

견직물의 광열화 거동

이학정 · 권영숙¹ · 장정대² · 이상준³ · 조현혹*

부산대학교 섬유신소재공학과, ¹부산대학교 한국전통복식연구소,
²부산대학교 의류학과, ³부산대학교 미생물학과

Photo-Degradation Behavior of Silk Fabrics

Hack-Jung Lee, Young-Suk Kwon¹, Jeong-Dae Jang²
Sang-Joon Lee³ and Hyun-Hok Cho*

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

¹Korean Traditional Costume Research Institute, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

²Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

³Dept. of Microbiology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received August 17, 2006/Accepted November 1, 2006)

Abstract — Researches to preserve and restore the remaining fabrics as costume heritages have been carried out. In this study, in order to artificially restore an excavated silk fabrics, degummed silk fabrics and safflower dyed silk fabrics were prepared for an experiment. These fabrics were photo-degraded by the Xenon arc beam to have various strength retention(100%, 80%, 60%, 40%, 20%). The fine structure and physical properties of Xenon arc treated fabrics were investigated with various techniques such as tensile test, weight loss, wide-angle X-ray diffraction, yellowness, color, SEM etc. Tensile strength and the crystal diffraction intensity of silk fabrics decreased as Xenon arc beam treatment time increased. Weight loss increased slightly. Strength retention was decreased as the Xenon arc beam treatment time goes by. (Yellowness of the undyed silk fabrics and L* of the dyed silk fabrics increased. Whiteness of the undyed silk fabrics and b* of the dyed silk fabrics decreased.) SEM results of the silk fabrics treated Xenon arc beam show that surface was a little damaged.

Keywords: Costume Heritages, Silk Fabrics, Photo-degradation, Xenon arc beam treatment, Strength retention

1. 서 론

현대에 살고 있는 우리가 조상들이 살았던 고대를 연구할 수 있는 방법은 여러 가지가 있다. 인류학, 고고학, 미술사 등이 그것이다. 이러한 학문들은 과학기술의 발전과 더불어 새로운 자료 분석기법과 현대 측정방법의 응용과 더불어 연구 시간의 단축과 대상의 확대라는 업적을 달성하고 있다. 이러한 연구자들의 성취도를 높이기 위해서는 지금까지 전해져 내려오는 문화재로부터 더욱 많은 정보를 얻을 수 있어야 한다. 이러한 문화재 유물은 형상이 완벽할 수록 더욱 큰 성취도를 가져다 줄 수 있지만, 반만년

역사의 우리나라는 크고 작은 전쟁을 거치면서 대부분 훼손이 되었고, 현존하고 있는 것이 매우 적다^{1,2)}.

그중 직물과 관련된 유물들은 부패되거나 충해 받기 쉬운 유기물이기에 더욱더 세심한 과학적인 보존 및 복원이 요구된다. 따라서 우리나라의 출토복식의 90% 이상을 차지하고 있는 견직물에 관한 열화의 연구는 문화재 유물의 보존, 복원 등 보존 과학적 측면에서 상당히 의미 있는 것으로 생각 된다^{3,4)}.

본 연구에서는 출토직물의 보존, 복원을 위하여 빛 에너지가 차단된 환경에서의 Xenon arc 광을 이용하여 견직물의 인공노화를 인장 시험을 통해 강력유지율이 약 100%, 80%, 60%, 40%, 20%에 해당하는 시간을 찾아 광 조사된 견직물을 얻었으며, 이러한 견직물에 대한 광조사 전후의 물성과 미세구

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

조의 변화를 알아보기 위하여 감량률, X-선회절 분석, 구성 아미노산 분석, 황변 색차 SEM 등을 측정하여 평가하였다.

2. 실험

2.1 시 료

2.1.1 시험포

실험에 사용한 견직물은 시중에서 구입한 미염색 견 평직물과 이를 홍화로 염색시킨 것을 이용하였다. 직물의 밀도는 85×54(warp×weft/inch)이며 경사의 섬도는 112denier, 위사의 섬도는 207denier, 중량은 93.918g/m², 두께는 0.219mm 로 두 가지의 시험포는 거의 같다.

2.1.2 홍화 염색

시중 견재상에서 구입한 중국산 홍화 50g을 30℃ 물에서 황색 색소를 제거한 다음, 탄산칼륨(K₂CO₃)으로 pH 10으로 조정된 액으로 염액을 추출하였다. 추출된 염액을 초산으로 pH 6으로 조정하여 면직물에 염색하였다. 염색 면직물을 충분히 수세한 후 다시 탄산칼륨으로 염액을 재추출하여 pH 6에서 시료를 욱비 1:50, 온도 40℃에서 10분간 염색하였다.

2.2 열화 방법

Fade-o-meter를 사용하여 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 열화시간을 찾아 각각을 처리하였다. 이때 Fade-o-meter 내부의 Xenon arc 광의 복사에너지를 측정하기 위하여 복사계(VLX-3W, France)를 사용하여 245nm에서 0.001mW/cm², 312nm에서 4.1mW/cm², 365nm에서 1.1mW/cm²의 결과를 얻었다. 열화된 시료는 다음 측정에 사용하기 전까지 실온에서 진공상태로 보관하였다.

2.3 섬유 구조 및 물성

인장강도 측정 : 열화 정도에 따른 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장시험기(Textechno Fafegraph-M, Textechno Co., Germany)를 사용하여, KS K 05 20-1995에 따라 각 시료 당 경사 방향으로 5회 측정하여 평균값을 내었다.

감량률 : 견 섬유의 열화에 따른 감량률을 평가하기 위하여 Xenon arc 광 조사 전에 진공건조기(Mov-212F, Sanyo Electric Co., Japan)를 이용하여 40℃에서 40분 건조하였고 Xenon arc 광 조사 후 상온

에서 건조시킨 시료를 진공건조기를 이용하여 40℃에서 40분의 조건으로 건조하여 처리 전후의 시료 중량을 측정하여, 식 (1)을 사용하여 감량률(L)을 산출하였다.

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

where, W₀ : Weight of untreated silk fabric

W : Weight of treated silk fabric

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

구성 아미노산 분석 : 광조사한 견직물을 6 N HCl 용액으로 24시간 가수분해하여 농축, 건조한 후 그 중의 0.1g을 sodium citrate buffer(pH 2.2) 10 ml로 용해한 뒤, 2배 희석하여 아미노산 자동분석기(Hitachi L-8800 Amino acid Analyzer)로 측정하였다.

황변 및 색 측정 : 분광측색계(Macbeth Color-Eye 3100, Kollmorgen Instruments Co., USA)를 이용하여 열화 전후의 미염색 견직물의 Yellowness, Whiteness를 ASTM D1925법에 의해 측정하였고, 홍화 염색된 견직물은 염색된 시료의 색을 측정하기 위하여 분광측색계(Macbeth Color-Eye 3100, Kollmorgen Instruments Co., USA)를 이용하여 L*, a*, b* 및 ΔE값을 측정하였다.

표면 관찰 : 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope : SEM)을 이용하여 열화 전후의 견직물의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광 조사에 따른 열화 거동

Fig. 1은 미염색 견직물과 홍화 염색된 견직물의 Xenon arc 광 조사 시간에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. 미염색 견직물의 경우 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는데 각각 0, 37, 63, 88, 168 시간이 소요되었고 홍화 염색된 견직물의 경우 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는데 각각 0, 48, 57, 76, 168 시간이 소요되었다. 미염색 견직물과 홍화 염색된 견직물의 강력유지율에 도달하는 시간을 비교해 보면, 홍화 염색된 견직물이 시간이 적게 소요되는 것을 확인할 수 있다. 처리시간이 증가함에 따라 강력유지율이 작아지는 것은 Xenon arc 광 조사 시간이

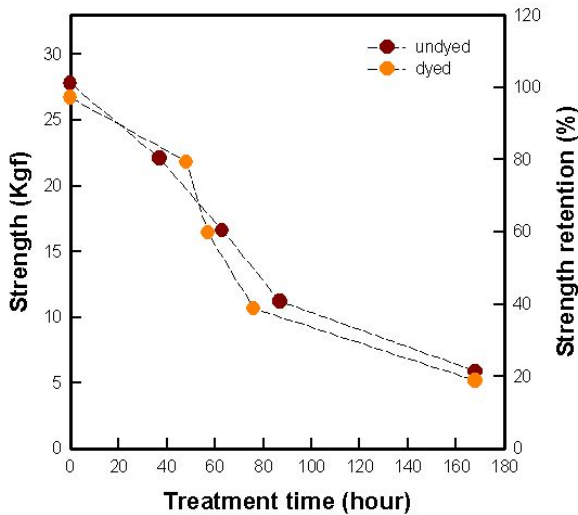


Fig. 1. Tensile strength(Kgf) and strength retention plotted against various treatment time for two kinds of silk fabric.

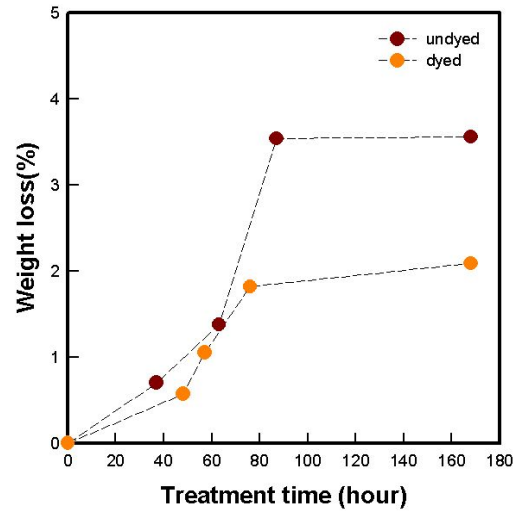


Fig. 2. Weight loss change(%) plotted against various treatment time for two kinds of silk fabric.

증가함에 따라 광 에너지에 의한 분자사슬의 절단 또한 증가하기 때문이라 생각 된다⁷⁾. 그리고 Xenon arc 광 조사 80 시간까지는 거의 직선거동을 보이지만, 점차 완만한 감소를 보이고 있다

3.2 광 조사에 따른 감량률의 변화

Fig. 2는 미염색 견직물과 홍화 염색된 견직물의 Xenon arc 광 조사 시간에 따른 감량률의 변화를 나타낸 것이다. Xenon arc 광 조사 시간이 길어짐에 따라 감량률이 증가하였다. 그러나 미염색 견직물 및 홍화 염색된 견직물이든지 모두 강력유지율 40%에 도달하는 광 조사 시간보다 더 오랜 시간 동안 광 조사를 하여도, 감량률은 각각 최대 3.5%, 2% 수준으로 작게 나타났다.

3.3 광 조사에 따른 결정 구조의 변화

Fig. 3은 미염색 견직물의 Xenon arc 광 조사에 따른 강력유지율 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 해당되는 시료의 적도선 방향의 광각 X-선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. $2\theta=21.5^\circ$ 부근에서 (002)면에 대한 회절 피크가 나타나 전형적인 Silk β 형의 결정 구조^{8,9)}를 나타내고, (201)면에 해당되는 $2\theta=30^\circ$ 부근의 회절 피크는 희미하게 나타나고 있다¹⁰⁾. Xenon arc 광 조사에 따라 강력유지율이 감소하면서 $2\theta=21.5^\circ$ 부근의 Silk β 형 결정의 부분적 분해에 의한 회절 강도의 저하가 나타났으며, (201)면에 해당되는 $2\theta=30^\circ$ 부근의 회절피크는 완전히 소실되는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 4는 홍화 염색된 견직물의 Xenon arc 광 조

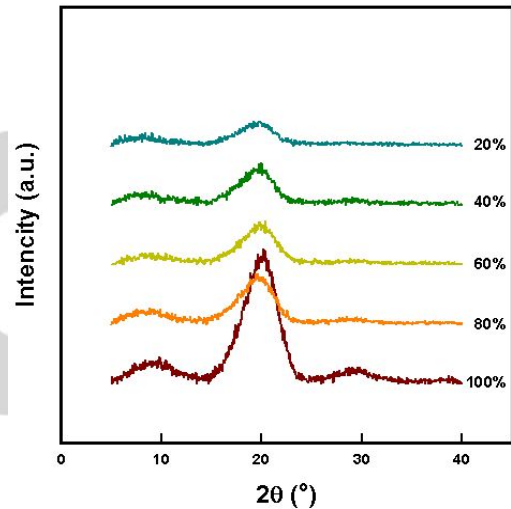


Fig. 3. WAXD diagrams of the undyed silk fabric with various strength retention.

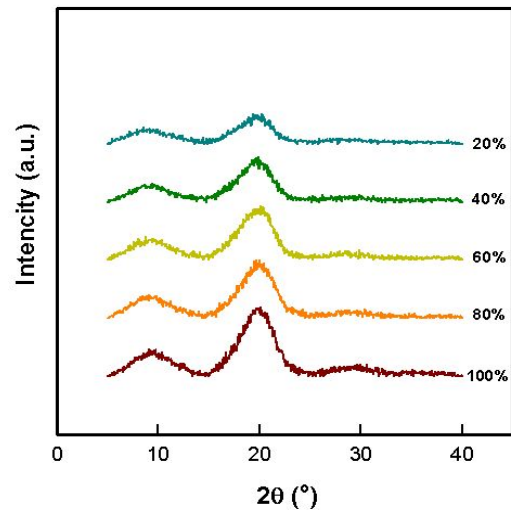


Fig. 4. WAXD diagrams of the dyed silk fabric with various strength retention.

사에 따른 강력유지율 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 해당되는 시료의 적도선 방향의 광각 X-선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다. 홍화 염색된 견직물 역시 $2\theta=21.5^\circ$ 부근에서 (002)면에 대한 회절 피크가 나타나 전형적인 Silk β 형의 결정 구조를 나타내고 있지만, 홍화염색에 의해서 특히 Silk β 형의 결정의 회절 피크 강도가 미염색 견직물에 비해 낮음을 알 수 있다. 그리고 Silk α 형에 해당되는 $2\theta=30^\circ$ (201)면 부근에서 회절 피크는 희미하게 나타나다 소실되는 것을 확인할 수 있다. Xenon arc 광 조사 전후를 비교해 볼 때, Xenon arc 광 조사 시간이 길어질수록 $2\theta=21.5^\circ$ 부근의 β 형 결정의 부분적 분해에 의한 회절 강도의 저하가 나타났으며, Silk α 형에 해당되는 $2\theta=30^\circ$ 부근의 회절 피크는 완전히 소실되는 것을 확인할 수 있다.

Xenon arc 광 조사에 의해 Silk β 형 결정에 대한 회절강도 저하와 α 형 결정에 해당하는 $2\theta=30^\circ$ 부근의 회절 피크는 감소하다 완전히 소멸하여 α 형 결정뿐만 아니라 β 형 결정의 일부를 분해시킴을 확인할 수 있다.

3.4 광 조사에 따른 구성 아미노산의 변화

Table 1은 미염색 견직물의 구성 아미노산의 조성을 나타낸 것이다. Xenon arc 광 조사에 따라 220~370nm 파장대의 빛에 의해 비결정영역에 있는 tyrosine과 phenylalanine의 분해에 의한 조성의 감소를 확인할 수 있다¹¹⁾.

Table 2는 홍화 염색된 견직물의 구성 아미노산의 조성을 나타낸 것이다. 홍화 염색에 의한 아미노산

조성의 감소는 거의 나타나지 않았으며, 미염색 견직물과 마찬가지로 Xenon arc 광 조사에 따라 220~370nm 파장대의 빛에 의해 비결정영역에 있는 tyrosine과 phenylalanine의 분해에 의한 조성의 감소를 확인할 수 있다.

따라서 미염색 견직물 및 홍화 염색된 견직물에서 강도유지율의 감소와 함께 tyrosine조성이 감소하는 경향과 일치함을 나타내었다. 그리고 tyrosine의 감소 비율로 볼 때, 염색된 견직물의 감소율이 적은데, 이는 염색된 견직물의 강도가 더 강하게 나타나야 하지만 실제 강도가 아닌 강력유지율(Fig. 1)이기 때문에 염색된 견직물의 강도가 더 약한 것은 오차범위로 간주된다.

3.5 광 조사에 따른 황변 및 색 측정

Fig. 5는 Xenon arc 광 조사에 따른 미염색 견직물의 yellowness, whiteness를 나타낸 것이다. 광조사 시간의 증가에 따라 yellowness는 점차 증가를 보이며, whiteness는 점차적인 감소를 보이고 있다. 이러한 현상은 Xenon arc 광 조사 시에 발생하는 220~370nm 파장대의 빛에 의해 tyrosine과 phenylalanine 등의 아미노산이 산화되면서 발색단기로 변하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3은 Xenon arc 광 조사에 따른 홍화 염색된 견직물의 색상변화를 나타낸 것이다. 강력 유지율의 값이 작아질수록 L*(밝기)의 값은 증가하고, a*(적색)의 값 및 b*(황색)의 값은 감소하며, ΔE (색차)의 값은 증가하였다. 이러한 현상은 홍화 염색이 일반적으로 일광 견뢰도가 아주 나쁘다는 것과,

Table 1. Amino acid composition of the undyed silk fabric with various strength retention

Strength retention(%)	Asp	Thr	Ser	Glu	Gly	Ala	Val	Lie	Leu	Tyr	Phe	Lys	His	Arg
100	21.9	15.0	125.6	10.8	328.5	285.3	30.9	8.7	9.7	98.5	11.7	3.5	9.8	9.0
80	22.2	14.6	117.7	19.3	322.1	281.1	30.7	9.0	9.2	88.3	11.7	3.4	9.0	9.0
60	21.7	14.2	118.1	19.2	329.1	291.4	31.1	8.8	8.8	78.4	11.6	3.2	8.8	8.8
40	20.7	13.9	120.8	9.8	314.2	276.8	30.7	8.9	8.7	78.2	11.5	3.0	8.6	8.6
20	21.5	13.8	115.3	18.8	320.6	285.3	30.6	8.7	8.1	70.9	11.5	3.1	8.7	8.7

Table 2. Amino acid composition of the dyed silk fabric with various strength retention

Strength retention(%)	Asp	Thr	Ser	Glu	Gly	Ala	Val	Lie	Leu	Tyr	Phe	Lys	His	Arg
100	21.6	14.5	128.4	10.6	338.3	296.9	32.3	9.0	9.6	97.0	12.1	3.8	11.2	9.1
80	20.5	13.9	122.2	8.9	323.0	281.9	31.3	9.0	9.1	91.9	11.6	3.5	6.9	8.5
60	21.0	13.9	123.2	10.8	320.8	280.6	32.6	9.0	8.8	91.2	11.6	3.6	12.9	8.6
40	21.4	13.5	123.6	10.8	322.6	287.1	31.4	8.9	8.6	82.9	11.6	3.5	13.4	8.5
20	21.1	13.4	120.9	10.2	323.9	289.4	30.9	8.8	8.1	76.9	11.4	3.3	9.7	8.2

Xenon arc 광조사시에 발생하는 220~370nm 파장대의 빛에 의해 tyrosine과 phenylalanine 등의 아미노산이 산화되면서 발색단기로 변하는데 그 이유가 있다고 생각되어진다.

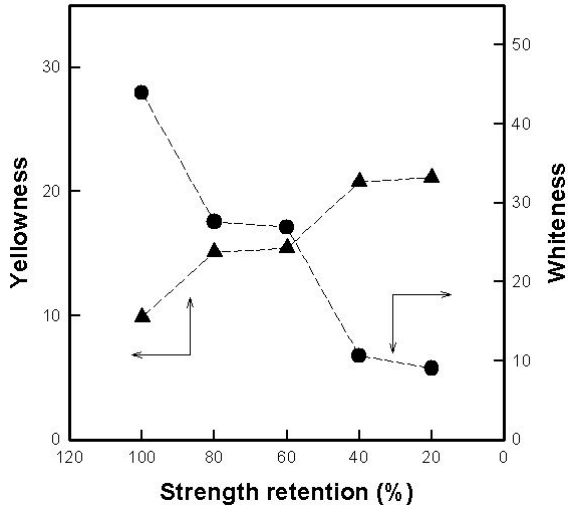


Fig. 5. Yellowness and whiteness of the undyed silk fabric with various strength retention.

Table 3. Color of the dyed silk fabric with various strength retention

Strength retention(%)	L*	a*	b*	ΔE*
100	56.082	37.078	28.835	0
80	71.601	16.226	22.460	26.029
60	73.623	13.444	19.857	29.702
40	75.110	10.763	20.063	32.692
20	79.066	5.597	17.787	39.445

3.6 광 조사에 따른 모폴로지 변화

Fig. 6은 미염색 견직물의 강력유지율 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 해당되는 시료의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 광 조사에 의해 섬유 표면에 손상이 발생하게 되지만, 강력유지율의 감소에 비해 표면은 그렇게 큰 변화는 보이지 않는다.

이처럼 표면의 형태는 유지하고 있을지라도 광 조사에 의해 아미노산의 내부구조에 더 큰 영향을 주는 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 홍화 염색된 견직물의 강력유지율100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 해당되는 시료의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 광 조사 시간이 증가함에 따라 표면의 손상이 증가함을 보여주고 있다.

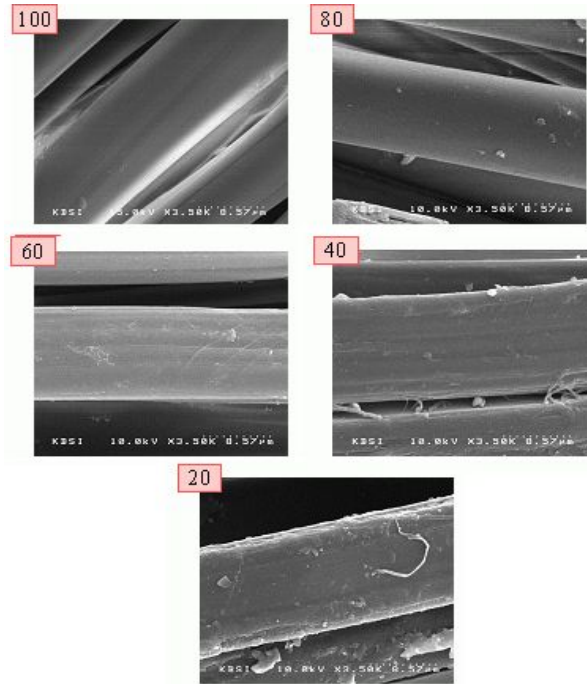


Fig. 6. Morphology variations of the undyed silk fabric with various strength retention.

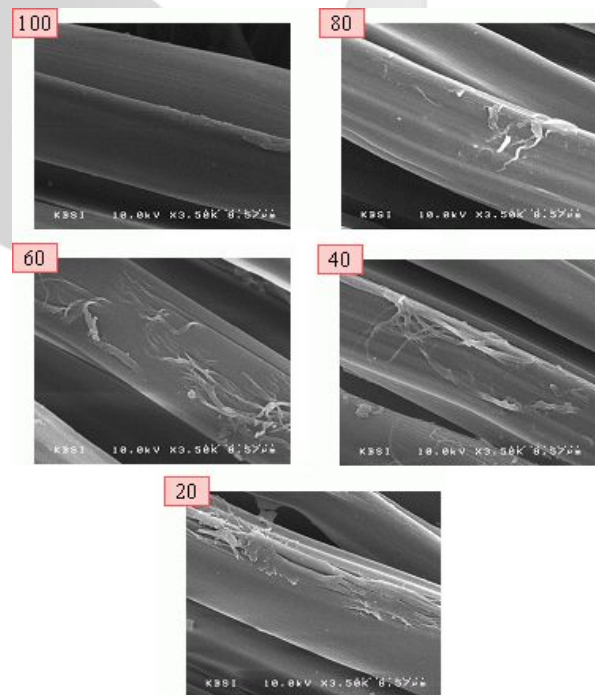


Fig. 7. Morphology variations of the dyed silk fabric with various strength retention.

4. 결 론

출토 직물의 복원에 필요한 단계적 열화가 일어난 시료를 얻기 위하여 정련한 견직물과 이를 홍화 염색한 견직물을 각각 Xenon arc 광 조사를 하여 강력유지율에 따라 샘플링한 후 그 물성을 조사하

였다. 광 조사 전, 후의 물성은 인장강도, 감량률, 광각 X선 회절, 구성 아미노산 황변 및 색 주사 전자 현미경(SEM) 등을 이용하여 평가하였다.

1. 강력유지율 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 따른 Xenon arc 광 조사 전, 후의 기계적 성질을 평가한 결과, 미염색 견직물의 경우 0, 37, 63, 88, 168시간이 소요되었으며, 홍화염색 견직물의 경우 0, 48, 57, 76, 168시간이 소요되었다. Xenon arc 광 조사 초기에는 급격한 강도저하를 보이며, 처리시간이 증가함에 따라 강력유지율은 완만히 감소하였다.
2. Xenon arc 광 조사 시간이 증가함에 따른 견직물의 결정구조를 X-선 회절로 분석한 결과 Silk의 β 형을 나타내는, $2\theta=21.5^\circ$ 에서 회절 강도의 저하가 나타났고, $2\theta=30^\circ$ 부근의 Silk α 형의 결정구조는 열화가 진행될수록 회절피크가 감소하다가 완전히 소실되는 것을 확인할 수 있었다.
3. Xenon arc 광 조사 시간의 증가에 따른 견직물의 감량률은 증가하는 것으로 나타났다. 미염색 견직물과 홍화염색된 견직물의 강력유지율이 40%가 되면 각각 3.5%, 2% 수준으로 거의 평형해짐을 알 수 있다.
4. Xenon arc 광 조사에 따라 220~370nm 파장대의 빛에 의해 비결정영역에 있는 tyrosine 과 phenylalanine 의 분해에 의한 조성의 감소를 확인할 수 있다.
5. Xenon arc 광 조사 시간이 증가함에 따라 미염색 견직물의 황변은 증가하였고, 홍화염색된 견직물의 L*의 값은 증가, a* 및 b*의 값은 감소하였다

감사의 글

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

참고문헌

1. 이상수, "매장문화재에 대한 보존과학의 역할", 박물관보존과학, **1**, 9-14(1999).
2. 최광남 "문화재의 과학적 보존", 대원사, 서울 pp.140-146, 1994.
3. Hyo-sook Cho, Characteristics of the Excavated Fabrics from Jang-Gi Jung's Tomb, *The Korea Society of Costume*, **51**(4), 81-95(2001).
4. 조효숙, "과평 윤씨 모자 미라 출토직물에 관한 연구, 과평 윤씨 모자 미라 종합 연구 논문집II", 고려대학교 박물관, 2003.
5. Cho-Hyun Jeon, Young-Suk Kwon, Sang-Joon Lee, Hyun-Hok Cho, A Study on the Alkaline Degradation Properties of Silk Fabrics for Costume Heritage Restoration, *J. Korean Society of Dyers and Finishers*, **17**(4), 41-47(2005).
6. Cho-Hyun Jeon, Young-Suk Kwon, Sang-Joon Lee, Hyun-Hok Cho, A Study on the Acid Degradation Properties of Cellulose Fabrics for Costume Heritage Restoration, *J. Korean Society of Dyers and Finishers*, **17**(4), 35-40(2005).
7. Jan F. Rabek, "Polmer Photodegradation", Chapman & Hall, London., pp.349-352, 1995.
8. K. Hirabayashi, H. Ishikawa, M. Kakudo, and Y. Go, Comparison of α -Form Silk Fibroin with Model Substances, *Sen-i Gakkaishi*. **24**(8), 397-400(1968).
9. T. Konishi and M. Kurokawa, The Structure of Silk Fibroin- α , *Sen-i Gakkaishi*., **24**(12), 550-554(1968).
10. D. K. Kim, Y. H. Kim, K. B. Kim, and Y. G. Chin, The Change of Molecular Weight and Structure in the Preparation of Silk Fibroin Powder, *J. Korean Fiber Sci.*, **38**(3), 105-109(2001).
11. Ágnes Tímár-Balázsy, Dinah Eastop, "Chemical Principles of Textile Conservation", Butterworth-Heinemann, p.47, 1998.