

열화 밀랍지의 탈랍 및 강도보강 처리 안정성 평가

정혜영 · 고인희 · 남현주¹ · 최경화^{2*}

접수일(2013년 11월 13일), 수정일(2013년 12월 10일), 채택일(2013년 12월 12일)

Evaluation of Dewaxing and Strengthening Treatments for Stabilization of Aged Beeswax-treated Hanji

Hye Young Jeong, In Hee Go, Hyun Ju Nam¹ and Kyoung Hwa Choi^{2*}

Received November 13, 2013; Received in revised form December 10, 2013; Accepted December 12, 2013

ABSTRACT

This study aims to carry out the final evaluation on the deterioration stability of dewaxing and strengthening treatments devised to conserve and restore the beeswax-treated volumes of the Annals of the Joseon Dynasty. Thus, this study artificially deteriorated dewaxed Hanji, strengthened Hanji and beeswax-treated Hanji with optimized processing conditions applied, and comparatively analyzed the deterioration characteristics of each kind of Hanji.

As a result of this study, it turned out that there was the loss of physical strength and the value of L^* was increased and the values of a^* and b^* were decreased from removing beeswax after dewaxing by supercritical fluid extraction (SFE). Also deteriorated strength during dewaxing was reinforced by strengthening treatment with methylcellulose and it showed higher strength than beeswax-treated Hanji. From the evaluation on deterioration stability after dewaxing and strengthening, it turned out that deterioration stability of strengthened Hanji is the superior. Therefore, it is presumed that conservation of aged beeswax-treated Hanji can be improved and extended when dewaxing and strengthening are applied under optimum conditions.

Keywords: *The Annals of Joseon Dynasty, beeswax-treated volume, dewaxing technique, strengthening technique, deterioration stability*

• 국립문화재연구소 복원기술연구실 (Research Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage, 132 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Korea)

1 ㈜엔가드 (ENGUARD, 605-2, Dunchon dong, Gangdong-gu, Seoul, Korea)

2 강원대학교 제지공학과(Department of Paper Science & Engineering, Kangwon National University)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr

1. 서론

조선왕조실록은 조선왕조 태조부터 철종까지 472년간의 역사를 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가 기록물로 1973년 국보 제 151호로 지정되었으며, 1997년에는 유네스코(UNESCO) 세계기록문화유산으로 등재되어 그 가치를 세계적으로 인정받은 우리민족의 귀중한 문화유산이다.¹⁾ 현재 조선왕조실록은 규장각에 정족산본 1,181책, 오대산본 74책, 부기타 산업본 21책으로 총 1,276책이 보관되어 있는데 이 중 475책은 종이 위에 밀랍을 도포한 밀랍본인 것으로 조사되었다.¹⁾

밀랍처리는 선조들이 기록물을 보다 오래 보존하기 위해 강구한 독특한 기록물 관리 방식으로 밀랍에서 기인하는 방습성, 항균성 등의 특성들을 종이보존에 이용한 것으로 여겨진다.²⁾ 그러나 국립문화재연구소에서 실시한 1~3차 상태조사 및 서울대 규장각에서 실시한 조사결과에 따르면 생지본은 그 상태가 양호한 반면 일부 밀랍본의 경우 지질의 경화, 접착, 균열, 변색 및 곰팡이가 발생하는 등 그 손상이 매우 심각한 수준인 것으로 확인되었다.¹⁻³⁾ 이와 같은 밀랍본의 손상은 밀랍의 열화로 인한 것으로 판단되며, 밀랍의 열화가 종이의 열화를 가속시키는 것으로 보고되고 있다. Choi 등의⁴⁻⁷⁾ 연구에 따르면 인공열화 시 한지에 밀랍이 도포된 밀랍지의 경우 한지보다 빠르게 열화 된다고 보고하였다. 즉, 열화 시 밀랍은 한지보다 빠르게 분해되어 지방산 등의 산분해물을 생성시키고 생성된 산분해물들이 한지의 산가수분해를 촉진하여 밀랍지의 열화를 가속시키는 것으로 보고 있다.⁸⁻⁹⁾

따라서 밀랍본의 보존성을 높이고 손상된 부분의 복원을 위한 방법으로 밀랍본의 주요 열화 및 손상인자로 밝혀진 밀랍을 제거하는 방법이 고려되어 졌다. 현재까지 탈랍기술로서 가온가압법, 용매추출법, 초임계추출법 등이 연구되었고 이와 더불어 탈랍 후 저하된 종이의 강도를 보강하기 위한 방법들도 함께 연구되었다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 연구 결과 종이에 도포된 밀랍을 재질의 손상

없이 안전하게 제거할 수 있는 탈랍기술로 초임계유체추출법(Supercritical fluid extraction, SFE)이 가장 효과적인 방법으로 확인되었으며, 저하된 종이의 강도보강을 위한 처리제로 메틸셀룰로오스(Methyl cellulose, MC)가 보강효과 및 열화 안정성이 우수한 것으로 보고되었다.¹⁵⁾ 최근에는 탈랍 및 강도보강처리에 대한 최적화 연구도 수행되어 처리를 위한 최적조건이 어느 정도 도출되었다.¹⁶⁻¹⁷⁾ 본 연구에서는 밀랍본 보존과 복원을 위해 연구된 탈랍 및 강도보강처리 기술의 열화 안정성을 최종적으로 평가하기 위하여 최적화된 처리조건을 적용한 탈랍지, 강도보강지를 미처리된 밀랍지와 함께 인공열화하여 각각의 열화특성을 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

본 연구에 사용된 한지는 조선왕조실록의 제조 원료에 대한 조사결과를 바탕으로 국내산 다펀, 육재, 황촉규 등의 원료를 사용하여 외발뜨기 한 이합 도침지를 국내의 한지공방에서 주문제작하여 사용하였다.³⁾ 한지의 평량은 61.47 g/m²이며, 제조조건은 Table 1에 나타내었다. 밀랍은 국내에서 생산된 천연 밀랍(한봉)을 구입하여 공시재료로 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 밀랍지 및 열화 밀랍지 제조

밀랍지는 조선왕조실록의 제조 원료에 대한 조사결과³⁾를 바탕으로 가열자동도공장치(heating auto-coating machine)와 도공바(coating bar)를 이용하여 제조하였다. 밀랍지 제조 시 균일한 도포를 위하여 가열판의 온도를 70℃로 유지하였고 한지 양면에 밀랍을 도포한 후 도공바와 흡습지를 이용하여 밀랍 도포량을 한지 평량의 88%로 조정 하였다. 밀랍지 시제품의 일반적인 특성은 Table 2와 같다.

Table 1. Information of tested Hanji

Fiber source	Forming method	Pulping chemical	Drying method	Converting method	Others
Domestic paper mulberry	Oe-bal	Ash from buckwheat	Heating plate	Dochim	2-ply

Table 2. Characteristics of beeswax-treated sheets in the Annal of King Sejong and duplicates

Classification	Grammage (g/m ²)	Density (g/m ³)	Thickness (mm)	Weight of beeswax(g/m ²)	Coating method
King Sejong	114.70	0.77	0.15	≥ 53.38	Coated on both side
Duplicates	115.61	0.77	0.16	54.14	Coated on both side

본 실험에서는 열화된 조선왕조실록 밀랍본에 대한 적용 가능성을 평가하기 위해 탈랍처리 및 보강처리를 위한 시료로서 열화된 밀랍지 시제품을 사용하였다. 열화 밀랍지 시제품은 105℃ 조건에서 7일간 열풍 건조시켜 제조하였다.

2.2.2. 탈랍 및 강도보강 처리

탈랍 및 강도보강처리는 기 연구¹⁴⁻¹⁵⁾를 통하여 도출된 최적조건을 적용하였으며, 그 조건은 Table 3과 4와 같다. 탈랍처리는 열화 된 밀랍지를 대상으로 초임계유체 추출장치(SCFE-GT010, greentek21, KOR)와 가스 승압기(gas booster, AGT-30/75, Haskel, USA)를 사용하여 실시하였다. 강도보강처리는 Table 3의 조건으로 초임계유체 추출하여 탈랍된 탈랍지를 대상으로 실시하였으며, 보강처리제로 메틸셀룰로오스를 사용하였다. 보강처리는 1.5% 메틸셀룰로오스 보강처리제가 담긴 트레이에 탈랍지를 1분간 침적시킨 후 꺼내어 흡습지(개량한지) 사이에 넣고 롤러로 밀어 과잉의 처리제를 제거하는 방식으로 수행하였다.

2.2.3. 인공열화 실험

탈랍 및 강도보강 처리 적용에 대한 인공열화 특성(열화 안정성)을 분석하기 위하여 열화 밀랍지, 탈랍지, 강도보강지를 항온항습기(TH-G, JEIO TECH, KR)에 넣어 80℃, 65% RH 조건에서 10일 동안 습식인공열화 후 물리적, 광학적 특성 변화를 비교분석하였다.

2.2.4. 물성변화 분석

(가) 물리적 특성

각 시료의 물리적 특성분석을 위하여 KS M ISO 187에 의거하여 항온항습 조건에서 24시간 이상 조습처리한 후, 내절강도와 인장강도를 측정하였다. 내절강도는 KS M ISO 5626(MIT-5, TOYOSEIKI, JP), 인장강도는 KS M ISO 1942-23(3365, Instron, US)에 의거하여 측정하였다. 인공열화 전후의 내절강도 변화는 각 시료의 초기 값(열화 전) 대비 감소율로 나타내었으며, 아래와 같은 수식을 사용하여 도출하였다.

Decreasing Rate of Folding Endurance (%)

$$= 100 - \left(\frac{\text{Folding Endurance}_{\text{after aging}}}{\text{Folding Endurance}_{\text{before aging}}} \times 100 \right)$$

(나) 광학적 특성

각 시료의 광학적 특성을 분석하기 위하여 KS M ISO 187에 의거하여 항온항습 조건에서 조습처리한 후, KS M ISO 5631에 의거하여 백색도와 색도를 측정하고 색차(ΔE)를 산출하였다(ELREPHO 070, L&W, SE). 색차는 열화 전 초기 값과 열화 후의 값을 이용하여 아래의 식으로 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Table 3. Conditions of the dewaxing by supercritical fluid extraction

Sample	Temperature	Pressure	Co-solvent	Fluid	Time	Capacity
Aged beeswax-treated Hanji	70℃	400 bar	20% Dichloromethane	CO ₂	2 hr	10 L

Table 4. Conditions of the strengthening by methyl cellulose

Sample	Strengthening agents	Viscosity	Concentration	Method
Dewaxed Hanji	methylcellulose	1500 cP	1.5%	Dipping

3. 결과 및 고찰

3.1. 탈랍처리 및 강도보강처리 후 물성 분석

3.1.1. 물리적 특성

탈랍처리 및 탈랍-강도보강처리에 따른 열화 밀랍지의 물리적 특성변화를 분석하기 위하여 열화 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지의 내절강도와 인장강도 측정 결과를 Fig. 1과 2에 나타냈다. Fig. 1에서 보는바와 같이 내절강도의 경우 탈랍처리 후에는 열화 밀랍지에 비하여 감소하였으며(약 16%) 탈랍-강도보강처리 후에는 밀랍지보다 강도가 향상됨을 확인할 수 있었다(약 10%). 인장강도 측정결과도 내절강도와 유사하게 나타났다(Fig. 2). 탈랍처리 후 열화 밀랍지에 비해 인장강도가 소폭 감소하였으며(약 5%) 탈랍-강도보강처리 후에는 밀랍지보다 높게 나타남을 확인할 수 있었다(약 40%). 이러한 결과로 볼 때 탈랍처리 시 밀랍

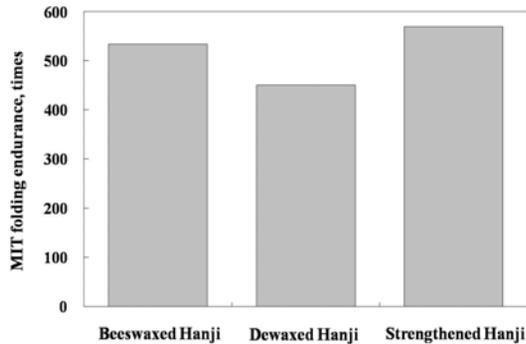


Fig. 1. MIT folding endurance of each Hanji sample after dewaxing and strengthening treatment.

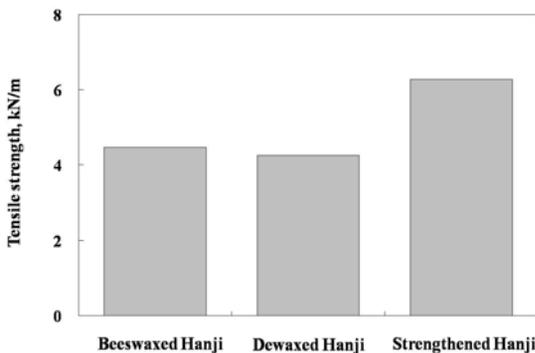


Fig. 2. Tensile strength of each Hanji sample after dewaxing and strengthening treatment.

이 제거되어 강도 손실이 발생하는 것으로 판단된다. 그러나 이러한 강도 손실은 강도보강처리를 통해 보완할 수 있으며 오히려 밀랍지보다 높은 강도를 부여할 수 있는 것으로 나타났다.

3.1.2. 광학적 특성

탈랍처리 및 탈랍-강도보강처리에 따른 밀랍지의 광학적 특성변화를 분석하기 위하여 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지의 색도(L^* , a^* , b^*)와 백색도 측정 결과를 Fig. 3~6에 나타냈다. 초임계유체추출 탈랍처리 후에는 밀랍이 제거됨에 따라 L^* 값은 증가하고 a^* 값과 b^* 값은 감소되는 경향을 나타냈다. 탈랍-강도보강처리 후에는 탈랍지에 비해 L^* , a^* , b^* 값 모두 감소하였다. 백색도 분석결과 또한 L^* 값과 유사하게 탈랍처리 후 밀랍이 제거됨에 따라 백색도가 증가하였으며, 메틸셀룰로오스 보강처리 후에는 탈랍지에 비해 소폭 감소되었다.

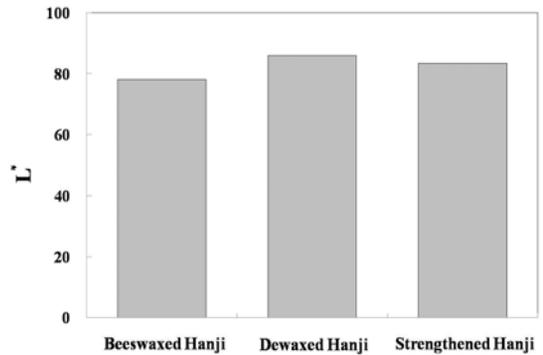


Fig. 3. L^* value of each Hanji sample after dewaxing and strengthening treatment.

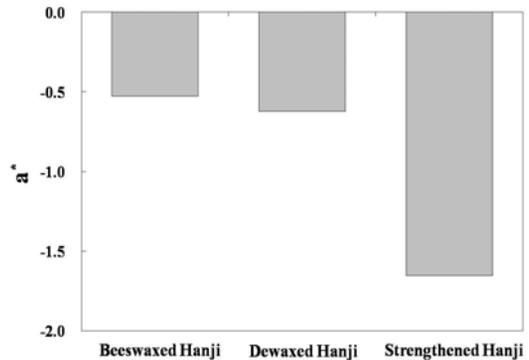


Fig. 4. a^* value of each Hanji sample after dewaxing and strengthening treatment.

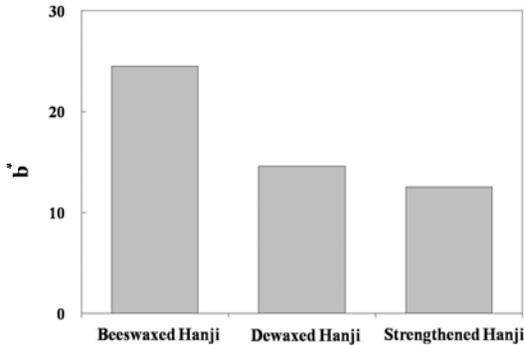


Fig. 5. b^* value of each Hanji sample after dewaxing and strengthening treatment.

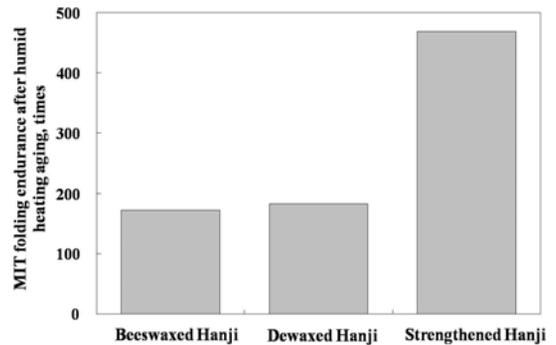


Fig. 7. MIT folding endurance of each Hanji sample after humid heating aging.

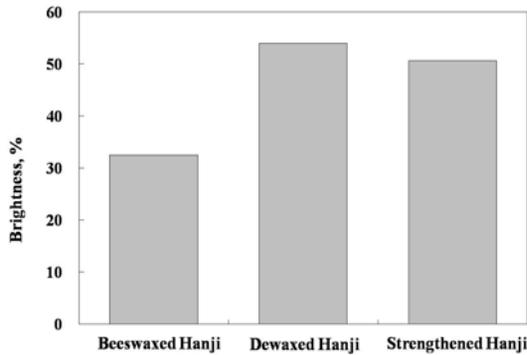


Fig. 6. Brightness of each Hanji sample after dewaxing and strengthening treatment.

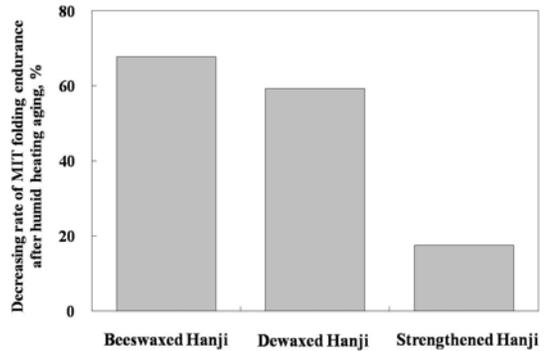


Fig. 8. Decreasing rate of MIT folding endurance of each Hanji sample after humid heating aging.

3.2. 인공 열화 후 물성 변화 분석

3.2.1. 물리적 특성

탈랍처리 및 탈랍-강도보강처리에 대한 열화 안정성을 평가하기 위하여 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지를 80℃, 65%RH 조건에서 10일 동안 습식인공열화시킨 후 내절강도를 측정하여 열화 전후 내절강도 값을 비교분석하였다. Fig. 7은 인공열화 후 내절강도 측정값이며, Fig. 8은 각 시료의 열화 전(초기 값) 대비 내절강도 감소율을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 인공열화 시 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지 순으로 내절강도가 감소되어 탈랍처리 및 강도보강처리가 열화 안정성을 높여주는 것으로 확인되었다. 특히 탈랍-강도보강지의 경우 밀랍지에 비해 감소율이 약 50% 정도 낮아 기 탐색된 탈랍처리 및 강도보강처리 조건으로 탈랍처리 및 보강처리할 경우 밀랍지의 내구성을 약 3

배정도 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다.

3.2.2. 광학적 특성

탈랍처리 및 탈랍-강도보강처리에 대한 열화 안정성을 평가하기 위하여 80℃, 60%RH 조건에서 10일 동안 습식인공열화 후 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지의 열화 전·후의 광학적 특성변화를 비교분석한 결과를 Fig. 9~11에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 습식인공열화 후 대체적으로 L^* 값이 감소하고 a^* 값과 b^* 값이 증가되어 열화 시 착색물질이 생성되는 것으로 나타났다. L^* 값의 경우 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지 순으로 밀랍지의 감소율이 가장 높게 나타났으며, a^* 값과 b^* 값은 탈랍-강도보강지, 밀랍지, 탈랍지 순으로 강도보강처리에 따른 황변 또는 적변이 발생되는 것으로 나타났다. 또한 색차(ΔE)의 경우에는 밀랍지, 탈랍지,

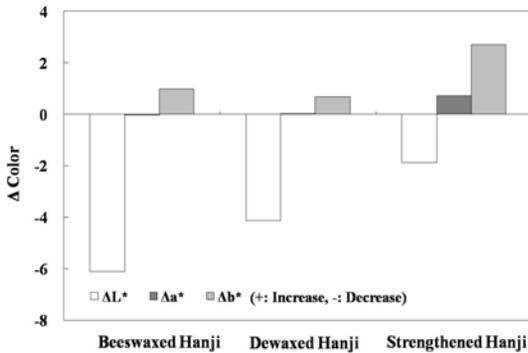


Fig. 9. Color change of each Hanji sample after humid heating aging.

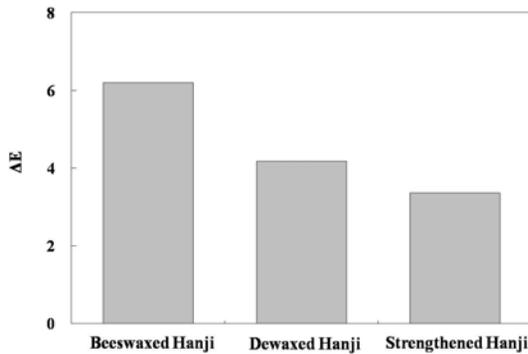


Fig. 10. ΔE of each Hanji sample after humid heating aging.

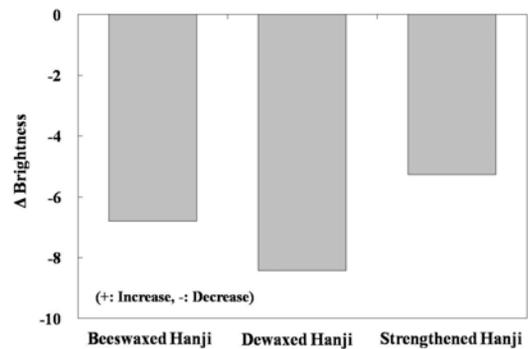


Fig. 11. ΔBrightness of each Hanji sample after humid heating aging.

탈랍-강도보강지 순으로 밀랍지의 색차가 가장 높게 나타나 색변화에 따른 광학적 안정성은 탈랍-강도보강지가 가장 우수한 것으로 판단된다. 백색도의 변화율은 탈랍지, 밀랍지, 탈랍-강도보강지 순으로 감소되

어 강도보강지의 백색도 안정성이 가장 높게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 기 탐색된 탈랍처리 및 강도보강처리 조건으로 탈랍처리 및 보강처리할 경우 광학적 열화 안정성이 향상되는 것으로 판단된다. 그러나 보강처리 후 황변 및 적변이 발생될 수도 있으므로 추후 이에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

4. 결론

열화 된 밀랍지를 대상으로 최적화된 조건의 탈랍 및 강도보강처리를 적용하여 밀랍지, 탈랍지, 탈랍-강도보강지의 처리효과 및 열화 안정성을 비교분석한 결과는 다음과 같다.

- 1) 초임계유체추출 탈랍처리 후 밀랍의 제거로 인해 물리적 강도 손실이 발생되었으며, 색 물질이 제거되어 L* 값이 높아지고 a*값과 b*값은 감소하였다.
- 2) 메틸셀룰로오스 강도보강처리에 의해 탈랍처리 시 저하된 강도가 보완되었을 뿐만 아니라 열화 밀랍지보다 높은 강도를 부여할 수 있었다.
- 3) 탈랍처리 및 보강처리 후 열화 안정성을 평가한 결과, 탈랍-보강처리지의 열화 안정성이 가장 높은 것으로 나타났다.

이와 같은 결과를 종합해 보면 최적화된 조건의 탈랍처리 및 강도보강처리를 적용할 경우 열화 밀랍지의 보존수명을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 문화유산 융복합연구 중 ‘조선왕조실록 밀랍본 복원기술 표준화 연구’의 일환으로 진행되었습니다.

Literature Cited

1. Jeong, S. Y., Lee, H. Y., Chung, Y. J., Hong, J. K., and Eom, D. S., Investigation of conservation state on the waxed volumes of Annals of the Joseon Dynasty,

- Conservation Studies 25:119-132 (2004).
2. Song, K. J., Shin, B. J., Park, C. S., and Lee, I. S., Preliminary investigation to preserve the Annals of the Joseon Dynasty(1), Seoul National University Press, Seoul, pp. 195-235 (2005).
 3. National Research Institute of Cultural Heritage, The study of restoration technique of beeswax-treated volume of the Annals of the Joseon Dynasty Research report, pp. 138-146 (2006).
 4. Choi, K. H., Park, J. H., Jeong, H. Y., and Seo, J. H., Effect of humid cycling accelerated aging on deterioration of duplicated beeswax-treated volume, Journal of Korea TAPPI 42(4):15-24 (2010).
 5. Choi, K. H., Kang, Y. S., Cho, J. H., and Jeong, H. Y., Study of aging factors and mechanism of beeswax-treated volume for the Annals of the Joseon Dynasty, Paper Technology 25:39-47 (2011).
 6. Yang, E. J., Choi, K. H., Kang, Y. S., Cho, J. H., and Jeong, H. Y., The effect of air quality and humidity on aged characteristics of beeswax-treated paper during artificial aging, Conservation Studies 33:45-55 (2012).
 7. Choi, K. H., Cho, J. H., Kang, Y. S., Yang, E. J., and Jeong, H. Y., Studies on the aging characteristics in different parts of beeswax-treated duplicates during humidified artificial aging, Journal of Korea TAPPI 44(5):72-79 (2012).
 8. Kang, Y. S., Choi, K.-H., Cho, J. H., Yang, E. J., and Jeong, H. Y., Characteristics of VOCs emitted from Hanji and waxed volume according to artificial heat treatment, The Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage, Proceedings of the 36th Conference of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage, pp. 5-8 (2011).
 9. Kang, Y. S., Choi, K.-H., and Yang, E. J., Characteristics of beeswax-treated Hanji aged by closed and ventilated chamber, Journal of Korea TAPPI 44(6):9-14 (2012).
 10. Kwang, K. H., Lee, K. J., and Kim, H. J., Evaluation of the beeswax applying and dewaxing technique of Hanji, and their ageing behaviors, Journal of Korea TAPPI 42(3):58-66 (2010).
 11. Kwang, K. H., and Kim, H. J., Studies on the reinforcement treatment of aged Hanji using cellulose derivative solutions, Journal of Korea TAPPI 43(2):40-48 (2011).
 12. Kim, K. J., Lee, M. H., and Eom, T. J., Strengthening treatment of aged Hanji with solvent soluble polymers, Journal of Korea TAPPI 44(1):1-9 (2012).
 13. Cho, B.-U., Choi, D.-C., and Jo, B.-M., Effect of dewaxing ratio of beeswax-treated Hanji by heat and pressure method on aging behavior of dewaxed Hanji, Journal of Korea TAPPI 44(3):15-21 (2012).
 14. Choi, D.-C., Choi, E.-Y., Jo, B.-M., and Cho, B.-U., Optimal organic solvent extraction method for dewaxing of beeswax-treated Hanji, Journal of Korea TAPPI 44(6):50-57 (2012).
 15. Jeong, H. Y., Choi, K. H., Lee, K. S., and Jo, B. M., Studies on conservation of the beeswax-treated Annals of Joseon Dynasty, Journal of Korea TAPPI 44(6):70-78 (2012).
 16. Jo, B. M., Dewaxing technique for restoration of beeswax treated volume, 2013 Reviving the Annals of Joseon Dynasty Symposium Proceedings, National Research Institute of Cultural Heritage, Seoul, pp. 97-124.
 17. Eom, T. J., Enhance the strength for beeswax treated volume of the Annals of Joseon Dynasty, 2013 Reviving the Annals of Joseon Dynasty Symposium Proceedings, National Research Institute of Cultural Heritage, Seoul, pp. 129-148.