

밀랍지의 열화 거동 (제1보)

– 열에 의한 밀랍지의 열화 –

김강재 · 엄태진[†]

(2010년 5월 31일 접수: 2010년 6월 16일 채택)

Ageing Behavior of Beeswax Coated Hanji(I)

– Thermal Ageing Test of Beeswax Coated Hanji –

Kang-Jae Kim, Tae-Jin Eom[†]

(Received May 31, 2010; Accepted June 16, 2010)

ABSTRACT

The annals of Joseon Dynasty has been known as one of the UNESCO's Memory of the World Heritage. The annals of Joseon Dynasty composed with two kind of books, wax coated book and non coated book. Especially the waxed book have been severely damaged by various reason. For the safety preservation of the annals of Joseon Dynasty waxed book, the thermal ageing mechanism of beeswax coated Hanji paper has been evaluated.

The weight loss of waxed Hanji were rapidly increased until 30 days in three temperatures(105, 120 & 150 °C) and stabilized after 30 days. The acid value and relative intensity of carbonyl groups in beeswax were increased with strong conditions. This means that the deterioration of beeswax should be progressed with oxidizing reaction. The physical strength and the crystallinity of dewaxed Hanji were decreased with ageing time.

Keywords : *The annals of Joseon Dynasty, beeswaxed Hanji, thermal ageing*

1. 서론

조선왕조실록은 국보 151호로 지정된 조선왕조 25

대 472년간(1392-1863)의 역사적 사실을 기록한 사료의 UNESCO 세계문화유산으로 등재된 우리의 귀중한 기록 유물이다. 조선시대 역대 왕들의 행적을 중심으로

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

† 교신저자(corresponding author) :E-mail: tjeom@knu.ac.kr

조선시대의 역사를 정리한 조선왕조실록은 1대 태조(太祖)로부터 25대 철종(哲宗)에 이르는 472년간(1392~1863)의 기록을 편년체로 서술한 조선왕조의 공식 국가기록이다. 완질의 분량이 1,707권 1,187책(약 6,400만 자)에 이르는 방대한 기록으로서 조선시대의 정치·외교·경제·군사·법률·사상·생활 등 각 방면의 역사적 사실을 망라하고 있으며, 조선시대 기록문화의 진수를 가장 잘 보여 주는 자료이다.¹⁻²⁾

조선왕조실록 중 정축산사고본은 다른 사고본과는 달리 밀랍본과 생지본으로 구성되어 있다. 밀랍본은 생지본과는 달리 600여년이란 시간이 경과함에 따라 경화 응고되어 지질이 균열되고 꺾이거나 고착되어 분리가 어려울 뿐 아니라 갈변, 적변, 흑변 및 백화 현상 등이 발견됨은 물론 균류에 의한 실록의 부분 열화도 보고되고 있다. 이러한 밀랍본의 손상은 밀랍의 경화에 따른 종이의 유연성 감소, 산화에 의한 밀랍의 흑화 현상 때문일 것이라는 조사보고가 있다. 따라서 더 이상의 손상을 막고 손상된 밀랍본을 복원하기 위해서는 조선왕조실록 전반에 대한 체계적이고 과학적인 접근이 필요하다.³⁻⁴⁾

밀랍은 황갈색을 띠고 특수한 냄새가 나는데, 햇볕에 쬐거나 활성백토처리(活性白土處理) 등의 탈색 정제에 의해 백색(백랍)이 되어 접착력이 약해진다. 주성분은 펠리실알코올의 팔미트산 에스테르와 세로트산이고, 이 밖에 여러 가지 지방산·알코올 및 고급탄화수소 등이 함유되어 있다.

밀랍의 최초기록은 이집트 제국시대(기원전 4200년경)에 미라(mummy)의 보존에 사용하기 시작하였으며 기원 100년경에는 아미의 사심에 밀랍과 함침시켜 등불의 심지로서 사용하였고 5-15세기에 밀랍은 통화로서도 사용될 만큼 가치 있는 것이었다고 한다.⁵⁾

밀랍의 열화 원인은 크게 3가지 정도로 나눌 수 있다. 열, 광, 압력, 습도 등의 물리적인 열화와 산, 알칼리 및 대기 조건에 따른 화학적인 열화, 그리고 곰팡이나 곤충 등에 의한 생물학적 열화이다.⁶⁻⁷⁾

본 연구에서는 손상이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 열화 mechanism을 추적하고 영구적 보존방법을 모색하기 위한 기초자료를 얻고자 조선왕조실록에서와 같은 밀랍지를 제조하여 열처리한 후 밀랍의 중량변화, 색도, 산가, IR spectrum, GPC 분석 및 탈랍지의 물성을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 밀랍지 제조

한지는 경북 문경에서 전통적인 방법으로 생산되는 것을 수집하였으며 그 평량은 약 42 g/m²이고 밀랍은 전남 담양에 있는 빈도림 꿀초 공방에서 지리산 토종벌의 벌집을 정제한 천연 밀랍을 사용하였다.

일반적으로 밀랍은 용점이 60-65℃로서 본 연구에서 고온의 열화실험 시 밀랍이 용융되어 측정이 어려운 단점이 발생한다. 이러한 단점을 보완하기 위해 열에 대한 강한 내구성을 보이는 HDPE(용점 190℃, 삼성토탈, Korea) 부직포에 밀랍을 도포하여 40-60 g/m²의 도포량을 가지는 밀랍포를 제조하였다.

Fig. 1과 같이 21×15 cm의 한지 시료를 60-70℃의 온도로 용융된 밀랍에 침적시켜 여과지로 압착한 후 밀랍지(beeswaxed Hanji)를 제조하였다. 이 때 밀랍의 도포량은 40-60 g/m²로써 조선왕조실록 밀랍본의 밀랍도포량과 최대한 유사하게 조절하였다.

2. 2. 열화실험

밀랍과 밀랍지의 열 열화실험은 dry oven 중에서 105℃(KS M ISO 5630-1) 및 120℃와 150℃(KS M ISO 5630-4)에서 150일간 진행하였다.

2. 3. 열화 밀랍 분석

2. 3. 1. 중량감소를 및 색도변화

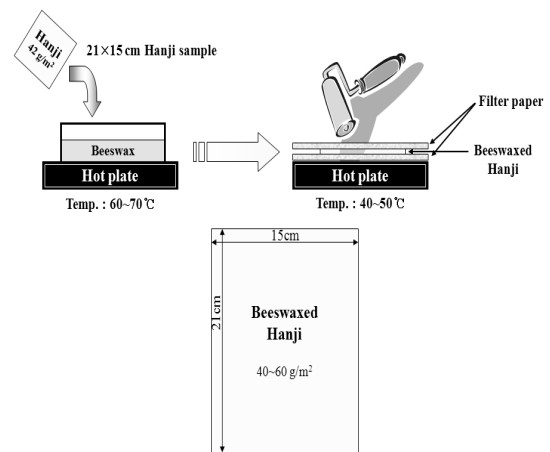


Fig. 1. The process of beeswaxed Hanji.

열화 실험 전후의 밀랍과 밀랍지의 전건중량을 측정하여 중량감소율을 계산하였으며 분광 측정계(JX777, Color techo system Co., Japan)를 이용하여 밀랍지의 열화실험 전후의 색도를 각각 5회씩 측정한 후 그 평균값을 계산하였다.

2. 3. 2. 산가

10-20 mg의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍지를 ethanol-benzene(1:2)용액 20 ml에 용해시킨 후 페놀 프탈레인 용액 20 μl를 가하여 충분히 교반하면서 0.1N의 수산화칼륨 용액으로 적정하여 산가를 측정하였다. 산가 계산식은 다음과 같다.

$$Acid\ value\ (A.\ V.,\ ml - KOH/g) = \frac{5.611 \times S \times F}{W}$$

S : 0.1N KOH 용액의 소비량(ml)

F : KOH 용액의 factor(=1.001)

W : 밀랍의 무게(g)

2. 3. 3. 열화 밀랍의 oxidation index 및 분자량 변화

열화 밀랍 및 밀랍지를 ATR-IR spectrometer (ALPHA-P model, Bruker Optics, Germany)로 IR spectrum을 측정하였다. Carboxyl group에 유래하는 1735 cm⁻¹대의 흡수강도와 methylene group의 흡수에 대응하는 2920 cm⁻¹대의 흡수강도 비율에 의해 oxidation index를 구하였다.⁹⁾ 열화 후 밀랍의 분자량 변화를 관찰하기 위하여 GPC System(Aliance 2000, USA)를 이용하여 분자량 분포를 측정하였다.

2. 4. 탈랍지의 분석

2. 4. 1. 탈랍지의 물성

강제 열화시킨 밀랍지의 물성 변화를 분석하기 위해 ethanol-benzene용액으로 밀랍지를 탈랍시킨 후 탈랍지의 인장강도(Hounsfield H 500M, England), 인열강도(Elmendorf paper tester, USA) 및 내절도(MIT tester, Korea)를 Korea Standard에 의거하여 측정하였다.

2. 4. 2. 탈랍지의 결정화도 분석

열화 후 탈랍지의 결정화도 변화를 관찰하기 위하여 X-Ray Diffraction spectrometer(D/Max 2500, Rigaku, Japan)로 셀룰로오스의 결정화도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 열화 밀랍의 분석

3. 1. 1. 밀랍과 밀랍지의 중량감소

Fig. 2는 열 열화시킨 밀랍과 밀랍지의 중량감소율을 측정한 것이다. 30일까지는 8-20%로 밀랍과 밀랍지의 중량 감소율이 급격히 증가하였는데 이는 밀랍 내에 존재하는 저분자화합물이나 휘발성 물질이 제거되었기 때문으로 생각되며 동시에 한지 속에 함유된 자유수가 이탈하여 발생한 것이라고 보여진다. 하지만 30일 이후에는 모든 밀랍과 밀랍지가 4-6%로 비교적 적은 중량감소만 보이고 있었다. 밀랍 및 밀랍지에 있어서 열적 변화는 초기에 급속한 변화가 일어나고 그 후에는 지속적인 변화가 일어나기 때문으로 추정할 수 있다.

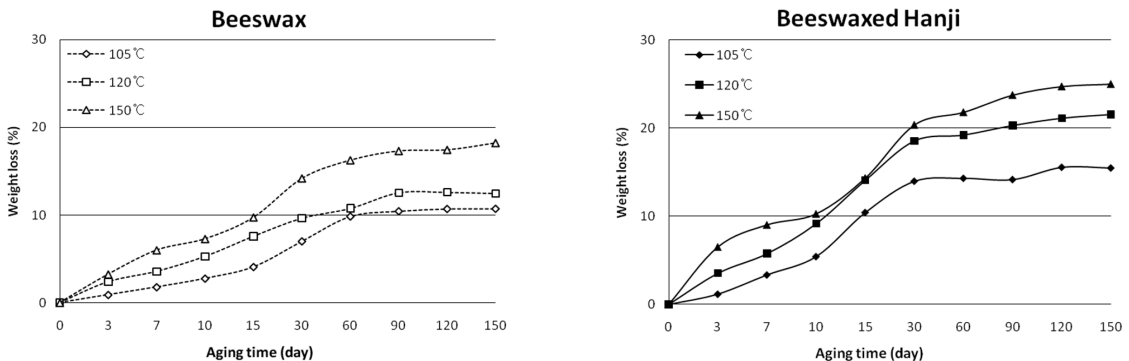


Fig. 2. Weight loss of beeswax and beeswaxed Hanji after thermal ageing test.

한편, 전체적으로 밀랍지가 밀랍에 비해 더 높은 중량 감소를 나타내었다. 이는 열화 시 한지에 있는 수분이 제거 되었거나 기타 성분들이 저분자화되었기 때문으로 생각된다.

3. 1. 2. 열 열화 밀랍지의 색 변화

Table 1은 열 열화에 따른 밀랍지의 색도 변화를 관찰한 것이다. 시간이 경과함에 따라 L 값(lightness)이 11-35 point가 감소하여 어두워졌으며 b 값(yellow-blue)이 9-17 point가 상승하여 색이 누렇게 변한 것을 관찰할 수 있었다.

한편, 세종실록과 성종실록 밀랍본의 것과 비교를 하면 두 실록의 색도 모두 105°C 150일 경과 밀랍지와 150°C 15일 경과 밀랍지의 값과 비슷하였다. 따라서 조

선왕조실록 밀랍본은 그에 유사한 정도의 열화가 일어났다는 것을 색상으로 추정할 수 있다.

3. 1. 3. 열화에 따른 밀랍의 산가

Fig. 3은 열 열화 후 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 산가를 측정하는 것이다. 밀랍의 경우 열 열화 시 온도가 높아짐에 따라 산가의 상승폭이 점차 증가하였다. 105°C의 경우 10일까지는 거의 변화가 없었지만 10일 이후부터 33-38 mL/g으로 산가가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 온도에 따라 시간의 차이는 발생하지만 결국에는 밀랍이 산화한다는 것을 의미한다.

한편, 밀랍지에서 추출한 밀랍의 경우 밀랍 자체의 산가와 마찬가지로 30일까지는 약 68 mL/g까지 산패가 일어났으나 그 이후에는 산패의 진행이 유지되는 것

Table 1. The L.a.b value of beeswaxed Hanji after ageing test

	Ageing time (day)	L value	a value	b value
Control	-	63.59	6.23	31.42
105°C	15	76.93	0.44	26.58
	30	75.14	1.67	37.89
	90	70.53	3.28	40.58
	150	67.36	3.48	42.89
120°C	15	75.97	0.60	34.58
	30	57.22	12.52	53.86
	90	48.38	16.87	53.99
	150	46.42	17.89	55.03
150°C	15	69.55	5.65	47.08
	30	57.22	13.67	54.18
	90	45.53	17.07	54.93
	150	44.57	18.26	56.25

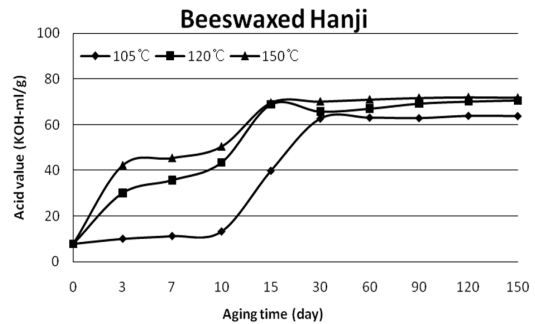
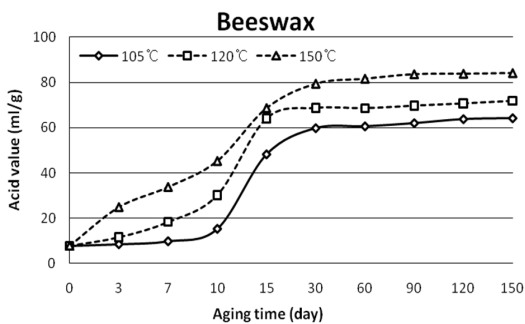


Fig. 3. Acid values of thermal aged beeswax and beeswax in beeswaxed Hanji.

을 관찰할 수 있었다.

3. 1. 4. 열화 밀랍의 oxidation index

Fig. 4는 105°C 열화 밀랍지에서 밀랍의 IR spectra를 나타낸 것이다. 시간이 경과함에 따라 밀랍의 carboxyl group peak가 상대적으로 커진 것을 확인할 수 있었으나 정확한 수치를 알 수 없어 oxidation index를 구하여 Fig. 5에 나타내었다.

열 열화 밀랍의 oxidation index는 시간 경과에 따라 상승하여 90일 이후에는 0.65 정도의 수치로 유지가 되는 것을 관찰하였으며 이 값은 세종실록의 것과 유사하게 나타났다. 밀랍지의 경우 0.23-0.28 정도로 oxidation index가 상승하였으며 약 0.70까지 값을 보이면서 밀랍 자체의 결과와 유사하게 나타났다. 밀랍과 밀랍지의 oxidation index가 열화에 따라 증가한 이유는 열 열화 과정에서 밀랍에 존재하는 hydrocarbon의 산화와 분해에 의해 carboxyl group이 많이 생성되었기 때문이다.¹¹⁾

3. 1. 5. 열화 밀랍지에서 추출한 밀랍의 분자량 변화

Fig. 6은 150°C에서 인공 열화 시킨 밀랍지에서 추출한 밀랍의 분자량 분포를 나타낸 것이다. 열화 초기에 밀랍의 분해에 의한 저분자화가 발생하게 되어 29분대의 약 1,900대 분자량이 급격히 감소하였으며 90일 이후에는 분자량의 변화가 거의 나타나지 않았다. 반면,

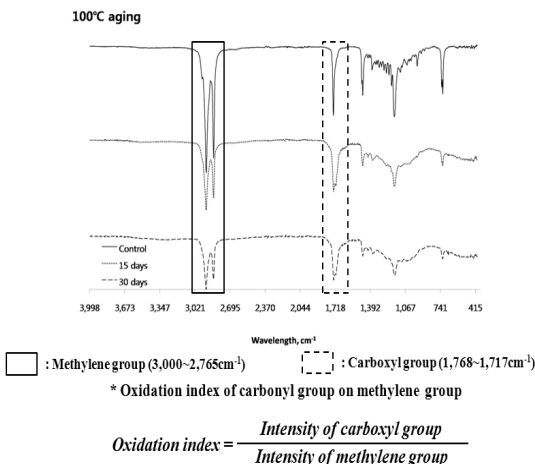


Fig. 4. IR spectra of thermal aged wax.

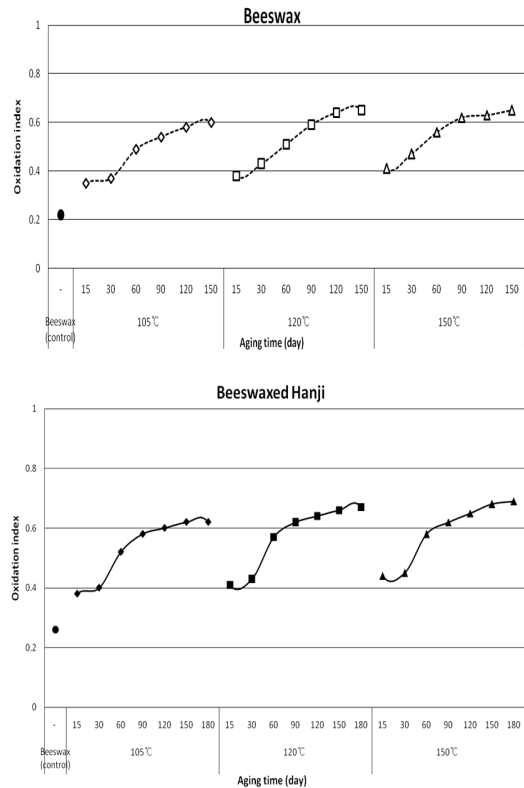


Fig. 5. Oxidation indexes of thermal aged beeswax and beeswax in beeswaxed Hanji.

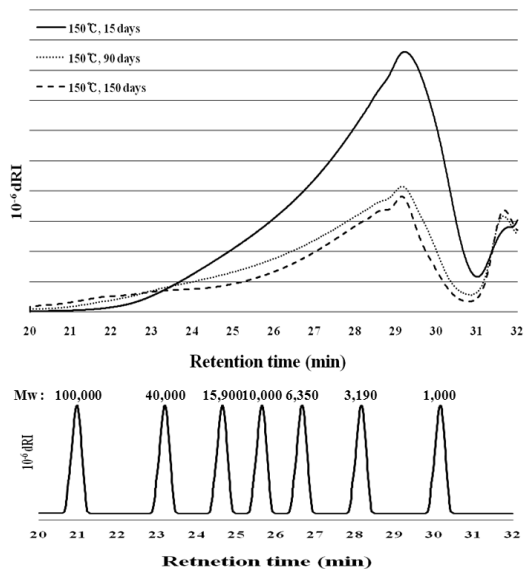


Fig. 6. GPC pattern of beeswax in thermal aged in beeswaxed Hanji.

약 400대의 분자량을 보이는 31-32분에서는 15일의 열화 시간에 비해 180일로 갈수록 분자량의 영역이 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 1,900대 분자가 파괴되어 저분자화 되었기 때문이다.

3. 2. 탈랍지의 분석

3. 2. 2. 열화 탈랍지의 물성

Fig. 8은 열화 후 탈랍지의 강도를 측정 한 것이다. 열

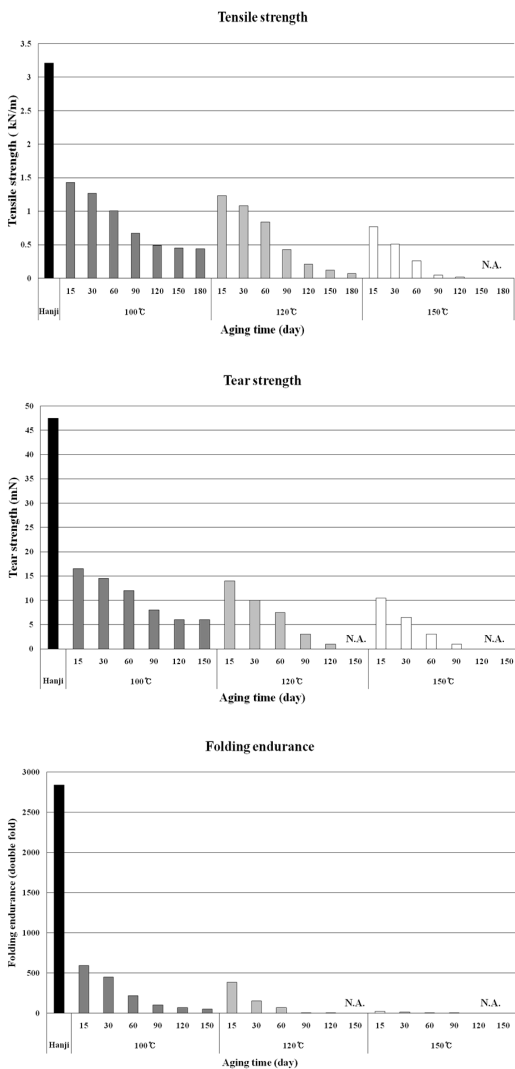


Fig. 8. Mechanical properties of dewaxed Hanji after thermal ageing. (N.A. : not analyzed)

화 시간에 따라 무처리 한지보다 인장강도가 급격히 감소한 것을 알 수 있었다. 105°C와 120°C는 150일이 경과한 후 각각 0.45 kN/m와 0.12 kN/m로 86.0%와 96.3%의 강도 손실을 가져왔다. 반면 150°C 15일 이후에는 강도를 측정할 수 없을 만큼 열화가 진행되었다.

탈랍지의 인열강도는 인장강도의 경우보다 더욱 현저한 강도 저하가 나타났는데 처리 전 47 mN이었던 강도가 105°C 150일이 경과한 후 6 mN으로 급격히 감소하였으며 150일 이후 120°C와 150°C에서는 측정할 수 없을 정도로 종이 부스러졌다.

탈랍지의 내절도는 열 열화 시 급격하게 내구성이 저하되었다. 다른 열 열화에 비해 비교적 낮은 온도인 105°C에서는 150일이 경과하여도 21회 정도의 약한 강도 값을 보였으나 120°C 이상에서는 내구성이 거의 발현되지 않았다.

3. 2. 3. 셀룰로오스 결정화도 변화

Fig. 9는 150°C 열화 밀랍지를 탈랍한 한지의 X-선 회절도를 측정 한 것이다. 한지의 결정화도는 81.8%이었으며 150°C에서 15일 경과 시 1.1% 정도 상승하다가 그 이후에는 다시 감소하여 150일이 경과한 후에는 76.6%로 4.2%의 결정화도 감소를 보였다.

Table 2에 나열된 것과 같이 열화 시간이 경과함에 따라 초기에는 비결정영역의 우선적 파괴가 일어나 상대적으로 결정화도가 증가하였으나 그 이후에는 다시 결정화도가 조금씩 감소하는 결과를 보이고 있다.

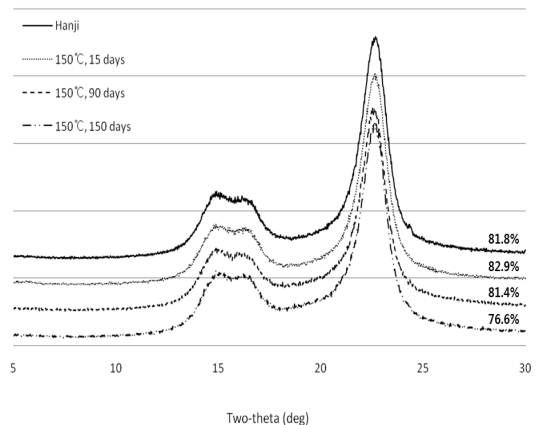


Fig. 9. XRD spectra of dewaxed Hanji after 150°C ageing.

Table 2. Crystallinities of dewaxed Hanji after thermal ageing

Ageing condition	Ageing time (day)	Crystallinity (%)
Hanji	-	83.0
Dewaxed Hanji	-	81.8
	15	82.0
105 °C	90	81.8
	150	81.6
	15	82.3
120 °C	90	81.4
	150	78.1
	15	82.9
150 °C	90	81.4
	150	76.6

4. 결론

1. 열 열화 시 30 일까지는 중량감소가 급격히 나타나다가 그 이후에는 중량 손실의 변화 폭이 감소하였다.

2. 온도가 높아짐에 따라, 시간이 경과함에 따라 L 값이 낮아지고 b 값이 증가하였다.

3. 10일 이후 밀랍과 밀랍지는 급격히 산화가 진행되었으며 실록의 밀랍과 유사한 수치에서 산가가 유지되었다.

4. 열에 의해 oxidation index가 급격히 증가하여 실록의 값과 유사하게 나타났다.

5. 열화 시간이 경과함에 따라 밀랍은 비교적 고분자 영역인 1,900대의 분자들이 파괴되어 감소하였으며 400대의 저분자 영역의 분자량이 증가하였다.

6. 밀랍지가 열처리 되면서 한지의 강도가 급격하게 감소하여 측정이 불가능할 정도로 까지 이르게 되었다.

7. 지속적인 열 열화에 의해 cellulose의 결정화도는 약간 감소하였다.

인용문헌

1. 김영기, 세종대왕-15세기 한국의 빛-, 신구문화사 (1998).
2. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 조선왕조실록 보존을 위한 기초 조사연구(1), 서울대학교출판부 (2005).
3. S.H. Jeong, S.Y. Jeong, J.H. Seo, H.Y. Lee, 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-, KTAPPI, 39(1):56-63 (2007).
4. 박지선 외, 조선왕조실록 보존에 관한 연구, 규장각 증축 준공기념 국제학술회의, 23-37 (2005).
5. 후세가와 켄조 저, 최태규 외 옮김, 왁스의 성질과 응용, 동화기술 (2008).
6. Anne-Laurence Dupont, Study of the degradation of gelatin in paper upon aging using aqueous size-exclusion chromatography, J. Chromatography A, 950:113-124 (2002).
7. T. J. Eom, K. J. Kim, J. H. Cho, Characterization of artificially aged beeswax and beeswax of waxed volume in Joseon Dynasty annals, Proceedings of the 2008 international symposium on conservation science for cultural heritage, 181-183(2008).
8. M. Ali, A.M. Emsley, H. Herman, R.J. Heywood, Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper, Polymer, 42, 2893-2900(2001).
9. S. Tasker, J.P.S. Badyal, S.C.E. Backson, R.W. Richards, Hydroxyl accessibility in cellulose, Polymer, 4717-4721(1994).
10. J. Lojewska, P. Miskowicz, T. Lojewski, L. M. Promiewicz, Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, Polymer Degradation and Stability, 88, 512-520(2005).
11. M. Regert, S. Colninar, L. Degrand, O. Decavallas, Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts, Archaeometry, 43(4), 549-569(2001).