

열화된 밀랍지 시제품의 습식클리닝 처리효과 분석

최경화^{1†} · 박지희¹

(2010년 11월 1일 접수: 2010년 11월 22일 채택)

Effect of Wet Cleaning on the Property of Aged Duplicated Beeswax-Treated Paper

Kyoung-Hwa Choi^{1†} and Ji Hee Park¹

(Received November 1, 2010: Accepted November 22, 2010)

ABSTRACT

The beeswax-treated volumes of the Annals of Joseon Dynasty, designated as a UNESCO's Memories of the World, have been more seriously damaged than the untreated ones. As a continuous effort to develop the optimal conservation techniques for the damaged beeswax-treated volumes of the Annals, this study examines the effectiveness of wet cleaning on the conservation of the beeswax-treated paper. To do this, wet cleaning is performed on the duplicated beeswax-treated paper and the Hanji that are aged at 105 °C for 30 days using distilled water of 24 °C and 50 °C. As results, it is observed that pH of the both the beeswax-treated paper and the Hanji increase, indicating the removal of the acid of the aged paper samples through wet cleaning. After the wet cleaning, however, the physical properties and viscosity of the Hanji decrease, while those of the beeswax-treated paper increase. It is also found that wet cleaning contributes to enhancement of most optical properties of the Hanji, but not for those of the beeswax-treated paper except for the b* value. Analyses of UV absorbance of cleaning water demonstrate that both the beeswax-treated paper and the Hanji have typical spectra of chromophore compounds of cellulose.

Keyword : *The Annals of Joseon Dynasty, beeswax-treated volumes, optimal conservation techniques, wet cleaning*

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

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

1. 서론

조선왕조실록은 조선시대의 정치, 외교, 경제, 군사, 법률, 사상, 생활 등 472년(1392~1863)간의 기록을 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가기록물로서 전세계적으로 유례가 없는 진귀한 역사서로 1997년 유네스코 세계기록문화유산으로 등재되었다¹⁾. 조선왕조실록은 생지본(生紙本) 이외에도 밀랍본으로 구성되어 있는 것이 특징인데 규장각에 보관되고 있는 정족산본 1,187권 중 475권이 밀랍본이다. 이러한 조선왕조실록에 대한 상태조사결과에 의하면 생지본은 그 상태가 양호한 반면 밀랍처리를 행한 초기 밀랍본의 경우 그 손상이 매우 심각한 수준임이 밝혀졌다¹⁻³⁾. 따라서 밀랍본의 손상원인 및 기작을 규명하고 이를 통해 밀랍본의 보존보존복원 대책을 강구하는 것이 절실한 과제가 되었으며, 현재 다방면에 걸친 연구가 진행 중에 있다⁴⁻⁹⁾.

종이는 여러 가지 요인으로 인해 열화가 일어나므로 써 문서나 책 등 지류 문화재의 보존에 문제를 발생시킨다. 따라서 많은 나라의 박물관이나 도서관 등에서는 이러한 열화를 방지할 목적으로 여러 가지 보존 및 복원 방안에 대한 연구를 진행해 왔다. 일반적으로 현재 연구되고 있는 보존처리 방안들에는 건식 및 습식 세척처리(cleaning), 탈산화처리(deacidification), 강도보강처리(strengthening), 훈증처리 등이 주를 이루고 있으며, 이외에도 배접, 짜깁기(leaf casting) 등의 복원처리에 대한 방안들이 연구되고 있다¹⁰⁻²⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 조선왕조실록 밀랍본에 적용 가능한 보존처리 기술을 개발하기 위한 연구의 일환으로 기존에 행해지고 있는 보존처리기술 중 습식크리닝 처리에 대한 가능성을 분석하기 위해 열화된 밀랍지 시제품을 제조한 후 습식크리닝 처리를 하고 그 효과를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

105℃의 건식 인공열화 조건²¹⁾에서 30일 동안 열화시킨 밀랍지 및 한지를 사용하였다. 이때 사용된 한지는 기 조사된 조선왕조실록 원지의 제조방법²²⁾에 준하여 제조된 전통이합 도침지를 국내 A사로부터 분양받

아 사용하였다. 밀랍지 시제품 제조를 위한 밀랍은 국내 B사로부터 분양받아 사용하였으며, 자동도공장치(heating auto-coating machine)와 도공바(coating bar)를 이용하여 제조된 밀랍지를 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 습식 크리닝

열화된 밀랍지 및 한지 시제품의 습식크리닝 처리는 다음 Table 1의 조건으로 온도를 달리하여 실시한 후 Figure 1과 같이 건조하였다.

Table 1. Wet cleaning conditions

		Conditions
Wet cleaning	Solvent	Distilled water
	Dosage	280ml/g
	Time	30 min
	Temp.	24℃, 50℃
Drying	Drying on the wood plate after lining using distilled water and lining paper (Hanji)	

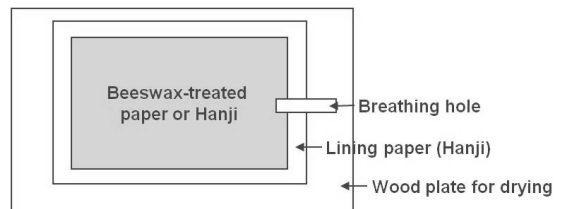


Figure 1. Drying of paper samples after wet cleaning treatment.

2.2.2 효과 분석

습식크리닝 처리된 밀랍지 및 한지 샘플을 조습처리한 후 열화특성 분석을 실시하였으며, 전통한지의 조지에 있어서 물질방향에 따른 차이를 보고자 물질방향과 물질반대 방향으로 구분하여 측정하였다.

(가) 표면 pH 측정

습식크리닝에 의한 각 시료 내 산의 제거 효율을 확인하기 위해 TAPPI method 529 om 99에 의거하여 표면 pH를 측정하였다.

(나) 점도 분석

TAPPI method 230 om-99에 의거하여 각 시료의 점도를 측정하였으며, Capillary viscometer(No 150)를

사용하였다. 밀랍지의 경우, 밀랍의 영향을 배제하기 위해 디클로로메탄(dichloromethane)으로 밀랍을 모두 제거한 후 원지에 대한 점도를 측정하였다.

(다) 물리적 특성

물리적 성질로써 내열강도는 KS M ISO 5626, 인장강도는 ISO 1924-2, 인열강도는 TAPPI method 414 om-98에 의거하여 측정하였다.

(라) 광학적 특성

색도는 KS M ISO 5631, 백색도는 KS M ISO 2470에 의거하여 측정하였다.

(마) UV 흡광도 분석

습식크리닝에 의해 용출되는 성분을 분석하기 위해 시마츠 사의 UV 2550 모델의 분광광도계를 사용하여 세척수의 UV 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 pH

Figure 2에서 보는 바와 같이 습식크리닝 처리한 밀랍지 및 한지의 표면 pH는 처리 전 시료에 비해 증가하여 습식크리닝 처리 시 산이 부분적으로 제거됨을 알 수 있었으며, 특히 밀랍지의 경우 50℃에서의 표면 pH 증가가 24℃에 비해 다소 높게 나타났다.

3.2 점도

습식크리닝 처리에 따른 재질안정성을 평가하기 위해 처리 전 후 점도를 분석하였으며, 습식크리닝 처리 후 점도값은 초기값을 100%로 기준하여 환산하여 주었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 밀랍지의 경우 점도가 소폭 상승하거나 변화가 없었다. 특히 24℃ 처리의 경우 점도가 소폭 상승되었는데 습식크리닝에 의한 영

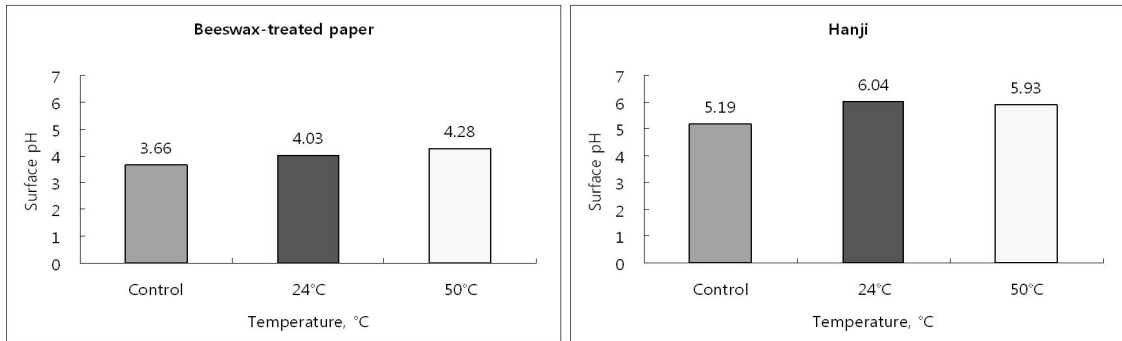


Figure 2. The surface pH of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

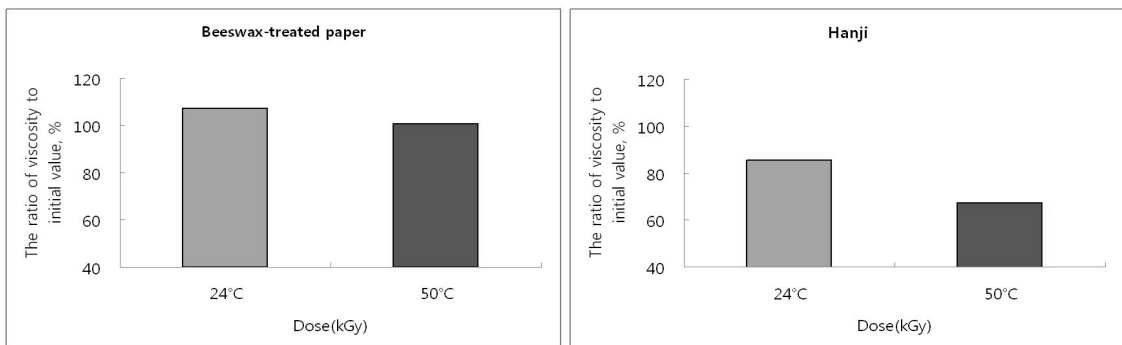


Figure 3. The viscosity of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

향인지 아니면 잔류된 밀랍에 의한 영향인지에 대한 구체적인 분석이 추후 필요할 것으로 판단된다. 한지는 습식크리닝 처리에 의해 점도가 감소되었으며 특히 50℃ 처리의 경우에 점도가 보다 많이 감소되었다.

3.3 물리적 특성

습식크리닝에 의한 재질 안정성을 평가하기 위해 내절강도, 인장강도, 인열강도 등 물리적 특성을 분석한 결과는 Figure 4, 5, 6에 나타내었다. 습식크리닝 후 물

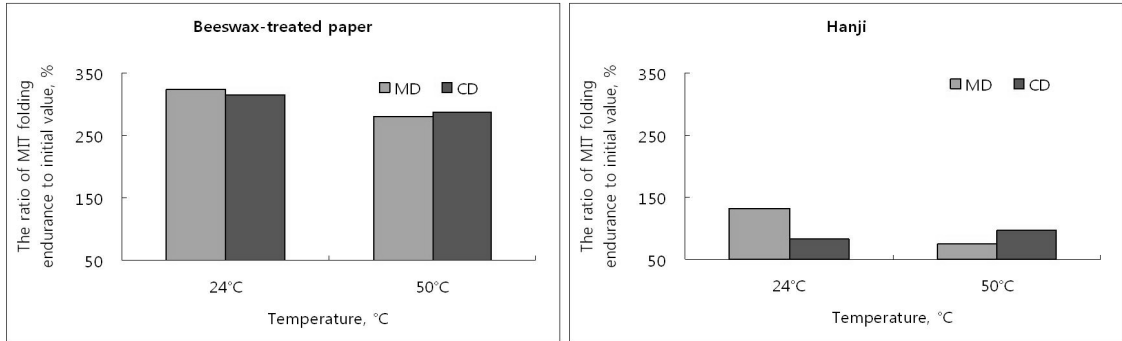


Figure 4. The MIT folding endurance of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

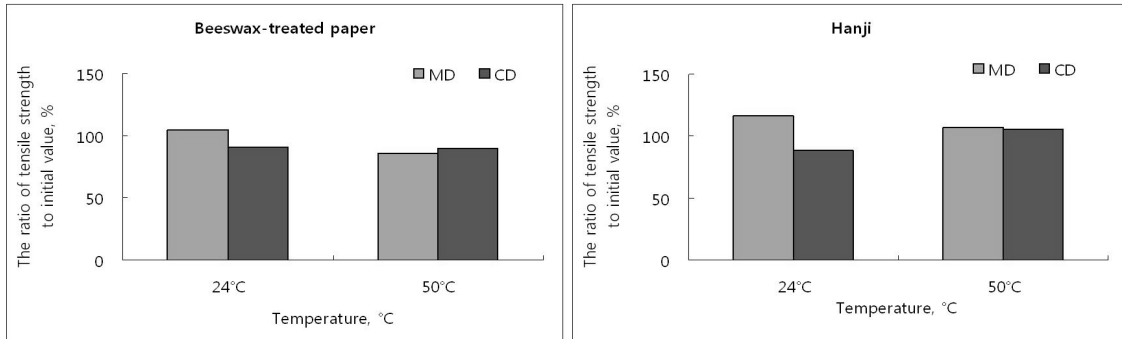


Figure 5. The tensile strength of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

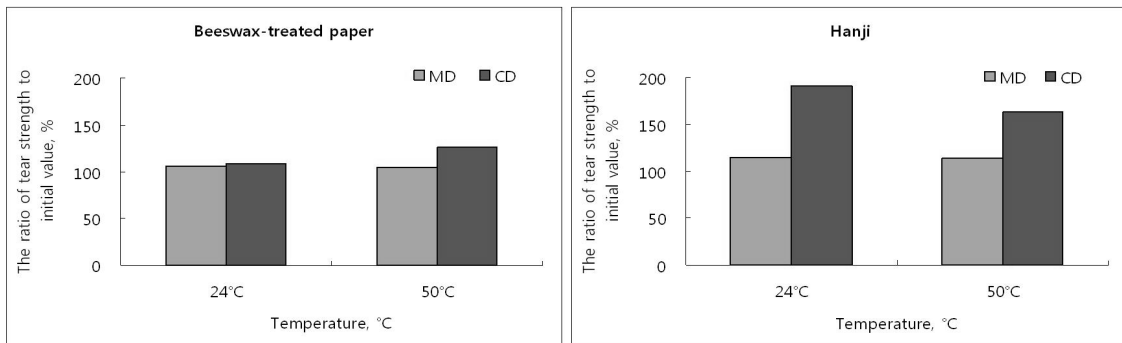


Figure 6. The tear strength of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

리적 특성값은 습식크리닝 전 시료의 물성값을 100%로 기준하여 환산하여 나타내었다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 습식크리닝 전 후 밀랍지 및 한지의 내절강도 변화율은 밀랍지의 경우 초기값에 비해 내절강도가 현저히 증가하였으며, 한지의 경우 초기값에 비해 강도가 감소되었다. 또한 온도별 차이를 살펴보면, 24℃에서 처리된 시료의 내절강도가 보다 더 높게 나타났다.

Figure 5에서 보는바와 같이 습식크리닝 전 후 밀랍지의 인장강도 변화율은 24℃에서 처리한 경우 물질방향의 인장강도는 증가하였으나 물질반대방향의 인장강도는 감소하였다. 50℃에서 처리한 경우 밀랍지의 인장강도는 방향에 상관없이 모두 소폭 감소되었다. 또한 한지의 인장강도 변화율을 살펴보면, 24℃에서 처리한 한지의 물질반대방향의 인장강도를 제외하고 모두 소폭 증가하였다.

인열강도는 Figure 6에서 보는 바와 같이 밀랍지 및 한지 모두 초기값에 비해 증가하였으며, 한지의 증가율이 보다 높게 나타났다. 처리 온도에 따른 차이를 살펴보면 50℃에서 처리된 시료의 인열강도가 보다 높게 나타났다.

이와 같은 결과들로 볼 때 습식크리닝 처리 시 밀랍지의 물리적 특성은 증가하는 것으로 보이며, 한지는 감소되는 것으로 나타났다.

3.4 광학적 특성

습식크리닝 처리 시 광학적 특성의 변화를 살펴보기 위해 색도(L*, a*, b*)와 백색도를 측정된 결과는 다음 Figure 7, 8, 9, 10에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 밀랍지의 경우, L* 값과 백색도는 감소하였으며, a* 값은 증가하였고 b* 값은 감소하였다. 이러한 결과로 볼 때 습식크리닝 시 b* 값을

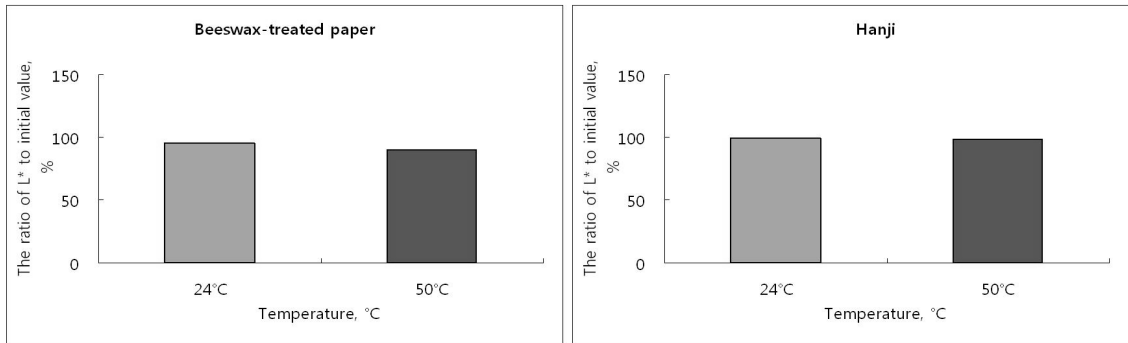


Figure 7. The L* value of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

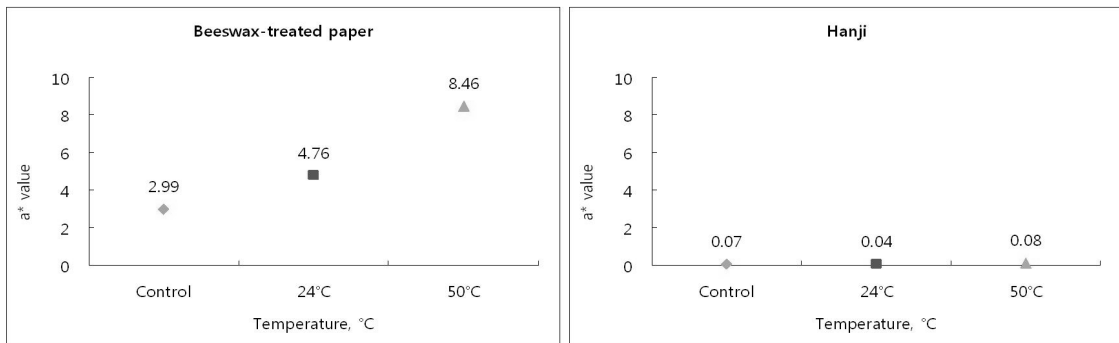


Figure 8. The a* value of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

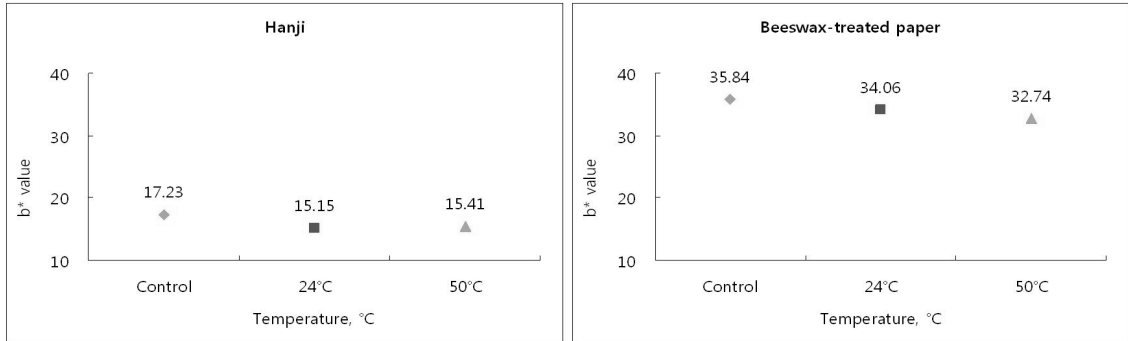


Figure 9. The b* value of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

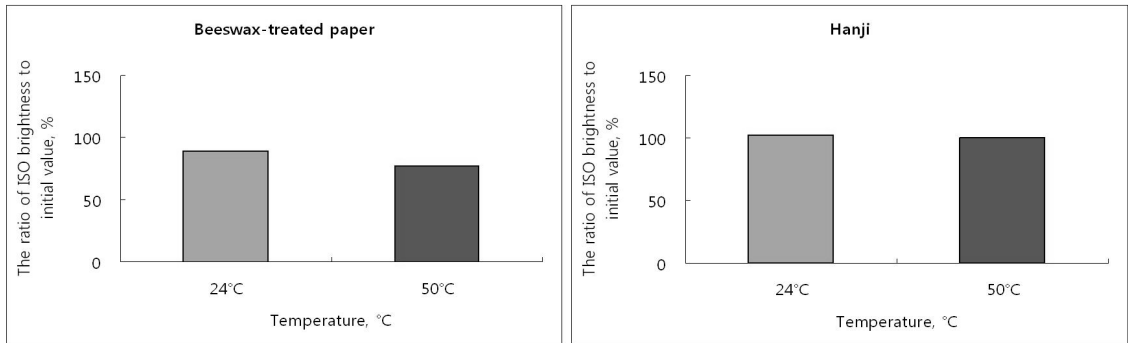


Figure 10. The ISO brightness of the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

발생시키는 착색물질이 제거되는 반면에 a* 값을 발생시키는 착색물질이 생성되는 것으로 사료된다. 또한 한지의 광학적 특성 변화를 살펴보면 L* 값, a* 값, 백색도는 거의 변화하지 않았으며, b* 값은 감소하였다.

온도별 차이를 살펴보면 밀랍지와 한지 모두 50°C에서의 변화율이 24°C보다 높게 나타났다.

이와 같은 결과들로 볼 때, 습식크리닝 처리 시 열화된 밀랍지와 한지 모두 b* 값을 유발하는 착색성분이 일부 제거되어지는 것으로 사료된다.

3.5 세척수의 UV 흡광도

습식크리닝에 의한 각 시료로부터의 추출성분을 분석하기 위해 세척수의 UV 흡광도를 측정한 결과는 Figure 11과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 밀랍지 및 한지의 습식크리닝 후 세척수의 UV/vis 스펙트럼은 열화된 종이 셀룰로오스의 스펙트럼²³⁻²⁷⁾과 유사하게 나

타났다. 이러한 결과로 볼 때 습식크리닝에 의한 추출 성분은 열화된 종이 셀룰로오스에 기인한 것으로 생각된다. 또한 온도별 차이를 살펴보면, 50°C에서 처리한 경우 24°C보다 더 높은 흡광도를 나타내 온도가 높을수록 추출량이 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결론

열화된 밀랍지와 한지 시료의 습식크리닝을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

습식크리닝 처리 시 산의 제거 유무를 확인하기 위해 표면 pH를 측정된 결과, 표면 pH가 증가되어 열화 밀랍지 및 한지 시료내 산 성분이 제거되어짐을 알 수 있었다. 그리고 습식크리닝 시 각 재질의 안정성을 평가하기 위해 점도 및 물리적 특성을 분석한 결과, 밀랍지의 점도 및 물리적 특성은 증가하는 경향을 나타냈으며,

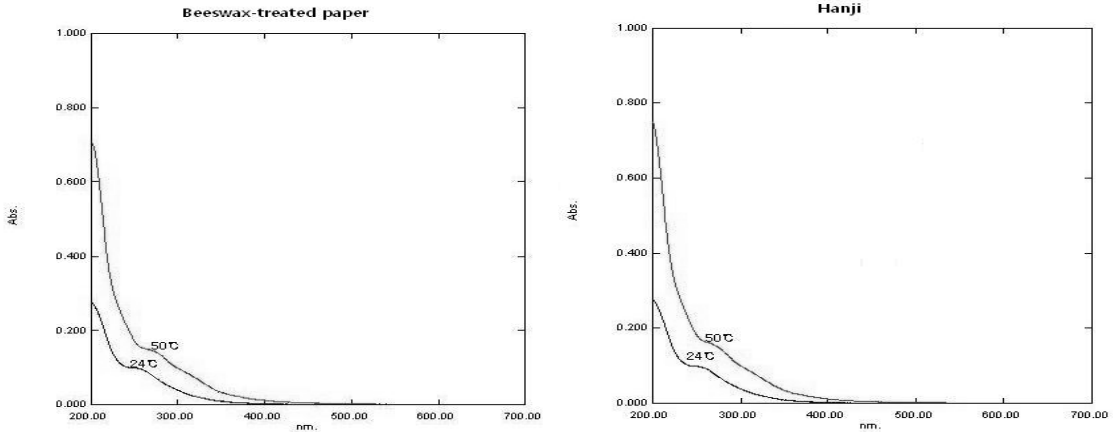


Figure 11. The UV absorbance of the cleaning water from the aged beeswax-treated paper (left) and Hanji (right) before/after wet cleaning.

한지는 감소되어 안정성에 문제가 있는 것으로 나타났다. 또한 광학적 특성 및 UV 흡광도를 분석한 결과, 습식크리닝 처리 시 시료 내 셀룰로오스의 착색물질이 제거되어짐을 알 수 있었다. 온도별 차이는 주로 50℃에서 처리한 경우의 변화율이 24℃에서 처리한 경우보다 높게 나타났다.

사 사

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

참고문헌

1. 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서, 국립문화재연구소, 대전(2006).
2. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 『조선왕조실록』 보존을 위한 기초조사연구 (1), 서울대학교출판부, 서울 (2005).
3. 정소영, 이혜윤, 정용재, 홍정기, 엄두성, 조선왕조실록 밀납본의 보존상태 조사, 보존과학연구 25: 119-132 (2004).
4. 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).
5. 엄태진, 김강재, 조병목, 세종실록에 처리된 밀랍의 성상변화, 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집: 1-6 (2007).
6. 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).
7. 조성은, 김용태, 정소영, 조병목, 이종규, 종이변색균류의 배양적 특성 및 화학적 방법에 의한 변색제거, 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집: 295-303 (2009).
8. 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).
9. 강광호, 김형진, 이태주, 조병목, 열화 한지의 강도보강 처리 기법 탐색 및 안전성 평가, 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집: 93-99 (2010).
10. K-H Choi, Y-S Kim, L-J Wang and B-H Yoon, Deacidification of Paper by the Gaseous Ethanolamines Treatment, Korea TAPPI, Proceedings of ISWPC pre-symposium: 282-285 (1999).

11. Kyoung-Hwa Choi, Young-Hoon Kim, Byung-Ho Yoon, Deacidification of paper by the gaseous ethanalamine treatment, *J. of Korea TAPPI* 32(1): 72-78 (2000).
12. Byung-Ho Yoon, Myoung-Ku Lee, Kyoung-Hwa Choi, Effect of additives on paper aging, *J. of Korea Forestry Energy* 21(2): 25-33 (2002).
13. 최경화, 윤병호, 김세중, 금속이 종이의 노화에 미치는 영향, *한국펄프 · 종이공학회 추계학술발표논문집*: 101-106 (2002).
14. 최경화, 윤병호, 마그네슘 처리에 의한 종이의 노화 방지, *한국펄프 · 종이공학회 추계학술발표논문집*: 429-436 (2003).
15. Kyoung-Hwa Choi, Byung-Ho Yoon, Yong-Sik Kim, Effect of ethanalamine species on paper aging by metals, *J. of Korea TAPPI* 40(3): 36-41 (2008).
16. Kyoung-Hwa Choi, Byung-Ho Yoon, Myoung-Ku Lee, The effect of alum and metals on paper aging, *J. of Korea TAPPI* 40(5): 43-47 (2008).
17. 박지선, 고대 종이 유물의 보존수복, *서지학회, 서지학연구* 15권: 135-158 (1998).
18. 서정호, 문화재를 위한 보존방법론, 제 6장, 8장, *경인문화사* (2008) 1. 정용재, 동산문화재의 보존과 관리-지류문화재, *문화재청-국립문화재연구소*: 28-55 (2004).
19. 이귀복, 서영범, 전양, 박소연, 열화된 종이자료의 탈산처리 및 강도 보강 특성, *한국펄프 · 종이공학회 추계학술발표논문집*: 7-15 (2007).
20. Kwi Bok Lee, Yung Bum Seo, So Yeon Park, Yang Jeon, Jong Soon Shin, Effect of washing treatment of aged paper materials for better conservation, *J. of Korea TAPPI* 38(4): 53-60 (2006).
21. 국제표준규격(ISO standard) 5630-1.
22. 국립문화재연구소, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구 결과보고서 (2007).
23. T. Lojewski, P. Miśkowiec, M. Missori, A. Lubańska, L. M. Proniewicz, J. Lojewska, FTIR and UV/vis as methods for evaluation of oxidative degradation of model paper: DFT approach for carbonyl vibrations, *Carbohydrate Polymers* 82: 370-375 (2010).
24. Miloslav Milichovsky, Svatava Milichovska, Characterization of oxidized cellulose with ultraviolet - visible spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science* 107(3): 2045 - 2052 (2008).
25. Anna-Stiina Jääskläinen, Tiina Liitiä, UV/vis reflectance spectroscopy reveals the changes in fibre chemistry during ageing, *Spectroscopy Europe* 19(5): 11-13 (2007).
26. T. Bikova, A. Treimanis, UV-absorbance of oxidized xylan and monocarboxyl cellulose in alkaline solutions, *Carbohydrate Polymers* 55: 315-322 (2004).
27. M. Z. Gavrilov, I. N. Ermolenko, Electronic absorption spectra of some cellulose derivatives, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* 6(6): 754-758 (1967).