

지류보존처리를 위한 염색보수지의 매염제에 따른 열화특성 연구

지주연 | 위광철¹
한서대학교 문화재보존과학연구센터

Study on Aging Characteristics Depending on the Utilized Mordants of Dyed Restoration Paper for Paper Conservation

Joo-yeon Jee | Koang-Chul Wi¹

The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

¹Corresponding Author: kcwi@hanseo.ac.kr, +82-41-660-1043

초록 본 연구에서는 손상된 지류문화재의 수리복원 과정에서 사용되는 염색보수지의 제작에 있어 매염제가 바탕종이에 어떠한 영향을 주는지 확인하고자 현재 시판되는 대표적인 합성매염제 4종류 [K_2CO_3 , $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4$]를 선정하여 시료를 제작하고 자외선, 온-습도를 이용한 인공열화를 통해 열화 후 색도 측정, 인장지수 측정, pH측정(산성화 정도)을 실시하고 그에 따른 물성변화를 확인하였다. 색도 측정 결과 K_2CO_3 매염 시료의 ΔE^*ab 값이 가장 크게 나타났으며 인장지수 측정 결과 열화시간에 따라 염색시료의 강도는 모두 저하하였으나 매염제에 따른 변화는 뚜렷하지 않음을 알 수 있었다. 산성도 측정 결과 $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 와 $FeSO_4$ 로 매염한 시료의 pH값이 6이하로 감소하였다. 실험 결과를 통하여 보수지 염색에서 사용되는 매염제는 바탕종이의 염색 특성 및 노화에 영향을 주는 것으로 확인 되었다.

중심어: 염색보수지, 매염제, 열화특성, 색도, 인장지수

ABSTRACT The following study tests for the effects of mordants on the production of restoration papers during the conservation process of damaged paper artifacts. For this, four different types of synthetic mordants that are being marketed currently (K_2CO_3 , $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4$) were selected to produce samples for measuring variable properties through artificial degradation. The research conducts tests for changes in color, tensile index, and pH level (degree of acidity). The results for changes in color have shown that the value of ΔE^*ab of K_2CO_3 mordant sample was the highest, and the tests for tensile index have shown that the strength of dyeing sample was decreased in accordance with the aging time, but Changes according to the mordant was not evident. Finally, the findings for pH level have shown that samples with $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ and $FeSO_4$ have pH levels drop below 6. As a result, the research have concluded that mordants used for dyeing restoration paper were identified to have an affect in the dyeing and aging characteristics of the paper.

Key Words: Dyed restoration paper, Mordant, Aging characteristics, Color, Tensil index

1. 서론

지류문화재는 식물성 섬유인 cellulose로 이루어져 있으며 노출된 환경이나 급변하는 온·습도에 따라 구조가 쉽게 변형되며 보존처리 과정을 통해 수리, 복원된다. 그 과정에서 결손부 보수, 배접, 장황비단의 배접 등 유물의 고색(古色)을 맞추기 위해 염색된 보수지가 사용(Tokyo National Museum, 2004)되는데 결손부의 크기 및 색상이 다양하므로 유물의 상태와 재질 특성에 따라 이질감을 줄이기 위해 유사한 재질로 염색을 하고 있다. 이는 지류문화재의 지속적인 보관 및 유물의 감상을 용이하게 하므로 염색보수지의 제작에 있어 천연염색은 중요한 역할을 차지한다.

천연염색(天然染色)은 자연에서 채취된 색소가 염색대상과 흡착되는 특성을 이용하여 염색하는 것을 말한다. 현존하는 지류문화재 중에서 황벽염색을 이용한 능화지(Kim, 2007)나 쪽물을 들인 사경(Chen, 2007), 홍화로 물들인 흥패지(Jung, 2011) 등 실제로 천연염색이 적용된 사례를 쉽게 찾아볼 수 있다.

문화재 보존처리의 목적이 아닌 일반적인 천연염색은 미적 추구, 우수한 염착성과 색이 빠지지 않는 비가역적인 효과 및 한 가지 염료로도 다양한 색상을 구현시키기 위한 목적으로 화학적 재료인 산성매염제, 알칼리매염제, 알루미늄매염제, 금속매염제 등과 같이 여러 가지 합성매염제를 사용하고 있다.

반면 지류문화재 보존 수복 시 사용되는 천연염색은 색상의 재현뿐만 아니라 염색되는 바탕 재질의 물성 자체가 비교적 안정되어 보존처리 후에도 재료의 지속적인 안정화를 유지해야 한다. 따라서 염색과정에서도 높은 온도나 지나친 염색시간은 섬유의 풀어짐을 야기 시켜 한지의 강도를 떨어뜨리고 부풀게 하여 두께를 증가시킬 우려가 있으므로 유의해야 한다(Cho, 2010). 또한 농도가 진하고 눈에 띄는 선명한 색상을 발현시키는 일반적인 염색의 목적과는 다르게 시간의 흐름에 따라 변화된 유물 자체의 고색(古色)과 어우러지는 색상 발현을 염색의 목적으로 두고 있다.

따라서 본 연구는 지류문화재 보존처리 상황에서 천연염색시 바탕종이에 비교적 안정적인 매염제를 제시하는데

그 목적을 가진다. 이를 위해 바탕 종이에 일반적으로 사용되는 매염제들을 적용하여 염색한 후 시료의 열화를 통해 색상 및 물성변화를 측정하여 그 결과를 바탕으로 시료의 퇴색과 산성도에 중점을 두고 화학성분인 매염제가 바탕종이에 어떠한 영향을 미치는지 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 바탕종이

바탕종이는 국산닥(70%) 펄프를 이용하여 외발 초지한 평량 20g/m²의 닥지와 회화문화재 1차 배접지로 사용되는 평량 33g/m²의 시판 죽지(중국 선지)를 사용하였다(Table 1).

2.1.2. 염료

염색보수지 제작 시 본래 유물의 색상과 유사한 색을 발현하는 탄닌계 오리나무 열매(Figure 1) 염료를 40%(o.w.f) 농도로 추출하였다. 추출한 염액을 교반하여 체에 걸러 상온에서 냉각한 후 사용하였다.

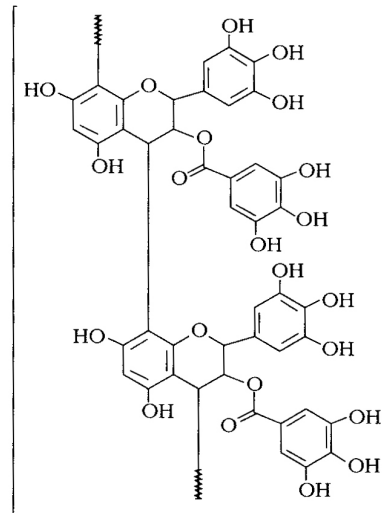


Figure 1. Chemical structure of tannin.

Table 1. Properties of base paper used for sample production.

Paper	Thickness (mm)	Base weight (g/m ²)	Apparent density (g/cm ³)
Dakji (Paper mulberry bast pulp)	0.06	20	0.33
Jukji (bamboo pulp)	0.07	33	0.47

2.1.3. 매염제

매염제로는 탄산칼륨[K₂CO₃, Extra Pure], 명반[AlK(SO₄)₂·12H₂O, Extra Pure], 황산구리[Cu₂SO₄·5H₂O, Extra Pure], 황산제1철[FeSO₄, Extra Pure]을 0.3%(wt)수용액으로 제조하여 사용하였다(Table 2).

2.2. 시료제작

일정크기(40×20 cm)로 절단한 바탕종이(닥지, 죽지)를 낱장으로 각각 1장씩 욕비 1:80의 조건에서 10분 동안 침적시켜 염색하였으며, 죽지의 경우 찢어질 우려가 있어 합성섬유지를 아래에 보강한 후 침적하였다(Figure 2). 예비 실험 결과 후매염 방법이 선매염 방법에 비해 색상관찰 및

유물의 색상 재현에 용이하여 후매염 방법을 이용하였다. 또한 매염제에 따라 시료의 구분이 용이하도록 시료번호를 부여하였다(Table 3).

2.3. 실험방법

2.3.1. 인공열화

내후성 시험기(Q-Sun XE-3 Xenon Test Chamber, Q-LAB, USA)를 이용하여 열화 조건(Oh, S.K., 2009) Black Panel 60℃, Chamber Air 50℃, 습도 55%, UVA-340 nm, 조사량 0.77 W/m²로 시료를 홀더에 고정시켜 노출 시킨 후 KS M ISO 5630-1(종이 및 판지, 가속 노화)에 의거하여 열화 전, 24, 48, 72시간 후의 결과를 바탕으로 매염제

Table 2. Mordants used for sample production.

Mordant	Manufacturer
Potassium Carbonate, K ₂ CO ₃	DUKSAN PURE CHEMICALS
Aluminium Potassium Sulfate, AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	HITECH PHARM
Copper Sulfate, Cu ₂ SO ₄ ·5H ₂ O	DUKSAN PURE CHEMICALS
Iron Sulfate, FeSO ₄	DUKSAN PURE CHEMICALS

Table 3. Sample numbering based on mordants.

Paper	Sample No.	Mordant
Dakji	D-1	Potassium Carbonate, K ₂ CO ₃
	D-2	Aluminium Potassium Sulfate, AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
	D-3	Copper Sulfate, Cu ₂ SO ₄ ·5H ₂ O
	D-4	Iron Sulfate, FeSO ₄
Jukji	J-1	Potassium Carbonate, K ₂ CO ₃
	J-2	Aluminium Potassium Sulfate, AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
	J-3	Copper Sulfate, Cu ₂ SO ₄ ·5H ₂ O
	J-4	Iron Sulfate, FeSO ₄



Figure 2. Dyeing of paper.

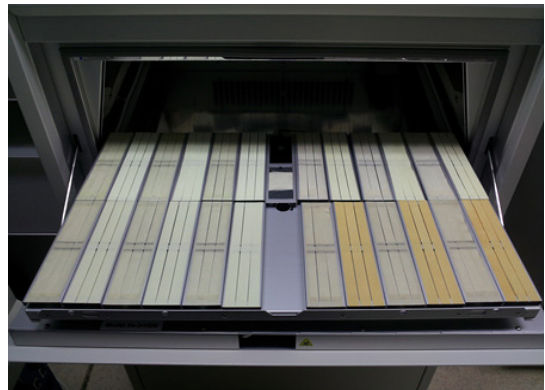


Figure 3. Q-Sun XE-3 xenon test chamber.

에 따른 물성변화를 비교 실험하였다(Figure 3).

2.3.2. 색도 측정

인공열화 전·후 염색 시료의 색도 측정을 통한 변색 정도는 분광측색계(Minolta, CM-2600d, Japan)를 사용하여 시료의 열화 전·후의 동일지점 5곳을 측정하였다. 색상은 색을 표시하는 감각적인 방법인 Munsell(H V/C)과 수치적인 방법인 CIE L*,a*,b* 표색법으로 나타내었다. 색차값의 판정 기준은 미국표준기술원(NIST)에 의한 색차 단위 수치를 참고하였다.

2.3.3. 인장지수 측정

매염제의 종류에 따른 염색 시료가 열화 시간에 따라 어떠한 강도를 가지는지 파악하기 위하여 비교적 섬유 배열이 고르고 접힌 부분이나 주름 등의 부분을 제외하여 발과 직각 방향으로 폭 1.5 cm, 길이 25 cm로 하여 염색한 시료를 재단하였다. 재단된 시료의 위, 아래를 각각 집게에 고정시킨 후 KS M ISO 1924-2 (종이 및 판지-인장 특성의 측정)에 의거하여 만능재료시험기(Instron 3360, USA)를

사용해 측정하였으며 인장속도 20 min/mm, 인장하중 1 kN에서 시험편이 절단 되었을 때 나타난 인장강도를 평균으로 보정하여 인장지수(Tensil Index, Nm/g)로 나타내었다.

2.3.4. 산성도 측정

본 연구에서 염색 시 사용된 매염제의 성분이 인공 열화 전·후의 염색 시료에 미치는 영향을 표면 pH 측정을 통하여 살펴보았다. pH 측정은 평판 유리전극이 부착된 pH meter(Hanna HI 9025, USA)를 사용하여 측정하였으며 5회 측정된 값을 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 색도 측정 결과

열화시간에 따른 시료의 색상변화를 CIE Lab 표색계 방법으로 측정하여 열화 전과 72시간 열화 후의 결과를 Table 4와 Table 5에 나타내었다. 측정 결과 열화 진행에 따라 모

Table 4. Results of changes in color given the differing aging time of dyed samples of alder wood (Dakji).

Sample No.	Aging time (h)	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	Munsell (H V/C)
D-1	0	79.10	3.55	22.86	—	1.4Y 7.8/3.4
	72	92.00	-0.51	1.28	25.46	3.6Y 9.1/0.3
D-2	0	77.61	2.16	25.51	—	3.3Y 7.7/3.2
	72	81.66	0.84	21.65	4.31	3.3Y 8.1/3.1
D-3	0	62.51	8.01	29.08	—	0.3Y 6.2/4.6
	72	65.79	6.84	29.18	3.46	0.9Y 6.6/4.4
D-4	0	43.10	0.01	-0.61	—	1.5Y 4.2/0.2
	72	46.32	-0.07	4.03	5.63	3.1Y 4.6/0.5

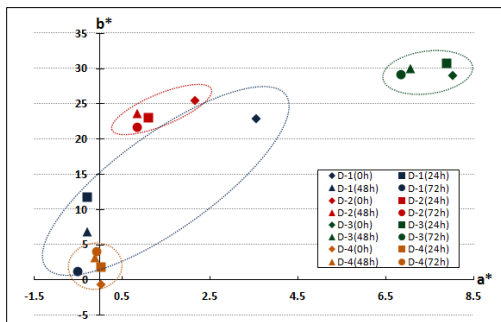


Figure 4. a*, b* changes of dyed samples of alder wood (Dakji).

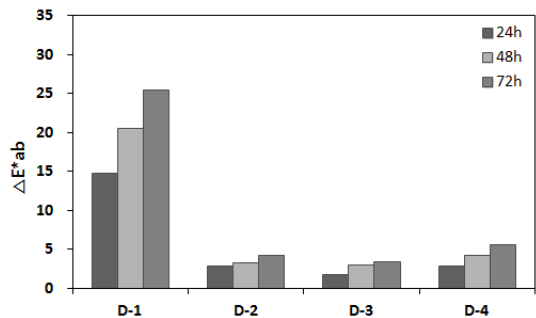


Figure 5. Changes in ΔE^*_{ab} value of dyed samples of alder wood (Dakji).

든 시료의 색상이 갈색계열로 퇴색되었다(Figure 8).

바탕종이가 닳지인 D군 시료(Figure 4, 5) 중 K_2CO_3 매염 시료(D-1)가 72시간 후 ΔE^*ab 값이 25.46으로 퇴색되었으며 $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 매염시료(D-3)의 72시간 후 ΔE^*ab 값이 3.46으로 퇴색되었다. 바탕종이가 죽지인 J군 시료(Figure 6, 7) 또한 K_2CO_3 매염시료(J-1)의 ΔE^*ab 값이 가장 크고 J-3시료의 ΔE^*ab 값이 가장 적게 나타났다.

이는 알칼리 매염제로 알려진 K_2CO_3 이 매염과정에서 H^+ 나 OH^- 의 작용에 의하여 염료의 전자배치가 변화하면서 나타나는 현상으로 시간의 흐름에 따라 색이 가역적으로 변하게 되며 원지에 가까운 색으로 퇴색(Cho, 2010)되었기 때문이다. 따라서 K_2CO_3 매염시료(D-1, J-1)의 경우 지속적인 자외선 노출에 색상이 빠르게 퇴색됨을 확인하였다. 반면 $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 나 $FeSO_4$ (D-3, D-4)과 같이 금속 매염제는 금속이온을 중심으로 염료와 바탕종이가 배위자로 작용하여 착체가 형성되면서 비교적 비가역적인 색변화의 특성을 가진다(Kim and Lee, 2003).

또한 J군 시료는 D군 시료에 비해 ΔE^*ab 값이 적게 나타나는데 이는 바탕종이의 차이로 섬유간의 공간이 큰 닥

지에 비해 섬유가 짧고 Ca, Mg, Si 등의 첨가물이 포함된 죽지(Figure 9)의 경우 섬유사이의 내부 공간이 조밀하여 염료의 염착이 더욱 효과적이었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 인장지수 측정 결과

열화시간에 따른 시료의 인장지수 변화를 Figure 10, Figure 11에 나타내었다. 측정 결과, 시료의 인장지수가 열화 전 측정값에 비하여 감소하였다. 또한 금속매염제인 $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 와 $FeSO_4$ 매염제를 적용한 시료가 비교적 감소하였으나 열화 전, 후 측정값의 차이가 뚜렷하지 않아 매염제의 영향에 의한 인장지수 감소로 단정하기 어려우며 인장지수의 감소는 매염제의 금속이온에 따른 산화 작용 뿐만 아니라 자외선, 온습도에 의한 섬유의 열화 및 수소결합의 파괴 등 다양한 영향에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

3.3. pH 측정 결과

바탕종이의 산성정도를 확인할 수 있는 pH 측정 결과를

Table 5. Results of changes in color given the differing aging time of dyed samples of alder wood (Jukji).

Sample No.	Aging time (h)	L*	a*	b*	ΔE^*ab	Munsell (H V/C)
J-1	0	66.48	5.46	32.03	—	2.0Y 6.6/4.8
	72	70.73	2.40	25.43	8.42	3.2Y 7.0/3.7
J-2	0	64.62	4.41	32.21	—	2.5Y 6.4/4.7
	72	68.86	2.65	27.60	6.49	3.3Y 6.9/3.8
J-3	0	52.21	8.71	35.77	—	1.3Y 5.2/5.4
	72	55.12	6.87	35.10	1.51	2.1Y 5.5/5.1
J-4	0	25.69	3.72	11.50	—	0.7Y 2.7/1.9
	72	33.17	2.68	14.04	7.99	2.1Y 3.4/2.3

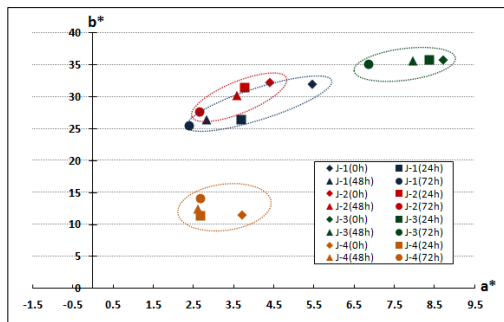


Figure 6. a^* , b^* changes of dyed samples of alder wood (Jukji).

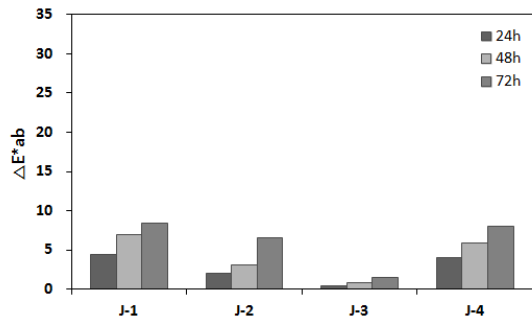


Figure 7. Changes in ΔE^*ab value of dyed samples of alder wood (Jukji).

Table 6에 나타내었다. pH측정에 앞서 염색하기 전 바탕종이 본래의 pH를 측정하였다. 닥지는 pH 7.51, 죽지는 pH 7.93으로 죽지의 pH값이 닥지에 비해 높게 측정되었다. 이는 죽지 제작 과정에서 첨가된 석회, 소다회와 같은 알칼리

성 증해 약품의 영향(Lee, 2012)으로 본지의 pH값이 미비하게 높음을 알 수 있다.

pH 측정 결과, 염색 시료 모두 열화조건에 노출됨에 따라 pH값이 감소하였다(Figure 12, 13). K₂CO₃로 매염한

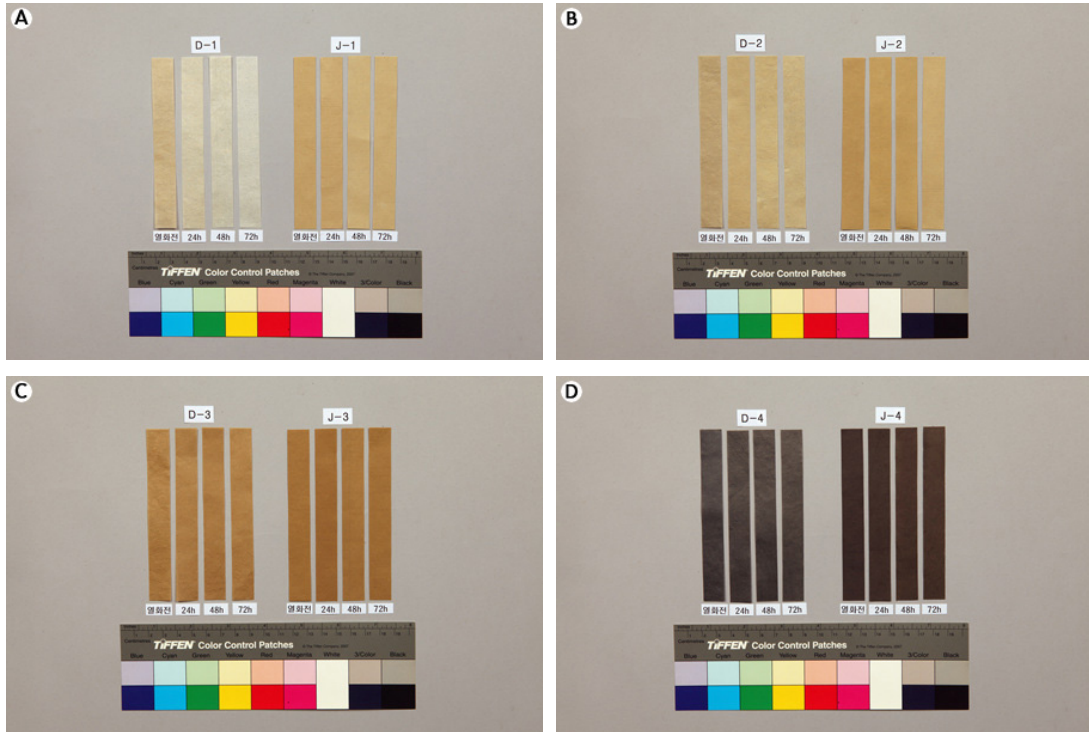
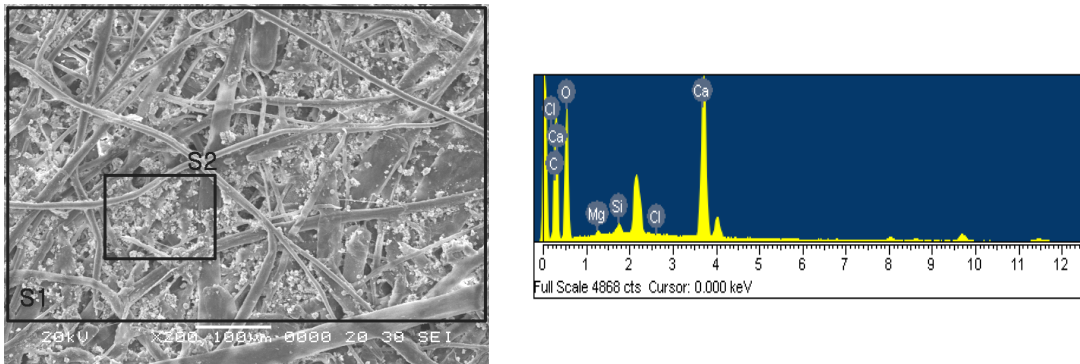


Figure 8. Dyed samples of alder wood by differing degradation time. (A) Potassium carbonate mordant (D-1, J-1), (B) Aluminium potassium sulfate mordant (D-2, J-2), (C) Copper sulfate mordant (D-3, J-3), (D) Iron sulfate mordant (D-4, J-4).



Area	C	O	Mg	Si	Cl	Ca	Total(wt%)
S1	40.76	50.95	0.16	0.29	0.10	7.74	100.00
S2	39.83	51.27	0.22	0.32	0.08	8.27	100.00

Figure 9. SEM-EDS analysis results of the Jukji.

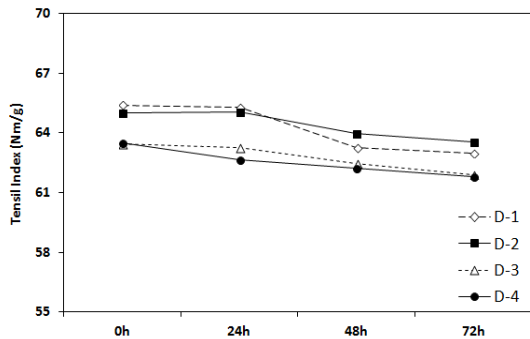


Figure 10. Changes in tensile index by differing mordants used in dyed samples of alder wood (Dakji).

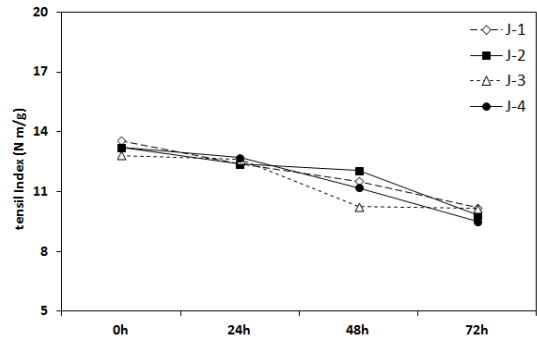


Figure 11. Changes in tensile index by differing mordants used in dyed samples of alder wood (Jukji).

Table 6. Surface pH level given differing aging time of dyed samples of alder wood.

Sample No.	Aging time (h)			
	0	24	48	72
D-1	7.38	7.31	7.18	7.13
D-2	6.75	6.72	6.59	6.57
D-3	6.68	6.63	6.58	6.53
D-4	6.71	6.69	6.62	6.58
J-1	7.52	7.42	7.28	7.10
J-2	6.92	6.90	6.86	6.80
J-3	6.89	6.83	6.80	6.75
J-4	6.84	6.78	6.67	6.61

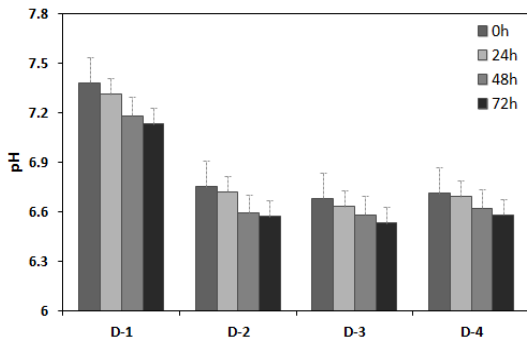


Figure 12. Changes in surface pH level by differing dyed samples of alder wood (Dakji).

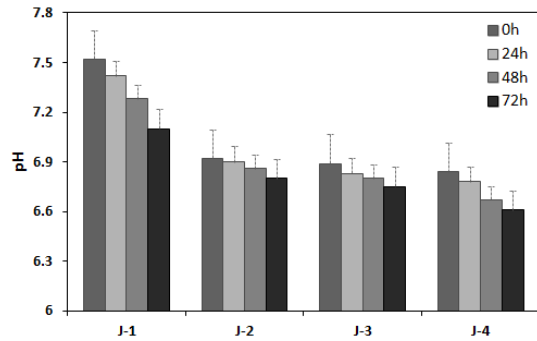


Figure 13. Changes in surface pH level by differing dyed samples of alder wood (Jukji).

D-1, J-1의 경우 열화 후에도 비교적 중성의 pH를 유지한다. 반면 D-2, J-2, D-3, J-3, D-4, J-4의 경우 K_2CO_3 매염시료에 비해 열화 전 pH값이 6이하로 감소하였다(Table 6).

4. 결론

지류문화재 보존처리에 사용되는 염색보수지의 매염제

에 따른 열화특성을 파악하기 위하여 염색시료를 제작하고 실험을 진행하였다. 매염제에 따른 염색시료의 색도 측정 결과 4종의 매염제 중, K_2CO_3 은 열화가 진행될수록 색차가 크게 증가하여 자외선에 의한 색상 퇴색이 빠름을 확인할 수 있었다.

열화가 진행됨에 따라 염색시료의 인장지수는 모두 감소하였으며 특히 섬유 길이와 굵기가 짧고 첨가물이 다량 포함

된 죽지의 경우 닥지에 비하여 인장지수가 현저히 감소하였으나 매염제 종류에 따른 인장지수의 감소 차이는 뚜렷이 나타나지 않았다.

pH측정 결과, 금속이온 매염제의 경우 pH값이 6이하로 감소하여 pH의 감소가 가속화되었음을 확인 할 수 있었다. 따라서 지류문화재 보존처리용 염색지에 금속매염제 적용은 일광견뢰도는 우수하지만 바탕종이에 염료와 함께 흡착하여 시료의 pH 변화에 영향을 주는 것으로 나타났다. 또한 유독성 물질이며 피염물을 취하시킬 수 있어 바탕종이 열화를 가속시키기 때문에 적합하지 않음을 알 수 있었다.

실험을 통해 4종의 매염제 중 K_2CO_3 과 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 이 색상 발색이 우수하며 비교적 열화 정도가 적어 지류문화재 보존처리에 적용 가능하다고 확인되었으나 색상의 퇴색이나 pH 저하를 방지하기 위해서는 보존처리 후 양호한 보존환경 유지가 필요하다. 또한 염색보수지 제작 시 매염제를 극소화 시키면서 물성이 안정적이고 자연스러운 고색(古色)을 발현할 수 있는 염색방법에 관한 지속적인 연구가 필요하다.

참고문헌

- Chen, J.H., 2007, A Study of Koryu's Transcribed Sutra. Sutra Painting in search of Buddhahood. National Museum of Korea. 333. (in Korean)
- Cho, K.R., 2010, Studies on the Natural Dyes. HyengSeul Publish, 232-233. (in Korean)
- Cho, K.R., 2010, Understanding of Natural Dyeing. AChiHun Publish, 61. (in Korean)
- Jung, K.J., 2011, A Study on the Manufacturing of Hong-pae (紅牌: Scarlet certificate of the national examination) Papers in Joseon Period. Jangseogak, 26, 190. (in Korean)
- Kim, J.P. and Lee, J.J., 2003, Natural Dyes in Korea- Traditional Dyes and Natural Dyeing Technology. Seoul National University Press, 56. (in Korean)
- Kim, Y.K., 2007, Research on cover restoration of Neunghwa pattern used in the Joseon dynasty. Master's Thesis in Yongin University, 22. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.C., 2012, Everything You Need to Know about Traditional Korean Paper. Hyeonamsa, 130-131. (in Korean)
- Oh, S.K., 2009, Dyeing and Color Fastness Characteristics of Natural Dyed Korean Traditional Paper (Hanji). Master's Thesis in Chungbuk National University, 12. (in Korean with English abstract)
- Tokyo National Museum, 2004, Conservation Report of Cultural Heritage of Tokyo National Museum VI. 30. (in Japanese)