옷과 옷에 아교를 배합한 천연접착제의 자외선에 의한 노화 특성 연구

안선아 | 김은경 | 장성윤¹
국립문화재연구소 복원기술연구실

Study of UV Degradation of Lacquer and Natural Adhesives Using Lacquer Mixed with Animal Glue

Sunah Ahn | Eun Kyung Kim | Sungyoon Jang¹

Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 34122, Korea

¹Corresponding Author: fkite@korea.kr, +82-42-860-9349

초록 생칠(L), 정제칠(TL), 생칠과 아교를 배합한 천연접착제(LG), 우루시올과 아교를 배합한 천연접착제(UG)의 자외선에 의한 노화 특성을 비교 분석하기 위해 도막 시편에 자외선을 조사하고 광택도, 주사전자현미경분석, 적외선분광분석, 인장전단 접착강도 측정을 수행하였다. 천연접착제 LG, UG의 광택 저하 속도는 생칠보다 다소 느렸고 손실률도 생칠보다 낮았다. 또한 생칠 도막의 표면은 자외선 노출 시간에 따라 다당류 층이 드러나 구형이 손상되면서 크랙이 발생한 것으로 관찰되었고 천연접착제 LG와 UG는 매끄러운 표면이 계속 유지됨을 관찰하였다. FT-IR 분석 결과 생칠과 정제칠 도막에서 자외선 조사 시간이 증가할수록 전체적으로 피크 세기가 감소하였고 천연접착제 LG는 변화가 없는 것으로 나타났다. 천연접착제 UG에서는 일부 피크가 사라졌고 전체적으로 세기가 감소했다. 생칠의 인장전단 접착강도는 자외선 노출 600시간 이후로 강도 값이 크게 떨어지는 것에 비해 천연접착제 LG와 UG의 접착강도는 다소 감소하거나 유지되었다. 선행연구 결과와 비교하면 옷과 아교를 이용한 천연접착제는 생칠에 비해 고온·고습에서도 큰 변화를 나타내지 않았고 자외선 조건에서도 물성을 유지하므로 생칠에 비해 내구적인 것으로 나타났다.

중심어: 옷, 아교, 천연접착제, 자외선, 노화

ABSTRACT In this study, we investigated the degradation of adhesives when exposed to ultraviolet light irradiation using samples of lacquer (L), treated lacquer (TL), lacquer mixed with glue (LG), and urushiol mixed with glue (UG). Four types of film specimens were collected under the ultraviolet exposure time, and gloss test, tensile shear strength test, scanning electron microscope analysis, and infrared spectroscopic analysis were conducted for the specimens. LG and UG showed lowering rate of gloss is somewhat later than L. Also, it was observed that with increasing exposure time to ultraviolet irradiation, the surface of L began to show spherical pits and cracks when the polysaccharide layers started to be exposed, whereas the surfaces of LG and UG remained smooth. The Infrared spectra of L and TL showed that the intensity of the overall peak decreased with increasing ultraviolet irradiation time. There was no change in the peak intensity of LG, but for UG, the peaks at 3013 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} and so on disappeared and the overall intensity declined. The tensile shear strength of LG and UG was maintained or increased as compared to the initial test, whereas the tensile shear strength of L decreased sharply after 600 h. LG and UG exhibited fewer changes as a result of high temperature

and humidity conditions, and they retained their strength under UV exposure. These results indicate that LG and UG are more durable than L when subjected to environmental change.

Key Words: Lacquer, Animal glue, Natural adhesives, UV light, Degradation

1. 서 론

옷은 옷나무 목질부에 상처를 내어 채취하는 유백색의 수액으로 심미성과 내구성이 뛰어나 도로로 널리 사용될 뿐만 아니라 접착 재료로도 사용되었다. 조선 후기의 실학자 이규경이 지은 오주서종박물고변(五洲書種博物考辨)에 따르면 깨진 자기를 붙이는 법에 “생옷으로 붙이면 떨어지지 않는다. 떨어지게 하려면 메밀 줄기의 잿물에 담근다.”는 기록(Lee, 2008)이 있으며 평택 대추리 유적에서 출토된 유물 연구를 통해 원삼국시대 이전부터 대형옹을 접합할 때 옷칠을 사용했었음을 확인한 바 있다(Cho *et al.*, 2010). 또한 옷을 사용한 백자 구연부 금속테두리 부착방법 연구를 통해 접착 재료로서 옷에 대한 실험 연구도 진행한 바 있다(Yang *et al.*, 2009). 생칠 수액의 구성 성분은 우루시올과 수분, 락카아제, 다당류, 당단백질 등으로 구성되어 있고 이 성분들은 유중수형(油中水形, water in oil)의 마이크로에멀션 형태로 우루시올 내에 다당류 등이 구형 입자로 균일하게 퍼져 있으며 락카아제의 효소 작용으로 우루시올 모노머가 산화-중합하면서 규칙적인 구조를 만들어 최종적으로 생칠 도막을 형성한다(Kumanotani, 1998).

옷은 건조 조건이 매우 까다롭고 건조시간 또한 오래 걸리기 때문에 접착제로 사용하기에는 어려움이 있어 이를 보완하기 위한 연구가 최근 진행되었다. 생칠과 아교를 배합하면 건조시간이 단축될 뿐만 아니라 상온-상습의 조건에서도 건조되고(Kim *et al.*, 2011), 배합비율 별로 접착 강도를 측정된 결과 합성수지 접착제와 유사한 강도를 나타내었다(Kim *et al.*, 2013). 또한 생칠과 아교를 배합한 천연 접착제가 쉽게 산화되는 점을 개선하고자 옷에서 추출한 우루시올과 아교를 배합한 결과 투명한 도막을 형성하였다. 이때 제조한 천연접착제의 배합비율 별 강도 측정을 통해서 최고 강도를 가지는 배합 부피비로서 생칠과 아교를 4:6으로 배합한 LG6과 우루시올과 아교를 6:4로 배합한 UG4를 선정하여 노화 및 물성 평가 실험에 사용하였다(Kim *et al.*, 2015).

국외에서는 자외선 조사에 의한 생칠 도막의 표면적 변화(Watanabe and Nagai, 1999a) 및 물리·화학적 변화

(Watanabe and Nagai, 1999b; Liu *et al.*, 2011)에 관한 메커니즘 연구(Kamiya *et al.*, 2011) 등의 옷칠 도막의 노화에 관한 기초적인 연구를 토대로 자외선에 취약한 옷 도막의 연구가 오랜 기간 심층적으로 진행되고 있다(Nakagoshi and Yoshizumi, 2011; Le Hô *et al.*, 2013). 그러나 국내에서는 주사전자현미경을 통한 원주산 옷 도막의 자외선 노화 연구와 고대칠기와 비교 분석을 위한 자외선 인공열화 칠편의 연구 등이 진행된 바 있으나 옷 도막에 대한 체계적인 노화 연구는 미비한 실정이다(Lee and Kim, 1987; Kim, 2007).

이 연구에서는 국내산 옷 도막의 자외선 조사에 따른 물리적 특성 변화를 기초로 옷에 아교를 배합한 천연접착제 도막의 자외선에 의한 노화 양상을 비교 분석하여 천연접착제의 광노화에 관한 기초 자료를 마련하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시료 준비 및 도막 시편 제작

생칠은 강원도 원주산을 사용하였고 정제칠은 원주산 생칠의 불순물을 제거하여 정제한 것으로 사용하였다(Jung, 2006). 생칠의 주성분인 우루시올은 아세톤을 용매로 2시간 교반 시킨 후 12시간 정치하여 분리된 상층액을 분취하는 액체-액체 추출법(Liquid-Liquid Extracting method; LLE)으로 수득하여 사용하였고 아교는 일본산 소(牛) 막대 아교를 잘게 부수어 증류수와 1:1 중량비로 24시간 불린 뒤 중탕하여 사용하였다. 천연접착제 2종은 생칠에 아교를 배합한 접착제(LG)와 우루시올에 아교를 배합한 접착제(UG)이고 각각 배합비율별 인장전단 접착강도 값을 참고로 최고 강도 값을 갖는 LG6(생칠4:아교6, 3.20 N/mm²)와 UG4(우루시올6:아교4, 3.44 N/mm²)를 선정하여 실험에 사용하였다(Kim *et al.*, 2015) (Figure 1).

도막 시편은 어플리케이터를 사용하여 0.1 mm 이하의 박막 시편을 제작하였고 생칠과 정제칠 도막은 건조 조건의 특이성을 고려하여 완전 경화를 위해 고습한 환경(80±3%, 23±1℃)의 항온항습기(TH-PE, JEIO TECH,

Korea)에서 7일 동안 건조시켰으며 천연접착제 2종(LG, UG)은 상온·상습의 실험실 환경에서 건조시켰다(Figure 2A, 2B). 완전 건조시킨 천연접착제 4종은 각 측정 방법에 알맞은 크기인 5×5 mm, 1×1 mm로 일정하게 재단하여 사용하였다. 또한 접착강도를 측정하기 위해 KS M 3734(접착제의 인장전단 접착 강도 시험 방법)를 근거로 시험 규격(100×25×10 mm)을 준수하여 제작한 토기(웅기토, 1100℃ 소성) 피착재에 0.3 g씩 동량의 접착제를 발라 시편을 제작하였다(Figure 2C, 2D).

2.2. 노화 조건 및 물성 분석 방법

자외선 노화 방법은 KS M ISO 4892-3(플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로 시험 방법_제3부: 자외선 형광램프) 시험 방법에 근거하여 자외선 노화시험기(ATLAS UV2000, Atlas Material Testing Technology LLC, USA)에서 유형 1A 형광 UV 램프(UVA-340 nm, $0.76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$)를 사용하여 24시간 연속으로 노출하였고 내부 온도는 $38 \pm 1^\circ \text{C}$ 로 조절하였다. 자외선 노화시킨 도막 시편은 표면 관찰을 위

Figure 1. Adhesive samples. (A) Raw lacquer (L), (B) Lacquer mixed with animal glue (LG), (C) Urushiol mixed with animal glue (UG).

Figure 2. Sample preparation for measuring mechanical strength. (A, B) Film by applicator, (C, D) Pottery substrate for tensile shear strength.

해 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20일에 채취하였고 토기 시편은 자외선 조사에 노출되는 면이 도막 시편에 비해 적은 점과 선행 연구(Ahn *et al.*, 2015)와의 접착강도 비교를 고려하여 15, 25, 35, 45일에 채취하였다(Figure 3).

자외선 조사에 사용한 형광 UV 램프의 UVA-340 nm에서의 조사 세기는 $0.76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 으로 이는 1 m^2 에 조사되는 초당 에너지 방사 세기이다. 여기에 노출 시간을 곱하면 조사량이 되는데 20일의 경우 $1,313 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 으로 계산되고 이 값은 기상청에서 제공하는 대전지역 연평균 총 수평면 일사량 $4,996 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 의 6.8%에 해당하는 총 UV 조사량 $340 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 의 약 3.8배이며, 45일의 경우는 $2,954 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 으로 약 8.6배가 된다(CIE Pub. 85, Tab. 4).

자외선 노화시킨 도막 시편은 광택 및 색도 변화를 측정하기 위하여 색차계(BYK Gardner, Spectro-guide, Germany)를 이용하였고 주사전자현미경(JSM-IT300LV, Jeol, Japan)을 통하여 도막 표면의 변화를 관찰하였다. 또한 자외선 조사 시간에 따른 내부적인 화학 결합의 변화를 확인하기 위하여 적외선분광분석기(Hyperion 3000, Bruker, Germany)를 이용하여 동량의 시료를 펠렛 형태로 분석하였으며 인장전단 접착강도를 측정하기 위하여 만능재료시험기(AG-X

plus 20 kN, Shimadzu, Japan)로 로드셀 20,000 N, 시험 속도는 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 으로 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광택도 및 색도

천연재료인 생칠(L)과 정제칠(TL), 생칠과 아교를 배합한 천연접착제(LG) 및 우루시올과 아교를 배합한 천연접착제(UG)로 도막을 제작하였다. 그 결과 생칠은 $0.1 \text{ mm} \geq$ 두께로 일정하게 도막을 형성하지만 마이크로에멀션의 불균일한 분포가 육안으로 확인되었으며 노출면에는 주름을 동반하여 경화되었고 짙은 검갈색으로 일정 강도를 가지는 박막 형태였다. 정제칠은 생칠과 색과 강도 면에서 비슷하지만 생칠보다 균일한 농도로 표면이 매끄럽게 경화되었다. 생칠과 아교를 배합한 LG는 짙은 갈색으로 불균일하게 뭉친 상태를 보였고 탄성이 저하되어 잘 부러지는 성질의 박막으로 건조되었다. 우루시올에 아교를 배합한 UG는 배합 직후 불투명한 미색을 띠다가 완전 건조되면 투명하고 옅은 노란색의 신축성을 가지는 투명한 박막을

Figure 3. Sample arrangement (A) and experimental equipment for ageing (B).

Figure 4. Adhesive film samples under UV exposure (from left to right 0, 48, 96, 144, 192, 240, 360, 480 h). (A) Lacquer (L), (B) Treated lacquer (TL), (C) Lacquer mixed with animal glue (LG), (D) Urushiol mixed with animal glue (UG).

형성하였다. Figure 4는 천연재료 접착제 4종의 도막 시편을 자외선 조사 시간 별로 나열한 것이다.

Figure 5에서는 박막 형태로 완전 건조시킨 천연접착제 4종의 자외선 조사 시간에 따른 광택도 변화를 그래프로 나타내었다. 자외선 조사 전의 도막 광택을 비교해 보면 정제칠, 생칠과 아교를 배합한 LG 및 우루시올과 아교를 배합한 UG의 광택이 생칠보다 높았다. 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 천연재료 접착제 4종 모두 최종적으로 광택이 감소하는 것으로 나타났고 생칠과 정제칠의 광택 감소 변화를 비교하였을 때 급격하게 변하며 떨어지는 생칠과 달리 정제칠은 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 생칠과 아교를 배합한 LG의 광택 변화가 생칠과 비슷한 패턴으로 크게 감소하였고 우루시올과 아교를 배합한 UG는 전체적으로 감소폭이 낮았다. 광택도의 감소율을 계산한 결과 생칠이 76%로 가장 높았고 정제칠 40%, 생칠과 아교를 배합한 LG가 47%, 우루시올과 아교를 배합한 UG는 37%로 가장 낮았다. 생칠 도막의 광택 손실률이 가장 높았고 그 다음으로 생칠과 아교를 배합한 LG가 정제칠보

다 높은 것으로 보아 광택 손실의 주원인이 생칠에 있는 것으로 판단된다.

천연접착제 4종의 명도 변화를 측정한 결과, 생칠은 명도 변화가 거의 없었고 정제칠과 생칠에 아교를 배합한 LG는 자외선 조사 192시간부터 변화가 시작되어 480시간에서는 약간 증가하였으며 우루시올과 아교를 배합한 UG의 명도는 자외선 조사 초기에 크게 떨어지고 96시간 이후로 거의 변화가 없었다(Figure 6A). 그리고 생칠을 제외한 천연재료 접착제 3종(TL, LG, UG)의 a^* , b^* 값의 변화가 자외선 노화 시간에 따라 크게 변하는 것으로 나타났으며 노화 전후의 ΔE^* 값이 생칠은 2.05, 정제칠 20.29, 생칠과 아교를 배합한 LG는 19.10이고 우루시올과 아교를 배합한 UG가 36.08로 변화폭이 가장 큰 것으로 나타났(Figure 6B).

3.2. 주사전자현미경 분석

자외선 조사 시간에 따른 생칠 도막의 표면 변화를 관찰한 결과, 다소 매끄럽던 표면이 48시간에서는 내부에 있던

Figure 5. Gloss variation of adhesives under UV exposure. (A) Lacquer and treated lacquer, (B) Lacquer mixed with animal glue (LG) and urushiol mixed with animal glue (UG).

Figure 6. Chromaticity variation of adhesive under UV exposure. (A) Brightness, (B) Chromaticity.

구형의 알갱이들이 드러나기 시작하여 96시간에서는 드러난 알갱이들이 파인 형태의 거친 표면이 확인되었다. 그리고 192시간에서는 다시 처음 표면과 비슷하게 매끄러운 표면으로 관찰되었고 240시간에 다시 내부의 알갱이들이 드러나는 것을 볼 수 있었다. 생칠은 우루시올 고분자 내에 유중수형의 다당류가 분포된 구조적인 특징(Kumanotani,

1998)을 가지고 있기 때문에 자외선 노출 시간이 증가함에 따라 표면에 있던 다당류가 손상되면서 새로운 층이 드러나는 것이며 노화 시간이 증가할수록 표면 손상 범위가 넓어지고 480시간에는 크랙이 발생하는 것으로 판단된다 (Figure 7).

자외선 조사 시간에 따른 정제칠의 표면 변화를 살펴보

Figure 7. SEM image ($\times 500$) of lacquer (L) according to UV exposure time.

Figure 8. SEM image ($\times 500$) of treated lacquer (TL) according to UV exposure time.

Figure 9. SEM image ($\times 500$) of adhesive samples (LG and UG) before and after UV exposure.

면 알갱이로 보이는 비슷한 크기의 다당류 입자들은 $1\ \mu\text{m}$ $\geq$ 로 생칠보다 작은 크기였고, 5-10 μm 정도의 크기로 입자들이 뭉쳐 있던 생칠과 달리 균일하고 오밀조밀하게 분포되어 있었으며 조사 시간이 증가함에 따라 일부 구멍들이 생긴 것과 함께 360시간에서 크랙이 관찰되었다(Figure 8).

Figure 9는 생칠에 아교를 배합한 LG와 우루시올에 아교를 배합한 UG의 표면을 관찰한 결과이다. 조사 전 LG의 표면은 위상 차이로 인해 울퉁불퉁하게 관찰되었는데 이는 생칠과 아교가 불균일하게 뭉쳐져 배합되었기 때문으로 판단되며 UG는 균일한 표면이 관찰되었다. 천연접착제 2종 모두 자외선 조사 전후로 표면의 변화는 거의 없었으나 생칠에 아교를 배합한 LG의 480시간 시료에서는 크랙이 발생하였다. 자외선으로 노화시킨 아교 도막의 표면 변화를 관찰한 선행 연구 결과(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014)에서도 표면이 매끄럽고 자외선 조사 전후로 변화가 없었기 때문에 천연접착제 2종의

경우에도 주성분인 아교의 영향으로 표면변화가 거의 없는 것으로 판단된다.

3.3. 적외선분광 분석

생칠과 정제칠 도막은 자외선 노출 후 카테콜 링의 O-H $3,430\ \text{cm}^{-1}$, C-H 대칭과 비대칭 굽힘 진동 $2,926\ \text{cm}^{-1}$ 와 $2,854\ \text{cm}^{-1}$, C=C $1,653\ \text{cm}^{-1}$ 와 $1,623\ \text{cm}^{-1}$, CH_2 굽힘 진동 $1,463\ \text{cm}^{-1}$, C-O $1,074\ \text{cm}^{-1}$, 올레핀과 트리엔 $992\ \text{cm}^{-1}$, 긴 사슬 밴드 $724\ \text{cm}^{-1}$ 등의 피크가 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 전체적으로 피크의 세기가 서서히 감소하였다(Figure 10A, 10B). 이러한 피크 세기의 감소는 자외선 조사 같은 열화를 심하게 촉진시키는 상태에서 산화반응이 극단적으로 진행되어 일부 저분자화가 일어나는 것으로 생각된다(Ogawa and Jinnai, 2005). 다만 자외선 노출 전후의 스펙트럼을 비교하였을 때 $992\ \text{cm}^{-1}$ 의 트리엔 피크

Figure 10. FT-IR spectra of adhesive samples under UV exposure. (A) Lacquer, (B) Treated lacquer, (C) Lacquer mixed with animal glue (LG), (D) Urushiol mixed with animal glue (UG).

가 감소하고 $1,723\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=O 피크 세기가 노출 전 보다 상대적으로 증가하는 것을 관찰하였는데 이는 UV 노출 시간이 증가함에 따라 우루시올 사이드 체인이 산화되면서 디케톤화(diketonate)되고 다른 산화 생성물이 증가하기 때문이며 이러한 변화는 일반적인 광열화에 따른 산화반응과 유사한 결과이다(Kamiya *et al.*, 2006; Honda *et al.*, 2010; Kamiya and Nishimura, 2013).

생칠에 아교를 배합한 LG의 IR 피크 변화는 거의 없는 것으로 나타났다(Figure 10C). 반면 우루시올에 아교를 배합한 UG는 조사 전후 $3,013\text{ cm}^{-1}$, $1,593\text{ cm}^{-1}$, $1,406\text{ cm}^{-1}$, $1,241\text{ cm}^{-1}$, 945 cm^{-1} , 922 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 707 cm^{-1} 의 피크가 사라졌고 전체적으로 세기가 감소하였는데 이는 우루시올의 특징적인 피크(Lu and Miyakoshi, 2015)로 자외선의 영향을 받은 것으로 판단된다(Xia *et al.*, 2011) (Figure 10D). 주사전자현미경으로 관찰한 UG의 미세조직에서는 자외선 조사에 따른 변화가 관찰되지 않았으나 화학작용기의 변화가 관찰되어 구조적인 변화가 있는 것으로 생각된다.

Figure 11. Variation of tensile shear strength of adhesive samples under UV exposure.

3.4. 인장전단 접착강도

다음은 접착제로서 가장 중요한 특성 중 하나인 접착강도를 측정된 결과이다. 자외선 조사 전 생칠의 접착강도 2.82 N/mm^2 , 생칠에 아교를 배합한 LG 3.20 N/mm^2 , 우루시올에 아교를 배합한 UG 3.34 N/mm^2 , 아교 1.51 N/mm^2 으로 아교가 가장 낮았고 천연접착제 2종의 접착강도가 생칠보다 높은 것으로 나타났다. 그리고 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 생칠의 접착강도는 840시간 이후로 급격히 감소하고 천연접착제 2종도 소폭 감소하거나 유지하는 것으로 나타났다(Figure 11). 이 연구에서 생칠은 도막 형태로 완전히 노출되어 자외선에 의해 표면 손상과 화학작용기의 변화가 나타났지만 접착제로서 사용했을 때는 자외선에 직접 조사될 가능성이 낮은 편이다. 그럼에도 시간이 지남에 따라 자외선에 의해 접착강도가 낮아진 것으로 볼 때 낮은 자외선 조사량에도 영향을 받은 것으로 생각된다.

선행 연구(Ahn *et al.*, 2015)에 의하면, 고온과 고습 환경에서 노화시킨 시편과 자외선 조사 시편의 접착강도를 비교하였을 때 1,080시간 동안 생칠은 강도가 떨어지지 않고 약간 증가하였으나, 자외선 노화 환경에서는 상대적으로 급격한 접착강도 저하를 나타내며 자외선에 취약한 것으로 나타났다. 고온·고습·자외선의 환경조건에서 천연접착제 LG와 UG의 강도 변화는 크게 나타나지 않았다(Figure 12).

이러한 결과를 종합하면 생칠은 고온과 고습환경에서 강한 내구성을 나타냈지만 자외선에 의해 표면이 손상될 뿐 아니라 화학적 변화와 접착강도 약화 등의 물성 변화를 보였다. 반면 천연접착제 LG와 UG는 고온, 고습, 자외선에 의해 급격한 물성 변화는 나타나지 않았고 오히려 접착강도의 증가 또는 유지현상을 나타내 환경에 의한 내구성이 생칠에 비해 높은 것으로 판단된다.

Figure 12. Variation of tensile shear strength under temperature (100°C), humidity (80%) and UV light condition in the previous study (Ahn *et al.*, 2015). (A) Lacquer (L), (B) Lacquer mixed with animal glue (LG), (C) Urushiol mixed with animal glue (UG).

4. 결 론

이 연구에서는 옷과 옷에 아교를 배합한 천연접착제의 자외선에 의한 노화 특성을 분석하였다. 천연접착제 4종의 자외선 조사 시간에 따른 노화 특성 분석 결과, 생칠(L)은 자외선에 직접적으로 노출되는 표면층의 변화가 두드러지게 나타났고 접착 강도 측정 결과 물성도 저하된 것으로 나타났다. 이는 우루시올이 고분자화 되면서 내구성 높은 도막을 형성하지만 유증수형 에멀션 상태의 옷이 그대로 경화되면서 우루시올 고분자 내에 다당류 입자들이 박혀 있는 형태가 되고 이러한 도막의 특징적인 구조가 자외선 손상에는 매우 민감하다는 것을 의미한다. 또한 적외선분광 분석 결과 C=O 피크 세기가 상대적으로 증가하였는데 이는 UV 노출 시간이 증가함에 따라 우루시올 사이드 체인이 산화되면서 디케톤화 및 다른 산화 생성물이 증가한 것으로 판단된다. 정제칠(TL)은 생칠과 노화 양상이 크게 다르지 않지만 물성의 저하 폭이 균일하면서 일정하게 감소하는 것으로 나타났다. 아교와 배합한 천연접착제 2종(LG, UG)의 도막은 생칠보다 광택도가 높았고 자외선 노출 시간에 따른 광택 저하는 생칠보다 낮게 나타났으며 접착강도도 거의 유지되었다. 그러나 우루시올과 아교를 배합한 UG의 경우 적외선분광분석 결과 내부적으로 우루시올에 기인한 구조적인 변화가 있었고 투명했던 도막이 노란색으로 짙어졌지만 접착강도는 거의 유지되었다.

옷과 옷을 이용한 천연접착제는 자연에서 얻은 천연수지로서 기존 문화재 복원용으로 사용되고 있는 합성수지 접착제에 비해 인체 유해한 휘발성 유기화합물을 포함하고 있지 않으며 합성수지 접착제 수준의 접착강도를 나타내는 것으로 나타났다. 생칠은 고온과 고습환경에서 강한 내구성을 나타냈지만 자외선에 의해 표면이 손상될 뿐 아니라 화학적 변화와 접착강도 약화 등의 물성 변화를 보였다. 반면 천연접착제 LG와 UG는 고온, 고습, 자외선에 의해 급격한 물성 변화는 나타나지 않았고 오히려 접착강도의 증가 또는 유지현상을 나타내 환경에 의한 내구성이 생칠에 비해 높은 것으로 판단된다.

REFERENCES

Ahn, S.A., Kim, E.K. and Jang, S.Y., 2015, A study on the environmental ageing effects of the natural adhesive using oriental lacquer and animal glue. The 42nd International

- Conference of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Heritage, Buyeo, October 30-31. (in Korean with English abstract)
- Cho, N.C., Kim, S.C., Kim, W.H. and Shin, Y.S., 2010, A study on the bonding materials used for the great jar of the proto-three kingdoms period from Daechuri site Pyeongtaek. *Journal of Conservation Science*, 26(4), 371-376. (in Korean with English abstract)
- Honda, T., Lu, R., Kitano, N., Kamiya, Y. and Miyakoshi, T., 2010, Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(2), 897-901.
- Jung, Y.H., 2006, Chiljang. Minsokwon, Seoul, 176. (in Korean)
- Kamiya, Y., Lu, R., Kumamoto, T., Honda, T. and Miyakoshi, T., 2006, Deterioration of surface structure of lacquer films due to ultraviolet irradiation. *Surface and Interface Analysis*, 38, 1311-1315.
- Kamiya, Y., Takeda, S., Watanabe, C. and Miyakoshi, T., 2011, Characterization of volatile products from raw lacquer film during ultraviolet irradiation using on-line micro ultraviolet pyrolysis-GC/MS. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 60, 269-274. (in Japanese with English abstract)
- Kamiya, Y. and Nishimura, S., 2013, Basic study on issue of change of color of the black lacquer film-Surface change due to the ultraviolet irradiation of the reacted black lacquer with iron. *Bulletin of TIRI*, 8, 88-91. (in Japanese with English abstract)
- Kim, E.K., Jeong, S.R. and Yu, J.E., 2011, Analysis of mixing ratio of lacquer and glue for lacquer drying in low relative humidity environment. *Conservation Studies*, 32, 36-52. (in Korean with English abstract)
- Kim, E.K., Park, D.W. and Jang, S.Y., 2013, A study on preparation and characteristics of natural adhesives with lacquer and animal glue for ceramic conservation. *Journal of Adhesives and Interface*, 14, 128-134. (in Korean with English abstract)
- Kim, E.K., Ahn, S.A. and Jang, S.Y., 2015, A study on transparency and characteristics of natural adhesives

- made of urushiol and glue. *Journal of Conservation Science*, 31(2), 115-123. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.C., 2007, Analysis and conservation of lacquer wares from archaeological sites in Korea. Ph. D. dissertation, Chungbuk National University, Cheongju. (in Korean with English abstract)
- Kumanotani, J., 1998, Enzyme catalyzed durable and authentic oriental lacquer: a natural microgel-printable coating by polysaccharide-glycoprotein-phenolic lipid complexes. *Progress in Organic Coatings*, 34, 135-148.
- Le Hô, A.S., Duhamel, C., Daher, C., Bellot-Gurlet, L., Paris, C., Regert, M., Sablier, M., André, G., Desroches, J.P. and Dumas, P., 2013, Alteration of asian lacquer: In-depth insight using a physico-chemical multiscale approach. *The Royal Society of Chemistry*, 138, 5685-5696.
- Lee, G.G., 2008, *Ojuseojongbangmulgobyeon*(Choi, J., trans.). Hakyoun, Seoul. (Original work published 1834) (in Korean)
- Lee, P.W. and Kim, H.J., 1987, A scanning electron microscopic study on Korean rhus lacquer coats. *Journal of The Korean Wood Science and Technology*, 15, 24-33. (in Korean with English abstract)
- Liu, X., Elmahdy, A.E., Wildman, R.D., Ashcroft, I.A. and Ruiz, P.D., 2011, Experimental investigation and material modelling of fresh and UV aged Japanese lacquer. *Progress in Coatings*, 70, 160-169.
- Lu, R. and Miyakoshi, T., 2015, Lacquer chemistry and applications. Elsevier Science Publishing Company Incorporated, UK, 312.
- Nakagoshi, K. and Yoshizumi, K., 2011, Degradation of Japanese lacquer under wavelength sensitivity of light radiation. *Materials Sciences and Applications*, 2, 1507-1515.
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2014, Study on the adhesive properties of lacquer and glue. 75. (in Korean)
- Ogawa, T. and Jinnai, H., 2005, Degradation of Japanese lacquer. *Materiaru Raifu Gakkaishi*, 17(3). 94-98. (in Japanese)
- Watanabe, O. and Nagai, K., 1999a, Photodegradation of lacquer tree paint films and their external appearance. *The Chemical Society of Japan*, 2, 123-130. (in Japanese with English abstract)
- Watanabe, O. and Nagai, K., 1999b, Internal structure and photodegradation of oriental lacquer film. *The Chemical Society of Japan*, 2, 113-121. (in Japanese with English abstract)
- Xia, J., Lin, J., Xu, Y. and Chen, Q., 2011, On the UV induced polymeric behavior of chinese lacquer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2), 482-489.
- Yang, P.S., Seo, J.H. and Hwang, H.S., 2009, Revival manufacturing technique and bonding method for Jingdezhen white porcelain with metal bound rim. *Journal of Conservation Science*, 25(3), 273-282. (in Korean with English abstract)
-