

〈研究論文(學術)〉

유물 복원을 위한 실크 직물의 알칼리에 의한 열화 특성 연구

전초현 · 권영숙* · 이상준** · 조현호¹

부산대학교 섬유신소재공학과, *부산대학교 의류학과, **부산대학교 미생물학과

A Study on the Alkaline Degradation Properties of Silk 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 20, 2005)

Abstract— Costume heritages of an excavated silk fabrics should be preserved without damage. In order to artificially restore the excavated silk fabrics, alkaline aqueous solution, as a simulated corpse, and two kinds of silk fabrics were used. Two kinds of silk fabrics were treated by aqueous alkaline solution according to strength retention value(100, 80, 60, 40, 20%). The fine structure and physical properties of alkaline treated silk fabrics were investigated with various techniques such as wide-angle X-ray diffraction, tensile test, weight loss, shrinkage, SEM, and yellowness. As the alkaline treatment time increased tensile strength of silk fabrics decreased. However, weight loss and shrinkage slightly increased. The diffraction intensity of β form crystal declined and ϵ form crystal diffraction intensity disappeared with the treatment.

Keywords : Silk fabrics, Degradation, Crystal transition, Aqueous alkaline solution treatment

1. 서 론

유구한 역사와 더불어 우리나라의 직물류 유물들은 대부분 부패되거나 충해를 받기 쉬운 유기물질이였으며, 크고 작은 전쟁을 거치면서 대부분 인멸되다시피 하여 현존하고 있는 것은 매우 적다¹⁾. 견직물은 5000년 전부터 일상생활 및 예술품의 용도로 사용되었고^{2,3)}, 우리나라의 출토 복식은 90% 이상이 견직물로 제작된 것으로 확인되고 있

다^{4,5)}. 따라서, 출토 복식의 대부분을 차지하고 있는 견직물의 열화에 대한 연구는 문화재 유물의 보존, 복원 등 보존 과학적 측면에서 상당히 의미 있는 것으로 생각된다. 견의 열화원인은 여러 가지가 있다. 고온, 고습, 빛, 공기오염 등 뿐만 아니라 세제로 세탁하는 것조차도 열화의 원인이 된다. 견이 토양내에서 열화하면 먼저 황색이 되고 이윽고 갈색에서 흑갈색으로 변한다. 이것을 황갈변이라고 한다. 견의 열화는 그 안에 포함된 화학결합의 절단과 산화 등이 주원인으로 알려져 있다.

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

유물과 출토 직물의 복원을 위하여 인공적으로 분해시킨 직물에 대한 선행연구의 대부분이 빛 또는 열에 의한 분해를 여러 분석방법을 통해 보고하였다⁶⁻¹²⁾. Kurupillai 등⁶⁾은 빛과 열에 의한 견직물의 노화를 비교한 바 빛에너지에 의한 분해보다 열에너지에 의한 분해가 더 크다는 것을 인정강도 감소율로 확인한 바 있다. 또한 Needles 등⁷⁾은 빛에너지가 차단된 환경에서의 견직물의 인공노화를, Zenon Arc 광을 이용한 빛과 토양 매장에 의한 견직물 분해의 차이점을 중심으로 살펴본 바, 빛에 의해 노화된 염색물의 견직물의 색상은 점차 바래는 경향을 나타냈고, 토양매장에서는 대부분 어두워지는 것을 확인하였다. Bresce 등⁸⁾과 Zeronian 등⁹⁾은 노화된 직물의 인정강도 실험 뒤 절단된 단면을 통해 섬유가 분절된 원인을 규명한 연구를 발표한 바 있다. 특히, 빛 에너지로 노화된 섬유¹¹⁾의 절단 단면이 뾰족한 형태를 가지며, 알칼리 처리에 의한 노화는 섬유¹²⁾의 피브릴간 또는 다른 초분자 구조적 단위간 응집의 완만한 소실에 의한 형태를 보이거나, 섬유의 평행한 여러 개의 쪼개짐으로 발생한 형태를 나타내고 있다는 것이 보고되어있다.

우리나라의 출토 복식의 대부분은 지하에서 장기간동안 시신과 함께 매장되어 노화된 것이다. 우리나라의 출토 복식 중 다수가 출토 시 흰색 오구에 의한 오염이 심한 상태로 발굴되고 있다. 이러한 출토복식의 보존 처리를 위한 물리, 화학 생물학적 분석에 대한 연구^{13,14)}가 진행되었다. 특히, Lee 등¹⁴⁾은 분묘에서 수습된 유물의 보존처리를 위해 유물에 묻어있는 오구물질을 고형오구, 수용성 오구, 지용성 오구의 성분을 분석하였는데 이중 수용성, 지용성 오구물질의 성분은 인체의 구성 성분으로 추정되는 트리글리세리드, 유리지방산, 콜레스테롤 에스테르, 모노 및 디글리세리드 알코올, 질소화합물, 회분, 염화나트륨, 파라핀, 스쿠알린, 콜레스테롤 등과 유사함을 보고하였다.

본 연구는 출토 견직물의 보수 및 복원에 이용할 직물을 제작할 목적으로 유물에 묻어있는 오구 물질의 성분 중 하나인 알칼리 성분의 시약을 사용하여 견직물을 화학적으로 열화 처리하였다. 즉 수산화나트륨수용액을 사용하여 화학적으로 견직물을 분해하여 인정시험을 통해 강력유지율이 약 100, 80, 60, 40, 20% 수준에 해당하는 시간을 찾아 알칼리 처리된 견직물을 얻었다. 이 때 얻어진 각 견

직물의 알칼리처리 전후의 물성과 미세구조의 변화를 알아보기 위하여 감량률과 수축률을 측정하고, X-선회절분석을 통해 결정구조를 살펴보았으며, SEM 사진을 통하여 알칼리처리 전후의 직물 표면변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시 료

2.1.1 시험포

실험에 사용된 시험포는 밀도 및 두께가 서로 다른 정련된 견 평직물 두 종류(Silk 1 : 명주, Silk 2 : 표준 실크)를 이용하였다. 명주는 일반적으로 유물에서 나온 견직물과 유사한 것을 선택하였으며, 표준 실크는 한국견직물연구소에서 표준화한 직물이다. 각 견직물의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristic of silk fabrics

Sample	Weave	Fabric counts (warp × weft / 5cm)	Thickness (mm)
Silk 1	Plain	55 × 165	0.219
Silk 2	Plain	250 × 145	0.135

2.1.2 시약

직물에 처리한 알칼리 수용액제조에는 수산화나트륨(Sodium Hydroxide, NaOH) 일급 시약(Shinyo Pure Chemicals Co., Japan)을 사용하였다.

2.2 열화 방법

NaOH의 농도 100g/L, 액비(material-to-liquid ratio) 1 : 125로 하여 Silk 1, Silk 2를 25 °C에서 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시간을 반복실험을 통해 찾아서 각각을 처리하였다. 처리된 시료는 증류수에서 40 분간 세척 후 상온에서 건조시켰으며, 다음 측정에 사용하기 전까지 실온에서 진공상태로 보관하였다.

2.3 섬유의 구조 및 물성

인장강도 측정 : 열화 정도에 따른 기계적 물성을 평가하기 위하여 인정시험기 (Textechno Fafograph-M, Textechno Co., Germany)를 사용하여, KS K 0520-1995 에 따라 각 시료 당 경사 방향으

로 5회 측정하여 평균값을 내었다.

감량률 : 견 섬유의 열화에 따른 감량률을 평가하기 위하여 알칼리 처리 전 진공건조기 (Mov-212F, Sanyo Electric Co., Japan) 를 이용하여 40 °C 에서, 40분 건조하였고, 알칼리 수용액 처리 후 상온에서 건조시킨 시료를 진공건조기를 이용하여, 동일 조건으로 건조하여 처리 전후의 시료중량을 측정하여 식 (1)에 의해 감량률(L)을 산출하였다.

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

where, W_0 : Weight of untreated silk fabric,

W : Weight of alkali-treated silk fabric

수축률 : 알칼리 수용액을 처리한 시료를 진공건조기를 이용하여, 40°C에서 40 분간 건조하여 처리 전후의 시료길이를 측정하여 식 (2)를 이용하여 수축률(S)을 계산하였다. 이 때 시료의 크기는 2.54 cm × 7.6cm이었다.

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

where, l_0 : Length of untreated silk fabric,

l : Length of alkali-treated silk fabric

광각 X-선 회절 분석 : X-선 회절장치(D/max-III -A type, Rigaku Co., Japan) 를 이용하여 Ni filter 로 여과한 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 적도선 방향($2\theta = 5 \sim 40^\circ$)으로 회절 시켜 X-선 회절강도 분포곡선을 얻었다.

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

황변 측정 : 분광측색계 (Macbeth Color-Eye 3100, Kollmorgen Instruments Co., USA) 를 이용하여 열화 전후 견직물의 황색도(Yellowness) 를 ASTM D1925법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리 처리에 따른 열화 거동

Table 2는 Silk 1 과 Silk 2 의 알칼리 수용액의 처리 시간에 따른 인장강도와 신도의 실험결과를 나타낸 것이다. 알칼리 처리시간의 증가에 따라 강력

이 점진적으로 약해지는 결과를 보여주고 있으며 이는 알칼리 수용액이 단백질 사슬의 말단을 공격하여 분자량을 감소시키고 더 나아가 염 결합과 수소결합의 파괴로 이어져 2차, 3차 구조와 내성의 감소를 나타내어 결과적으로 견 섬유의 기계적 성질에 영향을 주기 때문이다¹⁵⁾. Silk 1 은 강력유지율이 80%수준에 도달 하는데 20분, 60%수준에 도달 하는데 45분, 40%수준에 도달하는데 70 분, 20% 수준에 도달하는데 110분이 소요되었다. Silk 2는 강력유지율이 80%수준에 도달 하는데 20분, 60% 수준에 도달하는데 45분, 40%수준에 도달하는데 85 분, 20%수준에 도달하는데 120 분이 소요되었다 이처럼 강력유지율이 약 20%수준에 도달 할 때까지의 알칼리 수용액의 처리 시간은 점진적으로 증가한다. 또한 Silk 1 과 Silk 2 모두 초기에 빠른 강도저하를 나타내고 있다. 이것은 Fig. 1 처럼 견 섬유의 알칼리 가수분해 시 견 섬유를 구성하는 펩티드 결합을 분해하며 특히-OH기를 갖는 아미노산 가수분해도 일어난다¹⁶⁾.

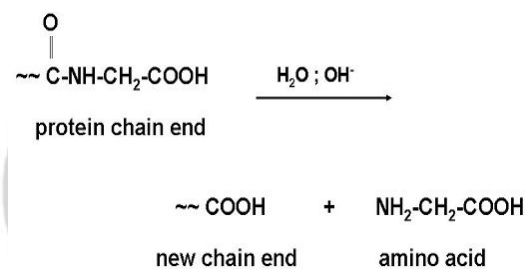


Fig. 1. Alkaline hydrolysis of silk protein.

Table 2. Mechanical properties of silk fabrics

	Alkali-treatment time (min)	Strength (kgf)	Strength retention (%)
Silk 1	Untreated	33.8	100.0
	20	26.8	79.3
	45	20.3	60.0
	70	14.2	42.1
	110	6.5	20.0
Silk 2	Untreated	29.6	100.0
	20	24.1	81.6
	45	17.4	58.9
	85	12.1	40.9
	120	6.5	22.2

3.2 알칼리 처리에 따른 감량률의 변화

Fig. 2는 알칼리 처리시간에 따른 감량률의 변화를 나타낸 것이다. 알칼리 수용액 처리 시간이 길어질수록 Silk 1과 Silk 2는 감량률이 증가하는 것을 볼 수 있다. 처리시간 45분을 기준으로 하여 Silk 1과 Silk 2의 감량률을 비교하여 보면, 감량률은 Silk 1이 더 큰 것을 확인할 수 있다.

그리고 강력유지율 20%수준에서 감량률을 비교해 보면 마찬가지로 Silk 1이 Silk 2보다 감량률이 큰 것을 볼 수 있다. 감량은 알칼리 수용액 처리 시간 섬유 비결정 영역의 분자사슬의 절단으로 아미노산 성분이 분해용출 되기 때문이다.

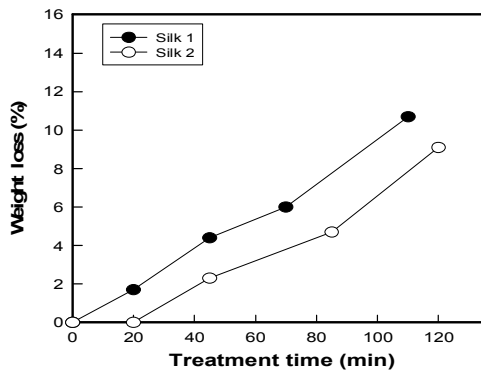


Fig. 2. Weight loss(%) change depending on alkaline-treatment time of two kinds of silk.

3.3 알칼리 처리에 따른 수축률의 변화

Fig. 3은 Silk 1과 Silk 2의 알칼리 수용액 처리

시간에 따른 경사 방향의 수축률 변화를 나타낸 것이다. Silk 1과 Silk 2는 강력유지율이 20%수준에

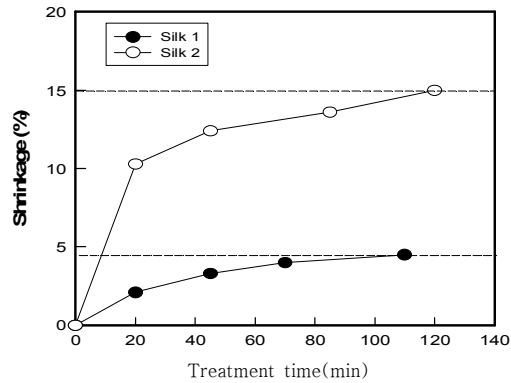


Fig. 3. Shrinkage(%) change depending on alkaline-treatment time of two kinds of silk.

도달 할 때까지 처리시간의 증가에 따라 수축률은 증가하고 있다. Silk 1의 경우 알칼리 수용액의 처리 시간이 110분일 때 수축률이 크게 나타났지만 5%미만이였다. Silk 2의 경우 알칼리 수용액의 처리시간이 20분일 때 수축률이 10%로 급격하게 증가 하였고, 120분 처리했을 때 15%로 가장 크게 나타났다.

3.4 알칼리 처리에 따른 결정 구조의 변화

Fig. 4과 5는 Silk 1과 Silk 2 시료의 알칼리 수용액 처리에 따른 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시료의 적도선 방향의 광각 X-선 회절 강도 분포 곡선을 나타낸 것이다.

실크와 관련한 선행연구를 살펴보면, $2\theta=21.5^\circ$ 부근에서 (200), (210)면에 대한 회절 피크는 전형적인 Silk β 형의 결정 구조^{17,18)}를 나타내고, Silk α 형은 $2\theta=15^\circ$ 부근과 $2\theta=30^\circ$ 부근에서 회절 피크를 나타낸다⁹⁾. 그러나 본 실험조건에서는 Silk 1의 경우,

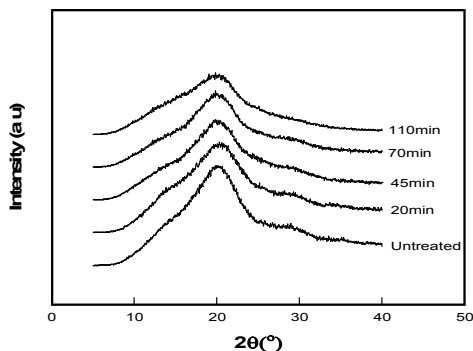


Fig. 4. WAXD diagrams of Silk 1 fabric at different alkaline-treatment time.

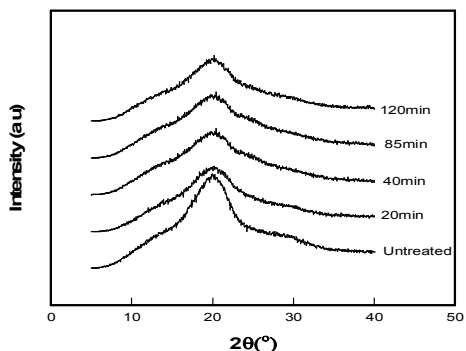


Fig. 5. WAXD diagrams of Silk 2 fabric at different alkaline-treatment time.

미처리시료와 처리시료를 비교해 볼 때, 알칼리 처리에 따라 강력유지율이 감소하면서 Silk β형 결정의 부분적 분해에 의한 회절 강도의 저하가 나타났으며, Silk α형에 해당하는 회절피크는 열화가 진행될수록 감소하다가 완전히 소실되는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 경향은 Silk 2에서도 동일하게 나타났다. 따라서 알칼리 처리된 실크는 α형 결정뿐만 아니라 β형 결정의 일부를 분해시킴을 확인 할 수 있다.

3.5 알칼리 처리에 따른 모폴로지 변화

Fig. 6은 Silk 1의 강력유지율이 100%, 60%, 20% 수준에 도달하는 시료의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 알칼리 수용액 45분 처리 시 섬유 표면에 작은 손상과 균열이 발생하였고, 110분 처리 시 표면에 심한 손상이 생긴 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 Silk 2의 강력유지율이 100%, 60%,

20% 수준에 도달하는 시료의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 알칼리 수용액 45분 처리 시 표면이 벗겨진 듯 손상이 된 것을 볼 수 있고, 120분 처리 시 섬유 축 방향으로 길게 갈라져 있는 것을 볼 수 있다.

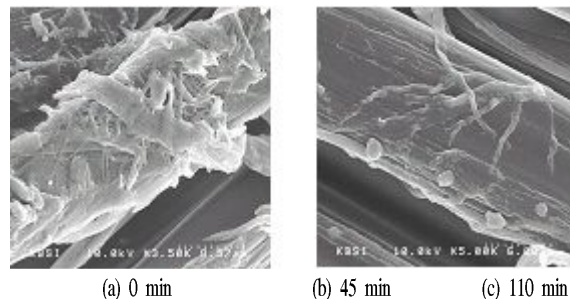


Fig. 6. Morphology variations of Silk 1 at different treatment times.

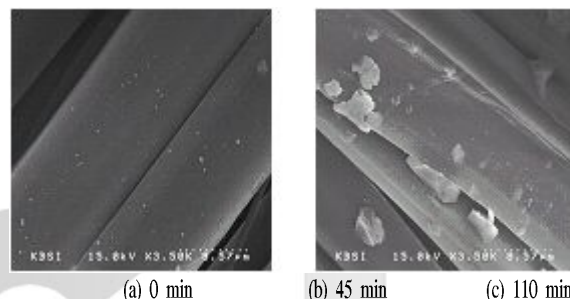


Fig. 7. Morphology variations of Silk 2 at different treatment times.

3.6 알칼리 처리에 따른 황변

Fig. 8은 Silk 1과 Silk 2의 강력유지율이 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준에 도달하는 시료의 황변을 나타낸 것이다. Silk 1과 Silk 2는 강력유지율이 20%수준에 도달 할 때까지 처리시간의 증가에 따라 황색도는 증가하고 있다. 그리고 Silk 1과 Silk 2의 처리 전후의 황색도 차이는 Silk 1보다 Silk 2가 더 크게 나타나고 있다

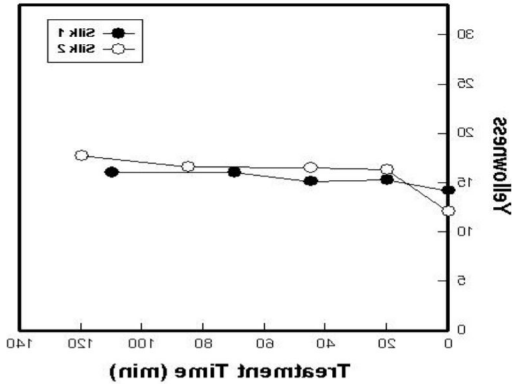


Fig. 8. Yellowness change of silk fabrics at various alkaline-treatment time.

1. 다른 알칼리 수용액 처리 전, 후의 기계적 성질을 평가한 결과, 명주의 경우 20, 45, 70 및 110분의 시간이 소요되었으며, 표준 실크의 경우 20, 45, 85, 및 120분이 소요되었다. 처리 시간이 증가함에 따라 분자사슬의 절단으로 인하여 강력유지율이 감소하였으며 특히 알칼리 처리 초기에 급격한 강도 저하를 나타내었다.
2. 알칼리 수용액 처리 시간이 증가함에 따른 견직물의 결정구조를 X-선 회절로 분석한 결과 Silk의 β 형을 나타내는, $2\theta=21.5^\circ$ 에서 회절 강도 저하가 나타났고, $2\theta=30^\circ$ 부근의 Silk α 형의 결정구조는 열화가 진행될수록 회절피크가 감소하다가 완전히 소실되는 것을 확인할 수 있었다.
3. 알칼리 수용액 처리시간에 따른 감량률과 수축률은 증가하는 것으로 나타났다. 감량률은 명주가 표준 실크보다 크지만, 수축률은 표준 실크가 명주보다 크게 나타났다.
4. 알칼리 수용액 처리 시간이 증가함에 따라 직물 종류에 관계없이 섬유 표면에 손상과 균열이 발생하였다.
5. 알칼리 수용액 처리 시간이 증가함에 따라 명주와 표준 실크는 강력유지율이 20%수준에 도달할 때까지 처리시간의 증가에 따라 황변은 증가하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. 최광남 “문화재의 과학적 보존”, 대원사, 서울 pp.140-146(1994).
2. 남중희, 신봉섭, “실크 과학”, 서울대학교 출판부, 서울 (1998).
3. R. S. Asquith, “Chemistry of Natural Protein Fibers”, Plenum Press, New York, pp.53-80 (1977).
4. 조효숙, “장기 정씨묘 출토 직물의 특성”, 복식, 51(4), 81-95(2001).
5. 조효숙, “파평 윤씨 모자 미라 출토직물에 관한 연구, 파평 윤씨 모자 미라 종합 연구 논문집II”, 고려대학교 박물관(2003).

4. 결 론

출토 직물의 복원에 필요한 단계적 열화가 일어난 시료를 얻기 위하여 두 종류의 특성이 다른 견직물을 알칼리 수용액 처리를 하여 강력유지율에 따라 샘플링 하여 그 물성을 조사하였다. 처리 전 후의 물성은 인장강도, 감량률, 수축률, 결정구조, 손상외관, 황변 등의 항목으로 비교, 평가하였다

1. 강력유지율 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 수준

6. H. L. Needles, V. Cassman and J. M. Collins, Mordanted, Natural-dyed Wool and Silk Fabrics : Light and Burial-induced Changes in the Color and Tensile Properties, In H. L. Needles, & S. H. Zeronian(Eds.), *Historic Textiles and Paper Materials : Conservation and Characterization*. ACS. **212**, 199-210(1986).
7. Kuruppillai, Degradation of Silk by Heat and Light, In H. L. Needles, & S. H. Zeronian(Eds.), *Historic Textiles and Paper Materials : Conservation and Characterization*. ACS. **212**, 111-130(1986).
8. R.R. Bresee, Fractography of Historic Silk Fibers. In H. L. Needles, & S. H. Zeronian(Eds.), *Historic Textiles and Paper Materials : Conservation and Characterization*. ACS. **212**, pp.95-110, Washington D.C.; American Chemical Society(1986).
9. S. H. Zeronian, K. W. Alger and S. M. Al-Khayatt, Studying the Cause and Type of Fiber Damage in Textile Materials by Scanning Electron Microscopy, "*Historic Textile and Paper Materials: Conservation and Characterization*", H. L. Needles, & S. H. Zeronian(Eds.), ACS. **212**, pp.77-94, Washington D.C.; American Chemical Society(1986).
10. S. Tsuge, H. Yokoi, Y. Ishida, H. Ohtani, and M. A. Becker, Photodegradative Changes in Chemical Structures of Silk Studied by Pyrolysis-Gas Chromatography with Sulfur Chemiluminescence Detection, *Polym. Degrad. Stability*, **69**, 223-227 (2000).
11. 박지선, 섬유문화재의 보존처리에 관한 연구, *한국복식*, **22**, 39-59(2004).
12. 박미진, 유사매장환경에서의 견직물의 변화-알칼리 환경을 중심으로-, *서울대학교 대학원 석사학위논문*(2004).
13. J. S. Lee and S. R. Kim, The Characteristics of Exhumed Cotton Fabrics of the Middle Age of Yi Dynasty, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **8**(3), 8-15(1996).
14. M. S. Lee, M. J. Park, S. W. Bae, and Y. H. Lee, Analysis of Buried-Fabrics from the Tomb of Kim Heum Jo by Physical, Chemical and Biological Methods, *J. Korean Soc. Cloth. & Textiles*, **23**(6), 809-819(1999).
15. Á. T. Balázs and D. Eastop, "*Chemical Principles of Textile Conservation*", Butterworth-Heinemann, p.47(1998).
16. N. J. Kim and D. G. Bae, Hydrolysis of Silk Fibroin on Alkali Conditions, *Korean J. Seric. Sci.*, **39**(2), 197-202(1997).
17. 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).
18. T. Konishi and M. Kurokawa, The Structure of Silk Fibroin- α , *Sen-i Gakkaishi*. **24**(12), 550 -554(1968).

19. 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).

K C I