Journal of the Korean Conservation Science for Cultural Properties
Vol. 5, No. 1, 1996
Printed in the Republic of Korea

[報文]

수록和紙와 韓紙의 劣化的 特性에 關한 硏究

-物理, 光學的 特性을 中心으로-

全 哲
圓光大學校 農科大學 林學科

Characteristics of Degradation for the Hand-made Japanese Paper and Hand-made Korean Paper

-Characteristics of Physical and Optical Test-

Cheon Cheol
Dept. of Forestry, Won Kwang Univ., Iri, 570-749, Korea

□ ABSTRACT : This research carried out on characteristics of degradation for the handmade Japanese paper(Washi) and handmade Korean paper(Hanji), which are not studied clearly at present, made an experiment on the physical and the optical tests to the temperature and humidity.

The results are as follows;The handmade Korean paper showed worse results of physical and optical tests than those of Washi. Above all, that low durability was the most characteristics.

The handmade paper demands preservation, and therefore, the fiber selection of compositive materials is important. For the handmade Korean paper showed this time, put waste pulps off, and adjust the mixing maintaining appropriate basis weight, and then it must be improved durability.

* 본 논문은 한국공업화학회의 1996년도 정기총회 및 연구논문발표회에서 발표하였다.

1. 序 論

最近에 제조된 수록지는 쉽게 變質되어 保存性이 떨어지고 있어 수록지에 대한 고정관념에 의문이 생겨나고 있다. 즉, 전통적인 製法으로 抄紙한 수록지는 1,000년 이상을 保存할 수 있으나 최근의 수록지는 原料가 변화되고 각종 添加劑 및 藥劑의 사용으로 쉽게 變色될 뿐만 아니라 시간의 경과와 함께 角質化하여 劣化崩壞되기 쉽고 機械式 抄紙法으로 대량생산되고 있어 고유의 수록지 특성을 잃어가고 있다. 종이의 變質에 영향을 미치는 因子는 여러가지 요인이 있겠으나 중요한 것은 保存狀態, 構成原料, 종이의 pH, 副原料, pulp化方法, 漂白法의 차이, 前處理法 等을 들 수 있다. 그 중 무엇보다도 保存場所의 溫度와 濕度, pH의 영향이 중요한 因子로 작용하고 있다. 이를 實證하기 위해 1901년에 6種의 試驗紙를 抄紙하여 28년동안 保存하여 본 결과, 酸性紙는 變色과 함께 強度가 低下하였지만 알칼리紙는 白色度와 強度가 양호하게 유지되었다고 Sutermeister[7]는 報告한 바 있다. Barrow[2]는 1700년초부터 1900년도 사이에 제조된 종이중 pH평균 4.0～4.9 정도의 종이를 선택하여 耐折強度와 引裂強度를 측정해 年數와 耐折強度 사이에는 直線的인 相關關係가 있다고 報告하였으며, 종이를 3단계의 pH로 구분하여 耐折強度를 측정한 결과, 耐折強度는 年代經過와 함께 저하하고 특히 酸性度가 강한 종이가 그 저하가 심하다고 보고하였다.[3] 이 외에 종이의 物性變化를 人工劣化裝置를 통해 종이의 變質을 검토한 Faulhaber 等[4]은 劣化裝置의 溫度와 濕度, 處理時間 등을 검토하면서 합리적인 劣化人工條件을 찾은 바 있으며, 각종 物理的 強度중 열화에 민감한 強度는 耐折強度, 引裂強度, 破裂強度이며, 引張強度와 伸張率은 劣化의 척도로서 적당하지 않다고 보고하였다. Hudson 等[4]은 종이의 劣化와 酸性度와의 관계를 명확하게 하기 위해 rosin 등을 이용하여 pH를 5.0～9.0까지 변화시켜 sizing한 종이의 耐折強度가 1/2이 될 때까지의 劣化시간을 구한 결과 pH가 높은 정도에 따라 劣化가 적다고 報告하면서 處理時間, 濕度외에 相對濕度가 劣化를 촉진한다고 報告하였다. 溫度와 濕度의 영향에 대해서 Luner[5]역시 相對濕度가 높아지면 劣化가 급속히 일어남을 인정하였다. Wilson 等[6]은 rag, sulfite pulp 및 soda pulp로 抄紙한 29種의 종이를 사무실 책장에서 26년간 보관했을 때와 100℃에서 72시간 劣化시켰을 때의 物性變化를 비교하면서 모두 酸性度는 증가하고 耐折強度는 저하하여 自然劣化와 強制劣化와는 相關關係가 있음을 보고하였다. Royen[6]역시 4種의 종이를 80～160℃에서 耐折強度, 白色度의 年度變化를 조사한 결과 100℃, 3일간의 加熱劣化는 28년의 自然劣化에 해당한다고 報告하였다. Arney 等[1]은 新聞紙와 cotton linter紙를 maleine酸과 수산화칼슘의 수용액에 沈漬乾燥하여 pH를 변화시켜 劣化를 검토한 결과, pH가 떨어지면 劣化가 급속히 진행됨을 報告하였다. 또한 N_2 상태에서의 劣化는 공기중의 상태보다 전체적으로는 劣化速度는 늦어지지만 마찬가지의 결과를 얻었다고 報告하였다.

이와같이 종이의 劣化는 溫 濕度와 pH의 영향이 큼을 밝히면서 劣化에 따른 각종 物性값을 비교하면서 劣化的 特性을 규명하였다. 本稿는 이러한 측면에서 현재 의문시되고 있는 수록지에 대한 劣化的 特性을 규명하고저 닥나무를 원료로 抄紙한 和紙와 廢펄프를 혼합하여 抄紙한 韓紙에 대해서 그 劣化的 特性을 살펴보고자 硏究를 시

Table 1. Prooerties of handmade paper

Properties	Washi			Hanji		
	I	II	III	I	II	III
Moisture contents(%)	8.6	6.2	5.4	6.9	6.1	5.5
Basis wt.(g/㎡)	25.06	32.62	33.46	18.23	18.69	19.04
Thickness(mm)	0.167	0.217	0.219	0.146	0.155	0.162
pH(surface)	6.93	5.90	5.18	6.53	6.27	6.08

행하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

市販 수록和紙(畵宣紙用 : 日本 高知産)와 폐펄프 혼합 수록韓紙(畵宣紙用 : 全州産)를 표준조건(I)과 II, III조건으로 劣化시켜 공시재료로 택했으며, 그 일반적인 性狀은 Table 1과 같다.

2.2 試驗方法

2.2.1 劣化條件

Yamata 恒溫恒濕器를 이용하여 표준조건 I은 20℃, 相對濕度 65%의 조건에서 24시간동안 處理하였다(Yamata 恒溫恒濕器. pro.,0, auto stop, fan 回轉數 1,000rpm.). 劣化條件 II는 溫度 85℃, 相對濕度 95%의 조건에서 20일간(Yamata 恒溫恒濕器, pro., 3, fan 回轉數 1, 200rpm.) 처리하였으며, 劣化條件 III은 溫度 85℃, 相對濕度 95%의 조건에서 2시간동안 처리한 후 다시 온도 20℃, 相對濕度 65%의 표준조건으로 2시간 동안 처리했다. 이 방식을 120회 반복했다(pro., 1에서 step 1, 2에 setting하고 fan 回轉數 1,100rpm.에서 溫, 濕度를 2시간씩 120회 반복 변화시켰다).

2.2.2 纖維組成分析 및 物性試驗

JIS法에 따라 分析 및 測定을 실시하였다.

2.2.3 白色度 測定

日立製 分光光度計 100-5를 이용하여 波長 457nm에서 反射率을 측정하여(5枚 平均) 白色度로 하였다. 이때 白色度의 기준으로서 酸化마그네슘板을 이용했으며, 이것을 100%로 하였다.

2.2.4 色相測定

色의 明度, 色相, 彩度를 측정하기 위해 東京電色 KK제 컴퓨터부착 디지털 測色色差計(model TC-1500 DX)를 이용했으며, 측정은 5枚 평균치이며, 표시는 色差標色計로서 Hunter-Lab方式을 채용했으며, 明度, 色相, 彩度를 산출하였다.

2.2.5 耐久性測定

105±2℃에서 72시간을 週期로 熱處理한 후 표준조건으로 調濕處理시켜 耐折強度가 0에 가까울때까지 측정했으며, 이때의 pH는 시험조건상 表面 pH를 측정하였다.

이 측정에는 Iwakaki glass 225 表面 pH미터기의 平面測定用 복합 glass전극을 접속시켜 사용하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 劣化條件이 종이의 構成原料에 미치는 影響

Table 1에서와 같이 劣化條件 II, III에서 韓紙, 和紙 모두 표준조건에 비해 두께와 坪量이 증가하는 경향을 보였다. 그 중 두께증가 현상은 劣化時 白色度의 감소와 함께 나타나는 外觀증상의 하나로서 높은 溫·濕度로 促進劣化 시킴에 따라 纖維間의 結合力이 약해지면서 紙面에 거의 평행으로 배열하고 있던 섬유가 두께방향으로 치수變化를 일으켜 형태가 변화되면서 結合力이 약해졌기 때문이라고 사료되며, Hudson 等[4]과 Luner[5]가 溫度외에 높은 相對濕度는 劣化를 급속히 진행시킨다는 보고와 일치하는 경향을 보였다. 그리고 坪量이 증가한 원인은 섬유의 固形化와 함께 纖維間의 孔隙을 메워주고 있던 分散劑等이 固形化 되면서 나타난 결과라고 생각되나 정확한 규명이 요구되는 결과였다. 한편 두께 및 坪量의 증가와는 무관하게 密度는 和紙가 0.15g/m^3, 韓紙는 0.12g/m^3를 유지했다. 또한 和紙가 韓紙보다 큰 폭으로 坪量과 두께가 증가한 원인은 構成纖維의 차이에서 기인된 것으로서 短纖維의 含量이 많은 韓紙가 비교적 長纖維만으로 구성된 和紙보다 양호한 紙匹度를 형성했기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 劣化時에 나타나는 종이의 구조나 성질은 坪量에 따라 일률적으로 變化하기보다는 오히려 종이의 構成纖維 자체의 強度에 더욱 커다란 영향을 받고 있으므로 保存性이 요구되는 수록紙의 경우 坪量과 두께의 변화보다는 構成纖維의 종류가 더욱 중요한 인자임을 보여준 결과였다. 劣化를 표준조건과 II의 溫·濕度條件으로 III의 조건에서 坪量과 두께의 변화가 가장 큰 원인은 溫濕度가 자주 변함에 따른 결과라고 사료되며, histerysis 效果에 의해 일단 劣化를 받은 종이는 原狀回復이 불가능함을 보여준 결과였다.

3.2 劣化條件에 따른 物性強度의 變化

3.2.1 耐折強度

促進劣化處理에 의한 耐折強度의 변화를 가로, 세로로 구분하여 측정한 결과 Fig. 1과 같다. 耐折強度의 경우 和紙가 월등히 높았으며, 韓紙는 II, III의 劣化條件은 물론이고 표준조건에서도 張力 0.5kg조차도 유지하지 못했다. 이러한 원인은 韓紙가 纖維間의 結合이 불량하고 섬유가 약

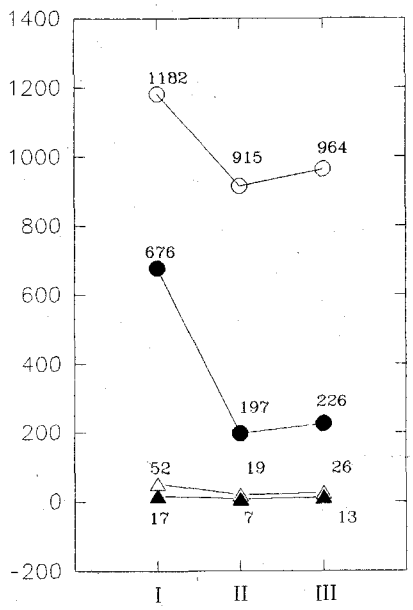

Fig. 1. Relationship between folding endurance and ageing conditions

한 것이 주원인으로 생각되며, 그 정도는 pulp의 종류에 따라 크게 좌우되는데 강인한 닥섬유의 함량이 절대적으로 부족하고 섬유길이가 너무 짧고 폐펄프의 혼입량이 많은 데 그 원인이 있다고 생각된다. 그러므로 韓紙의 強度를 높이고 保存性을 높이기 위해서는 닥나무 靭皮纖維를 이용하되 cellulose의 純度가 높은 pulp를 원료로 하여 양호하게 叩解한 후 抄紙해야 할 것이다. 또한 和紙의 경우 劣化時間이 증가함에 따라 세로방향의 감소율은 劣化條件 II, III에서 22.5%, 18.4%의 감소율을 나타낸 반면 가로방향은 70.9%, 66.6%로 감소율의 큰 차이를 보여 주었다. 이러한 결과는 수록紙의 제조방식에서 오는 결과로서 纖維配向이 試料를 떠서 조정한 후 버리는 방향(세로방향)으로 많은 纖維가 層床으로 배열됨에 따라 섬유의 配向과 섬유간의 結合力에 기인된 결과로 사료된다. II조건에서 다시 표준조건과 II조건을 반복해서 처리한 III조건의 결과는 II조건보다 약간 높은(세로방향 : 4.2%, 가로방향 : 4.3%) 정도를 나타냈다. 이상의 결과를 종합해 보면 和紙와 韓紙의 두드러진 차이는 구성원료에 있으므로 韓紙의 紙質을 향상시키기 위해서는 폐펄프의 함량을 줄이고 닥나무 인피섬유를 증가시켜야만 劣化에 강한 韓紙를 제조할 수 있다고 생각된다.

아울러 韓紙의 용도상의 특징을 고려하여 인피섬유의 다양화와 함께 適正煮熟條件 및 펄프化 방법을 개선하고 紙質의 다각화를 꾀하여 미술 및 공예의 소재로 이용될 수 있도록 그 메커니즘을 제시해 주어야 할 것이다.

3.2.2 破裂強度

劣化條件에 따른 破裂強度의 변화는 破裂指數로 나타낸 Fig. 2와 같다. 和紙, 韓紙 모두 裏面

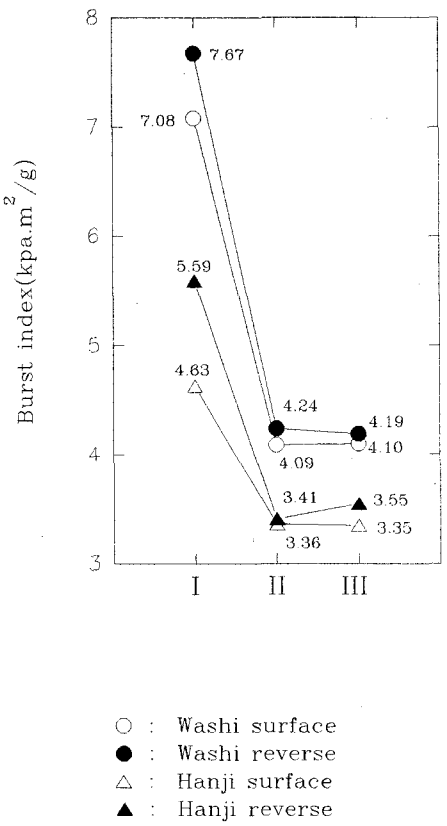

Fig. 2. Relationship between burst index and ageing conditions

의 破裂強度가 높았으며, 表面과 裏面의 劣化시간에 따른 破裂強度의 감소율을 II, III조건에서 살펴보면 裏面의 경우 和紙 및 韓紙가 55.3%, 61.0%로서 57.8%, 72.6%의 감소율을 보인 표면보다 낮은 감소율을 나타냈다.

이러한 결과는 抄紙時 紙料의 比重差異에 의해 초지발의 이면 쪽으로 섬유가 더 많이 집적됨에 따라 상대적으로 나타난 결과라고 사료된다. 그리고 和紙가 韓紙보다 破裂強度가 높게 나타난 원인은 강도가 높은 닥나무 인피섬유가 주 구성원료이고 叩解度가 높아 水素結合点의 數를 증가시켜 섬유자체의 강도를 증가시킨 것이 원인으로 사료된다.

3.2.3 引裂強度

引裂強度를 指數로 나타낸 Fig. 3에서와 같이 가로, 세로의 차이가 뚜렷하고 和紙가 韓紙보다 引裂強度가 높았다. 이러한 현상은 和紙의 구성 원료인 인피섬유가 장섬유이고 叩解狀態가 비교적 양호해 결합면적이 증가됨에 따라 引裂되는 힘이 한 점에 집중되지 않고 분산되므로서 引裂應力이 강해졌기 때문이라고 사료된다. 또한 III 조건에서 한지, 화지 모두 II조건에서 보다 引裂強度가 낮게 나타났다. 이러한 현상은 섬유길이와 단섬유강도에 민감한 引裂強度의 특성상 III 조건에서 단순히 劣化를 다소 적게 받아 나타난 결과인지, 아니면 紙匹形成이 양호함에 기인된 것인지를 규명하기 위해서는 파열된 부분의 상태나 섬유의 모양을 통해 섬유의 長, 短이 劣化條件에 어떻게 영향을 끼쳤는지에 대한 연구는 더욱 요망된다.

3.2.4 引張強度

引張強度를 引張指數로 살펴보면 Fig. 4와 같이 和紙, 韓紙 모두 세로방향이 가로방향보다 높았다. 이러한 결과는 섬유의 配向性과 밀접한 관계가 있으며, 劣化時間이 경과됨에 따라 세로방향의 引張強度의 저하율이 和紙의 경우 심했는데 이는 평균적으로 세로방향의 섬유배열이 많아 이들 單纖維들이 초기에 열화를 받아 나타난 결과

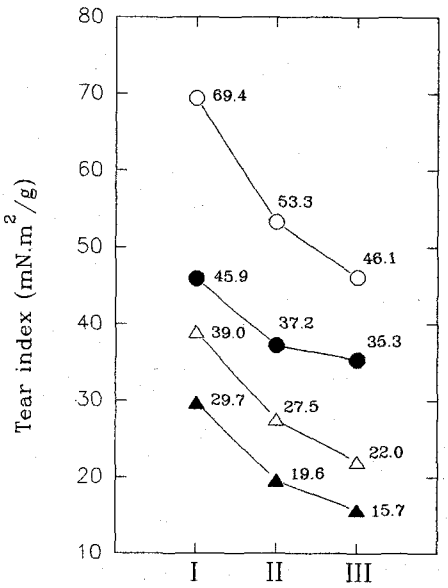

Fig. 3. Relationship between tear index and ageing conditions

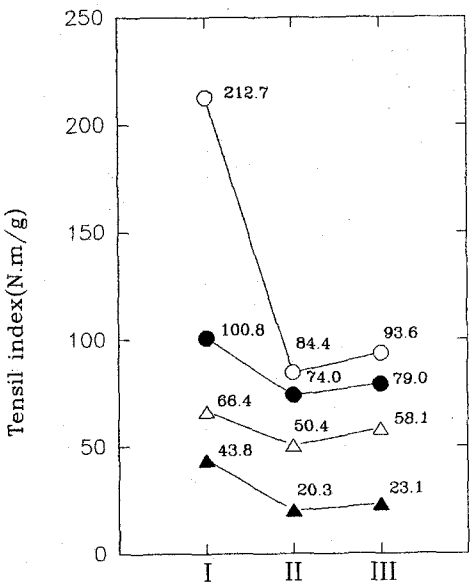

Fig. 4. Relationship between tensil index and ageing conditions

라고 사료된다. 이러한 현상을 줄이기 위해서는 수록 지에서도 적정평량의 유지와 함께 양호한 紙匹度 형성을 위한 초지방법의 숙련이 요구되는 결과였다.

3.3 劣化에 따른 白色度의 變化

和紙와 韓紙의 劣化에 따른 白色度의 변화를 살펴보면 Fig. 5와 같이 和紙, 韓紙 모두 劣化가 진행되면서 白色度는 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 초기 和紙의 白色度는 韓紙보다 높았으나 劣化에 따른 백색도 저하율은 한지보다 크게 나타났다. 이러한 현상은 pH의 저하가 화지의 경우 큰 차이로 떨어진 원인에서도 찾을 수 있겠으나 和紙와 韓紙의 纖維組成차이에 따라 나타난 결과라고 사료된다. 劣化 後 和紙의 白色度 절대치는 한지보다 높은 경향을 나타낸 것은 韓紙의 漂白된 펄프에서 이러한 결과가 나타났을 것으로 생각된다. 和紙와 韓紙의 視感的 白色度에서도 열화전의 희기는 한지가 우수했으나 열화가 진행되면서 뚜렷한 차이를 나타냈다. 또한 인피섬유 열화시 나타나는 樹脂障害에 따른 斑點은 和紙에서도 약간 나타났으며, 韓紙에서는 펄프가 완전히 해섬되지 않은 부분이 집중열화를 받아 變色의 정도가 심했다. 이와같은 현상을 줄이기 위해서는 韓紙의 경우 펄프의 혼합을 지양하고 煮熟方法과 藥液濃度에 따른 煮熟관계를 개선하여 섬유의 質을 높일 수 있도록 해야할 것이다.

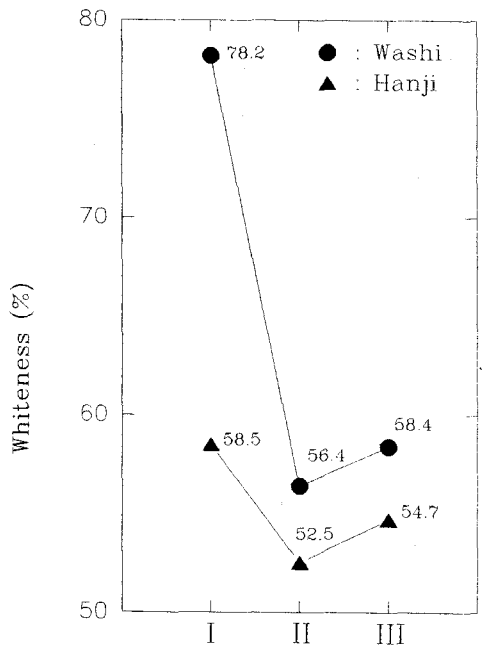

Fig. 5. Relationship between whiteness

3.4 耐久性試驗에 따른 光學的 성질의 변화

2.2.6의 조건에 의한 화지와 한지의 백색도 측정 결과는 Table 2와 같다. 和紙 白色度의 경우 78.2~37.4%의 범위를 나타냈으며, 한지의 경우는 ——%——%의 범위를 나타냈다. 종이의 白色度가 시간의 경과와 함께 저하되는 것은 일반적인 현상으로서 탄수화물에 포함되어 있는 carbonyl基가 영향을 받기 때문이다. 또한 펄프중의 리그닌이나 樹脂도 큰 영향을 미치고 있다. 耐久性側面에서는 和紙가 韓紙보다 월등히 높았으며, 초기 pH 6.89에서 내절강도가 0에 가까워졌을 때의 pH가 5.16으로 나타나 pH저하 1.32이었으나 한지의 경우 초기 pH 6.51에서 288시간후 부터는 내절강도가 0으로 떨어져 내구성측면에서는 상당히 떨어지는 결과를 나타냈다.

그리고 pH가 0.84로 떨어진 상태에서 내절강도가 0으로 나타난 결과는 내구성을 전혀 고려하지 않고 폐지를 혼합하여 抄紙한 결과라고 판단되었다. 수록지는 保存性이 뛰어나야만 그 역할을 다할 수 있는 특징을 갖고 있음에도 불구하고 이처럼 내구성이 떨어져 보존적 가치가 없다는 것은 우리의 한지가 시급히 해결해 나가야할 문제였다.

Table 2. Properties of handmade paper during ageing treatments

Item	Washi					Hanji				
Time(drs)	FE(L)	FE(L)	Whit(%)	PC	pH	FE(L)	FE(L)	Whit(%)	PC	pH
72×0	1182	676	78.2	0	6.89	52	17	58.5	0	6.51
×1	1157	611	49.0	22.50	6.21	7	4	51.8	7.71	6.32
×2	856	479	47.8	25.46	5.99	6	1	51.4	8.26	6.11
×3	305	270	47.1	29.71	5.89	5	1	51.1	8.68	6.08
×4	150	138	46.7	30.42	5.85	4	0	51.3	8.40	5.67
×5	121	84	45.7	29.22	5.84	3	0	51.6	7.98	5.62
×6	105	68	44.9	30.77	5.73	2	0	51.4	8.26	5.48
×7	96	56	44.1	32.39	5.70	0	0	51.5	8.12	5.26
×8	87	46	44.2	32.18	5.70					
×9	79	43	44.2	32.18	5.71					
×10	67	36	44.0	32.44	5.69					
×11	52	32	44.7	31.17	5.61					
×12	42	28	44.5	31.57	5.57					
×13	10	7	42.0	37.01	5.54					
×14	7	5	41.3	38.68	5.52					
×15	5	3	37.9	47.84	5.26					
×16	2	1	37.4	49.35	5.16					

※ FE(L):folding endurance(length)/FE(C):folding endurance(cross)/PC:pc value/pH:pH value

내구성 시험에 따른 黃色化를 측정하고 가열시간과 더불어 변화하는 백색도와 PC價를 구해 화지 및 한지의 황색화를 고찰해 보면 화지와 한지의 백색도 저하는 시간과 더불어 저하하는 경향을 보였으며, 백색도 저하는 加熱初期에 가장 크게 나타났는데 그 이유는 섬유의 酸化速度가 초기에 빠르게 나타났기 때문으로 사료된다. 전체적으로 보면 백색도의 저하가 가장 적은 時間帶가 熱에 안정하다고 볼 수 있다. 한편 劣化에 따른 色調의 變化를 살펴보면 Fig. 6과 같이 수록지는 煮熟方法과 漂白方法의 차이에 따라 白色度 및 色相이 크게 변화될 수 있는데 劣化前後의 和紙와 韓紙의 明渡, 色相, 彩度를 측정해 본 결과 모두 붉은색을 띤 黃色으로 나타나는 경향이 강했으며, 한지는 모두 검은색을 띤 黃色으로 변화하는 경향을 나타냈다.

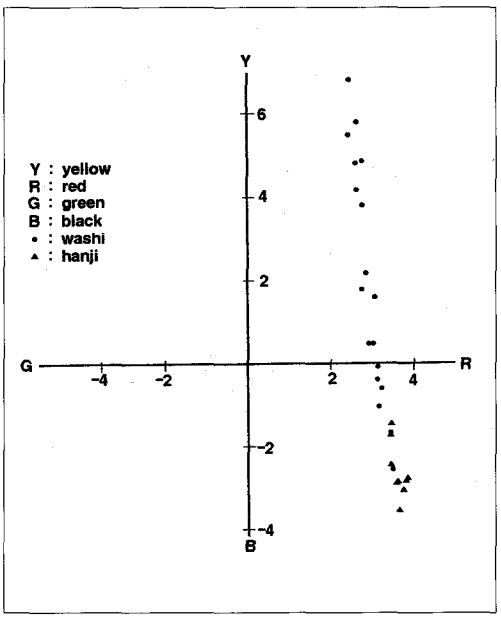

Fig. 6. Relationship between chromaticity(a-b value) and aging conditions

4. 結 論

현재 의문시되고 있는 수록和紙와 韓紙에 대한 劣化的 特性을 溫, 濕度를 중심으로 物性 및 光學的試驗을 실시한 바 韓紙는 和紙에 비해 물성 시험값 및 광학적 시험 결과가 아주 열등했다. 특히 耐久性이 떨어지는 것이 두드러진 특징이었다.

수록지는 보존성이 요구되는 종이인 만큼 構成原料의 섬유선택이 중요하므로 한지의 경우 폐펄프의 혼합을 지양하고 적정 평량을 유지할 수 있도록 초지기능을 향상시키면 수록지 본래의 기능을 되찾을 수 있었다.

參 考 文 獻

1. Arney. J. S. and A. J. Jacobs, Tappi, 63(1), 75.(1982)
2. Barrow. W. J. : Physical and chemical properties of book paper 1507-1949(permanance/durability of the book, Ⅶ) Research laboratory. Richmod.41, 43-45(1974)
3. Faulhaber, M. and K. Pietzyle : Wochenblatt für Papierfa Brikation, No. 3-6(1956)
4. Hudson. F. L. : The Fundamental Properties of Paper Related to its Uses, 714, B.P.B.I.F (1976)
5. Luner. P. and R. D. Cardwell, The Fundamental Properties of Paper Related to its Uses, 724, B. P. B. I. F.(1976)
6. Royen, V. : Assoc. Tech. Ind. Papertire. Bull.6 233(1957)
7. Sutermeister, Chemistry of Pulp and Paper Making, 448