

옷칠한지의 제조 및 특성

조현진 · 이상극 · 노정관¹⁾

The Characteristics of Hanji Prepared with Lacquer

Hyun-Jin Jo[†], Sang-Kueg Lee and Jeong-Kwan Roh¹⁾

ABSTRACT

The purpose of this study is to make a functional Hanji treated with an oriental lacquer which has various functionalities. The raw oriental lacquer produced in China was used in this study. This lacquer was diluted with ethanol and terpene in different solvent ratios. The diluted lacquer in the solvents had two layers. The upper layer was solvent soluble and the lower contained precipitates. Hanji was treated with the solvent solubles and the mixture containing precipitates, and then properties of the Hanji were evaluated. The oriental lacquer consisted of 25.04% of water, 60% of urushiol, 3.13% of nitrogen-containing compounds, and 5.66% of gum. The pH of oriental lacquer was 5.3 and the viscosity was 1680 cP. The average weight, thickness, and density of Hanji treated with oriental lacquer tended to gradually decreased as the lower concentration of lacquer was used and as the solvent soluble was treated. Tensile strength of the treated Hanji decreased when the diluted lacquer was used and Hanji treated with terpene dilutes at the ratio of lacquer to solvent of 1:5 (v/v) showed higher tensile

- 국립산림과학원 화학미생물과(Dept. of Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul, 130-712, Korea)
- 1)진주산업대학교 인테리어재료공학과(Department of Interior Materials Engineering, Jinju National University, Jinju, 660-758, Korea)

† 주저자(Corresponding author):E-mail:j7191@foa.go.kr

strength than ones treated with ethanol dilutes. The folding endurance decreased as the less concentrated lacquer was used and the highest value was obtained when 1:40 (v/v) of lacquer to solvent ratio in both ethanol and terpene mixture. Absorption ratio was higher in the Hanji treated with ethanol mixture, treated with the lacquer in higher concentration, and treated with ethanol mixture. Hanji treated with ethanol dilutes at 1:20 (v/v) and the lower ratio of lacquer to solvent showed a hydrophobic property. Amount of the bound dye materials tended to be decreasing as the concentration of lacquer becomes lower and it was higher in Hanji treated with ethanol mixture than with terpene mixture. Color of Hanji treated with the solvent diluted mixture was Y to YR-type, whereas that of Hanji treated with raw oriental lacquer was Y-type, terpene

Keyword : Hanji, Oriental lacquer, Solvent solubles, Mixture, Folding endurance, Absorption ratio, Urushiol, Tensile strength

1. 서 론

옷나무과(Anacardiaceae)의 옷나무(*Rhus verniciflua* Stokes)는 중국 원산으로 낙엽교목이며 높이가 20 m에 달한다.⁶⁾ 이 옷나무의 수액인 옷칠은 천연도료로서 공업용 또는 약용으로 다양하게 이용되고 있으며 옷칠의 성분 및 정제 기술에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다. Kim¹¹⁾은 한국산 옷칠의 성분분석에 관한 연구에서 HPLC를 사용하여 옷칠액을 정제하고 ESI(-) 및 FAB(+)-MS 분석을 통하여 분자량 340인 heptadecatetraenyl catechol을 분리하였다. 송^{8),9)} 등은 옷칠의 정제 기술에 관한 연구에서 조성분 배합에 따른 특성과 생산지, 생산시기에 따른 특성 및 도막특성에 대한 기초 자료를 보고하였으며 김²⁾ 등은 옷산 성분의 유전변이에 대한 연구에서 HPLC 분석을 통하여 5가지 옷산 구성성분 함량을 조사한 결과 3-C₁₅ triene이 주요 구성성분임을 확인하였다. 일반적으로 옷칠 도막이 가지고 있는 내약품성, 내부식성, 내수성, 내열성, 항균성 그리고 방충성 등의 효과⁴⁾ 외에도 옷칠의 항암효과 같은 여러 생리활성 효능에 대한 많은 연구들이 수행되어졌다. 김³⁾ 등은 아크릴 모노머를 옷액에 도입하여 효소와 자외선 경화에 의한 dual curing에 의한 기능을 보고하였

으며 나⁵⁾ 등은 암세포 증식억제 효과에 대한 연구에서 우루시올의 hexane : acetone (9:1) 분획물이 낮은 농도에서도 시판용 tetraplatin과 동일한 억제효과가 있음을 보고하였다. Kim¹²⁾ 등은 알레르기 유발물질을 제거한 옷칠 추출물에서 항산화 및 항암효과가 높다는 것을 밝힌바 있으며 김¹⁾ 등은 우루시올-에탄올 미립자를 제조하여 자궁암세포에 미치는 영향을 조사하여 우루시올이 기존의 항암제와 마찬가지로 암세포의 자연사를 유도하여 성장억제를 일으킨다는 것을 확인하였다. 또한, 옷칠 도료는 최근 친환경소재로서 우수성이 새롭게 인정되어 전통가구나 목가구에도 도입하고 있지만 피부알레르기 때문에 사용을 기피하는 문제가 있으며 정¹⁰⁾ 등이 옷칠에 의한 알레르기성 피부접촉염의 면역조직화학적 연구를 수행하는 등 문제 해결을 위해 많은 연구가 이루어지고 있다.

한편, 품질의 우수성이 입증되어 이미 많이 알려져 있는 전통한지는 장섬유의 특징을 가지고 있어 표면의 질감이 양지에 비하여 부드럽고 질기기 때문에 최근 많이 이용되고 있다. 이러한 한지의 우수한 품질에 친환경소재인 옷칠도료의 우수성을 접목하여 새로운 용도의 기능성 소재를 개발한다면 고부가가치를 창출할 수 있을 것으로 여겨진다.

따라서 본 연구는 다양한 효능을 가지고 있는 옷칠과 품질이 우수한 전통한지를 접목시켜 기능성 옷칠한지를 제조하기 위하여 옷칠을 에탄올 및 테르펜에 희석하여 상등액 및 혼합액으로 구분하였고 한지에 각 희석배율별로 처리하여 옷칠한지를 제조하였으며 그 물리적, 강도적 특성 및 광학적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

옷칠은 2005년 5월 전북 남원에서 수입한 중국산 생칠을 구입하여 5℃이하에서 냉장보관하여 사용하였으며 한지는 국내산 닥 펄프로 제조한 수초한지를 원형시편 절단기(SJ-RCM)를 사용하여 원형 시험편으로 만들어 사용하였다.

2.2 옷칠의 성분분석

옷칠의 화학적 특성 및 성분을 조사하기 위하여 수분, 우루시올 함량, 함질소물 함량, 고무질함량 등을 JIS-K 5950의 규정에 따라서 분석하였으며 pH meter (Model Metter-Toledo AG CH-8603) 및 점도기(Brookfield Model V-I+)를 사용하여 pH와 점도를 측정하였다.

2.3 옷칠한지 제조

2.3.1 옷칠 희석용액 제조

옷칠을 용해시키기 위하여 여러 가지 유기용매로 시험하였으나 완전 용해되는 용매가 없었기에 에탄올과 옷칠에 많이 사용하는 테르펜을 희석 용매로 하였다. 에탄올 및 테르펜 각 1 l에 옷칠 200, 100, 50, 33, 25 g을 칭량하여 넣은 다음 잘 흔들어서 24시간 이상 정치하였으며 시간이 지나면서 상등액과 침전물로 분리되었다.

2.3.2 처리량별 옷칠한지 제조

옷칠한지는 각 처리량별로 정치시킨 상등액(Solvent solubles)과 혼합액(Mixture) 2가지 처리로 제조하였다. 먼저 상등액 50 ml를 원형수조에 넣고 수초한지 시험편을 침지시킨 후 건조하여 상등액 처리 옷칠한지를 제조하였으며 옷칠용액을 잘 흔들어 혼합한 후 상등액 시험편 처리와 같은 방법으로 혼합액 처리 옷칠한지를 제조하여 시험편으로 사용하였다. 한편, 무처리 한지는 UH (Untreated Hanji), 옷칠원액을 처리한 한지는 HTOL (Hanji treated with oriental lacquer)로 표기하였다.

2.3.3 옷칠한지의 물리 및 강도적 성질

옷칠한지의 물리 및 강도적 성질은 KS M 7012 시험용지의 전처리 조건에 따라 처리하고, 평량은 KS M 7013, 두께 및 밀도는 KS M 7021, 인장강도는 KS M 7014, 내절도는 KS M 7065, 흡수도는 KS M 7054의 곱법으로 측정하였다.

2.3.4 옷칠한지의 접착각 측정

표면장력시험기(SEO, kr/Phoenix 300)를 사용하여 각 처리별 옷칠한지의 접착각을 측정하였다.

2.3.5 옷칠한지의 염착량 및 색상측정

색차계(spectrophotometer CM-2600, Minolta, Japan)를 이용하여 최대흡수파장(λ_{max}) 400 nm에서 염착량(K/S) 및 Munsel의 색상(Hue, Value, Chroma)값을 5반복으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 옷칠의 성분분석

일반적으로 옷칠의 우루시올 함량은 55 ~ 65%, 함수율은 25 ~ 30%의 범위이고 우루시올 함량과 함수율은 옷칠의 화학반응에서 도막을 형성하는데 중요한 인자로 되어 있다. Table 1은 본 연구에서 공시재료로 사용한 중국산 생칠의 성분을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 함수율은 25.04%이고 우루시올 함량은 60%, 합질소물 3.13%, 겔질은 5.66%였으며 pH는 5.3, 점도는 spindle No. 3, rpm 50 으로 측정된 결과 1680 cP로 나타났다.

Table 1. The composition of oriental lacquer

Composition	Raw Chinese Rhus lacquer
Urushiol(%)	60
Moisture(%)	25.04
Gummy substance(%)	3.13
Nitrogen compounds(%)	5.66
pH	5.3
Viscosity (cP)	1680

3.2 옷칠한지의 평량, 두께, 밀도

종이의 밀도는 평량에 대한 두께의 값으로 종이의 가장 중요한 물리적 특성 중의 하나이며 종이의 투기성, 물리적 강도, 광학적 성질 등에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 전분이나 강도 증진제를 투여할 경우 종이의 밀도는 증가하지 않는 반면, 물리적 강도는 크게 증가하고 충전제를 첨가할 경우 밀도는 증가하지만 강도는 크게 저하되는 경향이 있다. 평량은 무처리 한지가 34 g/m², 옷칠처리 한지가 112 g/m²였으며 옷칠의 처리량에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 두께는 0.11 ~ 0.14 mm의 범위였으며 옷칠원액 처리에서는 0.27 mm로 측정되었다. 각 처리량별 옷칠한지의 밀도는 Figure 1 과 같이 처리량이 낮을수록 낮아졌으며 상등액 처리가 혼합액 처리보다 낮게 나타났다. 또한, 회석 용매에 따라서 큰 차이는 나타나지 않았지만 에탄올 처리가 약간 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 목재펄프로 초지한 종이의 밀도는 0.4이상이며, 그 이하에서는 초지형성이 안되지만 한지의 경우 장섬유를 사용하기 때문에 초지형성이 가능하다.

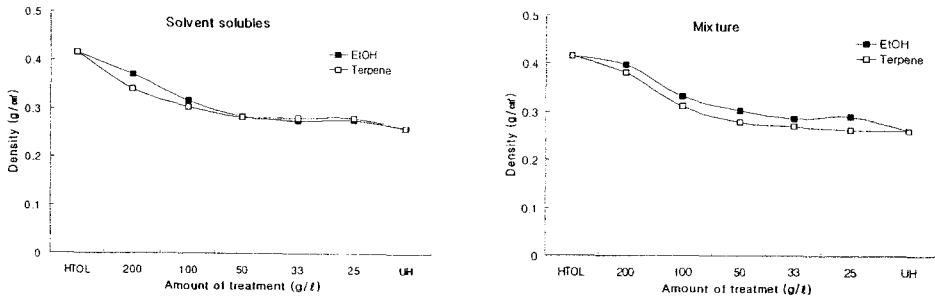


Figure 1. Density of Hanji treated with oriental lacquer.

3.3 옷칠한지의 인장강도

종이의 인장강도는 가장 기본적인 물리적 특성으로서 섬유 고해정도, 섬유간 결합의 다소, 섬유장과의 관계 등을 알 수 있다. 특히, 인장강도는 직접 인장응력을 받는 종이의 내구성 및 성능을 나타내는 직접적인 지표이며 섬유의 배향성, 함수율, 섬유의 성질, 섬유간 결합, 첨가제 및 평량에 의하여 영향을 받는다. Figure 2는 처리량별 옷칠한지의 인장강도를 나타낸 것으로서 상등액 및 혼합액에 따른 큰 차이는 나타나지 않았으며 처리량이 높아질수록 점차 감소하는 경향을 보였다. 처리량이 많은 200 g/l에서는 테르펜처리가 에탄올 처리보다 높은 강도를 나타내었으며 그 이후로는 에탄올과 테르펜의 차이는 크지 않았다.

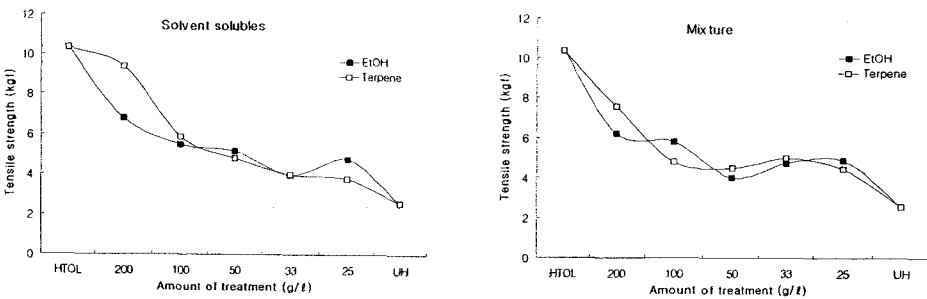


Figure 2. Tensile strength of Hanji treated with oriental lacquer.

3.4 옷칠한지의 내절도

내절도는 종이의 강도 및 유연성을 나타내는 것으로 일반적으로 MIT시험기로 측정

한다. 장부용지, 화폐, 목록카드, 표지, 지도, 청사진용지 및 기록지에 요구되는 중요한 성질이며 노화도를 측정하는 간접적인 수단으로도 사용된다. 강도와 유연성이 높을수록 내절도는 증가하며 고해도, 습부압착, 평량, 함수율, 가소제, 펄프종류, 충전 및 도공과 같은 표면처리에 의하여 영향을 받는다. 무처리 한지의 내절도는 9,445회로 옷칠원액을 처리한 한지보다 36배나 높았다. Figure 3은 처리량별 옷칠한지의 내절도를 나타낸 것으로서 전체적으로 처리량이 높아질수록 내절도가 증가하는 경향을 나타내었으며 상등액 및 혼합액 모두 25 g/l에서 가장 높게 나타났다. 에탄올의 경우는 혼합액이 상등액에 비하여 약간 높게 나타났으며 처리량이 높아질수록 증가하는 경향이였다. 테르펜 상등액의 경우 200 g/l에서 높게 나타났으며 점차 감소하다 25 g/l에서 가장 높았고, 혼합액의 경우 100 g/l 이후로 점차 높아졌으며 25 g/l에서 가장 높게 나타났다.

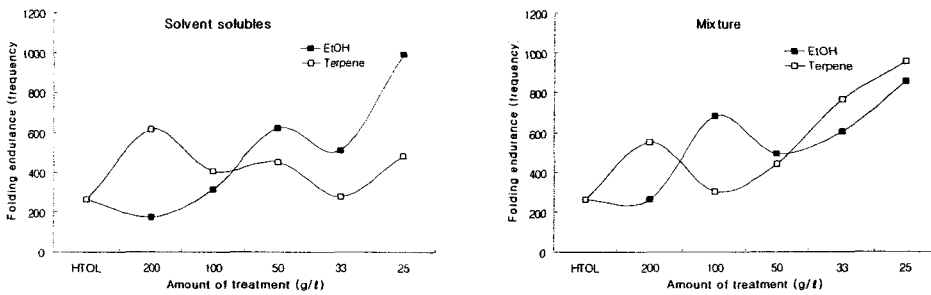


Figure 3. Folding endurance of Hanji treated with oriental lacpuer.

3.5 옷칠한지의 흡수도

Figure 4는 처리량별 옷칠한지의 흡수도를 측정된 결과로서 테르펜보다 에탄올 처리의 흡수도가 높고 혼합액보다 상등액의 흡수도가 높게 나타났다. 이것은 친수성인 에탄올에 용해되는 옷칠의 성분들이 많은 OH기 등을 포함함으로써 물과 잘 결합을 할 수 있기 때문인 것으로 생각되며, 반대로 혼합액이 상등액보다 흡수도가 낮은 것은 친수성이 아닌 함질소물이나 검질 등과 같은 성분들을 많이 함유하여 물과의 결합이 어렵기 때문인 것으로 생각되어 진다.

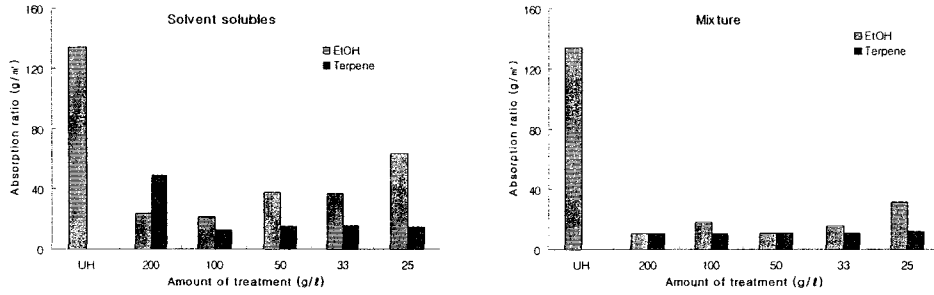


Figure 4. Absorption ratio of Hanji treated with oriental lacquer.

3.6 옷칠한지의 접촉각 측정

Figure 5는 처리량별 옷칠한지의 접촉각의 변화를 나타낸 것으로서 전체적으로 테르펜 처리는 상등액과 혼합액이 큰 차이를 보이지 않았고, 에탄올 처리는 상등액의 처리량 50 g/l 이상에서 발수가 되지 않는 경향을 나타내었다. 이것은 친수성인 에탄올이 테르펜 보다 물과 쉽게 결합할 수 있기 때문인 것으로 생각되어지며 흡수도와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 에탄올을 사용할 경우 처리량을 50 g/l 이상으로 처리하지 않는 것이 좋을 것으로 사료된다.

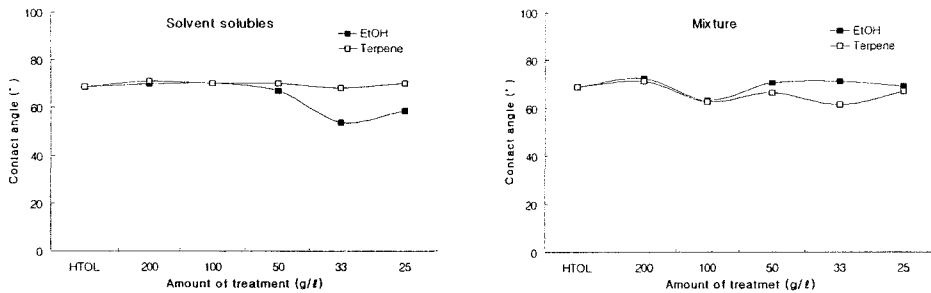


Figure 5. Contact angle of Hanji treated with oriental lacquer.

3.7 옷칠한지의 염착량 및 색상

Figure 6에서 보는바와 같이 에탄올과 테르펜 처리에 대한 상등액 및 혼합액의 염착량은 전체적으로 처리량이 적을수록 점차 감소하는 경향을 나타냈으며 에탄올 처리가 테르펜 처리보다 높고 혼합액이 상등액보다 높은 것으로 나타났다. 상등액의 경우 에탄

올과 테르펜 처리는 거의 비슷한 염착량을 보였고, 두 처리 모두 처리량이 적을수록 매우 완만하게 감소하는 특징을 나타내었다. 혼합액의 경우 에탄올 처리에서 처리량이 적을수록 급격하게 감소하는 경향을 보였고, 테르펜 처리보다 높은 값을 나타내었다. 이것은 합질소물이나 검질 등이 포함된 혼합액이 주로 우루시올만을 포함하는 상등액 보다 한지에 염착되는 양이 많고 색상도 진하기 때문에 색차계에 반사되는 반사율이 높기 때문으로 생각된다.

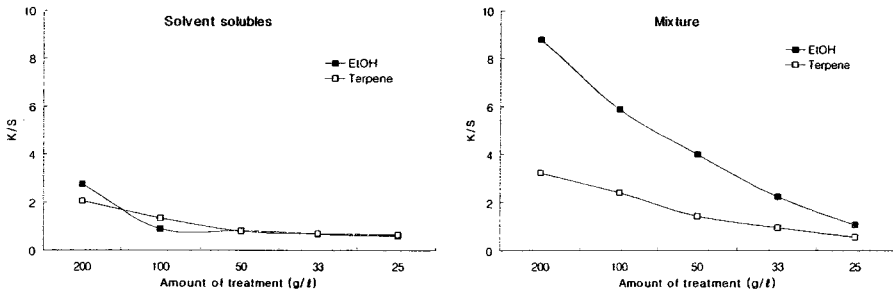


Figure 6. K/S values of Hanji treated with oriental lacquer.

한편, 처리량별 옷칠한지의 색상을 측정된 결과 Table 4에서 보는바와 같이 전체적인 색상은 Y (Yellow), YR (Yellow Red) 계열이었으며 옷칠 원액 처리의 경우 R (Red) 계열의 색상을 나타내었다. 에탄올 처리의 색상은 상등액과 혼합액 모두 처리량이 적을수록 YR 계열에서 Y 계열로 변화하였고, 명도는 증가하였으며 채도의 경우 상등액은 감소하고 혼

Table 2. H (V/C) values of Hanji treated with oriental lacquer versus concentration

Amount of treatment (g/l)	Ethanol		Terpene	
	Solvent extract	Mixture	Solvent extract	Mixture
	H (V/C)	H (V/C)	H (V/C)	H (V/C)
HTOL	8.1R (2.5/0.2)	8.1R (2.5/0.2)	8.1R (2.5/0.2)	8.1R (2.5/0.2)
200	8.0YR (6.7/4.7)	7.6YR (3.0/1.1)	1.5Y (7.7/3.4)	8.3YR (5.8/3.9)
100	7.5YR (7.8/3.1)	9.9YR (4.0/1.7)	0.6Y (7.9/2.9)	9.9YR (6.4/3.1)
50	9.7YR (8.0/2.2)	0.9Y (4.8/2.1)	1.0Y (8.3/1.8)	1.5Y (7.1/2.5)
33	0.5Y (8.4/1.8)	2.2Y (5.8/1.9)	1.1Y (8.4/1.6)	3.0Y (7.2/1.7)
25	1.5Y (8.5/1.3)	1.5Y (7.3/2.1)	1.8Y (8.4/1.7)	3.7Y (7.8/1.4)

합액은 증가하는 경향을 보였다. 테르펜 처리의 색상은 처리량이 적을수록 상등액은 모두

Y 계열을 나타내었고 혼합액은 YR 계열에서 Y 계열로 변화하였으며 명도는 증가하고 채도는 감소하는 경향을 보였지만 그 변화 폭은 크지 않았다.

4. 결 론

에탄올 및 테르펜에 희석한 옷칠을 상등액 및 혼합액으로 구분하였고 한지에 처리량별로 옷칠 한지를 제조하였으며 그 특성에 대하여 조사하였다. 옷칠의 성분은 함수율이 25.04%, 우루시올함량이 60%, 합질소물이 3.13%, 검질이 5.66% 였으며 pH는 5.3이었고 점도는 1680 cP로 분석되었다. 옷칠한지의 평량, 두께, 밀도는 옷칠의 처리량이 적을수록 감소하였고 상등액처리가 혼합액처리에 비하여 낮았다. 인장강도는 처리량이 적을수록 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 처리량 200 g/l에서 테르펜처리가 에탄올처리보다 높은 강도를 나타내었다. 내열도는 옷칠의 처리량이 적을수록 증가하는 경향이었고 상등액 및 혼합액 처리 모두 25 g/l에서 가장 높게 나타났다. 흡수도는 에탄올처리에서 처리량이 많을수록 증가하는 경향을 보였고 테르펜보다 에탄올처리의 흡수도가 높았다. 접착각은 에탄올처리 상등액의 처리량 50 g/l 이상에서 발수가 되지 않는 경향을 나타내었다. 염착량은 전체적으로 처리량이 낮을수록 감소하였으며 에탄올처리가 테르펜처리보다 높았다. 색상은 주로 Y 및 YR 계열로 나타났으며 옷칠 원액 처리의 경우 R계열로 나타났다.

인용문헌

1. 김진우, 유규은, 장홍석, 안웅식, 최종오, 전홍재. 우루시올-에탄올 수분산 미립자의 자궁경부암세포에 대한 독성효과, 약제학회지 34(1):23~27(2004).
2. 김만조, 현정오. 옷나무 漆液 中 옷산성분의 유전변이, 韓育誌 29(1):115~123(1997).
3. 김현경, 박미영, 유정아, 홍진후. 아크릴 모노머에 의해 개질된 옷칠의 표면 물성 및 경화 과정에 관한 연구, 공업화학 12(4):444~448(2001).
4. 김현중, 이병후. 천연도료의 개발동향 - 옷칠, 황칠, 캐슈 천연도료를 중심으로 -, 공업화학전망 5(5):35~43(2002).
5. 나천수, 정남철, 오광인. 옷나무 漆液成分 中 우루시올의 癌細胞 增殖抑制 效果 -

- in vitro* 細胞毒性效果 -, 韓國林學會誌 87(2):260~269(1998).
6. 이창복. 대한식물도감, 516, 향문사, 서울(1993)
 7. 송병민, 이병후, 김현중. 동유를 함유하는 목조주택 외장용 옷칠도료의 적용. 목재공학 31(4):81~90(2003).
 8. 송홍근, 한창훈. 옷칠의 정제기술에 관한 연구(I) - 생산지·생산시기에 따른 생칠과 옷칠의 특성 및 도막 특성 -. 목재공학 29(1):31~42(2001).
 9. 송홍근, 한창훈. 옷칠의 정제기술에 관한 연구(II) - 조성분 배합에 따른 정제특성 및 기계적 성질 -. 목재공학 29(1):43~51(2001).
 10. 정소희, 조상현, 이상진, 김시용. 옷나무에 의한 알레르기성 접촉피부염과 경구복용에 의한 전신성 접촉피부염의 면역조직화학적 비교. 대한피부과학회지 35(6):1052~1058(1997).
 11. Kim, J. B.. Analysis of the Urushiol in Korean Lacquer. *Korean J. Food & Nutr.* 19(3):267~270(2006).
 12. Kim, M. J., W. C. Choi, A. M. Barshnikov and A. Kobayashi. Anticancer and Antioxidant Activity of Allergen-Removed Extract in *Rhus verniciflua* Stokes. *Korean J. Medicinal Crop Sci.* 10(4):288~293(2002).