

전통 한지의 온·습도 변화에 따른 기대 수명

이혜윤 · 한성희* · 송철용**
국립문화재연구소 보존과학연구실,
*국립현대미술관 학예연구실,
**중앙대학교 생명과학과

Effects of Temperature and Humidity on the Permanence and Durability of Traditional Paper (Hanji)

Hye-Yun Lee, Sung-Hee Han* and Chul-Yong Song**

Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Properties

*Curatorial Office, National Museum of Contemporary Art

**Department of Life Science, Chung-Ang University

1. 서론

인류 역사의 기록은 종이의 제조 기술과 보관 방법이 발달함에 따라 과거의 역사 기록이 현재까지 존재하게 되었다. 우리나라에서 한지가 처음 제조된 시기는 명확하지 않으나 대체로 고구려(A.D. 372)시대 제조된 것으로 추정된다. 한지(漢紙: 닥나무종이, 手草紙)는 고려, 조선시대를 거쳐 현재까지 대부분 기록의 전달매체로써 그 역할을 해오고 있다. 현재 우리나라에서는 양지와 한지 두 종류의 종이가 사용되고 있다. 양지는 19C 후반에 목재펄프로 만들어진 종이가 서양에서 수입되면서 그 기술도 함께 도입되어 현재 우리가 주로 사용하고 있으며, 양지의 경우 손상의 원인을 밝히고자 많은 연구들이 이루어져왔으나, 우리나라의 전통한지에 대해서는 아직 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 전통한지 3종에 대한 온·습도조건별 인공열화를 통하여 종이의 물리적 손상정도를 조사하고 내절강도의 열화속도를 이용하여 온·습도에 따른 종이별 기대수명을 측정하였다. 지질의 화학적 손상을 규명하기 위해서 TG-DTA, X-ray diffractometry를 통해서 지질의 열중량분석과, 결합분해에너지 그리고 셀룰로스의 결정화도를 조사하였으며, 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였기에 이를 보고한다.

Table 1. The condition of temperature and humidity for aging study in these prepared papers

Sample	Condition of Temperature and Humidity
A (20°C)	A-1 Temperature 20°C, Humidity 40%
	A-2 Temperature 20°C, Humidity 60%
	A-3 Temperature 20°C, Humidity 80%
	A-4 Temperature 20°C, Humidity 100%
B (80°C)	B-1 Temperature 80°C, Humidity 40%
	B-2 Temperature 80°C, Humidity 60%
	B-3 Temperature 80°C, Humidity 80%
	B-4 Temperature 80°C, Humidity 100%
C (20°C/-20°C)	C-1 Change of Temperature from 20°C to -20°C, Humidity 40%
	C-2 Change of Temperature from 20°C to -20°C, Humidity 60%
	C-3 Change of Temperature from 20°C to -20°C, Humidity 80%
	C-4 Change of Temperature from 20°C to -20°C, Humidity 100%

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

전통 한지의 종이시편은 수초지(手草紙)로 현재 지류문화재 배접 시 사용되고 있는 종이로 풍산한지에서 제조된 종이 3종(투명배접지, 양건지, 창호지)을 가로 15 mm, 세로 110 mm 로 절단하여 각 조건에 따라 15편씩 총 2,700편(종이 3종, 온·습도 12조건, 시편 15편, 5 회 측정)을 제조하였다. 수분 활성시약 3종(Potassium carbonate 40%, Ammonium nitrate 60%, Potassium chloride 80%) 및 멸균 증류수(D.W. 100%)로 상대습도를 조절 한 밀폐용기 내에 제조된 시편을 넣고, 항온조건 20°C, 80°C, 그리고 20°C/-20°C로 1일 교차시킨 조건으로 인공열화를 실시하여 3개월마다 시료 15편씩 채취하여 제반 실험을 실시 하였다(Table 1).

2.2. 실험방법

(1) 내절강도 및 기대수명

시료의 상태 및 노화도를 측정하기 위해 내절강도를 산정하여, 내절강도 규격(KS M 7056)에 의거하여 1kg 하중 하에서 내절강도기(Toyoseiki MIT-S, JAPAN)로 15회 측정 한 후 평균값을 산정하였으며, 한지의 기대수명은 손상속도를 예측하는 방법으로 내절강도를 측 정 값을 Wilson 등(1955)의 방법에 따라 속도상수 K를 산출하여 비교 관찰하였다.

(2) 결합분해 에너지

열분해를 통해 얻어진 기울기 1.67%/min의 중량감소가 이루어지는 온도를 추정하여 Korshak-Vinogradova식 등(1980)에 대입하여 산출하였다.

(3) 상대 결정화도 측정

한지의 온·습도 변화에 따른 셀룰로오즈 섬유의 구조를 측정하기 위하여 X-ray diffractometry(MXP 18VA, JAPAN)를 이용하여 결정화도를 분석하였다. X선은 Ni 필터로 단색화하여 사용하였고 관전압은 30 kV, 관전류는 30 mA로 일정하게 유지하면서 반사법에 의해 회절실험을 실시하였다.

(4) SEM 미세구조 관찰

종이의 시편에 따른 섬유 손상정도를 파악하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL-JSM 5910 LV)을 이용하였다. 먼저 각각의 시편을 카본테이프를 시료를 고착시킨 후 gold coating을 이용하여 시편의 표면 및 섬유상태를 사진촬영을 하였다.

3. 실험결과

3.1. 인공손상에 의한 종이의 내절강도 및 기대수명

전통한지의 온·습도 조건별 종이의 손상도를 확인하기 위하여 내절강도를 측정한 결과 투명배접지, 창호지, 양건지 모두 20°C 항온에서 처리된 모든 시편은 대조군(20°C, 60%)과 비교하여 볼 때 재질상태 변화가 거의 나타나지 않았으나, 투명배접지와 양건지는 B-4(80°C, 100%)조건으로 처리된 시편의 내절강도 차가 15와 113으로 나타나 손상도가 가장 크게 나타났다. 또한 창호지의 경우 내절강도 측정결과 C-1(20°C/-20°C, 40%) 조건에서 내절강도 차가 73으로 나타나 손상도가 가장 컸으며, 전체적으로 고온(80°C)·고습(100%)의 손상조건보다 일일교차(20°C/-20°C) 시편에서 손상도가 크게 측정되었다. 온·습도 변화에 따른 한지의 기대수명 결과, 전통한지 3종의 직선 회귀식의 상관계수 값은 -0.825~-0.999로 높은 유의성을 확인할 수 있었으며, 손상시간에 따른 종이의 기대수명은 투명배접지의 경우 대조군(20°C, 60%)에 비해 B-1시편(80°C, 40%)은 74일로 기대수명이 가장 짧게 나타났고, 창호지는 C-1시편(20°C/-20°C, 40%)으로서 기대수명이 24일 이었다. 양건지는 C-2시편(20°C/-20°C, 60%)이 30일로 가장 짧은 기대수명을 보였다(Table 2).

3.2. 인공손상에 따른 종이의 물리·화학적 상태조사

1) 결합분해에너지

결합분해 에너지는 전통한지의 주 구성성분인 셀룰로오즈의 고분자 중량이 반감되는 부분

Table 2. The calculating table of expected life through the correlation coefficient of 3 kinds of Hanji

Sample	Aging rate constant (sec ⁻¹)	Comparative life	Day*		
Thin Lining Paper	A-1	2.51×10^{-8}	1.34	207	
	A-2	3.38×10^{-8}	1.00	154	
	A-3	1.45×10^{-8}	2.33	360	
	A-4	2.72×10^{-8}	1.24	191	
	B-1	6.97×10^{-8}	0.48	74	
	B-2	2.67×10^{-8}	1.26	194	
	B-3	3.05×10^{-8}	1.13	179	
	B-4	3.36×10^{-8}	1.00	154	
	C-1	2.77×10^{-8}	1.22	188	
	C-2	1.90×10^{-8}	1.77	273	
	C-3	1.88×10^{-8}	1.79	276	
	C-4	4.75×10^{-8}	0.71	109	
	Korea Window Paper	A-1	3.35×10^{-8}	1.18	75
		A-2	3.96×10^{-8}	1.00	64
		A-3	4.92×10^{-8}	0.80	51
		A-4	5.71×10^{-8}	0.69	44
B-1		5.11×10^{-8}	0.77	49	
B-2		4.31×10^{-8}	0.91	58	
B-3		8.22×10^{-8}	0.48	30	
B-4		6.91×10^{-8}	0.57	36	
C-1		10.3×10^{-8}	0.38	24	
C-2		10.1×10^{-8}	0.39	25	
C-3		5.56×10^{-8}	0.71	45	
C-4		6.02×10^{-8}	0.65	42	
Yang gun ji	A-1	2.01×10^{-8}	1.11	81	
	A-2	2.24×10^{-8}	1.00	73	
	A-3	2.06×10^{-8}	0.84	79	
	A-4	5.24×10^{-8}	0.42	31	
	B-1	1.41×10^{-8}	1.59	116	
	B-3	2.54×10^{-8}	0.88	64	
	B-3	2.30×10^{-8}	0.97	71	
	B-4	2.55×10^{-8}	0.87	64	
	C-1	2.16×10^{-8}	1.03	75	
	C-2	5.44×10^{-8}	0.41	30	
	C-3	3.26×10^{-8}	0.68	50	
	C-4	3.10×10^{-8}	0.72	52	

*Estimated day to reach a half folding endurance.

을 측정하여 셀룰로오스간의 분해되는 에너지를 측정하고자, TG-DTA를 측정한 결과 투명 배접지는 대조군(20°C, 60%)과 비교하여 불 때 B-2시편(80°C, 60%)이 285.51 KJ/mol로 가장 낮게 나타났으며, 창호지는 B-3시편(80°C, 80%)이 272.84 KJ/mol로 가장 낮게 나타나 손상이 진행되고 있음을 확인하였다. 양건지는 C-4시편(20°C/-20°C, 100%)이 273.47 KJ/mol로 가장 낮게 나타나 손상이 진행되고 있었다. 전통한지 3종 모두 80°C 항온조건과 교차(20°C/-20°C) 조건에서 낮게 나타난 것이 확인되었다.

2) X-선 상대결정화도

X-선 결정화도는 셀룰로오스의 결정화상태의 변화를 확인하여 셀룰로오스의 결정영역에 해당하는 부분의 손상을 확인하고자, X선 회절도를 측정한 결과 전통한지 3종은 대체로 80°C 항온조건보다 20°C/-20°C의 교차조건에서 상대 결정화도가 낮게 나타났으며, 이 조건에서 한지의 주 구성원인 셀룰로오스의 손상 변화가 빠르게 진행되었다. 또한 20°C/-20°C의 교차 조건에서는 투명배접지, 양건지 등 2종이 상대 결정화도가 낮게 나타나 손상이 빠르게 진행되고 있었는데, 이것은 전통한지 3종의 물리적 손상도가 가장 빠르게 진행되는 조건과 동일하였다.

3) SEM 미세구조 관찰

지류문화재에서 배접시 가장 많이 사용되고 있는 전통한지 3종의 손상정도를 측정한 결과, 인공손상 처리 전 대조군(20°C, 60%)은 비교적 평평하고 매끄러운 형태를 보이고 있어, 셀룰로오스 섬유결합이 좋은 것을 확인되었다. 그러나 12개월간 손상시킨 C-4시편(20°C/-20°C, 100%)의 경우 3종의 종이시편 모두 대조군 보다 섬유 표면에 심한 잔주름이나, 표면침식, 비틀림의 섬유형태 변화가 뚜렷하게 나타났다.

4. 고찰

이번에 연구된 전통한지의 온·습도 변화에 따른 손상도를 측정한 결과, 양지의 고온의 조건에서 급격한 손상이 발생한다는 보고와 달리, 전통한지에서는 고온(80°C)의 조건보다는 일일교차(20°C/-20°C)에 의한 손상도가 더 크게 나타났는데, 이는 종이 내 구성성분인 셀룰로오스 포도당 구조의 비결정영역 부분이 급격한 온도변화에 따라 수축, 이완되면서 셀룰로오스간의 수소결합을 끊어 섬유간의 강도를 저하시켜, 화학적 손상보다는 물리적 손상이 크게 발생하는 것을 확인하였다. 또한 내절강도를 이용한 기대수명과 향후 비파괴적인 화학적 분석방법을 이용한 전통한지의 기대수명을 정량화시킴으로써 지류문화재의 보존을 위한 물리·화학적 기초자료를 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 신종호. 1991. 인공열화에 의한 종이 Permanence의 물리·화학적 및 속도 론적 연구. 충남대학교대학원 박사학위논문.
2. 조형균. 1996. 한국전통기술이 국제화에 관한 연구 -한지분야-. 한국과학재단.
3. Browning, B. L. and W. A. Wink. 1968. Studies on the permanence and durability of paper. Tappi 51(4): 156-163.
4. Segal, L, J. J. Creely, Jr. A. E. Martin, and C. M. Conrad. 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Textile Res. J. 29: 786-794.
5. Van Krevelen, D. W. 1980. Properties of Polymer. Elsevier: 459.
6. Wilson, W. K., J. L. Harvey, J. Mandel, and T. Workman. 1955. Accelerated aging of record papers compared with normal aging. Tappi 38(9): 543~571.