

재료적 특성(섬유 및 금속)이 종이 기록물의 열화도에 미치는 영향

신 종 순

중부대학교 인쇄미디어학과

(2012년 10월 5일 접수, 2012년 11월 2일 최종 수정본 접수, 2012년 11월 19일 게재 확정)

Effect of Properties of Fiber and Mineral Filler on Aging of Archival Documents

Joung-Soon Shin

Dept, of Printing Media, Joongbu University

(Accepted on October 5, 2012, Requisitioned last revision on November 2, 2012,

Publication decision on November 19, 2012)

Abstract

This study was carried out to evaluate the stability of archival documents produced using papers. The properties of archival documents depend on the type of fillers of papers that are used such as fiber, non cellulose fiber, and mineral. The physio-chemical characteristics of archival documents were analyzed by employing acid hydrolysis against cellulose fiber substances. Fibers of Korean hand-made (Hanji), flex, and cotten papers showed higher pH and the degree of polymerization (DP) than wood fiber and mechanical fiber. Mechanical pulp containing 12.8% of lignin showed the greatest decrease of DP due to acid hydrolysis, and this resulted in increase of degree of aging. The filler found to clay and talc did not contain metal such as Fe^{+2} , Fe^{+3} , and Cu^{+2} . The alkaline metals such as Mg, Ca, and Ti showed greater resistance to acid hydrolysis.

Keyword: stability, acid hydraolysis, fiber, the degree of polymerization(DP),

mineral filler, degree of aging.

1. 서론

종이의 주원료는 cellulose로서 식물체 세포 벽의 주성분을 이루는 섬유질로써 지구상의 모든 식물체가 cellulose의 자원이다.^{1,2)} 특히 공업적으로 단단한 섬유질 조직을 이루고 cellulose 섬유로 수율이 높고, 이용이 용이한 목재 섬유, 면, 인피섬유, 벚짚, 갈대, 마류 등이 종이 제조에 많이 이용되고 있다.³⁾

Cellulose는 자연환경에서는 비교적 안정적이지만 산화제, 무기산, 중성염 등과 부가화합물 또는 분해 반응을 일으켜 분자구조 및 형태의 변화, 팽윤, 수축 등이 일어날 뿐만 아니라 강알칼리 사용에 의한 알칼리 가수분해를 일으킨다.^{4, 5)}

종이의 안정성은 섬유의 원료 조건, 산성도, 비금속 물질, 무기 재료 등이 장기간 걸쳐 cellulose 섬유와 가수분해, 산화, cross-linking, 광분해, 열분해 반응이 진행에 따라 결정된다.⁶⁾

종이의 열화에 대한 물리·화학적 예측 방법으로는 종이의 내구성과 관련된 내열강도, 인장강도, 백색도, 인열강도, 습인장강도 등이 이용되고 있으며 화학적 방법은 pH, 중합도, 리그닌의 양 등이 중요 인자이다.

Cellulose의 분해 반응을 촉진시키는 산성 물질, 리그닌, Fe, Zn, 등이 다량 섬유 내에 함유되었을 때, 종이 열화의 가속화를 촉진시킨다. 특히, 황산알루미늄은 가수분해 되어 황산이온을 형성하여 cellulose의 분해의 주요 인자이며, Fe, Zn도 수분 및 물의 존재 하에서 수산기를 만들어 산성화를 촉진한다. 종이의 안전성과 관련하여 무기 충전제인 CaCO₃, MgO, TiO₂, Talc가 함유된 종이는 장기간 보존성이 있음을 제시하였고, 최근 사용되고 있는 산성 종이에 탈산 처리의 보존 처리 메커니즘도 종이 내에 알칼리 토금속 (Ca, Mg, Ti) 을 충전시키는 방법이다.⁷⁾ 종이의 안정성에 영향을 주는 인자인 섬유의 품질과 관련된 중합도, 섬유의 종류, 리그닌 분석은 열화도의 중요 인자이며 산성화의 정도를 예측되는 pH, 충전제의 종류 등은 종이의 열화도 해석에 많은 도움이 된다.⁸⁾

따라서 종이의 열화 상태를 확인할 수 있는 시대별(1900~1985년) 추출 시료 7종에 대한 열화 상태의 지표인 섬유중합도, 전이금속, 리그닌, 충전제, 섬유, pH 등을 확인하고 그 결과를 비교 분석하였다.

2. 실험

2-1. 공시 재료

재료적 특성(섬유 및 금속)이 종이 기록물의 열화도에 미치는 영향

본 실험에 사용된 시료는 표. 1에서 표기된 바와 같이 NO. 1~7의 생산 연대별로 채취한 7종의 기록 문서를 공시재료로 사용하였다.

Table 1. Samples of Record Paper

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Record Paper(years)	1900	1910	1930	1936	1940	1950	1985

2-2. 섬유 중합도 측정 방법

섬유 중합도 측정은 2. 1의 공시재료를 사용하였다. 시료는 1% sodium hydroxide solution을 첨가하여 해섬한 후, 증류수로 충분히 세척하여 325mesh로 충전제를 제거하였다. 충전제를 제거한 각각의 시료를 40℃에서 충분히 건조한 후 중합도 측정은 Tappi standard T230 om-82에 준하여 0.5M cupriethylene diamine으로 상대 점도를 측정하여 분석하였다.

2-3. 리그닌 분석

리그닌 분석은 Tappi standard 222 om-83에 의한 acid-insoluble lignin in wood and pulp 방법으로 분석하였다.

또한 리그닌 함량 계산은 아래 식 (1)에 의해 산출하였다.

$$\text{Lignin (\%)} = 100 \times \frac{1 - C}{T - C} \quad (1)$$

여기서 T는 Total 종이 무게이고 1은 분석된 리그닌 량, C는 회분 함량을 나타낸다.

2-4. 충전제 및 회분 분석

회분은 종이 내에 함유된 충전제를 분석 대상으로 하였고, 분석 방법은 회분 특성은 Tappi standard 415 om-85 Ash in paper and paper board 방법을 준용하였으며, 충전제의 분석은 Tappi standard 421 om-83 방법으로 실시하였다.

2-5. 섬유 분석

시료의 섬유 분석은 Tappi standard T401 om-82 방법을 준용하였으며, 각각의 시료를 1% sodium hydroxide로 해섬하여 증류수로 세척, 건조 후, 시료로 사용하였다. 분석은 C-Stain 염색 방법으로 하여 섬유 형태를 관찰하였다.

2-6. 수분 및 수소이온 농도(pH) 측정

pH 측정은 Tappi standard T509 om-83에 의한 냉수 추출 방법을 사용하여 각각의 시료의 pH를 측정하였다. 종이의 함수율은 Tappi standard 412 om-83 Moisture in paper 방법으로 실시하였다.

2-7. 전이 금속 분석

2-1의 시료로부터 크기 약 1(cm)×1(cm)의 시료를 채취한 다음, 시료를 시료대에 carbon 테이프로 부착하였고 dotite(은 접착제)로 둘레를 접착하였고, 시료를 sputter coater로 옮겨 90초 동안 코팅시킨다. 코팅 후 XL30 ESEM-EDS(가속 전압 20kV, WD 10mm)에 시료를 넣고 표면을 분석하고 SEM-EDX로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 분석 결과

Table 2는 1900~1985연도별로 채취된 NO. 1~7시료의 중합도, 섬유분석, 리그닌, pH 수분 함량을 측정한 결과이다. 중합도는 다른 고분자 화합물과 마찬가지로 화학적 성질로 셀룰로오스의 분자량(molecular weight, M) 또는 중합도(degree of polymerization, DP)로 나타낸다.

Table.2 The chemical analysis of archival documents

Sample No.	Archival Documents (years)	Weigh (g/m ²)	Moisture (%)	pH	Degree of Polymerization, (DP)	Lignin (%)	Remark
1	1900	35	5.8	6.3	15.3	-	Good
2	1910	35	6.2	6.5	10.7	-	Good
3	1930	91	6.5	6.2	17.8	-	good
4	1936	42	5.3	4.4	1.2	12.8	Yellowing
5	1940	12	6.2	6.7	13.7	-	Good
6	1950	15	5.5	6.7	13.4	-	Good
7	1985	46	6.5	6.0	7.3	-	Good

각 cellulose의 성질은 중합도에 의해 결정되며, 중합도가 클수록 종이의 내구성, 강도, 품질 등이 양호한 성질을 갖는다. 시료 No. 1~7의 경우 생산연도와는 무관하며 섬유

종류에 따라 중합도도 큰 차이가 있었다. 중합도는 생산 연도와 관계없이 No. 4의 경우가 가장 낮았고, 최근에 생산된 기록물이 중합도가 낮았으며, 이는 섬유의 종류에 따라 영향이 큰 것으로 나타났다.

리그닌은 침엽수, 활엽수 및 비목재 섬유(면, 닥나무, 아마, 대마, 벚짚 등)에 존재하며, 그 함유량은 침엽수 20~35%, 활엽수 20~25%, 비목재 섬유 2~20%로 비목재 섬유의 경우 훨씬 적은 양이 존재한다.

크라프트법에서는 가성소오다와 황화나트륨 중에서 가열하면 티오리그닌이 용출되어 물에 용해되어 제거된다. 따라서 화학펄프법으로 제조된 펄프의 경우 리그닌을 대부분 존재하지 않는다.⁹⁾ 기계펄프의 경우는 화학 약품을 사용하지 않고 기계적으로 목재를 마쇄하고 해섬하여 제조한 펄프이므로 목재성분을 거의 모두 포함하므로 다량의 리그닌, 헤미셀룰로우스, 수지 성분 함유하게 된다.

Table 2에서 No. 1~7은 화학펄프로 만든 시료로 리그닌이 거의 존재하지 않았으며 변색도 없다. No. 4는 기계펄프로 리그닌이 다량 존재하였으며 황색화가 빠르게 진행되고 있다. cellulose는 산화제, 무기산, 중성염 등과 반응하여 부가 화합물 또는 분해 반응을 일으켜 분자 구조 및 섬유 형태의 변화, 팽윤, 수축 등이 일어나는 기본 성질을 갖고 있다. 종이 내에서의 산의 존재는 가수분해 반응을 일으켜 carboxyl기를 형성하여 중합도를 저하함으로써 종이의 내구성을 약화시키는 원인이 된다.

Table 2에서의 시료의 분석 결과는 대부분 약한 산성을 나타내고 있다. No. 1~7의 시료는 생산 연도와는 관계없이 pH4.4~6.8의 범위로 서서히 산성화 되고는 있지만 아직 위험 단계는 아니지만 No. 4인 경우 약산성이며 황변화로 변색되어 열화도가 강열화 상태로 되어있다. 장기 보존을 위해서는 탈산 처리를 통한 알칼리성으로 전환할 필요성이 있다.

3-2. 연도별 종이 기록물 섬유 분석

Figure 1에서의 시료 No. 1~7의 섬유 분석 결과는 인피 섬유(닥, 아마), 화학펄프(침엽수, 활엽수), 종묘 섬유(면), 쇄목펄프가 사용된 것으로 분석되었다. 각각 시료의 섬유 특성을 살펴보면 인피 섬유인 아마, 닥은 수지내의 수관부에 있는 섬유로 인피부에서 분리한 섬유는 목면보다는 순도는 낮고 분리, 정제가 어렵고 섬유가 강하고 질긴 특성이 있어 삼국시대 이후 한지 제조의 원료로 사용되어 왔으며 보존성이 우수한 특징이 있다.¹⁰⁾

종묘 섬유인 면은 종자에서 형성된 수지세포가 변형된 것으로 cellulose의 함량이 많기 때문에 정제가 쉽고 lignin 함량이 적어 일반적으로 방적용 섬유로 많이 이용되고 있지만 고급 용지 제조에 사용되고 있다.

목재 섬유는 침엽수의 가도관과 활엽수의 목 섬유를 통틀어 목재 섬유라고하며, 일반적으로 lignin 함량이 다량 존재하고 있고, 정제 및 펄프화하여 사용되고 있는 원료를 화

학펄프라 부르며, lignin이 잔존한 상태로 기계적으로 해섬하여 만든 펄프를 쇠목펄프 또는 기계펄프라 한다.

따라서, 품질이 우수한 섬유는 lignin 및 불순물 함량이 적고, 섬유의 길이가 긴 장섬유를 가진 인피 섬유, 종묘 섬유이며, 정제 및 펄프화된 화학펄프가 중합도도 높고 종이의 품질도 우수한 특성을 갖고 있다.

Figure 1에 나타난 그림과 같이 인피 섬유와 면을 원료로 하여 제조된 시료인 No. 1~7은 생산 연도와 관계없이 외관도 양호하고, 화학적 성질 및 pH 6.0~6.7로 양호한 상태를 보이고 있다. No. 4는 기계펄프로 분석되어 낮은 중합도, 산성, 황 변화 등의 열화가 강열화 상태로 진행되고 있었다.


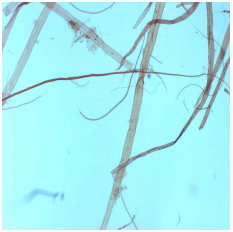
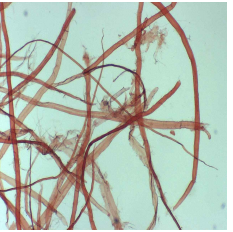




			
Korean hand-made fiber(1900)	flex fiber, SW-BKP (1910)	cotton, flex fiber (1930)	ground wood fiber (1936)
			
cotton, SW-BKP, Korean hand-made fiber(1940)	cotton, SW-BKP (1950)	SW-BKP (1970)	

Figure 1. Fiber analysis of paper record (1900~1985).

3-3. 무기 재료의 충전제 분석 결과

종이에서의 무기 재료의 충전제 사용은 종이의 전반적이 품질 향상을 가져왔다. 특히 종이의 굴절율을 높게 하여 불투명도 향상을 가져왔으며, 또한 충전제를 첨가함으로써 충전제 입자가 종이 내의 공간을 채워 줌으로 종이의 구조를 치밀하게 하고 표면의 불균일성을 보완하게 되어 평활성을 향상시켰으며, 충전제는 펄프보다 백색도가 높아 백색도를 향상시키므로 종이의 품질 개선에 기여였고, 뿐만 아니라 펄프에 비하여 비중이 크

기 때문에 종이의 중량, 밀도를 증가시켜 종이의 외관을 좋게 하는 효과가 있었다.

Table 3은 시료 No. 1~7의 충전제 분석 결과이다. Table 3의 결과와 같이 1950년대 이전의 시료 NO. 1~6은 대부분 충전제 함유량은 2.2~7.2%로 비교적 소량 함유되어 있다. 1980년대 이후 시료인 시료 No. 7의 경우는 11.3%로 함유량이 크게 증가된 현상을 알 수 있다. 충전제 함유량의 증가 현상은 충전제는 종이의 인쇄 적성과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단되며, 충전제의 종류는 Clay, Talc의 사용이 대부분이었다.

Clay는 kaolin 또는 china clay로 불리며 화학적 성분은 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 로 제품의 품질에 따라 Fe, TiO_2 등이 0.2~2.0% 정도가 존재하는 경우가 있다. Talc는 Magnesium silicate로 불리며 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 의 분자 구조를 갖고 있으며 순수한 Talc는 화학적 성분 구성은 MgO 31.7%, SiO_2 63.5%, H_2O 4.8%이었고, 제지 산업용으로 이용되고 있는 Talc는 SiO_2 56%, MgO 30.8%, CaO 6.5%이었으며 기타 불순물이 4.7% 함유되어 있다. Clay, Talc 등은 대부분 산성초지에 사용되고 있는 충전제로써 이용되어 왔지만, 본 시료에서 분석한 결과는 대부분 중성 초지에 적용되었고 시료 No. 2~6만 신성 초지에서 Clay가 사용된 결과로 분석되었다.

Table 3. The Analysis of Minerals Filler in Archival Documents

Sample No.	Archival Documents(years)	Weight(g/m ²)	Ash(%)	Fillers
1	1900	35	2.6	Clay Talc
2	1910	35	3.8	Clay
3	1930	91	7.2	Clay
4	1936	42	4.1	Clay
5	1940	12	4.7	Clay
6	1950	15	3.5	Clay
7	1985	46	11.3	Talc Clay

Figure 2와 같이 전이 분석 결과는 종이의 산성화와 관련된 전이 금속 이온인 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu 등은 검출되지 않았으며, Mg, Si, Ca의 알칼리 토금속은 종이 내에 함유되어 전이 금속으로의 역할은 나타내지 않지만 이들 금속이 알루미늄 설페이트의 산과 반응하여 중화제의 역할에 관하여는 많은 연구자들이 보고하고 있다. Clay에 존재하는 Al 금속은 양성 원소로써 산, 알칼리의 기능을 갖지만 전이 원소로 변화되지 않는다. 다만, Shaw 등의 보고에 의하면 Clay가 첨가된 용지의 열화 특성 시험 결과 로진-아람 사이즈된 종이에서 Clay가 산성화를 중화하는 효과가 있음을 제시하였다.

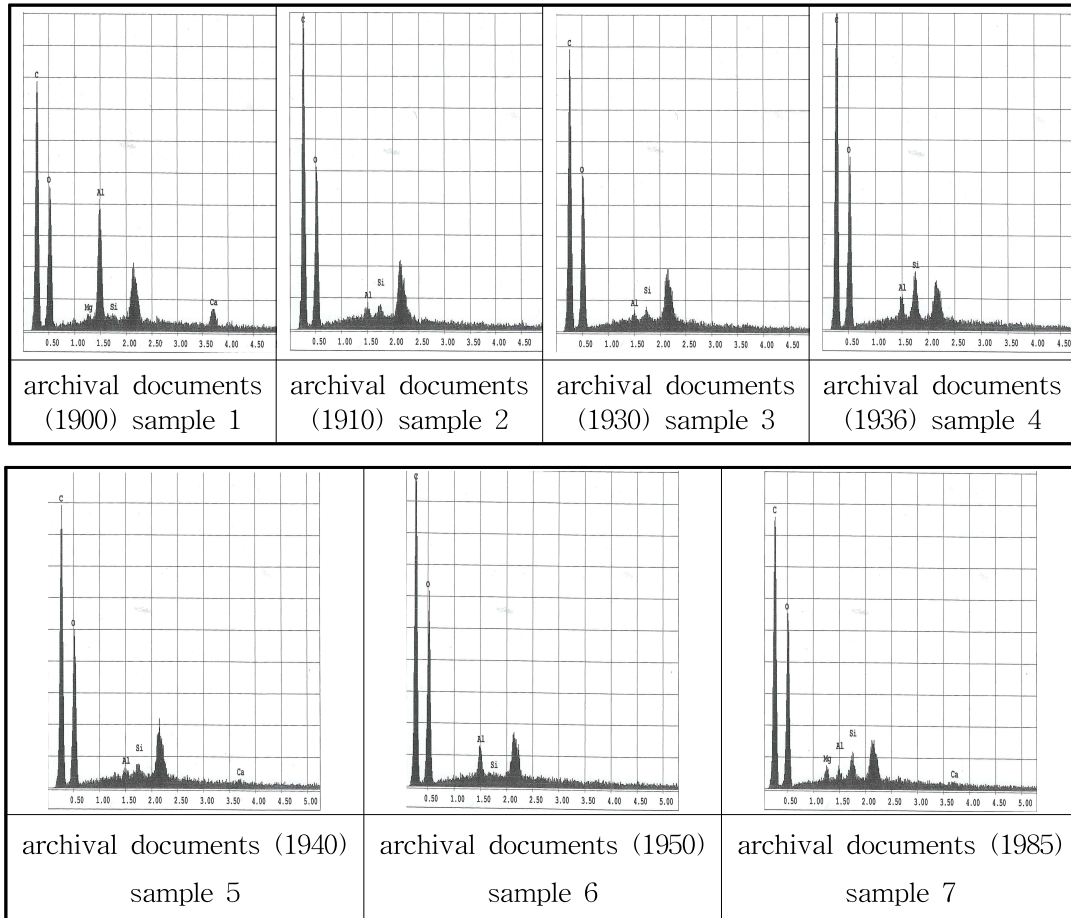


Figure 2. The chemical composition of minerals filler in record paper(SEM-EDX).

4. 결 론

종이의 열화 상태를 확인할 수 있는 시대별(1900~1985년) 추출시료 7종에 대한 열화 상태의 지표인 섬유 중합도, 전이금속, 리그닌, 충전제, 섬유, pH을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 섬유의 중합도는 비목재를 원료로 한 인피 섬유, flex, 면을 함유하고 있는 경우의 시료가 7.3~17.8(DP)로 대부분 높은 중합도를 나타내었다. 쇠목펄프로 만든 시료 NO.4은 열화가 많이 이루어 졌으며 가장 낮은 1.2 DP의 중합도를 보이고, 화학펄

프의 경우 비목재 섬유와 혼합된 시료는 순수한 화학펄프보다 높은 중합도를 보였다. 섬유의 분석 결과에서 확인된 섬유 원료의 종류는 닥나무, Flex, 면, 화학 펄프, 쇠목펄프로 만든 시료이며 중합도와 섬유원료는 깊은 상관성이 있었다. 열화에 저항성이 있는 원료는 비목재 섬유인 닥나무, Flex, 면이 가장 우수하였고, 화학 펄프도 안전성이 있었으나, 쇠목펄프는 열화가 심한 것으로 나타났다.

2. 종이의 산도와 관련하여 No. 1~7의 시료는 약산성 부근에서 점점 산성화 되어가는 추세이고 No. 4의 시료만 산도가 강하가 나타났다.
3. 리그닌 분석결과 대부분의 시료가 순수한 정제된 펄프로 리그닌의 함량은 존재하지 않았고, No. 4의 시료만 리그닌이 다량 존재하여 열화 상태가 심각한 것으로 나타났다.
4. 충전제 분석 결과 No. 1~7의 시료에서 충전제는 Clay, Talc로 확인되었으며, 종이를 산성화하는 전이금속 Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} 금속이온은 존재하지 않았고, Mg, Si, Ca 등의 알칼리 토금속류로 산성화를 억제하는 효과가 있었다.

참고 문헌

- 1) 신동소 외 4명, “임산화학”, 향문사, pp. 30~35(1983).
- 2) 조남섭 외 3명, “목재화학”, 영남대학출판부, pp. 25~29(1987).
- 3) J. P. Casey, “pulp and paper chemistry and chemical technology wiley-interscience”, Vol. 1, 429(1980).
- 4) R.L. Desai and J.A.Shield, “Photochemical degradation of cellulose material Markromal, chemie(Based): 134(1969).
- 5) B. L. Browning, “Analysis of paper”, MARCELDEKKER, pp. 20~36, pp. 49~63(1977).
- 6) P. A. Nolan, J. A. Van den akker and W.A.Wink, “The fading of groundwood by light”, paper Trade J. 121(9): 101(1945).
- 7) Merle B. Shaw and Martin J. O’Leary “Effect of filling and sizing materials stability of book paper”, Vol. 21(1938).
- 8) B. Shard and J. O.Leary. “Effect of filling and sizing materials stability of book paper” NBS, RP 1149(1938).
- 9) 이학해 외 6명, “제지과학”, 관일문화사, pp. 20~29(2000).
- 10) I. STRELIS, “Identification of north American Commercial pulpwoods and pulp fiber”, pp. 43~80(1967).