

〈研究論文(學術)〉

유물 복원을 위한 천연 셀룰로오스 직물의 산에 의한 열화 특성 연구

전초현 · 권영숙* · 이상준** · 조현호¹

부산대학교 섬유신소재공학과, * 부산대학교 의류학과, ** 부산대학교 미생물학과

A Study on the Acid Degradation Properties of Cellulose Fabrics for Costume Heritage Restoration

Cho-Hyun Jeon, *Young-Suk Kwon, **Sang-Joon Lee,
and Hyun-Hok Cho¹

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

**Dept. of Microbiology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received July 15, 2005/Accepted August 10, 2005)

Abstract—Researches to preserve and restore the excavated cellulose fabrics as costume heritages have been carried out. In this study, in order to artificially restore an excavated cellulose fabrics, acid-treated cellulose fabrics were prepared. Three kinds of cellulose fabrics were used for an experiment. Three kinds of cellulose fabrics were treated by the acid aqueous solution for the various strength retention (100%, 80%, 60%, 40%, 20%). The fine structure and physical properties of acid treated cellulose fabrics were investigated with various techniques such as wide-angle X-ray diffraction, tensile test, weight loss, shrinkage, SEM etc. Tensile strength and strain of cellulose fabrics decreased with increasing acid treatment time. However, weight loss and shrinkage increasing slightly. The crystal diffraction intensity was not changed. SEM results of acid-treated cellulose fabrics show that the surface was damaged.

Keywords : Cellulose Fabrics, Degradation, Cotton, Hemp, Acid aqueous solution treatment

1. 서 론

유구한 역사와 더불어 우리나라의 피복 재료도 끊임없이 발전하여 왔으나 현재 보존되고 있는 것은 매우 적으며, 각종 직물류 문화재는 실용품으로서의 보존 한계가 약 200년 정도로 알려져 있다¹⁾.

우리 민족이 백의민족이라 불릴 만큼 면섬유와 마섬유 등 셀룰로오스계 섬유를 즐겨 입었던 것으로 알려져 있다. 출토된 복식은 문화재로서의 유물

가치를 손상시키지 않는 최상의 방법으로 보존, 복원할 수 있어야 한다. 따라서 셀룰로오스계 출토 직물의 보존, 복원에 관한 연구는 섬유류 유물의 보존 과학적 측면에서 매우 중요하다고 생각된다.

유물과 출토 직물의 보존, 복원을 위하여 이들 직물의 손상정도와 같은 시료를 얻기 위하여 인공적으로 분해시킨 직물에 대한 연구가 있지만, 선행 연구는 주로 빛 또는 열에 의한 분해를 다루고 있다²⁾. 본 연구에서는 출토 직물의 보존, 복원을 위하여 셀룰로오스계 섬유를 인공적으로 열화 시킨

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2411; Fax: +82-51-512-8175 ; e-mail : hhcho@pusan.ac.kr

직물을 얻음으로써 유물의 보존 및 복원에 적용하고자 하였다. 즉 셀룰로오스계 섬유가 산에 약한 특성³⁾과 출토 직물중의 오구 성분⁴⁾ 중에 지방산, 유기산 등의 산성 물질이 포함되어있는 것을 고려하여 열화제로서 황산수용액을 사용하여 화학적으로 셀룰로오스 직물을 분해를 하여 인장 시험을 통해 강력유지율이 약 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 해당하는 시간을 찾아 각 산 처리된 직물을 얻었다. 이때 얻어진 각 셀룰로오스계 직물의 산 처리 전후의 물성과 미세구조의 변화를 알아보기 위하여 감량률과 수축률을 측정하고, X-선 회절분석을 실시했으며, SEM을 이용하여 산 처리 전후의 직물의 표면 관찰을 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

2.1.1 시험포

실험에 사용된 시험포는 특성이 서로 다른 면 직물 두 종류(Cotton 1은 표준 면직물, Cotton 2는 본목)와 대마직물을 시중에서 구입하였으며, 그 직물의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of the cellulose fabrics

Specimen	Weave	Fabric counts (warp × weft / 5cm)	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)
Cotton 1	Plain	175 × 155	0.200	153.75
Cotton 2	Plain	91 × 70	0.548	109.50
Hemp	Plain	58 × 53	0.395	211.00

2.1.2 시약

셀룰로오스계 직물을 분해하기 위해 황산(Sulfuric Acid, H₂SO₄ 일급, Yakuri Pure Chemicals Co., Japan)을 사용하였다.

2.2. 열화 방법

황산 농도 70g/L, 액비 1:125로 하여 Cotton 1, Cotton 2, Hemp를 온도 80℃에서 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시간을 찾아서 각각을 처리하였다. 처리된 시료는 증류수에서 40분간 세척 후 상온에서 건조시켰으며, 물성 측정 전까지 상온에서 데시케이터 안에 보관

하였다.

2.3. 섬유의 구조 및 물성

인장강도 측정 : 시료의 열화에 따른 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시간을 찾기 위해, 인장시험기(Textechno Fafegraph-M, Textechno Co., Germany)를 사용하여, KS K 0520-1995에 따라 각 시료 당 직물의 경사 방향으로 5회 측정하여 인장강도 및 신도의 평균값을 구하였다.

감량률 : 시료의 열화에 따른 감량률을 평가하기 위하여 처리 전에 진공건조기 (Mov-212F, Sanyo Electric Co., Japan)를 이용하여 40℃에서 40분 건조하였다. 그리고 황산수용액 처리 후 상온에서 건조시킨 시료를 진공건조기 (Mov-212F, Sanyo Electric Co., Japan)를 이용하여 40℃에서 40분간 건조하고, 처리 전후의 시료의 중량을 측정하여 식 (1)에 의해 감량률(Loss of Weight, L)을 산출하였다.

$$L(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

where, W₀ : Weight of untreated fabric,

W : Weight of alkali-treated fabric

수축률 : 황산수용액을 처리한 시료를 진공건조기(Mov-212F, Sanyo Electric Co., Japan)를 이용하여, 40℃에서 40분간 건조하여 처리전후의 시료길이를 측정하여 식 (2)에 의해 수축률(S)을 계산하였다

$$S(\%) = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100 \quad (2)$$

where, l₀ : Length of untreated fabric,

l : Length of alkali-treated fabric

광각 X-선 회절 분석 : X-선 회절장치(D/max-III-A type, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 Ni filter 로 여과한 CuKα선을 사용하여 적도선 방향(2θ = 5~40°)으로 회절시켜 X-선 회절강도 분포곡선을 얻었다

표면 관찰 : 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy : SEM, JSM-5400, Jeol, Japan)을 이용하여 열화 전후의 직물의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황산수용액 처리에 따른 인장강신도의 변화

Table 2는 Cotton 1, Cotton 2 그리고 Hemp 의 황산 수용액 처리 시간에 따른 인장강도와 신도의 결과를 나타낸 것이다. Cotton 1 은 강력유지율이 약 80%수준에 도달하는데 20 분, 60% 수준에 도달하는데 40분, 40% 수준에 도달하는데 90 분, 20% 수준에 도달하는데 240분이 소요되었다 Cotton 2 는 강력유지율이 80%수준에 도달하는데 20 분, 60% 수준에 도달하는데 30분, 40% 수준에 도달하는데 60 분, 20%수준에 도달하는데 120 분이 소요되었다

Cotton 1 과 Cotton 2 가 유사한 강력유지율에 도달할 때까지의 처리시간을 비교해 본 결과 Cotton 2가 시간이 적게 소요되었다 이것에 관한 이유는 Table 1에 나타낸 시료의 특성만으로는 비교할 수 없으며, 다만 처리시간에 따라 원하는 강력유지율을 갖는 시료의 샘플링이 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

Hemp 는 강력유지율이 80% 수준에 도달하는데 20분, 60% 수준에 도달하는데 30 분, 40% 수준에 도달하는데 50분, 20%수준에 도달하는데 90분이 소요되었다. 셀룰로오스 직물 전체로 볼 때 강력유지율이 약 80%수준에 도달하는 시간은 20 분 정도로 같지만 강력유지율이 20%수준에 도달하는데 Cotton 1이 Cotton 2 및 Hemp보다 처리 시간이 오래 소요되었다. 처리시간이 증가함에 따라 강력유지율이 작아지는 것은 황산 수용액이 초기에는 비결정 영역에, 나중에는 결정영역에 스며들어 Fig. 1처럼 셀룰로오스 분자사슬을 산 가수분해시켜 분자사슬을 절단하기 때문이라고 생각 된다^{5,6,7}.

Table 2. Mechanical properties of acid-treated cellulose fabrics

	Acid-treated time (min)	Strength (Kgf)	Elongation (%)	Strength retention (%)
Cotton 1	Untreated	29.56	10.62	100.0
	20	23.01	13.26	77.8
	40	17.33	11.42	58.6
	90	11.59	10.35	39.2
	240	5.95	8.37	20.1
Cotton 2	Untreated	24.61	32.89	100.0
	20	18.88	31.59	76.7
	30	14.36	28.88	58.4
	60	10.13	26.12	41.2
	120	5.27	23.14	21.4
Hemp	Untreated	22.19	9.63	100.0
	20	17.86	13.39	80.4
	30	13.53	12.39	60.9
	50	8.75	9.24	39.4
	90	4.38	8.33	19.7

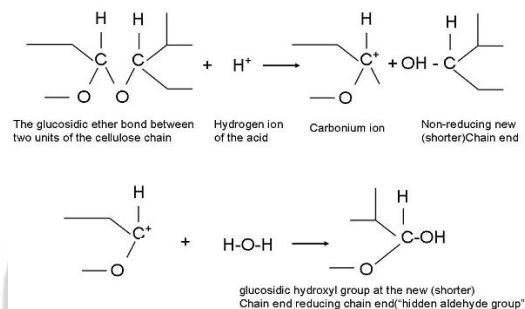


Fig. 1. Acid hydrolysis of cellulose yielding a reducing and a non-reducing chain end.

3.2. 감량률의 변화

Fig. 2는 황산 수용액 처리 시간에 따른 각 시료의 감량률의 변화를 나타낸 것이다. 처리 시간이 길어질수록 Cotton 1과 Cotton 2 그리고 Hemp 에서 감량률이 증가하는 것을 볼 수 있다. 황산 수용액 처리 시간 90분을 기준으로 하여 Cotton 1, 2 와 Hemp의 감량률을 비교하여 보면, 감량률은 Hemp 가 가장 크고 Cotton 2, Cotton 1 순으로 나타난 것을 볼 수 있다. 그리고 강력유지율 20% 수준에서 감량률을 비교해 보면, 마찬가지로 Hemp 가 가장 크게 나타났으며 다음으로 Cotton 2, Cotton 1 순으로 나타남을 확인할 수 있다. 강력유지율 20% 수준의 열화조건에서 감량률이 5%미만으로 낮게 나타나고 있는 것은 황산 수용액 처리로 인해 분자사슬의 절단이 일어났지만 분해용출은 약간 일어났

기 때문이라고 생각된다⁸⁾.

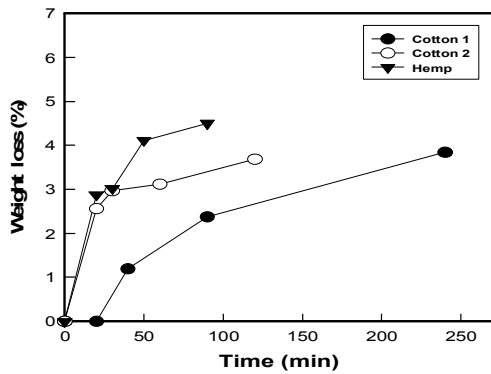


Fig. 2. The effect of acid-treated time on the weight loss(%) of cellulose fabrics.

3.3. 수축률의 변화

Fig. 3은 황산 수용액 처리 시간에 따른 각 시료의 경사 방향의 수축률 변화를 나타낸 것이다. 각 시료는 처리시간이 증가할수록 수축률이 증가하고 있다. Cotton 1의 경우 황산 수용액의 처리시간이 240분이 될 때 수축률이 가장 크게 나타났지만 수축률은 1%에 미치지 않았다. Cotton 2의 경우 황산 수용액 처리시간에 따라 단계별로 수축률이 증가했으며 120분 처리했을 때 수축률이 약 2%로 크게 나타났다.

Hemp의 경우 황산 수용액의 처리시간 20분일 때 수축률이 3%로 급격하게 증가하여 처리시간이 50분일 때까지 변화가 없었지만 황산 수용액을 90분 처리했을 때 3.5%로 가장 크게 나타났다 유사한 강력유지율에 도달할 때까지의 Cotton 1, Cotton 2, Hemp의 수축률을 비교해 보면 감량률의 경향과 마찬가지로 Hemp의 수축률이 가장 크고 Cotton 2, Cotton 1순으로 나타나고 있다 일반적으로 비결정 영역의 배향이 높을수록 수축이 더 많이 일어난다는 것은 잘 알려진 사실로써 Hemp의 수축률이 크게 나타난 것은 Cotton에 비해 배향이 높기 때문이라고 생각된다.

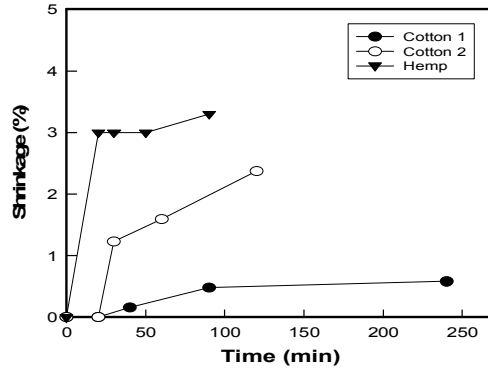


Fig. 3. The effect of acid-treated time on the shrinkage(%) of cellulose fabrics.

3.4. 결정 구조의 변화

Fig. 4, 5는 Cotton 1과 Cotton 2의 황산 수용액의 처리시간에 따라 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시료에 대한 적도선 방향의 광각 X-선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. Cotton 1과 Cotton 2에서 Cellulose I의 (101), (002), (040)면에 대해 각각 $2\theta=14.6^\circ$ 와 22.72° 그리고 34° 부근에서 회절피크를 나타내고 있다^{9,11)}. 그러나 미처리 시료와 처리시료의 회절강도를 비교해 볼 때 회절강도의 저하는 보이지 않고 있다. 이것은 본 실험의 황산 수용액 처리조건에서는 결정구조에 변화가 일어나지 않음을 나타내는 것이다.

Fig. 6은 Hemp의 황산 수용액의 처리시간에 따른 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시료에 대한 적도선 방향의 광각 X-선

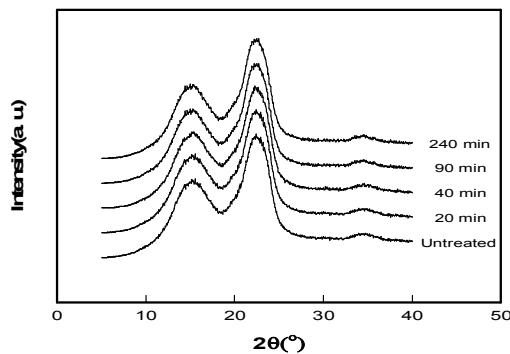


Fig. 4. WAXD profiles of Cotton 1 Fabric with various acid-treated time.

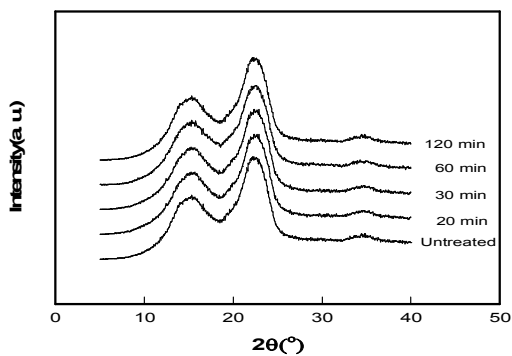


Fig. 5. WAXD profiles of Cotton 2 fabric with various acid-treated time.

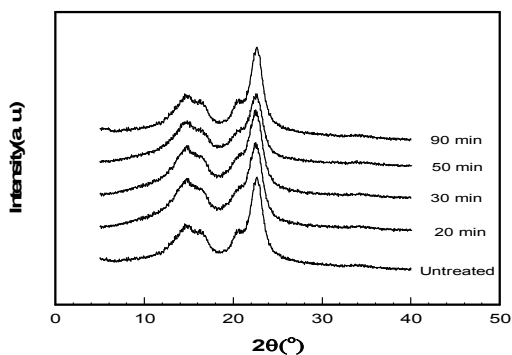


Fig. 6. WAXD profiles of Hemp fabric with various acid-treated time.

회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. Cellulose I의 (101), (101), (002), (040)면에 대한 회절이 각각 $2\theta=14.6^\circ$ 와 16.7° , 22.72° 그리고 34° 부근에서 나타남과 동시에 Cellulose III의 (002)/(101)의 회절이 $2\theta=20.7^\circ$ 부근에서 나타나 Cellulose I 과 III의 결정구조가 혼재되어 있는 것으로 나타났다. 미처리 시료와 처리 시료의 회절강도를 비교해 볼 때 회절강도의 변화는 보이지 않고 있는 것으로 보아 Cotton과 마찬가지로 결정구조에는 변화가 일어나지 않음을 알 수 있다.

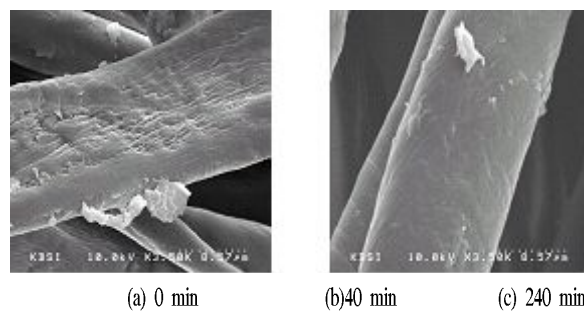


Fig. 7. Morphology variation of Cotton 1 with various acid-treated time.

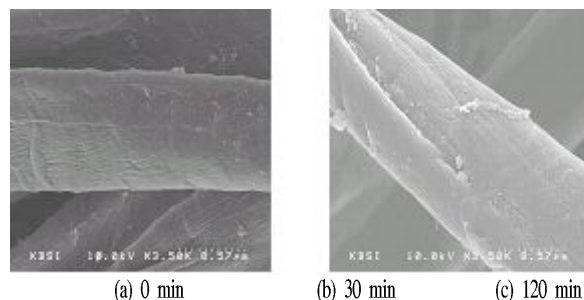


Fig. 8. Morphology variation of Cotton 2 with various acid-treated time.

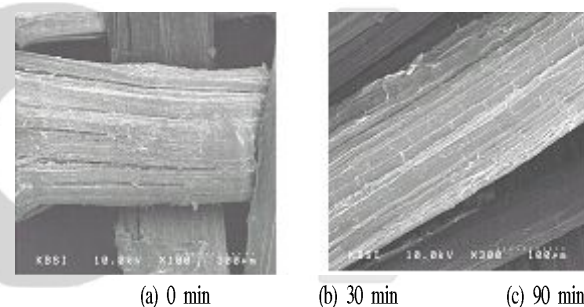


Fig. 9. Morphology variation of Hemp with various acid-treated time.

3.5. 표면 관찰

Fig. 7, 8, 9는 Cotton 1, Cotton 2, Hemp의 강력 유지율이 100%, 60% 20% 수준에 도달하는 시료의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. Cotton 1은 황산 수용액의 처리시간이 길어질수록 섬유 표면이 손상되고 균열이 생기는 것을 볼 수 있고, Cotton 2는 Cotton 1 시료와 마찬가지로 표면이 벗겨진 듯 손상이 되고 섬유의 굵기가 가늘어진 것을 확인할 수 있다. Hemp는 황산 수용액의 처리시간이 길어질

었다.

1. 황산 수용액 처리(80 ℃, 7%) 에 따른 강력유지율 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 에 이르는데 소요되는 처리시간을 측정한 결과, Cotton 1 의 경우 각각 20, 40, 90 및 240분이었으며, Cotton 2의 경우 20, 30, 60, 120분이었으며, Hemp는 20, 30, 50, 90분이 소요되었다.
2. 황산 수용액 처리 시간에 따라 각 직물의 감량률과 수축률은 증가하는 것으로 나타났다.
3. 각 직물별로 황산 수용액의 처리 시간에 관계없이 결정구조의 변화는 관찰되지 않았다.
4. 산 처리된 직물의 표면을 관찰한 결과 황산 수용액 처리로 인하여 섬유표면에 손상 또는 균열이 발생하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : R01-2003-000-10276-0) 지원으로 수행되었음

참고문헌

1. 최광남, “문화재의 과학적 보존”, 대원사, 서울, pp.110-118(1994).
2. M. N. Micheal, F. M. Tera and E. M. Othman,

Degradation Measurements of Linen Fabrics, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(5), 1377-1386(2004).

3. 조환, 조용석, “최신섬유화학”, 형설출판사, pp.65-70(1986).
4. M. S. Lee, M. J. Park, S. H. Bae, and Y. H. Lee, Analysis of Buried-Fabrics from the Tomb-Kim Hum Jo by Physical, Chemical and Biological Methods, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 23(6), 809-819(1999).

수록 마섬유 특유의 피브릴 형태로 갈라지고 균열이 생기는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

출토 직물의 복원에 필요한 단계적 열화가 일어난 시료를 얻기 위하여 세 종류의 특성이 다른 셀룰로오스계 섬유를 황산 수용액 처리를 하여 강력유지율에 따라 샘플링 하여 처리 전후의 물성을 인장강도, 감량률, 수축률 X 선 회절 주사 전자 현미경(SEM) 등으로 평가하여 다음과 같은 결론을 얻

5. Á. T. Balázs, D. Eastop, “*Chemical principles of Textile Conservation*”, Butterworth-Heinemann, pp.28-29(1998).
6. Steven B. Warner, “*Fiber Science*”, Prentice Hall, Inc., United States of America, p.41 (1995).
7. E. Gumyskaya, M. Usta and H. Kirci, The Effects of Various Pulping Conditions on Crystalline Structure of Cellulose in Cotton Linters, *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 559-564(2003).
8. H. Nishimura and A. Sarko, Mercerization of Cellulose III-Changes in Crystallite sizes-, *J. Appl Polym Sci.*, **33**, 855-866(1987).
9. A. Wlochowics and E. Sama, Evaluation of Turkish Cotton Versus its Maturity Degree, *Fibers and Textiles*, 86-89(1996).
10. B. Focher, MT. Palma, M Canetti, G. Torri, C. Cosentino, and G. Gastaldi, Structure Differences between Non-wood Plant Cellulose : Evidence from Solid State NMR, Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffractometry, *Ind Crops Products*, **28**(7), 245-249(2002).
11. M. S. Lee, A Study on Structure and Properties of Cellulose, Wool, and Nylon 6 Fibers Treated with Liquid ammonia, *thesis*, Pusan National University(2002).

