

종이기록물 보존처리를 위한 나노크기의 금속산화물 합성 및 특성 고찰 연구

도영웅¹, 하진욱^{1*}

¹순천향대학교 에너지환경공학과

A study on the synthesis and characterization of nano-sized metal oxide for conservation treatment of paper records

Young-Woong Do¹ and Jin-Wook Ha^{1*}

¹Dept. of Energy Environmental Eng., Soonchunhyang University

요 약 기록물들은 정보전달을 위한 수단일 뿐만 아니라, 역사적·문화적으로 매우 중요한 가치를 지니고 있어 각각의 기록매체에 적합한 보존대책을 수립하고 적용해야만 한다. 특히 종이기록물은 시간이 지나면 생물손상 및 화학적인 반응에 의해 열화가 진행되며, 안전한 보존을 위해서 탈산 및 살균기능 처리를 필요로 한다.

본 연구에서는 종이기록물의 효과적인 보존처리를 위하여 15~30nm 크기의 나노산화아연(ZnO)과 나노산화마그네슘(MgO)을 합성하였다. 합성한 나노화합물들을 종이기록물에 적용한 결과, 탈산효과와 항균효과가 우수한 것으로 나타났다. 또한, 합성된 나노화합물들은 구성성분이 100%(Pb, Cd, As 비검출)에 가까워 종이기록물에 탈산처리한 후 중금속으로 인하여 발생할 수 있는 기록물의 훼손이 없을 것으로 판단된다.

Abstract Recording materials are the valuable historical and cultural parts themselves as well as the methods for exchanging informations. Therefore, the appropriate conservation treatments should be conducted to the recording materials respectively. In case of the paper records, some particular conservation treatments such as a deacidification and a sterilization are necessary to prevent both bio and chemical deteriorations.

In this research, the nano-scaled ZnO and MgO with 10~30nm size were prepared for the effective and stable conservation treatment of the paper records. Deacidification and sterilization effect of nano compounds were excellent and since nano compounds had almost 100% purity(free from Pb, Cd, As), the additional damages caused by the heavy and toxic metals should not be occur to the books and papers.

Key Words : Nano-sized metal oxide, ZnO, MgO, Deacidification, Sterilization

1. 서론

과거부터 현재에 이르기까지 다양한 내용을 기록하기 위해 바위, 동물뼈, 죽간과 같은 나무, 동물 가죽, 종이, 마이크로필름, 광디스크 등의 기록매체를 사용하였다.

이러한 기록매체들은 정보전달을 위한 수단일 뿐만 아니라, 역사적·문화적으로 매우 중요한 가치를 지니고 있어 각각의 기록매체에 적합한 보존대책을 수립하고 적용

해야만 한다.

특히 현재도 기록물로서 많이 사용되며 역사적, 문화적으로 가치를 지닌 기록물 재료의 대부분을 종이와 차지하고 있다.

그러나 근대에 남겨진 종이기록물 중 대부분은 보존성이 우수한 한지나 중국의 선지와 같이 전통방식에 의해 만들어진 것이 아니라 18세기 이후 대량생산을 목적으로 서양에서 개발된 양지(洋紙)를 사용하고 있다는 점

본 논문은 행정안전부 국가기록원 재원으로 2012년 기록보존기술 연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

*Corresponding Author : Jin-Wook Ha(Soonchunhyang Univ.)

Tel: +82-10-9171-5542 email: chejwh@sch.ac.kr

Received December 5, 2013

Revised February 4, 2014

Accepted February 5, 2014

이다.

양지의 경우 한지나 선지에 비하여 셀룰로오스의 특성과 종이 제조과정에서 첨가되는 사이징 물질, 표백제, 산성 및 금속물질뿐만 아니라 외부의 온도, 습도, 산소, 빛, 미생물 등에 의해 열화가 급속하게 진행된다[1-3].

열화가 진행되는 종이의 보존방법은 종이 내 산을 중성화하는 것이며, 알칼리 토금속계(Ca, Mg, Zn 등) 화합물을 종이 내부에 침투시켜 알칼리 반응을 촉진시킴으로써 열화속도를 늦추는 것이다[4,5].

따라서 본 연구에서는 종이기록물의 훼손을 방지, 완화하기 위해 산화방지(MgO) 및 항균 특성(ZnO)을 갖는 나노크기의 금속산화물을 합성하고 특성 분석을 하였다.

2. 실험

2.1 나노금속산화물의 합성

금속산화물 합성시 사용한 DHC(direct dehydrochlorination by self-assembly method) 공법은 기존 금속산화물 제조시 사용되는 고온가열방식, 촉매방식, 기계적 합성법 등의 공정에서 발생하는 입자크기 조절의 어려움, 열분해, 입자의 뭉침현상과 같은 문제점의 해결이 가능하다[9]. 즉, 금속염을 수산화기 치환반응을 통하여 무기단량체를 제조한 후 승온하여 염기성 화합물에 의한 탈할로겐산 반응을 유도함으로써 직접적으로 매우 미세한 금속산화물 입자를 제조할 수 있다.

2.1.1 사용시약 및 합성방법

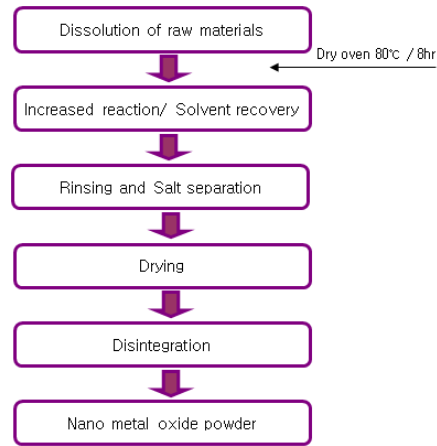
금속산화물 합성시 사용한 시약 및 수득 과정은 아래와 같으며, 시약은 zinc chloride(ZnCl₂ 99%, 대정화금), magnesium chloride(MgCl₂ 95%, 대정화금), n-methylmorpholine (C₅H₁₁NO 99%, 대정화금), ethylenediamine(C₂H₈N₂ 99%, 덕산이화학), ethyl alcohol(C₂H₅OH 99.9%, Burdick& Jackson), sodium hydroxide(NaOH, 동양제철화학)을 사용하였다.

금속산화물(DHC 공법)은 크게 원료물질의 용해, 승온 반응, 세척, 염분리 후 건조, 분쇄, 완료 단계를 거쳐 합성되며, 자세한 합성공정을 Fig. 1 나타내었다.

- ① 원료물질에 에탄올 1kg을 넣어 완전히 용해시킨다.
- ② 1M의 물을 첨가하고 30분간 교반한다.
- ③ 염기물질을 넣는다.
- ④ 혼합된 원료를 80℃에서 8시간 반응시킨다.
- ⑤ 2M의 가성소다를 첨가하여 반응시 생성된 염산을

중화시킨다.

- ⑥ 금속산화물을 수득하기 위해 필터를 사용하여 3~5회 세척 및 여과 시킨다.
- ⑦ 걸러진 금속산화물을 농축시켜 수성 슬러리로 만들고 건조시킨다.
- ⑧ 분쇄하여 나노금속산화물을 수득한다.



[Fig. 1] Synthesis of nano-sized metal oxides.

2.1.2 나노금속산화물의 특성 분석

합성한 금속산화물의 미세구조는 FE-SEM(S-4800, Hitachi, 일본), TEM(JEM-2010, JEOL, 일본)으로 분석하였고, 물성분석 중 pH는 pH meter(HI 99171N, HANNA Instruments Inc., 미국)를 사용하여 확인하였다. 또한 금속산화물의 순도 및 중금속 검출에 대한 분석을 위해 ICP-MS(Agilent 7500a, Agilent Technologies, 미국)을 사용하여 정성분석을 하였다.

산화아연은 KS J 4206에 준용하여 *staphylococcus aureus* (황색포도상구균), *escherichia coli*(대장균), *pseudomonas aeruginosa*(녹농균)에 대한 살균력 평가를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노금속산화물의 조성

우선 나노금속산화물을 합성하기 위하여 95%이상 순도의 원료물질을 선정하였으며, 수분에 따른 영향을 고려하여 원료나 염기물질은 수분이 제거된 시약을 사용하였다.

준비된 원료물질, 염기의 종류, 물의 양을 다르게 첨가한 후 합성시켰으며, Table 1에 나노금속산화물 합성조건을 나타내었다.

[Table 1] Reaction conditions of nano-sized metal oxides

	Raw materials	Base	Raw material (M)	Water (M)	Base (M)
A-1	ZnCl ₂	N-MethylMorpholine	1	1	3
A-2	ZnCl ₂	N-MethylMorpholine	1	1.1	3
A-3	ZnCl ₂	N-MethylMorpholine	1	1.2	3
A-4	ZnCl ₂	N-MethylMorpholine	1	1.3	3
A-5	ZnCl ₂	Ethylenediamine	1	1.1	2
A-6	ZnCl ₂	Ethylenediamine	1	1.2	2
B-1	MgCl ₂	Ethylenediamine	1	1.1	2
B-2	MgCl ₂	Ethylenediamine	1	1.2	2

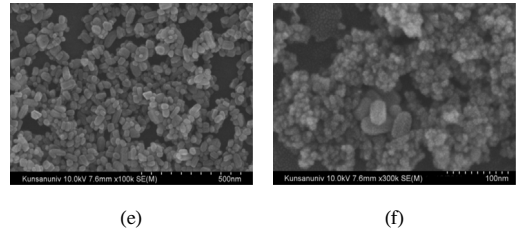
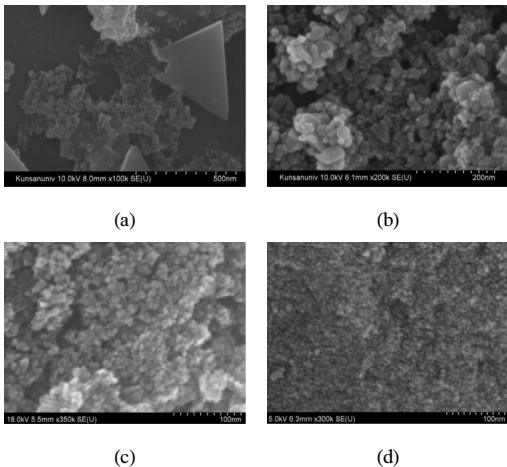
3.2 합성한 나노산화아연의 특성분석

3.2.1 나노산화아연의 미세구조 및 입자크기

나노금속산화물 합성시 사용한 물의 양이 1M(A-1) 일 경우 입자형성의 편차가 심하고, 물의 사용량이 늘어남에 따라 입자크기가 작아지는 경향이 파악이 되었으며, 1.3M(A-4) 이상에서는 입자가 5nm 이하로 너무 작게 형성되어 수세 후 탈수가 충분히 되지 않아 최종산물을 얻기 어려웠다.

따라서 물 사용량을 1.1~1.2M(A-1~3) 첨가하여 입자크기를 형성시킬 때, 15~20nm 크기의 비교적 고른 분포를 보이는 나노산화아연을 합성하였다. 또한 염기물질로 n-methylmorpholine와 ethylenediamine을 사용(A-5, 6)하여 실험한 결과, n-methylmorpholine 보다 염기당량이 높아 적은 양이 소요되는 ethylenediamine을 사용하여 합성을 할 때, 입자가 15~40nm의 크기로 생성되었으나 n-methylmorpholine을 사용하여 합성된 나노입자보다 크기가 커지는 경향을 보였다.

결국 합성된 금속산화물의 입자크기는 Table 1, 2의 금속산화물 합성조건 및 입자크기결과에서 확인할 수 있듯이 염기물질의 종류에 따른 결과보다 물 첨가량에 의한 요인이 크다고 보여진다.



[Fig. 2] SEM image of nano-sized ZnO.

(a) A-1(×100k) (b) A-2(×200k) (c) A-3(×350k)
(d) A-4(×300k) (e) A-5(×100k) (f) A-6(×300k)

[Table 2] Particle size of nano-sized metal oxide(ZnO) prepared by DHC method I

	Raw materials	Base	Particle size(nm)
A-1	ZnCl ₂	N-Methylmorpholine	uniforimity
A-2	ZnCl ₂	N-Methylmorpholine	15~40
A-3	ZnCl ₂	N-Methylmorpholine	15~20
A-4	ZnCl ₂	N-Methylmorpholine	below 5
A-5	ZnCl ₂	Ethylenediamine	15~20
A-6	ZnCl ₂	Ethylenediamine	15~40

합성한 나노산화아연의 미세구조 이외의 특성을 고찰하기 위하여 순도, pH측정을 수행하였으며, 그 결과를 Table 3에 정리하였다.

[Table 3] Physical properties of nano-sized ZnO

Items	Result	
Content of Zinc Oxide(%)	99.96	
Primary Size(nm)	15	
pH	7.3	
Heavy metal (%)	Pb	0
	Cd	0
	As	0

특성고찰 결과, 100%에 가까운 순도(99.96), 중성에 가까운 pH(7.3)을 갖으며, 연구 결과에서 나타난 초미세 결정입자는 세균과 곰팡이 등을 억제하여 항균효과를 나타낼 것으로 기대한다[6].

3.2.2 나노산화아연의 살균 특성

생물손상에 의한 종이훼손을 막기 위하여 종이훼손에 영향을 미치는 대표적인 균주인 *staphylococcus aureus* (황색포도상구균), *escherichia coli*(대장균), *pseudomonas aeruginosa*(녹농균)을 선정하여 합성된 나노산화아연에 대한 살균(항균)력 평가를 (주)바이오테카에 의뢰하였다.

시험은 KS J 4206 에 준용하여 점종균(1%의 시료농

도)을 1, 4, 8시간 동안 진탕배양을 한 후 평가하였으며, 진탕배양 시간과 관계없이 3가지 균주에서 99.9%의 균 감소율을 보였다.

[Table 4] Sterilization effect of nano-sized ZnO(*S. aureus*)

	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538		
	1 hours	4 hours	8 hours
Concentration (CFU/ml)	1.3 × 10 ⁵		
Ma	1.3 × 10 ⁵		
Mb	1.6 × 10 ⁵	3.2 × 10 ⁵	7.1 × 10 ⁵
Mc	< 10	< 10	< 10
Reduction rates(%)	99.9	99.9	99.9

[Table 5] Sterilization effect of nano-sized ZnO(*E. coli*)

	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922		
	1 hours	4 hours	8 hours
Concentration (CFU/ml)	1.6 × 10 ⁵		
Ma	1.6 × 10 ⁵		
Mb	1.9 × 10 ⁵	3.6 × 10 ⁵	7.9 × 10 ⁵
Mc	< 10	< 10	< 10
Reduction rates(%)	99.9	99.9	99.9

[Table 6] Sterilization effect of nano-sized ZnO(*P. aeruginosa*)

	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853		
	1 hours	4 hours	8 hours
Concentration (CFU/ml)	1.2 × 10 ⁵		
Ma	1.2 × 10 ⁵		
Mb	1.6 × 10 ⁵	3.0 × 10 ⁵	7.5 × 10 ⁵
Mc	< 10	< 10	< 10
Reduction rates(%)	99.9	99.9	99.9

* CFU = Colony Forming Unit

3.3 합성한 나노산화마그네슘의 특성분석

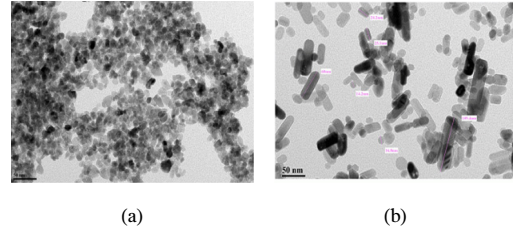
3.3.1 나노산화마그네슘의 미세구조 및 입자크기

나노산화마그네슘은 나노산화아연과 같은 DHC 방법을 사용하였으나, 출발 원료물질을 염화마그네슘(MgCl₂)으로 하였으며, 첨가한 물의 양은 나노산화아연 합성시 입자형성이 우수했던 1.1~1.2M을 첨가하여 생성된 나노 금속산화물의 특성을 확인하였다.

또한 염기물질로 n-methylmorpholine 대신 적은 양이 소요되는 ethylenediamine을 사용하여 합성하였다.

합성된 나노산화마그네슘은 샘플 B-1의 경우 20~30 nm 이었으며, B-2의 경우 입자크기와 모양이 다소 불규칙하게 관찰되었다.

이러한 결과로부터 나노산화아연 합성시 염기물질과 물의 양이 입자크기와 모양에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었으며, 물의 양이 1.1M일 때 좀 더 고른 크기의 산화마그네슘이 합성되었음을 확인할 수 있었다.



[Fig. 2] TEM image of nano-sized MgO. (a) B-1 (b) B-2

합성한 나노산화마그네슘의 미세구조 이외의 특성을 고찰하기 위하여 순도, pH 측정을 수행하였으며, 그 결과를 Table 8에 정리하였다.

[Table 7] Particle size of nano-sized metal oxide(MgO) prepared by DHC method II

	Raw materials	Base	Particle size (nm)
B-1	MgCl ₂	Ethylenediamine	20~30
B-2	MgCl ₂	Ethylenediamine	15~100

[Table 8] Physical properties of nano-sized MgO

Items		Result
Content of Magnesium Oxide(%)		93.8
Primary Size(nm)		10~30
pH		9.03
Heavy metal (%)	Pb	0
	Cd	0
	As	0
Other materials (%)	SiO ₂	4.3
	S	<<
	Cl	1.9
	Fe	<<
	Zn	<<

특성고찰 결과, 순도는 93.8%, 약알칼리성(pH 9.03)을 띠는 것으로 나타났으며, 연구 결과에서 나타난 95%에 가까운 순도는 중금속이나 미량의 불순물에 의한 기록물의 훼손을 방지할 수 있으며, 약알칼리성의 pH는 산성화된 종이기록물의 중화반응에 영향을 미칠 것으로 기대한다[7,8].

4. 결론

정보전달과 역사적·문화적으로 중요한 가치를 지니며 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 것은 종이며, 시간이 지남에 따라 발생하는 생물손상 및 화학반응에 의한 훼손을 방지하고자 종이기록물 보존처리에 사용할 수 있는 친환경 나노금속산화물(ZnO, MgO) 합성 연구로부터 다음과 같은 결론을 유추해낼 수 있었다.

1. 나노금속산화물은 환경규제에 따라 Pb, Cd, As 등의 중금속 검출을 최소화하기 위하여 순도 93% 이상의 무수금속염화물을 원료물질로 선정하고, 탈탈로겐화산 방법(DHC)으로 합성하였다.
2. 나노금속산화물 합성시 사용한 물의 양이 1M 일 경우 입자형성의 편차가 심하고, 물의 사용량이 늘어남에 따라 입자크기가 작아지는 경향이 파악이 되었으며, 1.3M 이상에서는 입자가 5nm 이하로 너무 작게 형성되어 수세 후 탈수가 잘 되지 않아 최종산물을 얻기 어려웠다.
또한 염기물질로 n-methylmorpholine과 ethylenediamine을 사용하여 실험한 결과, n-methylmorpholine 보다 염기당량이 높아 적은 양이 소요되는 ethylenediamine을 사용하여 합성을 할 때, 15~40nm의 입자가 생성되었으나 n-methylmorpholine을 사용하여 합성된 나노입자보다 크기가 커지는 경향을 보였다.
3. 합성된 나노산화아연은 백색을 띄며, 대략 10nm의 크기로 pH 7.3의 특성을 가지며, 성분 분석결과, Pb, Cd, As 같은 중금속이 검출되지 않고 나노산화아연의 구성성분이 100%에 가깝게 나타났으며 *staphylococcus aureus*(황색포도상구균), *escherichia coli*(대장균), *pseudomonas aeruginosa*(녹농균)이 99% 이상 제거되었다.
4. 합성된 나노산화마그네슘은 백색을 띄고, 대략 10~30nm의 크기로 pH 9.03의 특성을 가지며, 성분 분석결과, Pb, Cd, As 같은 중금속이 검출되지 않고 나노산화마그네슘의 구성성분이 93.8%로 확인되었으며, 향후 종이기록물에 탈산처리를 한 후 중금속으로부터 발생할 수 있는 기록물의 훼손이 없을 것으로 판단된다.

References

[1] K. H. Choi, "Paper aging by acid and metal and its conservation", Kangwon National University, 2004.

[2] H. K. Son, "Investigation and improvement of the preservation environment for paper records", J. of Korean Library and Information Science Society, Vol. 31, No. 3, pp. 213-241, 2000.

[3] B. Shard and J. O. Leary, "Effect of filling and sizing materials stability of book paper", J. of research of the NBS, RP 1149, Vol. 21, 1938.

[4] S. Y. Chung, "Conservation of information II - deacidification of paper materials", J. of the Korean Society for Library and Information Science, Vol. 25, pp. 265-294, 1993.

[5] J. S. Shin, "Effect of Properties of Fiber and Mineral Filler on Aging of Archival Documents", J. of the Korean printing society, Vol. 30, No. 3, pp. 13-21, 2012.

[6] J. Sawai, "Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay", J. of Microbiological Methods, Vol. 54, pp. 177-182, 2003.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7012\(03\)00037-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7012(03)00037-X)

[7] K. B. Lee, "The improvement of aged paper materials permanence through deacidification and strength reinforcement", Chungnam National University, 2006

[8] J. S. Shin, C. H. Choi, "Effect of alkali chemical compound on paper properties for acidic papers preservation(I)", J. of the Korean printing society, Vol. 29, No. 3, pp. 130-140, 2001.

[9] W. J. Myoung, "Preparation of metal oxide by supercritical hydrothermal synthesis", Prospectives of Industrial Chemistry, Vol. 9, No. 1, pp. 28-40, 2006.

도 영 응(Young-Woong Do)

[정회원]



- 2006년 2월 : 순천향대학교 화학공학과 (공학사)
- 2008년 2월 : 순천향대학교 화학공학·환경공학과 (공학석사)
- 2008년 3월 ~ 2010년 8월 : 순천향대학교 화학공학·환경공학과 박사수료

<관심분야>

친환경나노소재, 기능성 코팅, 광촉매, 대기·수질 정화

하 진 욱(Jin-Wook Ha)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학
학과 (공학사)
- 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois
화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois
화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 순천향대
학교 에너지환경공학과 교수

<관심분야>

친환경나노소재, 기능성 코팅, 광촉매, 대기·수질 정화