국립중앙도서관 소장자료의 연대별 섬유특성분석

박소연
국립중앙도서관 자료보존실

1. 서 론

국립중앙도서관에서는 일반도서, 비도서, 고서 등 약 770만여 자료를 소장하고 있으며, 그 중 가장 많은 비중을 차지하는 것은 일반도서로서 대부분 1900년대 이후 자료이다. 국립중앙도서관에서 2008년도에 자료군별로 상태조사를 실시한바, 외국도서, 국내도서, 간행물에 관해 훼손정도가 시대별로 다르게 나타나는 것으로 조사되었다. 1910년대 자료가 1970년대에 발행된 자료보다 오히려 상태가 양호한 자료가 많이 있었으며, 이러한 자료를 외형적인 상태점검으로만 보존·복원처리를 결정하기에는 과학적인 판단기준이 미약하다.

본 연구에서는 연대별 종이의 물리·화학적 특성 분석 및 섬유의 종류를 조사하여 좀 더 체계적이고 유사한 재료로 복원 처리하여 복원 후에도 자료의 보존수명을 연장하기 위한 기준을 마련함과 동시에 기초데이터로서 활용하고자 한다. 또한 지금까지 종이자료의 보존수명을 측정하는 방법으로서 점도를 측정하여 셀룰로오스 분자량을 예측하는 방법을 주로 사용하였다. 점도 측정하는 방법은 시료를 분석하는데 펄프의 리그닌 함유량에 따라 점도측정 방법이 다르기 때문에 모든 종이자료를 상호 비교할 수 있는 방법으로서 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 연대별 자료의 점도측정과 열분해 특성분석을 통해 열분해 분석방법이 종이수명을 예측할 수 있는 방법으로서 활용할 수 있는지를 검토하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

본 연구에 사용된 종이자료는 도서관에서 폐기된 자료 중 1910년대에서 2000년대에

출판된 10종의 자료를 수집하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 연대별 자료의 물리·화학적 특성

연대별 자료의 두께, 평량은 각각 ISO 534, ISO 536 규정에 따라 측정하였다. 종이 시편의 산성도를 측정하기 위해 전극시험법으로 K SM 7054 의거, 색상 측정은 TAPPI T 527 om-94 의거하여 분광색차계(NF333)를 이용하여 측정하였다.

2.2.2 연대별 자료의 섬유의 현미경적 특성

연대별 자료의 섬유특성을 파악하기 위해 C-stain용액으로 염색한 후 광학현미경으로 섬유종류, 섬유형태를 관찰하였다. 또한 연대별에 따른 충전제 사용유무 및 종이의 성분분석을 하기 위해 SEM 촬영과 EDS 분석을 실시하였다.

2.2.3 연대별 자료의 점도 측정

셀룰로오스의 점도 측정방법으로 셀룰로오스를 CED(Cupriethylenediamine) 용액으로 녹인 후 오스왈드 점도법(T 230 om-99)을 사용하였다.

2.2.4 연대별 자료의 열안정성 분석

열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 2960 SDT, TA Instrument)를 사용하여 연대별 자료의 열분해 특성을 조사하였다. 열분해가 일어나는 샘플의 주위는 분당 100㎖의 질소 기류하에서 5℃/min의 승온 속도로 500℃까지 진행하였다. 이 실험에서는 연대별 자료의 열적 안정성을 중량에 대한 감소율(Decrement of weigth)과 미분계수 (Derivative Thermogravimetric, DTG) 곡선으로 환산하여 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연대별 자료의 물리·화학적 특성

Table 1은 10종의 연대별 시편에 대한 물리·화학적 특성을 나타내고 있다. 연대별 시편의 pH 측정결과를 보면, 1911년대~1986년대 자료까지 pH 4.12~4.78, 1997년 자료는 pH 5.75로 산성으로 측정되었다. 2005년 자료만 pH 8.73으로 알칼리성으로 측정되

었다. 색상 측정결과 L^*값은 명도를 나타내는 것으로 최근자료가 가장 높음을 알 수 있으며, b^*값이 높을수록 노란색에 가까운 것으로 최근자료의 b^*의 값은 거의 0에 가까운 것을 볼 수 있다.

Table 1. 연대별 시편의 물리 화학적 특성

발행년도	발행국	평량(g/㎡)	두께(㎜)	pH	색상		
					L	a	b
1911	미국	93.8	0.099	4.55	81.67	-5.78	10.59
1922	일본	120.4	0.127	4.78	83.75	0.495	14.94
1935	일본	68.9	0.111	4.09	79.78	1.37	17.20
1943	미국	73.9	0.066	4.76	77.56	2.27	20.80
1954	한국	106.1	0.093	4.54	85.06	-1.68	16.18
1965	영국	103.5	0.115	4.45	89.87	-1.77	11.85
1976	한국	55.1	0.097	4.12	87.65	-4.46	11.52
1986	한국	111.6	0.113	4.55	86.11	-2.25	14.19
1997	한국	64.7	0.095	5.75	88.67	-2.32	8.76
2005	한국	81.6	0.105	8.73	94.29	0.32	0.36

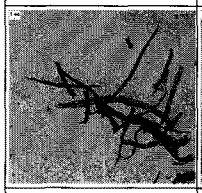
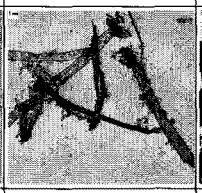
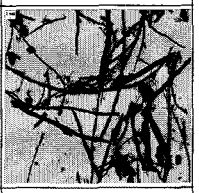
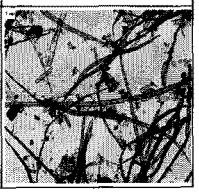
3.2 연대별 자료의 섬유 특성 분석

기계펄프와 화학펄프의 섬유식별을 위해 C-stain 용액으로 염색하면, 기계펄프는 황금빛 노란색을 띄고 화학펄프는 잿빛 회색이나 푸른색을 나타낸다.

본 실험에서 연대별에 따른 펄프의 종류, 섬유의 조성비 차이가 나타날 것으로 생각되어, 연대별 섬유를 C-stain용액으로 염색하였고 Table 2에 나타내었다. 1911년 펄프는 푸른색으로 염색되는 것으로 보아 목재펄프(활엽수)로 추정되고, 가늘고 예리한 마섬유도 섞여있는 것으로 보인다. 1922년 펄프는 연갈색으로 염색되는 것으로 보아 삼지닥으로 추정된다. 1935년 펄프는 노란색으로 염색된 섬유와 연갈색으로 염색되어 쇄목펄프와 비목재펄프가 섞여 있는 것으로 보인다. 1943년에서 1965년까지 자료는 목재펄

프와 면펄프가 혼합된 것으로 보이며, 1976년~1986년 자료는 노란색으로 염색된 섬유로 섬유표면이 거친 기계펄프(침엽수)가 사용된 것으로 보인다. 1997년~2005년 자료는 대부분이 회적색으로 염색되는 것으로 보아 화학펄프의 비중이 높아졌음을 알 수 있고 장섬유의 비율이 단섬유보다 많은 것을 관찰할 수 있다. EDS 분석결과 1911년~1997까지 Al, Si 원소가 존재하고 있으며, 이는 충전제로서 탈크(talc)를 사용한 것으로 추정할 수 있다. 반면 2005년 자료는 Ca 원소가 검출되어 충전제로서 알칼리성 충전제인 탄산칼슘을 사용한 것을 알 수 있다.

Table 2. 연대별 시편의 섬유 형태 분석

1911	1922	1935	1943	1954
				
1965	1976	1986	1997	2005
				

3.3 연대별 시편의 점도 분석

종이의 셀룰로오스의 분자량을 측정하는 방법으로 가장 많이 사용되고 있는 점도측정법으로 Fig. 1에서 보이고 있다. 목재펄프와 면 펄프가 혼합되어있던 1943년 자료와 1965년 자료의 경우 점도가 4.0이상으로 측정되었고, 기계펄프의 비중이 컸던 1976년 자료와 1986년 자료의 경우 점도가 3.0이하로 측정되었다.

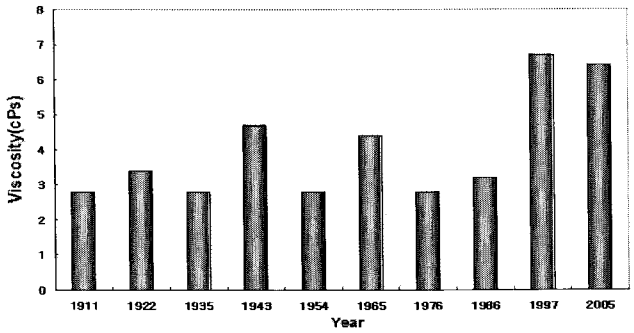


Fig. 1 연대별 자료의 점도 분석

3.4 연대별 시편의 열안정성 분석

연대별 자료의 열분해가 일어남에 따라 이루어지는 중량 감소율에 대한 미분계수 (Derivative Thermogravimetric, DTG)곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 2005년 자료는 348℃에서 열분해가 가장 왕성히 진행되는 반면 1986년 자료는 그보다 약 20℃ 정도 낮은 326.5℃에서 열분해가 진행된다.

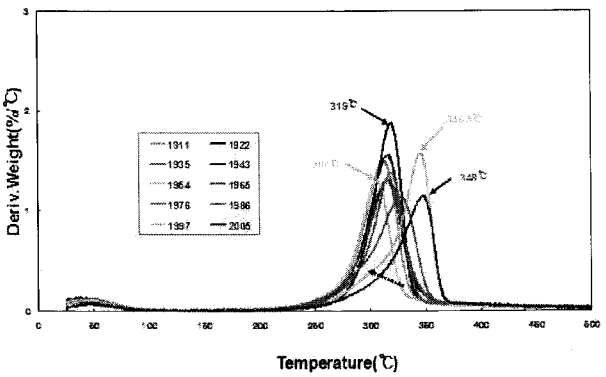


Fig. 2 중량감소율에 대한 미분계수

Fig. 3은 점도와 열안정성 특성을 그래프로 비교한 것으로 연대별 자료의 점도 그래프와 TGA 그래프의 상관관계를 확인할 수 있다. 점도측정결과 1943년 자료가 1954년 자료보다 더 높았고, 열안정성 평가에서도 1943년 자료가 1954년 자료에 비해 10℃

정도 높은 316℃에서 열분해가 진행되어 열분해 분석결과와 점도측정결과가 상관관계가 있음이 증명되었다. 일반적으로 섬유의 열화정도를 측정할 때 점도를 측정하여 셀룰로오스 분자량을 측정하였지만 앞으로 열안정성 분석을 통해서도 예측이 가능할 것으로 생각된다.

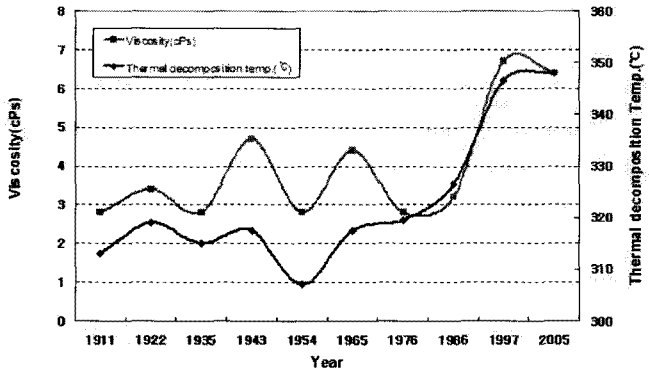


Fig. 3 연대별 시편의 점도와 TGA 비교

4. 결 론

본 연구는 도서관에 소장된 자료 중 1910년대부터 2000년대까지 출판된 자료에 대한 섬유 특성을 물리 화학적 특성, 현미경적 분석, 점도, TGA분석을 하였으며 다음과 같이 요약 할 수 있다.

1. 1910년부터 1940년까지는 비목재펄프가 주를 이루고 있으며 1950년대부터 1980년 자료의 기계펄프의 비중이 높은 것을 확인하였다. 1990년 자료부터 2000년대 자료의 섬유는 화학펄프가 주를 이루고 있었다. 연대별 종이시편의 pH 측정결과, 2000년대 자료의 경우만 약알칼리로 측정되었고 나머지 자료는 산성으로 측정되었다.

2. 연도별에 따른 셀룰로오스 분자량을 측정하기 위한 방법으로서 점도와 TGA를 측정하여 상호 비교하였다. 본 실험에 사용된 연대별 자료의 경우 시간이 지남에 따라 셀룰로오스 분자량이 점차적으로 감소하는 것을 점도측정을 통해 확인하였으며, TGA 분석결과와 일치하는 결과를 도출하였다. TGA 분석은 최소의 시료로 지종에 상관없이 짧

은 시간 내에 분석할 수 있는 간단한 분석 장비이다. 앞으로 TGA분석이 종이의 열화 및 기대 수명을 예측할 수 있는 효율적인 분석 장비로서의 역할을 할 수 있을 것으로 기대해 본다.

5. 인용문헌

1. 윤병호,김봉용, 윤승락, 이용규, 신준섭, 펄프·종이시험법, 한국펄프·종이공학회 (2006)
2. 신종순, 인공열화에 의한 종이 permanence의 물리화학적 및 속도론적 연구(제 3보), Journal of Korea Tappi vol.27, No.3, (1995)
3. 이귀복, 전양, 서영범, 박소연, 열화된 종이의 개질 변화 특성, 2006년 춘계학술발표논문집
4. Jonathan Rhys-Lewis and Alison Walker, INFOSAVE PROJECT REPORT, (2003)