

전통한지 복원을 위한 기초연구

문 성 필

전북대학교 농업생명과학대학 산림과학부

1. 서론

우리 선조들의 제지기술 및 인쇄문화의 우수성은 이미 오래전부터 세계적으로 인정받아 조선왕조실록의 경우 유네스코의 세계기록유산으로 등록되어있다. 또한 세계 최고의 목판 인쇄물인 무구정광대다라니경(無垢淨光大陀羅尼經, 751년)도 우리나라에서 발견되었다. 우리가 이러한 우수한 문화유산을 가지고 있지만, 유감스럽게도 아직까지 무엇이 전통한지인지, 각 시대에 어떤 종이 가 있었는지, 이들이 어떻게 만들어졌는지 정확한 기록이 별로 없다. 따라서 이들을 복원하는 것이 많은 어려움이 있다. 근래 국내의 일부 학자들에 의하여 고려, 조선시대에 제조되었던 한지에 대한 기록을 분석하고 이를 토대로 일부 지장들이나 학자들이 복원하거나 재현하려고 노력 하고 있으나, 이들 기술이 학술 논문으로 발표되거나 전해진 것이 별로 없다. 단지 도침의 효과, 일부 전통지의 내구성 관련 실험, 쌍발 및 외발뜨기에 따른 섬유배향 및 강도, 발목특성 등이 연구되어 있을 뿐이다. 따라서 이러한 자료나 연구 내용만으로는 우리조상들이 제조한 다양하고 뛰어난 품질의 한지를 설명하고 재현하는데 어려움이 많을 것으로 생각된다.

본 연구는 전통한지 복원을 위한 첫 단계로서 1) 닥나무 인피섬유의 섬유화를 위하여 사용된 전통 잿물의 분석하고, 이를 토대로 2) 닥나무 인피섬유를 잿물의 주성분으로 증자, 3) 제조된 한지의 물성 및 열화특성 등의 검토를 통하여 다양한 종류의 전통 한지 복원을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

잿물의 제조를 위하여 전북 지방의 한지제조 기술자들의 구전을 근거로 5 종류의 농업 부산물(고춧대, 콩대, 매밀대, 밀대, 보릿대)을 잿물 제조의 원료로 사용하였다. 잿물 제조를 위하여 열매 및 뿌리를 제거한 이들 원료들을 완전히 灰化시켰다. 한편, 전통 한지 제조를 위하여 사용된 회분은 콩대와 매밀대를 혼합하여 회화시킨 것(재료의 혼

함비율은 불확실)으로서 전주시 소재 고려특수한지 공업사로부터 제공받았다.

닥나무 백피는 국산 1년생으로서 전주시 소재 고려특수한지 공업사로부터 구입하였다. 구입한 백피는 4 - 5 cm 간격으로 절단하고 균일하게 혼합한 후, 전건 20 g 단위로 나누어 소용량 증자실험에 사용하였다. 대용량 증자에 사용된 백피는 윗부분과 아랫부분의 제거하고 나머지 부분을 20 - 30 cm 간격으로 절단하여 제조하였다. 백피의 화학적 조성 확인을 위하여 일부 백피는 분쇄하여 그 분말을 실험에 사용하였다.

2.2 잣물의 제조와 화학조성 분석

상술한 灰分은 비이커에 넣고 증류이온교환수를 부어 잣물을 얻었다. 불용부를 여과하고 가용부인 잣물은 테플론제 비이커 상에서 농축, 분말화시켜 이를 분석시료로 사용하였다.

일정 양의 잣물에 과잉의 염화칼슘 용액을 넣어 잣물에 존재하는 탄산칼륨을 난용성인 탄산칼슘으로 전환시켰다. 이때 생성된 침전은 증류이온교환수, 50% 에탄올, 무수에탄올 순으로 세정하고 건조 후 탄산칼륨 양을 계산하였다. 또한 빠른 분석을 위하여 염산으로 잣물을 적정하여 탄산칼륨 함량을 구하였다. 그리고 잣물의 성분을 광범위하게 분석하기 위하여 SEM-EDS, XRD, AAS, 이온 크로마토그래프를 사용하였다.

2.3 백피 및 증자된 백피의 분석

닥나무 백피의 화학조성 분석은 일반 목재분석법에 준하여 실시¹⁾하였다. 이때 회분 함량, 열수 및 1% 가성소다 추출물, 홀로셀룰로오스 및 리그닌 정량은 80 mesh 이상의 백피 분말을, 알코올-벤젠 추출과 펙틴 정량은 1 × 1 cm 크기의 백피를 그대로 사용하였다. 백피중의 펙틴 함량은 carbazole-황산법^{2,3)}을 적용하였다. 증자 후 백피의 Kappa가는 TAPPI 표준(T 236 cm-85)에 준하여 측정하였다. 펄프의 백색도 측정을 위하여 증자 펄프는 블렌더로 해리시키고 평량 250 g/m²의 원형 시트를 제작한 후 백색도를 측정하였다.

2.4 蒸煮 및 抄紙

백피의 소용량 증자조건은 Table 2에 나타내었다. 증자에는 1 L 용량의 스테인레스 스틸제 비이커를 사용하였으며, 증자 동안에 시계접시를 덮어 증자액의 증발을 방지하였다. 증자 후 내용물은 먼 보자기에 넣고 짜서 폐액을 제거한 후 수돗물로 세정하였다. 폐액은 실온으로 식힌 후에 pH를 측정하였고, 洗淨펄프는 잘게 찢어 50℃ 송풍 건조 후, 펄프수율을 측정하였다.

대용량 증자는 4.3 L 용량의 스테인레스 스틸제 용기에 백피 200 g(o.d)과 증자약품

인 가성소다 또는 탄산칼륨을 전건 백피에 대하여 750 mmol 넣고 액비 15로 하여 증자액의 비등 온도에서 1시간 증자하였다. 증자 후의 백피는 면 자루에 넣고 폐액을 제거한 후, 수돗물로 충분히 세정하였다. 제거된 폐액은 실온으로 냉각하고 그 pH를 측정하였다. 세정 후의 펄프는 원심 탈수하고 이중 일부를 취하여 수율, Kappa가 및 백

Table 1. Cooking conditions of bast fiber⁴⁾

Bast fiber (g)	20.0 (o.d)
Cooking chemicals	K ₂ CO ₃ , NaOH, Na ₂ CO ₃
Chemical dosage (mmol)	~ 200
Liquor to bast fiber ratio	15
Cooking temperature (°C)	Boiling point of cooking liquor
Cooking time (min.)	10 - 120

색도를 측정하였다. 세정 펄프 중에 섬유화 되지 않은 부분과 미량의 흑티를 제거한 후에 精選 펄프를 취하였다. 이들 펄프는 탈수 후 일부를 사용하여 함수율을 측정하고, 증자수율을 구하였다. 정선 펄프는 소용량(237 L)의 칼 비터로 15분간 해리시켰다. 초지에는 소형 초지발(63 × 45 cm)을 이용하였으며, 고려특수한지의 초지 기술자가 직접 쌍발뜨기로 초지하였다. 이때 분산제로 0.015%의 폴리아크릴아미드(日本 製鐵化學, 분자량 수백만)를 사용하였다. 기준 평량은 20 g/m²으로 하였다. 초지발을 이용하여 제조한 습지는 흡습지로 덮고 가압, 탈수 후에 표면온도 55°C의 열판상에서 건조시켰다.

2.5 인공 열화시험 및 물성

제조된 한지를 40 × 25 cm로 제단 후, 105±1°C의 송풍건조기에 넣고 열에 의한 열화를 실시하였다. 열화는 최장 30일로 하였으며, 3일 또는 5일마다 물리적 성질을 검토하였다. 또한 균일한 열 열화를 위하여 주기적으로 포개진 시편의 위치를 바꾸어 주었다.

열화 전·후 한지는 TAPPI 표준에 따라 조습시키고 백색도, 열단장 및 내절강도를 측정하였다. 백색도 측정의 경우 한지를 여러 번 접어 평량이 240 g/m²가 되도록 하였으며, 건조시 열판과 접촉한 면이 광원에 반사되도록 하여 측정하였다. 내절도 측정의 경우 하중을 0.5 kg으로 고정하여 실시하였다. 시편의 물성 측정은 구 (주)한솔제지(현 Norske Skog) 전주 공장내 품질관리실에서 실시하였다. 미열화 및 열화 한지의 pH는 일반적인 열침법⁵⁾으로 행하였다. 시료의 적외선 분광분석은 KBr정제법으로 하였으며, Shimadzu사의 FTIR 8201 PC로 측정하였다. X선 회절은 시편을 글라스제 플레이트에 점착시킨 후 Rigaku사의 X선 회절기(Rigaku III-A, Japan)로 분석하였다. 셀룰로오스의 결정화도는 Segal법⁶⁾으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 잿물의 화학적 조성

전통적으로 사용되어온 잿물을 EDS 분석한 결과 그림 Fig. 1에 나타낸 것처럼 잿물을 이루고 있는 원소의 대부분은 K로 90% 이상을 차지하고 있었다. Fig. 2는 잿물을

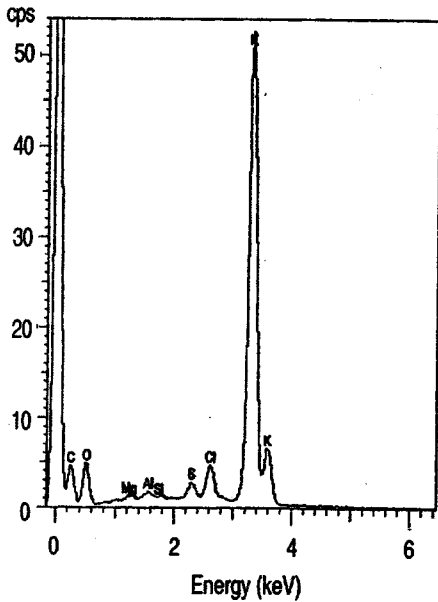


Fig. 1 EDS pattern of traditional lye."

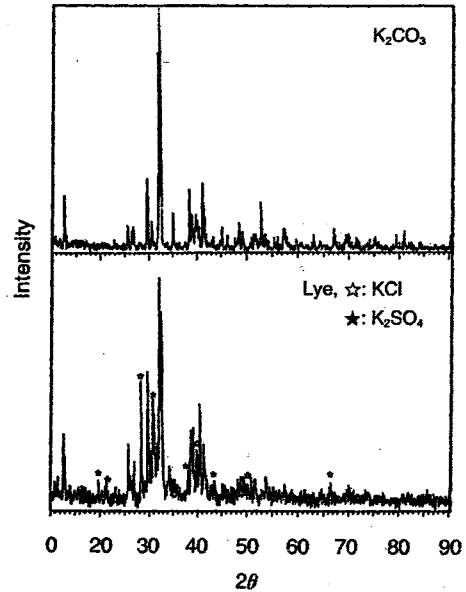


Fig. 2. XRD patterns of traditional lye and potassium carbonate.⁷⁾

구성하는 화합물을 분석하기 위하여 XRD분석을 실시하였다. 그 결과 대부분이 탄산칼륨으로 이루어져 있었으며, 일부 황산칼륨 및 염화칼륨이 검출되었다. 이들 중 탄산칼륨이 알카리성으로 백피 증자의 주된 역할을 하는 것으로 생각되었다. 염산으로 본 잿물을 분석한 결과 탄산칼륨은 87%로 탄산칼슘 침전분석 결과(82%)와 유사하였다.

Table 2는 실험에 사용된 다양한 농업 부산물로 제조한 잿물의 원소조성을 나타내었다. 이들의 원소분석 결과 92% 이상이 원소 K로 이루어져 있었다. 이들 잿물의 음이온 분석결과와 원소분석 결과 등을 조합하여 각 농업 부산물로부터 제조한 잿물의 화합물 조성을 Table 3에 나타내었다. 잿물을 이루고 있는 화합물은 탄산칼륨, 염화칼륨, 황산칼륨 및 질산칼륨이었다. 질산칼륨은 보리 및 밀대에만 존재하였다. 염화칼륨은 보리

Table 2. Ash, lye, element contents in various agricultural products⁷⁾

Sample	Ash (%)	Sol. ash (Lye, % on ash)	Element in lye(%)	
			K	Na
Buckwheat	12.0	53.4	98.0	1.5
Bean	5.7	40.1	98.8	1.0
Barley	7.4	22.1	93.5	5.2
Wheat	9.2	15.2	96.6	2.5
Red pepper	4.4	22.9	91.9	7.9

Note: Roots and grains or fruits of samples were removed before experiment.

Table 3. Ash, lye, element contents and potassium salt content in lye from various agricultural products⁷⁾

Sample	K ₂ CO ₃ (%)	KCl (%)	K ₂ SO ₄ (%)	KNO ₃ (%)
Buckwheat	30.1	38.8	31.2	-
Bean	85.4	1.7	12.9	-
Barley	-	61.7	32.4	5.6
Wheat	16.9	43.5	37.3	2.4
Red pepper	61.7	4.3	34.0	-

Notes : Amounts of KCl, K₂SO₄ and KNO₃ were calculated from the results of anion and cation analysis of each lye. K₂CO₃ (%) = 100 - (KCl + K₂SO₄ + KNO₃), Traditional lye contains 82% potassium carbonate.

및 밀대의 주된 화합물이었으며, 증자약품으로 사용될 수 있는 탄산칼륨 함량이 매우 낮았다. 콩대 및 고춧대는 회분 함량은 낮지만, 증자에 유용한 탄산칼륨 함량이 높아 메밀대와 함께 많이 전통젓물 제조에 많이 사용되었을 것으로 생각된다. 한편 메밀대는 탄산칼륨 함량이 30%정도로 낮지만, Table 2에 나타난 것처럼 회분 함량이 높을 뿐만 아니라 물 가용부(젓물 양)가 많아 이전부터 닥나무 증자를 위한 전통젓물 제조에 많이 사용된 것으로 생각되었다. 이상의 결과로부터 전통 젓물의 주된 원소는 K이며, 증자 약품으로 사용될 수 있는 화합물은 탄산칼륨이라는 것을 알 수 있었다. 따라서 시판 탄산칼륨을 이용하여 닥나무 백피를 증자하고 그 증자 특성을 검토하고자 하였다.

3.2 닥나무 백피의 탄산칼륨에 의한 증자 특성

Fig. 3에 닥나무 백피의 탄산칼륨 증자 시간에 따른 펄프 수율 변화를 나타내었다. 탄산칼륨의 경우 비교를 위하여 나타난 기존의 가성소다보다 백피의 증자 속도가 느렸다. 그러나 백피 섬유유의 중요한 결속인자인 펙틴⁸⁻¹⁰⁾의 경우 증자시간 10분에 80% 이상

이 제거되었다(Fig. 4). 이러한 급속한 펙틴의 제거로 백피가 증자개시 후 10분 이내에 이미 섬유화가 시작되어 본 탄산칼륨이 기존의 가성소다에 비하여 뛰어난 증자약품임을 알 수 있었다. Fig. 5는 다펀 백피에 소량 존재하는 펄프 수율과 리그닌과의 관계를 나타낸 것이다. 섬유화의 해리가 완전히 이루어지는 Kappa가 12 - 16의 범위에서 동일 Kappa가에 대한 펄프의 수율은 언제나 탄산칼륨 증자의 경우가 수% 높았다. 이러한 이유는 기존의 가성소다 용액보다 약알카리성인 탄산칼륨 수용액으로 백피를 증자함에 의하여 백피를 구성하는 헤미셀룰로오스나 알카리에 가용인 일부 저분자 셀룰로오스가 용출되지 않고 펄프에 남아있음에 의한 것으로 사료되었다.

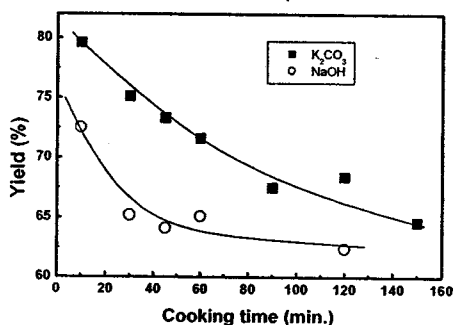


Fig. 3. Changes in pulp yield at various cooking times after potassium carbonate and sodium hydroxide cooking of bast fiber. Cooking condition: Bast fiber 20.0 g(o.d), chemical 36.2 mmol, liquor ratio 15, 1 hr at boiling temperature.⁴⁾

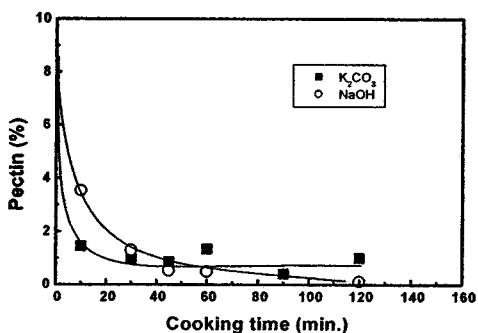


Fig. 4. Changes in pectin content at various cooking times after potassium carbonate and sodium hydroxide cooking of bast fiber.¹¹⁾

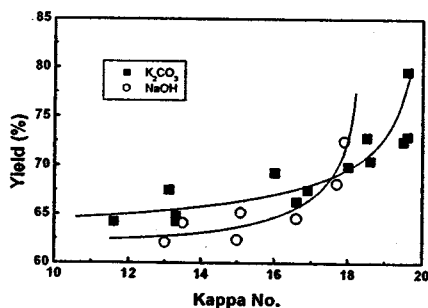


Fig. 5. Relation between pulp yield and Kappa number of bast fiber pulps cooked at various cooking times.⁴⁾

Cooking chemical	K ₂ CO ₃	NaOH
Pulp yield (%)	68	59
Kappa No.	14.8	11.0
Brightness (ISO)	47.3	59.8
Breaking length (km)	6.8	4.8
Folding endurance(times)	3,173	2,694

Bast fiber 200 g(o.d), chemical 750 mmol on bast fiber, liquor ratio 15, 1 hr at boiling temperature. Basis weight of handmade paper is 20 g/m².

Table 4. Properties of pulps and papers prepared by potassium carbonate and sodium hydroxide cooking with bast fiber.⁴⁾

이상의 소용량 실험을 토대로하여 대용량 증자실험을 실시하고 초지하여 그 물성을

Table 4에 나타내었다. 닥나무 백피를 동일 약품농도의 탄산칼륨과 가성소다로 유사한 Kappa가가 되도록 증자하면, 펄프 수율은 탄산칼륨의 경우가 가성소다의 그것보다 약 9% 높았다. 이들 펄프를 분산시켜 쌍발뜨기로 초지하고 제조된 한지에 대하여 물성을 측정된 결과 탄산칼륨 증자의 경우 백색도가 낮은 것 이외에는 열단장 및 내절강도가 가성소다의 그것보다 매우 우수하였다. 이러한 결과는 탄산칼륨과 같은 약알카리로 백피의 온화한 증자가 가능하였기 때문에 섬유 손상이 적었던 것에 기인하는 것으로

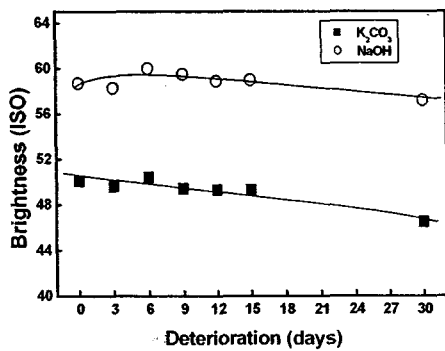


Fig. 6. The influence of deterioration on brightness. Deterioration was carried out in a forced convection oven at $105 \pm 1^\circ\text{C}$.¹¹⁾

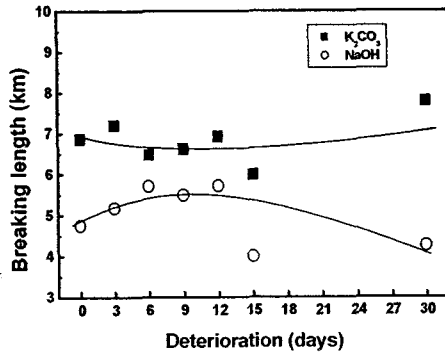


Fig. 7. The influence of deterioration on breaking length.¹¹⁾

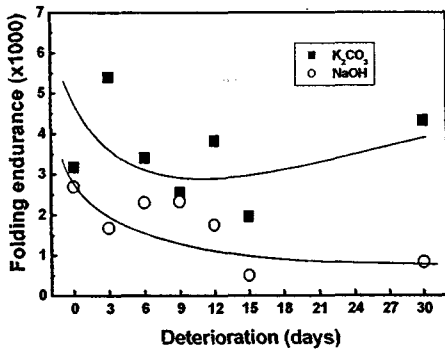


Fig. 8. The influence of deterioration on folding endurance.¹¹⁾

생각되었다.

3.3 탄산칼륨 증자 한지의 열 열화 특성

탄산칼륨 증자한지의 열화특성을 검토하기 위하여 105℃에서 최장 30일간 열 열화를 실시하고 그 물성변화를 측정하였다.

Fig. 6에 나타낸 것처럼 백색도의 경우 전체 열화 기간동안 약간의 백색도 저하만 관찰 되었다. Fig. 7은 열 열화 전후 한지의 열단장 변화를 나타낸 것이다. 탄산칼륨 증자 한지의 경우 30일간의 열 열화에도 여전히 처음과 유사한 정도의 높은 열단장을 나타내었다. 가성소다 증자한지의 경우 열 열화 12일까지 열단장이 약간 증가하는 현상이 관찰되었으나, 이후 다시 감소하였으며, 30일에는 처음과 유사한 강도를 나타내었다. 열 단장에 있어서 열화기간중 강도적 변화가 적거나 열화 초기에 오히려 증가하기도 하는 것은 열에 의한 섬유간 수소결합의 향상이 그 원인¹²⁾으로 생각된다. Fig. 8은 열 열화 전후 한지의 내절강도 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 목재섬유의 경우 인장강도와

Table 5. Crystallinity of handmade papers before and after heat aging.¹¹⁾

Chemical	Deterioration (days)	Crystallinity (%)
K ₂ CO ₃	0	73
	15	72
	30	74
NaOH	0	78
	15	72
	30	73

Deterioration was carried out in a forced convection oven at 105±1℃.

는 달리 열에 의하여 부스러지기 쉬운 상태가 되므로 내절강도에 있어서 매우 민감하다고 알려져 있다¹²⁾. 열화전 탄산칼륨 증자한지의 내절강도는 가성소다 증자한지보다 약간 높았으며, 열화 3일째 급격하게 증가하였다. 이후 급격하게 저하 하였으나, 열화 30일에도 여전히 높은 내절강도를 유지하고 있었다. 가성소다 증자한지의 경우 초기 3일째 급격한 내절강도의 저하가 관찰되었으나, 이후 약간 증가하다가 다시 감소하였다. 그러나, 열화 30일 후의 내절강도는 열화 전에 비하여 50%이

하로 매우 낮았다.

Table 5는 열 열화 전후의 셀룰로오스의 결정화도를 나타내었다. 결정화도의 경우 열화 시간 및 증자약품에 관계 없이 거의 일정하였다.

4. 결론

K는 전통젯물을 구성하는 주된 원소로 90% 이상을 차지하고 있었으며, 백피 증자약품으로 사용될 수 있는 화합물은 탄산칼륨이었다. 시판 탄산칼륨을 다펀 백피의 증자약품으로 사용한 결과 기존의 가성소다를 사용하는 것보다 용이하게 백피가 해섬되

있으며, 그 원인은 탄산칼륨이 닥나무 백피의 결속 인자인 펙틴을 용이하게 용출시키기 때문에 결론지을 수 있었다. 탄산칼륨으로 백피를 증자하면, 유사한 Kappa가에서 백색도가 가성소다로 증자한 것 보다 약간 낮은 것 이외에 펄프수율이 높고 뛰어난 물성의 한지 제조가 가능하였다. 또한 열 열화 특성도 뛰어나 우리 선조들이 제조한 한지가 왜 내구성이 뛰어난지를 본 연구 결과로부터 추측 할 수 있었다. 그러나 본 연구는 뛰어난 전통한지의 복원에 있어서 이제 단지 첫발을 들여놓은 것에 불과하므로 앞으로 학제간의 연구 등을 통하여 광범위하게 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

인 용 문 헌

- 1) 박상진의 3인 공역, 목재과학 실험서, 광일문화사, 1993.
- 2) 大木道則 外 3人 編著, 化學大辭典(下), 株式會社 東京化學同人, 東京, p. 2492(1989).
- 3) Whistler, R. L., Wolfrom, M. L., Bemiller, J. N., and Shafizadeh, F., Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. I, Academic Press, London, pp. 481-482(1962).
- 4) 문성필, 임금태, 펄프·종이기술 31(3), 83-89(1999).
- 5) 박상진의 3인 공역, 목재과학 실험서, 광일문화사, p. 587(1993).
- 6) Segal, L., J. J. Creely. Jr. A. E., and Martin C. M. Conrad, Textile Res. J. 29, 786(1959).
- 7) 문성필, 펄프·종이기술 31(1), 89-94(1999).
- 8) 中野準三 外 3人 共著, 木材化學, ユニ出版株式會社, 東京, p. 117(1983).
- 9) Alkorta, I., Gabisu, C., Llama, M. J., and Serra, J. L., Process Biochemistry 33(1), 21(1998).
- 10) 三井哲夫, 滿田久輝, 泰忠夫, 農藝化學實驗書, 第3卷, 第25刷, 産業書株式會社, 東京 p. 1,357(1986).
- 11) 이명기, 문성필, 펄프·종이기술 31(3), 90-95(1999).
- 12) Roberson, D. D., Tappi 59(12), 63(1976).