

속실텐 추출법에 의한 밀랍지의 탈랍처리 효과분석

최경화[†] · 장혜미¹

접수일(2013년 9월 9일), 수정일(2013년 10월 21일), 채택일(2013년 10월 23일)

Effect of Soxhlet Extraction Condition on Dewaxing Efficiency of the Beeswax-Treated Paper

Kyoung-Hwa Choi[†] and Hye-Mi Jang¹

Received September 9, 2013; Received in revised form October 21, 2013; Accepted October 23, 2013

ABSTRACT

In this study, the effect of soxhlet extraction on dewaxing of the aged beeswax-treated paper was examined. To do this, soxhlet extraction of the aged beeswax-treated paper performed with different reflux conditions and then measured the dewaxing efficiency and change in the various properties such as tensile strength, folding endurance, color and brightness. Also, an artificial aging test was executed in order to investigate the effect of soxhlet extraction on the preservability of the dewaxed paper. As the result of FT-IR analysis, a peak area of CH and COOH group, which are main band of beeswax, was decreased or removed after soxhlet extraction. The decreasing rate of each peaks were increased depending on reflux time. After dewaxing, the physical property such as MIT type folding endurance and tensile strength was decreased. And L* value and brightness were increased while a* and b* value were decreased due to the remove of color compounds in beeswax. The more color deviation (ΔE) is expected with higher reflux times. As the result of artificial aging, preservability of two dewaxed papers except of DP_SE(C) sample was higher than that of untreated paper i.e. beeswax-treated paper.

Keywords: *Dewaxing, Soxhlet extraction, beeswax-treated paper, reflux time*

1. 서론

조선왕조실록은 1392년부터 1863년에 이르는 조

선왕조 472년간의 정치, 외교, 경제, 군사, 법률, 사상, 생활 등 각 방면의 역사적 사실을 담은 공식 국가 기록물로서 유네스코 세계기록문화유산 중의 하나이다. 특

• 강원대학교 제지공학과(Department of Paper Science and Engineering, Kangwon National University)

¹ 주)한듬문화재(Han-Deum Cultural Heritage Co.)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr

히 현재 서울대학교 규장각한국학연구원에 보관중인 정족산본 1187권 중 초기에 제작된 475권은 밀랍본으로서 세계적으로 그 유래가 극히 드물어 귀중한 기록문화 유산이라 할 수 있다.^{1,2)}

그러나 조선왕조실록 보존상태 조사 결과에 의하면 밀랍본의 경우 생지본에 비해 상당히 심각하게 열화되었으며 밀랍 도포량이 많을수록 그 정도가 심각한 것으로 나타났다.¹⁻³⁾ 따라서 국립문화재연구소를 중심으로 손상된 밀랍본의 손상원인 및 메커니즘 규명, 보관·보존·복원을 위한 다양한 연구가 진행되어져 오고 있다.³⁾

조선왕조실록 밀랍본의 손상원인 및 메커니즘에 대한 현재까지의 연구결과들에 의하면 밀랍본의 주요 손상 원인 물질은 밀랍으로, 열화 초기에 밀랍이 빠르게 열화되고 나아가 원지인 한지의 열화를 가속화시키는 것으로 판단된다.³⁾ 따라서 밀랍본의 열화를 방지하기 위한 방안의 하나로서 열화의 주요 인자인 밀랍을 제거하는 탈랍처리에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 탈랍처리 연구의 일환으로 속실판 추출법에 의한 탈랍처리를 조건별로 실시하여 그 효과를 비교분석하여 보았으며, 또한 장기적인 안정성 평가를 위해 탈랍처리 후 80℃, 65% RH의 조건에서 습식인공열화를 실시한 후 조건별 열화특성을 비교분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 한지

본 연구에서 사용된 한지 시제품은 조선왕조실록의 제조 원료 및 방법에 대한 기초 조사결과³⁾에 의거하여

국내에서 분양받은 전통이합 도침 한지를 사용하였다. 한지 시제품의 일반적인 특성은 다음 Table 1에 나타난 바와 같다.

2.1.2 밀랍지

본 연구에서 사용된 밀랍지 시제품은 조선왕조실록 중 세종실록 밀랍본의 제조 원료 및 방법에 대한 조사결과³⁾에 의거하여 가열자동 도공장치(heating auto-coating machine)와 도공 바(coating bar)를 이용하여 밀랍을 한지에 양면 도포하여 제조하였다. 밀랍지 제조에 사용된 밀랍은 국내산 밀랍을 사용하였으며, 밀랍지 시제품의 일반적인 특성은 Table 2와 같다.

2.1.3 열화 밀랍지

조선왕조실록 밀랍본의 경우 열화가 상당히 진행된 상태이므로 복원기술연구 또한 실록의 밀랍본과 마찬가지로 열화 된 상태의 시료로 행할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 탈랍처리 실험을 위해 105℃의 조건에서 7일 동안 건식 인공열화된 열화 밀랍지 시제품을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 속실판 추출법에 의한 탈랍처리

속실판 추출법을 이용한 기 연구결과⁴⁾에 의하면 속실판 추출법에 의한 탈랍처리가 가능하다. 따라서 본 연구에서는 100%의 높은 탈랍효율 및 열화 안정성을 가지는 최적의 탈랍처리 조건을 찾고자 속실판 추출장치를 이용하여 탈랍처리를 실시하였다. 150×180 mm로 재단된 열화 밀랍지를 거즈로 싼 후 속실판 장치에 추출용 원통 여과지를 사용하지 않고 직접 넣은 다음,

Table 1. Generals of Hanji sample

Fiber materials	Papermaking	Pulping chemical	Drying	Dochim	Others
Bast fibers from domestic paper mulberry	Oe-bal	Ash from buckwheat	Heating plate	○	2-ply

Table 2. Characteristics of a sheet constituting the beeswax-treated annal of King Sejong and duplicate copy

	Grammage (g/m ²)	Density (g/cm ³)	Thickness (mm)	Weight of beeswax (g/m ²)	Coated type
King Sejong	114.70	0.77	0.150	≥ 53.38	Both side-coated
Duplicate copy	120.00	-	0.155	56.31	Both side-coated

Table 3. Soxhlet extraction conditions for dewaxing

Sample no.	Solvent	Solvent Volume (mL)	Reflux time (min)	Reflux Frequency (times)
DP_SE(A)	Dichloromethane (DCM)	250	20	1
DP_SE(B)	Dichloromethane (DCM)	250	20	2,
DP_SE(C)	Dichloromethane (DCM)	250	20	2+1 ¹⁾

1) reflux of 2 times using DCM 250 mL and then reflux of 1 times using DCM 250 mL

추출 플라스크에 유기용매 디클로로메탄 250 mL를 넣고 속실판 장치와 냉각기를 연결하여 조립하였다. 가열기의 온도를 높여 유기용매를 끓게 하여 추출하였으며, 추출동안 냉각수를 계속해서 흘려주었다. 탈랍처리를 위한 속실판 추출 조건은 Table 3과 같다.

2.2.2. 탈랍효율 및 물성 분석

(가) FT-IR 분석(탈랍효율 분석)

밀랍지의 FT-IR 스펙트럼에서 밀랍의 대표적인 고유 피크는 약 2850 cm^{-1} 과 2920 cm^{-1} 에서의 CH 피크와 1735 cm^{-1} 에서의 COOH 피크가 있으며,⁵⁾ 밀랍이 완전하게 제거된 경우 상기 피크가 제거된다. 따라서 탈랍지 시료 내 밀랍의 잔존 유무를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 실시하였으며, 3300-3600 cm^{-1} 에서의 OH 피크에 대한 각 CH, COOH 피크 면적의 비율을 계산하여 각 탈랍지의 탈랍효율을 간접적으로 측정하였다. 측정값의 정확도를 높이기 위해 각 시료당 10회 이상 측정하여 평균값으로 환산하였다.

(나) 물성 분석

탈랍처리에 따른 물성변화를 분석하기 위해 물리적 특성과 광학적 특성을 비교 분석하였다. 내절도(MIT-S, Toyoseiki, Japan) 및 인장강도(Instron, US) 등의 물리적 특성은 ISO 5626와 ISO 1924-2에 의거하여 측정되었으며, 색도(L*, a*, b*), 색차(ΔE), 백색도 등의 광학적 특성은 ISO 5631에 의거하여 측정되었다(Elrepho 070 model, Sweden). 물성 측정을 위한 각 시료들은 상대습도 50±2%, 온도 23±1°C로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리되었다.

2.2.3. 인공열화 및 물성 분석

각 탈랍지의 열화특성을 비교분석하기 위해 80°C, 65% RH의 조건에서 10일간 습식인공열화를 실시한 후 열화전후 물리적 특성(내절강도, 인장강도)과 광학적 특성(색도, 백색도)을 비교 분석하였다. 측정 방법은 상기 기술된 바와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 속실판 추출조건에 따른 탈랍율 및 물성 변화

3.1.1. 탈랍율

탈랍지 내 관능기 변화를 분석하기 위해 실시한 FT-IR 분석결과, Fig. 1의 (a)-(c)에서 보는 바와 같다.

그림에서 보는 바와 같이 밀랍의 고유 관능기인 COOH기와 CH기가 속실판 추출에 의해서 감소되는 것을 알 수 있었다. 특히 DP_SE(C) 탈랍지의 경우 밀랍의 특성을 나타내는 피크가 나타나지 않아 밀랍이 남아 있지 않음을 알 수 있었다. 또한 3300-3600 cm^{-1} 에서의 OH 피크에 대한 각 CH 및 COOH 피크 면적의 비율을 계산하여 각 탈랍지의 탈랍율을 간접적으로 측정할 결과는, CH 피크면적의 경우 DP_SE(C), DP_SE(B), DP_SE(A) 순으로 나타났으며, COOH 피크 면적은 DP_SE(B), DP_SE(C), DP_SE(A)으로 나타났다(Fig. 2). 따라서 DP(C)의 탈랍율이 가장 높은 것으로 판단된다.

3.1.2. 물성변화

속실판 추출 조건에 따른 탈랍지의 물성변화를 분석한 결과는 다음과 같다. 먼저 Fig. 3에서 보는 바와 같이 탈랍처리 후 내절강도 및 인장강도 등의 물리적 강도가

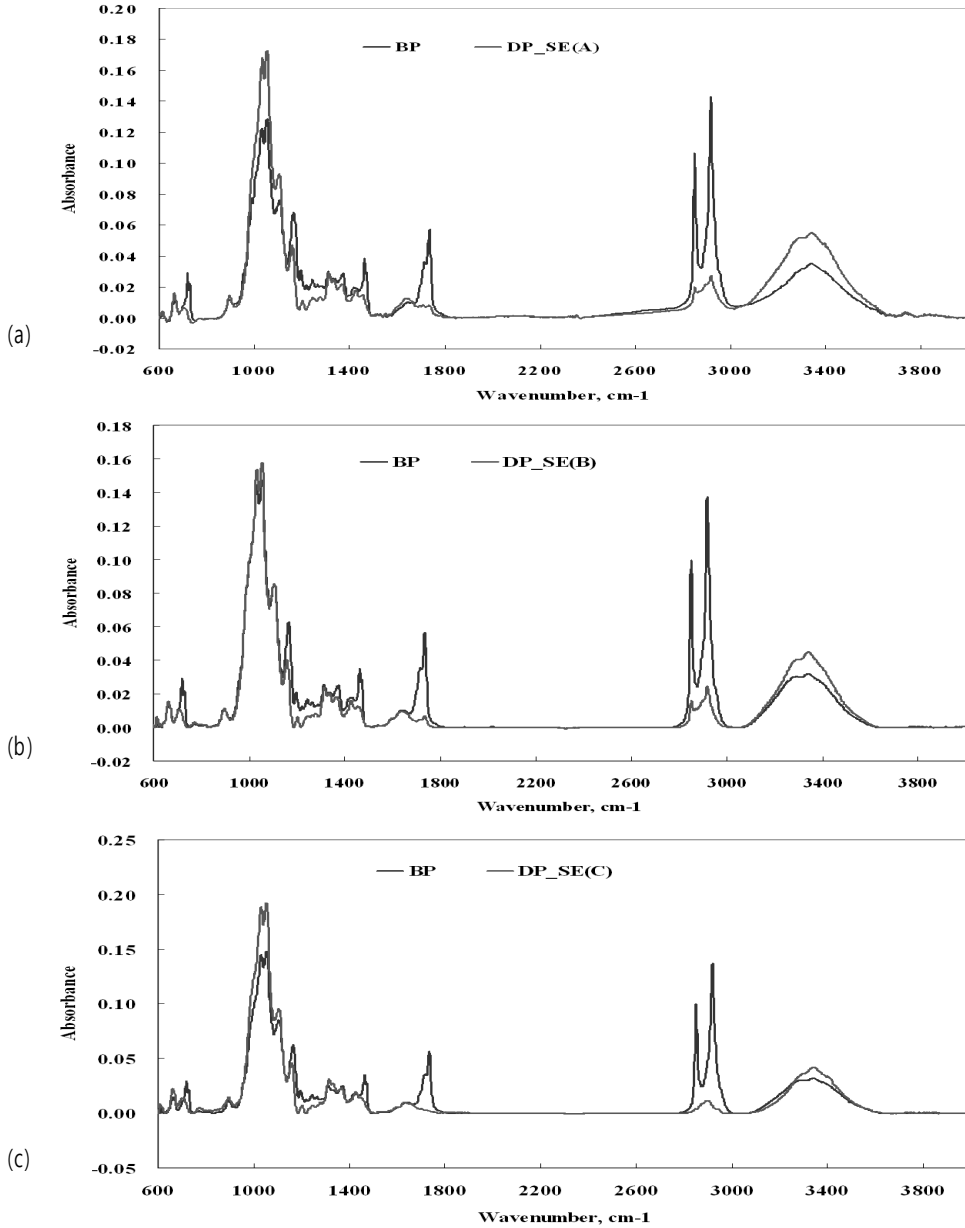


Fig. 1. FT-IR spectrum of each dewaxed papers (a: DP_SE(A), b: DP_SE(B), c: DP_SE(C)).

감소되었다. 또한 처리 조건에 따른 감소율은 DP_SE (C), DP_SE(B), DP_SE(A) 순으로 환류횟수가 증가 될수록 감소율이 높게 나타났다. 이러한 물리적 강도의 감소는 밀랍지의 강도에 기여하고 있는 밀랍이 제거 됨으로써 발생하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 탈랍율이 높을수록 물리적 강도의 감소율이 보다

높은 것으로 판단된다.

탈랍처리 후 광학적 특성 변화는 Fig. 4과 5에서 볼 수 있다. 먼저 Fig. 4에서 보는 바와 같이 탈랍처리 시 L* 값이 증가되고 a*와 b* 값이 감소되는 경향을 나타 냈다. 이는 열화된 밀랍이 제거됨으로써 밀랍 자체가 가지고 있던 색깔 물질이 제거되는 것에 기인하는 것으

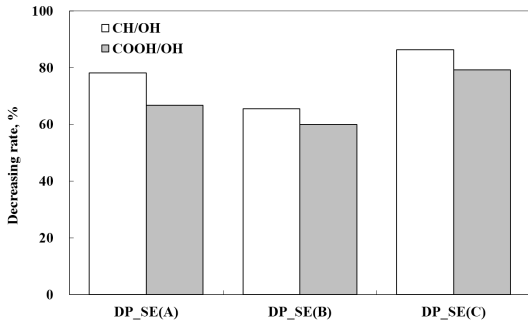


Fig. 2. The decreasing rate of each main peak area, based on the peak area of beeswax-treated paper to 100%.

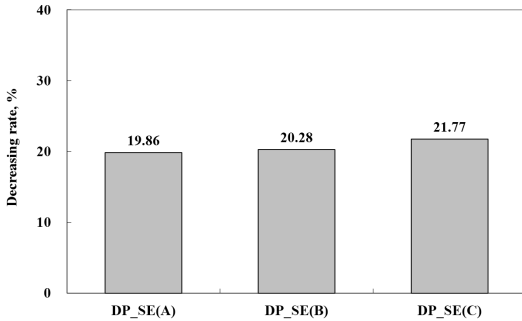
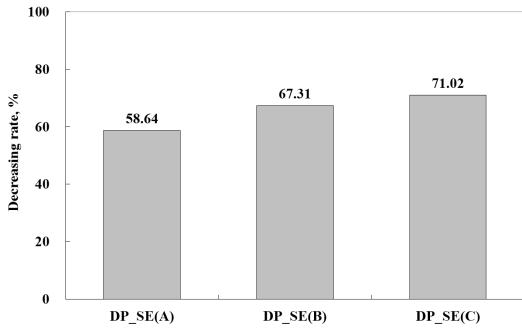


Fig. 3. Decreasing rate of folding endurance (up) and tensile strength (down) after dewaxing by various soxhlet extraction methods.

로 판단된다. 또한 각 환류 조건에 따른 색차(ΔE)를 살펴보면 DP_SE(C), DP_SE(B), DP_SE(A)순으로 탈랍율이 높을수록 색차가 높게 나타났다. 백색도 변화 또한 색차(ΔE)와 같은 경향을 나타냈다(Fig. 5).

3.2. 각 탈랍지의 인공열화특성

80°C, 65% RH의 조건에서 10일 동안 습식인공열화

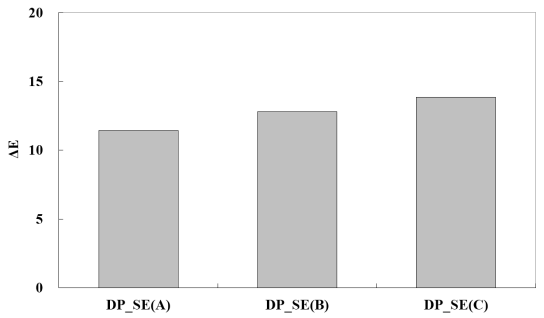
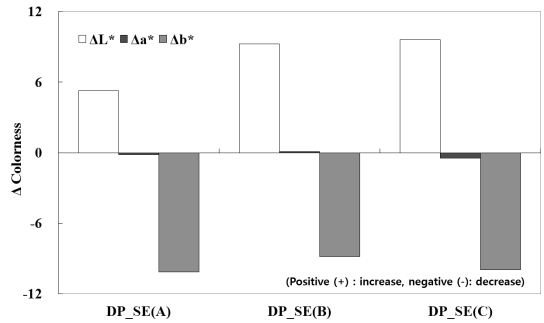


Fig. 4. The color change (up) and color deviation (ΔE) (down) after dewaxing by various soxhlet extraction methods.

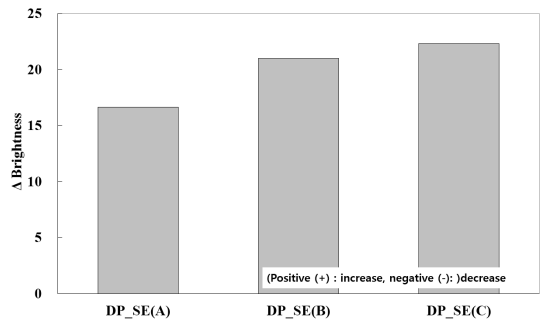


Fig. 5. The change of brightness after dewaxing by various soxhlet extraction methods.

후 각 탈랍조건에 따른 탈랍지들의 열화특성을 비교분석한 결과는 다음과 같다.

Fig. 6은 열화 전 시료의 초기값을 100%로 기준하였을 때 열화 후 시료의 물리적 강도 감소율을 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 DP_SE(B), DP_SE(A), BP, DP_SE(C)순으로 열화 시 강도가 감소하였다. 이러한 결과들로 볼 때 탈랍처리에 의해 강도 감소율이 낮아지는 것으로 보인다. 특히 환류횟수를 2회로 한 경우(DP_SE(B))의 탈랍처리가 가장 안정성이

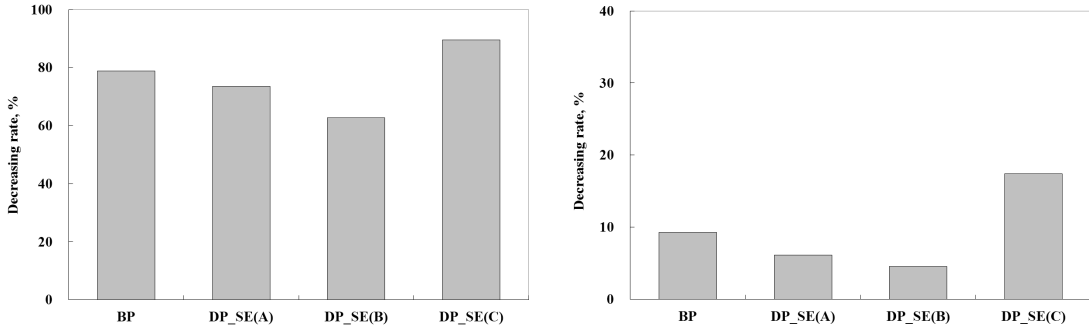


Fig. 6. Decreasing rate of folding endurance (left) and tensile strength (right) after humid heat aging for 10 days.

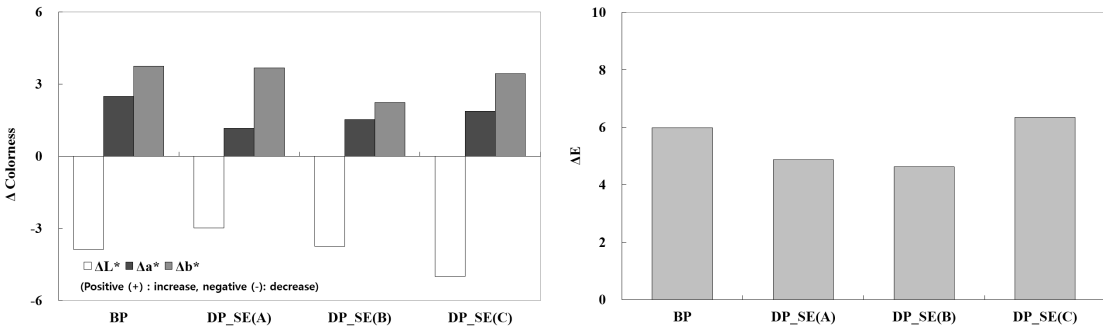


Fig. 7. The color change (left) and color deviation (ΔE) (right) after humid heat aging for 10 days.

있는 것으로 사료된다. 그러나 DP_SE(C) 조건에 의한 탈랍처리는 밀랍지에 비해 오히려 열화 안정성이 낮은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 과도한 탈랍처리로 인해 종이 셀룰로오스의 손실이 발생하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

밀랍지 및 탈랍지들의 인공열화에 따른 광학적 특성 변화를 살펴보면, Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 L* 값과 백색도는 감소하고 a*와 b* 값은 증가하여 인공열

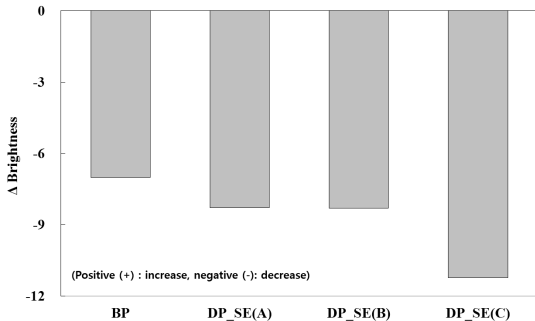


Fig. 8. The change of brightness after humid heat aging for 10 days.

화 시 변색이 발생됨을 알 수 있었다. 각 탈랍처리 조건 별 색차(ΔE)는 물리적 강도감소율과 동일한 경향을 나타내었다. 이러한 결과로 볼 때 DP_SE(C) 조건을 제외한 속실크 추출 탈랍처리에 의해 인공열화 시 광학적 열화 안정성이 증가되는 것으로 판단된다.

4. 결론

속실크 추출조건에 따른 탈랍처리에 대한 연구를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) FT-IR 분석결과, 탈랍처리에 따라 밀랍의 주요 피크인 CH와 COOH 피크가 감소·제거되는 것으로 나타났다. 환류횟수가 증가할수록 탈랍효율이 높은 것으로 드러났다.
- 2) 탈랍처리에 의해 물리적 강도가 감소하고 L* 값 및 백색도는 증가하였으며 a*와 b* 값은 감소되었다. 특히 환류횟수가 증가할수록 변화율이 높은 것으로

나타났다.

- 3) 인공열화 후 열화율은 DP_SE(C)를 제외한 탈랍지의 경우 밀랍지에 비해 낮게 나타나 보존특성이 향상되는 것으로 사료된다. 그러나 DP_SE(C)의 탈랍처리의 경우에는 밀랍지보다 보존특성이 낮게 나타나 탈랍처리 시 섬유 손상이 발생하는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소의 『조선왕조실록 밀랍본 복원기술연구』의 일환으로 수행되었습니다.

Literature Cited

1. Song, K. J., Shin, B. J., Park, C. S., and Lee, I. S., Preliminary investigations to preserve the Annals of the Joseon Dynasty (1), Seoul National University Press, Seoul, p. 12 (2005)
2. Jeong, S. Y., Lee, H. Y., Jeong, Y. J., Hong, J. K., and Eom, D. S., Investigation of conservation state on the waxed volumes of Annals of the Joseon Dynasty, Conservation studies 25:119-132 (2004).
3. Research reports on “The study of restoration technique of wax-treated volume for the annals of the Joseon Dynasty”, National Research Institute of Cultural Heritage (NRICH), Daejeon, Republic Korea (2006-2012).
4. Research report on “Studies on dewaxing and reinforcing techniques for the restoration of the beeswax-treated Annals of Joseon Dynasty”, National Research Institute of Cultural Heritage (NRICH), Daejeon, Republic Korea (2012).
5. Derrick, M. R., Stulik, D., and Landry, J. M., Infrared spectroscopy in conservation science, Getty Conservation Institute Press, USA (1999).

1. Song, K. J., Shin, B. J., Park, C. S., and Lee, I. S., Preliminary investigations to preserve the Annals of