한지의 제조 조건에 따른 열 손상 평가 연구

Study on the Evaluation of Thermal Damage According to the Manufacturing Conditions of Korean Paper

김지원¹, 박세린², 한기옥³, 정선희^{1*}

¹국립문화재연구소 복원기술연구실, ²국립문화재연구소 보존과학연구실, ³라마랩

Ji Won Kim¹, Se Rin Park^{2,*}, Ki Ok Han³, Seon Hwa Jeong^{1*}

¹Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

²Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 34122, Korea

³RamanLab Inc., Jinju 52818, Korea

Received September 27, 2021

Revised October 26, 2021

Accepted November 2, 2021

*Corresponding author

E-mail: jeongsh0707@korea.kr

Phone: +82-42-860-9344

Journal of Conservation Science
2021;37(6):648-658

<https://doi.org/10.12654/JCS.2021.37.6.04>

pISSN: 1225-5459, eISSN: 2287-9781

© The Korean Society of
Conservation Science for Cultural
Heritage

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

초 록 본 연구에서는 증해제 종류(천연 젓물, Na_2CO_3)와 초치 시기(겨울, 여름)가 다른 한지를 선정하여 105℃의 가속열화 환경에서 나타나는 한지의 화학적 변화를 분석하고자 하였다. 백색도(brightness) 및 황색도(yellowness), pH를 측정하여 한지의 열화 정도를 확인하였으며, 적외선 분광분석(FT-IR)을 통해 열화가 진행됨에 따른 셀룰로오스 내 작용기의 변화 정도를 나타내었다. 이를 바탕으로 X선 회절분석(XRD)과 라만 분광분석을 실시하여 FT-IR에서 나타난 셀룰로오스 내 결정 및 비결정영역의 변화를 검증하였다.

FT-IR 분석결과, 열화가 진행됨에 따라 셀룰로오스 내 비결정영역의 확장은 감소하는 반면 결정영역의 확장은 미미하게 증가하는 양상을 보였다. 결정영역의 증가는 XRD 분석 후 결정화도(Crystallinity Index, CI) 산출을 통해 열화 후 다소 증가함을 보여 같은 경향을 띠는 것을 확인할 수 있었다. 또한 라만 분광분석 결과, 열화 후 측정된 형광을 통해 초기 조건에 따른 셀룰로오스 내 비결정영역의 부패 정도를 확인할 수 있다.

중심어 한지, 열 손상, 적외선 분광분석(FT-IR), 라만 분광분석, X선 회절분석(XRD), 결정화도

ABSTRACT In this study, we aimed to analyze the chemical changes that occur in Korean paper in an accelerated deterioration environment of 105 °C. We selected the Korean paper produced with different types of cooking agents (plant lye, Na₂CO₃) and during different manufacturing seasons (winter, summer). The degree of deterioration of the Korean paper was confirmed by measuring the brightness, yellowness, and pH level, and the degree of change in each vibrational region of cellulose as deterioration progressed through infrared (FT-IR) spectroscopy. The FT-IR analysis showed that, as deterioration progressed, the absorbance of the amorphous region in cellulose decreased, whereas the absorbance of the crystalline region slightly increased. X-Ray diffraction (XRD) analysis and Raman spectroscopy were performed to verify the changes in the crystalline and amorphous regions in cellulose indicated by the FT-IR results. Furthermore, the crystallinity index (CI) was calculated; it showed a slight increase after deterioration; therefore, CI was confirmed to follow the same trend as that observed for absorbance in the FT-IR results. In addition, as a result of Raman spectroscopic analysis, the degree of decomposition of the amorphous region in the cellulose under the manufacturing conditions was confirmed by the fluorescence measured after the deterioration.

Key Words Korean paper, Thermal deterioration, FT-IR, Raman, XRD, Crystallinity Index

1. 서론

한지는 제조 원료 및 조건 등(Table 1)에 따라 물리화학적 특성이 달라질 수 있으며, 특히 한지의 섬유 원료인 닥나무 백피는 증해제 종류에 따라 닥섬유 내 주요 성분들의 함량과 그에 의한 열화 특성이 다르게 나타난다.

한편 한지 제조 시에는 분산제 역할을 위한 원료로 황촉규근 점질물이 사용된다. 이 점질물은 글루코오스, 칼락토스 등의 다당류와 폴리우론산 간의 가교결합으로 이루어져 있으며(Lee et al., 2020), 시간이 지나면 점성이 약해지고 특히 고온에서는 급방 상하는 성질이 있다. 따라서 냉장이 거의 불가능했던 과거에는 분산제로서 황촉규를 쓰기 위해서라도 겨울에 한지를 초지해야 했으나 현재는 한여름에도 상하지 않게 보관할 수 있어 계절의 제약이 많지 않다. 하지만 냉동 보관된 황촉규라 하더라도 최고 기온이 37.0℃(2020년 대구 기준, 2020.06.09., Korea Meteorological Administration Weather Data Service)에 달하는 여름철의 경우 점액질을 실온에 보관하였을 때 겨울철과 비교하여 점도의 차이를 보일 수 있으며, 이는 한지의 물리적 특성에 영향을 미쳐 한지의 열화 특성에도 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 증해제 종류(천연 잣물, Na₂CO₃)와 초지 시기(겨울철, 여름철)가 다른 한지를 선정하여 105℃의 가속열화 환경에서 나타나는 한지의 화학적 변화를 분석하여 각 조건에 따른 한지의 화학적 열화 특성을 확인하고자 하였다. 백색도(brightness) 및 황색도(yellowness), pH를 측정하여 한지의 열화 정도를 분석하였으며, 적외선 분광분석(FT-IR)을 통해 열화가 진행됨에 따른 한지 내 성분의 화학적 구조변화율(작용기 분석)을 확인하였다. 또한 X선 회절분석(XRD) 및 라만 분광분석을 통해 셀룰로오스 내 결정영역과 비결정영역의 변화 양상을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 한지 시료 제작

본 연구에서는 증해제(cooking agent)와 초지 시기가 다르게 제조된 한지를 대상으로 실험을 진행하였다. 증해제로는 농업부산물을 태워 제조된 천연 잣물과 대체재로 사용되고 있는 소다회(Na₂CO₃)를 선정하였으며, 한지 초지 시 공방 환경조건(온도, ℃)에 따라 분산제로 사용되는 황촉규근 점질물의 산화 정도가 다를 수 있다는 가설을 설정하여 같은 조건으로 여름철, 겨울철에 초지된 한지를 구입하여 사용하였다(Table 1). 사용된 한지는 국내산 닥나무 백피 100%와 황촉규근 점질물인 닥풀을 섬유원료와 분산제로 사용하였으며, 평량은 30 g/m²이다. 각각의 한지 시료는 열화 전 15 × 15 cm의 크기로 재단하여 조습 후 가속열화를 실시하였다.

2.2. 가속 열화실험

본 연구에서는 “KS M ISO 5630-1: 2017 종이 및 판지-가속노화- 제1부: 105℃에서의 건열처리” 시험법에 의거하여 105℃의 조건에서 30일, 60일, 90일, 120일 동안 건식 인공열화를 실시하였다.

2.3. 평가

2.3.1. 광학적 특성

증해제 종류 및 제조시기에 따른 각 한지의 시료의 광학적 열화 특성 변화를 비교분석하기 위해 열화 전 한지 시편과 30일, 60일, 90일, 120일 동안 건식 인공열화한 각 한지 시편의 색도, 백색도, 황색도 등을 각 시편당 세 지점씩 3회 반복 측정하여 평균값으로 환산하였다. 분석장비로 분광 분석기(Spectrophotometer, Elrepho 070, Lorentzen & Wettre, SWE)를 사용하였다.

Table 1. Specimen preparation conditions

Sample	Manufacturing season	Papermaking method	Cooking agent	Formation mucilage	Bast fiber	Basis weight
AW	Winter	Oe-bal-tteugi	Natural ash (Plant lye)	Dakpul (<i>Hibiscus mainihot</i>)	Korean paper mulberry	30 g/m ²
NW			Soda ash (Na ₂ CO ₃)			
AS	Summer		Natural ash (Plant lye)			
NS			Soda ash (Na ₂ CO ₃)			

2.3.2. pH

가속열화에 의한 실험시편의 산성도 변화를 측정하기 위해 냉수추출법을 사용하여(KS M ISO 6588-1) 열화 전후 각 한지 시편의 pH를 측정하였다. 분석장비로 pH측정기(LAQUAact-PH110, Horiba, JPN; Electrode, 9425-10C, Horiba, JPN)를 사용하였으며, 각 시편당 3회 반복 측정하여 평균값으로 환산하였다.

2.3.3. 적외선 분광분석(FT-IR)

한지 내 셀룰로오스 섬유는 열, 산소 등 외부 인자들에 의해 가수분해 및 산화분해되어 셀룰로오스의 화학적 구조가 변화된다. 열화에 의한 이와 같은 작용기 변화를 알아보기 위해 열화 전 한지 시편과 60일, 120일 동안 건식 인공열화한 각 한지 시편의 FT-IR(푸리에 변환 적외선 분광기, Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared spectroscopy) 분석을 실시하였다. 분석장비로는 Thermo Fisher Scientific사의 FT-IR(Nicolet iS5, USA)를 사용하였다. 셀룰로오스 구조 내 주요 작용기 및 FT-IR의 분석 조건은 다음과 같다(Table 2, 3).

2.3.4. 라만 분광분석(Raman Spectroscopy)

빛의 파장을 변화시키는 산란 현상을 라만 산란(Raman scattering) 혹은 라만 효과(Raman effect)라고 한다. 적외선 분광법과 마찬가지로 라만 산란 과정도 분자의 진동 전위의 변화를 일으키지만 적외선 분광법에서는 직접

적으로 분자들의 진동 주파수를 측정할 수 있는 반면, 라만 분광법으로는 Raman shift를 비교하여 어느 정도의 에너지가 감소 혹은 증가했는지를 측정할 수 있다. 또한 결정성 물질을 라만 분광법으로 측정하면 광원의 편광성에 의해 결정의 방향에 따라 스펙트럼 양상이 달라지기 때문에 본 연구에서는 결정질에 가능한 한 동일 조건을 부여하기 위해 세로 방향의 섬유들을 선택하여 측정하였다. 분석 장비로는 Oxford Instrument사의 라만분광기(Andor Shamrock 500i, GBR)를 사용하였다. 열화 전후 라만 스펙트럼의 형광 발생 폭에 따라 비결정질의 분해 여부를 판단하였으며, 측정 조건은 다음과 같다(Table 4).

2.3.5. X선 회절분석(XRD)

건식 인공열화에 따른 셀룰로오스의 결정화도 변화를 분석하기 위해 X선 회절분석(XRD, X-ray diffractometry)을 실시하고, Segal법(Peak height ratio법)을 참조하여 각 한지 시편의 결정화도(Crystallinity Index, CI)를 도출하였다(Ahn et al., 2012). 이는 일반적으로 셀룰로오스의 결정면에서 최댓값을 나타내는 I200과 비결정성 물질만을 나타내는 IAM값을 이용해 결정화도를 구하는 방법으로 사용된다. 분석장비로는 Malvern Panalytical사의 XRD(Empyrean, GBR)를 사용하였으며, XRD 측정조건 및 계산식은 다음과 같다(Table 5, Figure 1).

Table 2. Assignment of FT-IR bonds in the average spectra of the cellulose

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment (vibrational mode)
3200-3400	O-H stretching
2900	C-H methyl and methylene groups
1690-1780	C = O carbonyl group
1635	Absorbed water bending vibration of cellulose
1430	CH ₂ scissoring of cellulose
1160	Anti-symmetric bridge stretching of C-O-C groups of cellulose
897	β-(1,4) glycosidic linkage of cellulose

Table 3. Analysis conditions of FT-IR

Conditions	Contents
ATR accessory	Diamond crystal
Measuring range	4000~600 cm ⁻¹
Resolving power	4 cm ⁻¹
Number of scans	32 times

Table 4. Analysis conditions of Raman spectroscopy

Conditions	Contents
Detector	CCD (Andor newton 920DU)
Laser	785 nm, 30 mW, 15s*3
Measuring range	200~3300 cm ⁻¹
Resolving power	1.5 cm ⁻¹
Magnification	×100

Table 5. Analysis conditions of XRD

Conditions	Contents
Target material	Cu
X-ray generator	Tension 45 kV, Current 40 mA
Scan range	5~60 °
Step size, counting time	0.0263, 20 s

- $X_{CR}(\%)$: Crystallinity index of a specimen
- I_{200} : max intensity in 200 plane peak
- I_{AM} : min intensity between the 200 plane and 110 plane peak

Figure 1. Segal method formula.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광학적 특성

120일 동안의 건식 열화 시 증해약품 및 제조시기에 따른 각 한지 시료들의 광학적 열화 특성을 분석하기 위해 색도(L^* , a^* , b^*)를 측정하여 색차(ΔE)로 환산하였으며, 백색도 및 황색도를 측정한 결과를 Figure 2 to 4에 나타내

었다. 열화 전 시편과 30일, 60일, 90일, 120일 동안 열화가 실시된 시편을 분석한 결과, 전체적으로 전통 잣물 증해 조건, 겨울철 초지 조건의 한지에서 소다회(Na_2CO_3) 증해 조건, 여름철 초지 조건의 한지에 비해 상대적으로 색차가 낮아 광학적 열화가 적게 발생하는 것으로 나타났다.

소다회(Na_2CO_3)는 알칼리도가 천연 잣물보다 높기 때문에 증해약품으로 사용할 경우 셀룰로오스의 중합도가 낮아진다고 알려져 있으며(Park *et al.*, 2017), 셀룰로오스

Figure 2. Color difference due to aging of Hanji.

Figure 3. Brightness change due to aging of Hanji by manufacturing conditions.

Figure 4. Yellowness change due to aging of Hanji by manufacturing conditions.

는 열에 의해 산화되며 알데히드기와 케톤기가 형성되어 황색도가 높아질 수 있다. 따라서 본 연구의 경우에는, 천연 잿물이 사용된 한지보다 소다회(Na_2CO_3)로 증해된 한지의 셀룰로오스의 중합도가 낮아져 열화가 진행됨에 따라 산화가 심화되어 색변화가 상대적으로 높게 발생했을 가능성이 제기된다. 또한 초지 시기별 한지 열화의 경우 여름철에 제조한 한지 시료들의 색차가 겨울철에 제조된 한지 시료들에 비해 상대적으로 높게 확인되었다. 이는 백색도 및 황색도에서 두드러지며, 황축규근 점질물이 가장 큰 영향을 미쳤을 것이라 사료된다. 여름철 고온에 의해 점질물의 가교결합이 분해됨으로써 산화가 가속되어 황변이 진행되었을 수 있으며, 점도 유지를 위해 겨울철보다 많은 닥풀의 양이 사용되었을 가능성 또한 제시할 수 있다.

3.2. pH

Figure 5의 적색으로 표시된 구간이 중성인 pH 6~8이며, 90일이 지나며 모든 시편이 산성을 띠기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 또한 각 기간별 열화 전후 시편을 비교한 Figure 6의 pH ΔE 에서 가장 작은 값을 나타낸 시편은 AW인 반면 NS에서는 가장 큰 값의 변화를 보인다. 특히 소다회(Na_2CO_3)를 증해제로 사용하여 여름에 제조된 한지 시료에서 변화가 두드러지게 나타남을 확인할 수 있는데, 이는 여름철 고온에 의해 변질된 황축규근 점질물이 영향을 미쳤을 것이라 예상된다. 상기 언급된 바와 같이 황축규근 점질물의 주성분은 오탄당과 육탄당 등의 다양한 다당류이며, 폴리우론산 간의 가교결합으로 이루어져 있다. 이들은 고온에서 상대적으로 열화에 약한 구조로 분해될 수 있는데, 여름철 닥풀이 고온에서 변질될 경우 점질물을 구성하는 폴리우론산 간의 가교결합이 분

Figure 5. pH change due to aging of Hanji by manufacturing conditions.

Figure 6. pH difference due to aging of Hanji.

Figure 7. FT-IR spectra and assignment bonds of Hanji samples before aging.

Figure 8. FT-IR spectrum change due to aging of samples (A: AW, B: NW, C: AS, D: NS).

해될 수 있으며, 분해되며 생성된 산 부산물은 한지 내 셀룰로오스 등 각 성분들의 열화를 가속시킬 수 있다.

3.3. 적외선 분광분석(FT-IR)

가속열화를 실시하기 전 열화에 영향을 미치는 작용기를 파악하기 위해 한지 시료를 측정하였으며(Figure 7), 그 결과 비목재의 셀룰로오스 스펙트럼과 일치함을 확인하였다. 비목재 섬유는 크기와 모양, 미량 성분의 화학적 성질이 목재 펄프섬유와 다르며(Lee, 1996), 섬유장과 섬유 폭의 값이 달라 완성된 종이의 성질에 큰 차이를 준다고 알려져 있다(Go and Jeong, 2018). 따라서 본 연구에 사용된 한지는 매칭에 따라 비목재 섬유로써 리그닌이 대부분

제거된 순수한 셀룰로오스라고 판단하였으며, 셀룰로오스 구조 내 작용기를 나타내는 파장 영역을 대상으로 열화 전후의 흡광도 변화 양상을 확인하였다.

FT-IR 측정결과, 대부분 비결정질의 작용기를 나타내는 파수 약 $4000 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서는 피크의 흡광도가 감소하는 양상을 보이는 반면, 결정질인 단위셀을 나타내는 897 cm^{-1} 범위의 파수에서는 피크의 흡광도가 다소 증가하는 것이 확인된다. 시편에 따라 강도의 차이는 있지만 해당 양상은 모든 시편에서 동일하게 나타나며, 그 변화율은 AW 시편이 가장 작고, NS 시편에서 가장 큰 것이 확인된다. 각 시편은 9회 측정 후 각 피크에서의 흡광도를 평균하여 스펙트럼으로 나타내었으며 열화에 따른 스펙트럼의 흡광도 변화율은 Figure 8, 각각의 파

Figure 9. Absorbance change in amorphous region of cellulose due to aging of samples (A: 3340 cm^{-1} , B: 1635 cm^{-1} , C: 1430 cm^{-1} , D: 1160 cm^{-1}).

Figure 10. Absorbance change in crystalline region of cellulose due to aging of samples.

수에 대한 시편별 스펙트럼의 흡광도 변화율은 Figure 9, 10에 나타내었다.

Figure 9의 A~D는 셀룰로오스 내 작용기를 이루는 비결정영역을 담당하는 파수로서, 열화에 따른 시편별 흡광도 변화율을 나타내었다. $3500\text{ cm}^{-1} \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 파수 영역은 하이드록시기(hydroxyl group, O-H stretching), 1635 cm^{-1} 파수 영역은 카보하이드레이트기(carbohydrate group)에 기인한 파수이며, 카보하이드레이트기는 하이드록시기와 카르보닐기(carbonyl group)로 구성되어 있다. 1700 cm^{-1} 파수 부근의 카르보닐기는 다양한 문헌에서 종이 황변의 원인으로 지목되어 왔지만 대부분 리그닌이나 헤미셀룰로오스에서 나타나며 적어도 해당 시편에서는 해당 영역의 피크는 거의 확인할 수 없었다(Figure 7). 따라서 본 연구에서는 1635 cm^{-1} 파수에서의 초지 조건별 시편의 흡광도를 확인하였으며, 그 결과 AW 시편의 변화폭이 가장 적고, NS 시편에서의 변화폭이 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 색차에서도 같은 양상을 나타내며 한지의 황변은 초지 시기보다 증해제의 영향이 더 크게 작용하는 것으로 판단된다.

1430 cm^{-1} 파수는 메틸렌기에 기인한 것으로 H-C-H가 이루는 각도가 변화하는 진동에, 1160 cm^{-1} 파수는 C-O 비대칭 결합에 대응한다. 열화가 진행됨에 따라 해당 영역의 흡광도는 모두 감소하나 AW, AS 시편보다 NW, NS 시편의 변화율이 크게 나타나는데, 이는 초지 시기보다는 증해제에 따른 변화율이 더 크게 나타나는 것을 방증한다.

Figure 10은 셀룰로오스의 결정영역을 나타내는 897 cm^{-1} 파수로서 베타 1, 4 글루코오스결합(β 1-4 glucosidic bond)에 기인하며 셀룰로오스의 단위셀(unit cell)이라고 할 수 있다. Figure 9의 비결정영역의 결합들과는 반대로 열화 전 시편의 흡광도는 AW 시편이 가장 크고 NS 시편이 가장 작은 것을 확인할 수 있는데, 이는 소다회 증해 후 이미 셀룰로오스 단위셀의 결합이 느슨해진 것을 방증한다. 또한 열화가 진행될수록 흡광도가 높아지는 양상은 열화 후 베타 1, 4 글루코오스결합이 감지될 때 이미 비결정영역의 작용기들이 분해된 상태이기 때문에 일종의 방해요소가 없었기 때문이라고 판단된다.

베타 1, 4 글루코오스결합은 셀룰로오스 구조를 이루는 결합 중 가장 강도가 큰 결합이며, 비결정 영역을 나타낸 Figure 9와 함께 고려하였을 때 비결정영역의 작용기만 분해되고 결정은 그대로 남아 있는 상황은 해당 실험 조건인 105°C 와 120일이라는 열화 조건은 단위셀을 끊어 내기에는 충분하지 않은 조건임을 의미한다.

3.4. 라만 분광분석(Raman spectroscopy)

라만 스펙트럼에서는 열화 후 새로운 피크의 생성은 확인되지 않았지만, 모든 시편에서 열화 후 형광이 다수 발생하는 양상을 보였다. 라만은 비정질에 대해 형광스펙트럼이 다수 발생하는 특징이 있으며, Figure 11에서 확인되는 것과 같이 열화 후 스펙트럼에서 보이는 높은 형광 폭은 셀룰로오스 내 비정질의 분해 정도를 방증한다. 또

Figure 11. Raman spectrum change due to aging of samples (A: AW, B: NW, C: AS, D: NS).

한 열화 전후 형광의 폭은 AW 시편이 가장 낮고 NS 시편이 가장 높은 반면, 피크의 결정성은 AW 시편이 가장 높고 NS 시편이 가장 낮은 것이 확인되는데, FT-IR의 흡광도 변화율(Figure 9, 10)과 상통한 결과를 보인다.

3.5. X선 회절분석(XRD)

XRD 측정 후 결정 및 비결정영역의 상대적 분포를 통해 결정화도(Crystallinity Index, CI)를 나타낸 결과, 열화 후 모든 시편에서 증가하는 양상을 보이며 이는 FT-IR의 베타 1,4 글루코오스결합(β 1-4 glucosidic bond)에 기인했던 897 cm^{-1} 파수의 변화 양상과 상통하게 나타난다(Figure 10). 또한 결정화도 도출 식이 결정질과 비결질의 상대적인 값을 나타내는 것과 앞선 분석결과를 함께 고려하였을 때 AW 시편보다 NS 시편에서의 열화 후 CI값이 가장 크게 나타난 것은, 열화 후 결합이 단단해졌다기보다 셀룰로오스의 작용기를 이루고 있는 비결정영역이 다른 시편보다 상대적으로 더 많이 제거되어 나타난 결과라

고 판단된다. 각 시편에 대한 CI지수와 XRD 스펙트럼은 다음과 같다(Table 6, Figure 12).

4. 결 론

증해제 종류와 초지 시기가 다른 한지를 선정하여 105°C 의 가속열화 환경에서 나타나는 한지의 화학적 변화를 분석하였으며, 주요한 결과는 다음과 같다.

첫째, 색도 측정결과 소다회 증해 한지 시편에서 백색도 감소 및 황색도 증가의 정도가 가장 컸으며, pH 측정결과 또한 소다회 증해 및 여름 초지 한지 시편에서의 pH 감소율이 가장 크게 나타났다.

둘째, FT-IR 분석결과 열화가 진행됨에 따라 셀룰로오스 내 비결정영역의 흡광도는 감소하는 반면 결정영역의 흡광도는 미미하게 증가하는 양상을 보였으며, 소다회 증해 및 여름 초지 한지 시편에서의 흡광도 변화 폭이 가장 크게 나타났다.

Figure 12. XRD spectrum change due to aging of samples (A: AW, B: NW, C: AS, D: NS).

Table 6. Crystallinity index(CI) before and after deterioration

	0 day (before)			120 days (after)		
	I_{AM}	I_{200}	CI	I_{AM}	I_{200}	CI
AW (Ash, Winter)	317	4290	92.61	348	4751	92.68
NW (Na_2CO_3 , Winter)	391	4317	90.89	383	4751	91.13
AS (Ash, Summer)	414	4410	90.61	398	4586	91.32
NS (Na_2CO_3 , Summer)	365	3845	90.51	327	4232	92.27

셋째, 라만 분광분석결과 열화 후 한지에서 형광이 다수 발생하는 것을 통해 초지 조건에 따른 셀룰로오스 내 비결정영역의 분해 정도를 확인하였다. 소다회 증해 및 여름 초지 한지 시편에서의 형광 발생 폭이 가장 크게 나타나며, 이는 FT-IR 측정결과 비결정영역의 흡광도 감소 양상과 상통한 결과를 보인다.

넷째, XRD 분석을 통한 결정화도 산출 결과 열화 후의 CI값은 다소 증가한 것이 확인되며, 이는 FT-IR 측정결과 결정영역의 흡광도 증가 양상과 상통한 결과를 보인다.

다섯째, 대체적으로 소다회 증해 및 여름 초지 한지의 열화 정도가 높게 나타났으나 열화에 미치는 영향 정도는 초지 시기보다 증해제 종류가 더 크게 좌우함이 확인된다.

본 연구를 통해 초지 조건에 따라 열화 정도가 다르게 나타남을 확인할 수 있었으며, 여름보다 겨울 초지 한지의, 소다회보다 천연재 증해 한지의 열 안정성이 높게 나타났다. 또한 적외선 분광분석, 라만 분광분석, X선 회절 분석을 통해 셀룰로오스의 구조변화를 파악하고자 하였으며, 비파괴 분석을 통한 한지의 안정성 평가에 있어 각 분석 방법의 검증을 실시하고자 하였다. 하지만 보다 명확한 열화 메커니즘 파악을 위해서는 다양한 조건의 시편과 분석법을 적용한 연구가 마련되어야 할 것으로 생각되며, 본 연구는 한지의 비파괴 분석을 위한 기초 자료로 활용될 수 있기를 기대한다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산조사연구(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌음.

REFERENCES

- Ahn, J.E., Youn, H.J., Joung, Y.J. and Kim, T.Y., 2012, Determination of crystallinity index of cellulose depending on sample preparation and analysis instruments. *Journal of Korea TAPPI*, 44(4), 43-50.
- Go, I.H. and Jeong, S.H., 2018, Anatomical, morphological, and chemical characteristics of paper-mulberry wood and bast fiber for raw material of Korean paper (hanji), *Journal of Conservation Science*, 34(6), 517-524.
- Lee, H.R., 1996, Paper science. Gwangilmunhawsa, Seoul, 387-389. (in Korean)
- Lee, H.W., Kim., J.H., Hwang, C.W. and Lee, O.K., 2020, Chemical characterization of *Abelmoschus manihot* extract. *Conference Proceedings of the Korean Wood Science and Technology*, 2020(1), p. 103.
- Park, J.J., Choi, K.H. and Cho, B.U., 2017, Evaluation of low-temperature cooking of paper mulberry bast fiber with potassium based cooking chemicals. *Journal of Korea TAPPI*, 49(3), 35-40.