

## 옷칠의 경화에 관한 연구

김영백, 박덕수  
배재대학교 화학과

### A Study on Curing of Commercially Available Chines Urushiol

Young-Baek Kim, Deok-Soo Park  
*Department of Chemistry PaiChai University*

시중에서 판매하는 중국산 옷칠을 그대로 혹은 유기용매에 녹는 부분과 녹지 않는 부분으로 분리하고 각각의 경화현상을 연구하였다. 그대로 사용하는 경우에는 상온에서 수분이 포화된 상태에서 경화를 관찰하였으며 유기용매로 분리한 부분의 경화는 섭씨 100℃와 150℃에서 경화를 관찰하였다. 서로 다른 방법으로 얻어낸 도막의 성질을 서로 비교하였으며 옷 중 유기용매에 녹는 부분과 1,6-diisocyanohexane, toluenediisocyanate(TDI)를 공중합하였을 때 얻어지는 도막과 다른 도막과의 성질로 비교하였다. 가열하여 형성된 도막은 매우 깨어지는 성질(취성)이 매우 높았으며 자연상태로 경화된 도막에 비하여 친수성이 낮았다. Diisocyanate를 사용하지 않은 경우에는 경화에 산소가 필수적이어서 오랜 시간이 지나도 내부는 경화가 되지 않았다.

Commercially available Chines oriental lacquer was treated to get two fractions, hexane solyble fraction and hexane insoluble fraction. Hexane soluble fraction was subjected to thermal curing process. Films obtained from the lacquer under normal conditions and obtained from thermal curing were compared. The compounds in hexane soluble fraction were copolymerized with 1,6-diisocyanohexnae and toluenediisocyanate(TDI). Films obtained by thermal curing were highly brittle and hydrophobic while the films obtained under normal conditions were hydrophilic. Curing reaction did not occur when oxygen was not available. Some of the major component in the lacquer was isolated by HPLC and UV spectrum of each compound was recorded.

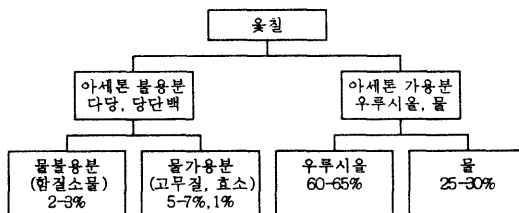
**Key words** : Urushiol, curing, coating

### I. 서론

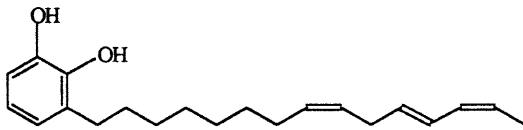
한국, 일본, 중국에서 생산되는 옷칠은 물이 우루시올액 속에 유화되어 있는 형태를 하고 있는데 효소는 산화제, 고무질 수구는 유화제, 함질소물은 보호 콜로이드, 우루시올은 도막형성요소로서 역할을 한다. 일본은 옷칠에 대한 과학적인 접근을 약 20년 전부터 시작하였으나 우리나라에서는 옷칠에 대한 과학적인 연구가 거의 없다.

옷나무에서 채취된 옷칠의 성분은 유기 용매에

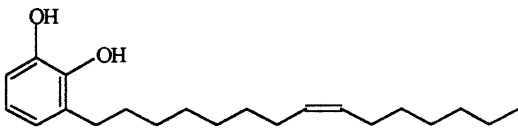
대한 용해성에 따라 다음과 같이 분리할 수 있다.



옷칠의 주성분인 우루시올은 3-pentadecyl-catechol 유도체로 여러 가지 형태가 있다.<sup>1)</sup> 이들은 이중결합의 위치와 개수가 서로 다르며 우리나라에서 생산되는 옷에는 triene과 monoene 이 약 80%정도 들어 있으며 이중에서 3-(8'Z, 11'E, 13'Z-pentadecatrienyl)catechol과 3-(8'Z-pentadecenyl)catechol이 70%정도로 주성분이다.<sup>2)</sup>



3-(8'Z, 11'E, 13'Z-pentadecatrienyl)catechol

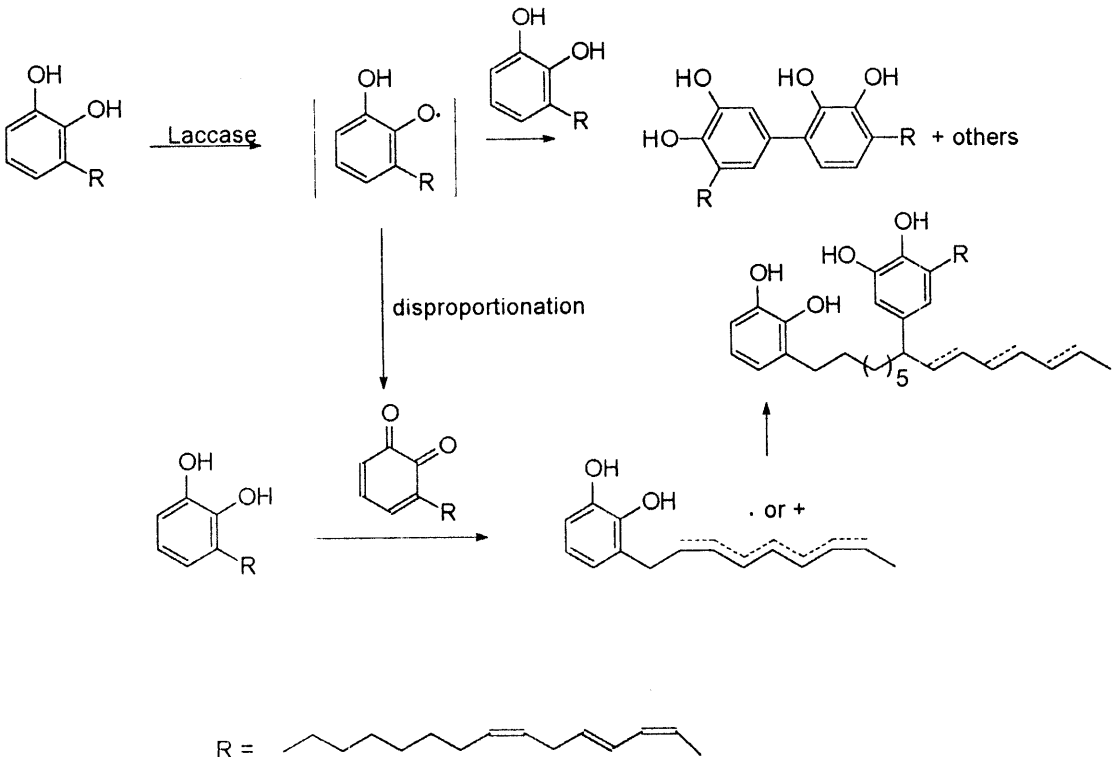


3-(8'Z-pentadecenyl)catechol

옷칠이 경화되는 메카니즘은 그림 1에 그려진 바와 같다.

옷칠은 공기와 접촉하면 계속 산화에 의한 중합반응이 일어나 시간에 따라 성분 및 성질이 변화하며 채취한 시기와 채취한 옷나무의 부위에 따라 성분이 변화하여 피할 수 없는 불안정성을 가지고 있다. 옷칠을 과학적으로 연구함에 있어 가장 큰 장애가 이러한 일정하지 않은 옷칠의 품질이라고 할 수 있다. 아직까지 서로 다른 조건에서도 동일한 품질의 옷칠을 제조할 수 있는 방법이 마련되어 있지는 않으나 일본에서는 매우 품질이 좋은 옷칠을 따로 생산하여 판매하고 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 옷칠로부터 간단히 분리할 수 있는 물질들을 분리하여 이들의 경화에 관하여 연구함으로써 향후 옷칠에 대한 본격적인 연구에 사용할 수 있는 기초적인 자료를 얻어내고자 수행하였다.



<그림 1> 옷칠 도막의 경화 mechanism

## II. 실험

옷칠로부터 각 성분의 분리. 구입한 옷 50g을 등유 혹은 n-헥산 100ml와 혼합하여 24시간 방치한다. 가장 위층에 있는 용액을 조심스럽게 따라내고 조밀한 솜을 통하여 여과한다. 솜을 통하여 여과하지 않은 용액을 1, 솜을 통하여 여과한 용액을 2이라고 한다. 솜을 통과한 용액을 물(30 ml)로 세 번 씻어내고 무수  $MgSO_4$ 를 사용하여 건조시키고 다시 여과한다. 이렇게 얻어진 용액을 3이라고 한다.

남은 고체들에 헥산을 더 가하여 씻어내고 여과하여 고형분을 회수한다.

도막 형성<sup>3)</sup> 실험. 상온에서의 경화실험은 수분이 포화된 밀폐된 공간에 칠을 한 유리판을 방치하여 수행하였다. 1, 2 및 3을 경화시키기 위해서는 밀폐된 공간에 초음파 가습기를 두고 나오는 미세한 물방울이 칠과 직접 접촉하도록 하였다.

가열을하여 도막을 제조하는 경우에는 온도 조절장치가 달려 있는 온풍 오븐에 칠이된 유리판을 방치하여 수행하였다. 이때 경화를 위하여 사용한 온도는 100°C, 150°C였다.

산소의 역할을 관찰하기 위해서 시험관에 약 1cm정도의 깊이로 1, 2, 3을 채우고 같은 온도에 방치하였다.

1,6-Diisocyanatohexandiene과 TDI의 공중합체를 얻기 위하여 1에 무게비로 20%의 각 diisocyanate를 섞고 그 혼합물을 칠한 유리판을 상온 및 100, 150°C에서 방치하였다.

모든 경우에 경화의 원료는 생성된 도막에 현미경용 유리 슬라이드의 각진 부분으로 도막을 눌렀을 때 아무런 자국이 생기지 않는 시점으로 하였다.

도막의 UV/VIS 스펙트럼. 위의 실험에서 얻어진 도막을 벗겨내거나 혹은 유리판에 붙어있는 그대로 UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 900nm에서 330nm까지의 흡광도를 측정하였다. 아무런 처리를 하지 않은 칠로부터 생성된 도막은 물에 적시면 유리판에서 쉽게 떨어져 나온다. 1, 2, 3으로부터 얻은 도막은 알코올에 담가두었다가 조심스럽게 벗겨내면 큰 손상없이 도막을 얻어낼 수 있었다.

## III. 실험 결과 및 논의

옷을 헥산 혹은 등유에 녹여 얻은 상등액 (1),

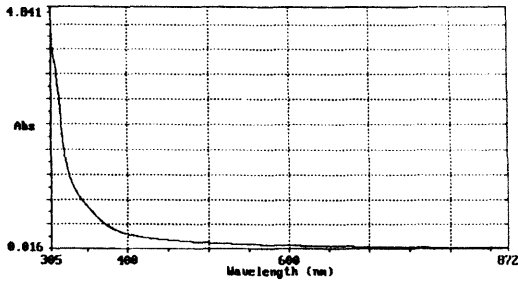
1을 조밀한 솜을 통하여 여과한 액 (2), 2를 물로 씻어낸 후 무수  $MgSO_4$ 로 말린 용액 (3)의 경과 현상을 관찰하였다. 구입한 옷칠을 아무런 처리하지 않고 그대로 칠한 도막은 습기가 포화된 상태에서 상온에서 6-8시간안에 경화되었다. 1, 2, 및 3은 상온에서 습도가 높은 경우에도 경화되지 않았다. 그러나 1과 2의 경우에는 미세한 물 입자와 직접 접촉하도록 할 경우 경화되었으며 3은 어떠한 경우에도 경화되지 않음을 알 수 있었다. 이러한 차이는 1과 2의 경우에는 헥산 혹은 등유 용액 내에 약간의 경화효소(Laccase)가 남아 있음을 말해준다. 또한 미세한 물 입자와 접촉해야만 경화가 일어나는 현상은 경화효소의 작용이 물이 다량 존재해야만 일어난다는 사실을 보여준다. 이러한 물의 역할은 경화효소의 conformation과 관련되어 있을 가능성이 높다.

아무런 처리를 하지 않은 옷칠을 사용하여 상온에서 경화시켜 얻은 도막은 투명성이 높지 않았으며 경우에 따라 까만 색이 아닌 황갈색을 띤다. 이 도막은 친수성이 있어 유리에 생성된 도막을 물에 담가두면 쉽게 떨어져 나온다. 얻어진 필름은 건조할 경우 매우 취성이 높아서 잘 부서지지만 수분을 함유하면 상당히 부드러워진다. 수분을 함유한 필름의 경우에도 깨뜨리지 않고 접을 수는 없었다.

아무런 처리를 하지 않은 옷칠, 1, 2, 3은 모두 가열한 경우 경화가 일어나는데 경화를 일으키는 온도와 시간에 따라 색과 취성이 다소 변화함을 알 수 있었다. 온도가 높을수록 취성이 높아지며 시간이 길어질수록 취성이 높음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 고분자의 가교도(degree of crosslinking)가 온도가 높거나 반응 속도가 길면 더 높아질 것을 고려한다면 당연한 결과이다.

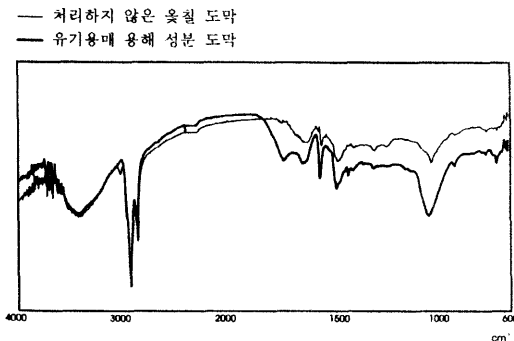
유리판에 1, 2, 3을 칠하고 섭씨 100°C 및 150°C에서 가열경화하여 얻은 도막은 매우 투명하였으며 처리를 하지 않은 옷칠과는 달리 수소성이었다. 또한 표면이 아무런 처리를 하지 않고 얻어낸 도막에 비하여 매끄럽고 윤이 나는 것을 알 수 있었다. 경화시간에 따른 변화를 관찰하기 위하여 칠을 NaCl 셀에 입히고 경화 시간에 따라 적외선 스펙트럼을 얻어 비교하였으나 거의 변화가 없었다. 섭씨 150°C에서 얻은 도막은 색이 더 검었으며 매우 단단하여 유리판에서 부서뜨리지 않고 떼어낼 수 없었다. 섭씨 100°C에서 얻은 도막은 짙은 갈색으로 유리 용매에 담가둘 경우 비교적 쉽게 유리판에서 벗겨낼 수 있

었다. 이로부터 얻어낸 도막의 900-300nm의 UV/VIS 스펙트럼이 그림 2에 그려져 있다. 그림 2를 보면 이러한 방법으로 얻어낸 도막을 400nm정도까지는 비교적 좋은 투과성을 가지고 있는 것으로 판단된다.



<그림 2> 열경화 도막의 UV/VIS 스펙트럼

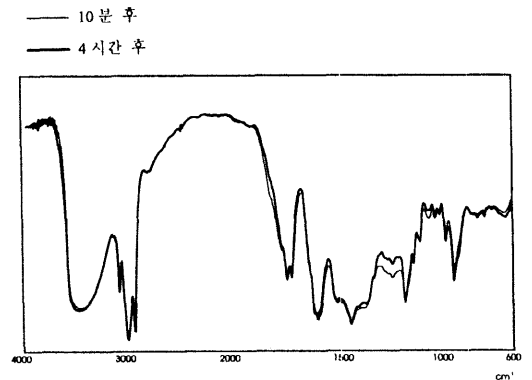
처리를 한 칠로부터 얻어낸 도막과 다른 칠로부터 얻어낸 도막의 친수성이 다른 것은 경화 메카니즘의 차이가 다른 것으로 생각되기 보다는 처리한 칠 속에 친수성 물질이 함유되어 있지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 처리한 칠에는 친수성인 고무질이 거의 함유되어 있지 않아서 도막이 소수성이 되는 것으로 판단된다. 표면이 더 윤이나고 투명성이 더 뛰어난 사실도 처리한 칠에는 이물질에 의한 다른 상(phase)가 존재하지 않는다는 사실로 설명할 수 있다. 이들 두 도막의 화학적인 차이를 밝혀내고자 표면 적외선 분광기(ATR)를 사용하여 얻어낸 표면 적외선 스펙트럼이 그림 3에 그려져 있다. 그림 3을 보면 두 도막의 스펙트럼이 매우 유사하여 뚜렷한 차이점을 발견하기 어려웠다.



<그림 3> 처리하지 않은 옷칠 도막 및 유기 용매 용해 성분 도막의 표면 적외선 스펙트럼

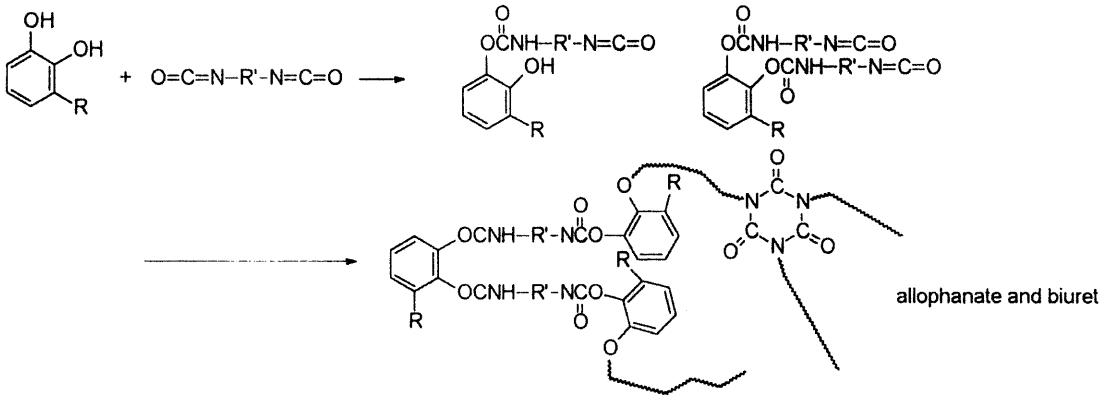
가열경화의 경우 산소의 역할을 알아보기 위하여 3을 시험관에 약 1cm의 두께로 채우고 100℃ 및 150℃로 가열하였다. 그 결과 두 경우 모두 표면에서만 경화가 일어났으며 내부의 성분은 처음과 변화가 없었다. 이러한 사실은 가열 경화의 경우에도 산소가 존재해야 경화반응이 일어난다는 사실을 말해준다. 통상적인 옷칠의 경화에도 산소와 수분이 필수적인데 이는 모두 효소의 작용과 관련되어 있는 것으로 생각된다.<sup>4)</sup> 본 연구에서 사용한 1, 2 3에는 효소가 거의 존재하지 않으며 또한 존재하더라도 섭씨 50~60℃로 가열된 옷칠 내의 효소는 활성을 잃어버릴을 감안할 때, 이들의 경화에 산소가 필요하다는 사실은 경화반응이 산소와의 직접적인 반응에 의하여 진행할 것으로 생각된다. 아마도 산소에 의하여 이중 결합에 라디칼이 생성되는 반응이 주로 일어날 것으로 생각된다.

가열한 뒤 약 10분후의 도막과 약 4시간 후의 도막으로부터 얻어낸 투과 적외선 분광 스펙트럼이 그림 4에 그려져 있다. 그림 4를 보면 경화에 따라 뚜렷하게 알아 볼 수 있는 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 적외선 분광법을 사용하여 옷칠의 경화를 추적하는 것은 불가능한 것으로 결론 지을 수 있었다.



<그림 4> 열경화로 제조한 도막의 시간별 적외선 분광 스펙트럼

3과 TDI를 혼합하여 100℃에서 경화하는 경우 경화 속도는 TDI를 혼합하지 않은 경우보다 빨랐으나 얻어진 도막의 취성은 더 높았다. 한편 1,6-diisocyanatohexane을 혼합한 경우에 얻어지는 도막의 유연성은 매우 높았으나 경화 속도가



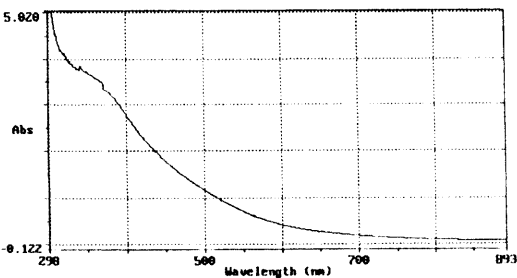
<그림 5> Urushiol과 diisocyanate의 반응 메커니즘

느려짐을 알 수 있었다. 1,6-Diisocyanatohexane을 사용할 경우 온도를 150°C로 하면 표면이 균일하지 않은 도막이 얻어지는 경향이 있다. 이는 경화 반응 중 상분리가 일어나는 것으로 생각된다.

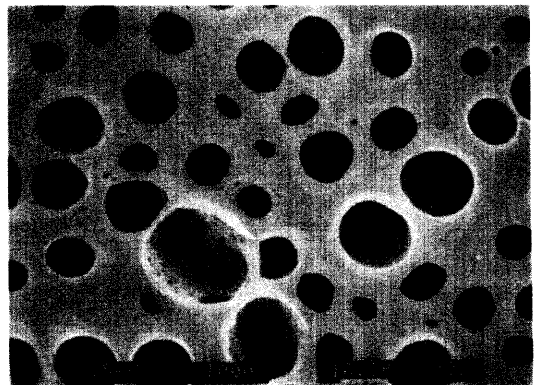
3에 T야 혹은 1,6-diisocyanatohexane을 혼합할 경우 산소가 없는 부분에서도 경화가 일어나므로 이 두 경우의 경화반응은 isocyanate기와 페놀 사이의 반응에 의한 것임을 추측할 수 있다. TDI를 첨가한 경우에는 상온에서도 경화가 일어나 몇 시간 안에 딱딱한 물질이 형성된다. Diisocyanate가 존재할 경우의 반응 메커니즘을 그림 5에 그려 놓았다.

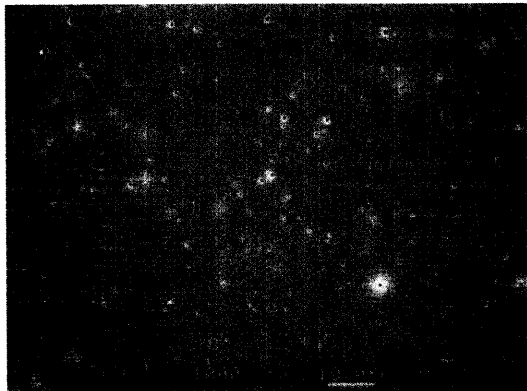
1,6-Diisocyanatohexane을 혼합하여 경화하여 얻은 도막의 UV/Vis 스펙트럼이 그림 6에 그려져 있다. 그림 6을 보면 diisocyanate 화합물의 존재로 인하여 도막의 빛 투과도가 매우 낮아짐을 알 수 있었다. 즉, 광학적인 응용에는 Diisocyanate의 사용이 적절하지 못함을 알 수 있다.

1과 2를 미세한 물 입자와 접촉시켜 경화를 일으킬 경우 혹은 옷칠을 처리하지 않고 같은 조건에서 경화시킬 경우 일반적인 옷칠과 다른 색을 가진 도막이 얻어지는 경우가 있었다. 이러한 경우의 도막의 색은 밝은 갈색이며 칠 공예가들은 “옷이 땀다”고 표현한다. 이러한 변화가 화학적인 차이에 의한 것인지 물리적인 차이에 의한 것인지를 확인하기 위하여 동일한 도막의 밝은 갈색 부분과 일반적인 색을 띠는 부분을 Scanning electron microscopy를 사용하여 관찰하였다. 그 결과가 그림 7에 그려져 있다. 따라서 일반적인 색을 띠지 않고 밝은 갈색을 띠는 원인은 표면의 이들 구멍에 빛이 산란되어 띄게 되는 것으로 옷칠의 화학적인 반응과는 관련이 없는 현상이다. “탄” 도막을 물에 접촉시키면 다시 검은 색으로 되는데 이는 옷도막이 친수성이어서 이들 구멍을 이루고 있는 벽이 수화되어 구멍이 작아지고 또한 산란면이 영향을 받기 때문으로 생각된다.



<그림 6> 1,6-Diisocyanatohexane과 유기 용매용해분의 copolymerization으로 생성된 도막의 UVMIS 스펙트럼





<그림 7> 갈색을 띄는 옷칠 면(위) 및 검은 색을 띄는 옷칠 면(아래)의 주사 전자 현미경 사진

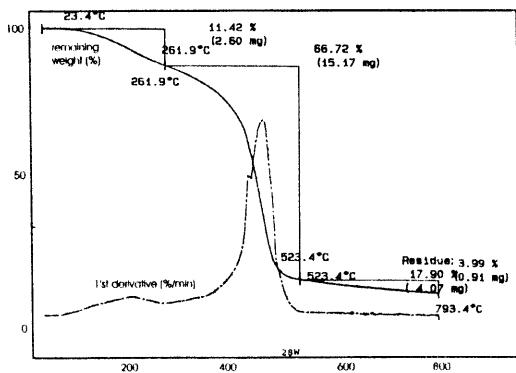
아무런 처리를 하지 않고 경화시킨 옷의 열분해 성질을 TGA를 사용하여 분석하였다. 그 결과가 그림 8에 그려져 있다. 그림 8을 보면 옷칠의 내열성은 상당히 뛰어나 260℃까지 약 10% 정도의 무게 감소가 관찰될 뿐이다.

### 감사의 글

본 연구는 1995년도 배재대학교의 학술조성비로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. J.H.P.Tyman, A.J.Matthews, J.Chromatogr, 235, 149(1982)
2. Yumin Du, Rydichi Oshima, Hidehumi Iwatsuki, J.Chromatogr 295, 179(1984)
3. Donad M.Synyder, J.Chem.Ed 66, 12, 977 (1989)
4. Ryuich Oshima, Yoshiv Yamauchi, Chuichi Watannbe, Ju Kumanotani, J.Org.Chem 50, 2, 613(1985)



<그림 8> 천연 옷칠의 TGA