Journal of Korea TAPPI
Vol. 42. No. 3, 2010
Printed in Korea

한지의 밀랍 및 탈랍처리 기법과 열화거동 평가

강광호 · 이금자 · 김형진†

(2010년 9월 12일 접수: 2010년 9월 24일 채택)

Evaluation of the Beeswax Applying and Dewaxing Technique of Hanji, and Their Ageing Behaviors

Kwang-Ho Kang, Geum-Ja Lee, and Hyoung-Jin Kim†

(Received September 12, 2010: Accepted September 24, 2010)

ABSTRACT

The Annals of beeswax applied-Joseon Dynasty have some serious damages such as cracks, brown, red or black spots, and discolorations by chemical and biological degradation, but others without any beeswax application have still been keeping good quality during over several hundred years. It would be convinced that the beeswax applied in the Annals resulted in these deteriorations. Therefore, in order to focus on the aging mechanism and conservation techniques for the beeswax-applied Annals of Joseon Dynasty, the beeswax applying and dewaxing techniques of Hanji were tried by auto bar coater with a hot plate, and by heat-pressure sensitive extracting treatments. The ageing behaviors of beeswaxed Hanji and dewaxed Hanji were investigated by measuring the changes of physical, optical, morphological, and chemical properties, through accelerated ageing treatment in dry oven at 150℃ during 48 hours. Consequently, the ageing actions of beeswaxed Hanji were even faster than that of Hanji. The optimum dewaxed amounts from beeswaxed Hanji was also obtained in pressure of 40 kg_f under heating conditions.

Keywords *: The Annals of Joseon Dynasty, Hanji, beeswax, dewaxing, conservation*

1. 서 론

조선왕조실록은 국보 151호 및 UNESCO 세계기록유산으로 등재되었으며, 수록한지를 이용하여 제작된 우리나라의 가장 대표적인 지류문화재 중 하나이다. 조선왕조실록은 태조로부터 25대 철종에 이르는 472년간(1392~1863)의 역사적 사실을 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가기록물이며, 완질의 분량이 1,707

• 국민대학교 임산생명공학과 (Dept. of Forest Product & Biotechnology, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)
† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail; hyjikim@kookmin.ac.kr

권, 1,187책, 약 6400만자에 달하는 세계최대 최장의 방대한 단일 왕조기술로서 조선시대의 정치, 외교, 경제, 군사, 법률, 사상, 생활 등 각 방면의 역사적 사실을 망라하고 있는 우리민족 기록문화의 진수이다.[1-2)]

조선왕조실록 중 정족산사고본의 생지본의 경우 약 500여년이 훨씬 지난 지금에도 그 보존성이 우수한 반면, 조선 초기 475책에 달하는 밀랍본의 경우 지질의 변색, 균열, 고착 및 균류의 생장 등 열화에 따른 문제점들이 보고된 바 있다. 실제로 조선왕조실록 중 손상 정도가 심한 29책은 대부분 조선왕조 초기의 것으로서 밀랍처리가 되어 있으며, 밀랍의 양과 열화 정도가 비례하는 것으로 밝혀졌다.[3)] 이에 따라 조선왕조실록 밀랍본의 열화 특성을 규명하기 위해서는 밀랍본을 재현하는 것이 무엇보다 선행되어야 하지만 현재까지 밀랍의 녹는점 (65℃)에 대한 특성상 밀랍의 도포량을 조절하거나 균일하게 적용하기가 어려운 실정이었다.[4)]

한편, 최근 손상이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 열화 mechanism을 추적하고 영구적 보존방법을 모색하기 위한 기초자료를 얻고자 다양한 온도 조건에서 열화를 실시하여 밀랍 및 밀랍지의 열화 거동을 평가하는 연구도 활발히 진행 중이다.[5)]

본 연구에서는 밀랍의 도포량을 효율적으로 조절하고 균일한 밀랍 도포량을 갖는 밀랍지를 제조하기 위해서 hot plate가 설치된 auto bar coater를 이용하였으며, rod bar에 의한 밀랍 도포량을 평가하였다. 또한 조선왕조실록 열화에 직접적으로 영향을 미치는 밀랍을 효율적으로 제거하기 위해 평판형 건조기를 이용하여 가온 가압 탈랍처리를 시도하였다. 특히 가온 가압 탈랍처리 시 압력 조건과 탈랍 처리횟수를 조절하여 탈랍 효율을 평가하였으며 열화에 의해 밀랍지의 탈랍 특성이 변화될 수 있기 때문에 가혹한 조건 (150℃)에서 밀랍지를 열화시킨 후 탈랍처리를 실시하여 열화에 따른 탈랍 제거 특성을 평가하였다. 또한 한지, 밀랍지, 탈랍지의 열화 거동을 평가하기 위하여 물리적, 형태학적, 광학적 및 화학적 특성 등을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용한 한지는 국내 신현세 한지공방에서 분양받아 사용하였으며 Table 1 및 2에 제조 인자와 한지의 제반특성을 나타냈다. 밀랍은 국내에서 생산 된 밀랍을 구입하여 사용하였으며 녹는점은 65℃이었고, 주 구성성분은 monoester, diester 등과 같은 ester 계열 물질과 fatty acid 계열의 물질로 이루어져 있었다.

2.2 밀랍지 제조

밀랍지는 Fig. 1에서와 같이 hot plate가 설치된 auto bar coater(GIST Co.)를 이용하여 제조하였다. 사용한 밀랍의 녹는점은 65℃ 이었으며, 한지에 밀랍 도포 시 가열 plate가 없을 경우에는 밀랍이 급속히 경화되어 균일한 도포를 실시할 수 없으므로 auto bar coater에 hot

Table 1. Sheet making factors of Hanji

Materials	Paper Mulberry(*Broussonetia spp.*) 100 %
Cooking condition	Sodium carbonate, Na_2CO_3
Bleaching method	Sun bleach
Formation mucilage	Dakpul, Natural formation aid from Hibiscus manohot
Papermaking method	Heullimtteugi
Drying method	Wood board
Converting method	Dochim, manual calendering

Table 2. Basic information of Hanji

Basis weight, g/m^2	Thickness, mm	pH		Ash content, %
		Cold water extraction	Hot water extraction	
52.63	0.14	9.71	9.45	2.37

Table 3. Operation conditions of auto bar coater

Rod bar used in application of beeswax	#4, #7, #22, #32, #40, #44
Coating speed, mm/sec	40
Air pressure of rod bar clamp, MPa	0.2
Temperature of hot plate, ℃	110

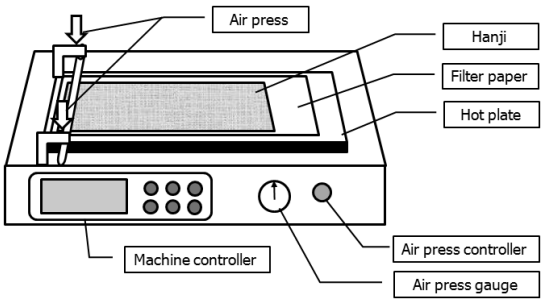

Fig. 1. The image of auto bar coater set up hot plate for preparation of beeswax-applied Hanji.

plate 설치하고 plate 표면의 온도를 100℃로 조절한 다음 filter paper(Adventec No. 2) 1장과 한지를 겹쳐 놓고 밀랍 도포를 실시하였으며, 밀랍의 도포량은 rod bar No.를 달리하여 조절하였다. 밀랍 도포에 사용한 한지는 210 mm × 300 mm로 재단하여 밀랍 처리를 실시한 다음 가장자리를 제외한 중앙 부위로부터 150 mm × 150 mm로 재단하여 열화 및 탈랍에 사용하였다. Table 3은 밀랍 도포 시의 auto bar coater의 운전 조건을 나타냈다.

2.3 가온가압에 의한 탈랍처리

가온 가압에 의한 탈랍처리는 평판형 건조기를 사용하였다. 평판형 건조기의 plate 온도를 110℃로 설정한 다음 밀랍지 위, 아래에 filter paper(Adventec No. 2)를 각각 2장씩 덧대어 plate 위에 올리고 건조기 상부에서 하중을 가하여 온도와 압력 조건에 따라 밀랍지로부터 밀랍이 여과지로 전이되도록 탈랍처리를 행하였다. 탈랍처리는 각각 5분 실시하였으며, 매회 탈랍 처리 시 여과지를 교체하여 총 10회 반복처리 하였으며, 이때 각각의 탈랍처리 횟수에 따른 탈랍 효율을 측정하였다. 평판형 건조기 상부의 하중은 10, 20, 30, 40, 50 kg_f로 조절하여 하중에 따른 탈랍 효율을 평가하였다.

2.4 한지, 밀랍지 및 탈랍지의 열화 거동 평가

2.4.1 한지, 밀랍지의 가속 열화

한지와 rod bar #7으로 제조한 밀랍지를 KS M ISO 5630-4에 의거하여 150℃ 조건의 oven dryer에서 6, 12, 22, 36 시간 동안 가속 열화를 실시하고 열화 밀랍지를 평판형 건조기를 이용하여 압력하중 40 kg_f 하에서 압착에 의한 탈랍처리를 행하였다. 또한 처리된 한지, 밀랍지 및 탈랍지는 ISO 187에 의거하여 온도 23±1℃, 상대습도 50±2%의 항온·항습실에서 24 시간 이상 조습 처리하여 물리적 특성 변화를 분석하였다.

2.4.2 한지, 밀랍지 및 탈랍지의 특성분석

한지, 밀랍지, 탈랍지의 형태학적 특성으로서 SEM (Scanning Electron Microscopre, JEOL) 및 CLSM (Confocal laser scanning microscope, LEICA TCS SP2 AOBS)을 사용하여 한지, 밀랍지, 탈랍지에 대한 각각의 지층구조 특성을 분석하였다.

물리적 특성으로서 KS M ISO 5626에 따라 MIT-folding tester(Tinius Olsen)를 이용하여 하중 1kg_f에서의 내절도 변화를 측정하였고, KS M ISO 1924-2에 따라 인장강도(Lorentzen-Wettre)를 측정하였으며, ISO 153561에 따라 zero-span 인장강도(PULMAC)를 분석하였다. 또한 내절도, 인장강도, zero-span 인장강도의 결과 값은 한지의 발평행 방향과 발직각 방향 강도의 평균값을 나타내었다.

광학적 특성으로서 Elrepho type 분광분석기(Lorentzen-Wettre)를 사용하여 L value(TAPPI T 527 om-02), brightness(KS M ISO 11476), yellowness (TAPPI T 519 om-02)를 분석하였다.

화학적 특성으로서 ATR-IR spectrometer(ALPHA-P Model, Brucker)를 이용하여 carboxyl group에서 유래하는 1735 cm^{-1}의 흡수강도와 methylene group에서 유래하는 2920 cm^{-1}의 흡수강도 비율에 의해 oxidation index를 계산하였다.[6] 또한 KS M ISO 5351에 따라 한

지, 밀랍지, 탈랍지에 대해 섬유를 CED에 용해시켜 Ubbelohde 모세점도계(Ubb viscometer 2C)를 사용하여 점도를 측정하였다. 측정된 극한점도 값을 Mark-Houwink 공식(Eq. 1)[7]을 사용하여 DP(Degree of polymerization)로 환산하였고 Franciska 등의 계산방법(Eq. 2)[8]으로 DP의 변화율을 계산하였다.

$[\eta] = k' \cdot DP\alpha$ ---------- (Eq. 1)

(η : viscosity (cps) / α = 0.85 / k' : 0.909

$1/DPn(t) - 1/DPn(0) = kt$ ---------- (Eq. 2)

(t : certain ageing time)

또한 XRD(X-ray diffractometer, Phillips)를 이용하여 Segal and Conrad[9-11] 의 방법에 따라 Eq. 3의 공식을 이용하여 결정화도를 산출하였다.

$Crystallinity\ index\ (CI, \%) = 100\ [(I_{002}-I_{am})/I_{002}]$ ---------- (Eq. 3)

$I_{002} : 2\theta = 22.7° / I_{am} : 2\theta = 18°$

3. 결과 및 고찰

3.1 밀랍 도부에 따른 도포량 분석

Fig. 2는 auto bar coater를 사용하여 밀랍을 도부를 하였을 때 사용한 rod bar에 따른 밀랍의 도부량을 측정한 결과이다. 밀랍 도부량은 낮은 rod bar number에서 높은 rod bar number로 코팅처리 함에 따라 비례적으로 상승하였으며, 비례상수는 약 1.4, R^2 값은 0.9889로서 매우 균일한 도부가 가능함을 나타냈다. 특히 밀랍지를 가온 조건에 의한 열화처리를 할 경우 밀랍 도포량이 100% 이상이 되면 밀랍이 한지에 잔존하지 않고 흘러내리는 현상이 나타나게 된다. 따라서 밀랍 도포량이 90~95%를 나타낸 rod bar #7 조건이 밀랍지의 열화 거동 평가에 가장 적합한 도부 조건으로 판단된다.

3.2 가온가압 조건을 이용한 밀랍지의 탈랍처리

조선왕조실록 밀랍본 열화현상의 주요 원인 중 하나는 밀랍의 경화에 따른 요인이 높은 것으로 밝혀진 바 있으며[5] 밀랍의 경화거동 및 탈랍에 의한 열화 방지 효과를 탐색하고자 가온가압 조건을 이용한 탈랍처리를 수행하고자 하였다. 밀랍지 자체의 탈랍처리 과정은 다양한 방법이 시도되고 있으나 그 중 효과적인 탈랍방법으로서 chloroform과 같은 solvent를 이용한 방법이 있다. 그러나 solvent를 이용하여 탈랍처리를 수행할 경우 한지 자체의 물리적인 강도저하 야기 및 먹으로 인쇄된 글자가 탈락 등 재손상을 야기될 수 있어 solvent 탈랍은 적용하기 어려운 특성이 있다. 따라서 탈랍처리 시 한지의 강도저하 및 부가적인 영향이 적다고 판단되는 방법으로서 평판형 건조기를 이용한 가압탈랍 방법을 적용하고자 하였다.

Fig. 3은 평판형 건조기의 압착하중을 10, 20, 30, 40, 50 kg_f로 조절하고 탈랍처리 반복회수를 10회까지 실시하였을 때의 밀랍 제거율을 나타낸 결과이다. 10회 탈랍처리 후 평판형 건조기의 상부 하중을 40 kg_f로 조절하였을 때 80.1%의 가장 높은 탈랍효율을 나타냈으며, 상부 하중을 50 kg_f로 상승시켰을 경우 오히려 탈랍 제거효율이 낮아지는 결과를 얻었다. 이와 같은 결과는 50 kg_f 이상으로 하중을 가 할 경우 종이의 지층구조 내

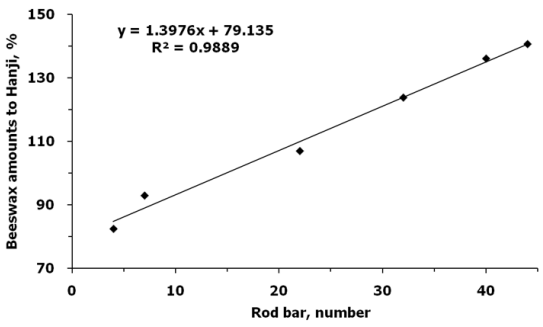

Fig. 2. The control of beeswax amounts using coating rod bar.

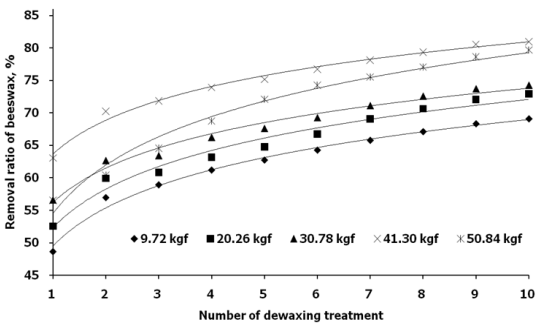

Fig. 3. The removal ratio of beeswax according to dewaxing times under heat-pressure sensitive conditions.

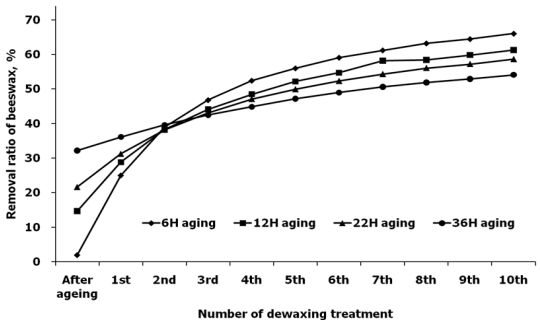

Fig. 4. The removal ratio of beeswax according to heat-pressure sensitive dewaxing treatment (40 kg_f, 10 times) of beeswaxed Hanji after accelerated ageing at 150℃ during 36 hr.

에서 내부응력이 과도하게 발생하여 밀랍지 양쪽에 덧댄 여과지로의 밀랍의 전이가 덜 발생한 것으로 사료된다. Fig. 4는 평판형 건조기의 상부하중을 밀랍 제거 효율이 가장 우수한 40 kg_f로 설정한 다음 150℃로 가속 열화시킨 밀랍지를 10회 반복 탈랍처리한 결과이다. 가속 열화시킨 밀랍지를 이용한 탈랍처리는 열화가 진행 될수록 밀랍제거 효율이 낮아지는 것으로 나타냈으며, 이와 같은 결과는 밀랍이 열화되는 동안 한지에 경화되어 탈랍이 이루어지지 않고 잔류한 결과로 사료된다. 또한 밀랍지를 150℃에서 열화를 진행한 다음 탈랍처리를 하지 않은 밀랍지의 경우 평량 감소 현상이 야기되었으며 이는 열화도중 고온 조건에 의해 밀랍의 추출물들이 휘발되어 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 5와 6은 한지(A)와 밀랍지(B), 가압하중 10 kg_f으로 10회 탈랍 처리한 탈랍지(C) 및 가압하중 40 kg_f로 10회 탈랍 처리한 탈랍지(D)의 SEM(×500) 및 CLSM에 의한 시트의 표면구조를 나타낸 이미지이다. 한지와 밀랍지를 비교하였을 경우 밀랍 처리에 의해 한지의 섬유간 공극층 및 표면층까지 밀랍이 도포되어 있음을 확인할 수 있었으며, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 가온가압에 의한 탈랍 처리를 하였을 경우 탈랍량의 결과와 마찬가지로 10 kg_f 및 40 kg_f의 가압하중에 의해 탈랍처리 하였을 때 시트의 표면층 및 섬유간 공극층에서 밀랍이 제거되었음을 확인할 수 있었으며 또한 10 kg_f의 가압하중 보다 40 kg_f의 가압하중으로 탈랍처리 하였을 때 더 많은 밀랍이 제거되었음을 확인할 수 있었다.

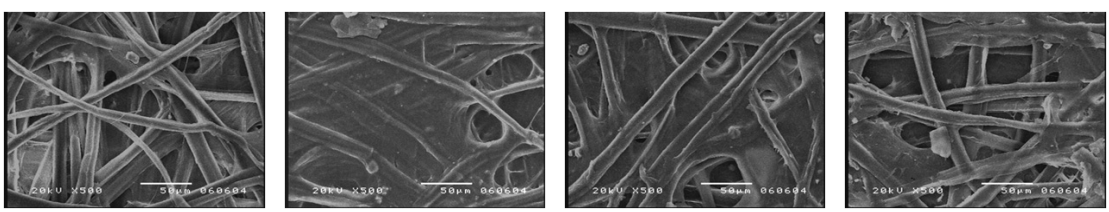

Fig. 5. SEM images(x 500) of Hanji(A), beeswaxed Hanji(B), Dewaxed Hanji(C) under 10 kg_f load, and dewaxed Hanji(D) under 40 kg_f load.

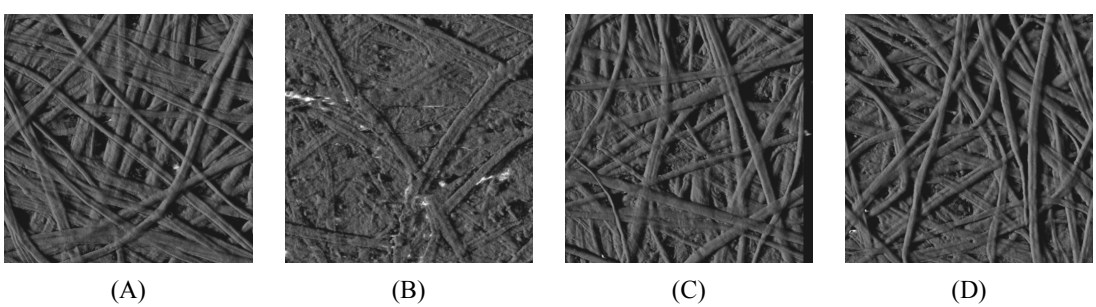

Fig. 6. CLSM images of Hanji(A), beeswaxed Hanji(B), Dewaxed Hanji(C) under 10 kgf load, and dewaxed Hanji(D) under 40 kg_f load.

3.3 한지, 밀랍지 및 탈랍지의 열화거동 분석

3.3.1 물리적 특성 분석

Fig. 7은 한지와 밀랍지를 150℃에서 6, 12, 22, 36 시간 동안 열화시킨 다음 열화 밀랍지를 평판형 건조기를 사용하여 40 kg_f의 가압하중으로 탈랍 처리한 시트의 내절도(A), 인장강도(B), zero-span 인장강도(C) 결과이다. 열화 시키지 않은 한지와 밀랍지의 내절도 차이는 크지 않았으나 가속 열화가 진행됨에 따라 한지에 비해 밀랍지의 내절도가 빠르게 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과로 미루어보아 한지에 밀랍처리를 하였을 경우 밀랍처리 그 자체는 내절도에 큰 영향을 미치지 않지만, 가속열화 하였을 경우 가속열화에 의한 한지의 내절도 저하 보다 밀랍지의 내절도 저하가 더 크게 나타나 한지에 비하여 밀랍지의 열화가 더 빠르게 진행된 것으로 판단되며, 이는 종이의 섬유간 또는 표면 층간 내에 존재하는 밀랍이 열화 경시과정을 통해 직접적으로 내절도에 악영향을 미친다고 판단된다(Fig. 7-A).

Fig. 7-B는 한지와 밀랍지를 가속열화 하고 열화 밀랍지를 탈랍 처리한 탈랍지의 인장지수의 결과이다. 인장지수의 결과 내절도 결과와 다르게 열화 시키지 않은 한지와 밀랍지의 인장지수는 약 50% point의 차이를 보였으며, 이는 밀랍의 도부에 따라 밀랍지의 평량이 한지에 비해 두 배 가량 증가하였음에도 불구하고 침투된 밀랍이 섬유간 결합에 영향을 미치지 않아 밀랍지가 한지에 비해 낮게 나타난 결과로 사료된다. 또한 열화 밀랍지를 탈랍 처리하였을 경우 지층구조 내의 밀랍이 제거됨에 따라 인장지수가 다소 높아지는 결과를 나타냈으나, 이 역시 탈랍에 의한 탈랍지 시트의 평량 감소로 발생된 결과로 판단되다. 그러나 한지와 밀랍지의 가속열화에 따른 인장지수 변화를 비교하였을 경우 열화 초기 6시간 동안 한지가 10 N·m/g까지 감소한 것에 비하여 밀랍지는 25 N·m/g까지 감소하여 한지에 비하여 밀랍지의 강도 감소 폭이 더욱 크게 나타났으며, 인장지수 감소율도 한지가 10% point 정도 감소한 것에 비하여 밀랍지는 45% point 정도 감소하여 밀랍지가 한지에 비하여 열화가 더욱 빠르게 진행됨을 보였다(Fig. 7-B).

Fig. 7-B는 한지와 밀랍지를 가속열화 하고 열화 밀랍지를 탈랍 처리한 zero-span 인장지수의 결과를 나타냈으며 내절도 및 인장지수에 의한 강도적 특성 변화와

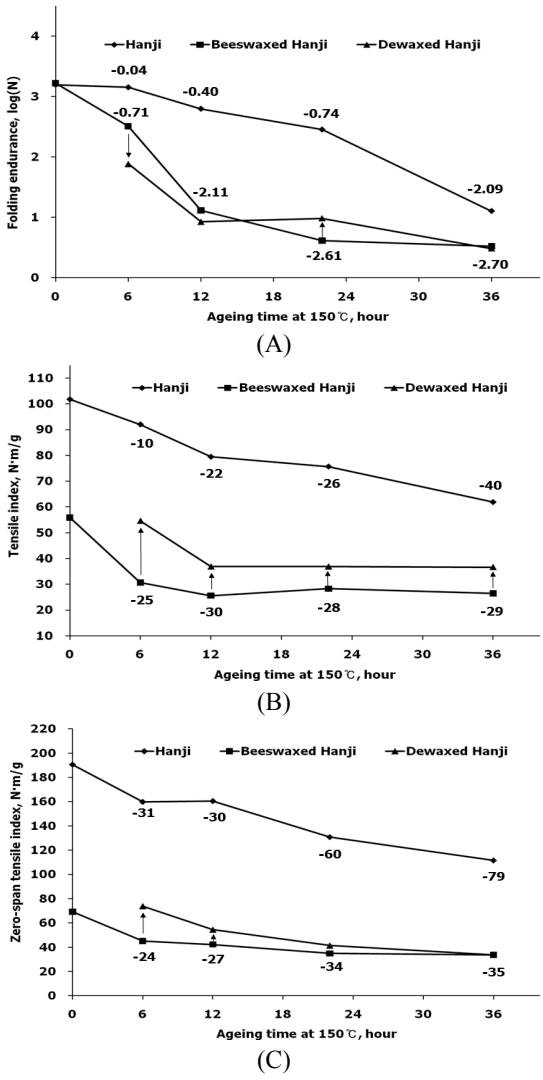

Fig. 7. Changes in mechanical property of Hanji, beeswaxed Hanji, and dewaxed Hanji after accelerated ageing at 150℃. (A : folding endurance, B : tensile index, C : zero-span tensile index)

※ Number : Δ strength of aged-Hanji and -beeswaxed Hanji compared with non-aged Hanji

마찬가지로 한지 강도 감소율(16% point)의 보다 밀랍지의 강도의 감소율(35% point)이 더욱 크게 나타났다. 또한 열화 초기의 밀랍지(6 hr-ageing)는 탈랍처리에 의해 섬유의 강도가 29 N·m/g까지 증가하여 밀랍의 제거에 의한 섬유의 강도적 특성이 향상됨을 보였지만 열

화가 더욱 진행된 밀랍지(36 hr-ageing)는 탈랍처리에 의하여 섬유의 강도가 6 N·m/g까지 증가하여 열화가 진행될수록 탈랍처리에 의한 섬유의 강도적 특성 변화는 더욱 미미해질 것으로 사료된다.

3.3.2 광학적 특성 분석

Fig. 8은 한지와 밀랍지를 150℃에서 6, 12, 22, 36 시간 동안 열화 시킨 다음 열화 밀랍지를 평판형 건조기를 사용하여 40 kg_f의 가압하중으로 탈랍 처리하여 시트의 L value(A) 및 yellowness(B)의 변화를 나타낸 결과이다. 한지에 밀랍을 도포하였을 경우 한지의 지층구조 내부뿐만 아니라 표면층에 잔존하는 밀랍에 의해 한지 자체의 L value와 밀랍지의 L value는 차이가 발생하게 된다. Fig. 8-A 및 8-B의 결과에서와 같이 한지에 밀랍처리를 하였을 경우 L value는 낮아졌으며, yellowness는 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 한지와 밀랍지를 150℃에서 가속 열화를 진행하였을 경우 한지에서보다 밀랍지에서 L value 및 yellowness의 변화 폭이 더욱 높았다. 또한 밀랍지를 6시간 동안 가속 열화시켜 10회 탈랍처리를 실시하였을 경우 대조군으로 사용하였던 원지인 한지 자체에 해당하는 L value와 yellowness를 보였지만, 가속열화를 36 시간 동안 진행한 후 탈랍처리를 10회 실시하였을 경우에는 한지 자체의 L value와 yellowness 결과와 차이를 나타내어 열화가 일정 정도 진행되면 탈랍처리를 행한다 하더라도 광학적 특성을 회복하기 어려운 것으로 나타났다.

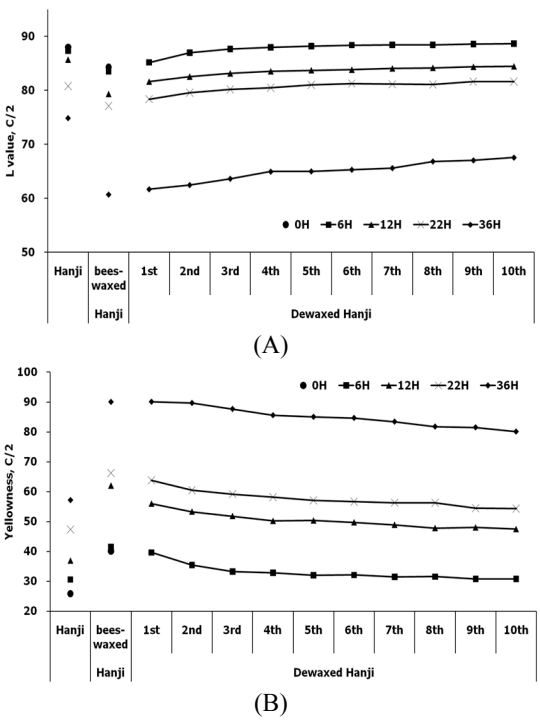

Fig. 8. Changes in optical property of Hanji, beeswaxed Hanji, and dewaxed Hanji after accelerated ageing at 150℃. (A : L value, B : yellowness)

3.3.3 화학적 특성 분석

Fig. 9는 한지와 밀랍지를 150℃에서 6, 12, 22, 36 시간 동안 열화 시킨 다음 열화 밀랍지를 평판형 건조기를 사용하여 40 kg_f의 가압하중으로 탈랍 처리하고 가온가압 탈랍처리에 의하여 탈랍되지 못한 밀랍을 chloroform을 이용하여 100% 탈랍처리 시킨 후 시트의 oxidation index, CED 극한 점도수로 계산된 DP 감소율 및 cellulose의 결정화도를 나타낸 결과이다.

Oxidation index는 열화가 진행됨에 따라 종이를 구성하는 cellulose matrix 구조에 생성되는 carboxyl group의 작용기를 IR을 이용하여 분석하며 종이의 열화 정도를 판단하는 기준으로 활용한다. Fig. 9-A는 한지와 밀랍지 및 열화 밀랍지를 가온가압 탈랍처리한 탈랍지의 oxidation index 결과로서 36 시간 동안 가속열화를 진행함에 따라 한지는 32.8%까지 증가하였고 밀랍지는 66.6%까지 증가하여 한지에 비하여 밀랍지가 밀랍에 의해 산화가 더욱 진행되었음을 보였다.

또한 Fig. 9-B에서와 같이 가속열화에 따른 DP의 감소율은 한지에 비하여 밀랍지와 탈랍지의 감소율이 더욱 높았으며, 이는 밀랍지의 밀랍이 cellulose chain을 열화시켜 나타난 결과로 사료된다. 또한 탈랍처리에 의해 밀랍지이 제거되었음에도 탈랍지의 DP 감소율은 밀랍지의 DP 감소율과 유사하게 나타나 탈랍처리를 행한다 하더라도 DP는 회복되지 않음을 나타냈다.

한편 Fig. 9-C의 Segal 법을 이용하여 측정한 cellulose의 결정화도를 측정한 결과 한지의 경우 김[5] 등의 논문에서와 같이 열화 초기, 한지 내 비결정영역의 감소로 인해 결정화도가 증가하다가 12 시간 이후 열화 조건부터는 결정화도가 점차 낮아지는 경향을 나타냈으며, 밀랍지와 탈랍지의 경우에는 열화가 진행됨에 따라 결정화도가 경시적으로 감소하는 경향을 보였

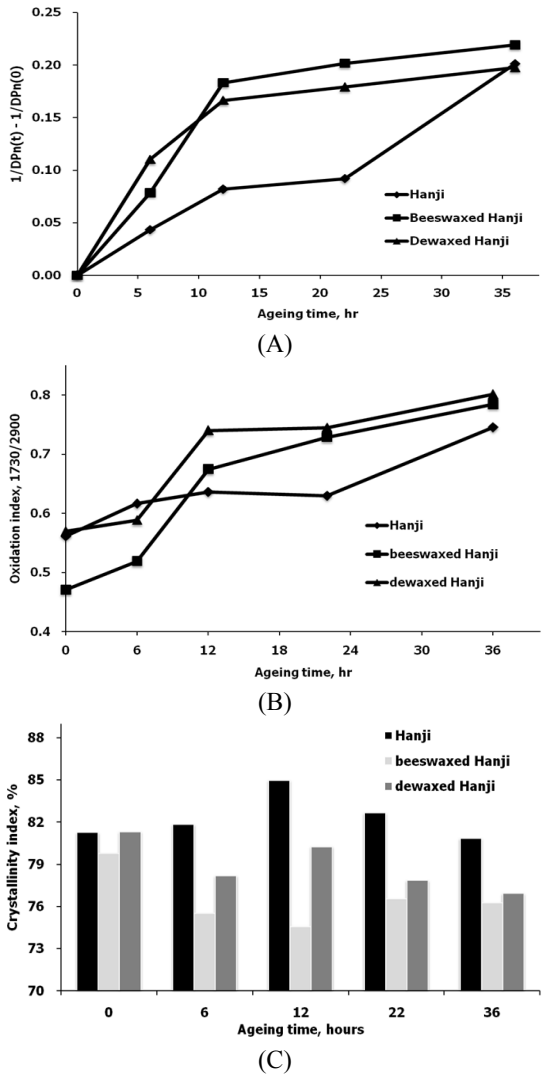

Fig. 9. Changes in chemical property of Hanji, beeswaxed Hanji, and dewaxed Hanji after accelerated ageing at 150℃.

(A : oxidation index, B : $1/DPn_{(t)} - 1/DPn_{(o)}$, C : crystallinity)

다(Fig. 9-C).

4. 결 론

조선왕조실록 밀랍본의 열화 원인을 조명하기 위한 목적으로 수록한지를 이용하여 밀랍지 및 탈랍지를 제조하였으며 가온가압에 따른 가속열화를 실시하여 밀랍처리 및 탈랍처리가 열화에 의해 영향하는 시트의 물리적, 광학적, 화학적 특성변화를 분석하고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Auto bar coater에 hot plate를 설치하여 밀랍지를 제조한 결과 rod bar No.에 따라서 밀랍의 도부량을 균일하게 조절할 수 있었다.

2. 평판형 건조기를 이용하여 밀랍지를 탈랍 처리한 결과 가압 하중이 40 kg_f 조건하에서 80.1%의 가장 우수한 탈랍 효율을 나타냈으며, 밀랍지의 열화가 진행될수록 탈랍 효율은 감소하였다.

3. SEM 및 CLSM에 의한 현미경적 이미지를 분석한 결과 한지를 밀랍처리 하였을 경우 밀랍은 한지의 지층구조 내의 공극층까지 치밀하게 도부되었으며 탈랍처리에 의해 섬유간 층간조직 사이의 밀랍이 용융 탈랍되어 시트 내의 공극구조가 드러남을 확인하였다.

4. 한지 및 밀랍지를 가속 열화하였을 경우 한지에 비하여 밀랍지의 내절도, 인장강도 및 zero-span 인장강도 저하 속도가 더욱 빠르게 나타났으며, 또한 열화 밀랍지를 탈랍시킨 탈랍지에서는 추가적인 강도 저하 현상은 발생되지 않았다.

5. 초기의 열화 밀랍지는 가온 가압 탈랍처리에 의해 L value 및 yellowness를 상당 정도까지 회복하였지만 열화가 진행될수록 광학적 특성은 회복하기 어려워지는 것으로 나타났다.

6. 한지, 밀랍지 및 탈랍지를 가속 열화하였을 경우 한지에 비해 밀랍지의 oxidation index, DP 감소율이 더욱 높았으며, 탈랍처리에 의해 화학적인 특성은 회복되지 않았다. 또한 밀랍지와 탈랍지의 결정화도도 큰 차이를 보이지 않았다.

사 사

본 논문은 국립문화재연구소에서 지원한 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구(과제번호: 10C011Y-00120-2010)의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. 서울대학교 규장각, 조선왕조실록 보존을 위한 조사

연구(1,2차), 서울대학교 출판부 (2005).

2. Jeong, S. H., Jeong, S. Y., Seo, J. H., and Lee, H. Y., The study of restoration technique of wax-treated volume for the annals of the Joseon Dynasty(1), Evaluation of degradation behavior of reproduced waxy paper, J. Korea TAPPI 39(1):56-63 (2007).
3. Jo, B. M., Research Report, Study on the standardization of indigenous handicraft manufacturing technique, National Research Institute of Cultural Heritage, 07C011Y (2007).
4. Seo, J. H., Choi, K. H., Park, J. H., and Kang, Y. S., Evaluation of Characteristics of wax-treated paper depending on coating methods, J. Korea TAPPI, 41(2):64-69 (2009).
5. Kim, K. J., Eom, T. J., Ageing Behavior of Beeswax Coated Hanji(I) - Thermal Ageing Test of Beeswax Coated Hanji -, J. Korea TAPPI, 42(2):46-52 (2010).
6. Łojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., and Proniewicz, L. M., Cellulose oxidation and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, Polymer degradation and stability, 88:512-520 (2005).
7. Hausalo, T., and Söderhjelm, L., Chemical Analysis of Pulps, Papermaking Science and Technology, Book 17, Chap. 6, pp. 115-116, TAPPI Press (1999).
8. Franciska, S., and Maria, T., Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/ methyl cellulose 2, The influence of accelerated ageing temperature on properties of treated paper, Restaurator, 24:178-188 (2003).
9. Segal, L., and Conrad, C. M., Characterization of cellulose derivatives by means of the x-ray diffractometer, American Dyestuff Repoter 46:637-642 (1957).
10. Segal, L., Creely, J., Martin, A. E., and Cornrad, C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer, Textile Research J. 29:786-794 (1959).
11. Parikh, D. V., Thibodeauz, D. P., and Condon, B., X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons, Textile research J. 77(8):612-616 (2007).