

## 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구(제3보) -습열열화처리를 이용한 복원용 한지의 내구성 평가-

정선화<sup>†</sup> · 정선영<sup>1</sup> · 서진호<sup>2</sup> · 정소영<sup>3</sup>

접수일(2013년 9월 30일), 수정일(2013년 10월 20일), 채택일(2013년 10월 22일)

## The Study of Restoration Technique of Wax-Treated Volume for the Annals of the Joseon Dynasty (III) -Evaluation of Durability of Korean Traditional Paper using Moist-heat Aging Treatment-

Seon-Hwa Jeong<sup>†</sup>, Sun-Young Jeong<sup>1</sup>, Jin-Ho Seo<sup>2</sup> and So-Young Jeong<sup>3</sup>

Received September 30, 2013; Received in revised form October 20, 2013; Accepted October 22, 2013

### ABSTRACT

To explore the paper materials for restoration of the Annals of the Joseon Dyansty, durability of the three type of the traditional Korean Papers were estimated in this study, through moist heat artificial aging test. Three types(D, F, and G) which showed the best preservation performance in dry heat and UV treatment in the previous study were selected and artificial accelerated aging treatment with moist-heat process was conducted; the viscosity change rate was D> G> F; folding endurance G> D> F; L\* value F> D> G; a\* and b\* change rate D> G> F; brightness decrease rate D> G> F, suggesting paper F showed the least change rate in physical/optical properties. Also the CLSM image observation showed fair coherence among fibers and confirmed paper mulberry. And in FDI extraction from each sample, paper F showed the highest value.

Overall, paper F (traditional glossy paper) showed the highest stability against thermal treatment. It

• 국립문화재연구소 문화재보존과학센터(Cultural Heritage Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage, 472 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 702-701, Korea)

1 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과(Dept. of Bio-based materials, College of Agriculture and Life Sciences, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea)

2 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과(Dept. of Forest Products, College of Forest Science, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, 3 국립문화재연구소 보존과학연구실(Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, 472 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 702-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail : jeongsh0707@korea.kr

confirms that paper F is suitable as restoration paper for tributary remains including the annals of the Joseon Dynasty for its steady strength/viscosity decrease rate and color change rate.

**Keywords:** *The Annals of the Joseon Dynasty, moist-heat aging treatment, viscosity, folding endurance,  $L^* \cdot a^* \cdot b^*$ , CLSM(Confocal Laser Scanning Microscope)*

## 1. 서론

조선왕조실록은 472년간의 역사를 편년체로 기록한 책으로써 1997년에 훈민정음과 함께 유네스코 세계기록유산으로 지정되었다. 제작 초기 방충효과 등 보존성을 향상시키기 위해 밀랍을 사용한 시기가 있었으며, 이를 밀랍본이라 한다. 그러나 조선왕조실록 보존상태 조사 결과에 의하면 이러한 밀랍본들은 일부 경화되어 부러지거나 교착되었을 뿐만 아니라 변색 등으로 심각하게 손상된 것으로 나타났으며, 이는 밀랍에 의한 것으로 밝혀졌다. 이에 실록 밀랍본에 대한 연구의 필요성을 인지하고 이에 대한 많은 연구들이 진행되어 왔다.

지금까지 조선왕조실록 밀랍본에 대한 연구는 실록의 손상원인 규명,<sup>1)</sup> 밀랍본의 밀랍제거를 위한 기초적인 보존 상태조사,<sup>2)</sup> 실록 원재료에 대한 제작기법,<sup>3)</sup> 인공축진열화특성에 따른 복원용지의 특성분석,<sup>4,5)</sup> 탈랍 및 강도보강기술,<sup>6,7)</sup> 장기보관기술<sup>8)</sup> 등의 연구들이 진행되었다. 이 중 실록의 복원용지 탐색을 위한 연구로는 온도 및 자외선에 의한 열화거동 평가,<sup>9,10)</sup>와 열화특성에 따른 oxidation index 분석<sup>11)</sup> 등이 있다.

선행연구 결과에서 전국 5개 지역, 8개 수록한지업체 10종류의 다양한 한지에 대한 온도 및 자외선 조사

처리에 의한 인공축진열화시험 후 보존성이 우수한 한지를 탐색한 바 있다.<sup>8)</sup>

일반적으로 한지는 온도와 빛에도 매우 민감하게 반응하여 손상되지만 습도에 의한 영향도 매우 크게 작용한다. 따라서 본 연구에서는 온도 및 자외선 열화에 안정하였던 3종류의 한지를 선정하여 가온 가습에 의한 인공축진열화처리를 실시하고 열화특성을 비교분석하여 복원용 한지로서의 내구성을 평가하고자 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

분석용 한지시료는 앞에서 전국 5개 지역, 8개 수록한지업체 10종류의 다양한 한지 시료 중 선행연구를 통해 보존성이 우수하다고 판단된 전통한지를 주문제작하여 사용하였다. 각 한지시료 특징은 Table 1과 같다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 인공축진 열화실험

열화거동 평가는 종이류의 보존성을 평가하는 지표로 활용되고 있다.<sup>12)</sup> 이는 단기간에 자연현상을 모방

**Table 1. Properties of Hanjis to use experiment**

Item	Hanji producing district	Paper mulberry growing district	Paper making method	Lye	Dispersing agent	Dryer type	Dochim	Starch treatment	Layer
D	Gyeonggi do	Gapyeong	Owebal	Buckwheat stem ash					
F	Gyeongsang do	Itself	Owebal	Buckwheat stem ash	Abelmosk	Steam-heat	○	○	Two
G	Chungcheong do	Itself	Owebal	NaOH, Soybean ash					

하여 그 열화거동 등을 파악하게 되는데, 본 연구에서는 습도와 온도에 의해 강제 열화시켰다. KS M ISO 5630-3 규격에 의거하여 온도 80℃, 상대습도 65% 조건으로, 열화기간 30일, 60일, 100일, 150일, 200일 간 습열처리 인공촉진열화를 실시하였다.

### 2.2.2 점도측정

셀룰로오스의 중합도는 종이나 섬유의 강도와 밀접한 관계를 맺고 있기 때문에 종이에 있어서는 열화의 진행정도나 보존성을 나타내는 지표로 사용되고 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서는 이러한 셀룰로오스의 중합도를 측정하는 방법으로 오스왈드 점도법을 이용하여 점도를 측정하였다.

### 2.2.3 물리적, 광학적 특성 측정

열화처리 전후 한지 시료의 물리적 특징은 종이의 열화와 직접적인 관련이 있는 내절강도(folding endurance)를 측정하였다(하중 1.0 kg). 내절강도는 KS M ISO 5626에 따라 폭 1.5 cm, 길이 15 cm로 재단하여 각각 10회 반복 측정할 수 있도록 sampling 한 후 MIT 내절강도 측정기를 사용하여 측정하였다. 광학적 특징은 색도계(BYK Gardner, Spectro guide, Germany)를 사용하여 색도와 백색도를 측정하였다. 특히 색도의 측정기준은 KS A0063의 규정에 따라 열화시간에 따른 한지 sample을 측정하여 CIE L\*, a\*, b\* 표색계의 색차로 표시하였다. 물성 측정용 시료는 온도 23±1℃, 상대습도 50±2℃로 조절된 항온·항습실에서 24시간 이상 조습처리 하였다.

### 2.2.4 CLSM 측정

공초점 레이저 주사현미경(Confocal Laser Scanning Microscope)은 비파괴적인 분석방법으로 종이에 광학적 주사를 할 수 있는 특징을 이용하여 고해상도의 이미지를 관찰하고 펄프 섬유의 3D 재구성에 유용한 도구로써 사용되어 왔다.<sup>14)</sup> 이는 시료에 파괴나 손상을 가하지 않고 내부 구조의 특성을 나타내는 화상을 생성 시켜주는 장치로서 종이를 연구하는 분야에 다양하게 적용되고 있다.<sup>15)</sup> 본 연구에서는 이를 사용하여 시료의 형태학적 특성을 관찰하였으며, CLSM을 통하여 얻은 이미지를 image processing program인 TDI scope에 적용하여 섬유분포면적을 계산하였다. 각각

의 시트로부터 주사한 층의 수를 섬유분포지수 계산에 사용하였으며, 그 계산식은 다음과 같다.

$$FDI = AFD / NML$$

AFD = fiber distributed area

NML = number of measured layer by scanning

$$AFD = [ AS / AT ] \times 100$$

AS = sum of fiber measured area from all layers

AT = total area in calculation

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 습열처리 인공촉진 열화실험에 따른 한지의 물성 변화

#### 3.1.1 한지의 점도 분석

종이의 대부분을 차지하고 있는 셀룰로오스는 분자량, 중합도 및 그 분포 상태에 크게 의존한다. 고분자로서의 셀룰로오스가 열적, 기계적, 화학적인 처리를 받으면 분자쇄가 절단되며 중합도가 저하된다. 일반적으로 셀룰로오스의 중합도와 셀룰로오스 점도는 상호관계를 보이고 있다. Fig. 1은 열화 시간에 따른 각 한지의 점도변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 열화 전 전통 한지의 점도는 약 100 cPs에 이르고 있는데 비하여 200일 열화 후 점도가 약 15 cPs 이하로 확인됨에 따라 셀룰로오스 분해가 진행됨을 확인할 수 있었다. 각 한지별

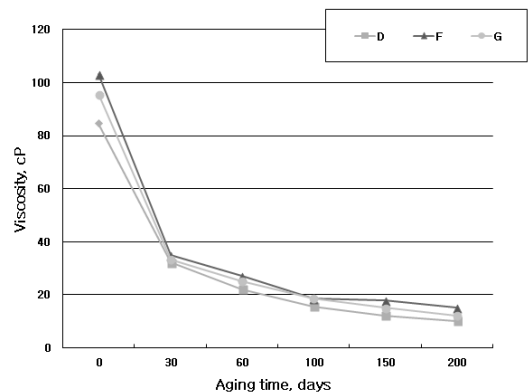


Fig. 1. Effect of moist-heat accelerated aging (80℃, 65%) on viscosity of Hanjis.

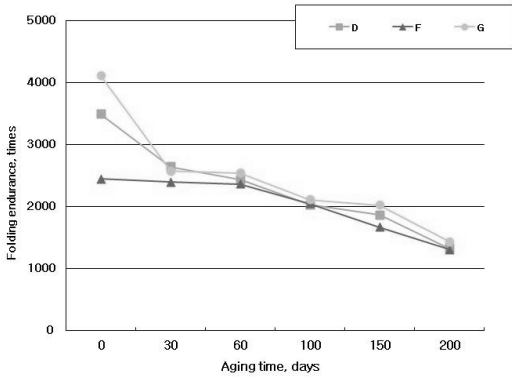


Fig. 2. Effect of moist-heat accelerated aging (80°C, 65%) on folding endurance of Hanjis.

점도 변화율을 살펴보면 한지 D는 88.05%, F는 85.49%, G는 87.45%로 한지 F가 가장 낮은 변화율을 나타내어 내구성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

3.1.2 한지의 내절강도 변화

습열열화 처리시간에 따른 내절강도 변화는 Fig. 2에 나타내었다. D, F, G 한지 모두 시간이 경과함에 따라 내절강도가 감소함을 확인할 수 있었고, 각 한지의 내절강도 변화율을 살펴보면 한지 F는 46.7%, D는 61.9%, G는 65.2%로 나타나 한지 F의 강도적 내구성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

3.1.3 한지의 광학적 성질 변화

습열열화처리가 각 한지의 광학적 특성에 미치는 영

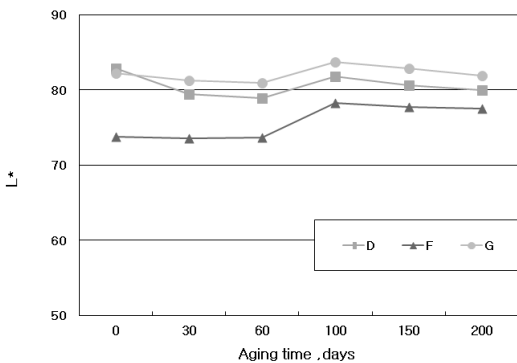


Fig. 3. Effect of moist-heat accelerated aging (80°C, 65%) on L\* of Hanjis.

향을 평가하기 위하여 색도 및 백색도 변화를 측정 한 결과는 Figs. 3-6에 나타내었다. 한지의 색차는 원료 및 제조공정상의 차이에 따라 다소 상이한 결과들을 보였

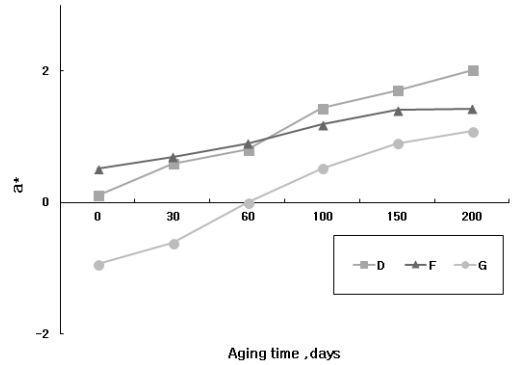


Fig. 4. Effect of moist-heat accelerated aging (80°C, 65%) on a\* of Hanjis.

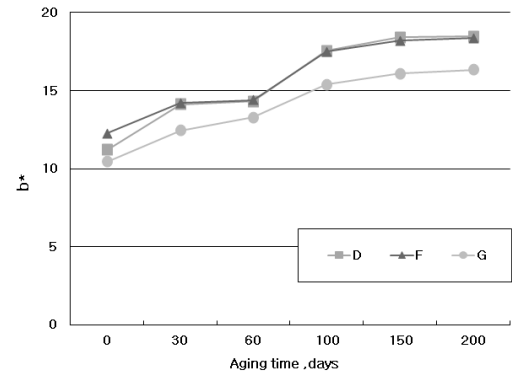


Fig. 5. Effect of moist-heat accelerated aging (80°C, 65%) on b\* of Hanjis.

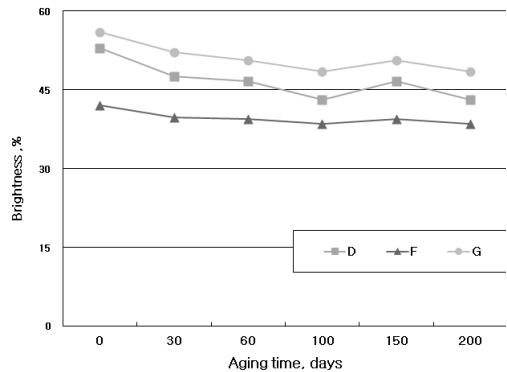


Fig. 6. Effect of moist-heat accelerated aging (80°C, 65%) on brightness of Hanjis.

다. 전체적으로 열화시간 경과에 따라  $L^*$ 값과 백색도는 감소하고,  $a^*$ ,  $b^*$ 값은 증가하는 전형적인 열화특성의 경향을 확인할 수 있었다. 각 한지별 광학적 특성 변화율을 살펴보면 한지 F의 변화율이 가장 낮게 나타나 광학적 내구성이 가장 좋은 것을 알 수 있었다.

### 3.2 습열처리 인공촉진 열화실험에 따른 CLSM 변화

#### 3.2.1 CLSM image 분석

습열열화처리 전 각 한지시료들의 CLSM 분석을 실시한 결과, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 한지 D, F, G 모두 섬유 간 양호한 결합력을 보여 두께방향에서도 섬유들이 치밀하게 배열되어 있음을 알 수 있었다. 특히 z-방향으로의 섬유배열이 매우 양호함을 알 수 있었다. 이

는 닥나무 인피섬유만의 결합으로 인한 섬유 간 공극들을 전분 및 도침치리로 보강시킴으로써 두께방향으로의 섬유 간 결합력을 강화시켰기 때문으로 생각된다. Fig. 8에서는 닥나무 인피섬유에서만 확인할 수 있는 transparent membrane, dislocation, cross-marking 등이 자세히 관찰되었다.

#### 3.2.2 섬유분포지수(Fiber distribution index, FDI) 산정

습열열화처리에 대한 손상정도를 파악하기 위해 섬유분포지수(Fiber distribution index, FDI)를 도입하여 열화지에 대한 분석을 실시한 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 3 종류의 한지 모두 열화거동 시간이 길어질수록 섬유분포지수는 감소하였다. 한지 원지와 200일 열화 후 모두 한지 F의 FDI값이 높았으며, 감소율에 있어

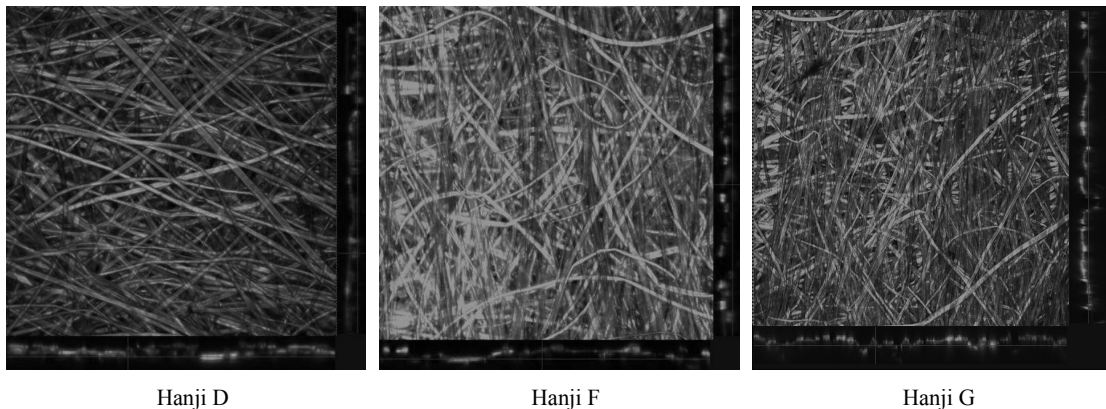


Fig. 7. CLSM images of x-y plane image and z-direction image.

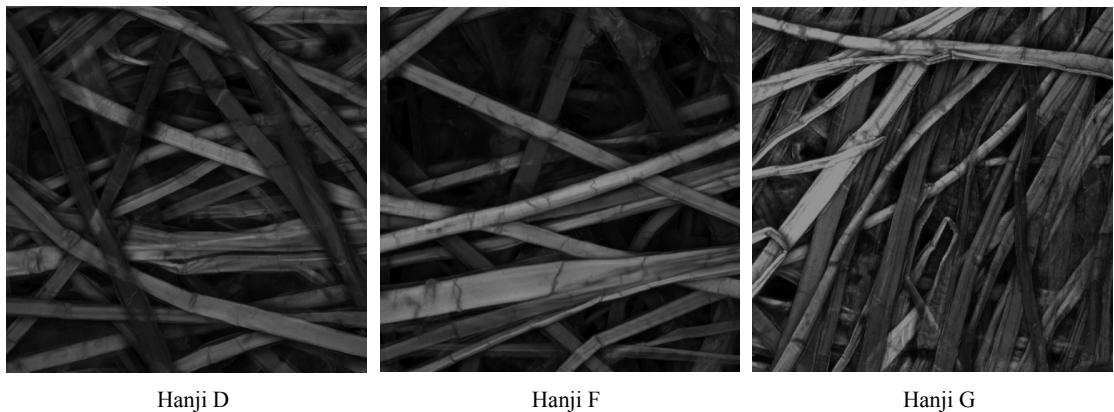


Fig. 8. CLSM images of Hanji samples(400×).

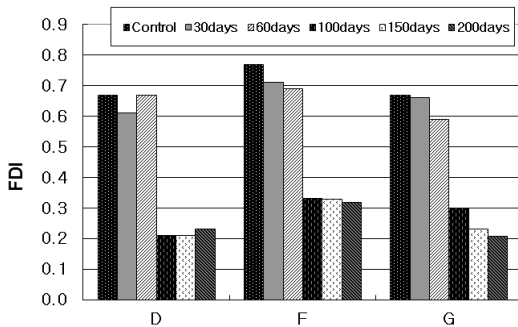


Fig. 9. Effect of moist-heat accelerated aging (80°C, 65%) on fiber distribution index (FDI) of Hanjis.

서 각 지종별(D, F, G)로 65.5%, 58.6%, 69.3%로 나타남으로써 한지 F가 다른 두 종류 한지보다 열화에 안정적임을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 열화처리에 따른 강도의 변화율(3.1)과 유사한 결과를 나타내었으므로 이러한 상관관계를 이용하여 섬유분포지수를 이용한 복원용지의 내구성 예측에 유용한 지표로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

실록 복원용 한지 탐색을 위해 3종의 전통한지에 대한 습열 인공열화에 따른 보존성을 분석한 결과는 다음과 같다. 먼저 점도의 변화율은 D > G > F, 내절도의 변화율은 G > D > F, L\*값의 변화율은 F > D > G, a\*와 b\*의 변화율은 D > G > F, 백색도의 감소율 또한 D > G > F로 한지 F가 물리적 및 광학적 성질의 변화율이 가장 적었다. 또한 CLSM 분석을 통해 각 시료의 섬유분포지수(FDI)를 산출한 결과, 한지 F가 가장 높은 값을 나타내었다.

따라서 전통 이합 전분 도침지인 한지 F의 내구성이 가장 우수한 것으로 나타나 실록 복원용 한지로서 가장 적합한 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 문화유산 융복합연구 중 『조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구』의 일환으로 진행되었습니다.

#### Literature Cited

1. Jo, B. M., Kim, H. J., Choi, T. H., Eom, T. J., and Jeong, Y. J., Analysis of the paper property for restoration of Annals of the Joseon Dynasty, Proceedings of the 24th national meeting of the Korean society of conservation science for cultural properties, pp. 16-22 (2006).
2. Jeong, S. Y., Lee, H. Y., Chung, Y. J., and Eom, D. S., Investigation of conservation state on the waxed volumes of Annals of the Joseon Dynasty, Conservation 25:119-131 (2004).
3. Jo, B. M., Kim, H. J., Choi, T. H., Eom, T. J., Park, J. S., and Jeong, S. Y., Investigation of physical, optical property and conservation state of Annals of the Joseon Dynasty, Proceedings of the 24th national meeting of the Korean society of conservation science for cultural properties, pp. 174-180 (2006).
4. Jo, B. M., Kim, H. J., Jeong, M. J., Choi, T. H., and Eom, T. J., Study on fiber analysis and identification of the papermaking methods of the Annals of King Sejong, Proceedings of Fall Conference of the Korea TAPPI, pp. 337-342 (2006).
5. Jo, B. M., Eom, T. J., Lee, Y. W., Lee, J. G., and Kang, G. Y., Dewaxing and reinforcing techniques for the restoration of beeswax-treated annals, Technical research report (2011).
6. Jo, B. M., Choi, T. H., Kim, H. J., Eom, T. J., Park, J. S., Lee, J. G., and Lee, Y. W., The study of restoration technique of beeswax-treated volume for the Annals of the Joseon Dynasty, Research reports (2006-2011).
7. Song, K. J., Shin, B. J., Park, C. S., and Lee, I. S., Preliminary investigations to preserve the Annals of the Joseon Dynasty(1), Seoul National University Press, pp. 195-235 (2005).
8. National Research Institute of Cultural Heritage, The study of restoration technique of beeswax-treated volume for the Annals of the Joseon Dynasty, Research reports (2006-201).
9. Jeong, S. H., Jeong, S. Y., and Seo, J. H., The study of restoration technique of wax-treated volume for the Annals of the Joseon Dynasty(II)-Evaluation of aging characteristics of Korean traditional paper, Hanji as

- the restoration material of the annals-, Journal of Korea TAPPI 40(2):43-56 (2008).
10. Seo, J. H., Jeong, S. Y., and Jeong, S. H., The research of restoration paper (Hanji) as solution of damage in the bees-waxed volume of the Annals of Joseon Dynasty, Conservation studies 28:5-17 (2007).
  11. Seo, J. H., Jeong, S. Y., and Jeong, S. H., The analysis of the oxidation index of Korea traditional paper (Hanji) which is used as the restoration paper of the waxed volume in the Annals of Joseon Dynasty, Journal of Korea TAPPI 40(1):55-61 (2008).
  12. Jo, B. M., Kim, H. J., Choi, T. H., and Eom, T. J., Analysis on deterioration behaviors of the bees-wax-treated Annals of Joseon Dynasty, Conservation studies 28:22-37 (2007).
  13. Lee, M. W., Park, J. S., Park, D. H., and Seo, Y. B., Comparison of cellulose DP measurements using the CED(Cupriethylene diamine) and NMMO(N-methylmorpholine-N-oxide), Journal of Korea TAPPI 42(5):62-66 (2010).
  14. Jeong, S. H., and Cho, N. S., Study on morphology and physical properties of Indian mallow (*Abutilon avicennae Gaertner*) fibers by CLSM( I ), Journal of Korea TAPPI 34(2):61-66 (2002).
  15. Lee, J. H., and Park, J. M., Analysis of printed image depending on mixing ratios of softwood and hardwood fibers using image analyzer and CLSM, Journal of Korea TAPPI 34(3):25-31 (2002).