

열화된 종이의 개질 변화 특성

이귀복*¹⁾, 전양²⁾, 서영범²⁾, 박소연²⁾

국립중앙도서관 자료보존실¹⁾, 충남대학교 임산공학과²⁾

1. 서 론

국내 소장된 종이자료의 상태를 조사한 결과 문·도서류의 90% 이상이 산성용지로 되어 있었으며, 소장문서의 60%정도가 열화(劣化)상태로 진행 중이고, 10~11%는 수선·복원이 필요한 상태로 파악되었다.

종이자료의 열화 유형으로 황변화, 건조화, 산성화, 바스러짐이 대부분이었으며, 그 훼손 유형의 근본적인 원인은 산성용지의 사용과 보존하는 과정에서 자연적인 건조화, 산성화로 기인된 것으로 밝혀졌다. 이러한 건조화 및 산성화 예방 방법을 강구하지 않으면 중요한 종이자료의 훼손이 가속화되고 향후 막대한 처리비용을 감당해야 한다.

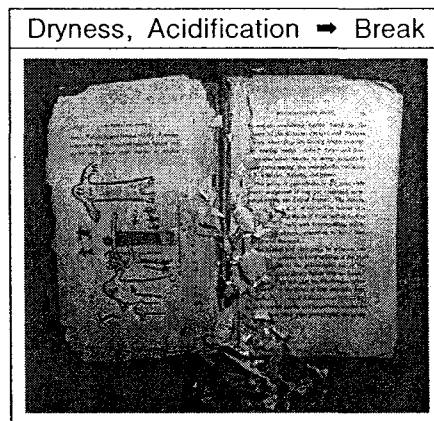


Fig. 1. 건조화 및 산성화가 진행되어 바스러진 종이자료

본 연구에서는 일정한 환경에서 장기간 보존된 종이자료의 연대별 열화 특성과 물성을 자세하게 분석하고, 건조화 및 산성화 예방을 위해서 2가지 방법으로 처리하여 그

효과를 평가하였다. 첫째, 문화재 복원전문가들이 일반적으로 사용하고 있는 물(중류수)로 세척 처리하였으며, 둘째, 인위적으로 전기분해를 통해서 얻어진 알칼리수(OH⁻이온수)로 세척 처리하였다. 이와 같이 물(중류수)과 알칼리수를 이용하여 이미 열화된 종이섬유의 수분함량을 개질화시켜고 종이나 수분과 pH변화에 대하여 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용한 공시재료는 장기간 보존에 따라 이미 어느 정도 열화가 진행된 자료부터 최근의 자료에 이르기까지 1950년도부터 10년 단위로 구분하여 연대별(1955, 1968, 1975, 1986, 1992, 2000년)로 종이자료를 선별하였으며, 실제 연대별로 선별된 자료의 종이에 대한 물성을 측정된 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. 연대별 공시편의 물성

Year	Grammage (g/m ²)	Thickness (μm)	Density (Kg/m ³)	pH	Moisture (%)	Color		
						L*	a*	b*
1955	54.9	121.1	453.3	4.00	3.65	77.77	2.62	23.27
1968	55.6	120.7	460.6	4.18	4.95	78.63	0.25	21.32
1975	64.4	110.5	582.8	4.81	4.80	82.18	-0.57	13.57
1986	69.2	115.0	601.7	5.12	4.85	87.64	-1.85	15.72
1992	69.0	94.9	727.1	6.50	5.60	88.06	-2.81	11.52
2000	76.7	104.1	736.8	7.66	6.10	90.19	-2.30	8.68

2.2 실험방법

2.2.1 연대별 종이 특성 분석

연대별 종이시편의 특성을 파악하기 위해서 섬유 관독(기계펄프 or 화학펄프)은

Hertzberg Stain Solution, C-Stain용액을 염색 후 광학현미경을 이용하여 섬유 종류, 섬유의 길이, 훼손상태 등을 관찰하였다.

또한, 연대별 충전제 사용여부 및 종류분석을 하기 위해서 시편의 회분 함량 측정과 준비된 시편을 Au-ion coating 후 주사전자현미경으로 촬영하였다.

2.2.2 조습 및 탈산처리

조습 및 탈산처리액으로 일반 증류수(pH 6.0~6.5)와 알칼리수(pH 10.5~11.0)를 사용하였다. 넓은 4각 트레이에 공시재료를 연도별로 구분하여 각각 증류수와 알칼리수를 담아 15분간 침전시키고 지속적으로 흔들어 준 후, 처리가 끝난 시편은 중성매트 사이에 넣어 압착조건을 실시하고 압착 시 2회 이상 중성매트를 교체한다.

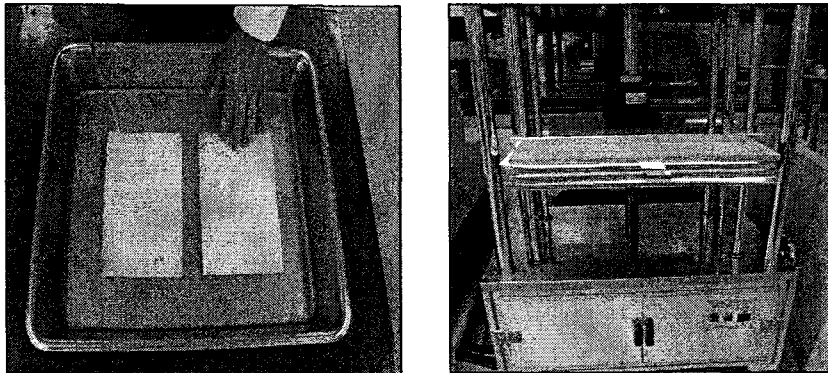


Fig. 2. 조습처리 및 압착프레스 작업

2.2.3 인공열화 후 종이수분 및 pH변화 관찰

인공열화 장비로는 고온고습기(ADVANTEC THE 05IFA) 장비를 이용하였다. 인공적인 열화 조건은 도서관 자료보존서고의 보존환경기준인 온도 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $50\pm 5\%$ 를 고려하여 온도와 습도를 혼합 적용한 온도 $80\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $80\pm 2\%$ 에서 열화 처리하였다. 물(증류수)과 알칼리수로 처리된 연도별 공시재료를 각각 10일, 20일간 인공열화를 실시하고 종이내부 수분함량 및 pH변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연대별 종이 특성 평가

연대별 종이의 특성을 Hertzberg Stain Solution 및 C-Stain으로 염색하여 관찰한 결과 1955, 1968, 1986년 시편은 황갈색인 기계펄프가 대부분이고, 1975, 1992, 2000년 시편은 회적색과 회적보라색으로 기계펄프와 화학펄프가 혼합된 것으로 판단된다.

또한, 연대별 충전제 사용여부 및 종류 분석을 위해 먼저 연도별 시편의 회분측정 결과(Table 2.) 1955, 1968년 시편에서 각각 0.9%, 3.7%로 회분량이 매우 적었으며, 1975년 이후 시편들에서는 회분량이 크게 증가된 것을 알 수 있었다.

Table 2. 연대별 회분 함량

Year		1955	1968	1975	1986	1992	2000
Ash(%)	400℃	0.4	3.7	18.5	17.5	24.3	16.5
	900℃	0.9	3.7	18.1	16.6	23.4	13.3

보다 자세한 충전제 종류를 알고자 연도별 시료의 E-SEM 촬영결과(Fig. 3) 1975, 1992년 시편에서 Mg, Si 원소가 검출되어 Talc 종류의 충전제가 사용된 것으로 판단되며, 2000년 시편에서 Al, Si, Ca 원소가 검출되어 CaCO₃ 과 Clay 종류의 충전제가 사용된 것으로 판단된다. 다른 연대의 시편에서는 충전제로 판단하기에는 매우 적은 원소들이 검출되었다.

회분 분석과 E-SEM 촬영결과를 비교 분석하면 회분량이 많은 1975, 1992, 2000년 시편에서 충전제로 사용된 Talc, CaCO₃, Clay 성분의 원소가 검출되어 서로 일치되는 결과를 얻을 수 있었다.

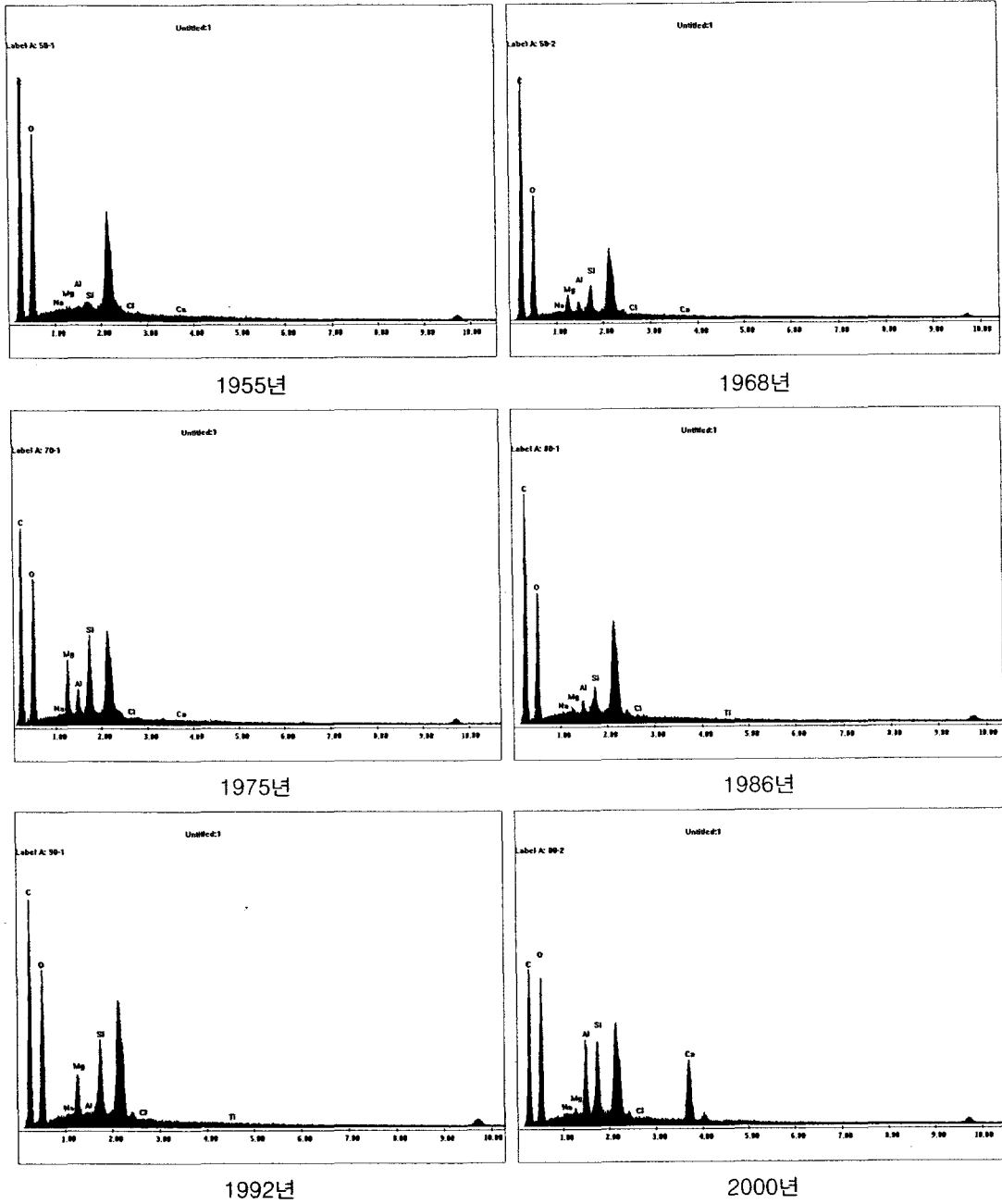


Fig. 3. 연대별 E-SEM 분석 결과

3.2 조습 및 탈산처리 평가

연대별 종이 시편에 대하여 증류수와 알칼리수를 이용하여 조습 및 탈산처리한 결과 건조화된 종이내부에 수분이 공급되면서 산성성분이 물속에 서서히 녹아 나와 종이의 함수율과 pH변화를 가져왔다.

종이내 수분과 pH는 연도별로 차이가 있으나, 전체시편에서 증가하는 것으로 나타났다. 1975년 이전의 시편에서 더 효과적이었다. 동일한 처리 시 증류수보다 알칼리수가 종이내 수분공급과 산성성분을 중화시켜주는 효과가 높았으며, 오래된 자료일수록 상승의 폭이 크게 나타났다.

Table 3. 연대별 시편의 증류수 및 알칼리수 처리 시 수분과 pH 변화

Year	Water	Moisture(%)		pH	
		Blank	Treatment	Blank	Treatment
1955	D.W	3.90	5.70	4.00	5.15
	A.W	3.90	7.40	4.00	6.78
1968	D.W	4.95	5.90	4.18	5.52
	A.W	5.30	7.70	4.18	7.62
1975	D.W	4.65	5.80	4.81	5.77
	A.W	4.75	6.80	4.81	6.66
1986	D.W	4.90	5.60	5.12	6.09
	A.W	5.40	6.60	5.12	6.72
1992	D.W	5.85	6.50	6.50	6.57
	A.W	6.40	7.10	6.50	7.65
2000	D.W	6.10	6.50	7.66	8.93
	A.W	6.75	7.20	7.66	9.88

* D.W : Distilled water A.W : Alkali water

3.3 인공열화를 통한 지속성 평가

조습 및 탈산처리된 연대별 종이 시편을 온도 $80\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $80\pm 2\%$ 조건에서 각각 10일과 20일 인공열화시 증류수와 알칼리수의 처리효과에 대한 지속성 평가를 하였다.

증류수로 처리된 시편은 20일 열화시 처리전 공시편의 pH 수준 또는 그 이하로 떨어져 산성화 상태로 다시 되돌아갔으나, 알칼리수로 처리된 시편은 1986년 이전 시편에서 공시편의 pH 보다 높은 수준으로 유지되었다. 그러나 공시편 자체의 pH가 중성으로 거의 산성화가 진행되지 않은 1992, 2000년 시편에서는 증류수 및 알칼리수 처리 효과는 미비한 것으로 판단된다.

Table 4. 연대별 증류수 및 알칼리수 처리 후 인공열화 시 pH 변화

Year	Water	Blank pH	Treatment pH	Aging-10days pH	Aging-20days pH
1955	D.W	4.00	5.15	4.21	3.85
	A.W	4.00	6.78	5.80	5.42
1968	D.W	4.18	5.52	4.05	4.14
	A.W	4.18	7.62	5.96	4.90
1975	D.W	4.81	5.77	4.12	3.82
	A.W	4.81	6.66	6.29	5.24
1986	D.W	5.12	6.09	4.54	4.19
	A.W	5.12	6.72	6.00	5.12
1992	D.W	6.50	6.57	5.70	5.21
	A.W	6.50	7.65	6.93	6.46
2000	D.W	7.66	8.93	8.14	7.35
	A.W	7.66	9.88	8.07	7.60

* D.W : Distilled water A.W : Alkali water

4. 결 론

열화된 종이자료는 자체의 보존수명연장을 위해서는 종이내 적당한 수분과 중성수준의 pH 유지가 매우 중요한 보존인자이며, 일정한 보존환경을 갖춘 서고 조건에서 보존하고 있는 종이자료의 경우라도, 연대별 물성을 분석한 결과 30년 정도 지난 1975년 이전의 종이자료는 조습처리 및 탈산처리가 요구되는 상태로 열화 되었음을 알 수 있었다.

본 실험에서는 기존 증류수에 의한 방법과 새로운 방법으로 제시한 알칼리수에 의한 조습과 탈산처리 효과를 비교한 결과 알칼리수의 특성상 종이와의 친수성이 강하고 침투성이 우수하여 종이내 수분공급이 빠르고 그 지속적인 측면에서도 효과적이었다. 또한, 탈산처리 효과 측면에서도 일반 증류수로 처리하는 것보다 알칼리수로 처리 시 종이내 산성성분의 중화능력이 더 높은 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 서영범. 섬유특성(II). 제10회 제지기술자 정기교육 : 섬유특성과 지료조성 공정에 의한 종이 특성의 변화, (2004) : 25-98.
2. 鈴木 英治. 紙の劣化と資料保存. 東京 : 日本圖書館協會, 1993.
3. Giovanna Piantanida, Marina Bicchieri, Chalo Colizza. Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper. *Polymer*, 46(2005) : 12313-12321.