

금속이 종이의 노화에 미치는 영향

윤병호 · 최경화* · 김세종

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서론

각 도서관 및 정부 문서 보관서에서 종이의 노화로 인한 많은 문제들이 발생하면서 이에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 이러한 연구 결과들을 토대로 종이에 존재하는 산에 의한 셀룰로오스의 산가수분해가 종이 노화의 주요 원인임을 알 수 있었다. 일반적으로 산성 초지가 중성 초지보다 3~4배정도 노화속도가 더 빠르다고 한다. 이러한 노화 속도의 차이는 종이내 첨가되는 첨가제의 종류에 따라 달라진다. 또한 종이의 인쇄 및 제본시 사용되는 물질 등에 의해서도 노화의 속도가 달라질 수 있다.

따라서 내구성이 좋은 종이의 생산 및 보존을 위해서는 종이 제조시 첨가되는 첨가제 및 인쇄 및 제본시 사용되는 물질들이 종이의 노화에 미치는 영향을 자세하게 알 필요가 있다. 지금까지는 종이내 첨가되는 사이징제에 대한 연구가 주를 이루어왔으나 최근 들어 종이 자체 내에 존재하는 금속 및 인쇄 및 제본시 첨가될 수 있는 금속이 종이의 노화에 미치는 영향에 대한 관심이 높아지고 있으며 이에 대한 연구가 시도되고 있다. 그러나 아직까지 이에 대한 자세한 연구가 이루어지지 못한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 종이에 금속 및 알럼 등의 첨가제를 첨가하여 가속노화 실험을 통해 금속이 종이의 노화에 미치는 영향을 비교 분석해 보고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 종이 샘플

종이 샘플로는 Whatman 여과지를 사용하였다.

2.1.2 첨가제 및 기타 약품

종이에 사용된 첨가제로는 알럼, 황산구리(II), 염화구리(II), 염화철(III)을 사용하였다. 또한 ICP 및 IC 측정용 샘플 제조를 위한 시약으로 6M HCl 및 구리, 철, 알루미늄

늄, 설페이트 이온, 염소 이온 등의 표준용액을 사용하였다.

Table 1. The Content of Iron, Copper, Aluminium, Sulfate, and Chloride in Filter Paper.

	Alum	Copper Sulfate(Ⅱ)	Copper Chloride(Ⅱ)	Iron Chloride(Ⅲ)
Fe	-	-	-	14.533
Cu	-	21.767	22.600	-
Al	21.500	-	-	-
SO ₄ ²⁻	95.751	13.439	-	-
Cl ⁻	-	-	11.768	11.471

2.2.2 실험방법

2.2.1 첨가제 처리

0.02M의 알룸 용액과 0.01M의 황산구리(Ⅱ), 염화구리(Ⅱ), 염화철(Ⅲ) 용액에 여과지를 침적시키고 사이즈프레스로 플래트닝한 후 드럼 건조하여 시험 샘플을 제조하였다.

2.2.2 금속과 설페이트 및 염소이온 측정

여과지에 첨가된 금속과 설페이트 및 염소이온을 측정하기 위해 ICP 및 IC를 측정하였다. 아래 Table 1에 측정결과를 나타내었다.

2.2.3 종이의 가속노화

첨가제가 처리된 여과지 샘플들을 90℃, 50%RH의 항온항습장치에서 3일, 6일 동안 습은 가속 노화시킨 후 백색도, 내절도, pH, 점도 등을 측정하여 각각의 노화정도를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

각각의 첨가제들을 처리한 여과지 샘플들의 초기 물성 및 노화시 이러한 물성들을 측정하여 노화에 미치는 영향을 살펴보았다.

3.1 pH에 미치는 영향

종이내 존재하는 산에 따라 종이의 노화정도는 크게 달라진다. 따라서 종이 노화시 pH 변화에 대한 조사가 필요하다. Fig. 1은 여과지 샘플의 초기 pH와 노화시 변화된 pH값이다. 그림에서 볼 수 있듯이 초기 pH가 다르므로 보다 정확한 분석을 위해 노화시의 pH 감소율을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 황산구리(II)를 첨가한 여과지 샘플의 pH 감소율이 가장 크게 나타났으며 다음으로 염화철(III), 염화구리(II), 알럼 순으로 나타났다. 아무것도 처리하지 않은 미처리 여과지 샘플의 pH 감소율이 알럼을 첨가한 여과지 샘플보다 pH가 감소율이 높게 나왔는데 이는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 초기 pH가 낮은데서 기인한 것으로 생각된다.

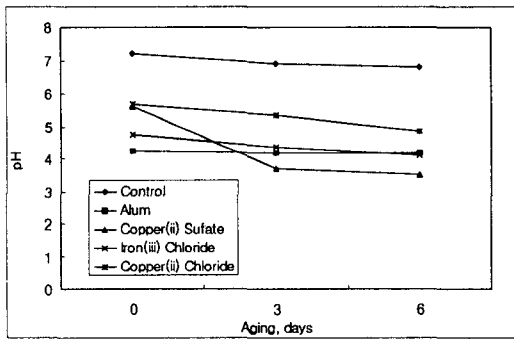


Fig. 1 Effect of additives on pH during the accelerated aging.

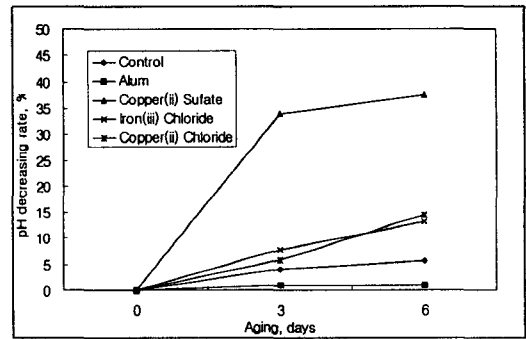


Fig. 2 Effect of additives on the decreasing rate of pH during the accelerated aging.

3.2 백색도에 미치는 영향

각각의 첨가제가 종이의 백색도에 미치는 영향을 살펴본 결과, 황산구리(II)의 백색도가 가장 크게 감소하였으며, 다음으로 알럼 > 염화철(III) > 염화구리(II) > 미처리의 순으로 백색도가 감소함을 알 수 있었다(Fig. 3와 Fig. 4 참조). 알럼의 경우에는 일반적으로 알려진 바와 같이 알럼내 존재하는 설페이트 이온이 수소이온과 결합하면서 생긴 산에 의해 백색도가 감소한 것으로 생각된다. 염화철(III)의 경우에는 초기 백색도가 다른 첨가제들에 비해 낮게 나타났는데 이는 여과지 샘플 제조시 플래트닝한 후 여과지를 건조할 때의 열에 의해 백색도가 감소한 것으로 보인다.

3.3 내절도에 미치는 영향

종이 노화시 각각의 첨가제가 종이의 내절도에 미치는 영향을 살펴본 결과 아래 Fig. 4와 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 황산구리(II)가 내절도 감소율이 가장 크게 나타났으며, 알룸 > 염화철(III) > 염화구리(II) > 미처리 순으로 나타났다. 설페이트 이온만 존재하는 알룸보다 설페이트 이온과 구리가 함께 존재하는 황산구리(II)의 내절도가 더 크게 감소하는 것으로 보아 구리가 노화를 더 촉진시키는 것으로 생각된다.

또한 염화구리(II)보다 소량의 염화철(III)의 내절도가 보다 감소한 것으로 보아 구리 보다는 철이 종이의 노화에 더 많은 영향을 미치는 것으로 보인다(Table 1 참조).

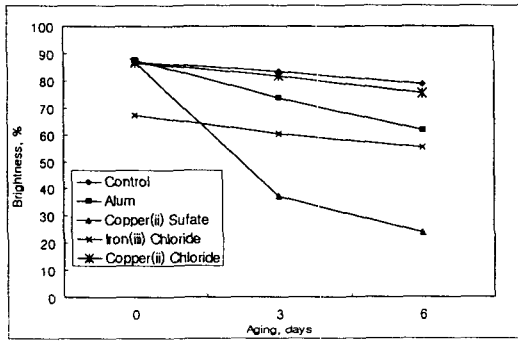


Fig. 3 Effect of additives on brightness during the accelerated aging.

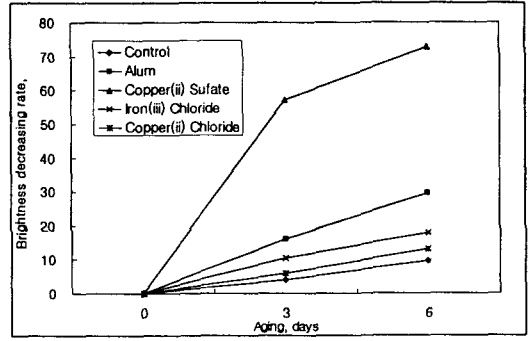


Fig. 4 Effect of additives on the decreasing rate of brightness during the accelerated aging.

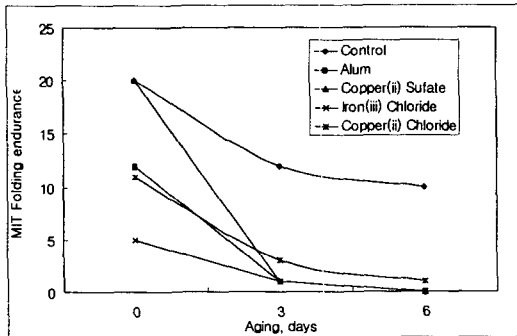


Fig. 5 Effect of additives on MIT folding endurance during the accelerated aging.

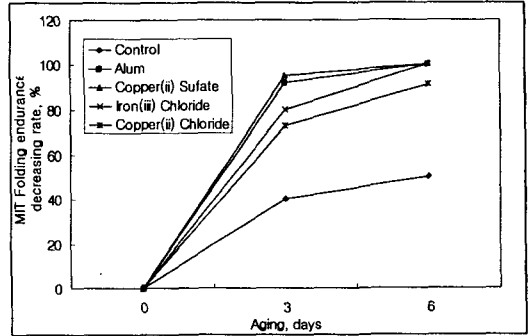


Fig. 6 Effect of additives on the decreasing rate of MIT folding endurance during the accelerated aging.

3.4 점도에 미치는 영향

점도에 미치는 영향을 살펴본 결과, 황산구리(II)의 점도가 가장 크게 감소하였으며, 다음으로 알룸 > 염화구리(II) > 염화철(III) > 미처리 순으로 점도가 감소하였다(Fig. 7와 Fig. 8 참조). 내절도와 달리 염화철(III)의 점도 감소율이 염화구리(II)보다 낮게 나타난 것은 초기 점도가 낮은데서 기인한 것으로 생각된다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 염화철(III)처리시 열에 의한 산화에 의한 것으로 생각된다.

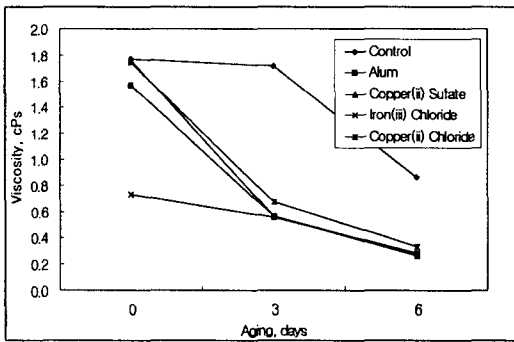


Fig. 7 Effect of additives on viscosity during the accelerated aging.

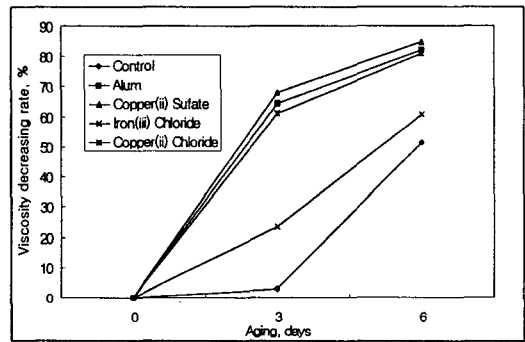


Fig. 8 Effect of additives on the decreasing rate of viscosity during the accelerated aging.

4. 결론

위의 실험 결과들을 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

종이 노화시 금속이 내절도 및 백색도 감소율에 기여하는 것으로 나타났으며, 구리 보다는 철이 더 많이 노화에 기여하는 것으로 나타났다. 그리고 철의 경우 그 자체가 산화함으로써 초기 백색도와 점도 및 내절도가 다른 첨가제를 첨가한 종이상지들보다 낮게 나타났다. 또한 종이 노화의 주요 원인이 되는 셀레이트 이온과 금속이 같이 존재할 경우에는 노화가 더욱 촉진되는 것으로 생각된다. 이러한 결과들을 통해 금속이 종이의 노화를 가속화시킴을 알 수 있었다. 그러므로 종이 제조시 또는 인쇄 및 제본시 첨가되는 금속을 감소 및 제거시킬 필요가 있으며 금속이 존재하는 문서나 도서의 경우에는 이에 대한 별도의 보존처리가 필요하며 앞으로 이러한 보존처리 방법에 대한 보다 깊은 연구가 필요하다고 생각된다.

인용문헌

- (1) W. A. Kindler, Jr. and P. Battin, Collection Preservation: The Pratical Choices, Paper Preservation, 35-39, 1989
- (2) 윤병호, 종이의 열화 및 보전대책, 제지기술, No. 4, 1995
- (3) Henk J. Porck, Mass deacidification ;An update of possibilities and limitations, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam Commission on Preservation and Access, Washington, September 1996
- (4) 윤병호, 종이의 열화 및 보존대책(Ⅱ)-탈산 처리 기술-, 제지기술, NO. 8, 1-13, 1996
- (5) J. J. Kozak and R. E. Spatz, Deacidification of Paper by the Bookkeeper, Paper Preservation, 129-132, 1989
- (6) R. D. Smith, Deacidification Technologies: State of Art, Paper Preservation, 103-110, 1989
- (7) M. Hae, V. Zwass, M. Warren, and J. Rhoads, "The Book Preservation Associates(BPA) MassDeacidification Process", Paper Preservation, 127-128, 1989
- (8) The Library of Congress, "Effect of Some Deacidification Agents on Copper-Catalyzed Degradation of Paper", 1999