ratio of that of aged sample, based on 100% for that of unaged sample.

적으로 접하는 상부가 중앙부에 비해 높게 나타났다. 각 페이지의 부분별 증가율을 살펴보면 상부와 중앙부 모두 중심부에서 가장 높았다. 중앙부의 경우 외부인자와 접하는 외부가 아닌 중심부의 증가폭이 보다 높은 것으로 보아 밀랍본 내부에서는 외부에서와 다른 열화작용(밀랍의 열가소성 등에 의한 열화 등)이 발생되는 것으로 판단된다.

a* 값 및 b* 값의 경우 대부분 열화 초기에 감소되었다가 증가되는 경향을 보였다. 그 변화율은 상부가 중앙부에 비해 높았으며, 각 페이지의 중심부의 변화율이 높아 L* 값과 유사한 경향을 나타냈다.

따라서 앞에서 언급한 바와 같이 밀랍본 복제품의 경우 빛, 산소, 수분 등의 외부인자와 접하는 가장자리

부분에서 a*와 b* 값의 변화가 보다 높게 발생되었다. 그러나 중앙부의 중심부에서의 광학적 특성 변화율 또한 높게 나타났다. 그러므로 밀랍본 내부에서의 광학적 특성 변화는 물리적 특성 변화율과 마찬가지로 외부에 작용하는 환경인자 이외의 열화인자 및 기작이 작용하여 발생되는 것으로 판단된다.

3.3 GC/MS 분석

밀랍본 복제품의 제책 부위별 밀랍의 열화 특성을 비교분석하기 위해 습식 인공열화 후 제본시료의 각 위치 (Fig. 1)에 따른 밀랍의 분해산물을 비교분석하였다.

일반적으로 밀랍은 복합고분자 물질로 긴 체인의 지방족 알코올과 지방산으로 이루어진 C40-C52의 탄소

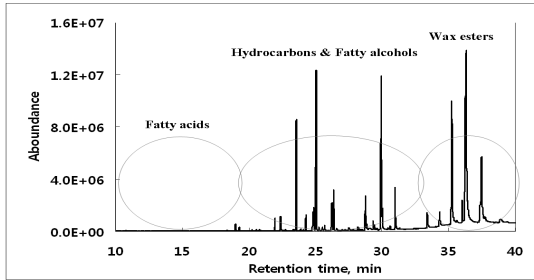


Fig. 4. The chromatogram and the main components of beeswax.

수를 가지는 팔미트계 모노에스테르(35-40%)가 주요 구성성분이며, C54-C64의 탄소수를 가지는 복합에스테르(15-27%), C27-C33의 탄소수를 가지는 홀수의 직쇄 탄화수소(12-16%), C24-C32의 탄소수를 가지는 유리 고급지방산(12-14%, 85%이상 포화지방산), C28-C35의 탄소수를 가지는 유리 고급 지방족 알코올

(1%), 플라보노이드 등으로 구성되어 있다.^{5,6)}

본 연구에서 사용된 밀랍의 성분 분석결과 역시 상기와 같은 성분들로 구성되어 있음을 알 수 있었다 (Fig.4).

습식 인공열화 시 밀랍본 제분시료의 각 위치(Fig. 1)에 따른 밀랍의 성분분석 결과, 지방산 화합물, 지방족 알코올, 탄화수소, 왁스 에스테르 등이 분석되었으며 모두 유사한 분해산물들을 가지고 있음을 알 수 있었다 (Fig. 5).

본 연구에서는 습식 인공열화 시 각 제책 부위별 밀랍 분해산물의 생성 특성을 비교분석하기 위해 C7-C20의 탄소수를 가지는 저분자화 된 밀랍성분(A, 카르복실산 등), C21-C35의 탄소수를 가지는 밀랍성분(B, 탄화수소 및 알코올 등), C34 이상의 탄소수를 가지는 밀랍성분(C, 에스테르 등)으로 구분하여 각각의 피크면적을 환산하여 주었다(Fig. 6).

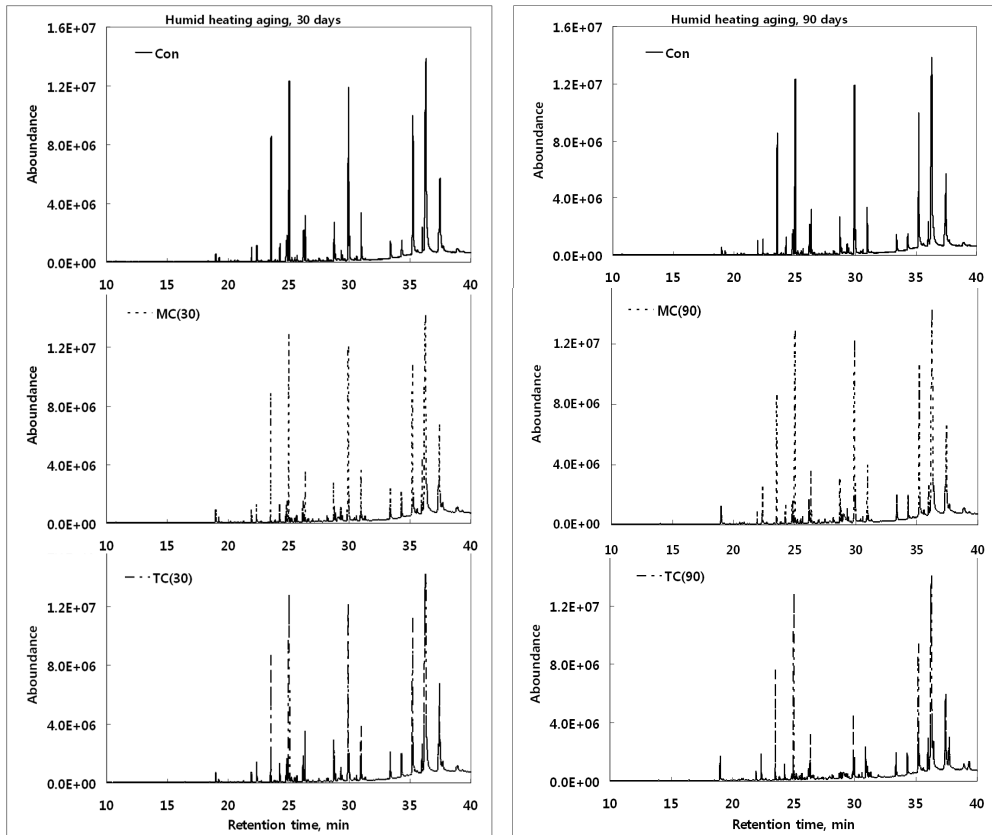


Fig. 5. The chromatogram of the beeswax which was extracted from the aged samples. In this figure, TC, MC : center of top and middle parts, respectively.

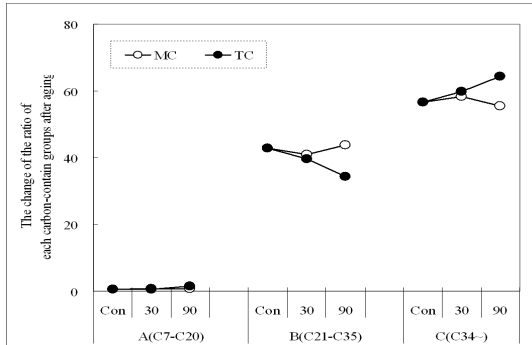


Fig. 6. The ratio of peak area of the each component in the beeswax which was extracted from the samples aged by humid heating aging condition.

In this figure, TC, MC : center of top and middle parts, respectively. (Components containing a carbon of A : C9-C20, B : C21-C35, and C : C35-)

그림 6에서 보는 바와 같이 내부의 경우 열화시간이 경과함에 따라 C9-C20의 저분자화합물과 C21-C36의 탄화수소 및 알코올 물질들은 증가되고, C34 이상의 고분자 화합물들은 감소되어 밀랍 내 고분자의 왁스에스테르가 분해되어 지방산과 지방족 알코올로 분해되고, 또한 고분자의 탄화수소가 분해되어 저분자의 탄화수소물로 분해됨을 알 수 있었다.

반면에 외부의 경우 C9-C20의 저분자화합물은 증가하고, C21-C36의 탄화수소 및 알코올 물질들은 감소되고, C34 이상의 고분자 화합물들은 증가되었다. 이러한 결과들로 보아 왁스에스테르의 활발한 분해작용에 의해 생성된 저분자화된 지방산 및 지방족 알코올들이 수분의 존재 하에서 재에스테르화(re-esterification) 되어 C34 이상의 고분자 화합물들이 증가된 것으로 판단되며, 탄화수소의 경우 기화(vaporization) 또는 승화(sublimation)되어 제거되는 것으로 보인다.

이와 같은 결과들로 볼 때, 밀랍본 내부와 외부에서의 밀랍의 열화가작 및 원인이 다른 것으로 사료된다. 따라서 이에 대한 지속적인 연구가 이루어져할 것으로 판단된다.

4. 결론

밀랍본 복제품의 제책 부위별 습식인공열화 특성을

비교분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

각 제책 부위별 물리적, 광학적 열화특성 분석결과, 열화가 진행됨에 따라 외부의 열화환경인자와 직접적으로 접촉되는 외부의 열화율이 높아지는 것으로 나타났다. 그러나 일반 종이로 제조된 서적과 달리 밀랍본의 경우 내부에서도 상당한 열화율을 나타냈다. 따라서 밀랍본 내부에서도 열화작용이 활발히 발생되며, 그 열화 인자 및 메커니즘은 외부와 다른 것으로 판단된다.

이러한 결과는 각 부위별 밀랍의 GC/MS 분석결과로도 확인할 수 있었다. 밀랍본 내부에서는 저탄소의 지방산 및 탄화수소가 증가하고 왁스에스테르가 감소하여 밀랍 내 고분자의 왁스에스테르가 지방산과 지방족 알코올로 분해되고, 또한 고분자의 탄화수소가 분해되어 저분자의 탄화수소물로 분해되는 것으로 나타났다. 반면에 외부의 경우에는 지방산의 증가, 탄화수소의 감소, 왁스에스테르의 증가 등의 현상으로 볼 때, 고분자의 왁스에스테르의 급격한 분해로 인해 지방산과 지방족 알코올 성분들이 증가될 뿐만 아니라 이러한 분해산물들의 재에스테르화(re-esterification) 역시 발생하는 것으로 사료된다. 또한 탄화수소의 경우 인공열화 시 외부환경인자들에 기인하여 기화(vaporization) 또는 승화(sublimation)되어 제거되는 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 「조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구」의 일환으로 진행되었습니다.

인용문헌

1. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 『조선왕조실록』 보존을 위한 기초조사연구 (1): 13, 서울대학교출판부, 서울 (2005).
2. 정소영, 이해윤, 정용재, 홍정기, 엄두성, 조선왕조실록 밀랍본의 보존상태 조사, 보존과학연구 25: 119-132 (2004).
3. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서 (2006).
4. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서 (2007).

5. A. P. Tulloch, Beeswax: Structure of the esters and their component hydroxy acids and diols, *Chemistry and Physics of Lipids* 6: 235-265 (1971).
6. I. Bonaduce, M. P. Colombini, Characterisation of beeswax in works of art by gas chromatography - mass spectrometry and pyrolysis - gas chromatography - mass spectrometry procedures, *Journal of Chromatography A* 1028(2): 297-306 (2004).