

## 동유를 함유하는 목조주택 외장용 옻칠도료의 적용<sup>\*1</sup>

송 병 민<sup>\*2</sup> · 이 병 후<sup>\*3</sup> · 김 현 중<sup>\*3†</sup>

### Application of Korean *Rhus* Lacquer Containing Tung Oil For Exterior Coatings

Byong-Min Song<sup>\*2</sup> · Byoung-Hoo Lee<sup>\*3</sup> · Hyun-Joong Kim<sup>\*3†</sup>

#### 요 약

본 연구에서는 식물성 오일인 동유에 국내산 생칠 또는 정제칠을 10, 20, 30 및 40 wt.% 혼합하여 목조주택 외장용 도료를 제조하고 기존의 외장용 도료인 오일스테인과 내후성을 비교하여 외장용 도료로서의 가능성을 세시하려고 하였다.

생칠, 정제칠 및 동유를 혼합하여 제조된 도료의 성질에 대한 실험결과를 보면 생칠이 정제칠에 비해 화학구조 내에 존재하는 -OH group이 많으며 경화특성이 좋은 것으로 나타났다. 동적점도는 정제칠이 생칠에 비해 Frequency 150 rad/s 이하에서는 높은 것으로 나타났지만 150 rad/s 이상에서는 거의 비슷한 수준의 동적 점도를 보여 주었다. 또한 동유에 생칠을 혼합할수록 화학구조내의 -OH group이 증가하고 경화온도가 증가함을 보여 주었다.

내후성 실험결과는 제조된 도막의 색차변화가 기존에 목조주택 외장용 도료로 사용하는 오일스테인에 비해 높게 나타났지만 동유에 생칠을 40 wt.% 혼합한 경우와 정제칠을 30 wt.% 또는 40 wt.% 혼합한 경우 거의 비슷한 색차 변화를 보여 주었다. 색차를 제외한 광택도 변화, 접촉각 변화의 측정 결과는 오일 스테인의 변화정도와 유사한 결과를 보여 주어 목조주택 외장용 도료로써의 가능성을 보여 주었다.

#### ABSTRACT

In this study, we investigated the weathering properties of Korean *Rhus* lacquers containing tung oil and their potential use as exterior coatings. The finished lacquers were prepared with a raw Korean

\*<sup>1</sup> 접수 2003년 5월 20일, 채택 2003년 7월 16일

본 논문은 2002년도 과학기술부의 지역기술개발용역 연구비지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부임.

\*<sup>2</sup> 상지대학교 생명자원과학대학 산림과학과 Department of Forest Science, College of Life Science & Natural Resources, Sangji University, Wonju 220-702, Korea.

\*<sup>3</sup> 서울대학교 임산공학과 바이오복합재료 및 접착과학연구실 Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Department of Forest Products, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea.

† 주저자(corresponding author) : 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr)

*Rhus* lacquer or refined Korean *Rhus* lacquer content of 10, 20, 30 and 40 wt.% (corresponding to ratios of 10/90, 20/80, 30/70 and 40/60 by weight of Korean *Rhus* lacquer/tung oil, respectively).

The curing temperature of the prepared lacquer increased with increasing the content of the raw Korean *Rhus* lacquer. This increased curing temperature is related to higher proportion of hydroxyl groups in the prepared lacquer, due to the content of the raw Korean *Rhus* lacquer.

In accelerated weathering testing, the changes in the gloss and contact angle of the prepared lacquers showed a similar trend to that of traditional exterior oil stain. In addition, the prepared lacquers containing tung oil showed greater discoloration than traditional exterior oil stain. However, the discoloration of the prepared lacquer with a raw Korean *Rhus* lacquer content of 40 wt.%, and that of the prepared lacquer with refined Korean *Rhus* lacquer contents of 30 wt.% and 40 wt.%, showed a similar trend to that of traditional exterior oil stain.

Consequently, these prepared lacquers showed a potential for being used as exterior coatings.

**Keywords:** Korean *Rhus* lacquer, exterior coating, tung oil, weathering

## 1. 서 론

예로부터 옻칠은 국가적으로 매우 소중한 도료로서 내구성이 필요한 모든 기물(器物)에 도료인 옻(漆)이 사용되어 왔다(정, 1985). 옻나무는 전 세계적으로 분포되어 있으나 우리나라에는 붉나무, 덩굴옻나무, 개옻나무, 옻나무, 검양옻나무, 산검양옻나무 등의 6종이 생육하고 있는 것으로 알려지고 있다(송·한, 1996). 아울러 가공 정도에 따라서 전혀 가공하지 않은 생칠과 불순물을 제거한 정제칠, 화공약품을 넣은 가공칠로 나누는데 오래 보존하는 데는 생칠이 가장 좋은 것으로 알려져 있다(정, 1997).

특히, 생칠의 품질만을 평가하여 보면 한국산이 세계최고의 고품질이라고 하였다. 그 이유는 옻의 주요 성분인 옻산(Urushiol)의 구성비율이 크며, 효소의 활성(Activity)이 좋고 옻도막이 견조되는 시간이 짧으며 경도가 강한 도막을 형성할 수 있기 때문이라고 설명하였다(정, 1985). 생칠의 주성분은 옻산이며 그 밖에 고무질, 함질소물질 및 수분을 함유하고 있는 것으로 보고되고 있다.

일반적으로 우루시올은 락카아제(Laccase)에 의해 우루시올의 Catechol 부분이 산화하며 Semiquinone 라디칼을 생성하고, 이 라디칼이 반응을 하여 o-

benzoquinone을 생성하게 된다. 생성된 o-benzoquinone 라디칼은 방향족 자유라디칼을 치환시켜 Biphenyl 형태의 Dimer를 형성하게 된다고 설명하고 있다. 또한 o-benzoquinone은 우루시올 결사슬 Trien의 Allyl 위치와 반응하여 수소를 빼앗아 음으로써 다른 우루시올 분자에 첨가할 수 있는 라디칼을 생성하게 되며, 이런 과정을 통해 경화가 이루어지는 것으로 알려지고 있다. 옻칠의 경화는 효소반응만이 아닌 2단계로서 반응이 진행된다. 초기에는 효소의 반응에 의해서 서서히 반응이 이루어지다가 공기 중의 산소에 의해서 불포화된 측쇄의 이중결합이 자동산화반응으로 완전히 경화가 일어난다고 알려져 있다(홍 등, 2000).

옻칠도막은 화학적으로 매우 안정하고, 단단한 형태이며, 강염기와 접촉하여도 큰 변화가 일어나지 않을 정도로 뛰어난 내구성을 가지지만 다른 도료와 다르게 옻칠 경화시 상온에서 고습도가 필요하다는 특이한 점이 있다. 그 이유는 옻의 효소와 관계가 있는데 효소인 락카아제(Laccase)는 산화작용을 위하여 고습도의 환경이 필요하기 때문이라고 알려지고 있다. 또한 옻의 효소작용은 습도만이 아니라 온도에 의해서도 큰 영향을 받는다고 설명하였다(홍 등, 2000, 김 등, 2001, 김·이, 2002).

이런 옻칠은 방청, 방습, 전기절연재료 등을 비롯하

여 가구, 건구, 불구, 칠기, 공예품 등에 넓게 사용되고 있으며 윗도막의 우수한 물성 때문에 해저 케이블선, 선박, 비행기, 각종기기 등 산업용 도료로 이용범위가 확대 적용될 수 있는 것으로 높게 평가되고 있다 (이·김, 1987, 현 등, 1993).

일반적으로 도료는 윗칠을 포함한 천연도료와 화학도료로 분류되며 외기환경(태양광선, 수분 등), 공해등과 같은 여러 가지 가혹한 환경에서 내부재질의 보호를 위하여 꼭 필요한 것인데, 요즈음 다양한 색상을 만들기 쉽고 대량생산이 가능하다는 점에서 화학도료가 많이 사용되고 있다. 그러나 화학도료를 생산하기 위해서는 석유 등 많은 에너지 자원이 소모되며, 그 과정에서 많은 공해물질이 나오게 됨으로써 환경오염을 유발하게 되는 등 여러 가지 문제점을 발생시키고 있어 화학도료를 대체할 수 있는 도료 특히, 천연도료에 대한 관심이 점차 높아지고 있는 실정이다(정, 1997). 이런 관점에서 뛰어난 도막성능을 가진 천연도료인 윗칠에 대한 관심이 높지만 현재 대중화되지 않고 있다. 그 원인은 고가, 희귀성, 알레르기성 피부염 등의 문제가 있기 때문이지만 윗칠은 합성도료와 분명히 구분되는 특성을 지니고 있으며(김 등, 2001) 여러 분야에서 다양한 연구가 활발히 진행 중에 있다(홍 등, 2000, 송·한, 2001, 양 등, 2000).

특히 이·김(1987)은 윗액의 정제전후의 도막의 특성을 연구에서 정제전보다 정제후에 더 평활한 도막을 얻을 수 있다고 보고하였다. 또한 cold-check test에서 윗칠도막에 심한 변형을 주었으며 자외선 조사 후 윗칠도막에 할렬이 관찰되고 도막의 광택이 감소하였으며 색상은 더 밝은 색으로 변화하였다고 설명하였다(이·김, 1987).

연구들은 윗칠의 고유한 성질을 최대한 살리면서 특수 물성을 부여함으로써 전통기술의 계승, 발전뿐만 아니라 윗칠도료의 새로운 분야의 적용을 가능케 하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내산 생칠 또는 정제칠을 윗칠도료에 비해 가격이싼 식물성 오일인 동유(Tung oil)에 혼합하여 외장용 천연도료를 제조하고 기존의 목조주택에 이용되는 오일스테인과의 내후성 비교를 통해 목조주택 등 외장용 도료로서의 가능성 을 제시하고자 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

공시재료로는 국내산 생칠(Raw Korean *Rhus* lacquer; RaL)과 정제칠(Refined Korean *Rhus* lacquer; ReL)을 사용하였으며 생칠과 정제칠의 불휘발분은 각각 76%와 96%였다. 외장용 천연도료를 제조하기 위해 동유에 생칠 및 정제칠을 각각 10, 20, 30 및 40 wt.% 혼합하여 제조하였다. 또한 기존의 목조주택 외장용 도료로 사용하는 오일스테인과 비교를 위해 모기업으로부터 분양 받은 밝은 갈색의 반투명 오일스테인을 이용하였다. 사용된 시험편은 외장용 목재 건축재로 이용되는 국내산 낙엽송 단판을 이용하였으며 시험편의 함수율은 11%였다.

### 2.2. 도료의 제조 및 건조 방법

외장용 도료를 제조하기 위해 철제 바이커에 생칠 또는 정제칠을 동유에 각각 10, 20, 30 및 40 wt.% 혼합한 후 30°C로 유지된 항온수조에서 중탕하며 교반기로써 혼합액을 충분히 교반하였다.

제조된 도료를 볶을 이용하여 국내산 낙엽송 단판( $12 \times 6 \times 1$  cm)에 도장하였으며 생칠을 동유와 혼합한 경우와 정제칠을 동유와 혼합하여 제조된 도료의 도포량은 각각  $0.260 \text{ g}/72 \text{ cm}^2$ ,  $0.505 \text{ g}/72 \text{ cm}^2$ 였다.

도료로 도포한 시험편은 온도 45°C, 상대습도 75%의 항온항습기에서 고착건조상태까지 건조시켰다.

### 2.3. 분석방법

#### 2.3.1. FT-IR

생칠, 정제칠, 동유 및 동유를 혼합하여 제조한 도료에 대하여 화학적 구조분석은 FT-IR (Nicolet Magna 550 series II, 서울대학교 NICEM 소재) 분석방법을 이용하였다. 특히 ATR(Attenuated Total Reflectance) 악세사리를 이용하여 Resolution  $4\text{cm}^{-1}$ , 측정 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , 상대습도 60%에서 측정하였다.

특히 도료를 제조할 때 동유에 생칠 또는 정제칠을 혼합함에 따라 변화하는 -OH group의 변화를 측정하기 위해 -OH group에 의해 나타나는 3382~3386 cm<sup>-1</sup>의 퍼크면적 변화를 식 (1)을 이용하여 Conversion (%) 하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = (\text{A}_{\text{mixing}}/\text{A}_{\text{origin}}) \times 100 \quad (1)$$

$\text{A}_{\text{origin}}$ : -OH group peak area (3382~3386 cm<sup>-1</sup>) of the lacquer before mixing  
 $\text{A}_{\text{mixing}}$ : -OH group peak area (3382~3386 cm<sup>-1</sup>) of the lacquer after mixing

### 2.3.2. 동적점도

생칠과 정제칠의 동적점도를 측정하기 위해 점탄성 측정기(Advanced Rheometric Expansion System; ARES, 서울대학교 NICEM 소재)를 이용하였으며 50 mm Parallel plate를 이용하여 Frequency sweep test법으로 25±1°C에서 측정하였다. 측정 Frequency는 1~500 Hz였다.

### 2.3.3. 열분석

생칠, 정제칠, 동유 및 동유를 혼합하여 제조한 도료의 열분석은 시차주사열량계(TA Instruments Q 1000, 서울대학교 NICEM 소재)를 이용하여 측정하였으며 액상형 알루미늄 웨를 사용하고 질소(N<sub>2</sub>)환경에서 실험하였다. 측정범위는 30°C부터 300°C까지 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.

### 2.3.4. 건조시간 측정

생칠 및 정제칠을 동유에 혼합하여 제조된 도료에 대한 건조시간 측정은 KS M 5000(시험방법 2511)에 의거하여 고착건조(Tack-free) 시간을 측정하였다. 건조조건은 온도 45°C, 상대습도 75%의 항온항습기 속에서 건조시켰다.

### 2.3.5. 내후성

제조된 도료도막의 내후성을 측정하기 위해 Q-

SUN사의 측진내후성 시험기(Xenon Test Chamber Q-SUN/1000)를 이용하여 실험을 하였으며 Xenon arc light의 전체조사 파장 중 420 nm의 파장에서 광량을 0.68 W/m<sup>2</sup>로 Chamber내의 블랙페널 온도를 65°C로 조정하여 실험하였다.

### 2.3.6. 색차

내후성 평가 동안 도막의 색변화를 측정하기 위해 Technidyne사의 Brightimeter Micro S-5를 사용하여 명도(L\*), 색도좌표(a\*, b\*)를 측정하였다. 식 (2)에 의해 색차( $\Delta E^*$ )를 측정하였다.

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (2)$$

$L^*$ : Lightness,  $a^*$ ,  $b^*$  : Chromaticity coordinate,  
 $\Delta L^* = L^*_{\text{b}} - L^*_{\text{f}}$ ,  $\Delta a^* = a^*_{\text{b}} - a^*_{\text{f}}$ ,  $\Delta b^* = b^*_{\text{b}} - b^*_{\text{f}}$   
 $\text{b}$  : Value measured before Xenon arc exposure  
 $\text{f}$  : Value measured after Xenon arc exposure

### 2.3.7. 광택도

내후성 평가 동안 도막의 광택도 변화를 측정하기 위해 Technidyne사의 Glossmeter Model 480A를 사용하여 75°의 광택도를 측정하였다.

### 2.3.8. 접촉각

내후성 평가 동안 도막의 접촉각 변화를 측정하기 위해 S.E.O.사의 Phoenix300을 사용하여 측정하였으며 측정용액은 중류수를 이용하였다. 측정방법은 중류수를 10 µL 정도로 시편의 표면에 떨어뜨린 후 1 분 경과 후 접촉각을 측정하였다. 측정온도는 19.6°C, 상대습도 33%이었다.

### 2.3.9. 모풀로지

내후성 평가 전후의 도막의 표면 모풀로지(Morphology)의 변화를 보기 위해 Scanning electron microscopy (SEM, JSM 5410LV, 서울대학교 NICEM 소재)를 이용하여 ×300 배율로 표면을 분석하였다.

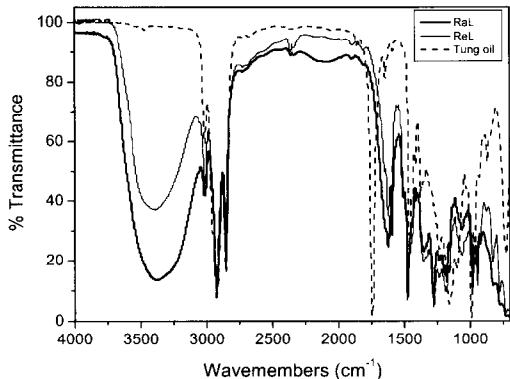


Fig. 1. IR spectra of Korean *Rhus* lacquers and tung oil(RaL; Raw Korean *Rhus* Lacquer, ReL; Refined Korean *Rhus* Lacquer).

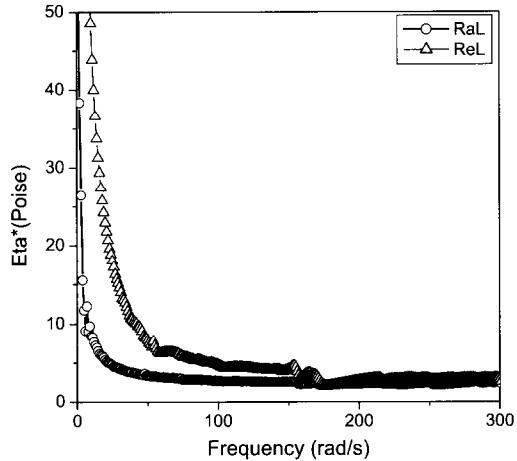


Fig. 2. Dynamic viscosities of Korean *Rhus* lacquers.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 동유에 혼합된 생칠과 정제칠의 특성

Fig. 1은 외장용 도료를 제조하기 위해 혼합한 생칠(raw *Rhus* lacquer: RaL), 정제칠(refined *Rhus* lacquer: ReL) 및 동유의 IR 스펙트럼을 보여 주고 있다.

김 등(1999), 최 등(1999)의 실험결과와 유사하게 정제칠 및 생칠의 분석결과 3382~3386 cm<sup>-1</sup> 의 -OH group, 우루시올의 측쇄기에 의해 발생하는 2852~3013 cm<sup>-1</sup>의 -CH<sub>3</sub>-,-CH<sub>2</sub>- group 및 1620~1651cm<sup>-1</sup>의 지방족 및 방향족 C=C group 등을 나타내는 특성 피크가 관찰되었으며 특히 본 실험결과 생칠 및 정제칠의 -OH group 피크의 차이가 큰 것으로 나타났다.

Fig. 2는 동적점탄성 측정장치를 이용하여 생칠과 정제칠의 동적접도를 측정하였으며 150 rad/s 이하에서는 정제칠의 동적접도가 높은 것으로 나타났으며 150 rad/s 이상에서는 거의 유사한 동적 접도를 보여 주었다. 양 등(2000)은 생칠과 정제칠의 차이는 정제 과정을 통해 25%~2%로 줄어드는 수분의 함유량에 따라 구분되고 애멸전을 이루고 있는 용액상의 분산 형태가 다르다고 설명하였다. 또한 정제칠은 생칠에 비해 애멸전 입자가 작고 고르게 용액 내에 분산상을 보여주고 정제 과정 중 우루시올의 산화가 일어나서

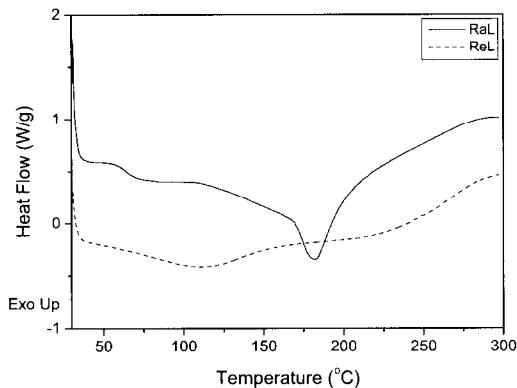


Fig. 3. DSC thermograms of Korean *Rhus* lacquers.

우루시올 이합체 생성과 함께 점도가 증가하게 된다고 설명하여 본 실험과 유사한 결과를 보여 주었다.

Fig. 3은 생칠과 정제칠의 경화특성을 보여 주고 있으며 생칠의 경우 경화특성 피크가 뚜렷하게 나타난 반면 정제칠의 경우 경화특성 피크를 거의 구별할 수 없었다. 최 등(1999)에 의하면 생칠이 정제칠에 비해 경화속도가 빠르다고 설명하였으며 이것은 윗칠의 경화를 일으키는 효소인 락카제는 윗칠의 고무질에 위치해 있으며 이 효소가 이들로부터 자유로워지기 위해서는 수분이 필요하기 때문이라고 설명하였다. 또

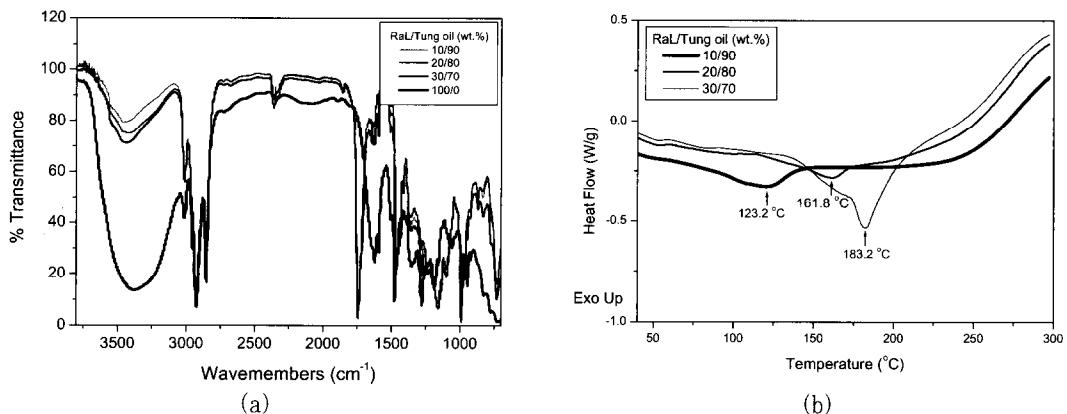


Fig. 4. FT-IR spectra (a) and DSC thermograms (b) of coatings as a function of mixing ratios of raw Korean *Rhus* lacquer and tung oil.

Table 1. Enthalpy of curing as a function of mixing ratios of raw Korean *Rhus* lacquer and tung oil.

Lacquer type	Mixing ratios of <i>Rhus</i> lacquer/Tung oil(wt.%)	Enthalpy ( $\Delta H$ ; J/g)
RaL	10/90	20
	20/80	30
	30/70	113

Table 2. Tack-free times of coatings as a function of mixing ratios of Korean *Rhus* lacquer and tung oil.

Lacquer type	Mixing ratios of <i>Rhus</i> lacquer/Tung oil(wt.%)	Tack-free time (hours)
RaL	10/90	36
	20/80	48
	30/70	96
ReL	10/90	24
	20/80	36
	30/70	60

한 효소에서 일어나는 산화 반응에 산소가 요구되며 때문에 옻칠의 경화에는 산소와 수분이 필수적이라고 설명하였다. 그러나 본 실험에서 생칠과 정제칠의 경화특성을 측정하기 위해 질소 환경에서 실험하였기 때문에 정제칠이 생칠에 비해 경화특성이 좋지 않은 것은 감소된 수분 등의 영향으로 생각된다.

Fig. 4-(a)와 (b)는 동유에 생칠을 10, 20 및 30 wt.% 혼합하여 제조한 도료의 FT-IR 스펙트럼 측정 결과와 시차주사 열량계의 측정결과로써 생칠의 혼합량이 증가함에 따라서 3382~3386  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 -OH group 피크와 경화온도가 증가함을 보여 주었다. -OH group 피크는 생칠을 구성하는 우루시올 및 수분 등에 존재하는 -OH group에 의해서 나타나는

특성 피크로 동유에 생칠이 혼합됨에 따라서 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 4-(b)에 나타난 것과 같이 동유에 생칠을 혼합함에 따라서 경화온도가 증가하였으며 이것은 생칠에 포함되어 있는 수분 등의 영향 때문으로 생각된다. 동유는 중합형의 건성유로 공역 2 중결합을 가지고 있으며 요오드가가 비교적 낮은데도 불구하고 건조성이 좋은 것으로 보고되고 있다. Table 1은 동유에 생칠을 혼합하여 제조한 도료의 엔탈피( $\Delta H$ ) 변화를 보여 주고 있으며 생칠의 혼합량이 증가할수록 경화하는데 더 많은 에너지를 필요로 하는 것으로 나타났다.

Table 2는 생칠 및 정제칠을 동유에 혼합하여 제조된 도료에 대한 고착건조(Tack-free) 시간을 측정한

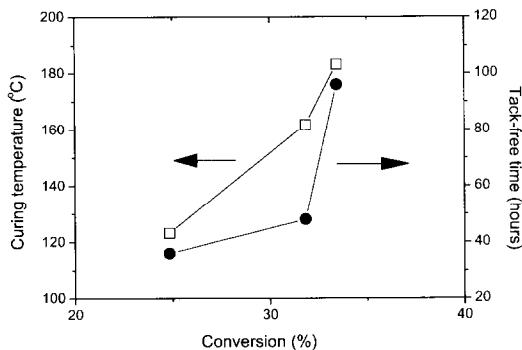


Fig. 5. Relationship between conversion, curing temperature and track-free time as a function of mixing ratios of raw Korean *Rhus* lacquer and tung oil.

결과로 동유에 생칠 및 정제칠이 혼합됨에 따라서 고착건조까지 시간이 증가되는 것으로 나타났다. 또한 동유에 생칠 및 정제칠을 혼합한 경우를 비교하면 정제칠을 혼합한 경우가 생칠을 혼합한 경우에 비해 고착건조시간이 감소됨을 보여 주었다. 이것은 생칠에 함유된 다양한 수분 등에 의한 영향으로 생각되나 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 보는 것과 같이 동유에 생칠의 혼합량이 증가됨에 따라 -OH group, 경화온도 및 고착건조 시

간이 증가함을 보여 주어 이들간에 상관관계가 있음을 보여 주었다.

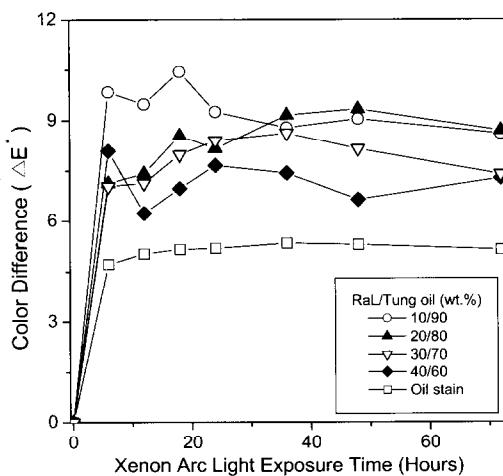
### 3.1.2 동유를 함유하는 옻칠도막의 내후성

Fig. 6은 내후성 평가 동안 제조된 도료의 경화 도막에 대한 색차 변화를 보여 주고 있다. 실험결과 초기 내후성 평가 기간 동안 급격한 변화를 보여 주었으며 내후성 평가 6시간 후에서부터 거의 일정한 상태를 유지하였다. Fig. 6-(a)과 (b)에 나타난 것과 같이 생칠과 정제칠의 혼합량이 많아질수록 색차값이 감소하는 경향을 보여 주었다.

최 등(1999)은 옻칠도막과 촉진내후성 실험에 의해 옻칠도막의 내후성을 평가하였으며 옻칠도막이 자외선에 의한 산화반응으로 인하여 광분해 반응을 일으켜 열화가 되고 색상이 점점 누렇게 변화하며 취성(Brittleness)이 높아진다고 설명하여 본 실험과 유사한 결과를 보여 주었다.

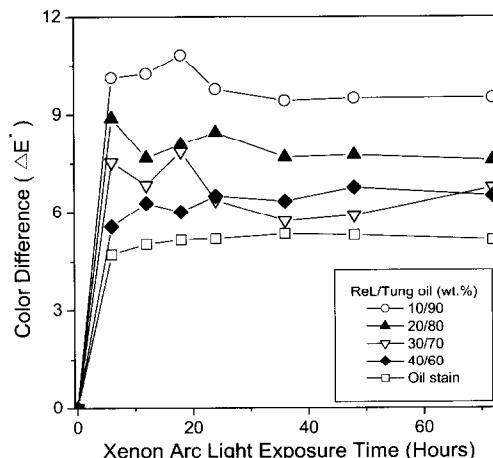
또한 김 등(1999)은 옻도막에 대한 촉진내후성 실험결과 짙은 갈색의 도막이 촉진내후성 실험 후 연한 갈색으로 퇴색된다는 것을 보여 주어 본 실험과 유사한 결과를 보여 주었다.

특히 동유에 생칠을 40 wt.% 혼합한 경우와 정제칠을 30 또는 40 wt.% 혼합한 경우 기존에 목조주택



(a)

Fig. 6. Discolorations of tung oil mixed Korean *Rhus* lacquers as a function of Xenon arc light exposure time.



(b)

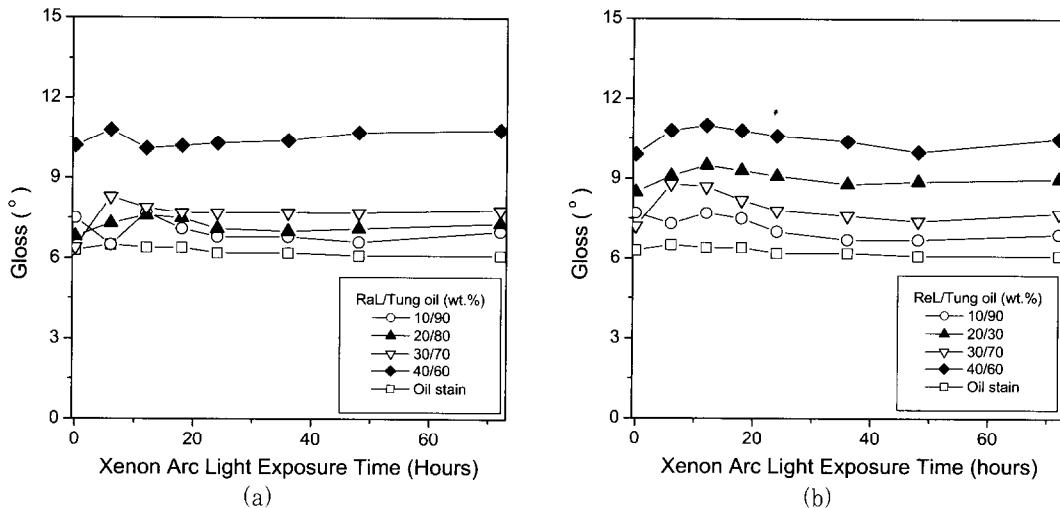


Fig. 7. Gloss changes of tung oil mixed Korean *Rhus* lacquers as a function of Xenon arc light exposure time.

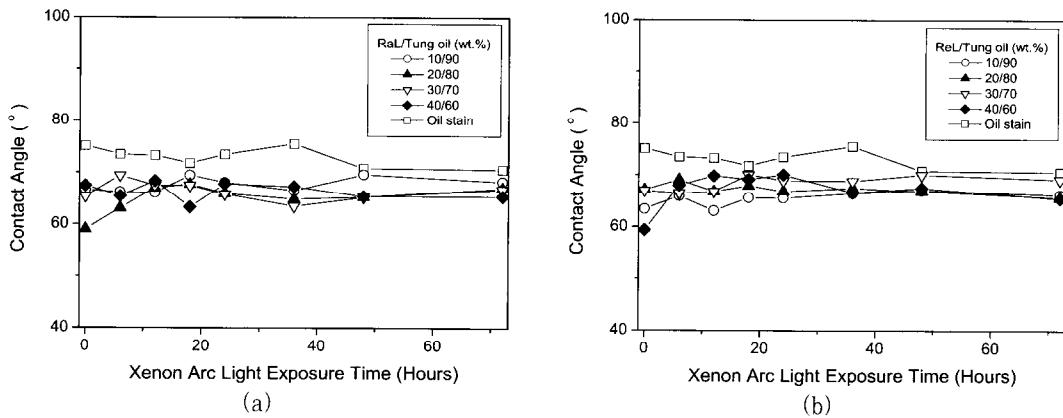


Fig. 8. Contact angle changes of tung oil mixed Korean *Rhus* lacquers as a function of Xenon arc light exposure time.

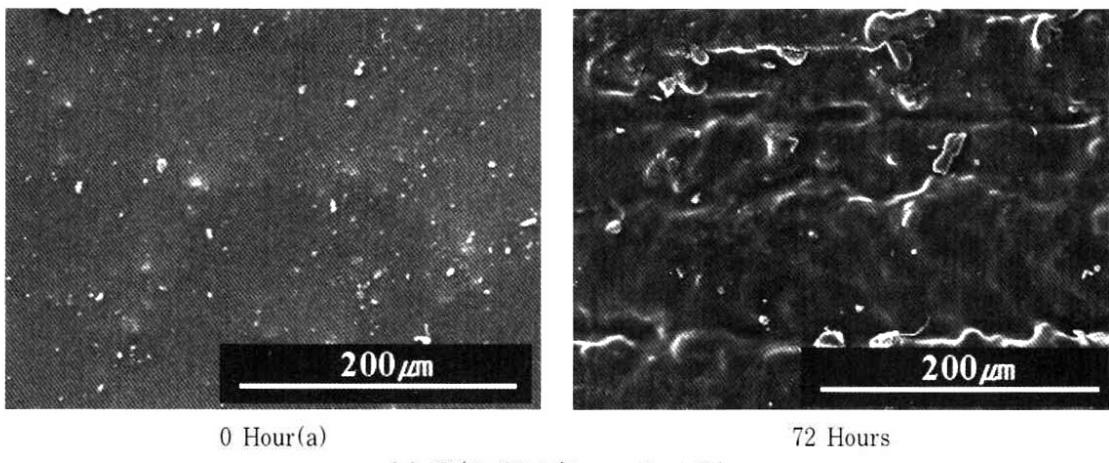
외장용 도료로 사용하는 오일스테인(밝은 갈색)과 거의 유사한 색차를 보여 주었다.

Fig. 7은 내후성 평가 동안 광택도의 변화를 보여주고 있으며 동유에 생칠 또는 정제칠을 혼합해 제조한 모든 도막의 광택도 변화가 거의 없는 것으로 평가되어졌다. 또한 기존의 목조주택 외장용 도료로 사용하는 오일스테인과 비교해 볼 때도 거의 유사한 경향을 보여주었다.

일반적으로 광택도의 변화는 도막표면의 상태와 아

주 밀접한 관계가 있으며 Kumanotani(1995, 1998)는 17년 동안 실온에 놓아둔 생칠과 정제칠 도막에 대한 내구성 실험에서 두 도막 사이의 유리전이온도와 가교밀도에 차이가 있는 것을 보여 주었으며 그 이유로 두 도막사이의 모폴로지(Morphology)의 차이 때문이라고 설명하여 본 실험에서 측정된 생칠 및 정제칠이 혼합된 도막 사이의 광택도 차이를 설명할 수 있었다.

Fig. 8은 내후성 평가 동안 도막표면의 소수성 및



(a) 30/70 (RaL/Tung oil wt.%)

**Fig. 9.** Morphology change of tung oil mixed raw Korean *Rhus* lacquer before/after Xenon arc exposure.

친수성 변화 정도를 보여 주는 종류수의 접촉각 변화를 보여 주고 있으며 내후성 평가 동안 모든 도막의 접촉각 변화는 약간 변화하는 것으로 평가되어 내후성 평가 기간동안 우수한 도막의 성능을 보여 주었다.

Kumanotani (1998)은 옻칠도막이 형성된 후 외부 환경에 노출되면 옻칠도막내의 폐늘핵을 가지고 있거나 없는 측쇄가 호기성 산화에 의해 가교결합되고 동시에 열화가 계속적으로 진행된다고 설명하였으며 이런 현상이 도막을 일정기간 동안 우수한 내후성을 갖게 하는 것으로 생각된다. 또한 김 등(1999)은 옻도막에 대한 촉진내후성 실험결과 300시간의 촉진내후성 시험에서 옻도막에 이상이 없는 것으로 나타나 본 실험과 유사한 결과를 보여 주었다.

내후성 실험결과 기존의 목조주택 외장용 도료로 사용하는 오일스테인과 비교해 볼 때도 거의 유사한 경향을 보여 주었다.

Fig. 9은 동유에 생칠을 30 wt.% 혼합한 도막의 내후성 평가 전후의 모폴로지 변화를 보여 주고 있으며 내후성 평가 후 도막의 표면이 거칠어진 경향을 보여 주었다.

이 · 김 (1987)은 옻칠도막에 적외선(200~400 nm) 처리를 약 400시간 조사한 후 도막의 평가를 하였으며 표면에 작은 입자들이 분산되어 있고 여러 할렬(Checking)들이 많이 나타난다고 보고하였다. 이를

통해 내후성 평가가 장기간 계속되어질 경우 도막의 광택에 가장 큰 영향을 미치는 도막의 할렬 및 박리 등이 일어날 수 있다는 것을 예측할 수 있었다. 또한 최 등 (1999)은 정상적인 옻칠도막에 비해 자외선에 폭로된 옻칠도막의 경우는 미세한 구멍들이 훨씬 많으며 이것은 외부의 자외선에 의해서 우루시올 중합체층이 풍화되어 소실되면서 새로운 층이 형성되는 과정으로 생각되며 시간이 지남에 따라 최종적인 내부층이 소실되면 전체의 도막이 붕괴된다고 설명하여 본 실험에서 나타난 표면 거칠음을 설명할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 식물성 오일인 동유에 국내산 생칠 또는 경제칠을 10, 20, 30 및 40 wt.% 혼합하여 외장용 도료를 제조하고 기존의 외장용 도료인 오일스테인과 내후성을 비교하여 목조주택 외장용 도료로서의 가능성을 제시하려고 하였다.

생칠, 경제칠 및 동유를 혼합하여 제조된 도료의 성질에 대한 실험결과를 보면 생칠이 경제칠에 비해 화학구조 내에 존재하는 -OH group이 많으며 경화특성이 좋은 것으로 나타났으며 동적점도는 경제칠이 생칠에 비해 Frequency 150 rad/s 이하에서는 높은 것으로 나타났다. 그러나 150 rad/s 이상에서는 거의

비슷한 수준의 동적 점도를 보여 주었다. 또한 동유에 생칠을 혼합할수록 화학구조내의 -OH group이 증가하고 경화온도가 증가함을 보여 주었다.

내후성 실험결과는 동유를 혼합하여 제조된 도막의 색차변화가 기존에 목조주택 외장용 도료로 사용하는 오일스테인에 비해 높게 나타났지만 동유에 생칠을 40 wt.% 혼합한 경우와 정제칠을 30 또는 40 wt.% 혼합한 경우 거의 유사한 색차변화를 보여 주었다. 색차를 제외한 광택도 변화, 접촉각 변화의 측정 결과는 오일 스테인의 변화정도와 유사한 결과를 보여 주어 본 연구에서 제조한 도료가 외장용 도료로 써의 가능성을 보여 주었지만 값비싼 옻칠도료를 외장용 도료로 사용하기 위해서는 한층 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

## 사 사

“이 논문을 수행함에 있어서 이 병후는 2003년도 두뇌한국21사업에 의한 장학지원을 받아 수행하였음.”

## 참 고 문 헌

- Kumanotani J. 1995. Urushi (oriental lacquer)-a natural aesthetic durable and future-promising coating. *Progress in Organic Coatings*. 26: 163~195.
- Kumanotani J. 1998. Enzyme catalyzed durable and authentic oriental lacquer: a natural micro-gelprintable coating by polysaccharide-glycoprotein-phenolic lipid complexes. *Progress in Organic Coatings*. 34: 135~146.
- Lee P. W. and H.J. Kim. 1990. Characteristics of hardening behavior of Korean Rhus lacquer by F. T.-I. R. Mogjae Gonghak. 18(1): 10~14.
- Niimura N., T. Miyakoshi, J. Onodera, and T. Higuchi. 1996. Characterization of *Rhus vernicifera* and *Rhus succedanea* lacquer films and their pyrolysis mechanisms studied using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 37: 199~200.
- 김선호 외. 1999. 옻칠의 신소재 활용을 위한 열적/전기적 특성연구. 산업자원부. 46~214.
- 김현경, 박미경, 유정아, 홍진후. 2001. 아크릴 모노머에 의해 개질된 옻칠의 표면 물성 및 경화과정에 관한 연구. 공업화학회. 12(4): 444~445.
- 김현중, 이병후. 2002. 천연도료의 개발동향-옻칠, 황칠, 캐슈 천연도료를 중심으로. 공업화학 전망. 5(5): 36~37.
- 송병민, 한재국. 1996. 옻나무 재배농가의 경영실태에 관한 연구. 한국산림경제학회. 4(1): 57~72.
- 송병민, 이 철. 2001. 옻나무의 주요 인자에 따른 옻채취량의 상관분석에 관한 연구. 한국산림경제학회. 9(2): 5 6~62.
- 송홍근, 한창훈. 2001. 옻칠의 정제기술에 관한 연구 (I)-생산지·생산시기에 따른 생칠과 옻칠의 특성 및 도막 특성. 한국목재공학회. 29(1): 32~35.
- 양장수, 김정식, 서덕종, 권무현, 최정길, 김극태. 2000. 옻칠액의 유변학에 관한 연구. 응용화학. 4(1): 282~287.
- 이필우, 김현중. 1987. 한국산 옻도막에 관한 주사전자현미경적 고찰. 한국목재공학회. 15(3): 24~29.
- 정 균. 1985. 옻. 1~104.
- 정동찬. 1997. 옻칠-내구성이 가장 뛰어난 천연도료. 화학세계. 37(9): 42~43.
- 최종오 외. 1999. 생칠의 정제침화 및 활용을 위한 연구 개발. 산업자원부. 7~271.
- 현정오, 김만조, 이세표. 1993. 산칠량이 많은 옻나무개체의 선별에 관한 연구. 한국임학회지. 82(2): 123~124.
- 홍진후, 박미영, 김현경, 김양배, 최형기. 2000. 자외선 경화형 아크릴 모노머에 의해 개질된 옻칠의 물성. 공업화학회. 11(6): 693~694.