Journal of Radiation Industry 12(4) : 333~336(2018)

방사선에 의한 옻칠표면의 변화

윤 국 중[1,*]

[1]배재대학교 정밀응용과학부

Change of Lacquer Surface by Radiation

Guk-joung Yoon[1,*]

[1]*Devision of Fine Science and Engineering, Paichai University*

Abstract - Natural lacquer was cured at room temperature at a relative humidity of 60% at 27°C to obtain a lacquer film. Photolysis of lacquer was investigated by irradiating 1~75 kGy of gamma ray to this lacquer film. No significant changes were observed in the range of 1~10 kGy radiation. As the radiation doses were increased, the white spots were increased in the scanning electron microscope photographs. The increase of the white dots of the lacquer surface shows that the lacquer is degradation by radiation. As a result of IR spectral analysis of the lacquer surface with increasing irradiation dose, there was no significant change in 3,445 cm^{-1} hydroxide group, 2,900 cm^{-1} hydrocarbon group, and 993 cm^{-1} triene group. However, the 1,745 cm^{-1} carbonyl group was found to increase, and the 1,715 cm^{-1} unsaturated hydrocarbon group and the 1,463 cm^{-1} methylene group showed a tendency to decrease.

Key words : Radiation, Oriental lacquer, Degradation lacquer, Radiolysis, Surface change

서 론

옻칠은 다른 도료와는 특이하게 효소반응에 의한 3차원 구조의 견고한 도막을 형성하는 옻 도막은 외관이 미려하고 내구성이 뛰어나 약 4,000년 전부터 한국, 중국, 일본 등지에서 널리 사용되어 왔다. 옻칠도막은 뛰어난 내구성과 항균성, 방수성, 전기 절연성, 내화학성 등의 우수한 물성을 지니고 있어 각종 공예용품, 생활용품의 도장 이외에 기능성 산업용 도료로 사용될 수 있다. 또한 옻칠은 수천 년간 동양에서 이용되어온 우수한 무공해 천연도료로써 이제까지 개발된 어떠한 합성수지도 따라오지 못하는 훌륭한 물성을 지니고 있으며, 높은 전기저항과 내열성을 이용하여 전기절연도료에도 사용되었다(Nakamura 1960; Snyder 1989).

옻칠도막의 훌륭한 물성은 우루시올이 중합되어 입상으로 되며, 그 주위에 고무질 및 다당류가 코팅되어 보호막이 만들어진다고 알려져 있다. Kumanotani (1978)는 옻칠은 극성인 물과 비극성인 우루시올로 혼합된 옻칠의 내부를 살펴보면 우루시올상내의 물과 그 물속에 다당류나 당단백이 분포된 바다 중 섬과 같은 분포를 하고 있다고 하였다.

옻칠이 중합반응이 점진적으로 진행됨에 따라 도막 내에서 미세한 입자상이 균일하고 밀집한 상태로 형성되고 그 표면에는 당류가 외각을 형성하며 중합된 우루시올은 안쪽에 위치한다고 하였다. 이와 같이 형성된 도막은 산화반응이 일어나기 쉬운 우루시올 중합체는 산소가 확산되기 어려운 당으로 들러 쌓여 산화반응이 억제 되는 구조를 이루고 있다. 또한 완전히 건조된 도막의 표면은 우루시올 중합체가 형성되어 있으며 이 표면층은 산화방지제 역할을 하므로 산

* Corresponding author: Guk-joung Yoon, Tel. +82-42-520-5375, Fax. 070-4362-6307, E-mail. chim5375@pcu.ac.kr

화반응이 도막내부로 연쇄반응을 억제하고 있다. 그리고 내부에 존재하는 입자 층은 외부 우루시올 중합체 층이 환경적 영향으로 소실되게 되면 새로운 층은 산화반응이 연속적으로 일어나지 않게 하는 역할을 하게 된다. 최종적으로 내부 층까지 완전히 소실되어야 전체의 도막이 붕괴된다. 이러한 메커니즘에 의하여 옻칠도막은 몇 천 년 동안 그 도막을 유지하는 내구성을 갖게 된다(Kumanotani 1997).

Uchida *et al*. (2001)은 옻칠도막의 형성은 락카제에 의하여 우루시올이 산화되어 semiquinone라디칼을 생성하고 이 semiquinone라디칼은 불균등반응에 의하여 o-benzoquinone을 생성하게 된다. 생성된 semiquinone라디칼은 방향족 자유라디칼을 치환시켜 biphenyl 형태의 dimer를 형성한다. 또한 o-benzoquinone은 우루시올의 곁사슬은 allyl위치의 triene과 반응하여 수소를 빼앗아 옴으로써 다른 우루시올 분자에 첨가할 수 있는 라디칼을 생성하게 된다. 그러나 옻의 건조는 효소인 락카제만이 아닌 2단계반응으로 도막이 형성된다. 초기에는 효소에 의하여 경화가 시작되고 그 다음으로 산소산화가 주역이 되어 불포화 측쇄가 자동산화됨으로서 더욱 치밀한 가교 결합이 이루어진다고 보고하였다(Umey 1987).

이와 같이 옻칠은 3차원 망상구조의 안정성에도 불구하고 자외선에 의하여 광표백이 일어났다(Andrady *et al*. 1996). 또한 옻칠필름을 장시간 자외선에 노출시키면 옻칠도막은 광택을 잃으며 크랙이 발생하고, 박리가 일어난다(Hong *et al*. 2000). 이와 같은 노화현상은 모든 합성고분자들이 가지는 공통적인 특성이다. 고분자의 자외선 및 환경적 노화가 진행되는 화학적 경로는 잘 알려져 있다(Sasamori *et al*. 1990; Allen *et al*. 1992). 합성고분자의 자외선 및 환경적인 노화를 억제하기 위하여 첨가제를 첨가하고 고분자의 노화를 늦추는 연구가 많이 진행되어 왔다.

Hong *et al*. (2000)은 다른 합성고분자에서와 같이 옻칠에 자외선 안정제를 첨가하여 옻칠의 노화를 느리게 할 수 있다고 하였다.

Bamji (1992)는 저서에서 고분자 절연재료의 열화에 따른 전기적 특성 변화는 주로 사용 환경에 의존하지만 방사선에 특별히 취약하다고 하였다. 이 등(2003)은 폴리에틸렌의 방사선 열화는 산화반응에 기인한다고 하였으며, 박 등(2017)은 방사선에 의한 폐 폴리우레탄의 분해거동에서 500 kGy 이상의 방사선 조사하면 급격한 분해반응이 진행된다고 보고하였다.

옻칠은 높은 전기절연성, 내열성 및 내구성을 지닌 옻칠의 감마선에 대한 안정성을 조사함으로서 옻칠과 천연고분자에 대한 이해 증진과 천연고분자를 산업에 응용함으로써 천연고분자의 사용량의 증대를 가져올 것으로 기대된다.

재료 및 방법

1. 실험재료

옻칠재료는 옻칠정제연구소에서 구매한 중국산 옻칠을 사용하였다.

2. 샘플의 재조

일정한 두께의 옻칠도막을 얻기 위하여 유리판에 바코더(NO. 22)를 이용하여 습도막을 제조하였다. 옻칠의 상온건조는 칠장(온도: 27°C 상대습도 60%)을 사용하여 옻칠도막을 제조하여 시료로 사용하였다.

3. 옻칠의 방사선조사

감마선을 조사하여 옻칠도막의 변화를 유도하였다. 옻칠을 1 kGy·hr^{-1}의 선량율로 1~75 kGy를 조사하였다.

4. 특성분석

Shimadzu사의 FTIR Model 8700과 PIKE사의 ATR을 사용하여 분석하였다. 파장범위는 4,000~500 cm^{-1}에서 주사회수 128, resolution 6 cm^{-1}로 분석하였다.

5. 전자주사현미경

일본 Hitachi사의 S-300H를 이용하여 5 kV의 가속전압으로 감마선 선량에 따른 샘플의 표면을 관찰하였다.

결 과

본 연구에서는 방사선을 이용하여 옻칠의 열화에 따른 분해거동 특성을 연구하였다.

옻칠도막을 방사선에 노출시킨 결과 편광현미경으로 판독하려고 하였으나, 열화현상의 판독에 어려움이 있어 SEM (Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였다. Fig. 1은 방사선 조사에 따른 옻칠도막의 표면 SEM 사진이다. 정상적인 옻칠도막에 비하여 방사선 조사한 옻칠도막의 표면을 살펴보면 방사선에 노출되지 않은 옻칠도막의 표면은 미세한 하얀 점이 거의 보이지 않았다. 그러나 방사선에 노출된 옻칠도막에서는 방사선의 세기가 높아질수록 표면에 하얀 점들이 점차 많이 관찰되었다. 이러한 표면의 하얀 점들은 방사선의 에너지에 의하여 표면이 열화되었다는 것을 알 수 있었다.

옻칠도막에 방사선의 지속적이고 높은 강도로 노출될 경우 옻칠도막은 열화가 지속적으로 진행되어 옻칠도막은 표면으로부터 점차적으로 노화되어 최종적으로는 옻칠이 붕

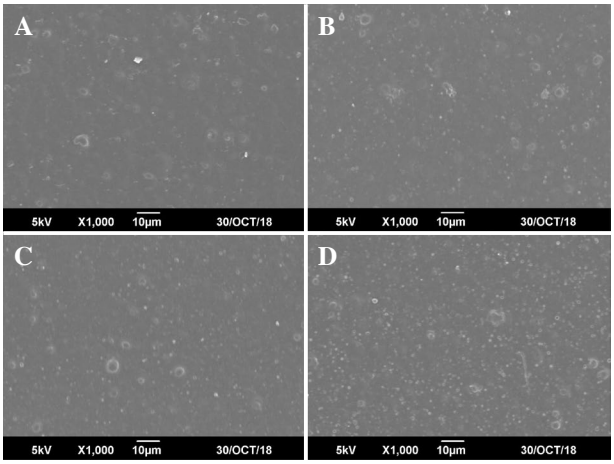

Fig. 1. SEM of (A) unexposed lacquer film, (B), (C), (D) radiation exposed lacquer film by 25 kGy, 50 kGy, 75 kGy.

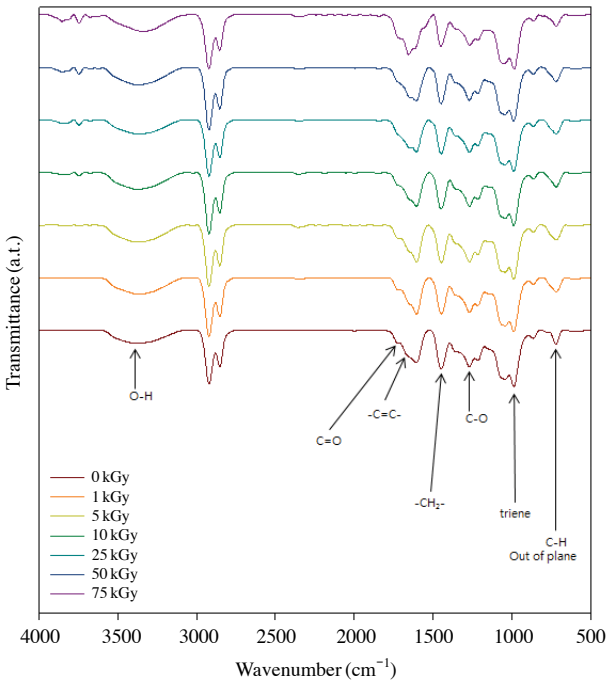

Fig. 2. FTIR-ATR spectra of oriental lacquer film. The radiation doses.

괴될 것으로 예상된다. 그러나 Yoshimi *et al.*(2006)은 연구에서 옻칠도막을 자외선에 노출이 진행됨에 따라 옻칠도막이 광택을 잃어버리며 도막에 크랙이 발생한다고 보고한 것과는 차이가 있다. 즉 방사선을 조사한 경우에는 크랙이나 부풀어 오름이 보이지 않았다.

방사선을 조사함에 따라 옻칠도막의 표면의 화학적 변화를 관찰하기 위하여 적외선분광법으로 조사하였다. 그 결과를 Fig. 2에 보였다.

Fig. 2는 감마선에 의해 노출된 옻칠의 ATR-FTIR 결과를

Table 1. Proportion of functional groups in oriental lacquer film for various radiation doses (R, T%)

Radiation dose (kGy)	1,730	1,715	3,445	1,463	993
0	44	55	22	69	89
10	45	54	23	68	88
25	55	56	21	62	87
50	52	53	23	55	86
75	73	50	22	51	88

각각 나타냈었다. ATR-FTIR 측정결과 옻칠의 특성 피크인 biphenyl 및 dibenzofuran 그룹들의 1,2,3,4-substituted 및 1,2,3,5-substituted benzene ring의 C-H out of plane 피크인 860 cm^{-1} 흡수피크와 중합체 곁사슬의 conjugated triene 피크 993 cm^{-1} 흡수피크, 우루시올의 hydroxyl 피크 3,445 cm^{-1} 흡수피크, 다당류의 1,070 cm^{-1} 및 당단백의 amide 피크 1,580 cm^{-1} 흡수피크가 나타나고 있다.

방사선 조사한 FTIR피크 조사한 결과 1 kGy~10 kGy 까지는 FTIR피크의 유의한 변화를 찾을 수 없었으며, 25 kGy 부터 카르보닐 흡수피크인 1,730 cm^{-1} 흡수피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 불포화흡수피크인 1,715 cm^{-1} 흡수피크가 감소하는 것으로 나타났다.

이것은 옻칠도막에 자외선을 폭로시킨 결과와 같은 결과를 보였다. Yoshimi *et al.*(2006)은 흑색옻칠도막 및 옻칠도막 필름에 자외선을 조사하고 그 결과를 연구하였는데 자외선을 조사시간에 따라 3,445 cm^{-1}의 Hydroxy피크와 1,740 cm^{-1}의 carbonyl피크와 1,715 cm^{-1}는 점차 증가하였고, 993 cm^{-1}의 triene피크와 2,900 cm^{-1}의 C-H피크가 감소한다고 하였다. 이와 같은 결과는 자외선에 노출된 옻칠도막의 분해 메커니즘은 옻칠도막 안에 다량 존재하는 불포화 고리, 방향족 치환기, 카르보닐기 및 이중결합체들이 자외선에 의하여 쉽게 여기 되어 에너지를 다른 분자에 이동시켜 광분해반응을 일으켜 분자사슬 절단으로 도막의 노화가 진행된다는 것은 잘 알려져 있다.

옻칠도막 필름을 감마선의 노출의 될 경우에는 Fig. 2와 Table 1에 나타낸 바와 같이 triene의 993 cm^{-1} 흡수피크와 2,900 cm^{-1}의 C-H피크가 감소한다는 것에 대한 유의한 변화를 확인할 수 없었으며, 3,445 cm^{-1}의 Hydroxy피크 또한 유의한 변화를 확인할 수 없었다. 그러나 carbonyl의 1,730 cm^{-1} 흡수피크는 증가하였으며, 불포화탄화수소 1,715 cm^{-1} 흡수피크는 감소하였고, methylene의 1,460 cm^{-1} 흡수피크는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

김과 신(2013)은 단파장 자외선(254 nm)에 노출된 고밀도 폴리에틸렌수지의 연구에서 CI지수(1720/1463)가 증가하면 분자사슬이 산화반응에 의하여 카르보닐기로 변하므로 폴리에틸렌의 물리적인 약화를 가져온다고 하였다. 본 연구에서도 75 kGy의 감마선이 조사된 흡수피크를 살펴보

면 카르보닐기의 증가와 메틸렌피크의 감소를 보여주고 있다. 이것은 지금까지 알려진 자외선에 노출된 옻칠도말의 분해 메커니즘인 옻칠도막 안에 다량 존재하는 불포화고리, 방향족 치환기, 카르보닐기 및 이중결합체들이 자외선에 의하여 쉽게 여기 되어 에너지를 다른 분자에 이동시켜 광분해반응을 일으켜 분자사슬 절단으로 도막의 노화가 진행된다고 한 메커니즘과는 다른 결과를 보임으로 감마선에 노출된 옻칠도막의 노화 메커니즘과는 다를 것으로 예측된다.

위와 같은 결과를 볼 때 옻칠에 대한 감마선의 영향을 광범위하게 연구해야 옻칠이 도막의 감마선 분해거동을 설명할 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 가공하지 않은 옻칠로 상온 경화시켜 도막을 얻었다. 이 옻칠도막에 감마선을 1~75 kGy 조사하여 옻칠의 광분해를 조사하였다. 조사한 결과 1~10 kGy에서는 유의한 변화를 보이지 않았으며 방사선의 선량이 증가함에 따라 하얀 점들이 증가하는 것으로 나타났다. 옻칠도막의 하얀 점들이 증가하는 것은 옻칠이 방사선에 의하여 노화된다는 것을 보여준다. 방사선 조사량의 증가에 따라 옻칠도막에 표면의 카르보닐그룹이 증가하는 것으로 나타났으며, 불포화 탄화수소그룹과 메틸렌그룹은 감소하는 경향을 보였다.

감마선에 의한 옻칠도막의 노화메커니즘의 규명은 더 많은 연구를 진행되어야 명확하게 알 수 있게 될 것이다.

참 고 문 헌

김창완, 신진용. 2013. 단파장 자외선(254 nm)에 노출된 고밀도 폴리에틸렌 수지의 카르 보닐 지수(CI)와 기계적 물석 변화의 관계에 관한 연구. 공업화학. **24**(2):138-143.

박종석, 안성준, 권희정, 정성린, 노영창, 임윤묵. 2017. 방사선에 의한 폐폴리우레탄의 분해거동. 방사선산업학회지. **11**(2):101-105.

이 청, 김기엽, 류부형, 임기조. 2003. TGA를 이용한 가교폴리에틸렌의 방사선 열화 평가. 산업안전학회지. **18**(2):50-55.

Allen NS and Edge M. 1992. Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization. Elsevier Applied Science, London and New York.

Andrady AL, Torikai A and Kobatake T. 1996. Spectral sensitivity of Chitosan phtodegradation. *J. Appl. Poly. Scie.* **62**: 1465-1471.

Bamji SS. 1992. Threshold voltage for electrical tree inception in underground HV transmission cables. *IEEE Trans. on EI.* **27**(2):402-404.

Hong JW, Park MY, Kim HK and Choi JO. 2000. UV-degradation chemistry of oriental lacquer coating containing hindered amine light stabilizer. *Bull. Korean Chem. Soc.* **21**(1):61-64.

Kumanotani J. 1978. Laccase-catalyzed polymerization of urushiol in precisely confined japanese lacquer system. *J. Macromol. Chem.* **179**(1):47-61.

Kumanotani J. 1997. Durable oriental Lacquer (Urushi) A self-surface renewable coating through effloresence in degradation of the core shell type microgel densely packed lacquer. *Shikizai Kyokaishi*. **70**(12):818-819.

Nakamura T. 1960. On the process of enzymatic oxidation of hydroquinone. *Biochem. Biophysics Res. Commun.* **2**:111-113.

Sasamori M, Egashira T and Kuwada K. 1991. Research on improving the urushi project. *Ishikawaken Kogyoushi Kenjyou Kenkyuhoukoku* **38**:38.

Snyder DM. 1989. An overview of oriental lacquer; art and chemistry of the original hightech coating. *J. Chem. Educ.* **66**(12):977-979.

Uchida H, Fukuda T, Miyamoto H, Kawabata T, Suzuki M and Uwajima T. 2001. Polymerization of Bisphenol A by purified laccase from Trametes villosa. *J. Biochem. Biophysics Res. Commun.* **287**:355-358.

Umey N. 1987. Oriental lacquer. *Conservation News*. **32**:23-25.

Yoshimi K, Rong L, Teruka K, Takayuki H and Tetsuo M. 2006. Deterioration of surface of lacquer film due to ultraviolet irradiation. *Surf. & Interf. Anal.* **38**:1311-1315.

Received: 6 October 2018
Revised: 9 November 2018
Revision accepted: 5 December 2018