

셀룰로오스 유도체 용액을 이용한 열화 한지의 강도보강 처리에 관한 연구

강광호 · 김형진[†]

(2011년 5월 13일 접수: 2011년 6월 13일 채택)

Studies on the Reinforcement Treatment of Aged Hanji Using Cellulose Derivative Solutions

Kwang-Ho Kang, and Hyoung-Jin Kim[†]

(Received May 13, 2011: Accepted June 13, 2011)

ABSTRACT

To build up the conservativeness of aged paper heritages, the strength reinforcement treatment using various cellulose derivative solutions was considered. Hand-made Hanji prepared by traditional paper-making technique was firstly simulated in order to modify the overall of paper properties like aged paper heritages by accelerated ageing treatment at 150°C for 24 hours, and then the ageing stability of Hanji was verified through the secondary accelerated ageing at 150°C for 12 hours. The physical properties of aged Hanji were improved by applying with cellulose derivative solutions. The ageing stability for physical, optical (L, brightness, opacity, yellowness) and chemical (oxidation index, degree of polymerization) properties of aged Hanji treated with all kinds of cellulose derivative solutions was also good compared to those of untreated samples, especially using MC solution. Therefore, it was that a kind of MC solution would be well-suited for the strength reinforcement treatment of aged paper heritages.

keywords: *strength reinforcement, cellulose derivatives, conservation, paper heritage, ageing stability*

1. 서론

UNESCO 세계기록유산으로 지정된 우리나라의

기록 문화재는 2011년 기준 훈민정음, 조선왕조실록, 직지심체요절, 승정원일기, 팔만대장경판, 조선왕조 의궤, 동의보감, 일성록, 인권기록 유산 등 총 9종이다.

• 국민대학교 임산생명공학과 (Dept. of Forest Product & Biotechnology, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

[†] 교신저자 (Corresponding Author) : E-mail ; hyjikim@kookmin.ac.kr

특히 이중 조선왕조실록을 포함한 7종이 지류문화재로서 전통적인 초지기법으로 제조한 수록한지에 글 또는 그림을 쓰고 그리거나 인쇄된 형식의 한지 소재의 기록 매체로 구성되어 있다. 이러한 국내의 지류문화재는 보존성이 우수한 한지의 특성으로 인해 수백년이 지난 지금까지도 그 원형을 유지하고 있지만 일부 지류문화재는 열화가 심각하게 진행되어 보존 처리를 통해 그 수명을 연장하고 원형을 유지하기 위한 연구가 절실히 요구되고 있다.¹⁾ 선진국에서는 이미 오래전부터 문화재에 대한 가치를 높게 평가하여 이를 보존하고 복원시킬 수 있는 연구들이 활발하게 진행되고 있으며, 특히 최근에는 각종 유기물 문화재에 셀룰로오스 유도체를 적용한 강도보강 처리 기법을 통한 지류문화재의 보수·복원에 관한 연구가 수행된 바 있다.²⁻⁶⁾

Cathleen Baker³⁾는 일찍이 methylcellulose (MC)와 sodium carboxymethylcellulose (CMC)를 수용액 상태로 종이에 처리하여 종이 보존처리재로서의 가능성을 탐색하였고, Seki⁴⁾ 등은 MC, CMC 및 hydroxypropylcellulose (HPC)과 magnesium carbonate를 이용하여 water-ethanol 용액의 형태로 제조, 분무하는 방법으로 열화된 책 원지의 탈산처리 및 강도 보강처리를 모색하였다. 한편 Getty institute에서는 보존처리를 위한 CMC, MC, HPC 등의 다양한 셀룰로오스 유도체를 분석하였으며 그 처리 효율성을 분석하였다.⁵⁾ 또한 Franciska⁶⁾ 등은 MC와 calcium hydroxide 용액을 처리한 종이의 열화 특성을 분석하여 그 우수성을 입증한 바 있다. 그

러나 이와 같은 연구들은 목재 섬유를 기본으로 초지된 종이에 대한 연구로서 닥 섬유로 이루어진 수록한지에 대한 연구는 극히 제한적이었다.

따라서 본 연구에서는 셀룰로오스 유도체를 적용한 다양한 연구들을 바탕으로 국내의 열화된 지류문화재의 강도보강처리 기법에 대한 적용 가능성을 평가하고자 한지를 가속 열화시켜 지류문화재와 유사하게 모사한 후, 다양한 셀룰로오스 유도체 용액을 제조 및 처리하여 강도보강 효과를 검증하였다. 또한 셀룰로오스 유도체는 기본적으로 음전하적 전하를 갖고 있기 때문에 양이온성 전분과 양이온성 chitosan을 혼합 적용하여 전하 중화를 시켰을 때의 효과를 탐색하였으며, 또한 강도보강 처리된 한지를 재 열화시켜 강도보강 처리한 한지의 열화 안정성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용한 한지는 국내 수록한지 장인이 초지한 전통한지를 분양받아 사용하였으며, Table 1 및 2에 수록한지의 제조인자 및 특성을 나타냈다. 셀룰로오스 유도체는 S 사의 CMC와 MC 및 ethyl cellulose (EC)를 사용하였으며, 기본적인 제반 특성은 Table 3과 같다. 특히 저점도의 셀룰로오스 유도체를 사용하였을 때 용액 제조 및 작업성을 용이하게 할 수 있으며

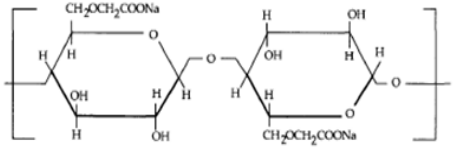
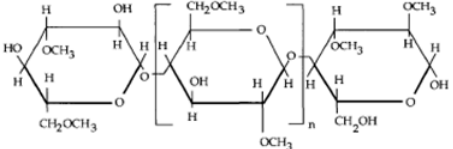
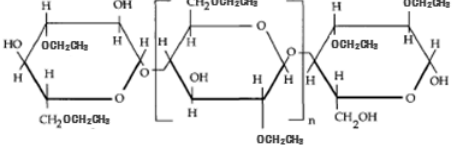
Table 1. Sheet making factors of Hanji

Fibrous materials	Paper Mulberry(<i>Broussonetia</i> spp.) 100%
Cooking condition	Sodium carbonate, Na ₂ CO ₃
Bleaching method	Sun bleach
Formation mucilage	Dakpul, Natural formation aid from <i>Hibiscus manohot</i> .
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. Properties and structures of different cellulose derivatives

Cellulose derivatives	Viscosity	Chemical structures
CMC	50-200 cP, 2 % in H ₂ O at 25 °C	
MC 1	15 cP, 2 % in H ₂ O at 20 °C	
MC 2	25 cP, 2 % in H ₂ O at 20 °C	
EC	30-70 cP, 5 % in toluene/ethanol 80:20 at 25 °C	

처리량도 증가시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 본 실험에서는 저점도의 셀룰로오스 유도체를 선택적으로 사용하였다.⁵⁾

또한 양이온성 전분은 D사에서 제조한 pH 10, DS 0.08의 전분을 5%로 호화시켜 사용하였고, chitosan은 Y사에서 제조한 탈아세틸화도가 86%인 제품을 1% 농도의 acetic acid에 0.3%로 용해시켜 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 한지의 열화

한지의 열화는 선행 연구에서의 결과를 토대로 KS M ISO 5630-4에 의거하여 150 °C 조건의 oven dryer에서 24 시간 동안 가속 열화를 실시하였다.⁷⁾ 가속 열화에 의해 내절도는 약 25% 감소하였고, 인장강도는 약 26%, zero-span 인장강도는 약 31% 감소하였다.⁷⁾ 열화된 한지는 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2%의 항온항습실에서 24 시간 이상 조습 처리한 후 강도 보강처리에 사용하였다.

또한 열화된 한지와 강보 보강 처리된 한지의 열화 정도를 비교하기 위해 150 °C 조건의 oven dryer에서 12 시간 동안 재 열화를 실시하고 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2%의 항온-항습실에서 24 시간 이상 조습 처리하여 기계적·광학적·화학적 특성을 분석하였다.

2.2.2 셀룰로오스 유도체 용액의 제조

파우더 형태의 CMC 1종 및 MC 2종의 셀룰로오스 유도체는 증류수를 이용하여 5%(w/v)의 농도로 용액을 제조하였으며 80°C의 항온수조에서 완전히 용해 될 때까지 교반한 뒤 1일간 냉장 보관한 뒤 사용하였다.⁴⁾ 한편 EC의 경우 증류수에 용해되지 않는 특성으로 인해 toluene과 ethanol을 80 : 20으로 혼합한 용액을 이용하여 용액을 제조하였으며 상온에서 충분히 교반하여 5%(w/v)의 농도로 제조하였다.

또한 제조된 셀룰로오스 유도체 용액의 음전하적인 특성을 개선하기 위하여 PCD (Particle Charge Detector, Mütec)를 이용하여 셀룰로오스 유도체 용액에 양이온성 전분 (5%)과 chitosan (0.3%)을 점차적으로 첨가하고 전하점이 0 mV가 되는 조건을 탐색하였다. 실험에 사용한 셀룰로오스 용액, 양이온성 전분 및 chitosan 용액의 혼합비를 Table 4에 나타냈다.

2.2.3 셀룰로오스 유도체 용액의 처리

Fig. 1은 열화 한지의 강도보강 처리를 위하여 셀룰로오스 유도체 용액을 처리한 실험방법의 모식도이다. 150°C에서 24 시간 동안 가속 열화된 한지를 셀룰로오스 유도체 용액과 양이온성 전분 및 chitosan을 혼합하여 강도보강 처리하였으며, auto bar coater(GIST Co.)

Table 4. Conditions of different reinforcement solutions

Sample name	Cellulose derivatives and additives	Mixing ratio of cellulose derivatives and additives
C	CMC (5%)	
M1	MC 1 (5%)	/
M2	MC 2 (5%)	
E	EC (5%)	
CS	CMC (5%) + Cationic starch (5%)	100 : 5
CC	CMC (5%) + Cationic chitosan (0.3%)	100 : 0.5
M1S	MC 1 (5%) + Cationic starch (5%)	100 : 1
M1C	MC 1 (5%) + Cationic chitosan (0.3%)	100 : 0.1
M2S	MC 2 (5%) + Cationic starch (5%)	100 : 2
M2C	MC 2 (5%) + Cationic chitosan (0.3%)	100 : 0.2

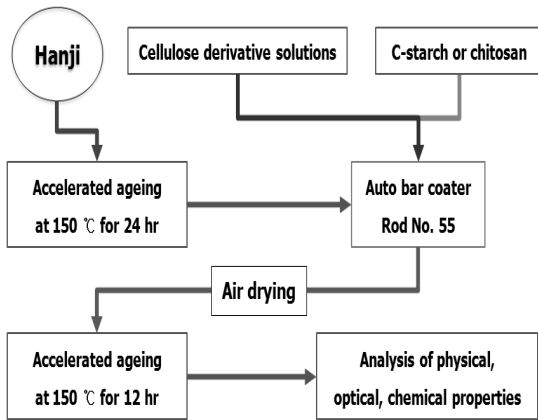


Fig. 1. Schematic diagram about treatment methods of cellulose derivative solutions for strength reinforcement of aged Hanji.

을 이용하여 도포 하였다. Rod bar는 No. 55를 사용하여 도공량이 10 g/m², 도포량이 약 20% 정도가 되도록 설정하였으며, 도공 시 열화 한지의 크기는 150×150 mm로 재단하여 사용하였고, bar coater의 운전 조건 중 코팅 길이는 200 mm로 설정하여 셀룰로오스 유도체 잔여물이 열화 한지에 잔류하는 것을 방지하였다. Rod bar의 속도와 clamp의 압력은 각각 40 mm/sec, 0.2 MPa로 설정하여 코팅을 실시하였다. 한편 열화 한지의 한쪽 면만을 셀룰로오스 유도체로 처리한 경우 건조 시 curl이 발생하여 양면을 모두 도공처리 하였으며, 한지의 이면(앞 물질 부분)을 먼저 도공한 뒤 앞면(옆 물질 부분)을 후 도공하였다. 또한 강도 보강 처리 후 air

gun을 이용하여 실온의 공기를 강도 보강지 표면에 10 분 동안 분사하여 건조하여 건조 시 열에 의한 영향을 최소화 하고자 하였다.

2.2.4 셀룰로오스 유도체 용액으로 처리된 열화 한지의 특성 분석

한지, 밀랍지, 탈랍지의 물리적 특성 분석은 KS M ISO 5626에 따라 MIT-folding tester(Tinius Olsen, USA)를 이용하여 하중 1kg_r에서의 내절도 변화를 측정하였고, double fold 횟수에 상용로그 값을 취하여 값을 산출하였다. 또한 KS M ISO 1924-2에 따라 인장강도(Lorentzen-Wettre, Sweden)를 측정하였으며, ISO 153561에 따라 zero-span 인장강도(PULMAC)를 분석하였다.

광학적 특성 분석은 Elrepho type 분광분석기(Lorentzen-Wettre)를 사용하여 L value 및 yellowness (TAPPI T 527 om-02), 백색도(KS M ISO 11476), 불투명도(TAPPI T 519 om-02)를 분석하였다.

화학적 특성으로서 ATR-IR spectrometer(ALPHA-P Model, Bruker)를 이용하여 carboxyl group에서 유래하는 1735 cm⁻¹의 흡수강도와 methylene group에서 유래하는 2920 cm⁻¹의 흡수강도 비율에 의해 oxidation index를 계산하였다.⁸⁾ 또한 KS M ISO 5351에 따라 열화한지, 강도보강지 및 열화 강도보강지를 CED에 용해시켜 Ubbelohde 모세관점도계(Ubb viscometer 2C)를 사용하여 점도를 측정하였다.⁷⁾ 측정된 극한점도 값을 Mark-Houwink 공식(Eq. 1)⁹⁾을 사용하여 DP(Degree

of polymerization)로 환산하였다.

$$[\eta] = k' \cdot DP^\alpha \quad \text{----- (Eq. 1)}$$

$$(\eta : \text{viscosity (cps)} / \alpha = 0.85 / k' : 0.909$$

3. 결과 및 고찰

3.1 셀룰로오스 유도체 용액으로 처리된 열화 한지의 물리적 특성

열화된 지류문화재를 강도보강 처리하기 위해서 지류문화재의 열화 수준 정도를 시뮬레이션 하여 150℃의 온도 조건에서 24 시간 동안 한지를 열화 시켰으며, 열화된 한지는 내절도가 25%, 인장지수가 26%, zero-span 인장지수가 31% 정도 감소하였다.⁷⁾ 강도가 감소된 열화한지를 10종의 셀룰로오스 유도체 용액 처리를 통해 강도보강을 실시하였고 강도보강 처리 후 재 열화를 통해 강도 보강처리의 안정성을 검증하였다.

Fig. 2는 150℃에서 24 시간 동안 열화된 한지에 셀룰로오스 유도체 용액을 처리한 강도 보강지의 내절도 증가율(A)과 강도 보강지를 150℃에서 12 시간 동안 재 열화한 인장지수 감소율(B)을 나타낸 결과이다. 그 결과 CMC와 양이온성 전분 혼합 용액을 제외한 모든 용액 처리 시 내절도가 증가하였으며, 특히 MC1에 chitosan을 혼합한 용액으로 처리한 경우 16.7%의 높은 내절도 증가율을 나타냈다. 또한 단일 셀룰로오스 유도체 용액 처리나 양이온성 전분을 혼합한 용액 처리에 비하여 셀룰로오스 유도체 용액에 chitosan을 혼합

한 용액 처리가 더욱 우수한 내절도 증가율을 나타냈다. 한편 강도 보강지의 열화 안정성을 평가한 결과 무처리된 한지의 경우 55.5%의 높은 내절도 감소율을 보인 반면, 모든 셀룰로오스 유도체 용액으로 처리된 강도 보강지는 30% 이하의 내절도 감소율을 보여 셀룰로오스 유도체 용액 처리가 열화에 대한 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 MC1과 MC2의 경우 내절도 감소율이 각각 7.1%, 7.3%로 나타나 열화에 대한 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 한편 강도보강 처리 시 높은 내절도 증가율을 나타냈던 셀룰로오스 유도체 용액과 chitosan을 혼합한 용액을 이용한 처리는 다른 종류의 용액을 이용한 처리에 비해 오히려 내절도 감소율이 높게 나타나 열화에 대한 안정성이 낮은 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 chitosan이 150℃의 높은 열을 이용하여 열화를 실시할 경우 chitosan이 경화되어 나타난 현상으로 사료된다.

Fig. 3은 150℃에서 24 시간 동안 열화된 한지에 셀룰로오스 유도체 용액을 이용하여 처리한 강도 보강지의 인장지수 증가율(A)과 강도 보강지를 150℃에서 12 시간 동안 재 열화한 인장지수 감소율(B)을 나타낸 결과이다. 그 결과 셀룰로오스 유도체 용액으로 처리한 모든 강도 보강지의 인장지수가 증가하였으며, 특히 내절도 결과와 유사하게 MC1에 chitosan을 혼합한 solution 처리의 경우 39.1%의 가장 높은 인장지수 증가율을 나타냈다. 그러나 150℃에서 12 시간 동안 재 열화시켜 안정성을 평가한 결과 21.6%의 가장 높은 인장지수 감소율을 보였으며, 무처리 한지의 18.7% 보다

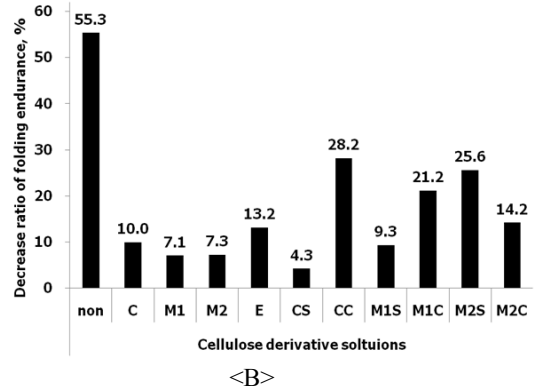
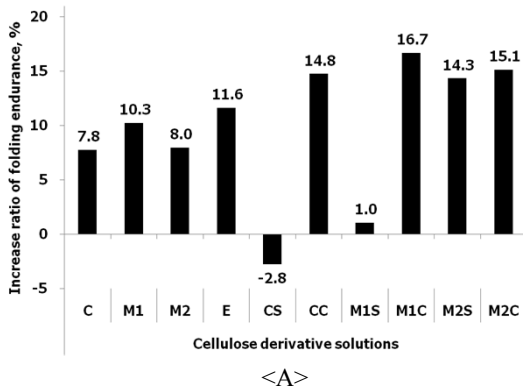


Fig. 2. Change ratio of folding endurance of aged Hanji treated with cellulose derivative solutions(A), and strength reinforced ageing Hanji after the accelerated ageing at 150℃ for 12 hours(B).

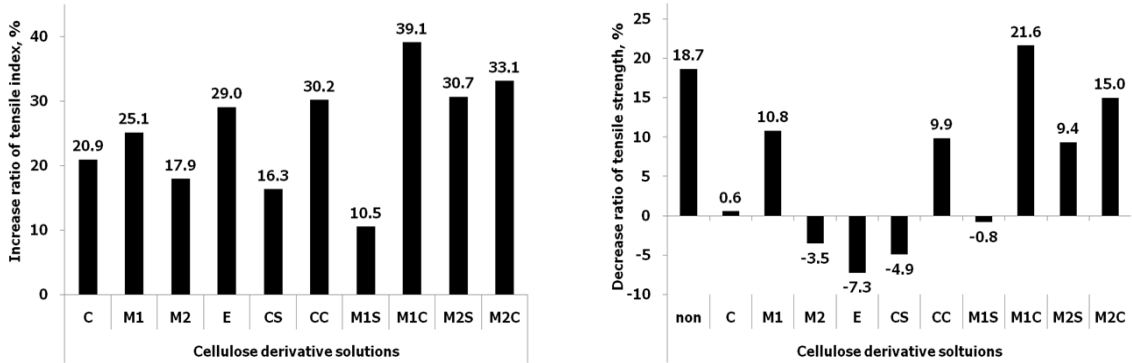


Fig. 3. Change ratio of tensile strength of aged Hanji treated with cellulose derivative solutions(A), and strength reinforced ageing Hanji after the accelerated ageing at 150°C for 12 hours(B).

오히려 감소율이 높아 강도 보강처리에 부적절한 것으로 나타났다. 한편 열화에 대한 강도 보강지의 강도 감소율은 MC2, EC, CMC+양이온성 전분 용액을 이용한 처리가 각각 -3.5%, -7.3%, -4.9%로 나타났으며, 열화를 실시하였음에도 불구하고 오히려 강도가 증가하는 결과를 보였다. 이는 가속 열화시 150 °C의 높은 온도에 의해 강도 보강처리제가 열에 의해 한지에 더욱 고착되거나 경화되어 나타난 현상으로 사료된다.

Fig. 4는 150°C에서 24 시간 동안 열화된 한지에 셀룰로오스 유도체 용액을 이용하여 처리한 강도 보강지의 zero-span 인장지수 증가율(A)과 강도 보강지를 150°C에서 12 시간 동안 재 열화한 zero-span 인장지수 감소율(B)을 나타낸 결과이다. 그 결과 모든 셀룰로오스

스 유도체 용액을 이용한 처리 시 zero-span 인장지수가 증가하였으며, 특히 MC2에 양이온성 전분을 혼합한 용액을 이용하여 처리한 경우 29.1%의 가장 높은 zero-span 인장지수 증가율을 나타냈다. 그러나 150°C에서 12 시간 동안 재 열화시켜 안정성을 평가한 결과 22.9%의 가장 높은 zero-span 인장지수 감소율을 보였으며, 무처리 한지의 14.0% 보다 오히려 감소율이 높아 강도 보강처리에 부적절한 것으로 나타났다. 한편 열화에 대한 강도 보강지의 강도 감소율은 CMC, EC, MC1+양이온성 전분 용액을 이용한 처리가 각각 -2.2%, 2.1%, 2.7%로 나타나 열화에 대한 우수한 안정성을 보였으며, MC1, MC2, CMC+양이온성 전분, CMC+chitosan 또한 양호한 열화 안정성을 나타냈다.

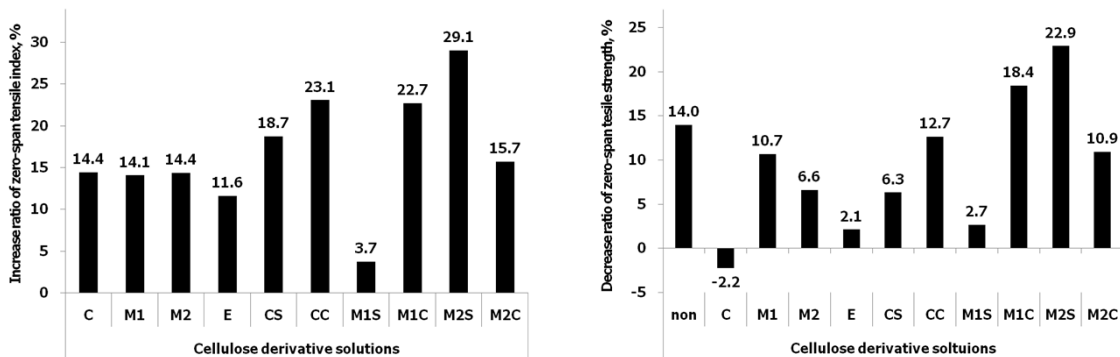


Fig. 4. Change ratio of zero-span tensile strength of aged Hanji treated with cellulose derivative solutions(A), and strength reinforced ageing Hanji after the accelerated ageing at 150°C for 12 hours(B).

3.2 Cellulose derivative solutions 처리된 열화 한지의 광학적 특성

Fig. 5는 150℃에서 24 시간 동안 열화된 한지에 셀룰로오스 유도체 용액을 이용하여 처리한 강도 보강지와 이를 150℃에서 12 시간 동안 재 열화하여 광학적 특성 변화율을 측정된 결과이다. L value의 감소율(A)과 불투명도의 증가율(B), 백색도의 감소율(C), yellowness의 증가율(D)을 나타냈다.

Fig. 5-A는 L 값 감소율을 나타낸 결과로서 무처리 한지의 경우 21.3%의 L 값의 감소율을 보였지만 셀룰로오스 유도체 용액을 처리한 한지는 6% 이하의 L 값 감소율을 보여 강도보강지가 열화에 대한 광학적 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 CMC를 처리한 강도보강지에 비하여 MC1 및 MC2를 처리한 강도보강지의 L value 감소율이 더 낮게 나타나 MC를 이용한 강도

보강 처리가 열화에 대한 광학적 안정성이 보다 우수함을 나타냈다.

Fig. 5-B는 불투명도의 증가율을 나타낸 결과로서 무처리 한지의 경우 31.2%의 불투명도 증가율을 보였지만 셀룰로오스 유도체 용액을 이용하여 처리한 한지는 6% 이하의 불투명도 증가율을 보여 강도보강지가 열화에 대한 광학적 안정성을 갖는 것으로 나타났다. 또한 CMC를 처리한 강도보강지에 비하여 MC1, MC2 및 EC를 처리한 강도보강지의 불투명도 증가율이 더 낮게 나타나 MC 및 EC를 이용한 강도보강 처리가 열화에 대한 광학적 안정성이 매우 우수함을 보였다.

Fig. 5-C는 백색도의 감소율을 나타낸 결과로서 L 값과 유사하게 무처리 한지에 비하여 모든 셀룰로오스 유도체 용액을 이용하여 처리된 한지의 백색도의 감소율이 낮아 열화에 대한 안정성을 보였다. 특히 강도보강지의 백색도의 감소율은 CMC에 비하여 MC가 더

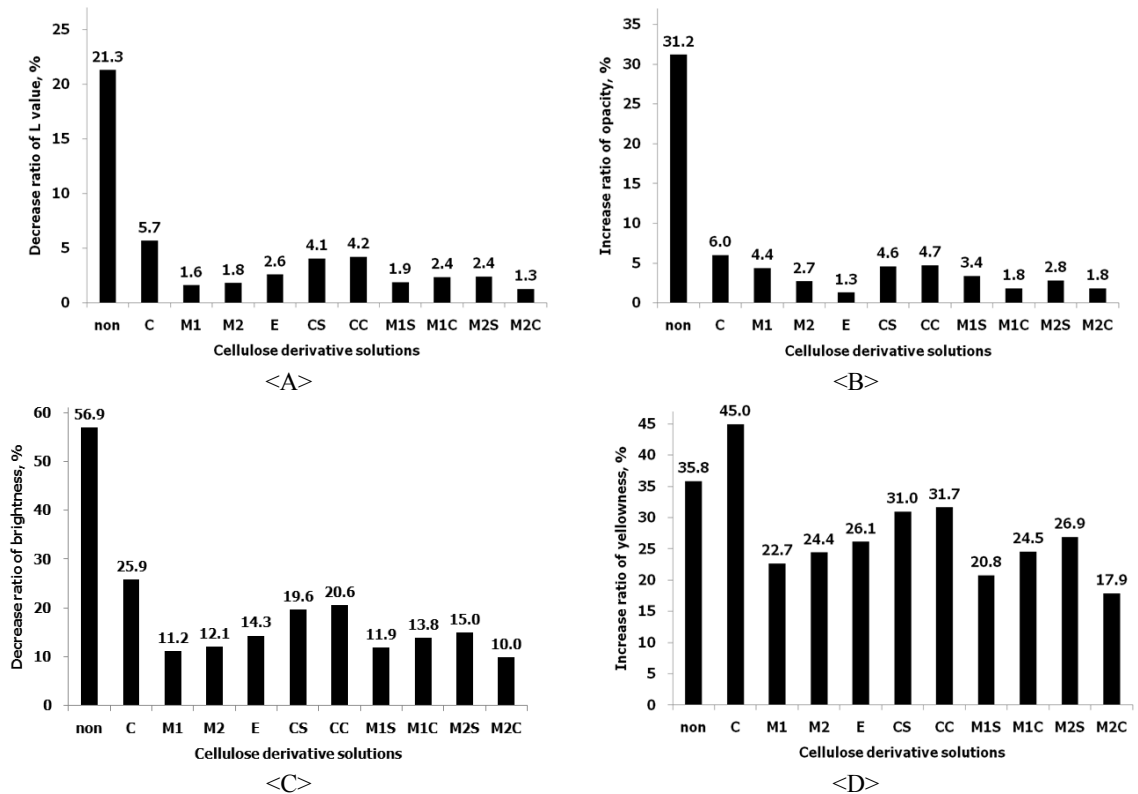


Fig. 5. Change ratio of optical properties of aged Hanji treated with cellulose derivative solutions according to the accelerated ageing at 150℃ for 12 hours (A: L value; B: opacity; C: brightness; D: yellowness).

낮은 백색도 감소율을 나타내어 열화에 대한 안정성이 더욱 우수한 것으로 나타났다.

Fig. 5-D는 yellowness의 증가율을 나타낸 결과로서 CMC를 이용한 강도보강지의 yellowness 증가율이 45.0%로 매우 높게 나타나 열화에 대한 광학적 안정성이 매우 취약함을 보였으나, MC를 이용한 강도보강지의 yellowness 증가율은 무처리 한지의 35.8%에 비하여 낮게 나타나 열화에 대한 높은 안정성을 보였다. 이와 같은 결과는 CMC가 열에 의해서 황색화 현상이 나타난다고 보고한 Feller 등⁵⁾의 연구 결과와 일치하였다.

3.3 셀룰로오스 유도체 용액으로 처리된 열화 한지의 화학적 특성

셀룰로오스 유도체 용액을 이용한 강도보강처리의 화학적 열화 안정성을 평가하기 위하여 150℃에서 24시간 동안 1차 열화 시킨 한지를 강도보강 처리한 후, 150℃에서 12시간 동안 2차 열화를 실시한 하여 FT-IR (ATR)을 이용하여 측정된 oxidation index ($1730\text{cm}^{-1} / 2900\text{cm}^{-1}$)의 증감율⁷⁾과 CED 극한 점도수로 계산된 DP 감소율을 측정하였다.

Fig. 6은 2차 열화에 대한 oxidation index의 증가율을 나타낸 결과로서 무처리 한지의 경우 18.4%의 oxidation index 증가율을 보였지만 셀룰로오스 유도체 용액을 이용하여 처리된 강도보강지는 무처리 한지에 비하여 oxidation index의 증가율이 낮게 나타나 열화에 대한 화학적 안정성을 갖는 것으로 나타났다.

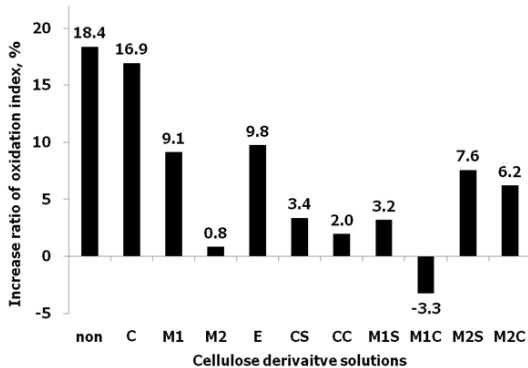


Fig. 6. Increase ratio of oxidation index of aged Hanji treated with cellulose derivative solutions according to the accelerated ageing at 150℃ for 12 hours.

그러나 CMC를 단독으로 처리한 강도보강지의 oxidation index의 증가율은 16.9%로 다른 강도보강지에 비하여 높게 나타나 상대적으로 강도보강 처리에 이용하기에는 부적절한 것으로 사료된다. 한편 MC2 및 MC1+chitosan 처리된 강도보강지의 oxidation index의 증가율은 각각 0.8% 및 -3.3%로 나타나 열화에 대한 안정성이 우수함을 보였다.

Fig. 7은 2차 열화에 대한 DP의 감소율을 나타낸 결과로서 무처리 한지는 54.0%의 DP 감소율을 나타냈지만 CMC, MC1, MC2, EC, CMC+양이온성 전분, MC1+양이온성 전분을 처리한 강도보강지의 경우 각각 24.9%, 29.9%, 33.8%, 34.4%, 12.0%, 12.0%의 DP 감소율을 보여 강도보강처리가 열화에 대한 화학적 안정성이 우수함을 나타냈다.

4. 결론

국내의 지류문화재는 우리민족 기록문화의 진수로서 보존 수명을 연장시키고, 일부 열화가 진행된 문화재의 보존성을 증진시키고자 셀룰로오스 유도체 용액을 이용한 강도보강 처리 방법을 모색하였다. 전통적 기법으로 초지된 수록한지를 150℃에서 24시간 동안 1차 열화시켜 열화된 지류문화재와 유사하게 모사하고, 이에 셀룰로오스 유도체 용액을 처리하여 강도보강의 효과를 검증하였으며 강도보강지를 150℃에서 12시간 동안 2차 열화시켜 강도보강 처리의 열화 안정

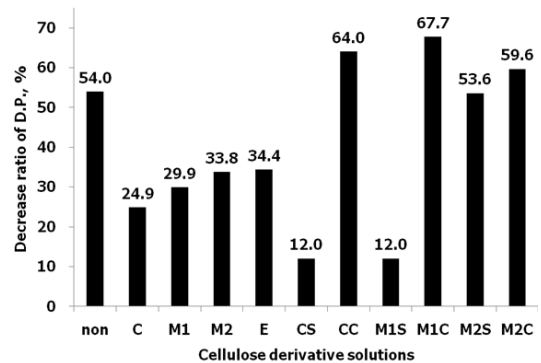


Fig. 7. Decrease ratio of degree of polymerization of aged Hanji treated with cellulose derivative solutions according to the accelerated ageing at 150℃ for 12 hours.

성을 평가하였다.

셀룰로오스 유도체 용액을 이용한 강도보강 처리의 물리적 열화 안정성 평가 결과 내절도는 MC1 및 MC2, CMC+양이온성 전분 용액을 이용한 처리에서, 인장강도는 MC2 및 EC, CMC+양이온성 전분 용액을 이용한 처리에서, zero-span 인장강도는 CMC 및 EC, MC1+양이온성 전분 용액을 이용한 처리에서 가장 우수한 열화 안정성을 나타냈다. 또한 광학적 열화 안정성 평가 결과 L value, 불투명도, 백색도 및 yellowness의 변화율은 모두 MC1 및 MC2의 셀룰로오스 유도체 용액 처리에서 우수한 안정성을 나타냈으며, CMC의 경우 열화에 의해 색이 크게 변화하는 특성을 나타내 강도보강 처리에 부적합할 것으로 사료된다. 한편 oxidation index 및 DP 측정을 이용한 화학적 안정성 평가 결과 MC1+chitosan 용액을 이용하여 처리된 강도보강지에서 oxidation index 변화에 대해 가장 우수한 열화 안정성을 보였고, MC1+양이온성 전분 용액을 이용하여 처리된 강도보강지에서 DP 감소가 가장 낮게 나타나 가장 우수한 열화 안정성을 보였다.

결론적으로 셀룰로오스 유도체 용액을 이용한 강도보강 처리는 CMC나 EC에 비해 MC를 적용한 경우 열화에 더욱 우수한 안정성을 가졌으며, 또한 물리적 특성도 크게 개선되어 MC를 이용한 강도보강 처리가 열화된 지류문화재의 강도보강 처리제로서 적합할 것으로 사료된다.

사 사

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

인용문헌

1. Jo, B. M., Research Report, Study on the standardization of indigenous handicraft manufacturing technique, National Research Institute of Cultural Heritage, 07C011Y (2007).
2. Ardelean, E., Asandei, D., Tanase, M., and Bobu, E., Study on some resizing and consolidation methods of old paper support, *European J. Science and Theology* 3(3):53-61 (2007).
3. Baker, C., Methylcellulose & Sodium Carboxymethylcellulose: Use in Paper Conservation, The book and Paper Group ANNUAL, Vol. 1, The American Institute for Conservation (1982).
4. Seki, M., Sonoda, N., Morita, T., and Okayama, T., A new technique for strengthening book papers using cellulose derivatives, *Restaurator*, 26:239-249 (2005).
5. Feller, R. L., Wilt, M., Evaluation of cellulose ethers for conservation, The Getty Conservation Institute (1990).
6. 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).
7. Kang, K. H., Lee, G. J., and Kim, H. J., Evaluation of the Beeswax Applying and Dewaxing Technique of Hanji, and Their Ageing Behaviors, *J. Korea TAPPI* 42(3):58-66 (2010).
8. 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).
9. Hausalo, T., and Söderhjelm, L., Chemical Analysis of Pulps, Papermaking Science and Technology, Book 17, Chap. 6, pp. 115-116, TAPPI Press (1999).