

인공열화에 의한 국산 대량탈산시스템의 보존성 연구

A Presevated Study On Accelerated Aging Of The System Of Mass-Deacidification In Domestic

신 중순(Jong-Soon Shin)*

◁ 목 차 ▷

1 서 론	5 탈산처리제의 개발 실험
2 문서(도서)의 산성화 요인	5.1 탈산처리제의 개발 실험
3 외국 탈산처리의 기술동향	5.2 인공열화(건식) 방법
4 Pilot plant의 탈산 기계장치	5.3 보존성 평가방법
4.1 대량탈산 장비완성	6 결 론
4.2 대량탈산처리장비 시스템 설계	< 참고문헌 >
4.3 대량탈산처리장비 제작	

<국문초록>

종이의 열화 원인은 종이의 구조, 제조공정의 내적인 요인과 온도, 습도, 빛 미생물 등에 의한 환경적 요인으로 종이는 열화를 받게 된다. 식물체를 주성분으로 제조된 종이는 제조공정에 도입된 산성 물질에 의해 쉽게 가수분해 되어 셀룰로오스를 저분자량으로 변화 시킴으로 강도 저하, 황변화로 인해 내구성이 약해져 훼손되므로 자료의 가치를 상실하게 된다. 본 연구는 도서의 산성화를 예방하고 보존수명을 연장하기 위한 탈산 처리제, 탈산 처리 장비의 국내개발을 통하여 그동안 산성화 된 도서의 훼손을 근본적으로 해결 가능하게 되었다 본 장비의 약품의 특성은 현재 시급한 보존처리 대상물의 기록물의 주기적인 탈산처리를 실시하므로 산성화 예방 및 열화된 도서의 보존이 가능하다. 실험 결과 1회 탈산처리시 pH4.5(산성)에서 pH8.5(약알카리성)로 중화되므로 보존수명이 2-3배 연장 가능하였고 외국산 장비의 국산화로 처리 비용을 크게 줄일수 있다.

<ABSTRACT>

The causes which affects the deterioration of paper are paper structure, papermaking process, temperature and relative humidity, light and biological agents.

Paper made from cellulose fibers by the wood and the nonwood. This paper structure is further hydrolyzed by acidic additive such as the sizing agents during the manufacturing process. These additives leave residual acids in the paper, which break the cellulose down to simpler molecules. The results is weak paper and has caused most of the damage to book. This study was carried out to investigate the preservation and the deacidification for the permanence by the book. The deacidification and

* 중부대학교 인쇄공학과, 교수.

Dept. of Graphic Arts Engineering, Division of Technological Engineering, Joongbu Univ.

the chemical agents aims to neutralized the acid in paper and add alkaline to it as a buffer to withstand future acid attacks. By applying the system to the acid paper with a pH of 4.5 neutralized a pH of 8.5. The expected of alkaline reserved paper extend about 2times and 3times than acidic paper.

1 서 론

제지산업의 발전은 많은 대중에게 문화적 혜택과 정보를 제공하여 종이 소비량은 그 나라의 문화의 척도를 말하는 지표로 알려져 왔다. 종이는 도서·문서·예술품으로부터 기능성용지에 이르기까지 그 용도가 다양화되어 있으며, 오늘날과 같은 정보사회산업에서도 중요한 위치를 점하고 있다. 식물체를 주성분으로 제조되는 종이는 주로 목재섬유(침엽수·활엽수), 비목재섬유(아마·마·저피·면 등)에서 얻어지며, 이들의 성분은 '셀룰로오스', '헤미셀룰로오스', '리그닌'으로 구성되어 있다.

종이를 만드는데 필요한 주성분은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스이고 리그닌이 종이에 함유되면 종이의 강도저하, 황변화의 원인이 되는 해로운 물질이다. 순수한 셀룰로오스로 만든 종이는 적합한 환경조건에서는 1000년 또는 그 이상의 보존이 가능하지만 산성에서는 불안정하며 약한 산에도 쉽게 분해되며, 특히 리그닌이 혼합된 경우는 가수분해가 촉진되어 물리, 화학적 성질이 현저히 저하되고 내구성을 잃게 된다. 이로 인한 외형적 특징을 황변화, 각질화, 닳아헤짐, 찢어짐이 나타나며 가벼운 접촉으로 쉽게 파괴된다. 국가기관, 도서관, 공공기관의 자료 보관실에서 이 같은 현상을 피부로 접하는 일이며 자료는 시간이 지나면 일어나는 현상으로 무관심하게 생각된 것이 오늘날의 현실이다. 유네스코 산하기구(IFLA, ICA)를 비롯한 각국에서는 귀중한 자료가 산성에 의해 50~100년도 못되

어 열화 붕괴되는 것에 대하여 심각한 우려를 표명하고 자료보존대책에 대한 보존보수의 원칙을 수립하고 이에 대한 체계적인 연구를 수행하여 왔다.

열화된 자료의 보존 복원의 기본적 방향은

1. 자료에 사용된 재료의 원본성을 존중하고
2. 복원자료의 보존성과 안정성이 입증되어야 하며

3. 기록된 내용이 원본처럼 유지되어야 한다.

위 3가지 방향이 기본적으로 유지되면서 자료 보존 처리방법이 개발되어야 한다.

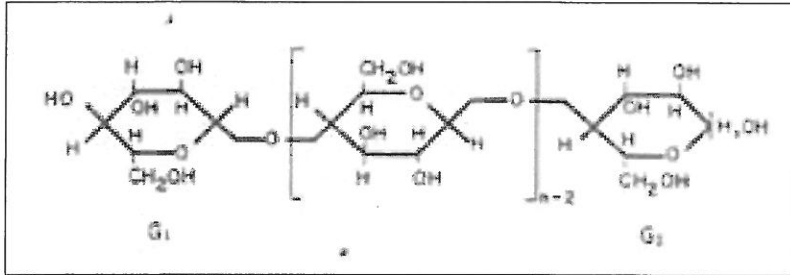
자료 보존 처리의 연구는 1936년 O, J, Schierhotz가 Mg, Ca등의 알카리화합물을 함유하고 있는 종이와 장기보존성을 유지한다는데 착안하여 Ba, Ca, Sr의 알카리 토금속 화합물을 수용액으로 사용하여 처음 시도하였다. 1940년 W, J, Barrow는 Ca(OH)_2 , $\text{Ca(HCO}_3)_2$ 의 수용액을 만들어 종이내에 존재하는 유리황산(free sulfuric acid)을 중화하여 pH를 7~8로 중성 또는 약 알카리성으로 보존 처리하는 방식을 수동식 또는 반자동화 방식으로 발전하였는데 이러한 방법을 수용성 탈산법이라 한다. 수용성 방법은 물에 약한 재료, 수성잉크 등의 자료 등에는 적용할 수 없는 등의 제한성이 있어 현재에는 거의 사용되고 있지 않다. 1971년 Simth가 개발한 웨이트법은 용제류와 수산화 바륨을 이용한 비수용성 탈산법으로 현재에 이르기까지 많은 탈산법이 개발되어 있지만 현재 실용화되고 있는 방법은 대부분 비수용성 탈산법으로 미국 PTI사의 액상 탈산법, 독일의 Battle사의 HMDO법 (Hexamethy- disiloxane), 미국 의회 도서관의 DEZ(Diethylzinc)법등의 몇 가지 방법이 이용되고 있다. 이와 같이 각국에서는 귀중한 자료의 붕괴에 대한 그 보존대책을 위한 체계적인 연구를 수행하여 각 나라 특성에 적합한 보존처리 방법을 개발사용하고 있지만, 국내는 훼손된 문서의 마이크로필름, 광화일, CD등의 간접보존 대책을 마련중이며, 탈산장비의 개발은 미흡한 단계에 있었다.

기록보존소의 1999년도 문(도)서 탈산장치의 pilot 개발에 이은 대량탈산장치는 귀중한 자료의 원본을 보존하는 획기적인 방법으로 국가문헌의 장기보존 대책 마련에 중요한 전기가 될 것으로 생각된다.

따라서 본 연구는 기록보존소에서 개발한 대량탈산장비의 실용화 추진을 위해 열화된 문(도)서의 pH, 내구성의 회복단계를 인공열화 방법을 이용하여 문(도)서의 내구성을 검증하고자 하였다.

2 문서(도서)의 산성화 원인

2.1 셀룰로오스의 구조



[그림1] 셀룰로오스의 구조

G1 : 비환원당 G2 : 환원당

[성질]

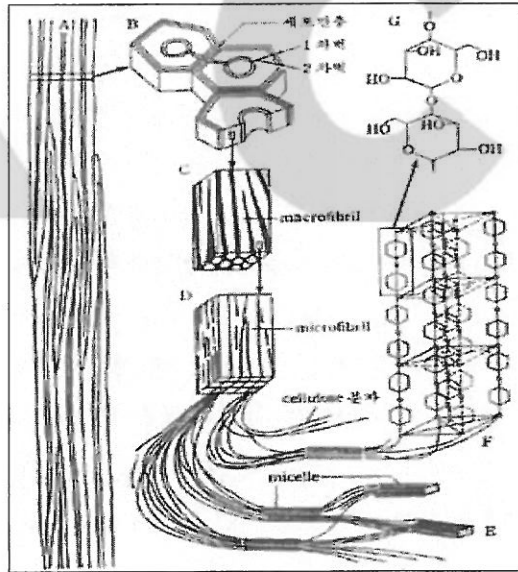
- ① 셀룰로오스의 원소는 탄소=44% 수소=6.3% 산소=49.5%
- ② 글루코스(Glucose)를 단위체로하는 쇄상고분자
- ③ 수산기(OH)를 갖고있어 흡수성, 유연한 성질
- ④ 반응성이 강하여 산, 산화제에 가수분해하여 알데하이드(CHO) 유기산(COOH)을 형성
- ⑤ 고온에서 열분해하며, 상온에서도 장기간 경과하면 물리적 성질이 변한다.
- ⑥ 빛과 자외선에 하디칼 반응, 광분해 반응을하여 H_2 , CO_3 가 발생하고 알데하이드(CHO), 메탄(CH_4)을 생성, 착색 물질에 의한 변색이 발생됨.
- ⑦ 무기산, 중성염과 분해반응을 일으키며, 섬유의 변화, 팽윤, 수축 등의 부가 반응이 일어남

이밖에 셀룰로오스는 산화제, 무기산, 중성염 등과 반응하여 부가 화합물 또는 분해반응을 일으켜 분자 구조 및 섬유 형성의 변화, 팽윤, 수축 등이 일어날 뿐 아니라 강알칼리 사용에 의한 가수분해를 일으킨다.

셀룰로우스는 앞에서 설명한 바와 같이 glucose 단위체가 쇄상으로 결합되어 섬유상태를 이룬 고분자이므로 섬유상을 형성한다. 이와 같은 현상은 광학현미경으로 성숙한 식물 세포벽의 미세구조를 관찰해 보면 알 수 있다.

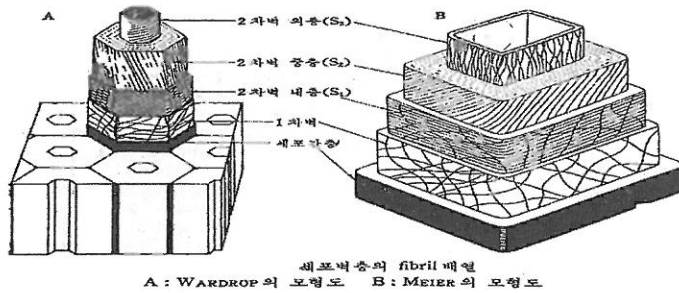
이와 같은 섬유상은 세포벽 상에서 나선상으로 배열하고, 세포벽의 배열에 따라 배열각도가 다르다. 이 경우 가장 기본적인 셀룰로우스의 배열격자를 기본 섬유상 이라고 하며, 그 크기는 30~70Å이고, 이들이 모여 크기가 100~600Å인 미세섬유를 형성한다. 이와 같은 미세 섬유는 거대 섬유장으로 변환되어 광학현미경으로 관찰할 수 있으며, 이들이 나선상으로 배열하여 세포벽을 형성하게 된다. 이 때 기본 단위격자는 4개의 cellulose 사슬을 함유하고 있으며, 인접해 있는 cellulose 사슬과의 수소결합으로 결정단위를 이루게 된다. 침엽수재의 세포벽에 배열된 섬유상의 배열도를 보면 [그림2] 및 [그림3]과 같다.

즉, 고분자인 셀룰로우스 사슬은 분자 사이에 수소결합과 반데르발스힘이 작용하여 결정화되면서 섬유상을 형성한 다음 수술상의 미셀을 형성하고 microfibril까지 성장하게 된다.



[그림2] 세포벽의 미세구조 모형도

A: 섬유 유 B: A의 횡단면 C: S2층의 일부 D: microfibril의 일부
E: microfibril의 내부구조 F: micelle의 구조 G: glucose의 잔기



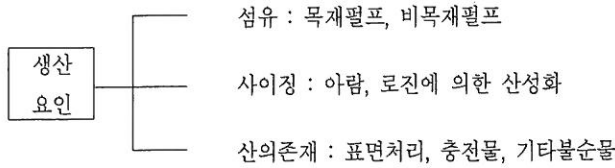
[그림3] 세포벽층의 fibril 배열
A : WARDROP의 모형도 B : MEIER의 모형도

2.2 산성초지

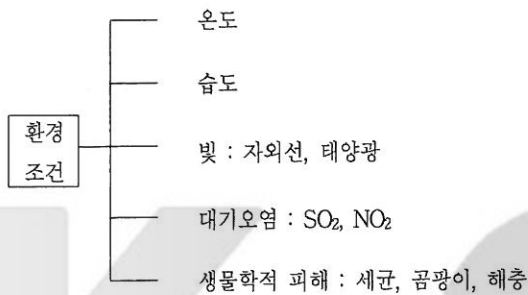
18~19세기에 사람들의 지식, 정보의 욕구증대로 종이의 사용량이 급증하면서 비목재를 이용한 수륙지 방식으로의 종이제조에서 근대식 종이 제조 방법으로 발전되면서 종이의 열화 문제점이 대두되었다. 인쇄용지는 80년대에 이르기까지 산성 초지법에 의해서 제조되고 있었다. 산성 초지법이 최근에 이르기까지 인쇄용지 제조에 있어서 중요한 공정으로 인정받게 된 배경에는 우리 주변에서 쉽게 구할 수 있는 로진과 알람을 사용하여 종이에 내수성을 부여할 수 있다는 사실과 이를 활용하는 공정의 안정성이 크게 높아 일정한 품질의 종이를 생산하기에 유리하다는 점이 작용하고 있었다. 로진사이징이란 쉽게 말하여 소나무에 함유되어 있는 로진을 지료에 투입한 다음 이를 섬유에 정착시킴으로써 셀룰로오스 섬유를 소수화하여 종이에 내수성을 부여하는 방법을 말한다. 이는 1807년 독일의 Moritz illig가 로진과 알람을 이용하여 종이에 내수성을 부여하는 방법을 개발한 이래 지금까지 이르기까지 가장 오랫동안 널리 활용되어 온 사이징 방법이다. 로진 사이징을 간단히 설명한다면 검화로진 혹은 분산로진 사이즈제를 알람을 이용하여 섬유에 정착시킴으로써 종이에 내수성을 부여하는 과정이라고 할 수 있다.

2.3 환경적 요인

★ 종이제조 조건



★ 자연환경조건



2.3.1 빛에 의한 열화

빛에 의한 열화도 일종의 화학반응이다. 빛에너지가 셀룰로오스 분자가 흡수하면 그 일부가 변화하여 열화가 일어난다. 따라서 빛 중에서도 에너지가 높은 자외선 영역쪽이 가시광선보다 더 많은 피해를 준다. 태양광은 다량의 자외선을 포함하고 있지만 창문유리에 의해 325nm이하의 자외선은 대개 차단된다. 그러나 325-400nm영역의 자외선 또는 가시광선은 비교적 에너지가 높은 파장의 빛으로 자료의 열화를 야기할 가능성이 있다. 특히, 셀룰로오스에 대한 영향은 비교적 적지만 종이 자체보다 오히려 첨가물이 열화를 진행시킨다고 생각된다. 셀룰로오스는 가시영역의 빛에 비교적 안정하지만 기계 펄프 등에 포함되는 리그닌은 빛에 대하여 민감한 물질이고 쉽게 변색을 일으킨다. 신문지 등이 빛 의해 급속히 변색하는 것은 그 때문이다. 변화한 리그닌은 불안정한 상태를 포함할 때 간접적으로 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 열화를 일으킨다고 생각된다. 빛으로부터 자료를 보호하기 위해서는 가능한 한 빛을 피하는 것이 중요하다. 직사광선이 내리쬐는 장소에 자료를 두는 것은 가장 위험하지만 피할 수 없을 때에는 자외선흡수필름을 설치하거나 커튼을 설

치하여 보호한다. 특히 형광등의 빛에는 자외선이 포함되어 있기 때문에 자외선흡수필름을 사용하거나 자외선의 조사가 없는 형광등을 사용하도록 한다.

2.3.2 보존환경

환경보존은 열화의 원인과 열화속도를 가속화 하는데 큰 영향이 있다. 온도, 습도의 변화가 자료의 열화속도에 주는 영향을 보면 [표1] 25℃, RH 50%를 1로 기준 하여 여러 가지 온,습도 하에서의 종이의 내구성은 온도 15℃, 습도 50% 일 때는 5.81로 낮은 온도와 낮은 습도에서 보관 수명은 증가된다. 즉 25℃ RH 50%에서 50년 보존이 가능한 경우 온도 15℃, 습도 50%에선 291년 보존 된다는 의미이다. 반대로 고온, 고습한 경우는 종이의 내구성은 상대적으로 낮아져 온도 35℃, 습도 70%의 경우 0.14배로 보존 수명은 7년으로 단축된다.

[표1] 온습도 변화에 따른 종이의 내구성

온도(℃) \ 습도(%)	상 대 습 도			
	70	50	30	10
35	0.14	0.19	0.3	0.68
25	0.74	1	1.56	3.57
15	2.74	5.81	9.05	20.7

3 외국의 탈산처리 방법의 기술동향

산성지로 만들어진 문.도서류는 산이 셀룰로오스를 분해하여 종이 훼손을 가속화시키는 원인이므로 종이의 보존 방법은 산을 중성화하는 알칼리 화합물이 이용되어진다. 종이의 친화성이 양호한 알칼리 토금속계(Ca, Mg, Ba, Zn)와 종이내부까지 침투시켜 알칼리의 반응성을 촉진시키는 유기용매(alcohol. amine계, Hexam-ethylene 등)을 이용한 연구가 추진

되어 왔다.

문서 또는 종이를 사용한 여러 가지의 자료는 제작되면서 바로 보존을 위한 처리나 복원의 대상이 되어 왔다. 그것은 여러 문화의 전통 속에서 수백 년간 이어져 내려와 오늘에 이르고 있다. 그러나 현재의 보존기술 및 보존처리의 적용에 대한 생각은 전통적인 기술(주로 복원처리)과는 달리 많이 변화해 오고 있다. 이러한 변화를 가져온 하나의 요인은 W. J. Barrow가 행한 문서의 열화와 용지의 산성도 연구와 탈산 기술개발이다. Barrow는 몇 개의 손상된 자료를 복원하기도하고 보강하던 중에 산성의 종이 내부로부터 붕괴되어 가는 것을 막지 못하면 자료는 결국 소실되어 버린다고 생각하고 특히 탈산기술의 개발과 소개 및 중성지 사용의 계몽에 노력했다. Barrow가 실시한 최초의 탈산처리는 수산화칼슘과 탄산수소칼슘의 수용액을 사용하는 수용성 탈산이었다. 이것은 오늘날 대량탈산에 대하여 수작업에 의한 탈산이라고 불리고 있지만 여기서는 이것을 소량탈산이라고 통칭하고 있다. 탈산처리라고 하는 것은 화학적으로 보면 종이 중에 생긴 산 또는 산을 발생시키는 물질을 알칼리물질을 사용하여 중화해 버리는 것이다. 또한 중화 후에 잉여의 알칼리물질이 종이 중에 잔존해 있으면 장래 내부적으로 발생하는 산이나 외부(대기중의 오염물질등)로부터 침입할 위험이 있는 산도 중화해 보존성을 향상시킬 수 있다. 수용성탈산은 후에 Barrow 자신과 그에 이은 연구자에 의해 개량이 되어 몇 가지의 변화된 처리법이 생겨났다. 그것은 주로 칼슘, 마그네슘, 바륨의 수산화물 또는 탄산염으로 이것을 직접 수용액에서 사용한다.

에틸 탄산 마그네슘(Methoxy magnesium Ethyl carbonate $-(OC_2H_5)_2Mg$)는 <WEI'TO>의 방법을 개량한 것으로서 magnesium methoxide에 메타놀(methanol)과 클로로플로로카본(Chlorofluoro - carbons)의 혼합액을 사용한 것이다. 용액에 담그거나 압력에 의해 처리하는 두 가지 방법이 있다. 메타놀에 8%의 마그네슘메틸레이드를 탄산가스와 함께 침투시켜 15~30분 가량 담근다. pH가 9.5-10.5로 높아 종이의 강도를 저하될 수 있는 문제점도 제거되고 있다. 매 페이지 속에 고루 침투가 되므로 책 속에 침투하도록 하기 위해서 책을 묶지 않을 필요가 없다.

DEZ법은 미국 의회도서관이 개발하여 현재 실용 플랜트한 장치로 실험적인데 플랜트는 1987년부터 가동 중에 있다. 탈산제로서는 디에틸아연의 가스를 이용하는 기상탈산법이다. 이 시스템의 장점으로서는

- 1) 기체인 디에틸아연은 서적 및 종이의 내부에 용이하게 침투하여 산성 물질을 중화시킨다. 장점은 서적을 그대로 처리할 수 있다.
- 2) 디에틸아연이 반응 후 생성되는 산화아연, 탄산아연 등은 서적과 문서에 사용되고 있는 여러 소재에 거의 영향을 주지 않는다. 따라서 자료를 사전에 선별할 필요가 없다.
- 3) 처리 후 2%이상(탄산칼슘으로 환산해서)의 잔류 알칼리를 생성한다.
- 4) 처리 후의 pH의 균일성이 높다.

등을 들 수 있다. 그러나 한편으로 이물질은 반응성이 높아 공기 중에서 발화하기 때문에 장치의 개발 설치 및 운전에는 고액의 투자와 고도의 기술적 경험을 필요로 한다.

[표 2] 도서관의 탈산처리방법의 복원사례

내용 황산방법	개발국	탈산약품	사용처	내용
수용성 탈산법	미국 (W.J.Barrow)	Ca(HCO ₃) ₂ Ca(OH) ₂	인도국립도서관	소형탈산 장치
비 수용성 탈산법 (Wei T'O법)	미국 (J.C.William)	Mg(CO ₃ H) ₂	캐나다 국립도서관	대형탈산장치 (150~200권/day)
기상탈산법 (DEZ법)	미국 (J.C.William)	(C ₂ H) ₂ Zn DiethylZinc	미국 의회도서관	대형탈산장치
기상탈산법 (HMDO법)	독일 (Battie 사)	MgO Hexamethydisiloxane	독일 도서관	대형탈산장치 640권/day
액상 탈산법 (PTI법)	미국 (PTI 사)	MgO Perfluoroalkane	미국	대형탈산장치 16권/day

따라서 도서관·문서관 등이 쉽게 설치할 수 있는 시스템이라고 말하기 어렵지만, 대량 탈산 시스템에 가장 근접한 기술이라고 말 할 수 있다. Wei T'O System은 Richard Smith가 개발한 비수용액에 의한 탈산법이다. 탈산제로서 마그네슘의 유기 화합물을 이용하며 용제로서 알코올, 용매로서 프레온가스를 사용한다. 처리공정은 먼저 chamber내에 처리할 자료를 넣고 적당한 함수율이 될 때까지 건조한다. Wei T'O System에 사용되는 탈산물질은 자료의 일반적인 함수율에서는 침전 또는 겔화를 일으켜 균일한 처리가 불가능하다. 건조 후 chamber내에 탈산물질을 도입시키고 자료에 충분히 침투시킨 후에 회수하고 진공건조를 실시한다.

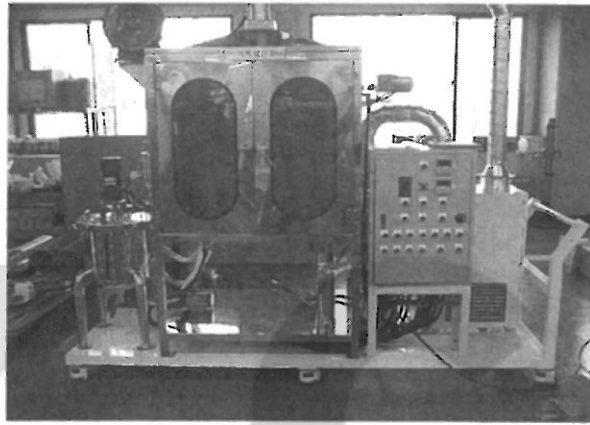
Wei T'O System에서는 최종적으로 잔류 알코올로서 생성되는 것은 탄산마그네슘이다.

1979년에 캐나다 국립도서관/공문서관에 파일럿 플랜트가 설치되어 연간 4만권의 처리가 가능하게 되었다. 그러나 근년에 들어서 프레온 가스에 의한 환경오염의 문제가 대두되어 이것을 대체할 약제로 바꿀 필요가 있다. 또한 용매로서 알코올을 사용하기 때문에 영향을 받는 잉크 및 수지 등을 사용하고 있는 자료를 사전에 선별해야 한다. 경우에 따라서는 대상자료의 20% 이상이 처리에 적합치 않는 일도 있다고 알려지고 있어 이 점도 대량탈산으로서 불리하다. 또한 몇 가지 테스트에 의하면 서적의 경우 중앙과 주변부에서 pH가 균일하게 처리되지 않는다는 지적도 있다. 잔류 알칼리로서 생성되는 물질은 산화마그네슘과 탄산마그네슘이다. 현재 Wei T'O System을 개량한 탈산시스템이 독일의 프랑크푸르트에 있는 바텔연구소에서 개발되고 있고 1989년부터 테스트 플랜트가 가동되어 처리 실험이 개시되고 있다. 이 시스템은 건조에 전자파열을 이용하여 전,후처리 시간을 단축시키고 있다. 또 용제를 알코올에서 헥사메틸디사이록산으로 바꾸어 잉크 등에 대한 영향을 적게 하는 것이 가능하게 되어 사전(事前)선별의 필요가 없게 되었다고 알려지고 있다. Bookkeeper법은 1981년에 PTI사에 의해 개발된 탈산법으로 탈산제로서 산화마그네슘의 미세입자를 이용한다. 이것을 프레온 등의 용매 중에 분산시켜 반응조 내에서 종이의 내부에 침투시켜 정착시킨다. 산화마그네슘은 종이에 생선된 산을 중화시킨다. 1990년 이후 프레온이 환경적 문제가 제기 되면서 프레온을 Perfluoroalkane으로 대체하고 산화마그네슘도 미세한 미립자를 개발하면서 보존성도 양호하며 종이와의 친화성, 작업적성 등의 장점을 갖고 있다. 특히, 앞서 개발된 탈산제에 비하여 처리장치가 예비 건조과정, 후처리 공정이 생략되어 간편하고 다루기 용이한 특징을 갖고 있다. HMDO법은 1994년 독일 Bettle사가 개발한 시스템으로 Hexa-methyldisiloxane Mg/Ti alkoxide을 대형탈산장치 내에서 처리한다. HMDO약품의 특징은 잉크, 염료, 플라스틱, 접착제와 반응하지 않으므로 자료의 손상이 없다. 1회 처리시 80권/hr책을 처리할 수 있어 640/day의 대량처리가 가능하다. 하지만 HMDO가 인화성 물질이고 예비처리, 건조공정, 농축, 회수 등의 공정이 복잡하며 고가의 장치비용이 요구된다.

4 대량 탈산처리 시스템

4.1 Pilot plant의 탈산 기계장치

기록 보존소에서 개발한 실험용 문서탈산장치(그림 4 참조)는 도시된 바와 같이 공기와 액체가 노즐을 통해 문서를 일정하게 벌려주는 상태에서 탈산액이 일정하게 분산되어 열화된 문서에 균일한 도포 처리하는 에어노즐 spray 장치가 특징으로 볼 수 있다.



[그림 4] 소형탈산장비

이 장치는 블러위에 의해 공기를 불어주게 되어 있으며, 밸브에 의해 그 양을 조절할 수 있도록 되어 있고, 더운 공기를 생성하여 불어줌으로써 상자내부의 온도가 올라가 분무의 효과를 높이는 이중의 효과도 있다. 탈산처리량은 교반탱크에 저장후 마그네트 펌프에 의해 분무되고 분산량은 밸브에 의해 조정되며 처리하고 남은 탈산 잉여액은 회수로와 필터를 거쳐 냉동기와 응축기를 거쳐 재사용되는 리사이클링 형태를 채택하였다. 현재 외국에서 실용화 되고 있는 비수용성 용액을 이용한 알카리 토금속 화합물을 사용 산화된 문(도)서를 중화시키는 산성을 중성 및 알카리로 만드는 탈산성화 장치의 중요공정은 알카리액의 균일한 분산과 비수용성 용액의 회수공정이다. 비수용성 용액은 주로 유기용매로 알콜계, 아민계, 헥사메칠인계는 값이 고가이고 휘발성이 강하며, 이물질이 외부로 노출시 환경문제 등이 유발되므로 경제성·작업성·환경문제 등으로 70%이상 회수하여 재사용할 수 있도록 해야한다. 본 장치는 실험용으로 균일한 분무방식은 성능이 우수하나 회수 처리의 기술적 문제가 충분히 검토되어야 한다. 현 장치의 system은 공간이 넓고, 밀폐된 상태가

아니므로 액체의 휘발성이 많이 이루어져 유가용매의 손실이 많은 단점이 있다. 대량 탈산 장비 개발시 회수처리 장치의 회수율을 높이기 위한 분무용액 처리 system의 밀폐성 또는 내압성 문제, 휘발된 분무용액의 회수응집을 위한 건조방식, 문서이송장치의 외부설치문제 등이 검토되어야 한다.

4.1.1 소형장비의 설계방향

소형장비는 산성화예방처리시스템개발 및 대량처리장비설계 제작을 위한 여러 가지 실험이 가능하도록 제작하였으며, 각종장비인 분무노즐, 공기분무, 회수장치, 내부온도 등을 변형 및 교체가 가능하도록 하였다.

1) 소형탈산장비 제작

- 처리방식 : 상향식 분무방식
- 처리용량 : 1회 1권
- 처리조내 공기 가열 장치 부착
- 처리후 냉동 회수 장치 부
- 전체시스템의 조절판

2) 실험내용

- 분무노즐의 크기, 모양, 분무량, 시간 등 실험
- 탈산처리액 회수실험
- 기록물 부착, 탈착, 이동 장치의 효율성 실험
- 균일한 탈산처리제 도포 및 처리효과 실험

3) 소형장비를 통한 예비실험 결과

- 약품분무량 160ml 정도이었으며, 처리속도는 1회 왕복 분무시 3~5분 정도가 적당하였다.
- 분무노즐의 형태는 기록물의 제본방향과 일직선상으로 분무할 수 있도록 선상 분무노즐을 사용하는 것이 가장 효과적이었다.
- 날권의 기록물에 대하여 약품의 균일한 도포를 위해서는 기록물의 표지를 잡아주어야 하고 그 각도는 80° 정도 벌려주는 것이 이상적이었다.

- 탈산제를 밑에서 분무하므로 기록물의 아래쪽에 약품이 집중 도포되는 현상이 발생되었다. 그래서 약품분무노즐과 함께 공기를 동시에 분무하는 공기분무노즐을 사용하여 각각의 면 사이를 넓게 펼쳐서 처리면 안쪽까지 약품을 침투시킬 수 있었다.
- 탈산처리효과는 무처리시편보다 보존성을 약 2.5배 증가시켰다.

4.2 대량탈산처리장비 시스템 설계

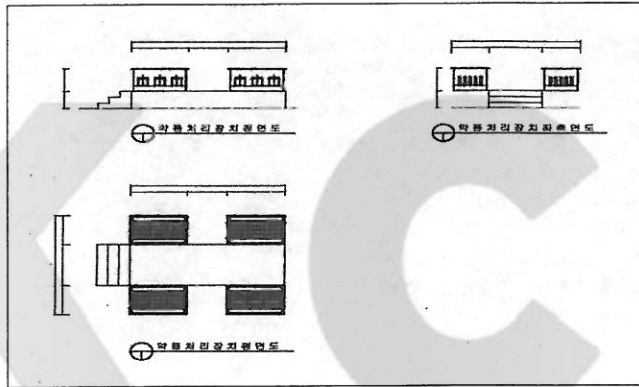
소형탈산처리장비의 실험을 통하여 전체적인 처리시스템을 구성하였으며, 최종적으로 설치될 장소에서 발생될 문제점을 고려하여 설계 및 제작하였다. 대량처리장비의 설계는 소형장비의 실험결과를 기초로 하여 다음과 같은 조건으로 설계하고 제작하였다.

- 문·도서의 대량탈산처리시스템 연구 및 분석결과 적용
 - 외국의 탈산처리시스템 기술 분석 및 응용
 - ※ 응용대상 : 미국 PTI사의 Bookkeeper 처리시스템
 - 균일한 약품분무를 위한 약품 침전처리방법 적용
 - 약품회수 및 재처리 사용 시스템 개발
 - 약품처리 속도, 시간, 방식에 따른 효과 분석 실험 결과
 - 외국 특허기술 분석 및 국산화를 위한 기계 개발
 - 전체 처리장비의 구성 및 기능의 이론적 체계

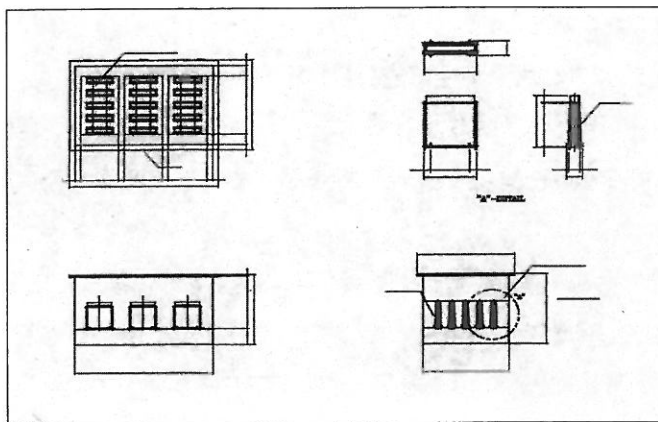
- 대량처리장비 설치에 따른 문제점 보완
 - 탈산처리장비 설치 장소의 공기순환 및 냉방 문제
 - 탈산처리 대상기록물의 임시보관 및 처리 후 서고배치 문제
 - 탈산처리효과 검증을 위한 실험기구배치
 - 작업자의 안전성 및 작업 효율성
 - 추후 대량처리장비 증설 및 국내보급의 편리성

상기의 조건으로 그림 5처럼 설계하였다. <그림 5>를 보면 전체 처리탱크는 4개로 구성되어 있으며 각 탱크는 동일한 규격으로 했으며, 가열, 약품침투, 배기, 진공건조 의 4단계 공정이 각각의 탱크에서 작동할 수 있도록 하였다. 또한 약품의 회수를 고려하여 지상에서 약 60cm를 높게 설치하였다.

<그림 6>은 각 탱크의 내부 도면으로 3개의 단으로 기록물을 넣을 수 있도록 하였다. 한 개의 단은 기록물 두께에 따라 차이가 있으나, 원칙적으로 5권을 배열하도록 설계하였다. 또한 기록물을 걸어 놓는 카트리지는 다양한 크기의 기록물에 대해서 손쉽게 변형되도록 각각의 간격을 조절할 수 있게 하였다.



[그림 5] 탈산처리장치 평면도



[그림 6] 탈산처리장치의 탱크내부 도면

4.3 대량탈산처리 장비 제작

대량탈산처리 시스템과 설치에 따른 문제점을 보완한 설계도면에 따라 다음과 같은 규격으로 제작하였다

- 처리규모 : 1회 12~15권(A4 200매 기준)
- 전체처리시간 : 1회 80~90분
- 처리방식 : 1회 20~30분 동안 전체를 침전시켜 탈산처리 실시함
- 약품회수 : 탈산처리 후 용제 회수율은 95%이상
- 알칼리잔류도 : 탈산처리 후 기록물에 알칼리잔류도는 1.5%이상
- 탈산처리후 기록물의 수소이온농도는 pH7.5~8.5이상
- 탈산처리탱크 내부에 기록물을 걸어주는 카타리지의 칸막이는 기록물의 두께, 크기, 넓이 등 외형에 따라 변형이 가능하도록 함

5 인공열화 방법에 의한 보존성평가

5.1 탈산처리제의 개발 실험

5.1.1 탈산처리제 개발

산성지를 알칼리로 처리하여 중화시킴으로써 산에 의한 열화의 진행을 방지하고 산성화를 예방하기 위한 탈산처리제는 처리효과, 환경친화성, 작업성, 안전성을 고려하여 알칼리물질(alkalimetal), 매개체(carrier agent), 분산제(dispersant)의 세가지 성분으로 구성된 탈산제를 개발하기로 하였다.

알칼리물질은 종이표면에 부착·침투하여 산성물질을 중화처리하는 탈산효과를 가져온다. 매개체의 역할은 기초물질을 기록물에 안전하게 침투시키기 위한 중간물질로 개발단계에서 가장 중요한 제한요인으로 작용한다. 그러므로 이 매개체는 기록물의 재질과 필기구 등과 친화성이 있으면서도 안전성을 동시에 갖고 있어야 한다. 또한 매개체가 매우 고

가이므로 탈산처리후 매개체의 회수율이 중요한 제한 요소이다. 처리시스템의 회수장치와 매개체의 회수율이 전체 탈산처리비용을 결정하는데 가장 비중이 크다. 마지막으로 기초물질의 침전이나 응집을 예방하고, 매개체속에서 장시간 균일하게 분산되도록 분산제를 첨가해야 한다.

상기의 조건을 고려하여 탈산제의 최종적인 성분은 알칼리물질로서 산화마그네슘(MgO), 매개체로 perfluoroalkane화합물, 분산제로 alkylether가 사용하였다. 이들 성분들을 혼합하여 전체적인 농도는 0.3~1.5%까지 하고, 기초물질의 입도크기는 0.1~100 μ m까지 조절하면서 배합된 탈산제를 규정된 방법으로 처리효과를 검사하였다.

5.1.2 실험방법

① 탈산처리방법

탈산제로 산화마그네슘(MgO)을 Perfluoroalkane용매에 분산시켜 처리조내에서 종이의 내부에 침투시켜 정착시킨다. 처리하는 동안에 처리조를 주기적으로 흔들어주었으며, 처리시간은 30분 정도 실시하였다. 이때 종이 섬유사이에 침투한 산화마그네슘(MgO)은 종이 내부에 산성성분을 중화시키며, 장기간 보관시 종이의 산성화를 예방하는 역할을 하게 된다.

② 종이시편제작

책과 신문지를 절반으로 절단하여 한쪽은 무처리(Reference)하고, 다른 한쪽은 탈산처리를 하였다. 시편은 30개를 준비하여 실험오차를 최소화하였다.

③ 강제열화(Accelerated ageing)

- 실험장비 : Weather-O-meter
- 실험조건 : 탈산처리된 시편과 무처리된 시편을 강제적으로 온도90℃, 습도 50%에서 12일(288시간)동안 열화시켰다.

④ 종이강도 측정

- 조습처리 : TAPPI Standard T220om-83
- 내 절 도 : TAPPI Standard T511om-83, 20회 반복
- 인장강도 : TAPPI Standard T494om-81, 10회 반복
- 백 색 도 : TAPPI Standard T452om-83, 10회 반복

⑤ 탈산제 침강 속도 측정

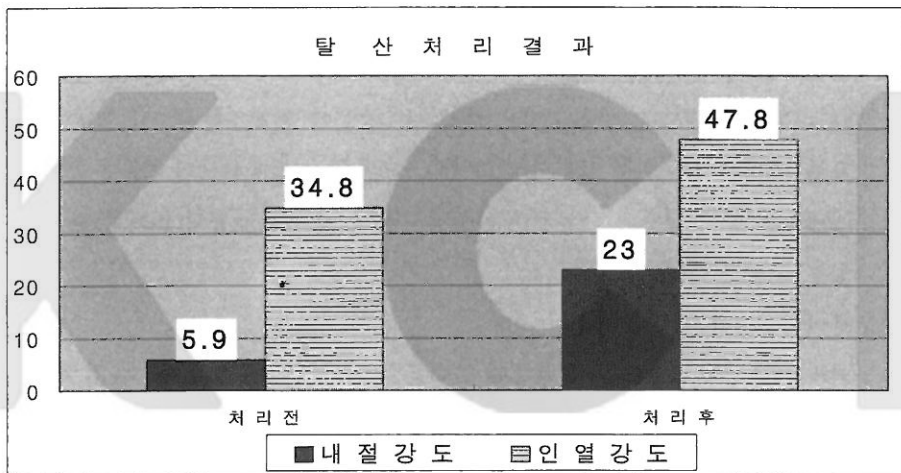
외국제품과 개발품을 500ml 메스실린더에 넣고 24시간 동안 탈산제내 알칼리물질의 침전하는 속도 측정하였다.

⑥ 탈산제 휘발 속도 측정

탈산제의 용매를 외국제품과 개발품을 각각 50ml를 페트리디쉬에 넣고 30분 단위로 휘발하는 속도를 측정하였다.

5.1.3 실험결과

① 탈산처리 효과



[그림 7] 탈산처리에 따른 강도변화

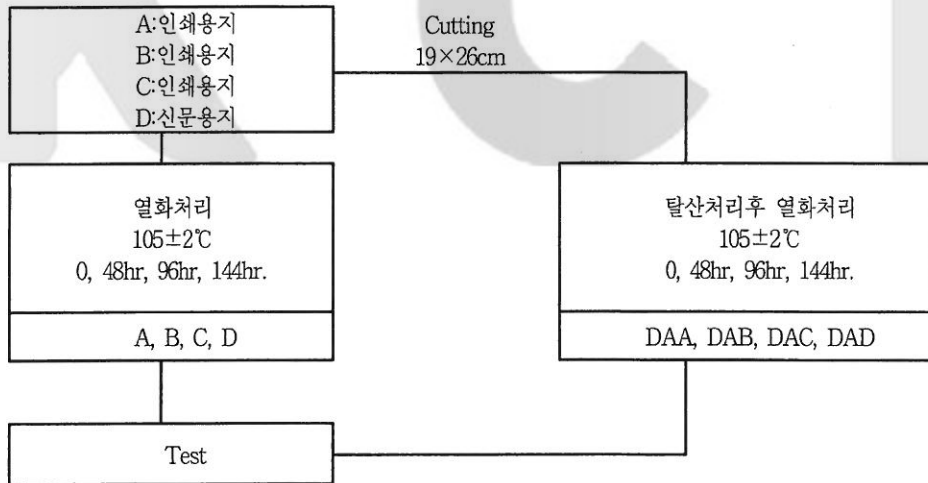
탈산제의 처리효과를 측정한 결과 문서와 신문용지를 탈산처리 전·후에 종이의 내열강도는 5.9에서 23.0, 인열강도는 34.8에서 47.8로 증가했다. 즉 탈산처리로 인하여 종이의 강도는 약 3배정도 증가하는 것으로 관찰되었다.

5.2 인공 열화 (건식)실험

본 연구는 산성초지법에 의해 제조된 용지들의 열화특성과 산화 마그네슘(MgO)을 처리

한 후에 알카리도를 상승시킨 용지의 열화특성을 물리적성질 변화를 통하여 종이의 보존성을 비교 검토하였으며 종이의 보존과 관련된 기초자료를 얻고자 실시하였다. 사용된 공시재료로는 시중에서 사용되는 중질지(A,B,C)로 화학펄프 40%-70%, 기타펄프 30-60% 사용되는 인쇄용지를 공시재료로 하였으며, 신문용지(D)를 구입하여 공시하였다.

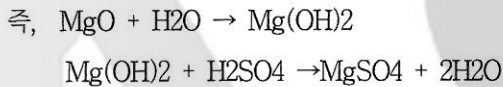
탈산제로는 magnesium oxide 가 Perfluoro alkane compounds에 0.5%로 희석된 국산 흥인 제품을 사용하였다. 인공적인 열화방법에 의한 보존성 시험은 Tappi Standard T 453 pm-83에 준하여 실시하였으며 시험편은 19×26cm로 제작하였으며, 열화조건은 105±2℃로 설정하고 48hr, 96hr, 144hr로 열화조건을 설정하여 처리하였으며, 또한 열화의 조건을 균일하게 하기 위하여 시편의 방향을 고루 바꾸어 주었으며 실험방법은 그림.8과 같이 실시하였다. 화학처리제(탈산제)처리방법은 공시재료에 Bookkeeper를 스프레이로 분사하여 약 0.1g/m²이 되게끔 침투·정착시켰으며, 열화과정에서 휘발성물질이 열화기에서의 급속휘발을 방지하기 위하여 실온에서 24시간 휘발성분이 제거되도록 건조하였으며, 탈산제 처리후 보존성 실험을 실시하였다.



[그림 8] 처리 공정도

5.3 보존성 평가 방법

pH는 KSM 7029에 의한 종이의 표면 pH측정방법으로 측정하였으며, 이 시험방법은 비파괴검사로서 자료등에 pH에 따른 색상의 변화를 표준판과 비교하여 pH를 결정함으로써 산성, 알칼리성에 따라 pH지시약을 이용 종이의 표면에 소량 떨어뜨리면 pH에 따라 변색된다. 이때의 색상을 표준판과 비교하여 pH를 측정하였다. pH의 14등급은 H⁺ ion과 OH⁻ ion의 양이 보통 1-10⁻¹⁴의 넓은 범위로 각 이온의 역수의 대수로 나타낸 것이다. 다시 말하면 pH가 6에서 4로 되면 용액중의 H⁺의 양은 100배가 된다. 이 시험에서 pH가 중요한 것은 시료의 상태가 알칼리인지 산성인지를 확인함으로써 각 상태에서의 물성을 확인할 수 있기 때문이다. 그림.9에서 보는 바와 같이 각 시료를 열화한 것을 비교해 보면 MgO를 처리한 시료의 pH 중성 pH에서 머물러 있는 반면 MgO처리를 하지 않은 것의 pH는 열화시간이 길어짐에 따라 현저하게 낮아짐을 볼 수 있다. 이것은 MgO가 산성화가 진행되는 동안 시료를 중화시켜 그 pH를 중성에 머물게 함을 의미한다. 이 MgO의 탈산반응은 다음과 같다.

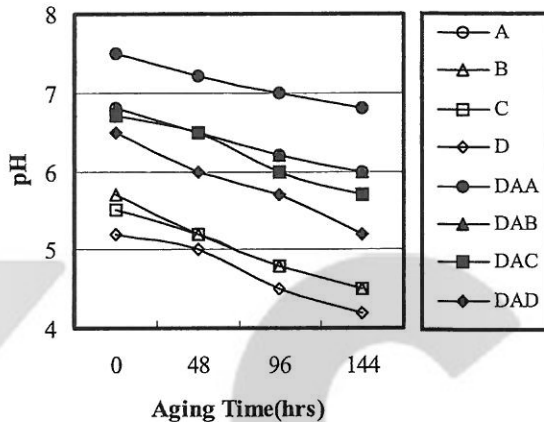


이러한 메커니즘에 의해 MgO를 종이의 열화전에 처리함으로써 종이의 산성화를 방지할 수 있다고 사료된다. 중성지는 MgO처리시 pH변화가 큰 영향이 없으며, 열화처리에도 pH의 변화는 크게 감소되지 않았다. Cellulose는 그 구조적 성질상 수산기를 갖고 있어 1번탄소의 수산기는 환원성의 말단기로 반응성이 강하며 약산에도 쉽게 가수분해되어 알데히드, 카복실기를 생성하여 해중합되고 카복실기가 늘어남으로서 장기간 열화시 산성이 강해지는 성질이 있다. 그림.9에서 나타난바와 같이 중성에서는 산성화가 느리게 진행되고 있으며, 약산성에서는 산성화가 가속화 되고 있는 경향이 있다. 또한 MgO처리량 증가에 따라 열화속도는 느리지만 신문용지의 경우는 다량의 불순물(리그닌, 수지류등)이 함유되어 있어 다른 인쇄용지에 비교하여 중성에서도 열화속도는 빠른 것으로 나타났다.

내절도는 실험재료를 TAPPI Standard T 402 om-88에 따라 온도 23±1℃, 관계습도 50

±2℃로 조절된 항온항습실에서 48시간 조습처리를 실시한 다음 TAPPI Standard T511 om-83에 의거 내절도를 측정하였다.

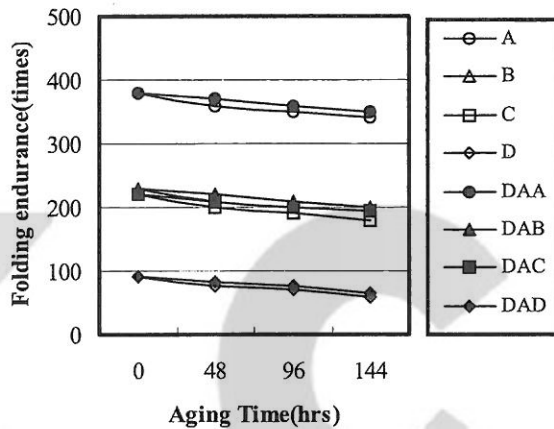
일정한 인장력 하에서 몇번의 접힘을 견딜 수 있는가를 나타내는 성질로서 섬유 길이 가 길수록, 섬유자체의 강도가 높을수록 또 종이의 유연성이 클수록 종이가 접힘에 덜 영향을 받게됨으로 내절도는 커지게 된다.



[그림 9] 인공열화에 의한 pH 변화(105℃,144hrs)

종이가 열화됨에 따라 강도가 감소하는데, 내절강도의 저하속도가 인장강도의 저하속도의 10배나 되며, 따라서 이와 같이 큰 저하속도를 가진 내절강도가 종이의 열화정도를 측정하는 중요한 지표로 되고 있다. 즉, 종이는 점탄성의 성질과 다공성재료이므로 유연성, 신축성을 갖는다. 열화가 진행되면 탄성과 유연성이 감소되고 각질화현상이 나타나므로 내절도는 감소하게 된다. 또한, 내절강도는 섬유자체강도와 섬유의 결합력을 단계적으로 약화시키는 피로도 실험이고 유연성, 함수율에 민감하게 작용하여 종이의 열화 특성과 상관성이 높다. 종이의 강도적 성질은 섬유자체강도, 인접된 섬유표면, 분자간의 수소결합에 의한 결합강도, 첨가제, 결합분포, 섬유의 유연성등 복잡한 상호작용에 의해 형성되고 종이의 수분은 수소결합에 관여한 결합수, 종이중에 흡착된 흡착수, 섬유표면의 모세관 현상에 의한 모세관수 등으로 5-7%의 수분이 존재한다. 그림.10 에서 보는 바와 같이 내절도는 D

및 DAD시료의 경우에 있어서는 열화 144hr후의 내절도에 있어서 상당한 수준으로의 높은 감소폭을 나타내었으며 기타 시료의 경우에 있어서는 무처리시료의 경우 열화시간에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 탈산처리시료의 경우에 있어서는 그 감소폭이 다소 완만한 것으로 나타났다.반면, 중성지 및 MgO처리의 경우는 종이의 pH가 중성 또는 알카리성이고 종이내에 CaCO₃, MgO로 인하여 열화처리에 따른 카르복실, 카보닐기의 생성을 방지하고 중화하므로 좋은 안정성을 갖게 되는 것으로 사료된다.



[그림 10] 인공열화에 의한 내절도 변화(105°C,144hrs)

6 결 론

종이기록물의 산성화를 예방하고 보존수명을 연장하기 위한 탈산처리장비와 탈산처제 개발을 통하여 그 동안 원본기록물에 대한 보존상태조사 결과 발생되었던 산성화 문제점을 근원적으로 해결할 수 있으며, 방치되어 있는 산성화된 기록물의 탈산처리가 가능하게 되었다.

본 장비 및 약품의 개발에 따른 기대효과를 정리하면, 첫째, 현재 시급한 보존처리 대상 기록물의 주기적인 탈산처리를 실시하므로 근원적인 산성화 예방 및 열화된 문(도)서의 보

존이 가능하다. 실험결과 1회 탈산처리시 pH 4.5(산성)에서 pH 8.5(약알칼리성)로 중화되므로 보존수명이 2~3배 연장 가능 하였고, 둘째, 고가(高價)의 외국산 장비의 국산화로 의화절약 및 처리비용을 크게 줄일 수 있다.

셋째, 열화된 문·도서류에 대한 탈산처리기술을 국내에 보급 할 수 있게 되었다. 현재 『공공기관의기록물관리예관법률』에 의거 기록물 전문관리기관, 특수자료관 등에 서 종이기록물의 보존처리를 위한 탈산처리장비를 경제적인 가격으로 제작 및 보급이 가능해졌다. 이런 산술적인 효과이외에 무엇보다도 국내 기술로 국산화에 성공하고, 보급할 수 있게 되었다는 점이 가장 큰 성과로 생각된다. 앞으로도 본 장비의 운영하면서 발생되는 문제점, 처리용량확대, 작업효율성 및 안정성확보, 작업자 실습·작업지침서 마련 등 여러 가지 해결할 과제가 많이 있어 지속적인 연구를 실시해야 할 것이다.

<참고문헌>

1. J.P. Casey. 1980. Pulp and paper chemistry and chemical technology, Wiley-Interscience vol I : 4. 429-436.
2. 安江明夫. 1995. "紙の劣化と資料保存". 東京: 雄宋堂出版社.
3. 신중순 외 2명. 1997. "도서관 자료의 과학적 보존 관리를 위한 연구". 국립중앙도서관.
4. J.A, Clark. 1985. Pulp technology and treatment for paper, Miller Freeman publication INC, 100.
5. Barrow, W.J. 1974. Physical and chemical properties of book paper: 1507-1949(permanence/durability of the book, VII). Research Richmond. 41, 43-45p.
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.
7. 신중순, 김태수. 1999. "고(문)서의 자료보존 대책과 활용방안을 위한 연구". 연세대학교 중앙도서관.

8. C. Raaka, N.M. Salari and F.A.Foderaro, Tappi 40(3) : 201 (1957)
9. M.M. Tang and Roger Bacon. 1964. Carbonization of cellulose fibers, carbon, vol 2, 211-220.
10. 申鐘淳. 1991. 人工 老化에 의한 종이의 permanence의 物理·化學的 및 速度論的 研究. 忠南大學校 博士學位論文.
11. Mark, R. E. 1983. Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard, vol 1, Marcel Dekker, 23.
12. Casey, J.P. 1981. Pulp and paper : Chemistry and chemical technology, John Wiley & Sons, Canada, vol III, 1739-1817.
13. 신종순 외 3명. 1006. "문(도)서류의 물성조사 및 화학처리체계 개발 연구", 정부기록보존소.
14. I.H. Seanson and E.J.Jones. 1962. pulp and paper magazine of Canada No 5 : T251.
15. Inaba, M, R, Sugisita. 1987. Change of TEA & Carbohydrate Composition of washi by Aging Treatment. Kobunkazaino Kagaku 32 : 58-63.
16. L.R. Cardwell, L.Lyon and P.Luner, Tappi, No 55(2) : 228.
17. J.W. Seanson and E.J.Jones. 1962. pulp and paper magazine of Canada No.5 : T251.
18. J.P. Cash. 1981. pulp and paper chemistry and chemical technology, Wiley-interscience, vol III, 1802, 1609.

(학술발표 원고접수일: 2000. 10. 30 / 발표후 수정원고 접수일: 2001. 2. 2)