

열화된 종이자료의 보존성 개선을 위한 세척처리 특성

이귀복*¹ · 서영범[†] · 박소연 · 전양 · 신종순*²

(2006년 7월 23일 접수: 2006년 10월 26일 채택)

Effect of Washing Treatment of Aged Paper Materials for Better Conservation

Kwi Bok Lee *¹, Yung Bum Seo [†], So Yeon Park, Yang Jeon and Jong Soon Shin *²

(Received July 23, 2006; Accepted October 26, 2006)

ABSTRACT

Paper materials for long term conservation suffer slowly mechanical and chemical deterioration, the extent of which may depend upon their conservation environment. Those deterioration includes discoloring, low moisture content, acidification, and brittleness. To slow deterioration, washing treatment, deacidification, and polymer reinforcement on paper materials are usually used. One easy and simple method of fixing low moisture content and acidification was an washing method, and we used both distilled and alkali water in washing method in this study. Alkali water is electrolyzed cathode water of high pH, and has no alkali metal ions in it. Experiment showed that washing treatment with both distilled and alkali water gave improvement in raising moisture content, pH, and mechanical strength of paper materials even after severe accelerated aging test. Advantageous effect of alkali water over distilled water on preventing deterioration was also shown clearly.

Keywords : *deteriorated paper, low moisture content, acidification, distilled water, alkali water, washing method*

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경임산자원학부 (Chungnam National Univ., Gung-dong, Yousung-gu, Daejeon, 305-764, Republic of Korea)

*1 국립중앙도서관 (The National Library of Korea, 60-1 Banpo-dong, Seocho-gu, Seoul, 137-702, Republic of Korea)

*2 중부대학교 인쇄공학과 (Joongbu Univ., Geumsan County, Chungcheongnam-do, 312-702, Republic of Korea)

† 주저자 (Corresponding author): E-mail: ybseo@cnu.ac.kr

1. 서론

국내에 보존되어 있는 종이기록물의 상태 조사에 의하면 문서 및 도서류의 90% 이상이 산성지로 구성되어 있으며, 그중에서 약 60% 정도는 열화(劣化)가 진행 중이며, 10~11%는 수산복원이 절실히 필요하다고 보고된 바 있다.¹⁾

종이자료의 열화 유형으로서 황변화, 건조화, 산성화, 부스러짐이 대부분이었으며, 훼손 유형의 근본적인 원인은 산성용지의 사용과 보존 환경 속에서 자연적인 건조화, 산성화로 기인된 것으로 밝혀졌다.²⁾ 이러한 건조화 및 산성화에 대한 예방 방법을 강구하지 않으면 중요한 종이자료의 훼손이 가속화되고 향후 막대한 처리비용을 감당해야 한다. 열화된 신문용지의 예를 Fig. 1에서 보이고 있다. 종이의 상태와 열화 정도에 따라 열화된 종이자료의 보존성 개선을 위한 세척처리, 탈산처리, 강도 보강처리가 단계적으로 요구된다. 본 연구는 건조화 및 산성화된 종이자료의 보존성 개선을 위한 세척처리에 대한 실험결과이며, 탈산처리 및 강도보강처리에 대한 실험결과는 차기 논문에서 발표하고자 한다.

본 연구에서는 일정한 환경에서 장기간 보존된 종이자료를 연대별로 구분하여 종이의 열화 특성과 물성을 측정하고, 건조화 및 산성화 예방을 위해서 2종류의 세척방법을 적용하여 그 효과를 분석하였다. 첫째로, 자료 복원전문가들이 일반적으로 사용

하고 있는 물(증류수)로 세척 처리하였으며,³⁾ 둘째로는 증류수를 전기분해 시켜 얻은 알칼리수(OH-이온수)로 세척 처리하였다. 알칼리수는 염기성용액과 달리 금속이온들(Na, K, Ca 등)을 종이에 남기지 않는 특성이 있으므로 증류수와 같은 효과이면서 pH를 높일 수 있는 장점이 있다. 세척처리 후에는 가속 열화법을 사용하여 그 처리효과를 비교하였다. 이와 같이 물(증류수)과 알칼리수를 이미 열화된 종이에 사용하여 수분과 pH변화 및 물성변화에 대하여 관찰하였다.

가속열화 처리는 Nakano에 의해 제시된 가속열화조건인 80°C, RH 80%에서 21일간과 60°C, RH 80%에서 70일간 인공열화 실험을 통해 강도와 색차 변화가 보고된 바 있다.⁴⁾ 강도저하와 변색 두 경우에서 색차의 변화는 내절강도의 변화보다 직선적으로 나타났다. Fig. 2는 Nakano가 발표한 pH가 다른 종이의 색차 변화이다. 일반적으로 색의 차이를 느낄 수 있는 값은 $\Delta E = 2$ 이상의 경우이다. 시판되는 산성지의 색차가 2.2가 되는 기간은 80°C에서 2일간, 60°C에서 28일간이 요구된다. 즉 20°C 차이는 실제적으로 14배의 시간이 걸린다고 보고하고 있다. 색상 차이를 가지고 종이열화를 정확하게 예측하기는 어렵지만, 실험결과를 유추하여 20°C, RH 80%에서 보존할 경우 80°C, RH 80% 2일간은 $2 \times 14 \times 14 \times 14 = 5,488$ 일 \approx 15년이 되고, 80°C, RH 80%에서 21일간은 약 160년에 상당한다.



Fig. 1. Aged old newspaper.

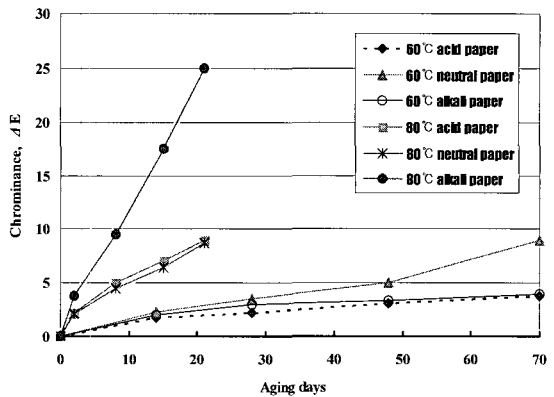


Fig. 2. The color change of acid paper under 60°C, 80% RH and 80°C, 80% RH accelerated aging condition.⁴⁾

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

도서관에 장기간 보존되어 이미 열화가 진행된 자료로부터 최근의 자료에 이르기까지 1950년도부터 10년 단위로 구분하여 연대별(1955, 1968, 1975, 1986, 1992, 2000년)에 따라 종이 시험편을 선별 채취하였다. 연대별로 선별된 종이자료의 물성 측정 결과를 Table 1에 나타냈다.

2.2 실험방법

2.2.1 종이 특성 분석

연대별 종이시험편의 특성을 파악하기 위하여 Hertzberg stain solution, C-stain 용액을 염색 후 광학현미경을 이용하여 섬유 종류(기계펄프 또는 화학펄프), 섬유의 길이, 훼손상태 등을 관찰하였다. 또한, 연대별 충전제 사용여부 및 종류를 분석하기 위해 시험편의 회분 함량 및 준비된 시험편을

Au-ion coating 후 E-SEM으로 관찰하였다.

2.2.2 종이 표면의 pH 및 수분 측정

종이의 pH 및 수분 측정은 시험편을 파괴시키는 물리적, 화학적 분석 방법을 접목할 경우 보다 상세한 분석이 가능하지만, 자료의 훼손을 방지하기 위해 비파괴 시험을 실시하였다. 종이의 수분은 전기 흐름을 이용한 측정방법을 사용하였고, 종이 표면 pH는 전극법으로 표면 pH측정센서가 부착된 HANNA HI1413로 측정하였다. 수분과 pH 측정 시 5 mm 두께의 아크릴판 위에 측정 시험편을 올려 놓고 측정하였으며, 측정 부분을 미리 연필로 표시하여 처리 전후 동일한 부분을 측정하여 비교하였다.

2.2.3 습수공급 및 탈산처리

종이내 수분공급 및 탈산처리를 위해 사용한 세척수(洗滌水)는 일반 중류수(pH 6.0~6.5)와 알칼리수(pH 10.5~11.5)를 사용하였다. 실험방법으로

Table 1. Properties of aged paper samples

Year	Grammage (g/m ²)	Thickness (μm)	Density (g/cm ³)	pH	Moisture (%)	Color		
						L*	a*	b*
1955	54.9	121.1	0.45	4.00	3.65	77.77	2.62	23.27
1968	55.6	120.7	0.46	4.18	4.95	78.63	0.25	21.32
1975	64.4	110.5	0.58	4.81	4.80	82.18	-0.57	13.57
1986	69.2	115.0	0.60	5.12	4.85	87.64	-1.85	15.72
1992	69.0	94.9	0.72	6.50	5.60	88.06	-2.81	11.52
2000	76.7	104.1	0.74	7.66	6.10	90.19	-2.30	8.68

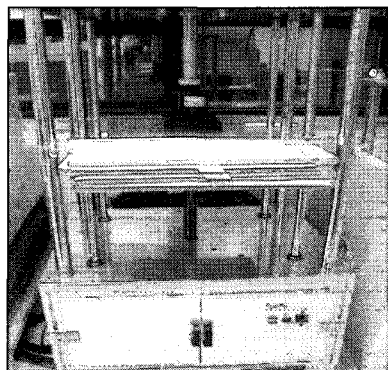
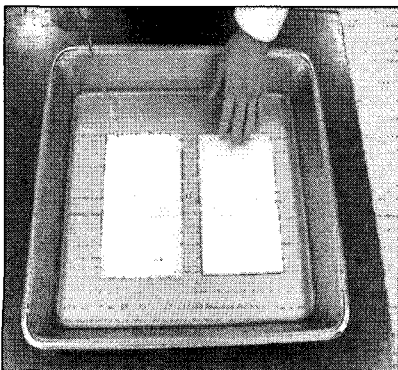


Fig. 3. Deeping of paper and press drying.

는 Fig. 3에서와 같이 넓은 사각 트레이에 공시재료를 연도별로 구분하여 증류수와 알칼리수를 각각 담아 15분간 침전시키고 지속적으로 흔들어 준 후, 처리가 끝난 시편은 중성의 pH를 유지하는 매트 사이에 넣어 압착조건을 실시하였으며, 압착 시 2회 이상 매트를 교체하였다.

2.2.4 가속 열화처리

가속 열화장비로는 고온고습기(ADVANTEC THE 05IFA)를 이용하였다. 가속 열화 조건은 도서관 자료보존서고의 보존환경기준인 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $50 \pm 5\%$ 를 고려하여 온도와 습도를 혼합 적용하였으며, 온도 $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $80 \pm 2\%$ 의 강제 열화 조건으로 실험하였다.

본 실험은 물(증류수)과 알칼리수로 처리된 연도별 공시재료를 Nakano가 적용한 조건인 온도 $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $80 \pm 2\%$ 의 조건에서 각각 10일, 20일간 가속열화를 실시하고 종이내부 수분함량, 종이 표면 pH변화 및 내절도와 섬유강도변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연대별 종이 특성

연대별로 채취한 종이를 Hertzberg stain

Table 2. Ash contents of paper samples

Year	1955	1968	1975	1986	1992	2000
Ash(%) 400°C	0.4	3.7	18.5	17.5	24.3	16.5
900°C	0.9	3.7	18.1	16.6	23.4	13.3

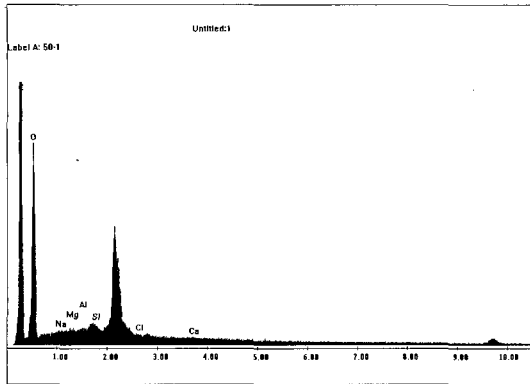
solution 및 C-stain으로 염색하여 관찰한 결과 1955, 1968, 1986년 시편에서의 섬유는 황갈색으로 변하여 대부분 기계펄프로 구성된 것으로 판단되며, 1975, 1992, 2000년 시편에서의 섬유는 회적색과 회적보라색으로 변하여 기계펄프와 화학펄프를 혼합하여 초지한 종이인 것으로 판단된다. 연대별에 따라 종이를 구성하는 섬유조성의 결과에서 1986년도 인쇄물의 경우 대부분이 기계펄프로 제조되었다는 의미는 아니며, 단 본 실험에 사용된 종이에서는 기계펄프로 초지된 것임을 나타내는 것이다. 그러나 비교 대상의 종이 시료 중 연대별로 제조된 시기가 빠른 1955년 및 1968년의 인쇄물의 경우 주로 기계펄프로 제조한 것을 확인할 수 있었다.

연대별로 채취한 종이의 충전제 사용여부 및 종류를 분석하기 위하여 400°C와 900°C의 연소 조건에서 시편의 회분량을 측정해 본 결과 1955, 1968년 시편에서는 각각 0.9%, 3.7%로 회분량이 매우 적었으며, 1975년 이후 시편들에서는 회분량이 크게 증가된 것을 알 수 있었다(Table 2). 2000년 시편의 경우 400°C 연소 조건에서는 16.5%이었고 900°C 연소 조건에서는 13.3%로 감소된 결과로 보아 900°C

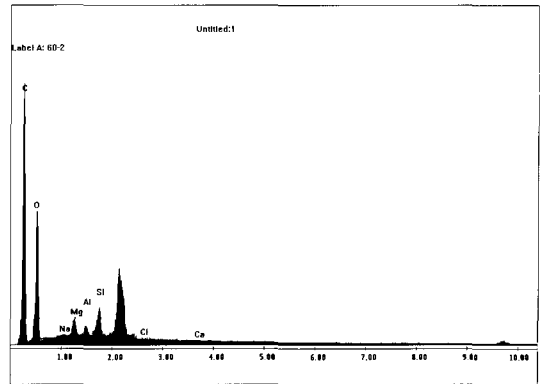
Table 3. Changes of moisture content and paper surface pH after distilled and alkali water deeping treatment

Year	Water	Moisture(%)		pH (of paper surface)	
		Blank	Treatment	Blank	Treatment
1955	D.W	3.90	5.70	4.00	5.15
	A.W	3.90	7.40	4.00	6.78
1968	D.W	4.95	5.90	4.18	5.52
	A.W	5.30	7.70	4.18	7.62
1975	D.W	4.65	5.80	4.81	5.77
	A.W	4.75	6.80	4.81	6.66
1986	D.W	4.90	5.60	5.12	6.09
	A.W	5.40	6.60	5.12	6.72
1992	D.W	5.85	6.50	6.50	6.57
	A.W	6.40	7.10	6.50	7.65
2000	D.W	6.10	6.50	7.66	8.93
	A.W	6.75	7.20	7.66	9.88

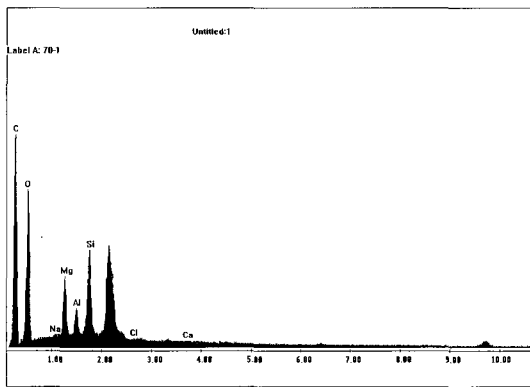
Remarks : D.W - Distilled water, A.W - Alkali water



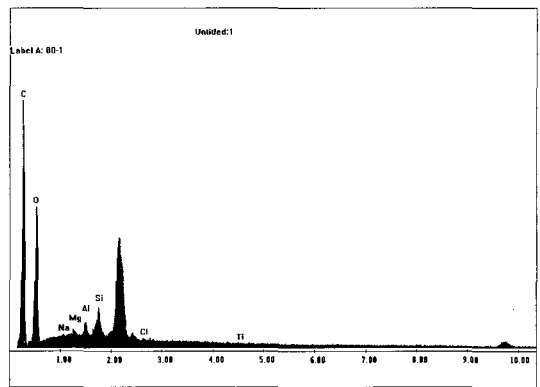
Paper sample from 1955



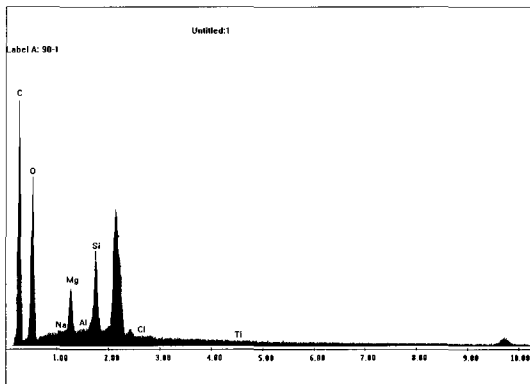
Paper sample from 1968



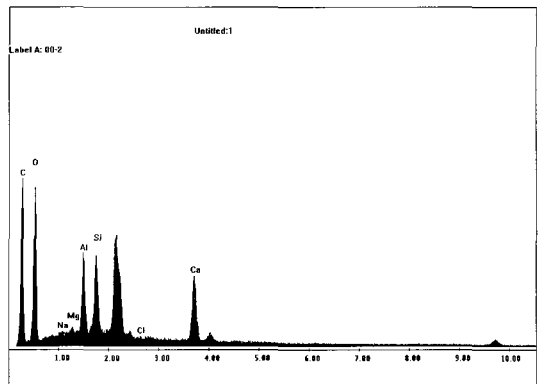
Paper sample from 1975



Paper sample from 1986



Paper sample from 1992



Paper sample from 2000

Fig. 4. Component element analysis of paper by E-SEM.

조건에서 이산화탄소를 발생시키며 분해하는 탄산칼슘을 사용한 것으로 추정된다.

Fig. 4에서와 같이 종이의 회분 측정 결과에 따라 사용된 충전제의 종류를 확인하기 위하여 연도에

따른 시료의 E-SEM에 의한 충전제의 구성 원소를 분석하였다. 1975년 및 1992년의 종이 시편에서는 Mg, Si 원소가 검출된 것으로 보아 talc류의 충전제가 사용된 것으로 판단되며, 1986년 시편에서는

Mg, Al, Si가 검출된 것으로 보아 talc와 clay의 존재가 짐작된다.⁵⁾ 2000년 시편에서 Al, Si, Ca 원소가 검출되어 탄산칼슘과 clay 종류의 충전제가 사용된 것으로 판단된다. 1955년 및 1968년 시료의 경우 회분 함량이 극히 낮았다. 회분량 결과와 E-SEM에 의한 원소조성을 비교 분석한 결과 회분량이 10%이상인 1975, 1986, 1992, 2000년 시편의 경우 충전제로서 talc, CaCO₃, clay를 구성하는 원소가 상당량 검출되는 결과를 얻을 수 있었다.

3.2 습식 세척 효과

Table 3은 연대별로 따른 종이 시편을 이용하여 증류수와 알칼리수로 수분공급 및 세척 처리한 종이의 함수율 및 pH 결과이다. 종이의 습식 세척 처리는 건조화 된 종이구조 내부에 수분이 공급되면서 산 성분이 서서히 용출되어 종이의 함수율과 종이표면의 pH 변화를 야기하였음을 알 수 있다.

세척처리 결과 종이 내 수분함량과 종이의 표면 pH는 연도별로 차이가 있으나, 세척처리에 의해 증가하는 경향을 보였으며, 1975년 이전 시편의 경우에서 더욱 효과적이었음을 나타내고 있다. 증류수에 의한 처리와 알칼리수에 의한 처리 결과를 비해 볼 때 알칼리수에 의한 처리가 종이내 수분공급과 산성분을 중화시켜주는 효과가 높았으며, 오래된 자료일수록 세척처리 효과가 우수하였다. 증류수와 알칼리수로 처리된 2000년 시편의 경우 pH는 알칼리 영역의 결과를 나타냈다.

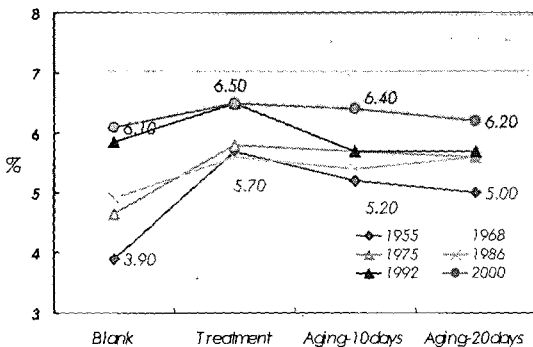


Fig. 5. Moisture changes of paper after deeping in distilled and accelerated aging treatment.

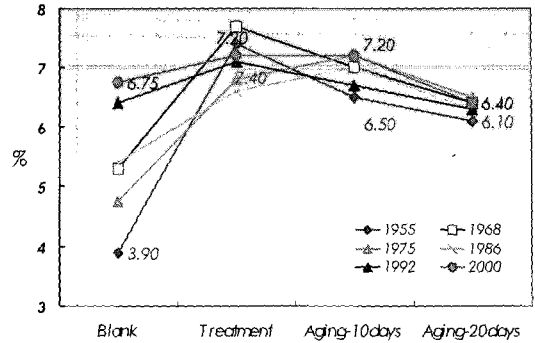


Fig. 6. Moisture changes of paper after deeping in alkali water and accelerated aging treatment.

3.3 가속열화를 통한 지속성 평가

세척 처리한 연대별로 따른 종이 시편을 이용하여 온도 80±2℃, 습도 80±2% 조건에서 각각 10일과 20일 동안 가속 열화를 실시하고 증류수와 알칼리수의 처리효과에 대한 지속성 평가를 실시하였다.

Fig. 5의 결과에서는 증류수로 처리한 시편의 경우 초기에는 높은 함수율을 유지하였으나, 20일 동안 가속 열화 처리 시 2000년과 1992년의 시편에서는 처리 전 공시편의 함수율 수준으로 저하되었다. 다만 1986년 이전 종이시편의 경우 함수율 증가가 나타남을 알 수 있었다. 알칼리수로 처리한 시편의 경우에서도 증류수로 처리한 시편들과 유사한 경향을 나타냈으나, 전반적으로 훨씬 높은 함수율 특성을 나타내고 있다 (Fig. 6).

Fig. 7의 결과에서 증류수로 처리한 종이시편의

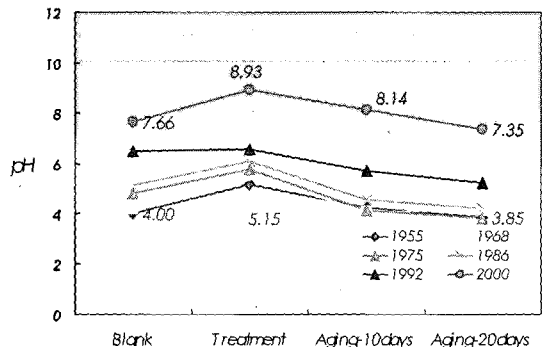


Fig. 7. pH changes of paper after deeping in distilled water and accelerated aging treatment.

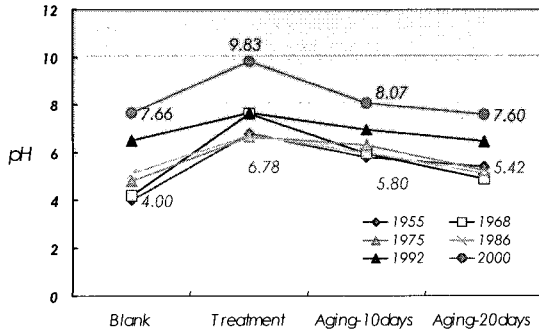


Fig. 8. pH changes of paper after deeping in alkali water and accelerated aging treatment.

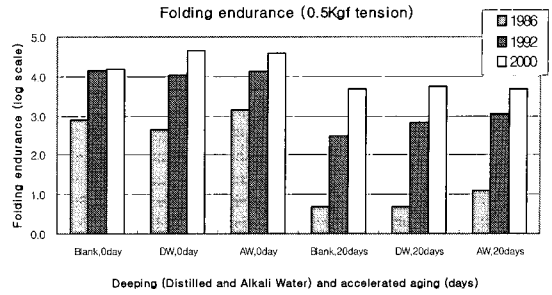


Fig. 9. Folding endurance of the samples treated deeping in water and accelerated aging for 0 and 20 days (80°C, 80% RH).

경우 20일 동안 열화시켰을 때, 세척처리 이전의 공시편 pH 수준 또는 그 이하로 떨어져 산성화 상태로 되돌아갔으나, 알칼리수로 처리한 종이시편의 경우 1986년 이전의 시편에서 공시편의 pH보다 높은 수준으로 유지되었다. 그러나 공시편 자체의 pH가 중성으로 거의 산성화가 진행되지 않은 1992, 2000년 시편에서의 증류수 및 알칼리수 처리효과는 미미한 것으로 나타났다.

3.4 가속열화에 의한 강도적 성질의 변화

Table 4 및 5는 가속열화에 의한 종이의 내절도

변화와 열화에 따른 단섬유의 강도 특성을 나타내는 zero span 인장강도의 결과이다. 1955년, 1968년, 1975년의 종이 시료의 경우 내절강도 특성이 너무 낮아 세척 처리 효과에 대한 비교가 어려웠다. Fig. 9는 1986년 이후의 종이 시료에 대한 세척처리 효과를 나타낸 것으로서, 세척 처리 후 내절도는 증가 경향을 나타냈으며 20일 동안의 가속 열화 후에도 세척처리한 시료의 내절도 개선 효과가 지속적으로 유지됨을 나타내고 있다. 그러나 1986년 종이 시료의 경우 가속열화에 의해 내절도가 급격히 저하됨을 보이고 있다. 이러한 결과는 1986년 종이

Table 4. Folding endurance (0.5kgf tension) of the samples treated deeping in water and accelerated aging

Accl. Aging	No treatment(Blank)			Distilled water treatment			Alkali water treatment		
	0 day	10 day	20 day	0 day	10 day	20 day	0 day	10 day	20 day
1955	1	1	1	3	1	1	4	3	2
1968	2	1	1	6	1	1	3	1	1
1975	7	2	1	4	1	1	3	2	1
1986	18	1	2	14	3	2	23	8	3
1992	64	21	12	56	50	17	62	32	21
2000	66	62	40	104	60	42	99	61	40

Table 5. Zero span strength of the samples treated deeping in water and accelerated aging

Accl. Aging	No treatment(Blank)			Distilled water treatment			Alkali water treatment		
	0 day	10 day	20 day	0 day	10 day	20 day	0 day	10 day	20 day
1955	10.05	9.65	9	12.7	9.8	10.15	13.2	12	11
1968	14.2	13.2	12.22	20.25	15.4	14.05	20	17.1	16.6
1975	15.85	13.7	12.72	20.25	14.65	14.45	19.75	16.6	14.2
1986	21	18.1	17.9	24.15	18.8	18.5	23.65	20.25	18.05
1992	18.8	18.15	18.2	27.45	24.57	23.4	23.65	24.65	23.4
2000	26.1	25.3	23.1	33.6	26.8	25.2	31.9	31.9	27.1

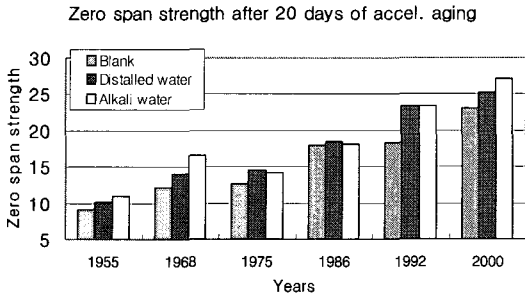


Fig. 10. Zero span strength of the samples treated deeping in water and accelerated aging for 0 and 20 days (80°C, 80% RH).

시료가 염색법에 의해 분석된 바와 같이 기계펄프로 초치된 종이의 특성과 관련이 있을 것으로 사료된다.

Fig. 10은 단섬유의 강도 특성 변화를 예측할 수 있는 zero span 강도를 나타낸 결과로서 가속열화 20일 경과 후 알칼리수 처리에 의한 종이 시료의 zero span 강도는 여전히 높은 강도 특성을 유지함을 알 수 있었다.

4. 결론

열화가 진행되고 있는 종이 기록물의 보존수명을 연장하기 위해 보존처리에 의한 종이 내 적당한 수분과 중성수준의 pH 유지가 매우 중요한 인자이다. 최신 보존환경을 갖춘 서고에 보존하고 있는 종이자료의 경우에서라도 연대에 따른 종이의 물리적 특성을 분석한 결과, 약 30년 정도 경과된 1975년 이전의 종이 기록물에서는 저함수율 및 자연산성화에 의한 열화로 인해 보존처리가 절실히 요구되는 상태로 변화되었음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 기존 증류수에 의한 방법과 새로운 방법으로 제시한 알칼리수에 의한 세척 처리 효과를 비교하였다. 기존 증류수에 의한 세척처리는 세척 후 높은 함수율과 종이 표면의 pH 증가를 나타내었다. 하지만 20일 동안의 가속 열화 처리를

실시하였을 경우 원래의 pH 특성과 함수율로 회귀되는 특성을 나타냈다. 다만 1975년 이전 종이 시료에서는 세척처리가 가속열화 후에도 종이의 함수율을 유지시키는 효과가 있음을 알 수 있었다.

알칼리수 처리의 경우 종이 내 수분공급이 빠르고 가속열화 후에도 종이 내 수분을 지속적으로 높게 유지시켰다. 또한 종이 내에 잔존하는 산성분의 세척 효과 측면에서도 일반 증류수로 처리하는 것보다 알칼리수로 처리 시 종이 내 산성분의 세척능력이 높게 나타났다. 알칼리수는 종이와의 친수성이 강하고 침투성이 우수한 특성을 갖고 있어 증류수보다 세척처리시간을 단축할 수 있었으며, 가속열화 후에도 함수율 증대, pH 개선 및 강도적 성질의 개선이 증류수보다 우수한 경향을 나타냈다. 따라서 보존용 종이자료들의 세척처리는 종이자료의 보존성을 증대시켰으며, 알칼리수를 이용한 보존처리는 증류수처리보다 더 우수한 보존성 효과를 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 동산문화재 보존환경시스템개발에 관한 연구의 일환으로 진행되었습니다.

인용문헌

1. 신중순 외, 문·도서류의 물성 조사 및 화학처리체계 개발 연구, 정부기록보존소, (1996).
2. 鈴木 英治, 紙の劣化と資料保存 本圖書館協會, (1993).
3. Hey, M., The washing and aqueous deacidification of paper, Paper Conservator, Vol. 4, p.66-80, (1979).
4. 中野修, Insertion accelerated ageing test of paper for conservation, 日本資料保存協議會 第15回 세미나 (2002).
5. 이학래 외, 제지과학, p283-286, 광일문화사, 경기도 (1996).