

강제 열화 밀랍의 이화학 성상과 조선왕조실록 밀랍과의 비교

엠태진*, 김강재, 조정혜

경북대학교 임산공학과

Characterization of Artificially Aged Beeswax and Beeswax of Waxed Volume in the Annals of Joseon Dynasty

Eom Tae-Jin*, Kim Kang-Jae, Cho Jung-Hye

Department of wood science and Technology,

Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

tjeom@knu.ac.kr

1. 서론

조선왕조실록은 국보 151호로 지정된 조선왕조 25대 472년간(1392-1863)의 역사적 사실을 기록한 사료의 UNESCO 세계문화유산으로 등재된 우리의 귀중한 기록 유물이다. 이 조선왕조실록은 총 2,077본으로 태조실록부터 명종실록까지의 614본 중 475본이 밀랍처리 되어있는 바 생지본과는 달리 밀랍본의 경우 경화 응고되어 지질이 균열되고 꺾이거나 고착되어 분리가 어려울 뿐 아니라 갈변, 또는 흑변 등이 발견됨은 물론 균류에 의한 실록의 부분 열화도 보고되고 있다. 이러한 밀랍본의 손상은 밀랍의 경화에 따른 종이의 유연성 감소, 산화에 의한 밀랍의 흑화 현상 때문일 것이라는 조사보고가 있다. 이러한 현상들은 열화에 의한 것으로 보이며 더 이상 열화가 진행되지 않도록 과학적인 접근이 필요하다.

따라서, 본 논문에서는 조선왕조실록 밀랍본의 손상 원인 규명 및 보존, 복원 방안 수립을 위해 밀랍의 열화 특성을 분석하여 실록의 복원 기술 및 영구 보존책을 확립하고자 전통한지 및 밀랍을 이용하여 다양한 종류의 열화실험을 통해 중량 변화, 색도 변화, 산가, IR-spectrum, GPC 및 인장강도를 측정하여 조선왕조실록 밀랍본과의 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 재료

한지는 경북 문경에서 전통적인 방법으로 생산되는 것을 수집하였으며 그 평량은 평균 $42\text{g}/\text{m}^2$ 이고 밀랍은 전남 담양에 있는 빈도림 꿀초 공방에서 지리산 토종벌의 벌집을 정제한 천연 밀랍을 사용하였다.

한편, 조선왕조실록 밀랍본의 시료는 표 1과 같이 4가지의 시료를 사용하였다.

Table 1. Samples of wax treated volume for the annals of Joseon Dynasty

	Waxed volume	Stain
King Sejong	154-4	Brown
	154-9	Red
	154-17	White
King Seongjong	150-30	-

2. 2. 밀랍한지의 제조

$6\times 6\text{cm}$ 의 한지 시료를 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 의 온도로 용융된 밀랍에 침적시켜 여과지로 압착한 후 평균 도포량이 $40\sim 60\text{g}/\text{m}^2$ 이 되도록 제조하였다.

2. 3. 열화실험

온도($50, 100, 150\pm 5^\circ\text{C}$), 산(아세트산, 염산, 황산), 알칼리(수산화나트륨, 규산나트륨, 차아염소산나트륨) 및 대기조건($\text{CO}_2, \text{O}_3, \text{SO}_x, \text{NO}_x$)에 따라 한지와 밀랍지를 열화시켜 3, 7, 10일이 지난 후 꺼내어 실험에 사용하였다.

2. 4. 측정

2. 4. 1. 중량 감소율 및 색도 변화

밀랍 처리 전·후의 전건중량과 열화실험 전·후의 전건중량을 측정하여 중량 감소율을 계산하였으며 분광 측색계(color techo system Co., JX777, JAPAN)를 이용하여 한지와 밀랍한지의 열화실험 전·후의 색도를 측정하였다.

2. 4. 2. 산가

$0.01\sim 0.02\text{g}$ 의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍한지를 알코올-벤젠(1:2)용액 20ml에 용해

시킨 후 페놀프탈레인 용액 20 μ l를 가하여 충분히 교반하면서 0.1N의 수산화칼륨 용액으로 적정하여 산가를 측정하였다. 산가 계산식은 다음과 같다.

$$Acid\ value\ (A.V.,\ ml-KOH/g) = \frac{5.611 \times S \times F}{W}$$

S : 0.1N KOH 용액의 소비량(ml)

F : KOH 용액의 factor(=1.001)

2. 4. 3. FT-IR spectrum 및 GPC 분석

0.01~0.02g의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍한지를 chloroform 용액에 용해시킨 후 용액을 KBr판에 도포하여 FT-Infrared Spectrophotometer(Mattson Instruments, Galaxy 7020A)로 4000~400 cm^{-1} 대에 존재하는 관능기를 관찰하였고 열화 후 밀랍의 분자량 변화를 관찰하기 위하여 GPC System(Alliance 2000, USA)를 이용하여 retention time 30~45분 사이의 분자량 분포를 측정하였다.

2. 4. 4. 인장강도 측정

열화실험 후 탈랍한 한지의 강도 변화 관찰을 위해 인장강도 시험기(Hounsfield H500M, England)로 인장강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 중량 변화

Table 2. Ratio of weight loss of samples after aging test

Aging test		Consistency (%)	Time (day)	Ratio (%)	Aging test		Consistency (%)	Time (day)	Ratio (%)
Hanji	150 $^{\circ}$ C	-	3	2.7	Wax coated Hanji	150 $^{\circ}$ C	-	3	6.5
			7	3.2				7	9.0
			10	3.2				10	10.3
	O ₃	-	3	1.6		O ₃	-	3	1.2
			7	2.3				7	1.8
			10	3.5				10	2.6
	SO _x	-	3	0.3		SO _x	-	3	0.2
			7	1.0				7	0.2
			10	1.2				10	0.3
	CH ₃ COOH	20	3	1.6		CH ₃ COOH	20	3	1.2
			7	3.0				7	1.7
			10	4.0				10	2.2
	NaOH	20	3	-109.8		NaOH	20	3	5.1
			7	-124.7				7	6.6
			10	-132.9				10	6.4

3. 2. 색도 변화

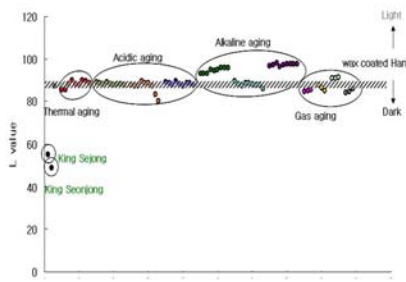


Fig. 1. L values of Hanji after aging.

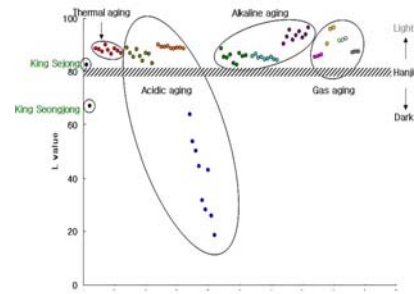


Fig. 2. L values of beeswax coated Hanji after aging.

3. 3. 산가

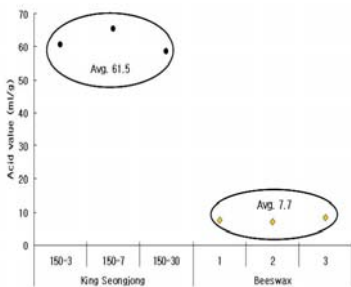


Fig. 3. Acid value of waxed volume in the annals of Joseon Dynasty.

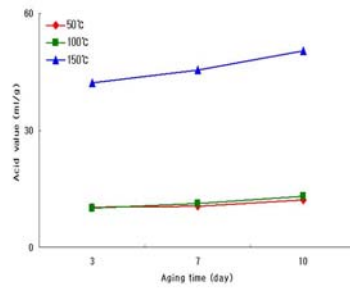


Fig. 4. Acid value of beeswax after thermal aging.

3. 4. IR spectrum & GPC 분석

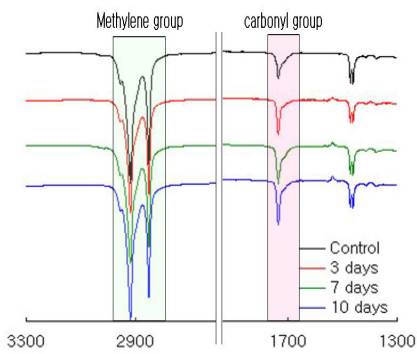


Fig. 5. IR spectra of beeswax after thermal aging.

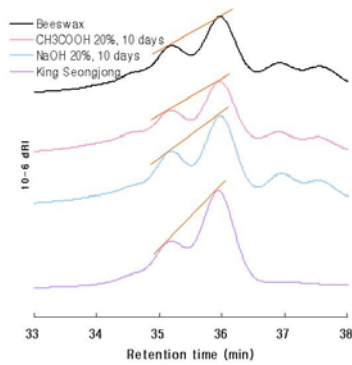


Fig. 6. GPC spectra of samples.

3. 5. 인장강도 측정

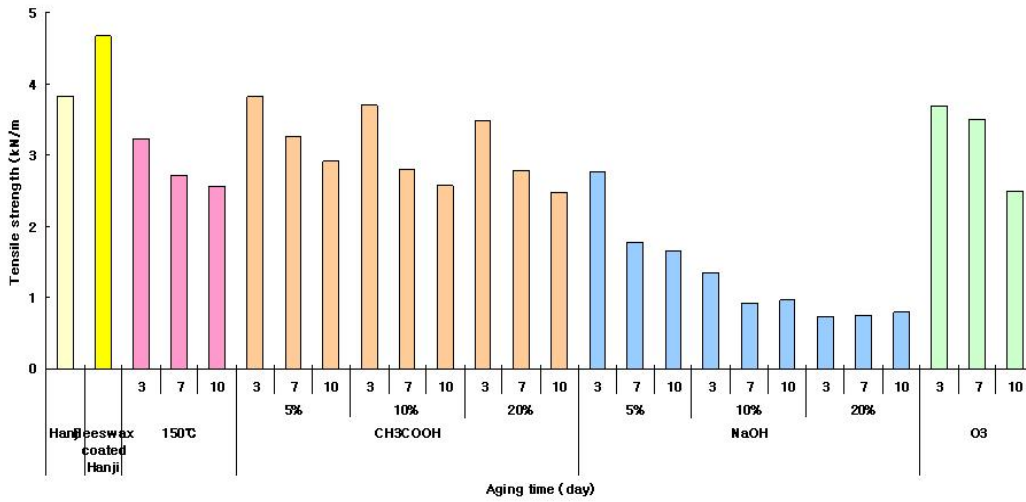


Fig. 7. Tensile strength of dewaxed Hanji.

4. 결론

1. 열과 산에 의한 열화에서 한지와 밀랍한지의 전건 중량은 감소하였다.
2. 열과 산에 의한 열화 시 색도는 감소하였지만 알칼리 조건에서 한지와 밀랍한지는 표백효과 때문에 색도가 증가하였다.
3. 열화 밀랍의 산가와 카르보닐기의 intensity는 열화 조건에 따라 모두 증가하였다. 이는 산화과정을 거치면서 밀랍이 열화되었기 때문이라고 본다.
4. 세종실록과 성종실록 밀랍본 중 적변과 백변이 관찰되는 밀랍의 카르보닐기 intensity는 강제 열화 밀랍의 것보다 더 높게 관찰되었다.
5. 강제 열화 밀랍과 성종실록 밀랍본의 밀랍은 고분자영역보다 저분자영역이 증가하였다.
6. 탈랍한 한지의 인장강도는 강제 열화 시간 및 농도에 따라 감소하였다.

참 고 문 헌

1. M. Regert, S. Colinart, L. Degrand, and O. Decavallas, Chemical alteration and use of beeswax through time : accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts, *Archaeometry*, 43(4), 549-569(2001).
2. Lee, J. H. and Cho, N. J., Effect of the pan oil type on the releasing powder, changes of peroxide and acid value of the oil, Republic of Korea. *Korean J. Food & NUTR.*, 11(2), 137~142(1998).