

밀랍본 시제품의 습식 순환인공열화 특성분석

최경화^{1†} · 박지희¹ · 정혜영¹ · 서진호²
(2010년 10월 18일 접수: 2010년 11월 18일 채택)

Effect of Humid Cycling Accelerated Aging on Deterioration of Duplicated Beeswax-Treated Volume

Kyoung-Hwa Choi^{1†}, Ji Hee Park¹, Hye Young Jeong¹, Jin Ho Seo²

(Received October 18, 2010; Accepted November 18, 2010)

ABSTRACT

Many efforts to understand the deterioration processes of the beeswax-treated volume of 「The Annals of Joseon Dynasty」 have been made. However, most previous studies have focused on individual sample sheet of the beeswax-treated paper but not book volume format. In this study, humid cycling accelerated aging for duplicated beeswax-treated book volume and Hanji book volume were carried out to examine differences in the deterioration of different parts of each volume as well as between the two book volumes during the aging. As results, it is found that the deterioration rate for the beeswax-treated volume is higher than that for the Hanji book volume. Different parts in each volume show different magnitude of deterioration. In particular, outer sides in both beeswax-treated and Hanji book volumes, which are directly exposed to the air, are deteriorated more seriously than inner sides. It is also observed that inner sides are considerably deteriorated during the aging, implying that inner deterioration may have different mechanisms from outer deterioration.

keywords : *Beeswax-treated volume, Hanji volume, Humid cycling accelerated aging*

1. 서 론

문화재는 역사성 · 예술성 · 학술성 등의 정신적 가치를 가진 민족단위의 공동체적 산물로서 한 민족의 정

체성을 표출함과 아울러 인류의 가장 보편적인 성격을 가지고 있는 인류생활을 이해할 수 있는 문화자산이다. 또한 문화재는 우리의 역사 · 전통 · 문화 등의 이해에 있어서 없어서는 안 되는 불가결한 유산이다. 그러므로

1 국립문화재연구소 복원기술연구실(Research Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage)

2 국민대학교 임산생명공학과대학원(Graduate School of Forest Products, Kookmin University)

† 교신저자(corresponding author) : E-mail : bleaching@kangwon.ac.kr

우리는 이러한 문화재를 보존·계승할 필요가 있다.

조선왕조실록은 1대 태조로부터 25대 철종에 이르는 472년(1392~1863)간의 기록을 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가기록물로 조선시대의 정치, 외교, 경제, 군사, 법률, 사상, 생활 등 각 방면의 역사적 사실을 망라하고 있는 우리 민족의 기록 문화의 진수이다.¹⁾ 또한 전 세계적으로 유례없는 진귀한 역사서로 UNESCO 세계기록유산으로 지정될 정도로 큰 가치를 지닌다고 할 수 있다.

그러나 조선왕조실록 보존상태 조사 결과에 의하면 조선왕조실록 중 생지본(生紙本)은 그 상태가 양호한 반면 보다 완벽한 보존을 위해 밀랍처리를 행한 초기 밀랍본의 경우 그 손상이 매우 심각한 수준임이 밝혀졌다.²⁾ 이에 따라 조선왕조실록 밀랍본에 대한 손상원인 규명 및 복원기술 개발의 필요성이 대두되면서 다방면에 걸쳐 연구가 이루어지고 있다.³⁻¹⁰⁾

현재까지 조선왕조실록 밀랍본 손상원인 규명을 위한 연구는 각 원료별 손상원인 분석이 주였으며, 밀랍지의 열화특성 또한 낱장 시료에 대한 열화특성에 대해서만 이루어져 왔다. 그러나 일반적으로 동일한 종이 시료라 할지라도 낱장과 책 형태의 경우 그 열화특성은 온습도 등 주위 대기 환경에 접하는 정도의 차이점에 기인하여 달라질 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 밀랍본 및 생지본 시제품을 제작한 후 습식 순환인공열화를 실시하여 제본시료의 각 위치별 열화특성을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

한지는 기 조사된 조선왕조실록 원지의 제조방법¹¹⁾에 준하여 국내 A사로부터 전통이합 도침지를 제조하여 사용하였다. 밀랍지 시제품 제조를 위한 밀랍은 국내 B사로부터 분양받아 사용하였으며, 열판 건조기(heating dryer)와 도공바(coating bar)를 이용하여 한지 양면에 밀랍을 도포하여 밀랍지를 제조하였다.

밀랍본 및 생지본 시제품은 조선왕조실록과 유사한 사이즈(250×440 mm) 및 페이지(30)로 전통 제본 방법인 오침 안정법에 의거하여 제작하였다.

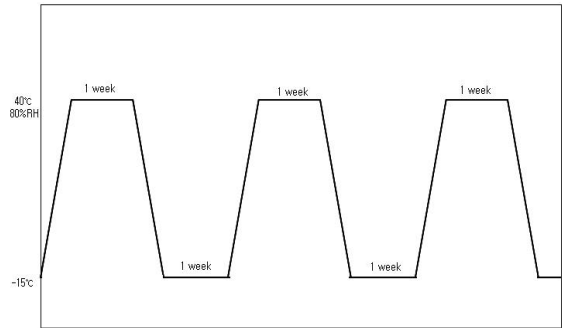


Figure 1. The aging condition of paper and book volume samples.

2.2 실험 방법

2.2.1 습식 교차인공열화

밀랍은 백색이나 황색의 고체 상태의 물질로 용점은 약 64°C이며, 일반적으로 밀랍은 49°C부터 용해되기 시작하는 특성을 가지고 있기 때문^{12,13)}에 밀랍 도포량이 100%를 초과할 경우 기존의 인공열화 조건인 건식(105°C), 습식(80°C, 65%RH) 열화는 적합하지 않다. 따라서 본 연구에서는 조선왕조실록 밀랍본이 제조 보관된 조선시대의 기후 변화(온습도 조건)에 관한 참고문헌¹⁴⁻¹⁶⁾을 검색하여 인공열화 조건을 Figure 1과 같이 설정한 후, 270일 동안 습식 순환인공열화를 실시하였다.

2.2.2 열화특성 분석

밀랍지 및 밀랍본 시제품을 조습처리한 후 열화특성 분석을 실시하였으며, 책자형태시료의 경우 각 위치에 따른 차이를 보고자 다음 Figure 2와 같이 구분하여 측정하였다.

(가) 물리적 특성

물리적 성질로써 인장강도는 ISO 1924-2, 내절강도는 KS M ISO 5626에 의거하여 측정하였으며 특히, 인장강도는 평량이 상이한 생지와 밀랍지의 특성을 고려하여 인장지수로 나타내었다.

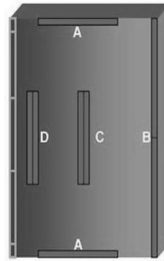
(나) 광학적 특성

색도는 KS M ISO 5631, 백색도는 KS M ISO 2470에 의거하였으며, Elrepho 070 model을 사용하여 측정하였다. 측정 위치는 각각 2, 15, 29페이지를 Figure 2에

서 보는 바와 같이 A, B, C, D로 구분하여 측정하였다.

(다) 형태학적 특성

인공열화 시 형태학적 특성 분석을 위해 본 연구에서는 공시 시료의 표면 및 단면을 절취한 후 gold coating 하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol, JSM-5910LV, Japan)을 이용하여 각 시료의 표면 및 단면을 분석하였다.



Book page	Page's parts	Note
Top pages (2, 3, 4)	A	A, B: edge C, D: center
Middle pages (14, 15, 16)	B	
	C	
Bottom pages (27, 28, 29)	D	

Figure 2. Division according to parts of book volume samples.

2.2.3 수분 응축률 분석

밀랍의 경우 발수효과를 가지고 있어 종이에 수분이 침투하는 것을 방지할 수 있으나 제본 상태의 경우 오히려 페이지 사이에 수분을 응축시키는 결과를 가져와 열화에 심각한 영향을 줄 수 있으므로 이에 밀랍본과 생지본 내에 여과지를 간지로 넣고 180일 동안 습식 순환인공열화 후 여과지의 흡수율을 측정하여 밀랍본과 생지본 내부의 수분 응축률을 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 날장시료 및 제본시료의 인공열화 특성

밀랍본 및 생지본의 열화 특성을 분석하기 위해 습식 순환인공열화 후 제본시료의 각 위치(Figure 2)에 따른 물리적, 광학적, 형태학적 특성을 비교 분석한 결과는 다음과 같다.

3.1.1 물리적 특성

밀랍본의 경우, Figure 3에서 보는 바와 같이 물리적 특성이 하부(bottom), 상부(top), 중부(middle) 페이지 순으로 감소되어 주위 인공열화 환경과 접하는 부분의 열화가 보다 높게 발생하였다. 또한 각 페이지의 부분별 열화 특성은 각각 다르게 나타났는데 특히 A와 D 부분의 열화율이 높게 나타났다. 이러한 결과로 볼 때, 주위 열화환경과 접하는 부분뿐만 아니라 밀랍본 시료 내부에서도 열화가 동시에 발생하는 것으로 보인다. 일반적으로 밀랍지의 경우 발수성을 가지고 있을 뿐만 아니라 공기 또한 투과될 수 없다. 그러므로 밀랍본 중부 페이지의 C와 D 부분의 경우 외부 공기로부터 차단되기 때문에 이러한 중간 부분의 열화 기작은 공기와 접하는 가장자리 부분과는 다르게 발생할 것으로 사료된다. 온도, 산소, 습도, 압력, 반응시간 등은 셀룰로오스 분해와 관련된 주요 인자들로써 다양한 경로로 셀룰로오스의

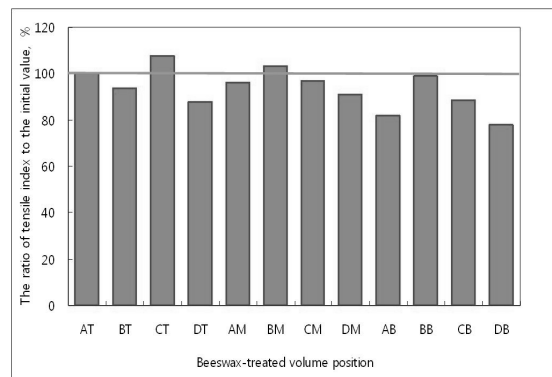
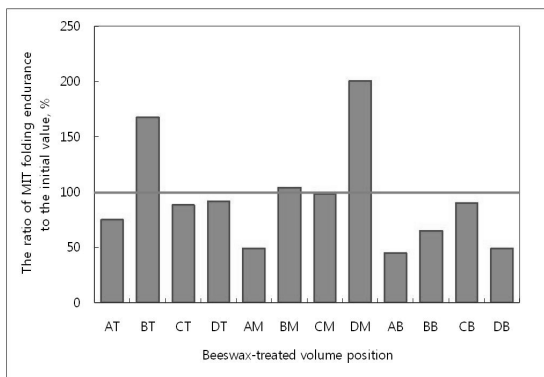


Figure 3. The ratio of MIT folding endurance(left) and tensile index(right) of beeswax-treated volume to initial value (100%) after humid cycling accelerated aging.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

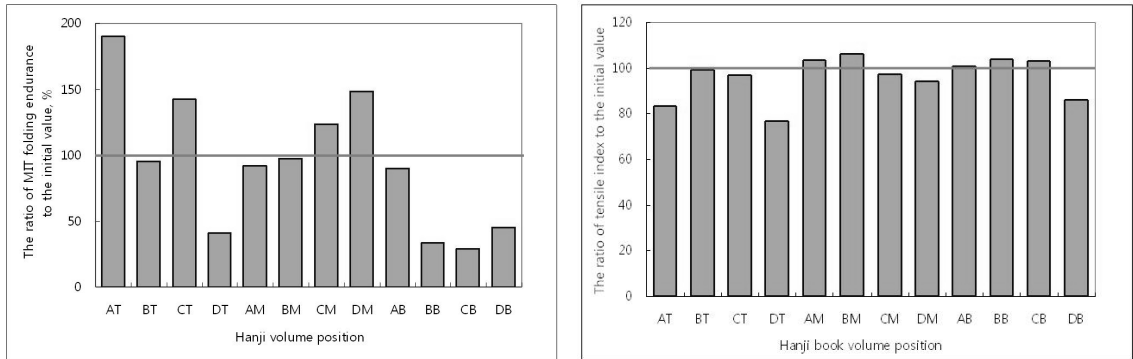


Figure 4. The ratio of MIT folding endurance(left) and tensile index(right) of Hanji volume to initial value (100%) after humid cycling accelerated aging.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

분해에 영향을 미칠 수 있다.¹⁷⁾ 그러므로 추후 산소와 수분이 기작하는 가장자리 부분의 열화 기작과 접하지 않는 중간 부분의 열화 기작에 대한 비교 분석 실험이 필요할 것으로 사료된다.

생지본의 경우, Figure 4에서 보는 바와 같이 내절강도와 인장강도가 서로 다른 경향을 나타내었다. 내절강도의 경우 하부의 강도감소율이 가장 높았으며, 상부와 하부는 중간부의 열화가 주로 발생한 반면에 중부의 경우에는 중간부의 강도가 증가하는 경향을 나타냈다. 인장강도는 상·중·하부 모두 D부분의 강도 감소율이 가장 높게 나타났으며, 중부를 제외한 상·하부의 A부분 또한 강도가 감소하여 주위 보존환경과 접하는 부분의 인장

강도가 감소됨을 알 수 있었다.

3.1.2 광학적 특성

(가) 색도(L*, a*, b*)

밀랍본 및 생지본의 습식 순환인공열화 후 색도는 다음 Figure 5-7에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 L* 값은 밀랍본의 경우 열화 후 모두 증가하였으며, 특히 상부의 증가율이 가장 높게 나타났다. 생지본은 거의 변화를 나타내지 않았다. 또한 a* 값은 Figure 6에서 볼 수 있듯이 밀랍본 및 생지본 모두 초기값에 비해 감소하였으며, 밀랍본의 감소율이 생지본보다 더 높았다. 밀랍본의 경우 상부, 하부, 중부 순으로 초기값에 비

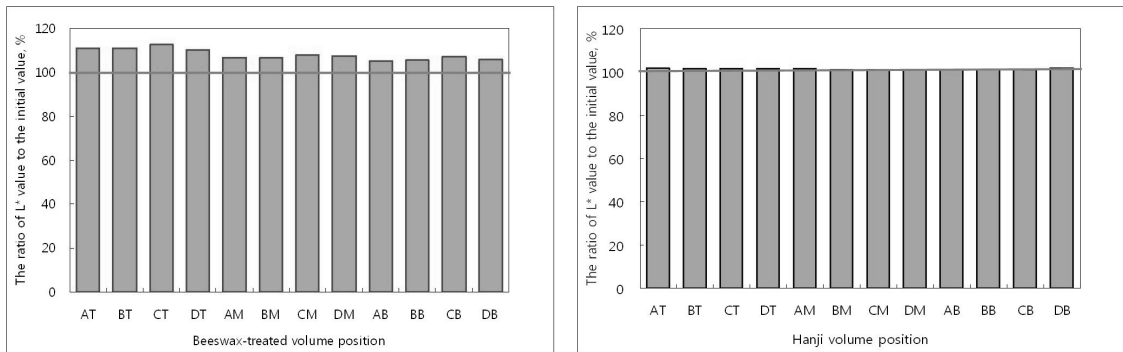


Figure 5. The ratio of L* of beeswax-treated volume(left) and Hanji volume(right) to initial value (100%) after humid cycling accelerated aging.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

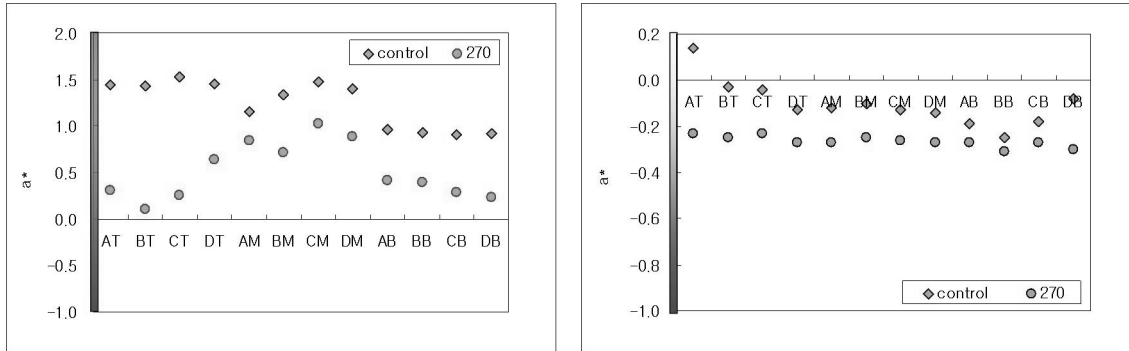


Figure 6. The change of a^* of beeswax-treated volume(left) and Hanji volume(right) after humid cycling accelerated aging.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

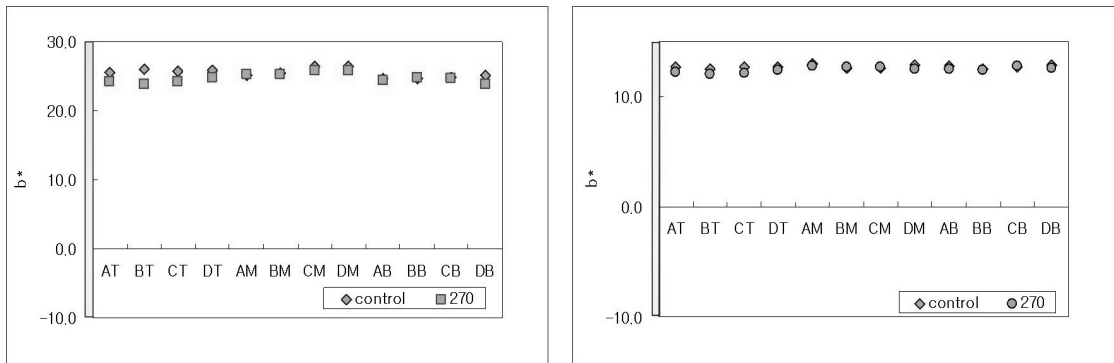


Figure 7. The change of b^* of beeswax-treated volume(left) and Hanji volume(right) after humid cycling accelerated aging.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

해 감소하였으며, 생지본은 상부, 중부, 하부 순으로 초기값에 비해 모두 감소하였다. 그리고 b^* 값은 Figure 7에서 보는 바와 같이 밀랍본 및 생지본 모두 상부의 경우 초기값에 비해 감소하였으며, 중부와 하부는 거의 변화를 일으키지 않았다.

이러한 결과들로 볼 때 밀랍본 및 생지본의 각 재료 시료들의 광학적 변화는 주위 환경에 가장 많이 노출되는 상부 페이지 및 가장자리 부분에서 주로 발생하는 것을 알 수 있었다. 또한 L^* 값이 증가하고 a^* 와 b^* 값이 감소되는 결과들로 볼 때, 습식 순환인공열화 시 바램(fading)현상이 발생하는 것으로 사료된다.

(나) 백색도

밀랍본과 생지본 모두 열화 시 색도와 마찬가지로 초기값에 비해 백색도가 증가하여 각 시료의 착색물질들이 분해되는 것을 알 수 있었다. 특히 밀랍본의 증가율이 보다 높았다. 이러한 결과는 밀랍지 제조 시 사용된 황랍의 착색물질들이 분해되면서 기인한 결과로 생각된다. 또한 각 페이지별 변화율을 살펴보면 상부 페이지의 증가율이 가장 높았다. 또한 부분별 변화율은 밀랍본의 경우 C와 D의 백색도 증가율이 A와 B보다 높게 나타나 가장자리 보다 중간부의 백색도 증가율이 높게 나타났으며, 생지본은 반대의 경향을 나타냈다.

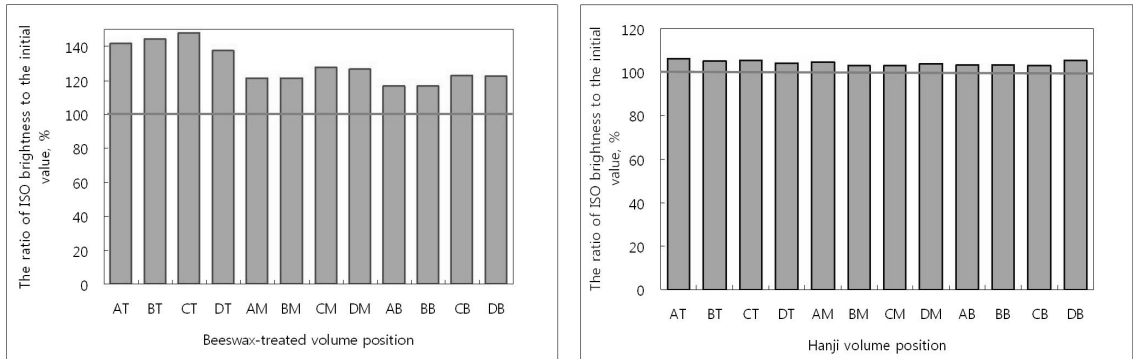


Figure 8. The ratio of ISO brightness of beeswax-treated volume(left) and Hanji volume(right) to initial value (100%) after humid cycling accelerated aging.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

3.1.3 형태학적 특성

인공열화시 형태학적 특성 분석을 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 각 시료의 표면 및 단면을 분석한 결과는 다음 Figure 9-12 와 같다.

먼저 밀랍본 시제품의 표면을 살펴보면, 상부의 경우 A, B, C, D 모두 표면이 손상되었음을 확인할 수 있으며, 중부와 하부의 경우 B와 D부분의 표면 열화가 A와 C에 비해 많이 일어남을 알 수 있었다. 일반적으로 B와 D의 표면 열화가 가장 많이 발생하는 것으로 판단된

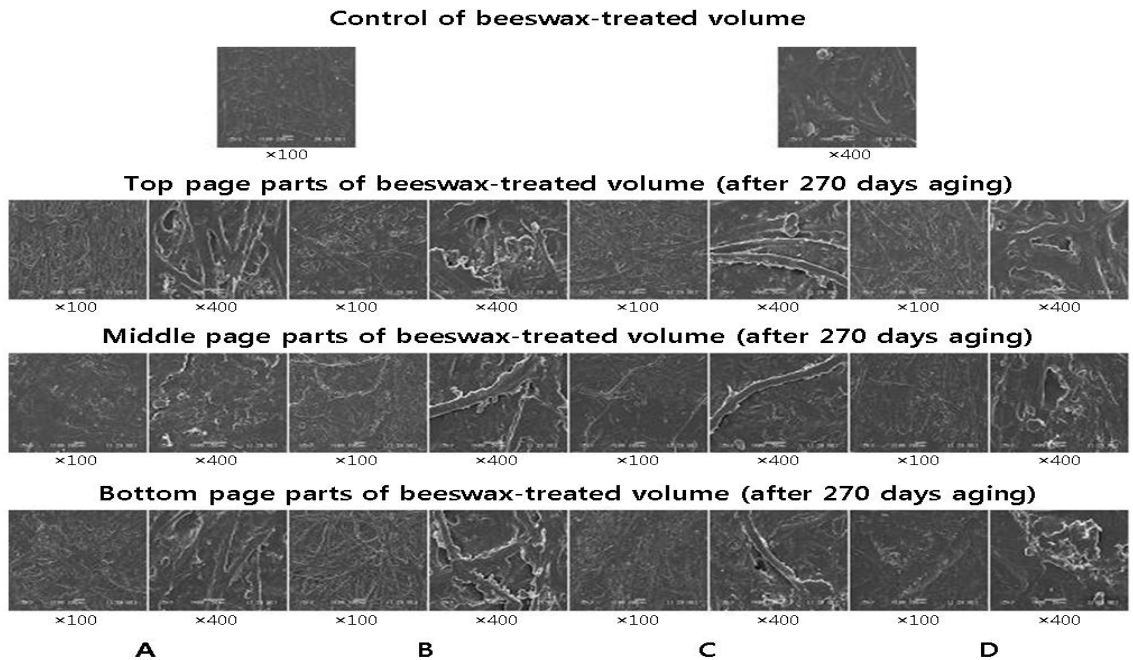


Figure 9. The SEM images of beeswax-treated volume after humid cycling accelerated aging (surface). Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

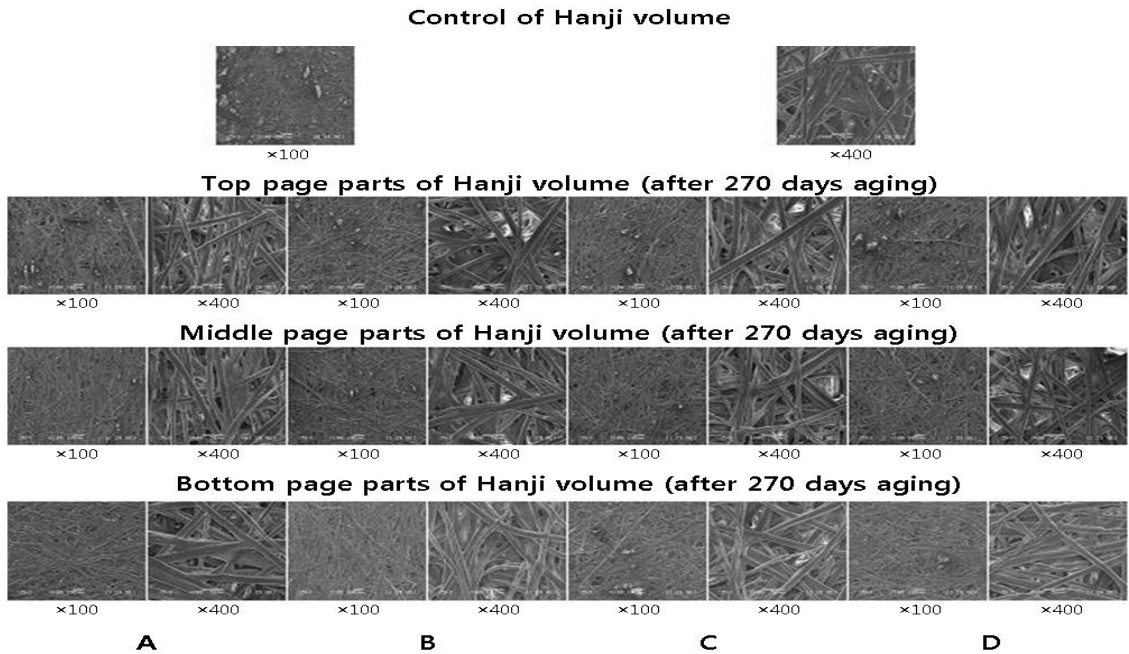


Figure 10. The SEM images of Hanji volume after humid cycling accelerated aging (surface).

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

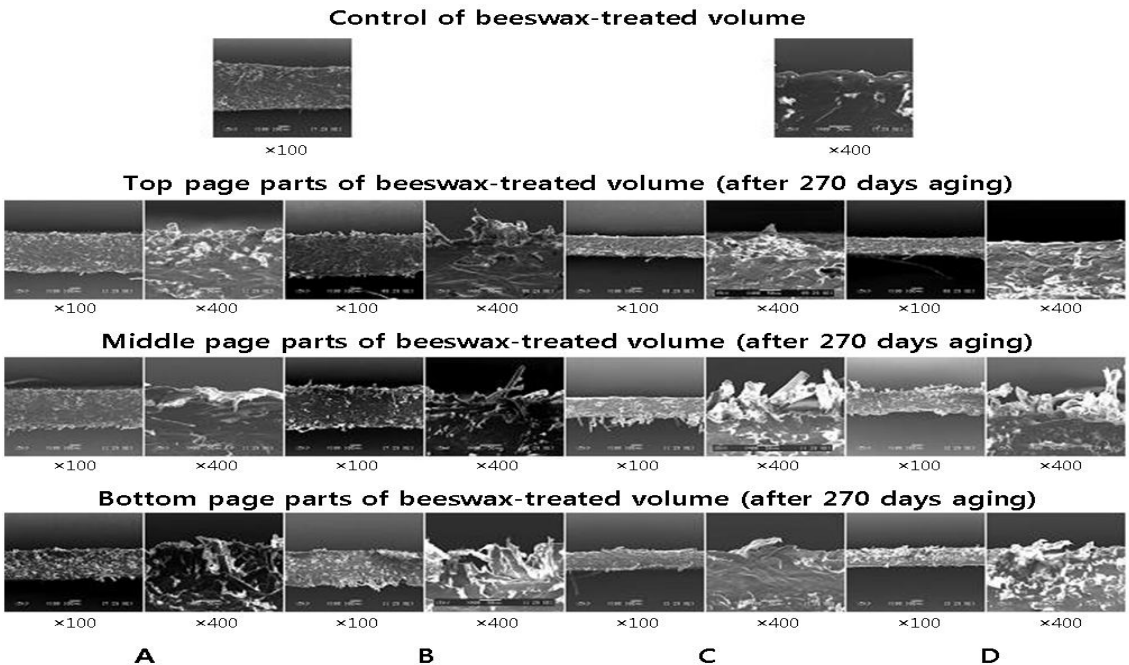


Figure 11. The SEM images of beeswax-treated volume after humid cycling accelerated aging (cross section).

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

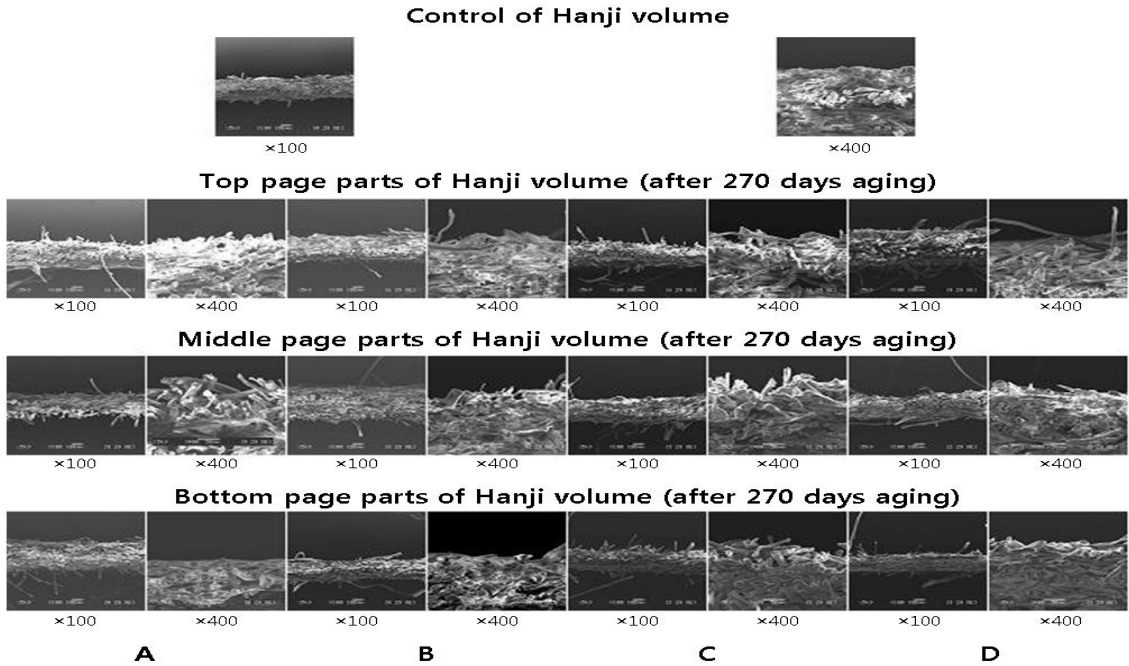


Figure 12. The SEM images of Hanji volume after humid cycling accelerated aging (cross section).

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages), Edge: A, B, Center: C, D (shown as Figure 2)

다(Figure 9). 생지본 시제품의 표면은 상중하부의 경우 모두 열화 전에 비해 열화가 진행되어 섬유 결합력이 약해졌음을 알 수 있었다(Figure 10). 단면 분석 결과 역시 표면 분석과 마찬가지로 밀랍본과 생지본 모두 열화 시 분해가 발생되어 섬유 네트워크의 손상이 발생되었음을 알 수 있었다(Figure 11, 12).

3.2 제본시료 내부의 수분 응축률

180일 동안 습식 순환인공열화 후 제본 시료 내 여과지의 함수율을 측정하여 밀랍본과 생지본 내부의 수분 응축률을 비교 분석한 결과는 다음과 같다.

Figure 13에서 보는 바와 같이 밀랍본 및 생지본 모두 중부, 상부, 하부 순으로 함수율이 높게 나타나 열화 후 중부의 함수율이 가장 높음을 알 수 있었다. 또한 밀랍본의 함수율이 생지본에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 결과로 보아 밀랍본 내부의 수분 응축률이 생지본의 응축률보다 높은 것으로 생각된다. 앞서도 언급한 바와 같이 수분은 셀룰로오스의 분해에 있어 주요한 인자 중의 하나이다. 그러므로 생지본과 밀랍본

내부의 수분 응축률 차이는 각 제본시료의 열화율의 차이에 기여하는 한 요인이라고 생각된다. 추후 추가적인

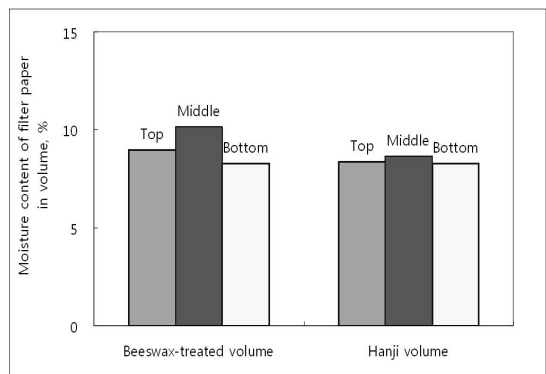


Figure 13. The moisture content of filter paper in beeswax-treated volume and Hanji volume after humid cycling accelerated aging for 180 days.

Top parts(2, 3, 4 pages), Middle parts(14, 15, 16 pages), Bottom parts(27, 28, 29 pages) (shown as Figure 2)

연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

밀랍본 및 생지본의 제본 부위별 열화 특성을 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

물리적 특성 분석 결과, 밀랍본이 생지본에 비해 열화율이 보다 높게 나타났다. 또한 제본 부위별 열화 특성을 살펴본 결과, 주로 주위 환경과 접하는 상부 및 하부, 그리고 각 페이지별의 가장자리 부분의 열화가 발생하는 것을 알 수 있었으며, 주위 환경과 접하지 않는 중간부분의 경우에도 열화가 발생되었다. 가장자리부에서는 주위 환경 즉 공기가 기작하는 셀룰로오스의 산화분해가 발생된 것으로 판단되며, 공기가 거의 통하지 않는 제본 내부의 경우 공기가 기작하는 산화분해와는 다른 열화가 발생하는 것으로 판단된다.

또한 광학적 특성 분석 결과, 밀랍본과 생지본 모두 열화가 진행됨에 따라 착색물질이 분해되어 바램(fading)현상이 발생되었는데 특히 밀랍본이 열화율이 생지본에 비해 높았으며, 주위 인공열화 조건에 노출된 부분의 열화가 보다 심하게 발생되었다.

이러한 결과를 바탕으로 차후 연구에서는 각 제본 부위별 특히 공기와 접하는 제본 가장자리 부분과 거의 접하지 않는 제본 중간부의 주요 열화기작 및 원인에 대한 세부적인 규명이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 보존복원 기술개발연구 중 「조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구」의 일환으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 『조선왕조실록』 보존을 위한 기초조사연구 (1): 13, 서울대학교출판부, 서울 (2005).
2. 정소영, 이혜윤, 정용재, 홍정기, 엄두성, 조선왕조실록 밀납본의 보존상태 조사, 보존과학연구 25: 119-132 (2004).

3. 조병목, 김형진, 정명준, 최태호, 엄태진, 세종실록 복원을 위한 기초조사 연구, 한국펄프·종이공학회 추계학술발표논문집: 331-336 (2006).
4. 조병목, 최태호, 김형진, 엄태진, 세종실록 원지의 섬유 분석 및 초지방법 규명을 위한 기초 연구, 한국펄프·종이공학회 추계학술발표논문집: 337-342 (2006).
5. Seon-Hwa Jeong, So-Young Jeong, Jin-Ho Seo, Hye-Yun Lee, The study of restoration technique of wax-treated volume for the Annals of the Joseon Dynasty(I) - Evaluation of degradation behavior of reproduced waxy paper -, J. of Korea TAPPI 39(1): 56-63 (2007).
6. 엄태진, 김강재, 조병목, 세종실록에 처리된 밀랍의 성상변화, 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집: 1-6 (2007).
7. Seon-Hwa Jeong, So-Young Jeong, Jin-Ho Seo, The Study of Restoration Technique of Wax-Treated Volume for the Annals of the Joseon Dynasty(II) - Evaluation of aging characteristics of Korean traditional paper, Hanji as the restoration material of the annals -, J. of Korea TAPPI 40(2): 43-56 (2008).
8. 조성은, 김용태, 정소영, 조병목, 이종규, 종이변색균류의 배양적 특성 및 화학적 방법에 의한 변색제거, 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집: 295-303 (2009).
9. Jin Ho Seo, Kyoung-Hwa Choi, Ji Hee Park, Yeong Seok Kang, Kyoung Dong Yoon, Evaluation of characteristics of wax-treated paper depending on coating methods, J. of Korea TAPPI 41(2): 64-69 (2009).
10. 강광호, 김형진, 이태주, 조병목, 열화 한지의 강도보강 처리 기법 탐색 및 안전성 평가 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집: 93-99 (2010).
11. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀납본 복원기술 연구 결과보고서 (2007).
12. Robert Buchwald, Michael D. Breed and Alan R. Greenberg, The thermal properties of beeswaxes: unexpected findings, The Journal of Experimental Biology 211: 121-127 (2008).
13. Sejal Patel, Dennis R. Nelson and Allen G. Gibbs, Chemical and physical analyses of wax ester properties, Journal of Insect Science: 1-7 (2001).
14. 정현숙, 임규호, 서울 지역 월 강수량과 강수일수 (1770-1907), 한국기상학회지, 30(4): 487-505 (1994).

15. 최종남, 유근배, 박원규, 아한대 침엽수류 연륜 연대기를 이용한 중부 산간 지역의 고기후 복원, *The Korea Journal of Quaternary Research*, 6(1): 21-32 (1992).
16. Kyung-Ja Ha and Eunho Ha, Climatic change and inter annual fluctuations in the long-term record of monthly precipitation for seoul, *International journal of climatology*, 26: 607-618 (2006).
17. William D. Major, The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperature, Doctor's dissertation, Doctor's Dissertation in The Institute of Paper Chemistry: 16-18, Appleton, Wisconsin (1958).