

밀랍지의 열화 거동 (제3보)

– CO₂, O₃, SO₂ 및 NO₂에 의한 밀랍지의 열화 –

김강재 · 이민형 · 엄태진[†]

(2011년 7월 20일 접수: 2011년 9월 20일 채택)

Aging Behavior of Beeswaxed Hanji(III)

– Aging of Beeswaxed Hanji with CO₂, O₃, SO₂ and NO₂ Gas –

Kang-Jae Kim, Min-Hyung Lee, Tae-Jin Eom[†]

(Received July 20, 2011: Accepted September 20, 2011)

ABSTRACT

The annals of Joseon Dynasty is one of the UNESCO's Memory of the World Register. For the safety preservation of wax applied volumes of the annals of Joseon Dynasty, the aging behavior of beeswax and beeswaxed Hanji with CO₂, O₃, SO₂ and NO₂ gas has been evaluated.

The weight loss of beeswaxed Hanji after aging under ozone gas were increased because of strong acidity of ozone. The acid value and relative intensity of carbonyl groups in beeswax were stabilized with aging time. The physical strength of dewaxed Hanji after ozone aging were rapidly decreased by aging time. The crystallinity of dewaxed Hanji were stabilized at all aging times.

Keywords: Joseon Dynasty, CO₂, O₃, SO₂ and NO₂ gas aging, Beeswax coated Hanji, Dewaxed Hanji

1. 서론

오늘날 우리사회의 성격은 뉴 밀레니엄 시대를 맞아 문화중심 사회로의 삶으로 급격히 변화되고 있다. 이에 따라, 대량생산, 대량소비의 물질만능 패러다임이 각

종 문화유산의 재조명을 통한 정신 가치 우선으로 점차 바뀌고 있다. 이러한 추세에 따라 우리 것에 대한 자긍심, 재인식, 복원, 보존 및 계승 등이 모든 분야에서 중심 화두로 활발히 논의되고 있다. 최근 들어 그동안 소외되어 왔던 우리의 기록문화재에 대한 연구가 새롭게 활

• 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

력을 얻고 있음은 지극히 자연스러운 현상이라 할 수 있다.¹⁾

익히 알려진 바와 같이, 조선왕조실록은 조선 제1대 태조부터 25대 철종에 이르기까지 역대 왕들의 행적을 중심으로 서술한 조선왕조의 국가기록이자 세계적인 기록유산이다.²⁾

그러나 조선왕조실록 보존상태 조사 결과에 의하면 조선왕조실록 중 생지본은 그 상태가 양호한 반면 보다 완벽한 보존을 위해 밀랍처리를 행한 초기 밀랍본의 경우 경화, 응고되어 지질이 균열되고 꺾이거나 고착되어 분리가 어려울 뿐 아니라 갈변, 적변, 흑변 및 백화 현상 등이 발견됨은 물론 균류에 의한 실록의 부분 열화도 보고되는 등 손상이 매우 심각한 수준으로 나타났다.³⁻⁸⁾ 따라서 더 이상의 손상을 막고 열화된 밀랍본을 복원하기 위해서는 조선왕조실록 전반에 대한 체계적이고 과학적인 접근이 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서는 손상이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 열화 거동을 알아보기 위해 전 보^{5,6)}에 이어 CO₂, O₃, SO₂ 및 NO₂ 가스에 의한 강제 열화 실험을 통해 밀랍과 밀랍지의 중량 변화, 색도, 산가, oxidation index 및 탈랍한지의 특성을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 밀랍지 제조

본 연구에 사용된 한지 및 밀랍의 종류와 밀랍포 및 밀랍지 제조방법은 전 보⁵⁾와 동일하다.

2.2 열화실험

본 연구에서는 CO₂, O₃, SO₂ 및 NO₂ 가스를 이용하

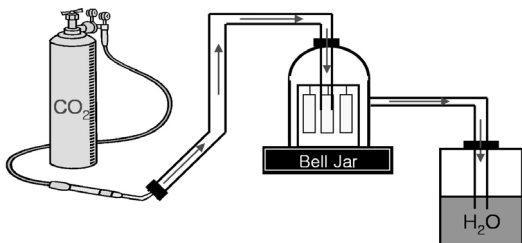


Fig. 1. CO₂ aging method of beeswax and beeswaxed Hanji.

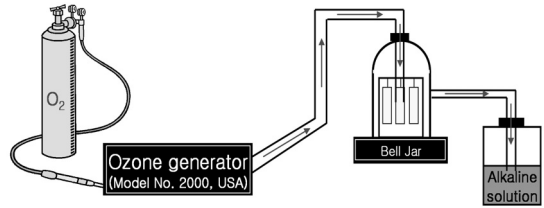


Fig. 2. O₃ aging method of beeswax and beeswaxed Hanji.

여 대기환경을 조성한 후 열화를 진행하였다.

CO₂ 열화는 Fig. 1에서와 같이 펌프(92%, 75 ml/min)에서 CO₂ 가스를 Bell Jar로 흘려보내면서 15-150일이 경과한 후 꺼내어 공시하였다.

O₃ 열화는 Fig. 2에서와 같이 펌프에서 O₂ 가스를 20%의 오존을 생성시키는 Ozone generator(Model No. 2000, USA)로 보내어 75 mL/min으로 Bell Jar에 오존을 투입시켜 열화 시간이 경과한 후 꺼냈다.

SO₂에 의한 열화는 Fig. 3과 같이 국립문화재연구소

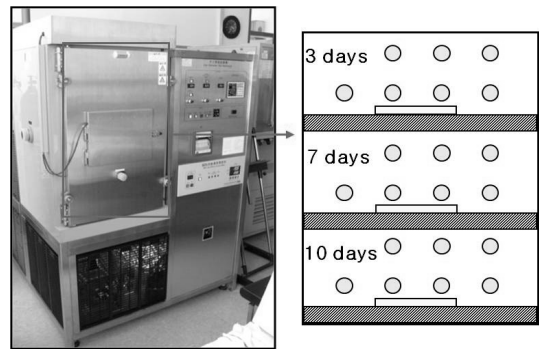


Fig. 3. SO₂ aging method of beeswaxed Hanji.

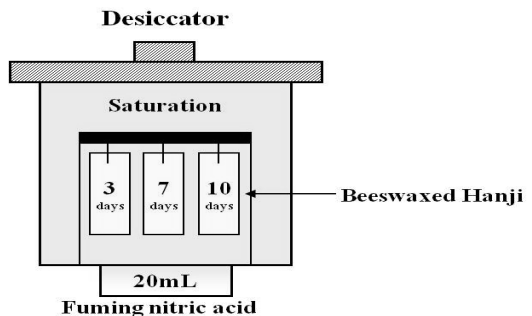


Fig. 4. NO₂ aging method of beeswaxed Hanji.

소재의 SO₂ 발생장치(GS-UV, Suga Test Instrument CO. Ltd., Japan)를 이용하여 밀랍지를 3, 7 및 10일이 경과한 후 내부의 SO₂ 가스를 제거한 뒤 꺼내어 시료로 사용하였다.⁹⁾

NO₂에 의한 열화실험은 데시케이터의 바닥에 상온에서 NO₂ 가스를 발생시키는 발연질산(HNO₃, Fuming nitric acid, 90%) 20ml를 투입하고 그 위에 밀랍지를 유리봉에 걸고 뚜껑을 닫아 내부가 포화상태가 되도록 유지하면서 일정 시간이 경과 후 시료를 꺼내어 실험에 사용하였다(Fig. 4).⁹⁾

2.3 측정

2.3.1 중량감소율 및 색도변화

밀랍 처리 전·후의 전건중량과 열화실험 전·후의 전건중량을 측정하여 중량 감소율을 계산하였으며 분광측색계(color techo system Co., JX777, Japan)를 이용하여 밀랍지의 열화실험 전·후의 색도를 각각 5회씩 측정 후 그 평균값을 계산하였다.

2.3.2 산가

10~20mg의 밀랍 및 이에 해당하는 밀랍지를 알코올-벤젠(1:2)용액 20mL에 용해시킨 후 페놀프탈레인 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 Oxidation index

열화 밀랍과 밀랍지의 산화정도를 파악하기 위하여 ATR-IR spectrometer (ALPHA-P, Bruker Optics, Germany)로 4,000~400 cm⁻¹대에 존재하는 관능기를 측정 후 전 보⁵⁾와 같은 방법으로 oxidation index¹⁰⁾를 계산하였다.

2.3.4 탈랍한지의 특성 분석

열화실험 후 탈랍지의 강도 변화 관찰을 위해 인장강도(Hounsfield H500M, England), 인열강도(Elmendorf

papr tester, USA) 및 내절도(MIT tester, Korea)를 측정하였으며, X-Ray Diffraction spectrometer(D/Max 2500, Rigaku, Japan)로 탈랍지의 셀룰로오스 결정화도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열화 밀랍의 분석

3.1.1 밀랍과 밀랍지의 중량감소

Fig. 5는 이산화탄소와 오존 대기 하에서 열화시킨 밀랍과 밀랍지의 중량 감소율을 측정 한 것이다. 이산화탄소에 의한 열화에서는 3.5% 정도의 중량감소가 나타났으나 밀랍과 밀랍지 사이에는 큰 변화가 없었다. 이것으로 볼 때, 한지는 이산화탄소 열화에 거의 영향을 받지 않으며 약 3.5%의 중량감소는 한지 내 존재하는 수분의 제거에 의한 것으로 판단된다.

하지만 오존에 의한 열화에서는 150일간 열화가 진행되면서 밀랍지에서 약 8%의 중량감소가 나타났다. 이것은 오존의 강력한 산화력에 의해 나타난 결과라 할 수 있다.

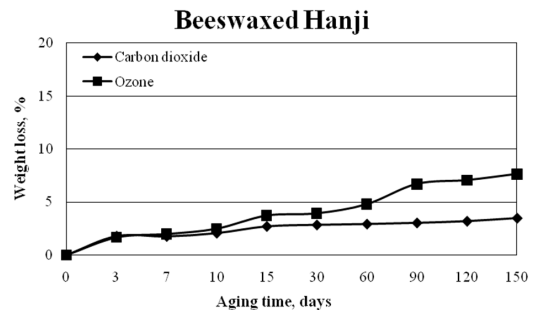
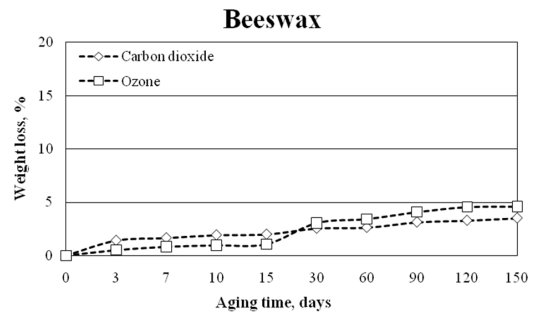


Fig. 5. Weight loss of beeswax and beeswaxed Hanji after CO₂ and O₃ gas aging.

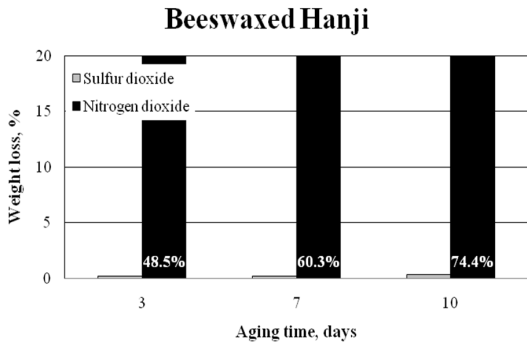


Fig. 6. Weight loss of beeswaxed Hanji after SO₂ and NO₂ gas aging.

Fig. 6는 SO₂와 NO₂에 의한 열화 시 밀랍지의 중량 감소를 나타낸 것이다. SO₂ 열화의 경우 열화 후에도 0.3%로 이산화탄소나 오존에 비해 낮은 중량감소를 보였는데 일반적인 열화에서는 열화 초기에 중량 변화가 많이 일어나므로 초기 변화가 미미한 이 열화는 이후의 장기열화에 적합하지 않다고 판단되었다.

또한, NO₂ 열화는 데시케이터 내 NO₂ 가스의 농도가 너무 높아 3일만 경과하여도 밀랍지의 산화가 많이 진행되어 중량이 급격히 감소하며 가스 제거 후에는 중

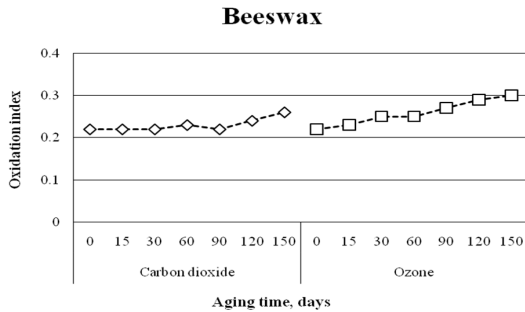


Table 1. The L.a.b. value of beeswaxed Hanji after aging

Beeswaxed Hanji		L value	a value	b value
Carbon dioxide	0	82.50	2.00	13.50
Carbon dioxide	15	67.00	6.00	15.50
Carbon dioxide	30	83.56	0.78	18.22
Carbon dioxide	60	83.09	0.69	18.09
Carbon dioxide	90	82.64	0.36	19.16
Carbon dioxide	120	82.36	0.54	19.57
Carbon dioxide	150	84.87	0.64	18.94
Ozone	0	85.03	0.18	19.16
Ozone	15	80.69	0.36	21.06
Ozone	30	79.47	0.03	22.49

Fig. 8. Oxidation indexes of CO₂ and O₃ gas aged beeswax and beeswaxed Hanji.

이의 형태를 유지하지 못하고 바스러지는 현상을 관찰하였다. 이것은 밀랍지의 열화거동보다는 고농도 산에 의한 밀랍지의 화학적 분해로 판단되어지며 추후 NO₂의 농도를 조절하여 추가시험을 진행할 것이다. 하지만 본 연구에서는 NO₂가스에 의해 급격한 중량 변화가 일어났으므로 이후의 열화시험에서는 포함시키지 않았다.

3.1.2 열화 밀랍지의 색 변화

Table 1은 이산화탄소 및 오존 대기 하에서 열화시킨 밀랍지의 색도 변화를 관찰한 것이다. 이산화탄소 열화의 경우 시간이 경과하여도 L.a.b. 값에는 큰 변화가 나타나지 않았다. 그러나 오존 대기하에서 열화시킨 밀랍지의 경우 90일 이후에는 색상이 많이 어두워졌으며 yellowness가 열화 전과 비교하여 상당히 상승하였다. 이것은 앞서 설명하였듯이 오존 산화에 의해 열화가 진행되었기 때문이라 판단된다.

3.1.3 열화에 따른 밀랍의 산가

Fig. 7는 이산화탄소 및 오존 가스로 열화시킨 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 산가를 측정된 데이터이다. 밀랍의 경우 열화 30일 전에는 거의 변화가 없다가 이후에 서서히 증가하여 150일 후에는 9.3과 12.5 mL/g으로 나타났다. 밀랍지에서 추출한 밀랍은 열화가 진행되면서 서서히 증가하여 9.4, 11.3 mL/g로 나타났으며 이 값은 밀랍과 거의 유사하였다. 또한 이산화탄소 열화보다는 오존 열화에서 산화가 많이 일어나 높은 산가를 보였다. 하지만 전보⁶⁾에서 서술한 조선왕조실록 밀랍본 중의 밀랍과 비교하였을 때 Fig. 6에서 나타난 이

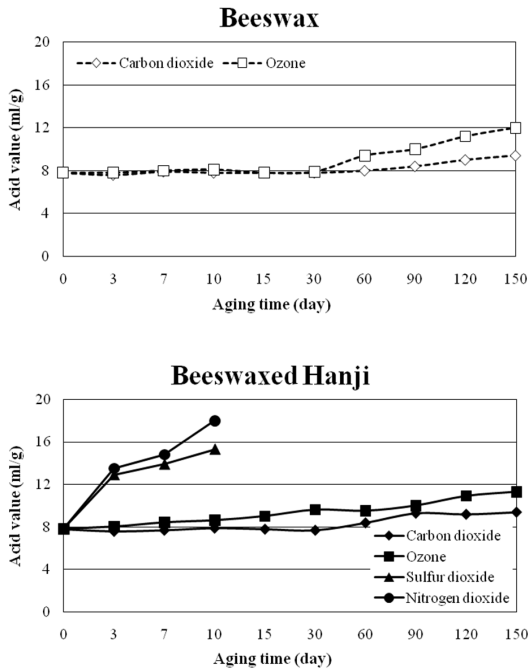


Fig. 7. The acid values of gas aged beeswax and beeswaxed Hanji.

산화탄소 및 오존 열화에 의한 밀랍 및 밀랍지에서 추출한 밀랍의 산가는 거의 변화가 없는 것으로 보인다.

한편, SO₂와 NO₂ 가스 열화 밀랍지는 초기에 급격한 산패로 인해 산가가 증가하였다. 특히, NO₂ 가스 열화 밀랍지는 질산 가스의 아주 강력한 산화력으로 인해 밀랍과 한지 모두 다량 분해되어 이후의 실험에서는 측정이 어려웠다.

3.1.4 열화 밀랍의 oxidation index

Fig. 8의 이산화탄소 및 오존 열화 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍의 oxidation index는 열화가 진행되면서 0.22에서 최고 0.35로 상승하였다. 이는 산가의 경우 유사한 것으로 조선왕조실록의 oxidation index와 비교하여 상당히 낮은 값을 보이고 있다. 이것으로 볼 때 조선왕조실록의 열화는 대기환경에 기인한다고 볼 수 없다.

3.2 열화 밀랍지의 탈랍 특성

3.2.1 열화 탈랍지의 물성

Fig. 9은 이산화탄소 및 오존 열화 후 탈랍지의 강도

를 나타낸 결과이다. 이산화탄소 열화의 경우 밀랍 처리 직후 탈랍한 한지의 강도와 거의 유사한 결과를 보였다. 하지만 오존 열화의 경우 오존에 의한 산화로 인해 시간이 경과함에 따라 인장강도가 감소하여 150일 후에는 1.58 kN/m로 나타났으며 밀랍처리 직후 탈랍지보다 약 1 kN/m가 낮았다.

탈랍지의 인열강도도 인장강도와 마찬가지로 이산화탄소 열화는 거의 변화가 없었지만 오존 열화의 경우 150일 후에는 18mN으로 약 50%의 강도 감소를 가져왔다.

탈랍지의 내절도는 두 종류의 열화 모두 시간 경과에 따라 감소하였다. 그 중 오존 열화는 제 2보⁶⁾에 나타난

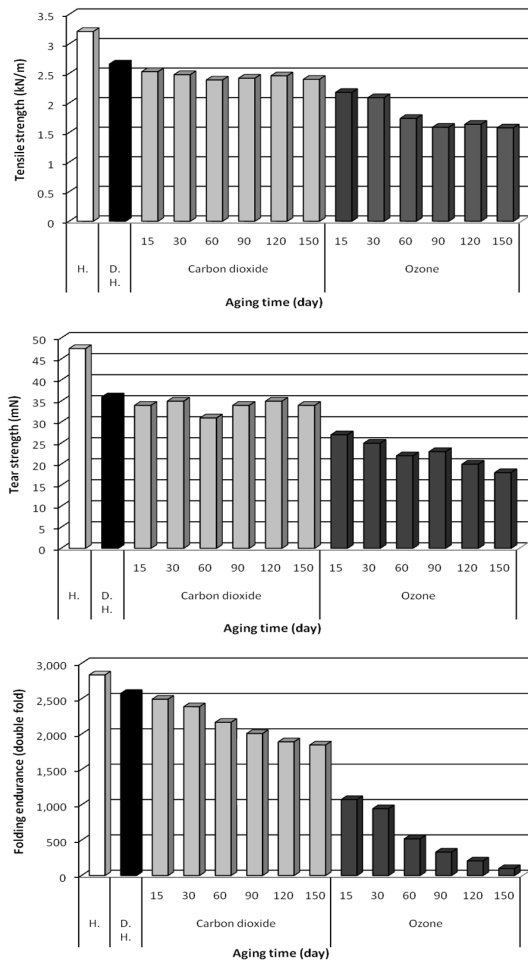


Fig. 9. Mechanical properties of de-waxed Hanji after aging with CO₂ and O₃ gas.

산 및 알칼리 열화보다 더 낮은 강도를 보였는데 150일이 경과한 후에는 내절 횟수가 약 100회로서 상당한 내절도 손실을 보였다. 이러한 손실의 이유는 Gratzl 등¹¹⁾, Moiser 등¹²⁾의 문헌에서 설명한 것과 같이 오존의 산화로 인해 셀룰로오스 섬유 사이의 수소 결합을 파괴하여 나타난 결과로 사료된다.

3.2.2 탈랍지의 결정화도

Table 2는 이산화탄소와 오존의 열화 후 탈랍지의 XRD를 측정하여 결정화도를 계산한 것이다. 이산화탄소 열화의 경우 시간 경과에 따라 결정화도의 변화는 거의 없었으나 오존 열화에서는 열화시간이 경과함에 따라 초기에는 비결정영역의 우선적 파괴가 일어나 82.1%로 상대적으로 결정화도가 증가하였다가 이후에는 81.5%로 0.6%의 결정화도 감소가 나타났다. 하지만 이 값은 초기의 결정화도 값과 비교하면 감소하였다고 하기 보다는 거의 비슷한 값을 유지하고 있다고 볼 수 있다.

4. 결론

손상이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 열화 거동을 알아보기 위해 CO₂, O₃, SO₂ 및 NO₂ 가스에 의한 강제 열화 실험을 통해 밀랍과 밀랍지의 열화거동 및 탈랍한지의 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열화가 진행됨에 따라 오존 열화에서는 오존의 강력한 산화력에 의해 약 8%의 중량이 감소하였다.
2. SO₂ 열화 밀랍지는 시간이 경과하도 중량변화가

거의 없었으며 NO₂ 열화 밀랍지는 3일만 경과하여도 측정이 불가능할 정도로 분해가 많이 일어났다.

3. 열화에 따라 이산화탄소 열화는 거의 변화가 없었으며 오존 열화 밀랍지는 약간 어두워지고 누렇게 변화하였다.

4. 산가와 oxidation index는 열화 시간에 따라 약간 증가하였으며 밀랍과 밀랍지에서 추출한 밀랍 사이에서 차이가 없었다.

5. 열화에 따라 이산화탄소 열화 탈랍지의 강도변화는 거의 없었으나 오존 열화 탈랍지는 급격히 감소하였다.

6. 열화에 따라 탈랍지의 결정화도 변화는 거의 나타나지 않았다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구(과제번호:09C011Y-00110-2009)의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. 조병목 외, 조선왕조실록 밀랍본 복원 기술연구, 국립문화재연구소 연구보고서, 10-12(2009).
2. Cho,J.H., Kim,K.J., Eom,T.J., Non-destructive analysis for the cover and inner paper in the Taebaeksan volume of Joseon Dynasty annals, Journal of Korea TAPPI, 42(3):28-36(2010).
3. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 조선왕조실록 보존을 위한 기초 조사연구(1), 서울대학교출판부 (2005).
4. 정소영, 이혜윤, 정용재, 홍정기, 엄두성, 조선왕조실록 밀납본의 보존상태 조사, 보존과학연구, 25:119-132(2004).
5. Kim,K.J., Eom,T.J., Ageing behavior of beeswax coated Hanji(I) - Thermal ageing test of beeswax coated Hanji -, Journal of Korea TAPPI, 42(2):46-52 (2010).
6. Kim,K.J.,Lee,M.H., Eom,T.J., Aging behavior of beeswax coated Hanji(II) - Acid and alkaline aging test of beeswax coated Hanji -, Journal of Korea TAPPI, in press(2011).

Table 2. Crystallinities of dewaxed Hanji after CO₂ and O₃ aging

Aging condition	Aging time (day)	Crystallinity (%)
Hanji	-	83.0
Dewaxed Hanji	-	81.8
Carbon dioxide	15	81.8
	90	81.8
	150	81.6
Gas	15	82.1
	90	81.8
	150	81.5

7. Jeong,S.H.,Jeong,S.Y., Seo,J.H., Lee,H.Y., 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 -, Journal of Korea TAPPI, 39(1):56-63(2007).
8. Eom,T.J., Kim,K.J., Cho,J.H., 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).
9. 김강재, 조선왕조실록 밀랍본의 밀랍 특성 및 열화 거동 분석, 경북대학교 석사논문, 9-15(2008).
10. Tasker,S., Badyal,J.P.S., Backson,S.C.E., Richards, R.W., Hydroxyl accessibility in cellulose, Polymer, 4717-4721(1994).
11. Gratzl,J.S., Nakano,J., Singh,R.P., Chemistry of delignification with oxygen, ozone and peroxide, TAPPI Symposium Committee, 121-150(1980).
12. Moiser,N., Wyman,C.E., Dale,B., Elander,R., Lee,Y. Y., Holzapple,M., Ladisch,M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, Bioresource Technology, 96: 673-686(2005).