

무기물을 첨가한 기능성 한지의 특성

조현진[†] · 윤승락^{*1} · 박성배^{*2} · 김윤근^{*3}

(2007년 8월 28일 접수: 2007년 11월 15일 채택)

Physical Properties of Functional Hanji Added Inorganic Materials

Hyun-Jin Jo[†], Seung-Lak Yoon^{*1}, Soung-Bae Park^{*2} and Yun-Geun Kim^{*3}

(Received August 28, 2007: Accepted November 15, 2007)

ABSTRACT

Functional hanji was manufactured using the bast fiber of *Broussonetia kazinoki* and various inorganic compounds such as kaolin, talc, elvan, and ocher, and the physical and optical properties were investigated.

The residual percentages of kaolin, talc, elvan and ocher in the functional hanji were above 50%. The density of the hanji increased with the increase of the content of inorganic compounds. The hanji manufactured using ocher showed the highest density. The breaking length and burst factor decreased with the increase of inorganic materials, indicating that physical properties of hanji were not improved by adding inorganic materials.

The emission rates of far-infrared radiation increased in the hanji manufactured using inorganic materials. The higher emission rates were observed in the hanji with elvan or ocher.

Addition of inorganic compounds to hanji showed the flame retardative effect. The colorfastness to light of the hanji with elvan or ocher was the degree of 4, which explained by the characteristic color of the inorganics.

Keywords : hanji, inorganic materials, kaolin, talc, elvan, ocher

• 국립산림과학원 임산공학부(Korea Forest Research Institute, Seoul, 130-712, Korea)

*1 진주산업대학교 인테리어재료공학과(Department of Interior Materials Engineering, Jinju National University, Jinju, 660-758, Korea)

*2 국가기록원 기록관리부(National Archives and Records Service, Daejeon, 302-701, Korea)

*3 산청군 약초연구개발팀(Sancheong County, Medicinal Plant R&D Team, Sancheong, 666-805, Korea)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: j7191@foa.go.kr

1. 서론

한지는 인피섬유인 닥나무 껍질을 이용한 것으로 수작업으로 제조되는 수목지와 이를 기계적으로 개량한 기계한지로 대별되며 많은 노동력이 요구되는 노동집약형 산업이다. 오늘날 한지산업은 값싼 중국산 종이에 밀려 판로가 어렵고, 용도에 따른 한지개발이 이루어지지 않고 있으며, 기술개발의 의지가 있어도 영세한 기업규모로 인한 자금력의 부족에서 연구비 투자를 하지 못하는 실정에 있다.

우리의 한지시장은 서예가, 한국화가, 미술공예가가 주 수요층으로 시장성이 좁혀진 것이 사실이나 한지 수요의 증대와 전통한지 산업의 보호·육성을 목적으로 주거환경의 안락함, 상품의 보존성 향상 및 미적 포장에도 주력할 수 있는 연구를 수행하여 한지벽지,^{1,2)} 한지포장지, 한지명함지, 한지 차광지, 위생 냅킨지, 켈련용 필터지 등이 연구개발 되었다. 현재 일부 품목이 산업화되어 시중에 유통 판매되고 있다. 그러나 한지의 고부가가치화를 위해서는 한지에 기능성을 부여한 기능성 한지 개발이 시급한 실정이다.

일본의 Washi(和紙)는 전통산업으로서 보호대상이 되고 있고, 통산성에서는 전통적 화지로서 내산지(内山紙), 미농지(美濃和紙), 인주지(因州和紙), 토좌지(土坐和紙), 대주지(大州和紙) 등을 전통화지 기술로 지정하고 있다. 한편, 고부가가치화하기 위한 기술개발에 전념하고 있다. 티봉지, 절연지(絶縁紙), 문화재 보수지, 특수필터, 자동차 클러치판 등과 같은 고도의 기술을 요하는 기능지에 대한 자료 및 논문은 발표되지 않고 있다. 우리나라도 일본과 같이 전통기술 보존 및 개발을 위해 한지 및 한지산업에 대하여 집중적으로 투자되어야 할 것이다.

기능성 한지 개발을 목적으로 한지 제조 시 고령토,

활석, 맥반석, 황토를 첨가하여 기능성 한지를 제조하였다. 고령토는 백도토(白陶土: china clay)라고도 하며, 주성분은 카올리나이트($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)와 할로이사이트($Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$)이다.

활석은 인상(鱗狀), 엽편상(葉片狀)을 이루는데, 대부분 치밀질의 집합체이다. 엽편은 휘기 쉽지만 탄성은 없다. 색상은 백색, 은백색, 담녹색, 때로는 암녹색, 갈색이고, 화학성분은 $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ 이다.

맥반석은 화성암류 중 석영암반에 속하는 암석으로써, 무수규산(SiO_2)과 산화알루미늄(Al_2O_3)이 주성분이며, 산화제2철(Fe_2O_3)이 함유되어 있다.

황토는 연황색 퇴적물로서, 공극률이 큰 실리카, 알루미늄, 산화철 등으로 구성되어 있다. 일찍이 황토를 사용한 한지벽지^{1,2)}가 연구, 개발되어 생산되고 있다.

본 연구는 기능성 한지 개발을 목적으로 한지 제조 시 고령토, 활석, 맥반석, 황토를 첨가하여 제조된 기능성 한지의 물리적, 강도적, 광학적 성질, 원적외선 방출, 난연 효과 등에 대하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

닥 섬유는 충북 제천산 닥나무 (*Broussonetia Kazinoki* Sie) 백피를 사용하였다. 무기물은 경남 산청산의 고령토, 충북 제천산의 활석, 충북 보은산의 맥반석, 경남 산청산의 황토를 사용하였다. 각 무기물의 입자의 크기는 300 mesh 이하이다.

2.2. 시험방법

2.2.1. 섬유화 및 표백

충북 제천산 닥나무 백피를 Table 1의 조건에 의해

Table 1. Cooking conditions of paper mulberry

Active alkali (%/Na ₂ O)	Cooking temperature(°C)	Cooking time(hr)	Liquor to paper mulberry ratio
5	90	3	4:1

Table 2. Bleaching conditions of paper mulberry

NaOCl addition(%)	Pulp concentration(%)	Bleaching temperature(°C)	Bleaching time(hr)
8	20	Room temperature	7

증해, Table 2의 조건에 의해 표백하였다.

2.2.2 지료 조성 및 한지 제조

닥 섬유를 지통에 넣고 각종 무기물을 5, 10, 20% 첨가시킨 후 다시 지료를 충분히 해리시켰다. 그 후 폴리 아크릴아마이드(PAM)를 0.005% 투입하여 고르게 분산시켰다.

한지는 크기 45 cm × 33 cm되는 발틀에 42 cm × 30 cm의 크기의 70 mesh 구리 망을 사용하여 가둠뜨기 방법으로 제조하였다.

2.2.3 무기물 보류율

무기물 무첨가 및 첨가한 한지의 회분 함량은 TAPPI T 211에 의해 측정하였다. 무기물 첨가 한지의 회분함량에서 원 한지의 회분 함량을 빼고 계산되었다.

2.2.4 한지의 특성

한지의 물리 및 광학적 성질은 KS 방법, 색도는 MUNSELL 색표집과 KS G 2510(색종이)에 준하여 제작된 KS 제품인 종이나라 77 Colors 색상에 의거 측정하였다.

원적외선 방사율은 한국전자재시험연구원 원적외선 응용 평가 센터 Bio-Rad (Digilab사) FTS-40 Model FT-IR(표준흡체 WS143)을 사용하여 40℃에서 원적외선 방사율과 방사에너지를 측정하였다.

난연효과는 한국원사직물시험연구원 소비 과학연

구센터의 YBS Test(일본)를 이용 마이크로버너법으로 측정하였고, 전자파 차폐효과는 ASTM D 4935-89 전자파 차폐효과에 대한 표준시험방법에 의거하여 한국표준과학연구원 전자기 연구부의 전자파 차폐효과 측정기(미국)로 10~1,000MHz의 범위에서 측정하였다.

일광견뢰도는 KS K 0700 염색물의 일광견뢰도 시험방법(카본아크법)에 의거하여 한국생활용품시험연구원의 Atlas사 자외선 카본아크형(미국)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 한지 내 무기물 보류량

기능성 한지를 제조하기 위하여 고령토, 활석, 맥반석, 황토를 5, 10, 20%를 첨가하여 한지를 제조하였다. 제조된 한지 내 첨가한 무기물이 얼마나 보류하는지 검토하였다. 그 결과는 Table 3과 같다.

무첨가 한지의 회분량이 2.3%이다. 각 무기물을 5, 10, 20% 첨가한 한지의 회분 함량에서 2.3% 씩 뺀 함량을 무기물 함량으로 계산하였다.

고령토는 5% 첨가에서 보류율은 44.0%, 10%에서는 59.0%, 20%에서는 62.0%로서 투입량이 크면 클수록 보류율이 높았다. 고령토와는 달리 활석, 맥반석, 황토는 첨가량이 높을수록 한지 내에 무기물의 보류율은

Table 3. Ash content and retention rate of inorganic materials

Inorganic materials	Addition(%)	Ash content(%)	filler content(%)	Retention of filler(%)
Non-addition	-	2.3		-
	5	4.5	2.2	44.0
	10	8.2	5.9	59.0
Kaolin	20	14.7	12.4	62.0
	5	6.2	3.9	78.0
	10	7.2	4.9	49.0
Talc	20	14.4	9.1	45.5
	5	5.4	3.1	62.0
	10	7.7	5.4	55.0
Elvan	20	11.8	9.5	47.5
	5	4.9	2.6	52.0
	10	9.3	7.0	70.0
Ocher	20	11.8	9.5	47.5

감소되는 경향을 보이고 있다. 그러나 전체적으로 약 50% 이상 무기물이 한지 내에 보류되었다.

3.2 무기물 첨가 한지의 물리 및 강도적 성질

종이 표면의 특성을 개선시켜 인쇄적성 향상을 위해 무기물을 충전제로 사용하고, 종이 표면에 도공을 하고 있다. 본 연구에서는 기능성을 부여시킬 목적으로 고령토, 활석, 맥반석, 황토를 5, 10, 20% 첨가하여 제조하였다. 각 한지의 물리 및 강도적 성질은 Table 4와 같다.

무기물 첨가에 의한 한지의 밀도는 각 무기물 모두 첨가량이 증가되면 종이의 밀도도 증가되었다. 각 무기물의 동일 투입량에서 밀도가 높은 것은 황토였다. 무첨가 한지와 첨가량별로 밀도를 비교하면 첨가량 20% 이하에서는 각 무기물 모두 무첨가 한지보다 낮았다. 이것은 투입된 무기물에 의해 한지의 두께가 증가되는데 비해 무게의 증가량이 작았기 때문으로 생각된다. 그러나 20% 이상에서는 무첨가 한지보다 각 무기물 첨가 한지가 높았다.

무기물을 첨가하지 않은 한지의 열단장은 7.5 km이다. 각 무기물을 첨가한 한지의 열단장이 무첨가 한지의 열단장보다 낮았다. 4종의 무기물 모두 첨가량이 높아지면 열단장이 감소되는 경향을 보이고 있다.

무기물을 첨가하지 않은 한지의 파열지수가 7.65 kPa·m²/g이다. 활석, 맥반석 황토 첨가한 한지는 열단장과 같이 무첨가 한지보다 낮은 경향을 보이고 있다. 고령토 5% 첨가 한지의 파열지수만 무첨가 한지의 것

보다 높았다. 무기물별로는 고령토를 첨가한 한지는 약간 높았다. 4종의 무기물 모두 첨가량이 높아지면 열단장과 같이 파열지수도 감소되었다. 무기물 종류별 파열지수는 큰 차이를 보이지 않았다.

이것은 무기물의 첨가량이 높아지면 최종적으로 종이 내에 남아 섬유 간 결합을 방해하기 때문으로 보고³⁾되어 있다.

인열지수의 경우는 열단장과 파열지수와는 반대로 무첨가 한지의 인열지수보다 고령토, 맥반석, 황토를 첨가한 한지의 인열지수가 높았고, 활석을 첨가한 한지는 약간 낮은 경향을 보이고 있다. 무기물의 첨가량이 높을수록 약간 증가하는 경향을 보이고 있지만 큰 차이는 없다. 무기물 종류별 인열지수는 황토를 첨가한 한지가 가장 높았고, 고령토, 맥반석, 활석 순이었다.

습인장강도는 무첨가 한지에 비해 무기물을 첨가한 한지가 낮으며, 무기물 첨가량별, 종류별 모두 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 무기물을 첨가하여 제조한 한지는 물에 상당히 약한 결과를 나타내고 있다.

고령토, 활석, 맥반석, 황토를 5, 10, 20% 첨가하여 제조한 각 한지는 무기물을 첨가하지 않은 원 한지의 강도적 성질에 비해 약하므로, 무기물 첨가에 의한 강도적 성질의 향상은 기대할 수 없다.

3.3 무기물 첨가 한지의 색상 및 광학적 성질

4종의 무기물을 5, 10, 20% 첨가하여 제조한 각 한지 광학적 성질 및 색상은 Table 5와 같다.

Table 4. Physical properties of Inorganic materials addition Hanji

Inorganic materials	Addition (%)	Density (g/cm ³)	Breaking length(km)	Burst index (kPa·m ² /g)	Tear index (mN·m ² /g)	Wet breaking length(km)
Non- addition	-	0.20	7.5	7.65	3.50	0.52
	5	0.16	5.5	9.12	5.61	0.11
Kaolin	10	0.18	4.7	7.25	5.92	0.09
	20	0.23	5.2	7.85	5.25	0.08
	5	0.16	5.7	6.87	2.64	0.17
Talc	10	0.18	5.3	6.44	2.61	0.10
	20	0.24	5.1	6.28	2.50	0.19
	5	0.13	5.7	7.26	3.12	0.08
Elvan	10	0.16	4.3	6.67	4.45	0.13
	20	0.24	3.5	5.00	4.91	0.12
	5	0.18	5.6	7.50	8.24	0.15
Ocher	10	0.19	4.1	7.30	9.22	0.01
	20	0.21	4.4	7.00	9.42	0.16

Table 5. Optical properties of Inorganic materials addition Hanji

Inorganic materials	Addition (%)	Brightness (%H)	Opacity (%)	Color degree
Non-addition	-	77.2	60.8	white color(N9)
	5	76.5	62.0	white color(N9)
Kaolin	10	77.0	68.4	white color(N9)
	20	75.4	65.4	white color(N9)
	5	80.0	57.3	white color(N9)
Talc	10	78.1	61.1	white color(N9)
	20	79.2	62.5	white color(N9)
	5	62.3	61.2	Gray color(2.5y 8/1)
Elvan	10	61.9	57.3	Gray color(2.5y 8/1)
	20	45.1	79.0	Gray color(2.5y 8/2)
	5	57.7	75.4	Light purplish pink(7.5R 9/2)
Ocher	10	50.7	68.6	Light red(5yr 9/2)
	20	39.5	75.9	Light red(5yr 8/3)

무기물이 첨가되지 않은 한지의 백색도는 77.2%로서 고령토의 약 76%와 비슷하였다.

활석은 약 79%로서 무기물을 첨가에 의해 백색도가 증가되었다. 그러나 맥반석과 황토가 첨가된 한지의 백색도는 낮았다. 특히, 황색을 띠고 있는 황토를 첨가한 한지의 백색도는 매우 낮았다. 각 무기물 모두 첨가량이 높으면 백색도는 저하되는 경향을 보이고 있다. 이에 비해 불투명도는 무기물 첨가에 의해 상당히 증가되었다. 백색도가 가장 낮았던 황토는 불투명도가 높았다.

고령토, 활석을 첨가한 한지는 white color(N9)의 색상이며, 맥반석은 Gray color(2.5y 8/1)이었다. 황토는 5% 첨가에 Light purplish pink(7.5R 9/2), 10% 첨가에 Light red(5yr 9/2), 20% 첨가에 Light red(5yr 8/3)의 색상을 나타내고 있었다. 이것은 무기물의 고유 색상이 관여되었다고 생각된다.

3.4 무기물 첨가 한지의 기능성

4종의 무기물을 5, 10, 20 %별로 첨가하여 제조된 한지의 원적외선 방사율, 난연효과, 일광견뢰도에 대한

Table 6. Infrared ray emission rate, flame resistance and sunlight resistance of inorganic materials addition Hanji

Inorganic materials	Addition (%)	Infrared ray emission rate(%)	Flame starting time(sec)	Combustion time(sec)	Sunlight resistance (grade)
Non-addition	-	0.88	3	23	2
	5	0.89	3	35	2
Kaolin	10	0.89	4	42	2
	20	0.89	5	46	3
	5	0.89	3	24	2
Talc	10	0.89	3	30	2
	20	0.89	3	35	2
	5	0.89	3	25	3
Elvan	10	0.90	5	46	4
	20	0.90	5	49	4
	5	0.90	4	36	3
Ocher	10	0.90	5	46	4
	20	0.90	5	47	4

결과는 Table 6과 같다.

무기물 무첨가 한지의 원적외선 방사율은 0.88%이다. 4종 무기물 모두 원적외선 방사율은 무첨가 한지에 비해 모두 증가되는 경향을 보이며, 맥반석과 황토는 고령토와 활석보다 더 증가되었다.

특히, 약석으로 알려진 누런 백색을 띤 맥반석은 예전에는 환약을 정제하는 여과제, 등에 나는 부스럼 또는 중기 등 피부질병을 치료하는 소염제로 사용하였다. 동의보감에 의하면 그 성질은 달고, 따뜻하며, 독이 없다고 한다. 이것은 1cm³당 3-15만 개의 구멍으로 이루어져 있어 흡착성이 강하고, 약 2만 5000종의 무기염류를 함유하고 있다. 중금속과 이온을 교환하는 작용을 하기 때문에 유해금속 제거제로도 사용하며, 이 암석에 열을 가하면 원적외선을 방출하는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성 때문에 찜질방·식기·의료기 등 여러 산업 분야에서 이용하고 있다. 한지 내 맥반석을 함유시켜 사용하면 이런 효과를 기대할 수 있다고 생각된다.

난연 효과는 착염시간과 연소시간에 대하여 검토하였다. 활석 이외의 다른 무기물은 첨가되면 착염시간이 약간 길어지는 경향을 보이고 있다. 맥반석과 황토는 발화를 지연시키는 효과가 있었다.

연소시간은 무기물 첨가에 의해 길어지는 경향을 보이고 있다. 특히, 타 무기물보다 황토의 연소시간이 길었다. 한편, 각 무기물 모두 첨가량이 증가되면 연소시간도 길어졌다.

무기물 첨가에 의해 착염시간이 길어지는 것은 무기물이 착염을 방해하기 때문이고, 착화 후에는 연소하는 것을 방해하기 때문에 무기물이 첨가되지 않은 한지보다 오랫동안 연소하는 것으로 추정된다.

종이는 가연성인 셀룰로오스로 구성되어 있는 성분이기 때문에 화염에 노출되면 탄소 10%, 타르산 40-70%, 가스 20-30% 정도로 분해 되어 착화한다. 연소가 계속되는 것은 타르산 물질의 생성이다. 연소를 억제하기 위해서는 인화물질인 셀룰로오스 대신 비가연성 물질인 무기물의 첨가량이 증가 될수록 종이의 인화성을 감소⁴⁾시킬 수 있다.

일광견뢰도는 무첨가 한지가 2급이다. 흰색 계열의 고령토와 활석은 첨가량과 관계없이 2급이다. 회색과 적색을 띠는 맥반석과 황토는 4급이다. 이 것은 무기물 특유의 색상과 관계가 있다고 생각된다. 종이 벽지의 일광견뢰도는 4급 이상으로 규정⁵⁾되어 있다.

4. 결론

기능성 한지 개발을 목적으로 한지 제조 시 고령토, 활석, 맥반석, 황토를 첨가하여 제조된 기능성 한지의 물리적, 강도적, 광학적 성질, 원적외선 방사율, 난연, 견뢰도 등에 대하여 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 무기물을 첨가하여 제조된 한지는 각 무기물 모두 한지 내에 약 50%이상 잔존하였다.

2. 무기물 첨가에 의한 한지의 밀도는 각 무기물 모두 첨가량이 증가되면 종이의 밀도도 증가되었고, 밀도가 높은 것은 황토였다.

3. 무기물을 첨가한 한지의 열단장과 파열지수는 무첨가 한지보다 낮았다. 인열지수는 무첨가 한지보다 고령토, 맥반석, 황토를 첨가한 한지가 높았고, 활석은 약간 낮은 경향을 보이고 있다. 무기물 첨가에 의한 강도적 성질의 향상은 기대할 수 없다고 생각된다.

4. 무기물을 첨가한 한지의 원적외선 방사율은 4종 무기물 모두 증가되는 경향을 보이며, 맥반석과 황토가 높았다. 무기물 첨가에 의해 한지의 착염시간이 약간 길어지기 때문에 발화를 지연시키는 효과가 있었다.

5. 일광견뢰도는 무기물 특유의 색상과 관계가 있기 때문에 맥반석과 황토에서 4급이며, 고령토와 활석은 2급이다.

인용문헌

1. 윤승락, 조현진, 박상범, 김효주, 김재경, 김사익, 한지벽지 제조에 관한 연구(I), - 벽지용 한지의 제조 및 특성-, 목재공학 24(2):16-21 (1996).
2. 윤승락, 조현진, 박상범, 김효주, 김재경, 김사익, 한지벽지 제조에 관한 연구(II), - 한지벽지 제조 및 특성-, 목재공학 25(4):17-21 (1997).
3. Yoon Doo-Hoon and Park Jong-Moon. Fibers Flocculation and Physical Properties Changes of Paper Depending on Nicroparticle Retention Mechanis. J. Korea TAPPI 36(4):25-32 (2004).
4. Kim Byeong-Soo, Lee Seung-Kee and Jeong Hyeung-Chae. Effect of substrate structure on flame retardant fixation and ignition characteristics of the treated Paper(1) -Effect of filler and pre treated polyester fiber-, J. Korea TAPPI 34(2):42-46 (2002).
5. 벽지(KS M 7305), 한국산업규격, 2006.