

# 용제 용해형 고분자를 이용한 열화한지의 보강처리

김강재 · 이민형 · 엄태진<sup>†</sup>

접수일(2011년 12월 9일), 수정일(2011년 12월 27일), 채택일(2012년 1월 19일)

## Strengthening Treatment of Aged Hanji with Solvent Soluble Polymers

Kang-Jae Kim, Min-Hyung Lee, Tae-Jin Eom<sup>†</sup>

(Received Desember 9, 2011, Received Desember 27, 2011, Accepted January 19, 2012)

### ABSTRACT

In this study, 5 solvent soluble polymers were treated on Hanji. Mechanical properties, morphology and oxidation index with thermal aging were measured on the aged Hanji, dewaxed Hanji and polymer treated Hanji. Synthetic polymers(such as polylactic acid, polybutylene succinate, polystyrene) treated Hanji had higher strength and thermal stability than cellulose derivatives(such as cellulose nitrate and cellulose acetate) treated Hanji. Polymer treated Hanji showed a little bit of color change. The oxidation index of PS treated Hanji did not increase with thermal aging because it did not have a carboxyl group in chemical structure. Finally, polystyrene was found to be the most efficient method for strengthening the dewaxed Hanji. The best aging safety and thermal stability were obtained at the polystyrene 3% solution.

**Keywords** : Hanji, Strengthening treatment, aging, solvent soluble polymer, polystyrene

### 1. 서론

조선왕조실록은 1997년 10월에 UNESCO 세계기록유산으로 등재된 세계의 보물이며 우리나라 국보 제

151호로 지정되어 있는 자랑스러운 우리 선조의 위대한 기록문화재<sup>1)</sup>이다. 우리나라의 기록유산은 조선왕조실록이 등재된 이후 1997년 10월에 훈민정음, 2001년 9월에 불조지심체요절과 승정원일기, 2007년 6

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

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

월에 조선왕조지계, 해인사 대장경판 및 제경판, 2009년 7월에 동의보감, 2011년 5월에 일성록과 5.18 민주화운동 기록물로 총 9종이 등재되어 있다. UNESCO에 문화유산을 등재하여 우리나라의 유산을 세계에 알리는데 큰 역할을 하고는 있지만 정작 이러한 문화재 중 손상된 것들의 보존 및 복원에 관한 일에는 상대적으로 많은 투자가 이루어지지 않고 있다.

2006년 이전까지 조선왕조실록에 관한 연구는 대부분이 서지학적인 연구와 실록에 관한 기초조사<sup>2)</sup>만 이루어졌다. 이러한 연구로는 훼손이 심한 조선왕조실록 밀랍본의 손상 원인 규명 및 보존 및 복원 방안에 관한 것을 해결할 수 없다. 하지만 2006년 이후로 국립문화재연구소에서 이를 심각히 여긴바 현재까지 손상된 조선왕조실록 밀랍본에 관한 보다 구체적인 과학적인 연구를 진행<sup>3)</sup>하고 있다. 이 연구의 일환으로 훼손된 밀랍지의 손상을 방지하기 위해 손상된 한지에 대한 강도 보강의 연구를 진행하였다.

Islam 등<sup>4)</sup>, Cheung 등<sup>5)</sup>, Lee 등<sup>6)</sup>과 Ohkita 등<sup>7)</sup>은

Poly(lactic acid)(PLA) 혹은 Poly(butylene succinate)(PBS)를 이용하여 천연섬유나 합성섬유에 코팅한 후 composite를 제작하여 물성 및 안정성을 측정하였는데 기존의 합성 고분자와 비교하여 강도는 조금 낮았지만 기능적인 면에서 우수한 결과를 도출해 내었다. Polystyrene(PS)은 Torres 등<sup>8)</sup>이 얇은 필름을 제조한 후 열적 거동과 물성을 측정된 결과가 있다. 하지만 이러한 연구들은 composite 형태나 고분자 필름 형태로 제조하여 실험한 결과들로써 종이 접목의 가능성에 관한 언급은 없었다. 일반적으로 종이에 열 용융 합성고분자를 처리하면 여러 가지 기계적 강도가 상승하는 장점은 있으나 stiffness가 높고 이에 따라 낮은 내절도를 보이는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 손상된 지류문화재의 장기보관을 위한 강도보강의 방법으로 고분자를 용제에 용해시킨 후 한지, 열화한지 및 탈랍지에 처리하여 재열화에 따른 기계적 강도, 색도, 형태적 및 화학적 특성을 비교·분석하여 열화 안정성을 평가하였다.

**Table 1. The information of solvent soluble polymer for Hanji strengthening**

Polymer	Chemical structure	Solvent	
Polyester	Poly(lactic acid) (PLA)		DCM <sup>1)</sup>
	Poly(butylene succinate) (PBS)		
Polystyrene (PS)			
Cellulose derivative	Cellulose acetate (CA)		ACT <sup>2)</sup>
	Cellulose nitrate (CN)		TLN <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>DCM: dichloromethane, <sup>2)</sup>ACT: acetone, <sup>3)</sup>TLN: toluene

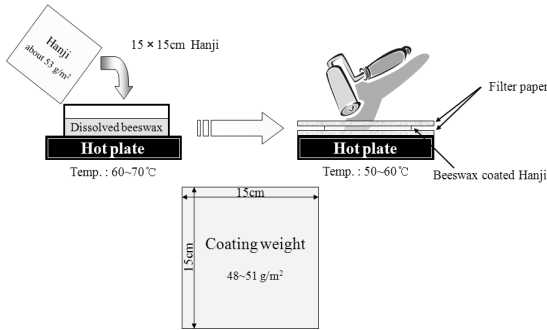


Fig. 1. Treatment of Hanji with beeswax.

## 2. 재료 및 방법

### 2. 1 공시재료

본 연구에 사용한 한지는 경남 의령에 위치한 신현세 한지공방에서 초지한 전통한지를 사용하였으며 밀랍은 전남 담양에 있는 빈도림 꿀초 공방에서 지리산 토종벌의 벌집을 정제한 천연 밀랍을 사용하였으며 밀랍지는 Kim 등<sup>9)</sup>의 논문과 같은 방법으로 제조하였다(Fig. 1).

본 연구에 사용된 용제 용해형 강도보강재로는 polyester계 2종, polystyrene, 용제형 셀룰로오스 유도체 2종을 사용하였으며 Table 1에 제반사항들을 열거하였다.

### 2. 2 보강용액의 제조 및 처리

Polyester계 고분자 2종(PLA, PBS)과 PS는 DCM (dichloromethane)에 투입 후 충분히 교반하여 1, 2 및 3% 용액으로 제조하였다. 셀룰로오스 유도체 중 CA는 acetone과 혼합하였고 CN은 toluene으로 혼합하여 1,

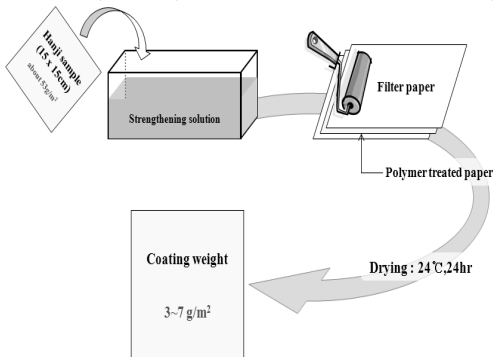


Fig. 2. Treatment of Hanji samples with water soluble polymer solution.

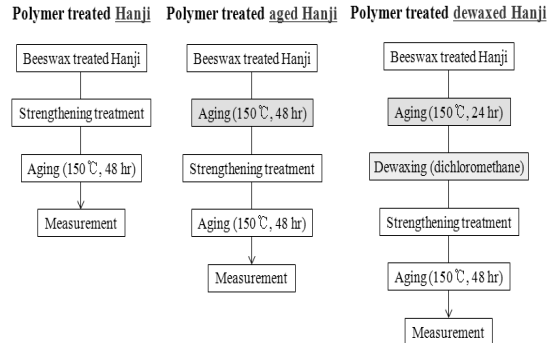


Fig. 2. Aging schemes of strengthened Hanji samples.

2 및 3% 용액으로 제조하여 보강처리용액으로 사용하였다.

보강용액의 처리방법은 Fig. 2와 같이 15 × 15 cm로 절단한 한지시료들을 제조한 13종의 보강처리용액에 침지시켜 30초 후 꺼내어 과량의 용액을 filter paper로 제거한 뒤 24°C, 50% RH의 조건에서 24시간 건조시킨다.

### 2. 3. 보강처리 시료의 열화

본 연구에서는 한지, 열화한지 및 탈랍지에 보강처리를 실시하였다. 각각의 열화방법은 Fig. 3과 같다. 열화한지의 150°C, 48시간 열화와 밀랍지의 150°C, 24시간 열화는 Jo 등<sup>3)</sup>의 연구보고서에 의거하여 진행하였으며 밀랍지의 탈랍은 dichloromethane 용액에 밀랍지 (100 mL/g)를 침지시키고 초음파세척기를 이용하여 30분간 밀랍을 제거한 후 24°C, 50% RH에서 1시간동안 건조시켰다.

### 2. 4. 강도보강처리 시료의 특성 분석

강도보강처리 시료들의 기계적 강도는 TAPPI T494, TAPPI T511 및 TAPPI T231에 의거하여 인장지수, 내절도 및 zero-span 인장강도를 측정하였다. 광학적 특성은 색차계(JX777, Color Techno System, Japan)를 이용하여 L, a, b값과 백색도(ISO%)를 측정하였다. 형태적 특성은 FE-SEM(S-4300, Hitachi, Japan)로 열화된 시료의 표면을 500 및 1000배율로 관찰하였으며 화학적 특성으로는 ATR-IR spectrometer (Alpha-P model, Bruker, Germany)로 측정된 spectra를 이용하여 oxidation index를 계산<sup>9-11)</sup>하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 한지의 보강처리

##### 3. 1. 1. 보강처리 한지의 강도

Table 1은 보강 처리 한지의 열화에 따른 기계적 강도를 정리한 것이다. 셀룰로오스 유도체에 비해 합성고분자가 전체적으로 높은 값을 보였으며 그 중에서도

**Table 2. Mechanical properties of solvent soluble polymer treated Hanji**

Polymer	Aging time (hr)	Tensile index		Folding endurance		Zero-span tensile strength		
		Strength (N-m/g)	St Dev. <sup>1)</sup>	Strength (log10N)	St Dev.	Strength (kN/m)	St Dev.	
Control	0	66.83	2.92	3.41	0.09	9.76	0.18	
	48	30.11	6.55	0.00	0.00	4.50	0.14	
PLA	1%	0	62.67	1.30	2.47	0.35	11.97	0.10
		48	67.71	1.78	0.30	0.28	5.21	0.12
	2%	0	70.23	1.54	2.76	0.02	12.06	0.15
		48	72.73	1.57	0.67	0.23	6.15	0.08
	3%	0	80.30	4.15	2.63	0.05	12.56	0.07
		48	74.61	2.73	0.22	0.22	7.52	0.11
PBS	1%	0	77.50	1.66	3.12	0.08	11.54	0.05
		48	70.39	1.48	1.03	0.16	6.51	0.07
	2%	0	79.53	1.83	2.89	0.08	12.21	0.15
		48	72.14	1.31	0.96	0.23	7.15	0.21
	3%	0	84.36	1.85	2.66	0.21	12.74	0.08
		48	79.51	2.04	0.59	0.07	7.03	0.03
PS	1%	0	78.93	2.59	2.92	0.05	12.03	0.04
		48	72.82	1.39	1.54	0.27	6.24	0.09
	2%	0	80.54	3.94	2.77	0.12	12.78	0.05
		48	82.06	0.18	1.40	0.56	7.84	0.03
	3%	0	89.85	1.98	2.60	0.05	13.74	0.05
		48	79.59	2.73	1.52	0.38	6.99	0.06
CA	1%	0	70.32	2.21	3.02	0.13	10.36	0.10
		48	44.26	1.50	0.00	0.00	4.94	0.08
	2%	0	71.75	1.92	2.99	0.01	10.91	0.16
		48	53.59	1.34	0.52	0.16	5.29	0.23
	3%	0	75.65	1.41	2.58	0.11	11.56	0.19
		48	59.68	2.28	0.37	0.08	6.97	0.16
CN	1%	0	65.94	1.80	2.57	0.06	11.03	0.08
		48	50.78	1.80	0.52	0.16	5.84	0.13
	2%	0	68.39	2.28	2.43	0.13	11.85	0.04
		48	55.36	1.20	0.64	0.22	6.84	0.08
	3%	0	73.96	1.91	2.59	0.06	12.20	0.08
		48	60.03	2.81	1.01	0.20	6.45	0.08

<sup>1)</sup>St Dev.: standard deviation

polystyrene이 높은 강도를 유지하며 열화에 안정성을 보이고 있었다. PLA와 PBS의 경우, 열화 24시간이 경과하여도 인장강도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 경화시간에 따른 강도의 증가로 판단된다. 한편, 셀룰로오스 유도체계열(cellulose acetate, cellulose nitrate)의 고분자는 3%를 처리하여도 control에 비해 눈에 띄는 강도 개선 효과를 보이지 않았으며 두 종류의 고분자 중에서는 cellulose nitrate가 조금 더 강도가 높게 나타났다. 인장지수의 경우에는 polyester계의 고분자 2종(PLA, PBS)과 polystyrene이 적합한 것으로 나타났으며 고분자의 함량이 높을수록 강도는 비교적 높게 나타났다.

### 3. 1. 2. 보강처리 한지의 L, a, b 및 백색도

Fig. 3은 용제 용해형 고분자를 처리한 한지의 열화에 따른 L, a, b값 및 백색도의 변화를 나타낸 그래프이다. Control 한지의 경우, 초기 L값은 83, a값은 -0.9, b값은 9.5, 백색도는 55 ISO%를 보이고 있었지만 48시간이 경과한 후에 L값은 59.5, a값은 -1.3, b값은 21.5, 백색도는 34 ISO%로 한지의 색상이 어두워지면서 누렇게 변하며 백색도가 상당히 감소한 것으로 확인될 수 있었다.

용제 용해형 고분자를 처리한 한지에서는 보강 처리 직후 L값, b값 및 백색도는 한지와 비슷하거나 좀 더 누르고 어둡게 나타났다. 그러나 48시간 경과 후에는 색도 및 백색도의 감소가 control 한지보다 적었으며 색상도 좀 더 흰 것으로 확인되어 한지의 열화에 따른 색상 변화를 감소시켜 줄 수 있을 것으로 판단된다.

### 3. 1. 3. 보강처리 한지의 FE-SEM

Fig. 4는 열화에 따른 한지, PLA 및 PS 처리 한지의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 열화 전 한지(A)에서는 탁섬유 주변에 투명막이 선명하게 나타나 있으나 열화가 진행됨에 따라 투명막이 찢어지는 등의 손상된 것을 FE-SEM을 통해 관찰할 수 있었다. 용제 용해형 고분자로 처리된 한지에서는 열화 전(C, E) 탁섬유 사이로 고분자가 코팅된 것을 확인하였으며 시간이 경과하여도 코팅층의 벗겨짐이나 crack이 관찰되지 않았고 오히려 더욱 견고해진 것처럼 보였다. 용제 용해형 고분자들은 일반적으로 100℃ 이상에서 경화과정을 거치는데<sup>12,13)</sup> 열 열화가 되면서 이러한 현상이 나타났기 때문에 섬유에 더욱 잘 고착되어 있는 것으로 보인다.

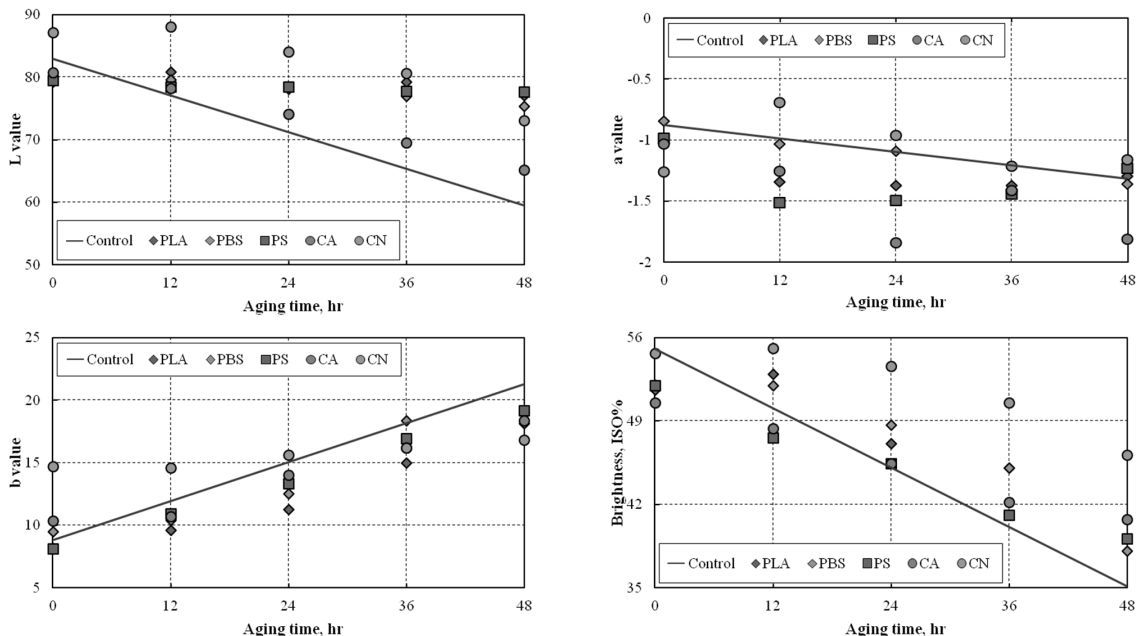
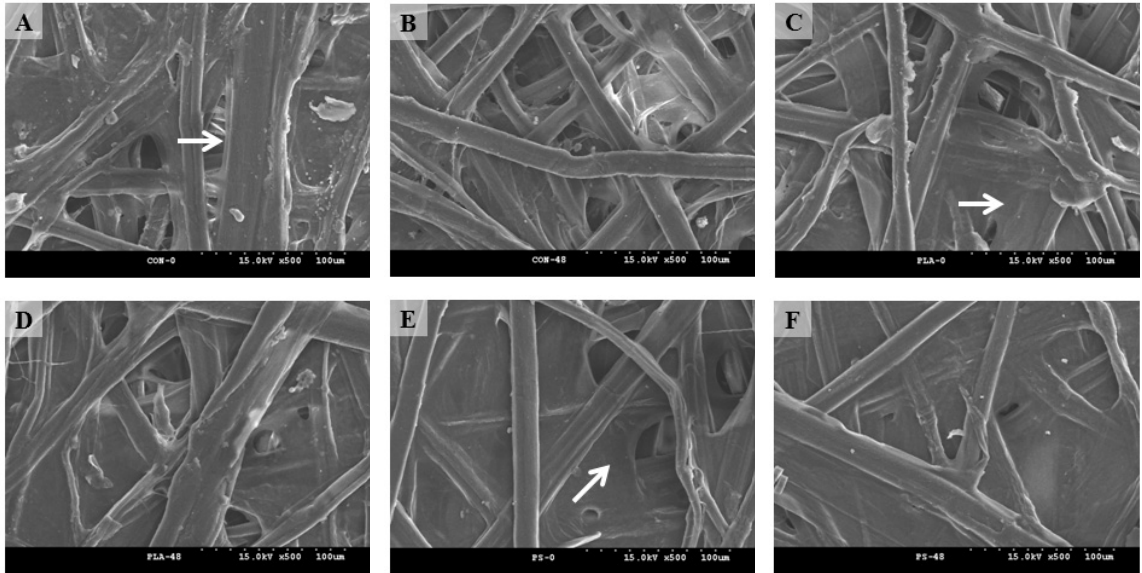


Fig. 3. L, a, b values and brightness of solvent soluble polymer treated Hanji.



A: Hanji(0 hr), B: Hanji(48 hr aging), C: PLA treated Hanji(0 hr), D: PLA treated Hanji(48 hr), E: PS treated Hanji(0 hr), F: PS treated Hanji(48 hr)

Fig. 4. FE-SEM images of solvent soluble polymer treated Hanji(×500).

3. 1. 4. 보강처리 한지의 oxidation index

Fig. 5는 한지와 보강처리한지의 열화에 따른 oxidation index를 측정하는 것이다. 한지의 초기 oxidation index는 0.06이었으나 열화가 진행됨에 따라 48시간 후에는 0.19로 한지에 산화가 일어나 oxidation index가 상승한 것으로 나타났다. Oxidation index는 carbonyl

group(1730cm<sup>-1</sup> 대) / methylene group(2900cm<sup>-1</sup> 대)로 계산하여 측정하는 것으로 강도보강재 자체에 산화에 큰 영향을 미치는 carbonyl group이 존재하게 되면 oxidation index는 상승하게 된다. 선발된 고분자 중 PLA, PBS, cellulose acetate 및 cellulose nitrate는 carboxyl group를 가지고 있다. 따라서 열화가 진행됨

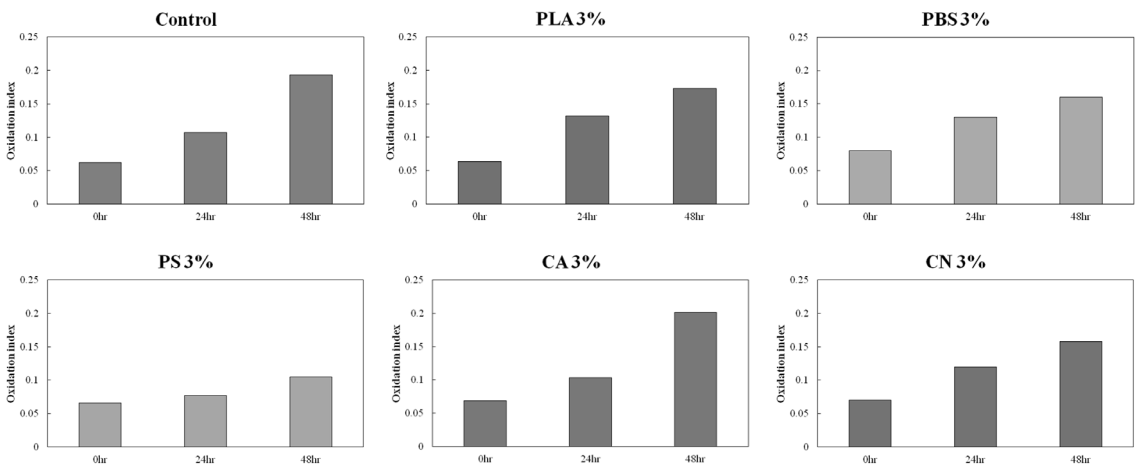


Fig. 5. Oxidation indexes of solvent soluble polymer treated Hanji.

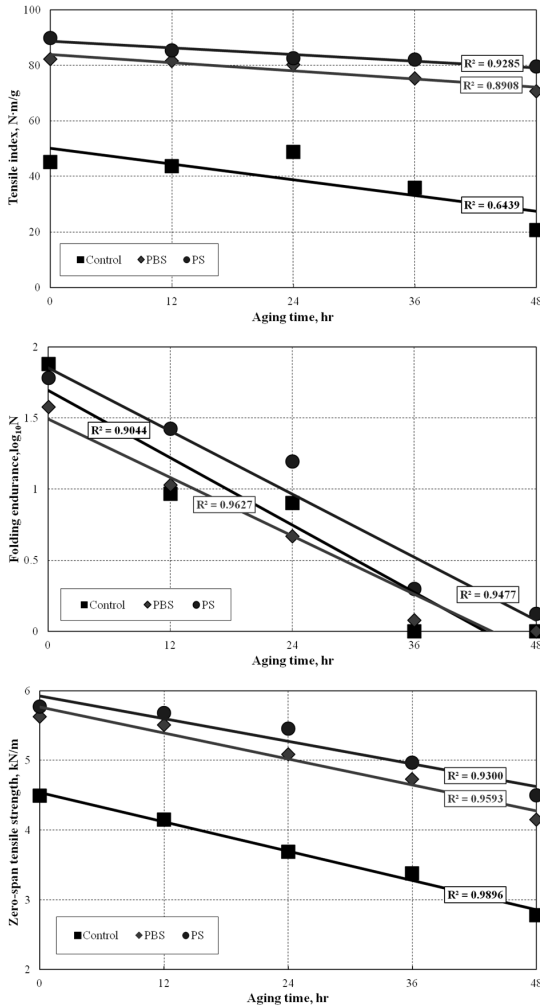


Fig. 6. Mechanical properties of PBS and PS treated aged Hanji after thermal aging.

에 따라 carboxyl group을 가지고 있는 PLA, PBS, CA, CN는 점차적으로 oxidation index가 상승하는 결과를 보였다. 현재까지 단시간의 열화에서는 oxidation index가 급격히 상승하더라도 강도 감소는 나타나지 않았으나 장시간 열화가 지속된다면 강도도 현저히 감소될 것으로 사료된다.

반면에 다른 강도보강재와 비교하여 PS 3%는 oxidation index에 큰 변화가 나타나지 않아 타 재료보다 안정적인 것을 볼 수 있다.

이상의 보강처리한지의 열화 안정성 실험을 통해 적합한 재료로 판단되는 PBS와 PS 3% 용액을 이용하여 열

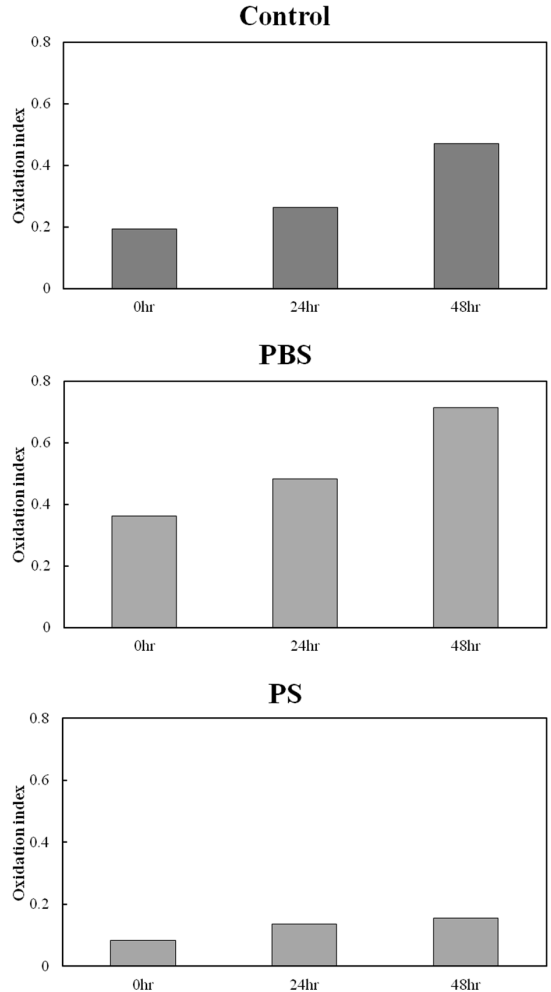


Fig. 7. Oxidation indexes of PBS and PS treated aged Hanji after thermal aging.

화한지에 보강처리를 실시하여 안정성을 분석하였다.

### 3. 2. 열화한지의 보강처리

#### 3. 2. 1. 보강처리 열화한지의 강도

Fig. 6은 열화한지에 선별된 PBS와 PS를 처리한 후 재열화를 실시하여 인장강도, 내절 및 zero-span 인장강도를 측정된 값이다. 인장강도와 zero-span 인장강도를 측정된 결과, PBS와 PS 모두 열화한지인 control 보다 높은 강도를 보였으며 천천히 감소되는 것으로 나타났다. 내절도에서는 PS를 처리한 열화한지가 48시

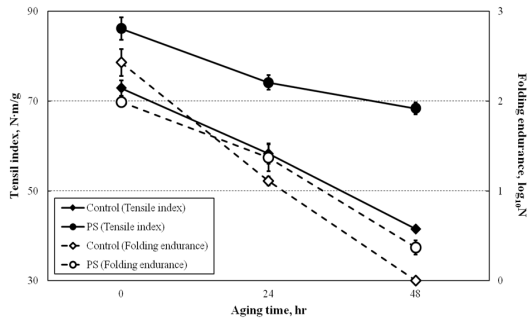


Fig. 8. Mechanical properties of PS treated dewaxed Hanji after thermal aging.

간의 열화에도 3-7회의 내절 횟수를 보였으나 PBS는 초기 내절도도 control보다 낮았으며 48시간 경과 시에는 내절도 측정이 불가능하였다. 이것은 앞서 언급한 것처럼 PBS가 가진 carboxyl group으로 인해 열 열화 시 산화가 가속화되어 급격한 강도의 감소를 보인 것으로 판단된다.

### 3. 2. 2. 보강처리 열화한지의 oxidation index

Fig. 7은 보강처리 열화한지의 재열화에 따른 oxidation index를 측정된 것이다. 열화한지의 경우, 초기 0.19에서 48시간 후 0.47로 열화에 따른 산화작용으로 인해 높은 oxidation index를 보이고 있었다. PBS를 처리한 열화한지는 원료 자체에 존재하는 carboxyl group으로 인해 급격한 산화가 진행되어 control보다 아주 높은 값을 보였다. 반면에, PS는 열화 진행에도 oxidation index가 거의 변하지 않고 안정적인 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 강도 및 oxidation index를 종합하여 선택된 최적의 재료인 polystyrene 3% 용액으로 이하의 탈랍지에 적용 시험을 실시하였다.

### 3. 3. 탈랍지의 보강처리

Fig. 8은 보강처리 탈랍지의 인장지수 및 내절도를 측정된 것이다. 인장강도의 경우, 보강처리를 통해 탈랍지인 control보다 13.26 N·m/g이 더 높았으며 48시간의 재열화 후에는 26.88 N·m/g으로 강도 유지 효과가 큰 것으로 나타났다. 내절도의 경우, 초기에는 control이 2.43으로 PS 처리 탈랍지의 1.99보다 높게 나타났으나 시간이 경과함에 따라 내절도가 급격히 감소하여 48

시간 후에는 측정이 불가능 하였다. 그러나 보강처리를 실시한 탈랍지에서는 48시간 후에도 0.37의 내절도가 나타나 내절도에서도 열화에 따른 강도 유지 효과를 보이고 있었다.

## 4. 결론

손상된 지류문화재의 강도를 보강하기 위해 용제 용해형 고분자 5종을 한지, 열화한지 및 탈랍지에 처리하여 기계적 강도, 색도, 광학적 특성 및 화학적 특성을 비교·분석한 결과는 다음과 같다.

1. 보강처리 한지의 강도에서는 셀룰로오스 유도체계 고분자(cellulose acetate, cellulose nitrate)보다 합성고분자(polylactic acid, polybutylene succinate, polystyrene)의 보강효과 및 유지효과가 우수하였다.
2. 보강처리를 하면 열화에 대한 색상 변화를 감소시킬 수 있다.
3. Polystyrene를 제외한 4종류의 보강재료는 원료 자체에 carboxyl group을 가지고 있어 열화에 따른 보강처리 한지의 oxidation index가 크게 증가하였다.
4. 열화한지에 polybutylene succinate와 polystyrene을 처리한 결과, 두 재료 모두 강도 개선의 효과는 나타났으나 oxidation index에서 polybutylene succinate가 급격히 증가하여 보강재료로 적합하지 않았다.
5. Polystyrene를 처리한 탈랍지는 무처리 탈랍지보다 보강효과 및 강도유지효과가 우수하였다.

따라서, 훼손된 지류문화재의 장기 보관을 위한 방법으로 용제 용해형 고분자 중 polystyrene 3% 용액을 사용하여 강도를 보강하는 것이 효과적일 것으로 보인다.

## 사 사

본 연구는 국립문화재연구소에서 지원한 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구(과제번호;NRICH-1107-B02F)의 일환으로 수행되었습니다.



## 인용문헌

1. 김강재, 조선왕조실록 밀랍본의 밀랍 특성 및 열화 거동 분석, 경북대학교 석사논문, pp. 1-26(2008).
2. 송기중, 신병주, 박지선, 이인성, 조선왕조실록 보존을 위한 기초 조사연구(1), 서울대학교출판부, pp. 1-16(2005).
3. 조병목 외, 조선왕조실록 밀랍본 복원기술 연구, 국립문화재연구소 연구보고서, 국립문화재연구소 (2006-2010).
4. Islam, M.S., Pickering, K.L., Foreman, N.J., Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites, *Polymer Degradation and Stability*, 95: 59-65(2010).
5. Cheung, H.Y., Lau, K.T., Pow, Y.F., Zhao, Y.Q., Hui, D., Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite, *Composites: Part B*, 41: 223 - 228(2010).
6. Lee, G.J., Park, J.H., Kang, K.H., Kim, H.J., Preparation of base paper for mulching mat sheet using biodegradable polymer, *J. Korea TAPPI*, 43(2): 49-56 (2011).
7. Ohkita, K., Takagi, H., Flexural properties of injection-molded bamboo-PBS composites, *International Journal of Modern Physics B(IJMPB)*, 24(15-16): 2838-2843(2010).
8. Torres, J.M., Stafford, C.M., Uhrig, D., Vogt, B.D., Impact of chain architecture (branching) on the thermal and mechanical behavior of polystyrene thin films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Published online, 1-8(2011).
9. Kim, K.J., Eom, T.J., Ageing behavior of beeswax coated Hanji(1) - Thermal ageing test of beeswax coated Hanji -, *J. Korea TAPPI*, 42(2): 46-52 (2010).
10. Łojewska, J., Miśkowies, P., Łojewski, T., Proniewicz, L.M., Cellulose oxidation and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer degradation and stability*, 88: 512-520(2005).
11. Tasker, S., Badyal, J.P.S., Backson, S.C.E., Richards, R.W., Hydroxyl accessibility in cellulose, *Polymer*, 4717-4721(1994).
12. Ioelovich, M., Figovsky, O., Advanced environment-friendly polymer materials, *Polymer for Advanced Technologies*, 13: 1112-1115(2002).
13. Ludvik, C.N., Glenn, G.M., Klameczynski, A.P., Wood, D.F., Cellulose fiber/bentonite clay/biodegradable thermoplastic composites, *J. Polym. Environ.*, 15: 251-257(2007).