

감열지의 특성과 보존방안

고연석*

감열지는 1960년대 발명된 이후 현재까지 팩스지, 영수증, 입장권 등 다양한 용도로 사용되어 오고 있다. 열과 화학적 반응에 의해 발색하는 류코 염료와 현색제 등을 종이표면에 도포하여 열을 가함으로써 기록하는 방식인 감열지는 기존의 펄프지가 가지고 있는 종이의 취약성에 더해 감열지에 혼입된 여러 화학물질의 성분으로 인해 온습도 조건 및 조명, 유기용매 등에 더욱 취약한 물질이다. 최적의 환경에서 보존하더라도 5년넘게 보존하는 것이 어렵다. 이러한 특성들로 인해 감열지로 기록된 기록물이 10년이상 보존해야 하는 경우는 보존성이 좋은 종이에 복사하여 보존하기를 권고하고 있다. 여기에서는 감열지의 구조와 물질적 특성을 살펴보고, 이에 따른 보존관리를 위한 주의사항 등 보존방안에 대해 알아보고자 한다.

I. 서론

감열지는 열에 의해 반응하는 감열물질을 코팅한 종이로 열 기록 헤드가 접촉하여 기록하는 방식으로 기록된다. 1960년대 미국의 NCR社가 개발한 이후 팩스용, 라벨지 등의 용도로 사용되고 있으며, 최근에는 영수증 등 그 사용범위가 점차 넓혀지고 있는 추세이다.

국가기록원에 소장된 기록물 중에도 감열지가 포함되어 있으며, 70년대에 생산된 기록물 12만매(약 3,000권)를 조사한 결과 이중 약 3%에 해당하는 기록물이 감열지로 나타났다. 과거 70년대 80년대에는 기록물 중 감열지에 대한 물질적 특성이나 보존특성에 대한 인식이 낮아 적절한 조치가 이뤄지지 못한 것이 현실이다. 그러나 일부 감열지로 된 기록물 중에는 후대 기록유산으로 보존해야 할 대상도 포함되어 있는 등 이에 대한 보존조치를 소홀히 할 수 없는 상황이다. 따라서 소장하고 있는 70년대 감열지에 대해 관찰하고, 감열지의 특성과 보존특성, 장기적인 보존방안에 대해 알아보고자 한다.

II. 감열지의 구조와 특성

감열지의 구조는 종이 위에 발색제와 현색제 등의 소재가 수미크론 이하까지 미립화된 입자의 형태로 바인더와 함께 도포되어 있는 구조이다. 이와 같은 구조에 서멀헤드로부터 열이 가해지면 양자가 용해되어, 접촉하여 염료형성반응이 일어나면서 발색화상을 나타낸다.

초기의 감열지 발색방법에는 NCR사에서 개발한 염료를 사용하는 방법과 3M사에서 개발한 금속염(metalic salt)을 사용하는 방법이 있었으나, 시간이 지남에 따라 염료를 사용하는 감열지가 주를 이루게 되었다. 염료에 의한 발색방법은 류코 염료(leuco dye)라고 하는 발색제와 그 leuco 염료를 발색시키는 데 필요한 현색제의 조합을 이용한 방법이다.

감열 반응을 나타내기 위해 종이에 도포되는 화합물은 크게 4가지로 분류할 수 있다. 류코 염료와 현색제, 증감제, 바인더 등이다. 류코 염료는 대개 triaryl methaned phthalide 염료, fluoran 염료, Crystal Violet lactone 등 여러종에 대한 총칭이다. 이러한 염료들은 무색의 특성을 가지며, 외부환경의 조건이 산성인 상태에 노출되거나 용해될 경우 색깔을 나타내게 된다. 감열지의 대표적인 발색색조는 흑색으로서, fluoran계(흑색) 염료가 일반적으로 사용되고 있다. 류코염료는 하나 또는 그 이상의 유기산과 결합해야 발색이 되므로 현색제가 필요하며, 감열지 용도의 적정 유기산은 비스페놀(Bisphenol A

* 국가기록원 복원연구과 학예연구관 yeonsk@korea.kr

and Bisphenol s)류, 알킬페놀류, 금속염(zinc salt 등)류 등이 상업적인 현색제로서 사용되어 왔다. 류코화합물과 열에 의해 용융하여 발색되는 대표적인 현색제는 BPA로서 감열지 개발 초기부터 사용되어졌으며, 용점은 156℃이며 입경 6μm의 미만을 갖는 입자의 형태로 물에 분산된 상태로 사용된다.

류코 염료, 현색제 등의 감열 화합물을 혼합하여 종이에 도포할 경우 이 양자의 분산과 격리 및 종이표면의 고착을 위한 바인더가 사용된다. 바인더로는 폴리비닐알콜(PVA), 셀룰로오스 유도체, 전분류, 카제인(casein), 폴리아크릴아마이드(PAM) 등이 사용된다. 이러한 수용성 바인더 등은 조성물 총중량의 50%~10%의 양으로 사용된다.

기타 첨가제로는 용점이 높은 염료와 현색제의 사용에 따른 열발색 온도를 저하시키기 위한 용도로 쓰이는 증감제이다. 지

방산 아마이드 등의 왁스류 등이며, 이외에도 종이의 백색도 및 감열 기록지의 표면 그래픽 속성을 위해 종이코팅에 사용되는 clay, talc, zinc oxide 등의 첨가제가 감열 기록지에 혼입된다.

소장 기록물 중 70년대 감열지의 훼손 양상은 흑색화와 휘발이 진행 중인 것으로 나타났다. 75년과 78년 생산된 감열지의 pH 측정, 표면상태 현미경관찰 및 성분 조사를 위한 FT-IR 분석을 실시하였다.

종이의 두께는 0.08mm였으며, 평량은 100g/m², 백색의 광택이 있는 종이로서 색차 측정결과 L값이 높게 나타났다. (표1 색차측정 결과) 성분검출을 위한 FT-IR 조사 결과 감열지의 기재는 종이(white glossy paper)였으며, 전면부의 감열층(thermal layer)의 성분으로는 zinc-oxide가 나타났다. (그림4 참조) pH값은 6.6~7.1로 중성으로 나타났다.

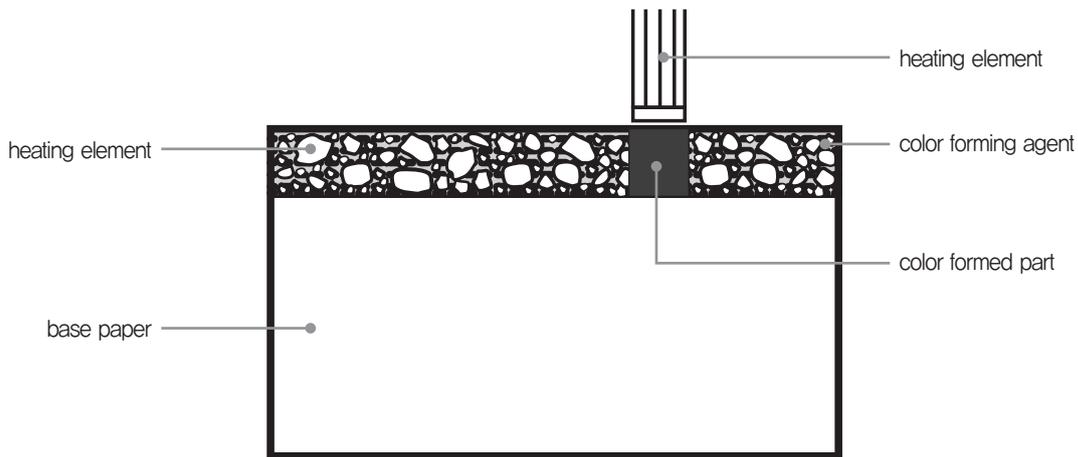


그림 1 감열지의 구조

표 1 색차측정 결과

	75년	78년
L	82.56	83.76
a	2.31	1.58
b	3.62	2.0

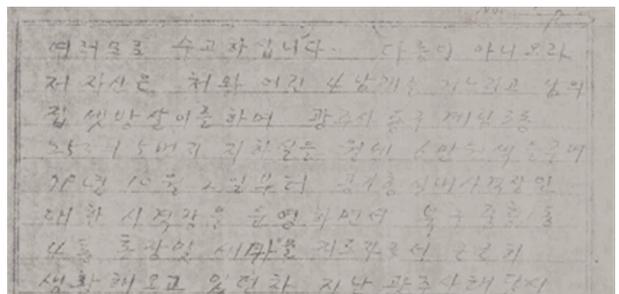
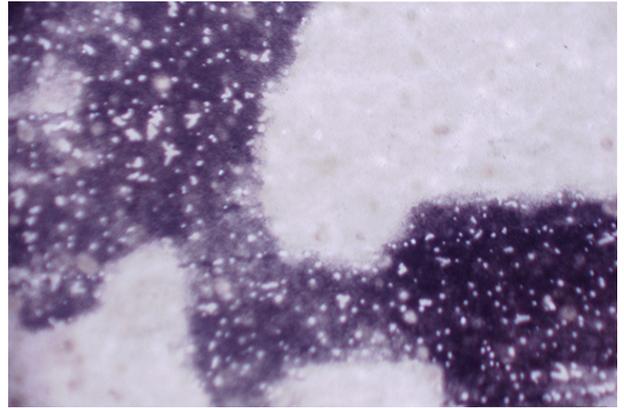
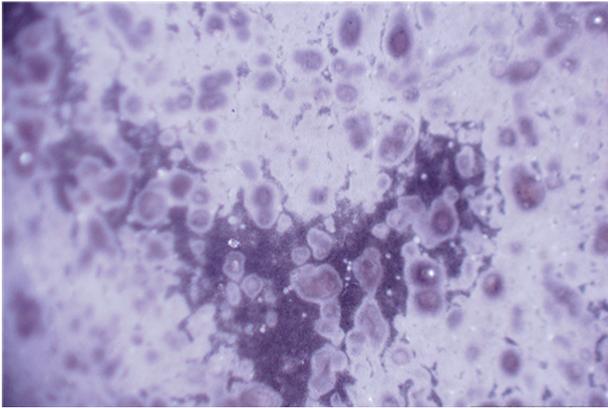


그림 2 기록물에 사용된 감열지 흑화 및 휘발 사례(1980년 감열지)



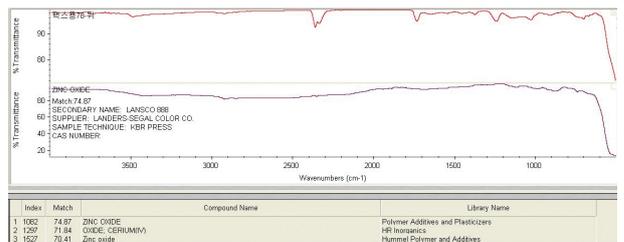
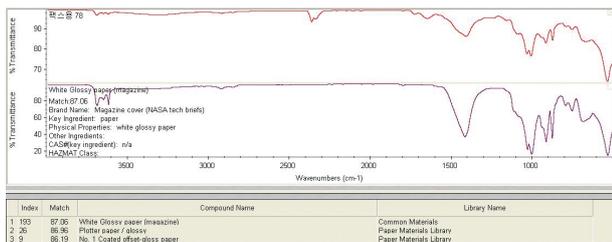
감염지 글자 부분 현미경 관찰 이미지



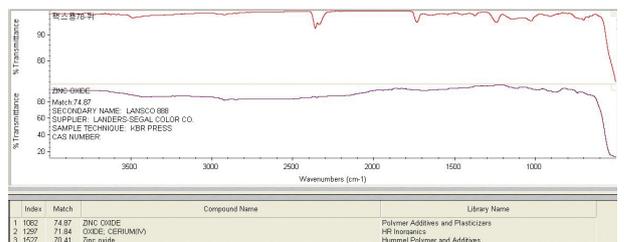
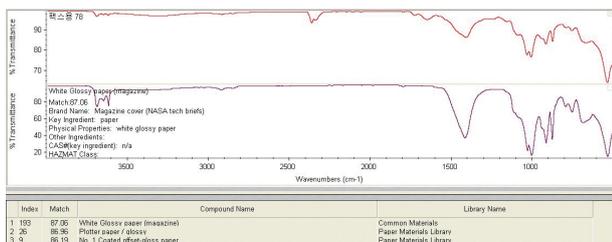
싸인펜으로 표기된 부분 확대

감염지 뒷면 이미지

그림 3 감염지 표면 및 이면 상태 현미경 이미지



【78년도 감염지 앞면과 뒷면의 성분조사 결과】



【75년도 감염지 앞면과 뒷면의 성분조사 결과】

그림 4 FT-IR 분석 결과(표면 및 뒷면)

1989년 호주 아카이브에서 실시한 감열지 특성 실험에 따르면, 감열지는 온습도와 자외선, 유기용매에 노출한 결과 매우 민감하여 즉각적인 훼손유형을 나타냈다. 실험에 사용된 감열지에 대해 제조사측에서도 최적의 보존 온도(20℃) 및 습도(50%)조건을 유지하더라도 최장의 보존기간은 5년 정도임을 명시하였다. 이 보고서에 따르면 감열지의 재질은 목재펄프로서 충전제(filler)로 사용된 칼슘카보나이트로 인해 pH가 8.5 정도의 수치를 나타내어 산성화는 천천히 진행될 것으로 보이나, 리그닌과 산성(alum) 로진 등의 성분 함유에 따른 종이의 보존수명에는 한계가 있을 것으로 예측하였다.

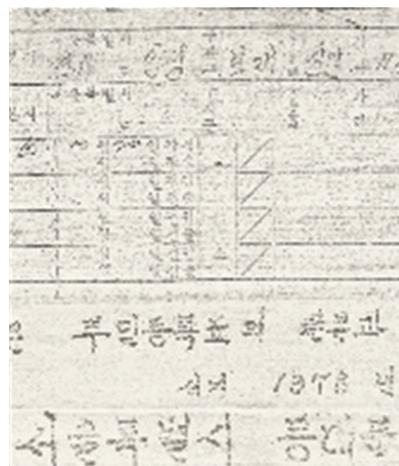
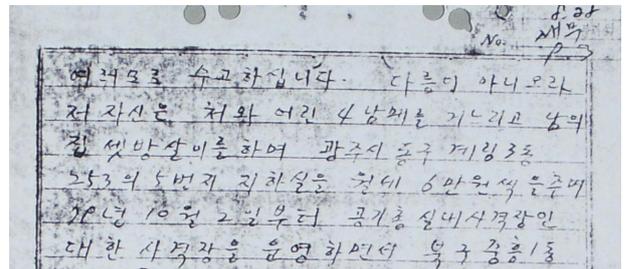
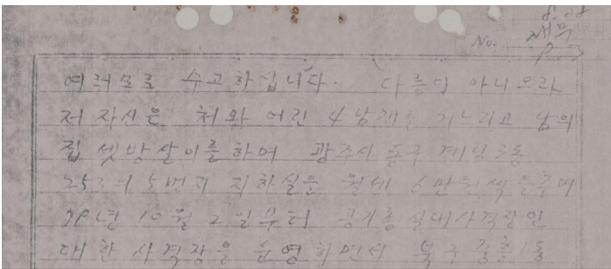
감열지의 표면에 대한 유기용매 반응 실험결과, toluene, acetone, 1,1,1-trichlorethane에 대해서는 검게 변하는 결과가 나타났으며, 이러한 흑색화 및 변색 현상은 근접한 종이에 도 전이되는 성격을 나타냈다.

높은 습도에 노출될 경우 24시간 후에 이미지의 바렘현상이 나타났으며 10일정도 까지 고습에 노출을 지속한 결과 바렘 현상이 급격해짐이 관찰되었다. 금속 클립과 스테플러 등 금속

물질과 접촉했을 경우 24시간 후에 흰종이가 다소 어두워지거나, 이미지 부분 역시 약하게 바래는 현상이 나타났으며 10일 정도 경과했을 때 이미지는 읽을 수 있는 정도로 유지됐지만, 어두워지는 부분이 확대되는 양상을 나타냈다. 감열지의 열에 대한 민감도는 약 70℃에서는 약간 흑변되었고, 100℃에서는 완전히 흑변되었다.

자외선에 노출한 경우 이미지 보다는 종이의 변색이 심하였다. 10시간가량 노출시켰을 때는 종이가 약간 황변되었으나, 이미지가 바래지는 않았다. 5일동안 빛에 노출한 결과 종이는 거의 갈변되었고, 이미지를 읽기에 어려움이 있었으나 이미지가 바래지는 않았다. 종이의 변색에 있어서는 지문이 묻었던 경우 더 심하게 나타났다.

이 보고서에서는 물에 의해 손상된 경우 각 페이지를 분리하지 않고 건조했을 때는 서로 달라붙어 분리하기가 어렵게 되므로 낱장상태로 건조하도록 권고하였으며, 감열지를 PVC 재질의 표지에 보관했을 경우 PVC재질에서 방출되는 기체로 인해 감열지가 변색되는 경우에 대해서도 언급하고 있다.



[복원 전]

[복원 후]

그림 5 디지털 복원처리 사례

Ⅲ. 감열지의 보존방안

감열지는 열에 반응하여 발색하는 원리로 기록되는 종이로서 감열층과 그 하부의 종이로 이루어져있다. 또한 발색염료는 산성 조건에서 산화되어 발색되어 흑변되며, 알칼리에 의해 환원되면 무색으로 되돌아가는 특성이 있다. 감열지는 열과 빛에 매우 취약한 물질로서 열에 의해서도 빠르게 흑변되거나 이미지가 휘발될 수 있다. 전형적인 훼손 유형으로는 흑색화, 이미지 휘발 등 바램, 바스라짐 등의 훼손이 빠르게 진행될 수 있으며, 약 5년 정도면 전체적인 휘발로 이미지가 손실될 수 있다. 또한 표면의 흑변 등의 변화는 근접한 기록물에 영향을 미칠 수 있으므로 이를 격리 보존해야 한다. 감열지임을 확인하는 방법은 표면의 광택, 코팅면을 손톱 등으로 그으면 검게 변색되는 특성 등을 들 수 있다.

감열지의 보존적 취약성에 따른 보존을 위한 권고사항은 다음과 같다.

- 과도한 빛(조명과 자외선)과 습도, 열원(램프, 히터, 뜨거운 용액 등)으로부터 떨어진 시원한 장소에 보존해야 한다.
- 종이에 얼룩이나 흑변을 가져올 수 있는 용매재질의 접착제 또는 접착테이프들을 사용해서는 안된다. 마찬가지로 화학 용매로 된 잉크는 감열층(thermal layer)을 용해하거나 흑변시킬 수 있으므로 사용해서는 안된다. 수용성 잉크나 연필류만을 사용해야 한다.
- 산성재질인 디아조 타입의 복사물과 함께 보존해서는 안되며, 감열지에 기록된 이미지에 영향을 줄 수 있는 산 또는 알칼리 기체 발생원 및 그 기체에 노출되서는 안된다.
- 감열지를 흑변시키는 원인이 되는 기름류 또는 유기산(organic acids)등의 접촉과 마찬가지로 땀에 젖거나 기름기있는 손으로 종이를 만져서는 안된다.
- 감열지를 접거나 문지르거나, 지우개질, 긁힘 등은 종이 표면의 마찰로 인해 종이가 흑변될 수 있으므로 피해야 한다.
- 감열지 보존시 유해기체를 방출하여 변형을 가져올 수 있는 PVC, polyethylene, polypropylene, polyester 재질로 된 폴더 등을 사용해서는 안된다.

감열지는 보존성이 매우 떨어지는 특성으로 인해 10년이상 보존되어야 하는 기록물일 경우, 보존용지 등 품질이 좋은 종이에 복사하여 보존할 것을 권장하고 있으며, 이미지가 바랜 기록물에 대해서는 디지털화한 이미지를 화상적으로 복원 처리하는 방법이 있다.

| 참고문헌 |

1. 이명구. 감열지. 2003. 제지기술 제18호
2. 이복진 외. 감열지 소개 및 기술 동향 ; 이색감열 및 TA시스템. 2001, 한국 펄프·종이공학회
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_paper
4. Cheryl Jackson, 1989, A Short Search Project into the Permanence of Thermal Fax Papers
5. Managing records on thermal papers, <http://naa.gov.au/records-management/agency/preserve/physical-preservation/thermal-papers.aspx>