

열화된 종이자료의 탈산처리 및 강도 보강 특성

이귀복¹⁾ · 서영범²⁾ · 전양²⁾ · 박소연¹⁾

국립중앙도서관 자료보존실¹⁾, 충남대학교 임산공학과²⁾

1. 서론

장기간 보존하고 있는 종이자료의 보존처리 방법 중 건조화 및 산성화로 인한 열화된 종이자료를 종이 내 수분을 공급하고, 산성물질을 용출하는 방법인 습식세척법이 소개된 바 있지만 이것은 향후 발생하는 산이나 물리적 강도저하를 예방할 수 없기 때문에 근본적인 해결책이라 할 수 없다. 따라서 산성성분을 중화시키기 위한 적절한 탈산처리방법과 물리적 강도 보강처리가 요구된다.

이를 위해 본 연구에서는 일반적으로 사용되는 마그네슘 옥사이드와 탄산칼슘을 사용한 수용성 탈산처리방법을 적용하여 국립중앙도서관 보존된 연대별 시편을 가지고 탈산 수용액의 적정 농도와 탈산처리 반응시간에 따른 시편의 물성 변화를 측정하였다.

물리적 강도보강을 위해 전통적으로 사용되는 방법은 배접을 하는 것이다. 그러나 배접은 자료의 외형적 변형을 가져오고 배접면의 내용판독이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그리고 산성화가 진행된 자료의 경우 단순한 배접보다는 탈산처리를 먼저 실시한 후 물리적 강도 보강처리를 실시하는 것이 종이의 보존성 측면에서 바람직하다고 생각된다. 그래서 배접처리 대신에 methyl cellulose의 도포처리방법과 먼저 탈산처리 후 methyl cellulose를 도포처리하는 방법을 적용하였다.

또한, 인공적인 가속 열화를 통해서 종이의 pH 변화 및 강도 특성에 미치는 영향성에 대하여 비교 분석하여 열화된 종이의 보존성을 개선할 수 있는 방법을 찾아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 종이는 국립중앙도서관에 소장된 자료 중에서 산성화가 진행되고 있는 자료부터 최근의 자료까지 연도별로 선별 채취하여 공시재료로 사용하였다. 시료는 1950년~2000년도 자료로 이루어졌으며, 시료의 산성성분을 중화시키기 위한 탈산처리약제로 CaCO_3 , MgO 두 종류를 사용하였다. 또한 종이의 강도보강을 위하여 methyl cellulose를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 탈산 수용액 특성 분석

효과적인 보존처리를 위해 탄산칼슘수용액과 마그네슘옥사이드 수용액의 농도, 탈산처리시간, 탈산처리 약품의 표면 부착형태에 관한 탈산효과를 분석하였다.

2.2.2 가속열화 및 물성 측정

가속열화조건은 현재 자료 보존서고의 환경 기준인 온도 $20\pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $50\pm 5\%$ 를 고려하여 종이자료의 열화에 영향을 미치는 환경인자인 온도와 습도를 함께 적용한 가속열화조건으로 온도 $80\pm 2^\circ\text{C}$, $80\pm 2\%\text{RH}$ 조건을 선정하였다. 가속열화 기간은 10일(240시간), 20일(480시간) 처리하였다. 가속 열화 후 샘플링한 시료를 TAPPI method 402sp-98에 의거하여 23°C , $50\%\text{RH}$ 하에 24시간 이상 조습 처리 후 평량, 두께, pH 변화, 내절강도 등을 평가하였다.

2.2.3 종이표면잔류상태분석

탈산처리하지 않은 종지와 탈산 처리 후 종지를 $5\times 5\text{mm}$ 로 절단하여 시료대 위에 놓고, 종이표면에 골드코팅을 하여 종이 표면을 주사전자현미경으로 관찰 후 촬영하였다.

2.2.4 종지의 강도보강처리

시편에 methyl cellulose를 단독처리하는 방법과 탈산처리후 methyl cellulose를 도포처리하는 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈산 처리 수용액 농도 특성 분석

Fig.1은 각 약품의 농도변화에 따른 종이의 pH 변화를 나타내고 있다. pH 5.12로 산성을 띄는 1978년 종이자료는 탈산처리 후 종이의 초기 pH보다 모두 올라갔으며, 특히 마그네슘옥사이드 수용액으로 처리 시 효과가 더욱 두드러졌다. 탈산처리수용액의 농도별 효과에서는 0.1-0.4%까지 큰 차이는 없었으나, 0.4% 희석한 탈산처리 수용액은 처리 후 종이 표면에 탄산칼슘과 마그네슘옥사이드 입자들이 하얗게 잔류되었으며, 0.3% 수용액과 비슷한 종이 pH 상승효과를 가져왔다. 종이의 외관에 영향을 주지않는 상태에서 장기간 보존처리를 위해서는 가능한한 많은 약품의 잔류가 유리함을 고려할 때, 0.3%의 탈산처리 수용액이 가장 적절한 희석농도로 판단된다.

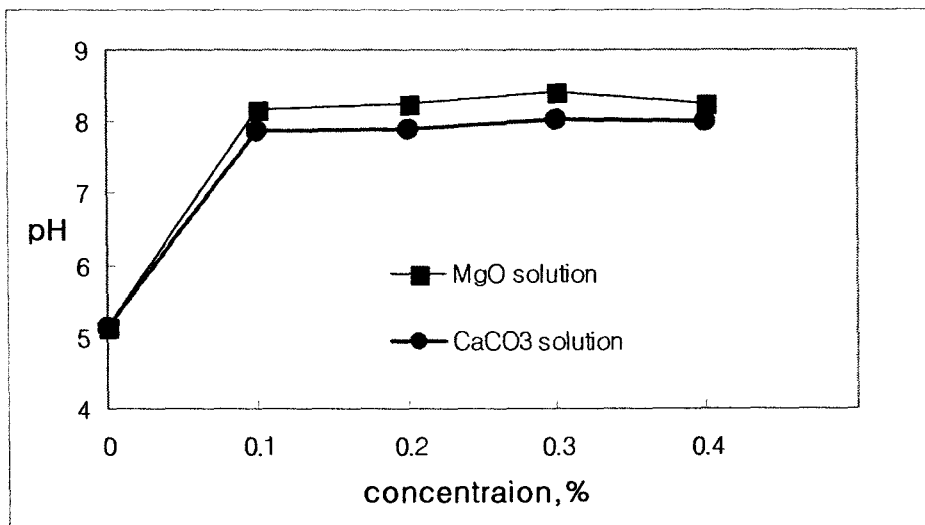


Fig. 1. pH change of paper according to concentration variation

3.2. 탈산처리 수용액의 적정처리 시간

탈산처리 수용액의 적정처리시간을 판단하기 위해 두 가지 약품의 침투시간에 따른 수

용액의 pH변화를 Fig. 2에서 보여주고 있다. 마그네슘옥사이드 수용액과 탄산칼슘 수용액을 0.3%로 희석하여 샘플들을 5분, 10분, 15분, 20분씩 침지처리하였을 때, 수용액의 색상은 점차 노란색으로 변화되었으며 15분후에는 변화가 적었다. 20분이 지난 후에도 더 이상 색상의 변화가 관찰되지 못하였고, 또한 탄산수용액 자체 pH 변화에서도 15분이 지난 후에는 더 이상 떨어지지 않았으며, 탄산칼슘 수용액은 약간 증가하는 것으로 보아 탈산처리시간은 15분 정도 처리하는 것이 적정처리시간으로 판단되었다.

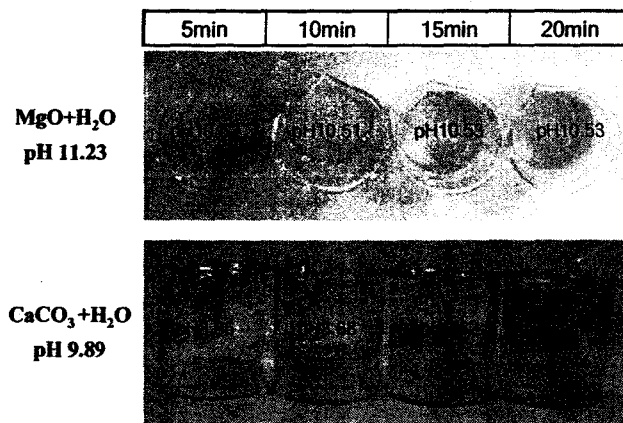


Fig. 2 Color and pH change of solution according to deacidification treatment times.

3.3 탈산 처리된 연도별 시편의 가속 열화 후 물성 변화

Fig.3과 4는 가속 열화 후 각 약품에 따른 종이의 pH 변화를 측정한 결과이다. 탈산처리 후 CaCO₃과 MgO 수용액 모두 가속열화 후에도 pH를 지속적으로 유지되었으며, CaCO₃ 수용액 보다 MgO 수용액 처리 시편에서 pH가 좀 더 높게 측정되었다. 열화된 종이자료의 탈산처리 및 가속열화를 통해 종이의 pH 변화를 관찰한 결과 CaCO₃과 MgO 처리 모두 중성 혹은 알칼리상태를 유지하였다.

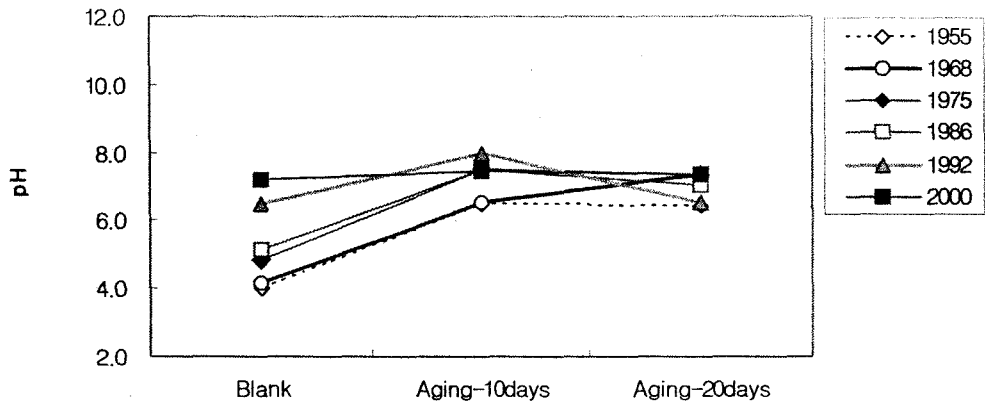


Fig. 3. pH change by accelerated aging time after CaCO₃ solution treatment.
(Blank is before CaCO₃ treatment, and no aging))

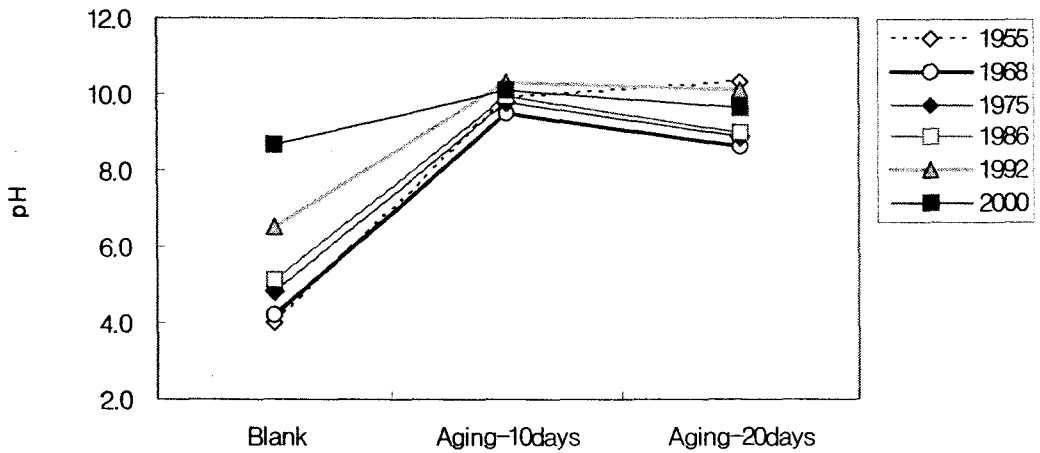


Fig. 4. pH change by accelerated aging time after MgO solution treatment.
(Blank is before MgO treatment, and no aging))

이론적으로 탈산약품은 종이 내부에 잔류하면서 종이의 열화를 예방하게 되는데 Fig.

5와 6은 CaCO₃과 MgO 수용액으로 탈산처리된 연대별 시편을 가속열화 후 각각의 내절강도를 측정된 결과이다. 전체시편에서 가속열화에 따른 내절강도는 급속하게 감소했으며, 1975년 이전의 시편들은 거의 측정이 불가할 정도로 떨어졌다. 이것은 이미 섬유 자체의 강도가 약한 것이 주된 원인으로 생각되며, CaCO₃과 MgO 수용액으로 탈산처리된 샘플의 강도유지는 1986, 1992, 2000년 시편에서만 가능했다. CaCO₃과 MgO 수용액 모두에서 가속열화에 따른 내절강도 감소 측면에서 MgO 수용액이 조금 높은 편이었지만 전체적으로 비슷하게 감소했다. 탈산처리는 종이의 pH를 유지하는 능력에서는 효과적이지만 물리적 강도를 보강하기 위한 다른 대책이 필요함을 보이고 있었다.

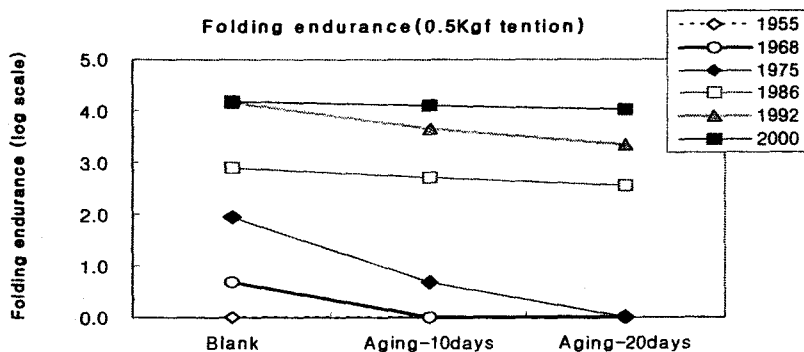


Fig. 5. Folding endurance(MD) variation by accelerated aging after CaCO₃ solution treatment.

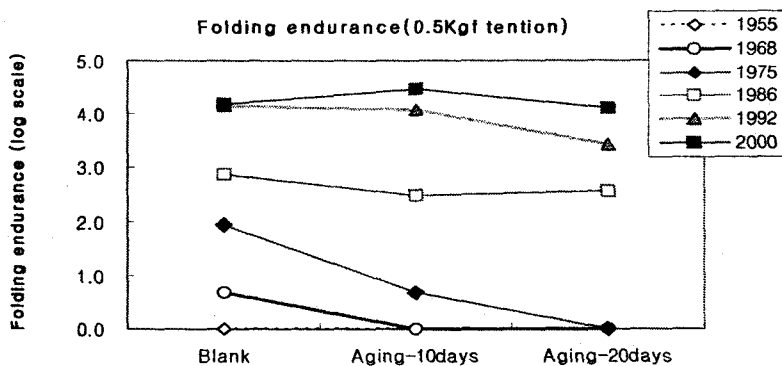


Fig. 6. Folding endurance(MD) variation by accelerated aging after MgO solution treatment.

3.4 종이표면잔류상태 분석

열화된 종이의 탈산처리 전·후 각각의 섬유들의 표면처리상태와 CaCO_3 , MgO 알칼리 입자들이 종이 표면에서 어떠한 형태로 잔류되었는지 알아보기 위해서 주사 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. Fig.7은 1955년 시편을 CaCO_3 수용액과 MgO 수용액으로 처리된 사진을 보이고 있다. CaCO_3 수용액은 각진 형태, MgO 입자들은 원형 상태로 섬유사이에 잔류하고 있었으며 MgO 의 입자들이 CaCO_3 보다 안정된 분산과 침투가 이루어졌다. 이러한 측면에서 탈산처리 수용액 자체의 pH와 표면잔류성이 중요한 요인으로 MgO 수용액이 CaCO_3 수용액보다 높은 pH와 입자들의 표면잔류상태를 볼 때 MgO 수용액이 더 효과적인 것으로 판단된다.

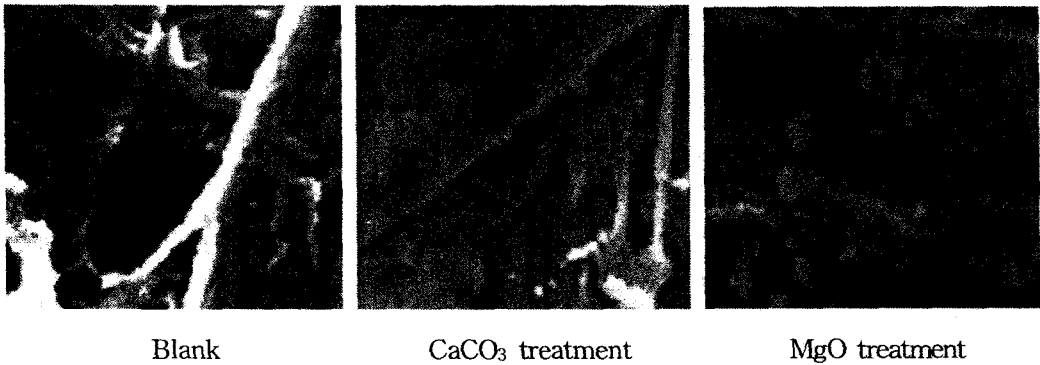


Fig. 7. SEM picture of 1955 samples by accelerated aging for 20days(x500).

3.5 종이의 강도보강처리 변화

Fig. 8은 종이의 강도 보강 처리를 위해 methyl cellulose 단독 처리한 결과로 공시편의 내절강도와 10일, 20일 열화한 후 내절강도를 나타내고 있다.

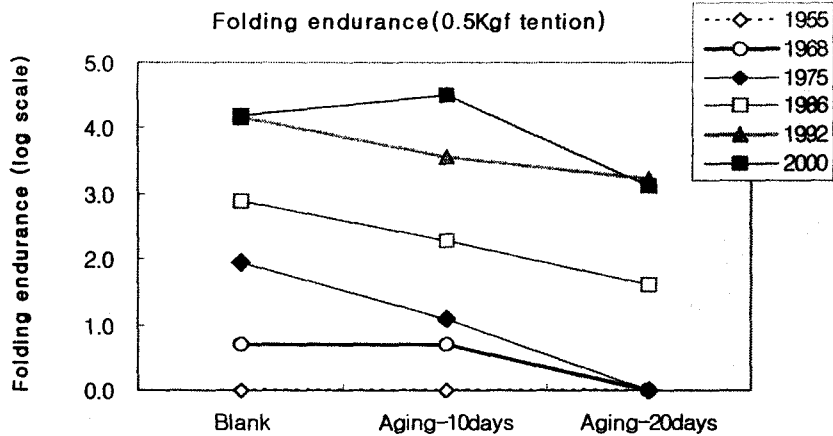


Fig. 8. Folding endurance(MD) variation by accelerated aging after methyl cellulose strength reinforcement treatment. (Blank is before methyl cellulose treatment)

Fig. 9는 MgO+methyl cellulose도포 처리한 결과로 1992년, 2000년 시편은 20일 열화 후에도 50회, 82회로 측정되었으며, Fig 8의 methyl cellulose 단독처리방법 보다 높은 수준의 내절강도를 나타내고 있다.

가속열화를 통해 지력보강처리방법의 지속성을 측정한 결과 methyl cellulose 단독 처리하는 방법보다 MgO+methyl cellulose 처리하는 방법이 우수한 것으로 판단된다.

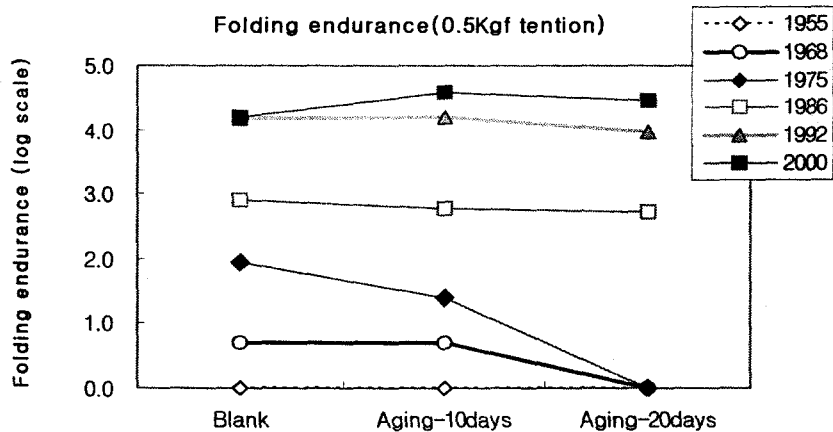


Fig. 9. Folding endurance(MD) variation by accelerated aging after MgO and ethyl cellulose strength reinforcement treatment. (Blank is before MgO +methyl cellulose treatment)

4. 결 론

본 연구에서는 열화된 종이자료의 보존수명을 연장하기 위해 종이에 탈산 처리하여 그 효과를 평가하였다. 탈산처리는 종이의 pH를 유지하는 능력에서는 효과적이지만 종이의 알칼리도 증가로 인한 강도 보강 효과는 미흡했다. 이에 종이에 methyl cellulose 도포처리를 한 결과 단독 도포처리방법보다 탈산처리를 한 후 methyl cellulose 도포처리가 물성 개선의 효과가 있다고 판단된다. 즉 강도보강을 위해서는 먼저 종이내부의 산성성분을 중화시켜 주는 것이 강도보강 및 유지능력을 향상시키는 것으로 판단된다. 또한 E-SEM 분석결과 섬유내 잔류된 상태에서는 MgO 입자들이 CaCO₃ 입자들 보다 섬유 속에 깊게 침투하고 고르게 분포되어 있어 MgO 입자들의 잔류능력이 높은 것으로 판단된다.