

옷칠의 정제기술에 관한 연구(II)^{*1}

- 조성분 배합에 따른 정제특성 및 기계적 성질 -

송 홍 근^{*2} · 한 창 훈^{*2}

Study on Refining Technique of Raw Lacquer (II)^{*1}

- Refining and Mechanical Properties of Refined Lacquer according as Mixing Rate of Components -

Hong-Keun Song^{*2} · Chang-Hoon Han^{*2}

요 약

옷칠은 생칠의 조성분 배합에 따라서 정제시간이 단축되며, 또한 옷칠의 물리적 성질이 달라진다. 추출된 다당류를 첨가하였을 때, 정제시간은 첨가하지 않았을 때보다 1/3 정도 단축되는 경향을 보였고 건조시간도 1/3~1/2 정도 짧아지는 경향을 보였다. 우루시올을 첨가하였을 때는 투명성이 향상되는 경향을 보였으나 뚜렷하지는 않았다. 또한 귀주산의 경우 10%의 우루시올을 첨가하였을 때, 인장강도가 향상되는 경향을 보였다. 우루시올과 다당류를 함께 첨가하였을 때는 건조시간의 단축 및 인장강도의 향상이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

When percentages of the component of raw lacquer were changed by adding each components that is urushiol, polysaccharide and glycoprotein, the physical properties of refined lacquer were changed and the period of refining also were changed.

*1 접수 2000년 2월 14일, 채택 2001년 1월 10일

본 연구는 1995년에서 1998년까지 농림부산하 농림수산물기술관리센터의 지원을 받아 수행되었음.

*2 건국대학교 농업생명과학대학 산림자원학과 Department of Forest Resources, College of Agriculture and Life Science, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

When polysaccharide component extracted from raw lacquer was added in raw lacquer, the period of refining was shortened about 1/3 times and this refined lacquer film was dried faster than the refined lacquer which was not added any other components.

When urushiol extracted from raw lacquer was added in raw lacquer, the transparency of dried film was improved. A case of Guizhoushang was improved of the tensile strength of dried film.

When both urushiol and polysaccharide were added in raw lacquer, the drying time of refined lacquer was shortened and the tensile strength of them also was improved.

Keywords : lacquer, refined lacquer, urushiol, polysaccharide

1. 서론

옷칠은 전보(송 등, 2001)에서 살펴보았듯이, 생산 시기와 생산지에 따라 조성분의 함유량에 차이가 나고 (Jan *et al.*, 1995), 이러한 차이들로 인해 점도와 건조시간 등의 물성에 많은 차이를 준다. 이렇게 다양한 물성을 갖는 도료로서의 특성이 옷칠의 정제에 어려움을 주는 요인이 된다.

옷칠은 여타 합성도료와는 달리 천연물로 구성되어 있으며, 도막을 형성할 때 도막을 이루는 기본물질인 우루시올뿐 아니라 그 안에 함유되어 있는 당단백, 다당류 등이 함께 참여함으로써(Kumanotani, 1995) 천연 복합재료를 만든다. 이 과정에서 당단백이나 다당류가 합성시 필요한 계면활성 역할 및 도막의 강도를 향상시키는 강화 섬유 등과 같은 역할을 하고 있다. 따라서 이들의 성분이 어떤 배합이 되는가에 따라 그 옷칠에서 생성되는 도막의 물리적, 화학적 성질이 달라진다(江頭 등, 1994). 이러한 이유 때문에 균질의 우수한 옷칠을 양산할 정제방법을 개발하기 위해서는 전보에서 언급하였듯이 산지별·채취시기별 생칠의 특성을 알아야 하며 또한 생칠을 이루고 있는 조성분들의 정제 특성을 파악해야 한다.

본 연구에서는 조성분들의 정제 특성을 파악하기 위해서 인위적으로 조성분을 첨가하여 정제할 때 어떤 결과가 나타나는가를 알기 위하여 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 생칠

국내산은 1996년도와 1997년도에 강원도 원주지역에서 채취한 생칠을 구입하여 사용하였다. 중국산으로는 섬서성 서안지역(陝西省 漢中)에서 생산된 생칠을 3개년(96~98년)에 걸쳐 구입하였으며, 그 외 97년도에 귀주성(貴州省)에서 생산된 생칠과 안휘성(安徽省)산 생칠을 구입하여 시험재료로 사용하였다.

2.1.2 용매 및 여과지

조성분 분석을 위해 사용된 아세톤은 일본 SHOWA사의 일급 시약을 사용하였으며, 여과지는 영국 Whatman International Ltd.의 No 1를 사용하였다. 칠지는 일본에서 시판되고 있는 것을 사용하였다.

2.2 정제 및 도막 제작

조성분 배합에 따른 정제 특성을 규명하기 위해 각 산지별 생칠 도막, 옷칠 도막, 그리고 조성분을 일정비율로 첨가한 후 정제한 옷칠 도막을 만들어 조성분을 첨가하였을 때의 정제 특성을 시험하였다. 그 시험 방법은 다음과 같다.

2.2.1 조성분을 첨가한 생칠정제

인위적으로 첨가된 조성분들은 전보에서와 동일한 방법(Kumanotani, 1995; Ishii *et al.*, 1995; 新村 등, 1995)에 의해 생칠로부터 분리된 우루시올, 다당류, 당단백이며, 이들 성분을 농축하거나 냉동·건조시켜 시험시료로 사용하였다. 우루시올은 감압농축기로 농축시켰으며 이 우루시올의 함수율은 7~8%였다. 다당류 및 당단백은 냉동건조시킨 후, 인위적인 첨가시에 용해가 용이하도록 하기 위해서 막대사발과 120mesh의 체를 이용하여 미세 분말(120mesh 이하)로 분쇄하여 사용하였다.

정제방법은 다음과 같다. 여과기로 여과한 각 산지별 생칠 200g을 실험실용 정제기에 넣고, 우루시올은 직접 첨가하였으며, 가용성인 다당류는 최소량의 물에 용해시켜 첨가하였고 당단백은 용해가 불가능하여 직접 첨가하였다. 이때 사용된 여과기와 실험실용 정제기는 전보에서 사용된 것과 동일한 것을 사용하였다.

생칠에 조성분을 첨가한 비율은 다음과 같다.

우루시올을 첨가한 경우 :

5%, 10% 첨가(무계백분율)

다당류를 첨가한 경우 :

0.4%, 0.81% 첨가(무계백분율)

당단백을 첨가한 경우 :

0.4%, 0.81% 첨가(무계백분율)

우루시올과 다당류를 함께 첨가한 경우:

우루시올 10%와 다당류 0.4% 첨가(무계백분율)

우루시올 10%와 다당류 0.81% 첨가(무계백분율)

우루시올 20%와 다당류 0.4% 첨가(무계백분율)

우루시올 20%와 다당류 0.81% 첨가(무계백분율)

위와 같은 비율로 조성분을 첨가한 후, 첨가된 조성분을 보다 균일하게 혼합시키기 위해서 실온 상태에서 1시간 30분 동안 교반을 하고(Kumanotani, 1995), 그 후에 수조 내 물의 온도를 50℃로 하여 가열하면서 같은 속도로 교반을 계속하여, 함수율이 3~6%가 될 때까지 정제를 실시하였다. 이때 옷질의 함수율을 3~6%가 되도록 하는 것은 이러한 상태에서의 옷질이 가장 우수한 것으로 나타났기 때문이다(Kumanotani, 1995).

2.2.2 조성분을 첨가하지 않은 생칠의 정제

조성분을 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는 상기의 조성분을 첨가한 생칠의 정제방법과 동일한 방법을 사용하여 정제하였다.

2.2.3 도막 제작

위에서 만들어진 각각의 옷칠과 생칠을 칠지를 이용하여 재여과한 후 20×20×0.2cm의 크기의 유리표면에 자동 도포기(Tester Sankyo Co, PI-1210 Film Coarter)를 사용하여 11.43 μ m의 두께로 도막을 제작하였다.

이렇게 만들어진 도막들은 경화과정을 거친 후의 도막의 질을 가장 우수하게 하는 조건인(新村 등, 1995) 습도 70~98%, 온도 25~30℃의 건조장에 넣어 건조를 하였다(Kumanotani, 1995). 이때 도막의 건조시간은 지촉건조시간과 4B 연필을 이용한 건조시간(Mikio Terada *et al.*, 1994)으로 나누어 측정하였다. 이때 지촉건조시간이란 도막에 지문자국이 남지 않는 시점을 말하며, 4B연필을 이용한 건조시간이란 4B연필로 도막을 긁었을 때 긁은 자국이 나지 않는 시점을 측정하는 것을 말한다.

그리고 인장강도 실험을 할 도막은 건조장 내에서 24시간 이상 건조한 후 건조장 외부로 꺼내어 보관하였다.

2.3 생산된 옷칠 도막의 인장강도 및 도막의 균일성

2.3.1 도막의 강도 시험 및 균일성 시험

위의 방법에 의해 만들어진 도막들을 전보에서 시행된 방법과 동일한 방법으로 시편을 제작하였고, 동일한 기기를 사용하여 인장강도를 측정하였다. 또한 도막의 균일성도 전보와 동일하게 SEM(Scanning electron microscopy, Hitachi Model S-4700) 및 공초점 현미경(Meridian Ultima Z)을 이용하여 시험하였다.

2.3.2 도막의 투명성 시험

위의 방법에 의해 만들어진 도막을 5×5cm(가로×세로) 크기로 시편을 만들어서 The glassine association transparency meter와 B&L opacimeter를 사용하여 그 투명성을 측정하였다.

간~6시간)이 약 1/3~ 1/2 정도 빠르게 건조되는 경향을 보였다. 이는 다당류 안에 존재하는 락카제의 영향으로 고분자화가 빠르게 일어나는 것으로 판단된다 (Kumanotani, 1995; 江頭 등, 1994). 이런 점들은 옷칠을 이용하여 제품을 만들 때 작업조건을 향상시킬 수 있어 큰 장점이 될 것으로 기대되어진다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정제시간 및 건조시간의 변화

먼저 조성분을 인위적으로 첨가하였을 때 나타나는 정제특성의 변화는 생칠에 우루시올이나 당단백을 첨가하였을 때와 첨가하지 않은 경우와 차이가 크게 나타나지 않았다.

그러나 다당류를 첨가하였을 경우에는 그 변화가 두드러졌는데, 정제시간의 경우 산지에 관계없이 모두 일반적으로 소요되는 정제시간의 약 1/3 정도가 단축되는 경향을 보였고, 또한 건조시간도 첨가하지 않았을 때의 지속건조시간(3시간~5시간)과 4B 연필에 의한 건조시간(6시간~9시간)보다 첨가시 지속건조시간(1시간 30분~3시간)과 4B 연필에 의한 건조시간(3시

3.2 기계적 성질의 변화

3.2.1 도막의 인장강도

도막의 인장강도는 Fig. 1~5에 나타나 있다.

도막의 두께를 3종으로 하여 실험한 결과 도막의 두께가 두꺼울수록 강도가 높아지는 경향을 보였으나, 도막의 두께가 두꺼우면 건조시 도막 표면이 우는 경향이 많아 도막의 강도 비교 실험에 부적합하였다. 따라서 사용한 도막은 두께 11.43 μ m 필름만을 대상으로 하였다.

당단백을 첨가한 경우, 강도, 정제시간, 건조, 투명도 등과 같은 특성이 전혀 변화가 없고, 용해성이 아니기 때문에 투명해진 후에 찌꺼기로 남는 단점이 있어 최종결과에서는 제외시켰다.

산지별 조성분 첨가시 인장강도에 미치는 영향을

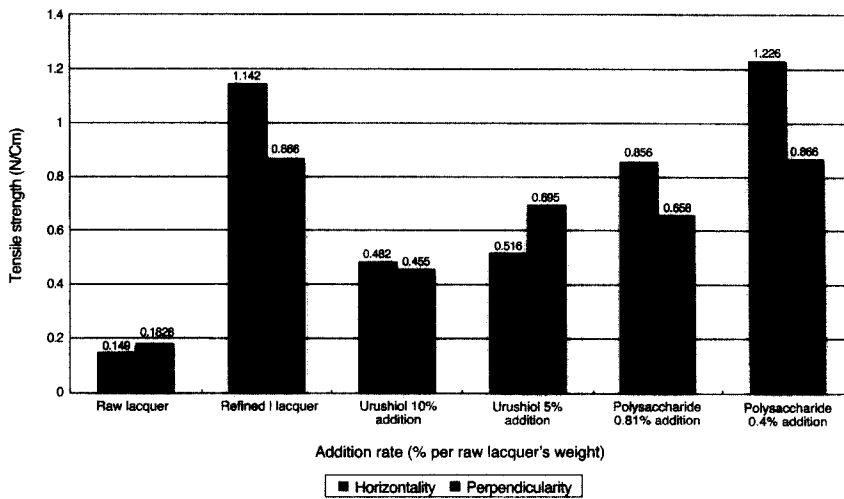


Fig. 1. Comparisons of tensile strengths of Won-ju refined lacquer according to their mixing rates of each components.

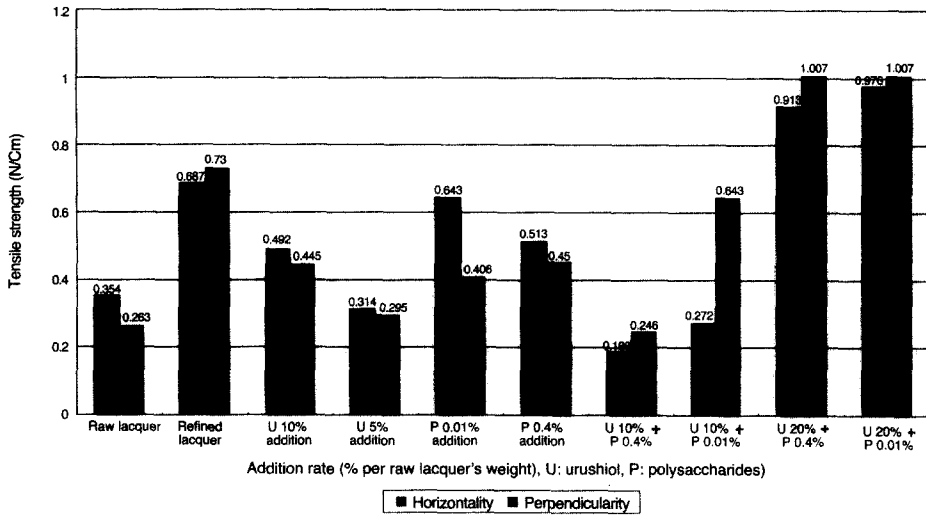


Fig. 2. Comparisons of tensile strengths of Shanxishang refined lacquer according to their mixing rates of each components.

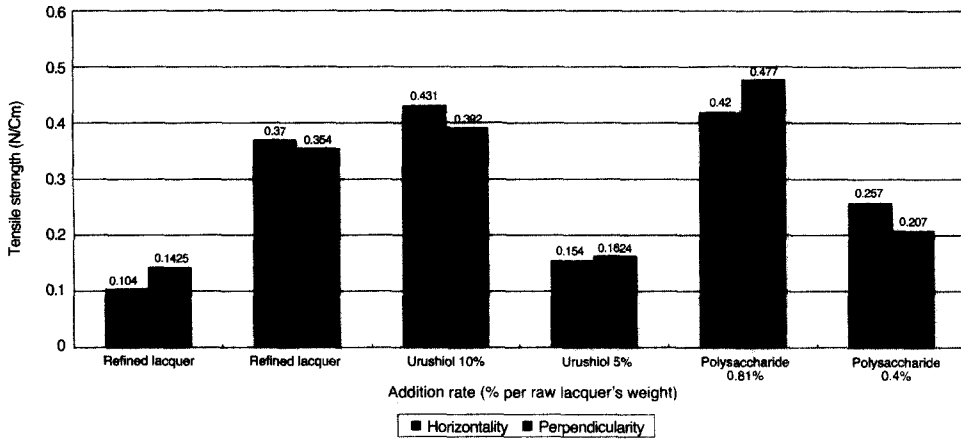


Fig. 3. Comparisons of tensile strengths of Guizhoushang refined lacquer according to their mixing rates of each components.

Figs. 1, 2, 3에서 볼 수 있는데, 조성분을 인위적으로 첨가하였을 때 전반적으로 강도가 낮아지는 경향을 보였다. 그러나, 원주산의 경우 다당류를 0.4% 첨가하였을 때 강도가 향상되었고, 섬서성의 경우 다당류를 0.81% 첨가하였을 때 첨가하지 않은 옷칠과 거의 비슷하였다. 섬서성산 생칠에 우루시올과 다당류를 함께

첨가하였을 때, 첨가하지 않은 경우나 또는 한 가지만을 첨가한 경우보다 그 인장강도가 높아지는 경향을 보였다(Fig. 2). 귀주산은 우루시올을 10% 첨가한 경우와 다당류를 0.81% 첨가한 경우 강도가 향상되었다(Fig. 3).

이와 같은 결과들을 볼 때, 산지에 따른 조성분비의

차이에 의해 도막의 인장강도가 달라지며 그 조성분들 중 부족분을 보충하여 주면 강도가 향상됨을 알 수 있었다. 그래서 좋은 인장강도를 갖는 칠을 생산하려고 할 경우에는 우루시올과 당류간의 비를 산지에 관계없이 알맞게 조절하면 될 것으로 판단되고 이에 대한 연구가 필요하다고 사료된다.

3.2.2 조성분 첨가시의 도막의 균일성

전보의 결과를 통해서 옷칠 도막이 생칠 도막보다 균일하였으며, 산지와 채취시기에 따라 균일성에 차이가 나타남을 알 수 있었고, 이는 산지에 따른 생칠의 조성분 차이로 판단되어졌다. 따라서 생칠을 이루고 있는 각각의 조성분들을 인위적으로 첨가하였을 때 도막입자에 어떠한 영향을 미치는가를 측정하였다.

조성분(우루시올이나 다당류)을 첨가한 도막의 사진과 전보에서 나타낸 조성분을 첨가하지 않은 도막의 사진을 비교하여 볼 때 인위적인 조성분을 첨가한 도막이 입자의 크기가 커지고 균일성이 낮아지는 것을 볼 수 있다(원주산 Figs. 4~7, 섬서성산 Figs. 8, 9) 그러나, 이를 보완하기 위하여 조성분을 첨가한 후 가열하기 전에 일정시간 교반을 시켜 준 후 가열하여 정제한 결과 도막입자의 크기가 커지고 균일성이 낮아지

는 점을 개선할 수 있었다. 이러한 결과는 섬서성산, 안휘성산, 귀주성산 생칠과 옷칠에서 동일하게 나타났으며, 그중 가장 대표적인 섬서성산의 결과는 Figs. 10~13와 같다.

3.2.3 도막의 투명성 실험

우루시올을 첨가하였을 때의 변이는 외적, 내적 요인의 변화가 첨가되지 않았을 때와 큰 차이가 없었으나 육안으로 보았을 때, 투명도가 향상되는 경향을 보여 종이의 백색도를 측정하는 방법과 동일한 방법으로 비교치를 비교한 결과 수치상으로는 큰 차이가 없고 다만 우루시올을 10% 첨가하였을 때, 약간 향상되는 경향을 보였다(江頭 등, 1994). 그러나 이 투명도는 옷칠의 특성상 시간의 함수로서 도막 형성 후 시간의 경과함에 따라 그 투명도가 증가한다. 본 실험에서 우루시올을 첨가하였을 때가 첨가하지 않았을 때보다 투명도가 증가되는 기간이 육안으로 보았을 때 짧아지는 경향을 보였다.

본 연구결과에서는 짧은 연구시간 관계상 시간의 변이에 따른 투명도의 변화를 측정하지 못하여 수치화하지 못하였지만 지금까지의 경험상 육안적으로 투명도가 증가한다고 판단하였다.

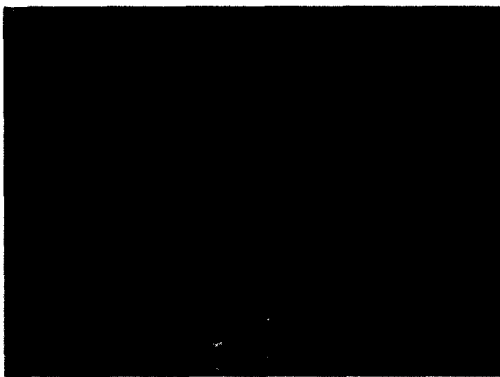


Fig. 4. Film of Won-ju refined lacquer that was added urushiol 5% per raw lacquer's weight.



Fig. 5. Film of Won-ju refined lacquer that was added urushiol 10% per raw lacquer's weight.

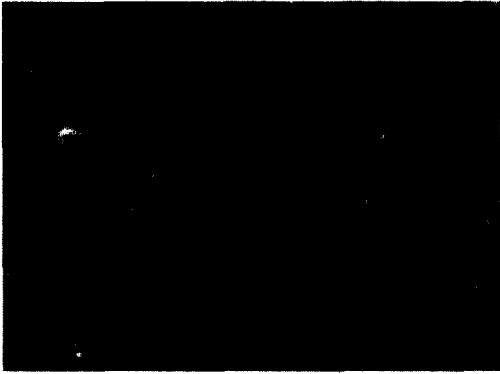


Fig. 6. Film of Won-ju refined lacquer that was added polysaccharide 0.4% per raw lacquer's weight.

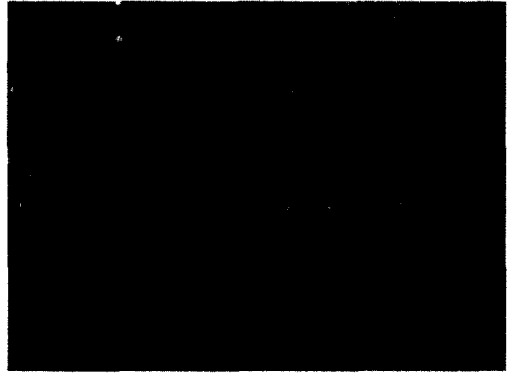


Fig. 7. Film of Won-ju refined lacquer that was added polysaccharide 0.81% per raw lacquer's weight.

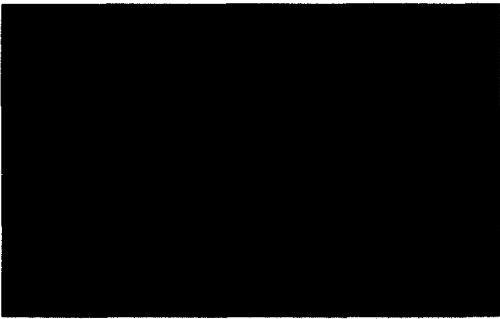


Fig. 8. 3-D film of Shanxishang refined lacquer that was added urushiol 10% per raw lacquer's weight.

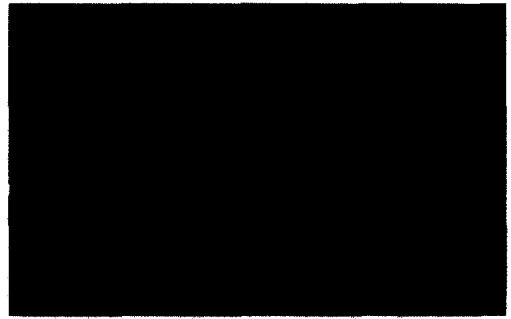


Fig. 9. 3-D film of Shanxishang refined lacquer that was added polysaccharide 0.81% per raw lacquer's weight.



Fig. 10. Film of Shanxishang refined lacquer that was added urushiol 5% per raw lacquer's weight.



Fig. 11. Film of Shanxishang refined lacquer that was added urushiol 10% per raw lacquer's weight.

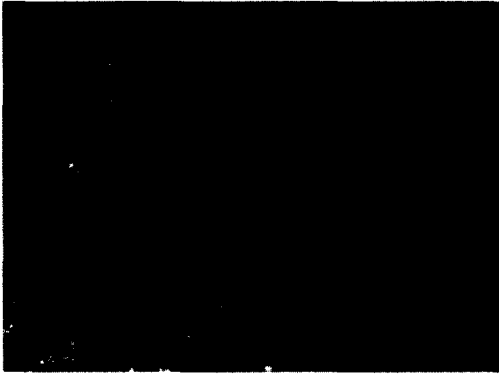


Fig. 12. Film of Shanxishang refined lacquer that was added polysaccharide 0.4% per raw lacquer's weight.

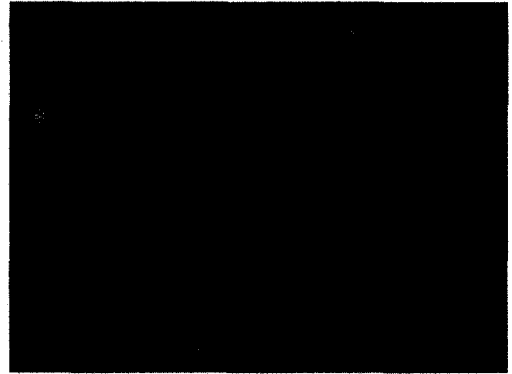


Fig. 13. Film of Shanxishang refined lacquer that was added polysaccharide 0.81% per raw lacquer's weight.

4. 결론

본 연구는 생칠 조성분의 차이로 인해 발생하는 정제특성의 차이를 극복함으로써 보다 균일하고 우수한 옷칠을 만들기 위해 생칠의 조성분을 인위적으로 첨가하여 이에 따른 옷칠의 특성을 검토하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. 조성분 중 다당류를 생칠의 무게비의 0.4%와 0.81% 첨가하였을 때, 정제시간은 첨가하지 않았을 때보다 약 1/3 정도 단축되었고, 지문건조시간 또한 1/3~1/2 정도 단축되는 경향을 보였다.
2. 도막의 인장강도는 산지에 따라 다른 조성분의 첨가시 더 높게 나타났다. 즉 원주산의 경우 다당류를 0.4% 첨가하였을 때 인장강도가 증가하였고, 섬서성의 경우 우루시올 20%와 다당류를 각각 0.4%와 0.81%를 첨가하였을 경우 인장강도가 증가하였으며, 귀주산의 경우 우루시올을 10% 첨가하였을 때 인장강도가 증가하였다.
3. 다당류와 우루시올을 인위적으로 첨가하였을 때는 첨가 후 정제방법에 의해 도막의 균일성에 차이를 나타내었다. 첨가 후 실온에서 1시간 30분을 교반한 후 열을 가하여 주었을 때는 조성분을 첨가하지 않았을 경우보다 도막의 균일성이 더 좋은 것으로 나타나고 있다.

4. 도막의 투명성은 우루시올을 첨가하였을 때 더 향상되는 경향이 나타났다. 이것은 육안으로 판단된 결과로서 앞으로 시간의 변이에 따른 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 송홍근, 한창훈. 2001. 옷칠의 정제기술에 관한 연구(I) - 생산지 · 생산시기에 따른 생칠과 옷칠의 특성 및 도막 특성 미발표.
2. Jan, Bartus., William J. Simonsick, Jr., and Otpp Vogl. 1995. Oriental Lacquers IX. Polymerizable Ultraviolet Stabilizers for Oriental Lacquers, Polymer Journal, 27(7): 703-711.
3. Ishii, Mikita., Mayumi Takimoto, Tetuo Miyakoshi and Toshihiro Nakamura, 1995. A Continuous Flow System for Sensitive Urushiol Detection Using a New Chemiluminescent Reaction, Analytical Sciences, 11: 79-83.
4. Kumanotani, Ju, 1995. Urushi(oriental lacquer) - a natural aesthetic durable and future-promising coating. Progress in Organic Coatings 26: 163-195.
5. Terada, Mikio, Hiroshi Oyabu, Yu Aso. 1994. Hardening Reaction of Alkenylcatechol Derivatives

옷칠의 정제기술에 관한 연구(II)

- by Laccase from *Pycnoporus Coccineus*. Japan Society of Colour Mater. 66(11): 681-687.
6. 江頭 俊郎, 市川 太刀雄, 坂本 誠, 小川 俊夫. 1994. 黒漆液の乾燥性とその塗膜の耐光性 向上. マテリアルライフ, 7(2): 78-84.
7. 新村典康, 宮腰哲雄, 小野寺潤, 樋口哲夫. 1995. 熱分解GC-MSによる漆膜の分析. 日本化學會誌 (9): 724-729.