

동결 건조한 수침 고목재의 습도 조건에 따른 상태 변화

김수철 · 박원규* · 이용희

국립중앙박물관 보존과학실, *충북대학교 산림과학부

Change of Freeze Dried Waterlogged Wood in Humidity Condition

Soo-Choul Kim, Won-Kyu Park* and Yong-Hee Yi

Conservation Science Laboratory, The National Museum of Korea, Seoul 110-050, Korea

*School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

1. 서론

저습지나 토탄층에서 발굴 출토된 수침 고목재의 보존처리는 약제를 침투·확산시켜 목재 유물의 수축 변형을 방지하고 재질을 강화함으로써 전시 및 수장 환경에서 안전하게 보관하기 위해서 실시한다. 보존처리는 수종이나 열화상태 또는 약제종류, 함침농도, 함침기간 그리고 건조방법 등 여러 처리조건이 알맞게 설정되어야만 좋은 결과를 얻을 수 있다.

국내에서는 PEG-VFD 처리법을 적용하여 용매에 따른 약제의 침투·확산과 처리 후 치수안정화효과 및 동결 건조 목재의 습도 조건에 따른 상태 변화에 대하여 연구보고 된 예는 거의 없다. 다만 PEG 수용액을 이용한 전처리 후 진공동결 건조 처리시 약제의 농도별 치수안정성만을 소수의 시료를 대상으로 비교한 연구가 있다. 그러나 용매종류별, 약제 농도별 효과는 구체적으로 조사되지 못했다. 따라서 본 연구는 PEG-VFD법을 고풍수를 수침 고목재에 적용하여 동결 건조 후 습도 조건에 따른 중량 및 치수변화에 대하여 체계적으로 비교하여 적절한 용매와 PEG 농도를 설정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 공시목은 경기도 평택 회곡리 토탄층에서 출토된 약 5,700년 전의 목재로 수종은 물푸레나무이며, 최대함수율이 약 800% 그리고 평균 기본밀도가 0.11 g/cm^3 에 불과한 열화가 많이 진행된 수침 고목재이다. 직경이 30 cm인 목재를 섬유방향으로 3 cm 간격으로

disk를 만든 후 3(R)×3(T)×3(L) cm의 크기로 140개를 만들어 시편으로 사용하였다.

2.2. 실험방법

1) 약제처리

Table 1에서처럼 수용액(물용매) 시편은 PEG 농도를 2주 간격으로 10%씩 상승시켜 함침처리(45°C) 하였다. t-butanol 용매용 시편은 PEG 처리전에 20%, 40%, 60%, 80%, 100%로 탈수(용매치환) 처리하였다. t-butanol로 치환되어 탈수 처리된 t-butanol 용매용 시편은 수용액처리 시편과 같은 방법으로 t-butanol에 대한 PEG 농도를 10~70%까지 2주일 간격으로 10%씩 상승시켜 함침처리 하였다. PEG 수용액용 시편은 PEG 농도가 30%, 40%, 50%일 때 꺼내어 진공동결 건조용 시편으로 하였으며, 70%, 80%는 자연건조용 시편으로 하였다. 그리고 t-butanol 용액용 시편은 PEG 농도가 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%일 때마다 각각 10개씩 진공동결 건조용 시편을 꺼내어 함침처리를 종료함으로써

Table 1. Treatment methods

Solvents	Pre-treatment	Post-treatment	Treatment identification
	PEG#3350 final-step concentration (%)	Drying methods	
Water (W)	70	Natural drying (ND)	P70ND(W)
	80		P80ND(W)
	0*	Vacuum freeze drying (VFD)	P00VFD(W)
	30		P30VFD(W)
	40		P40VFD(W)
	50		P50VFD(W)
T-butanol (T)	0*	Vacuum freeze drying (VFD)	P00VFD(T)
	20		P20VFD(T)
	30		P30VFD(T)
	40		P40VFD(T)
	50		P50VFD(T)
	60		P60VFD(T)
	70	P70VFD(T)	
	Untreated	Natural drying	Control

*0 means that no pre-treatments.

PEG 처리농도를 달리한 시편을 얻었다. 함침이 종료된 시편을 급속냉동고에 넣어 냉동시킨 후 진공동결 건조기 이용하여 건조하였다.

2) 습도 조건에 따른 상태 변화

동결 건조된 시료 중에서 각 농도별로 3개씩을 선별하여 총 39개의 시료를 가지고 다양한 습도 조건에 따른 중량변화와 수축률을 측정하여 시편의 치수안정성을 측정하였다. Table 2와 같이 각각의 염포화용액(석산화)을 가지고 밀폐챔버 내부의 일정 습도를 만들고 Table 3에 표기된 순서로 서로 다른 상대습도로 처리하였다. 습도 조건이 달라지는 것을 묘사하기 위하여 먼저 동결 건조 후 낮은 습도(RH 33%)에서 높은 습도(RH 84%)로 다시 높은 습도에서 낮은 습도로 실온(25°C)에서 방치 후 중량변화와 수축률을 측정하였다. 수축률은 동결 건조 후 핀의 거리를 기준으로 하여 계산하였다. 중량변화율(증가율)과 수축률은 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{중량변화율(\%)} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100$$

W_a : 습도 하에서 방치 후 중량(g), W_b : 방치 전(건조 후) 중량(g)

$$\text{수축률(\%)} = \frac{l_b - l_t}{l_b} \times 100$$

l_b : 방치 전(건조 후) 핀의 거리(mm), l_t : 습도 하에서 방치 후 핀의 거리(mm)

Table 2. Saturated salt solutions used for the humidity control

Salts	Relative humidity (%) at 25°C	Concentration (%) at 25°C
MgCl ₂	33	35.4
NaBr	58	48.6
KCl	84	26.4

Table 3. Treatment methods in conditioning humidity

Samples	Step	Time
P70ND(W), P80ND(W), P00VFD(T), P20VFD(T), P30VFD(T), P40VFD(T), P50VFD(T), P60VFD(T), P70VFD(T), P00VFD(W), P30VFD(W), P40VFD(W), P50VFD(W)	Freeze-dry → MgCl ₂ (RH 33%) → NaBr(RH 58%) → KCl(RH 84%) → NaBr(RH 58%) → MgCl ₂ (RH 33%)	MgCl ₂ (20 days) NaBr (30 days) KCl (3 months) NaBr (8 months) MgCl ₂ (32 months)

3. 결과

습도 조건에 따른 중량변화는 Fig. 1에서처럼 낮은 습도에서 높은 습도로 서서히 조습한

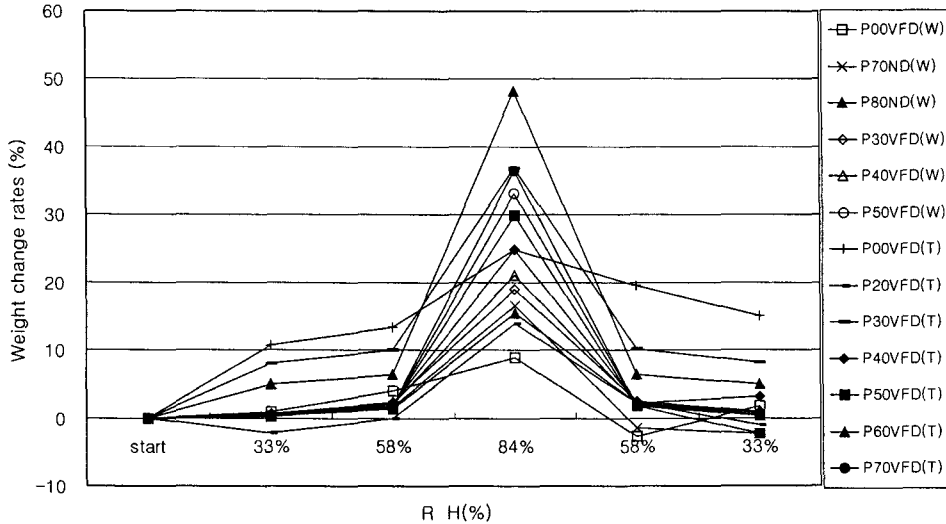


Fig. 1. Weight change rates of PEG treated samples stored in humidity-controlled chamber. The dots represent daily weight measurements. Y axis; + values mean weight increases and - values weight decreases. The start point is the time when freeze drying has been finished.

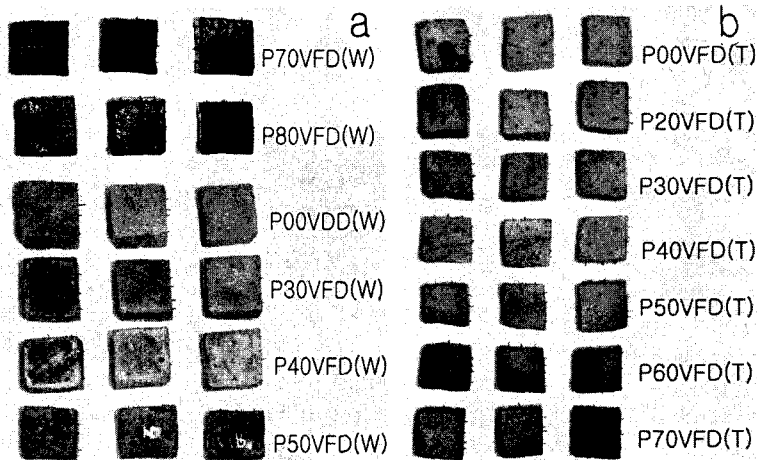


Fig. 2. Samples stored at the 84% RH (relative humidity). a: Samples after being treated with PEG solution in water, b: Samples after being treated with PEG solution in t-butanol.

결과 59%에서 84%의 습도 조건에서 최대 중량변화를 나타냈다. 고습도(RH 84%)에서 수용액을 용매로 처리한 시편의 경우 중량이 완만하게 증가하였으며, t-butanol을 용매로 처리한 시편은 수용액처리보다 급격히 중량이 증가하였다. 또한 동결 건조 후 저습도(RH 33%)

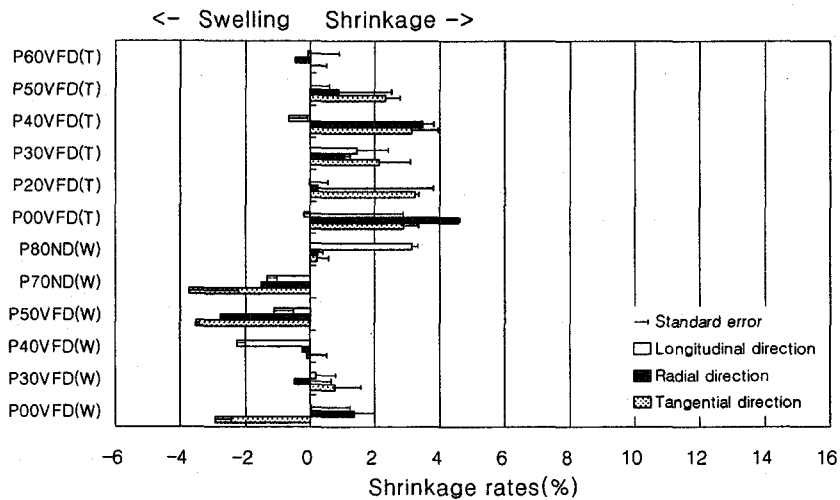


Fig. 3. Shrinkage rates of each treatment in 3 directions at RH 84% to RH 58%. Standard error is s/\sqrt{n} (s: standard deviation \sqrt{n} : number of samples). The change is measured after final freeze drying, i.e., the smaller values in this figure mean higher stability against humidity.

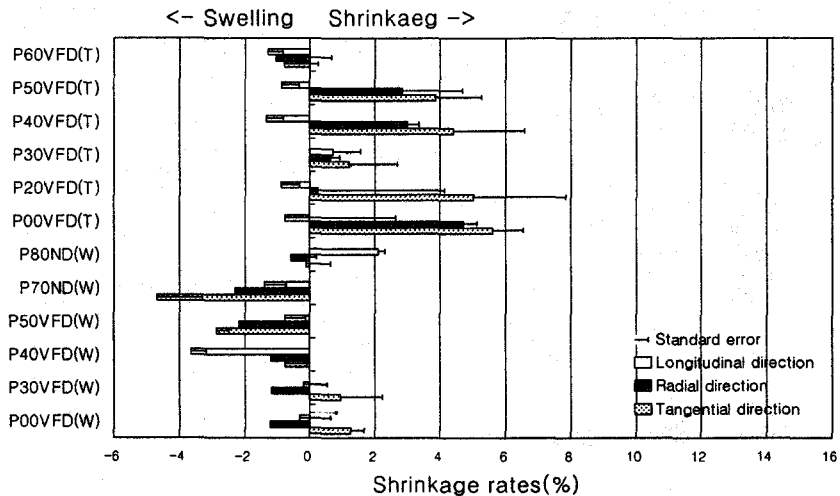


Fig. 4. Shrinkage rates of each treatment in 3 directions at RH 58% to RH 84%. Standard error is s/\sqrt{n} (s: standard deviation \sqrt{n} : number of samples).

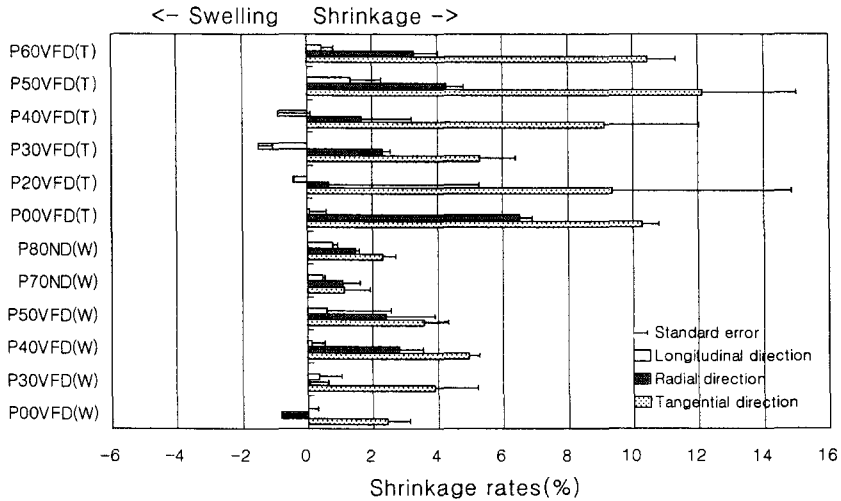


Fig. 5. Shrinkage rates of each treatment in 3 directions at RH 33% to RH 58%. Standard error is s/\sqrt{n} (s: standard deviation \sqrt{n} : number of samples).

에서 고습도(RH 84%)로 다시 고습도에서 저습도로 조건을 달리하면서 밀폐공간에 보관된 시편들 중 t-butanol을 용매로 처리한 P60, P70{VFD(T)}시편의 경우 높은 습도에서 흡습으로 인하여 목재표면이 짙어졌다(Fig. 2b).

습도 조건에 따른 상태 변화는 수용액을 용매로 한 처리가 t-butanol을 용매로 한 처리보다 중량변화와 수축률이 낮게 나타났으며, 특히 수용액 PEG40% 처리가 가장 수축률이 낮아 치수안정화효과가 우수한 것으로 나타났다(Fig. 3~5).

동결 건조는 자연건조와 달리 목재를 동결상태(고체)에서 수분을 건조시키는 것으로 목재 내의 함유수분이 5%이하로 거의 전건에 가깝게 건조된다. 이러한 건조는 과도건조로 건조과정 중에 열화된 목재조직에 미세할렬과 균열 등을 발생시킨다. 전처리한 고분자 PEG는 과도건조를 방지하지 못하며 단지 물리적 강도만을 부여한다. 그러므로 동결 건조된 목재가 습한 공간에 방치되면 수분을 흡습하여 확산된 PEG가 목재내부에 용해 흡착하면서 취약한 목재조직이 지탱하지 못하고 목재의 외형이 변형되는 것으로 판단된다.

4. 결론

열화가 많이 된 수침 고목재(토탄층 물푸레나무)를 동결 건조하기 전에 물과 t-butanol을 용매로 하여 PEG 농도를 10~80%로 다양하게 처리한 후 동결 건조 하였다. 건조 후 여러 가지 습도 조건에서 중량변화율과 수축률을 측정하여 치수안정화 효과를 확인하였다.

건조 후 습도 조건에 따른 상태 변화에서는 수용액으로 처리한 시편이 t-butanol을 용매로 처리한 시편보다 치수안정성이 우수하였다. 이러한 결과는 t-butanol을 용매로 한 처리는 유기용매치환으로 인하여 목재섬유의 유연성이 저하되고 동결 건조 후 목재조직은 과도한 건조로 인하여 미세할렬이 다수 발생되기 때문으로 판단된다. 과도건조에 의해 발생된 미세할렬은 목재조직을 더욱 취약하게 만들며, 고습도에서 PEG가 수분을 흡습하면서 목재조직 내부에 용해 흡착될 때 취약한 목재가 이를 지탱하지 못하여 수축이 일어난 것으로 보인다.

본 연구결과 열화가 많이 진행된(최대흡수율 800%) 수침 고목재의 경우는 t-butanol을 용매로 이용하지 않더라도 PEG 수용액(40% 정도)으로 전처리 하는 것이 동결 건조 후 습도 변화에 따른 치수안정성이 우수한 것으로 확인되었다.

참고문헌

- 김수철, 박원규, 이용희. 2000. 고함수율 수침 고목재의 동결 건조를 위한 PEG전처리 농도 및 용매 설정. 보존과학회지 9: 40-47.
- 박상진, 이종윤, 조남석, 조병목. 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. pp. 161-165.
- 이용희. 1997. 저습지 출토 목재유물의 보존과 현황. 보존과학회지. 6(2): 126-140.
- Ambrose, W. R. 1990. Application of freeze-drying to archaeological wood. The American Chemical Society. pp. 235-262.
- Cook, C. and Grattan, D. W. 1984. A practical comparative study of treatments for waterlogged wood - part III-Pretreatment solutions for freeze-drying. In Proceedings of the Second ICOM Waterlogged Working Group Conference. Grenoble. pp. 219-239.
- Grattan, D. W. and Clarke, R. W. 1987. Conservation of Waterlogged wood-The use of sugar-in C Person. Conservation of marine archaeological objects. Butterworths. London. pp. 167-169.
- Jensen, P., Jorgen, G. and Schnell, U. 2001. The 8th ICOM-Group on wet Organic Archaeological Material (WOAM) Conference. Stockholm.