

기획특집 - 접착제·도료·잉크산업의 신기술

천연도료의 개발동향

- 옷칠, 황칠, 캐슈 천연도료를 중심으로 -

김 현 중[†] · 이 병 후

서울대학교 생물자원공학부 접착 및 바이오복합재료 연구실

Development Trends of Natural Coatings

- *Rhus* lacquer, *Dendropanax* lacquer and Cashew Nutshell Liquid (CNSL) lacquer -

Hyun-Joong Kim[†] and Byoung-Hoo Lee

Lab. of Adhesion & Bio-Composites, School of Biological Resources and Materials Engineering,
Seoul National University

Abstract: 최근 유해화학물질의 강력한 법규제 실시, 주택 및 건축 마감재의 고급화, 건강 및 환경보호라는 관점에서 도료업계는 무공해, 자원절약형 도료를 지향하고 분체화, 무용제화, 하이솔리드화, 수용화 및 천연도료의 개발 등 다각적인 방향으로 연구를 실시하고 있는 실정이다. 특히 천연도료에 대한 연구는 옷칠, 황칠, 캐슈도료 및 기타 식물성 수지를 응용한 무공해, 무독성, 환경 친화적 도료를 중심으로 활발히 연구가 진행되고 있다.

Keywords: *Rhus* lacquer, *Rhus vernicifera*, *Dendropanax* lacquer, *Dendropanax moribifera*, Cashew nutshell liquid

1. 서 언

주택 및 건축 마감재가 고급화되고 건강 및 환경보호에 대한 관심이 높아지면서 유해화학물질이 심하게 발생하는 도료 사용에 대한 우려의 목소리가 점차 높아지고 있는 추세이다.

특히 화학도료의 제조과정부터 도장 후까지 발생하는 유해화학물질은 생산자 뿐만 아니라 소비자들에게 호흡기장애, 불쾌감, 두통 및 구토, 알레르기, 현기증 등 여러 가지 인체에 유해한 문제점을 발생시키는 것으로 알려져 있다[1].

또한 도료 및 도장기술과 관련된 유해화학물질 법규제는 독일의 경우 대기오염방지 기술지침(TA-LUFT; technische anleitung zur reinhaltung der luft)으로 불리는 법률로 엄격하게 규제를 하고 있으며 일본의 경우는 유럽(독일 등)과 같은 규제를 실시하고 있지는 않지만 환경보호에 관한 몇 개의 법으로 규제를 실시하고 있다. 그 중에서 주목되는 것이 PRTR(pollutant release and transfer register)로 이 법규제는 일본에서 2001년부터 시행되어 2002년에는 지정된 유해물질에 대하여 각 기업의 방출량 보고와 공표가 예정되어 있다. 이 지정유해물질 안에는 도료에서 가장 많이 사용되고 있는 유기용제인 톨루엔, 크실렌이 포함되어 있어 도료와 도장산업에 커다란 영향을 주고 있다. 본격적인 시행에 앞서 실시한 시범사업에서 가장 휘발량이 많

은 항목으로는 톨루엔, 크실렌이 8000톤 이상이고 그 외에는 P-dichloromethane, benzene, 1,3-butadiene formaldehyde chloromethane, nitrobenzene, methylbromide 등으로 보고되어졌다. 이것은 도료의 제조과정에는 방출되지 않으나 도장 후에 발생되기 때문에 도료의 제조자보다 사용자에게 심각한 문제로서 인식되고 있다[2].

우리나라의 경우 유기휘발용제(volatile organic compound; VOC)규정은 1995년 대기환경보존법 제28조 2항에 “휘발성 유기화합물의 규제에 관한 규정”으로 시작하여 VOC 대상물질로 점차 확대 강화되고 있는 실정으로 VOC의 많은 부분을 차지하고 있는 도료업계에서는 휘발성 유기화합물을 함유한 화학도료를 대체할 수 있는 제품의 개발이 시급한 실정이다[3].

이런 문제점을 극복하기 위해 최근 도료업계는 무공해, 자원절약형 도료를 지향하고 있으며 무공해 도료의 연구방향으로 분체화, 무용제화, 하이솔리드화, 수용화 및 천연도료의 개발 등 다각적으로 실시되고 있는 실정이다[2]. 이 중 수용성도료 및 천연도료의 개발은 다른 무공해 도료에 비하여 형태가 종래의 용제형 도료와 유사한 것으로 현행 도장설비를 대폭 변경하지 않고도 사용될 수 있다는 장점 때문에 많은 연구가 진행 중이다. 특히 천연도료는 이미 독일을 중심으로 세계 각국에서 상품화되어 있으며 국내에서도 일부 도료생산업체에서 생산 판매하고 있는 실정이다.

천연도료는 인체 및 환경에 모두 무독 무해한 도료로써 말 그대로 천연원료를 사용해 생산하는 도료를 말한다. 천연도료는 아마인유, 동유, 송진, 낙엽송 진,

[†] 주저자 (E-mail: hjokim@snu.ac.kr)

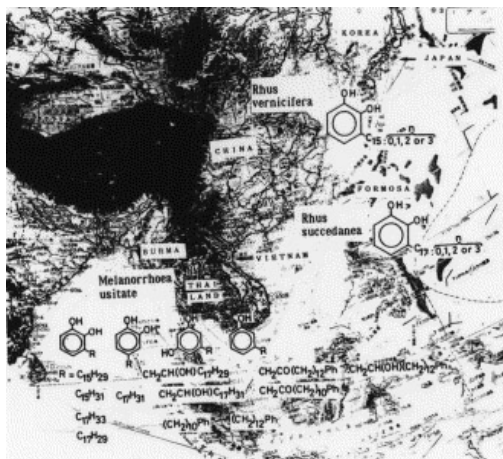


Figure 1. Lacquer trees and their phenolic lipids in Asia.

밀감껍질, 천연라텍스와 같은 식물의 진과 식물왁스 등의 천연원료로부터 생산되기 때문에 제조과정부터 도장 후까지 톨루엔, 크실렌 등의 유기용제, 주석, 납 등의 중금속과 환경호르몬 유발물질 등 유해화학물질의 영향이 없으며 인체와 접촉했을 때 전혀 무해하고 흠에서도 다시 분해될 수 있는 성분을 함유하고 있으므로 환경친화적인 도료로 생각되고 있다. 특히, 천연도료는 칠하는 작업 중이나 작업 후에 휘발되는 유기용제의 냄새가 없어 병원, 유치원, 학교, 오피스텔 등 쾌적한 환경이 필요한 건물 내벽에 바르면 효과적인 것으로 알려져 있다[1].

이러한 관점에서 향후 천연도료의 수요가 계속적으로 증가할 것으로 생각되며 본문에서는 천연도료 중 최근 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 옷칠, 황칠, 캐슈도료를 중심으로 설명하고자 한다.

2. 옷칠도료

옷칠도료(*Rhus lacquer*)는 Figure 1에서 보는 것과 같이 한국, 중국 일본에서 *Rhus vernicifera*, 북베트남(north Vietnam), 타이완(Taiwan)에서 *Rhus succedanea*, 타이(Thia), 미얀마(Burma)에서 *Melanorrhoea usitata*으로 불리는 옷나무의 수액(sap)으로부터 생산된 천연도료로 일반적으로 oriental lacquer로 통용되고 있다. 이러한 옷칠도료는 목재제품, 도자기, 금속제품 등에 주로 이용되어지며 옷칠도막은 산, 알칼리, 염분, 알콜 등의 약품에 강하고 견고성이 뛰어나 잘 벗겨지지 않고 방수·방부성, 그리고 열, 전기의 절연성이 뛰어난 것으로 알려져 있다. 옷칠도료는 보통 옷나무에서 채취한 회백색의 수액인 생칠과 생칠을 화학적으로 가공 처리한 정제칠로 나누어지며 다소 차이는 있지만 페놀성 유도체(60~65%), 수분(20~25%), plant gum(5~7%), glycoprotein(2~5%)와 laccase 효소(1%)로 구

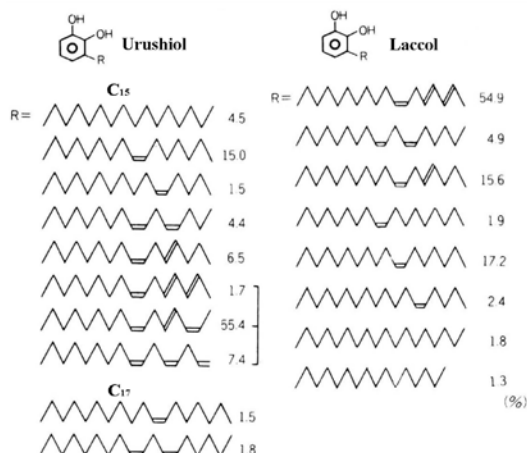


Figure 2. Chemical composition of urushiol and laccol.

성되어진다. *Rhus vernicifera* lacquer의 페놀성 유도체는 urushiol, *Rhus succedanea* lacquer의 페놀성 유도체는 laccol로 알려져 있으며(Figure 2), urushiol과 laccol을 Gel Permeation Chromatography(GPC), High Performance Liquid Chromatography(HPLC)와 Nuclear Magnetic Resonance(NMR)로 분석한 결과 모두 3-alkylcatechols과 3-alkenylcatechols의 혼합물로 urushiol의 중요한 구성성분은 3-pentadecatrienylcatechols, laccol의 중요한 구성성분은 3-heptadecatrienylcatechols인 것으로 밝혀졌다. 또한 urushiol과 laccol은 laccase-catalyzed oxidative coupling을 통한 고분자 중합으로 강인하고 아름다운 도막을 형성하는 것으로 보고되고 있다[4-6].

옷칠도료는 효소반응으로 경화되기 때문에 일반도료와는 다른 경화 메커니즘을 가지고 있다. 특히 옷의 효소는 0 °C 이하의 저온에서는 반응이 늦어지고 50 °C 이상의 고온이 되면 활성을 잃어버리는 특징을 가지고 있어 도막을 건조할 때 45 °C의 온도와 약 75%의 습도를 유지하는 것이 무엇보다도 중요하다. 이와 같은 조건하에서 urushiol은 Figure 3와 같이 laccase에 의하여 urushiol을 산화하여 semiquinone 라디칼을 생성하고 이 라디칼은 불균등한 반응을 하여 o-benzoquinone을 생성하게 된다. 생성된 semiquinone 라디칼은 방향족 자유 라디칼을 치환시켜 biphenyl 형태의 dimer를 형성하게 된다. 또한 o-benzoquinone은 urushiol 결사슬 trien의 allyl 위치와 반응하여 수소를 빼앗아 옴으로써 다른 urushiol 분자에 첨가할 수 있는 라디칼을 생성하게 된다. 옷의 건조는 효소반응만이 아닌 2단계로서 반응이 진행되며 초기에는 서서히 효소의 반응에 의해서 반응이 이루어지다가 공기 중의 산소에 의해서 자동산화반응이 일어나면서 완전히 경화가 일어난다고 알려지고 있다[7,8].

홍 등[7]은 Figure 4에서 정제옷(PL 1)과 아크릴 모노머 4 wt%가 함유된 옷칠도막(PL 3)의 온도에 따른

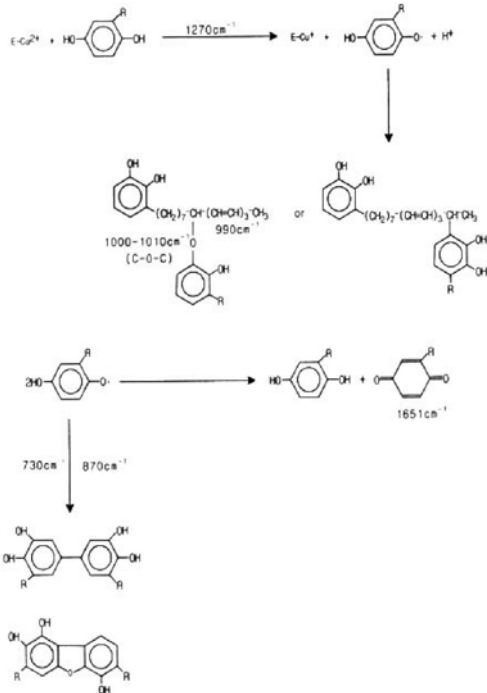
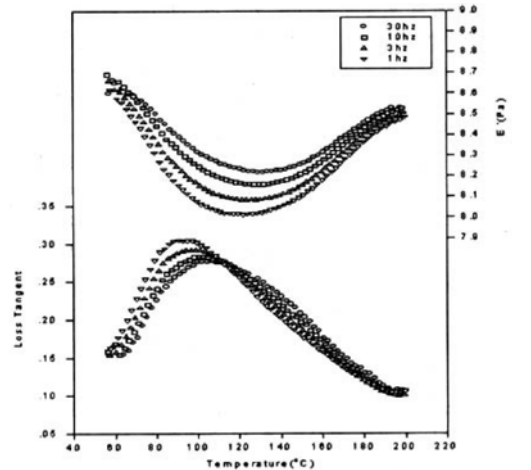
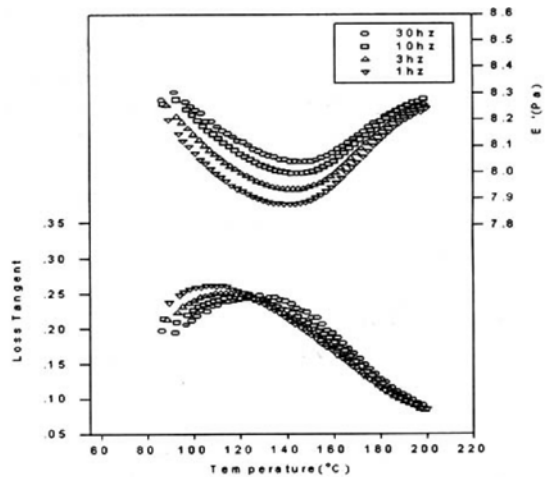


Figure 3. Curing mechanism of *Rhus* lacquer.

저장탄성률(E')과 $\tan \delta$ 피크 변화를 주파수에 따라 보여주었으며 1 Hz에서의 $\tan \delta$ 피크를 비교해보면 정제옷은 약 91 °C에서 전이온도가 나타나고 아크릴 모노머 4 wt%가 첨가된 경우에는 정제옷에 비해 약 15 °C 높은 약 106 °C 부근에서 전이온도가 나타난다고 보고하였다. 그리고 정제옷과 아크릴 모노머를 함유한 옷칠도막 전이부근에서의 활성화에너지를 Arrhenius 식에 의해 계산한 결과 각각 62 kcal/mol과 65 kcal/mol 값을 가지므로 이때 나타난 전이는 유리전이임을 알 수 있다고 보고하였다. 흥 등은 이때 옷액에 아크릴 모노머 4 wt%를 함유한 경우의 유리전이온도가 정제옷에 비해 더 높은 것은 효소에 의해 진행되는 순수한 경화반응과 자외선에 의한 아크릴 모노머에 의한 경화반응 및 아크릴 모노머에 함유되어 있는 이온 그룹들에 의한 이온결합으로 인해 도막이 강직해져 사슬들의 움직임이 제한되었기 때문으로 생각된다고 보고하였다[7]. 또한 Figure 5는 상온에서 경화시킨 옷칠도막을 120 °C에서 다시 열경화시킨 후 FTIR-ATR을 이용하여 열에 의한 변화를 관찰한 것이며 urushiol 결사슬 부분의 conjugated triene부분에 의해 나타나는 990 cm^{-1} 의 흡수 밴드가 가장 큰 폭으로 감소함을 보여주었으며 이 결과로부터 Figure 4의 Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) data에서 관찰된 130 °C 부근에서의 저장 탄성률 증가현상은 urushiol 결사슬의 미반응 불포화측쇄 부분의 열경화에 의해 나타난 결과라고 보고하였다[7].



PL1



PL3

Figure 4. Dynamic mechanical properties E' and loss tangent ($\tan \delta$) as a function of temperature for PL 1 and PL 3.

이 등은 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)의 분석을 통해 아세톤 추출한 옷칠의 경화거동을 Figure 6과 같이 측정하였으며 1,651 cm^{-1} 피크는 urushiol-quinone이 laccase의 촉매작용에 의하여 산화 중합한 후 982 cm^{-1} 와 947 cm^{-1} 의 conjugated diene와 결합해서 dimer를 형성한다고 보고하였다[9].

Kumanotani는 FTIR-ATR 분석을 통해 경화된 도막의 표면층(surface layers)의 차이를 보여주었으며 Figure 7는 경화된 옷칠도막에 적외선(infrared)을 69°와 45° 입사각으로 조사한 후 얻어진 FTIR-ATR의 흡수스펙트럼(absorption spectrum)을 보여주고 있다. Kumanotani의 연구결과 69° 스펙트럼에서는 biphenyl과 dibenzofuran의 혼합물과 같은 1,2,3,4- 또는 1,2,3,5-substituted benzene ring의 plane deformation에서 C-H의 특성을 나타내 주

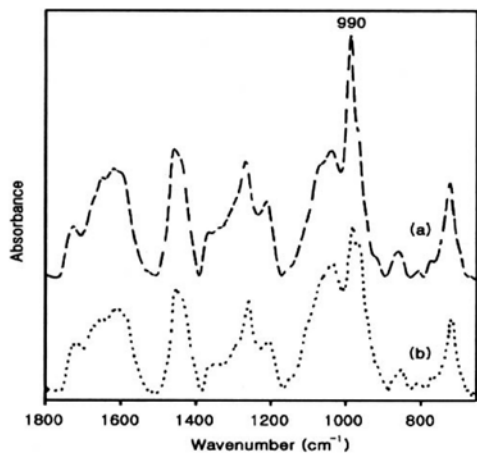


Figure 5. FTIR-ATR spectra of (a) PL 1 and (b) PL 1 after heating at 120 °C.

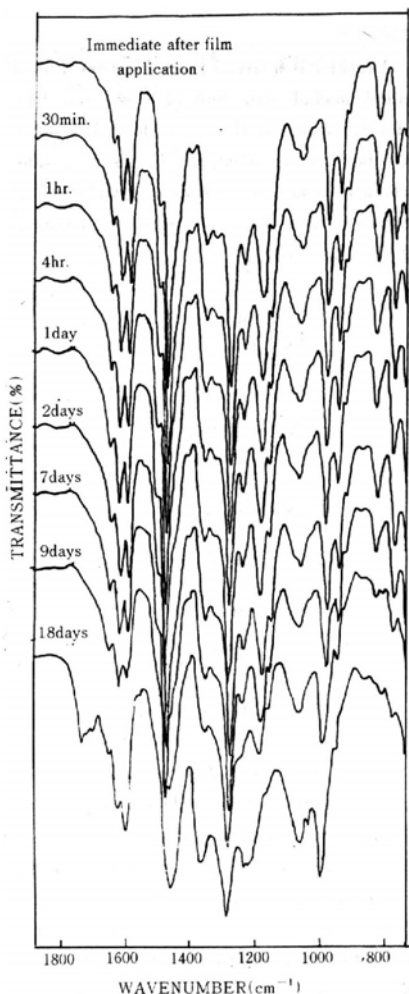


Figure 6. FT-IR spectra (between 800 cm^{-1} and 1,800 cm^{-1}) of Korean *Rhus* lacquer films.

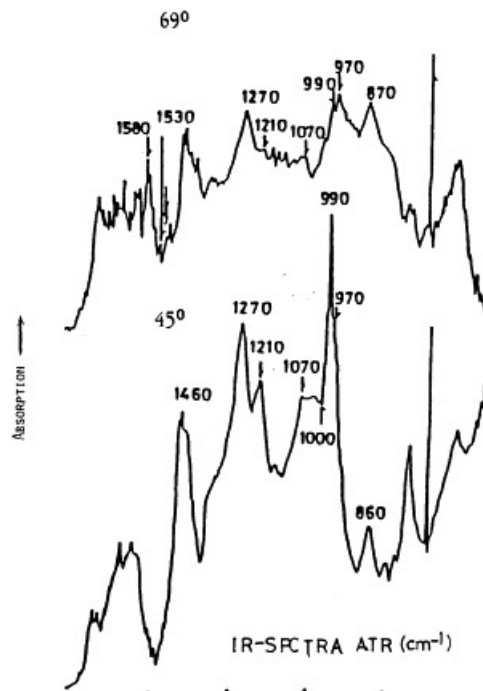


Figure 7. FTIR-ATR spectra for the surface of a lacquer film with incident angles 69° and 45°.

는 860 cm^{-1} 의 강한 피크와 nucleus-side chain C-C 또는 C-O bound formation의 결과로서 형성된 conjugated triene의 plane에서 C-H의 특성을 나타내 주는 990 cm^{-1} 의 더 작은 피크를 보여주고 있으며 45° 스펙트럼에서는 biphenyl 기의 860 cm^{-1} 에서 작은 피크, conjugated triene의 990 cm^{-1} , polysaccharides의 1,070 cm^{-1} 과 phenyl ring의 1,620 cm^{-1} 에서 강한 피크를 보여주었다. 또한 phenolic C-O의 1,270 cm^{-1} 피크는 후자에서 보다 전자에서 상대적으로 강하였으며 더욱이 glycoproteins의 amide band의 1,580 cm^{-1} 피크는 후자에서 보다 전자에서 상대적으로 강하게 나타났다. 또한 69° 스펙트럼은 1,070~1,210 cm^{-1} 에서 ν (C-O-C)의 다소 복잡한 흡수를 보여주는 반면 45° 스펙트럼에서는 1,210과 1,160 cm^{-1} 의 명료한 피크를 보여주고 있어 69° 도막 표면층은 45° 도막 표면층보다 glycoproteins, biphenyl과 dibenzofuran structure units를 더 많이 함유하고 있는 것으로 45° 도막 표면층은 69° 도막 표면층보다 polysaccharides, nucleus-side chain C-C bound structure units를 더 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이런 표면층 차이는 다른 반응환경과 관계가 있다고 보고되고 있다 [4,6].

Figure 8은 3년과 7년 동안 상온의 실내에서 폭로된 정제윳칠 도막의 내구성을 동적점탄성 측정을 통해 나타냈으며 E'(저장탄성율; storage modulus), E''(손실탄성율; loss modulus)를 통해 윳칠 도막의 뛰어난 내구

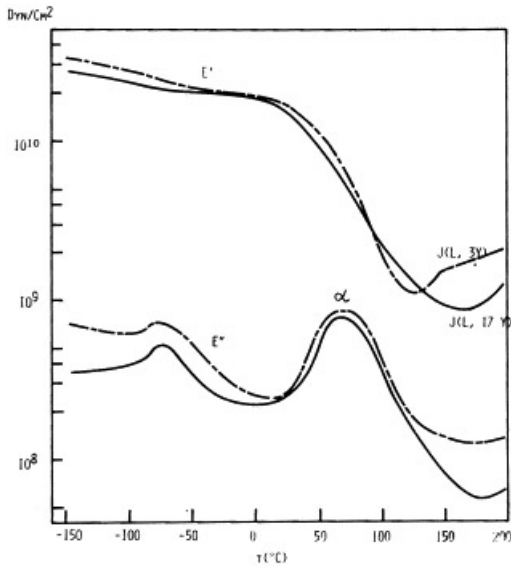


Figure 8. Dynamomechanical profile at 11 Hz of the lacquer film aged for 3 (---) and 17 (—) years.

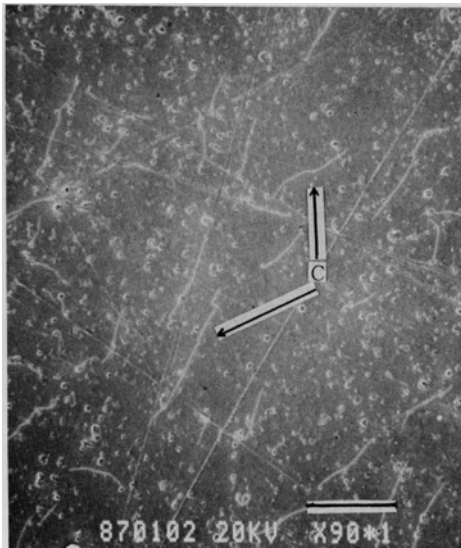


Figure 9. The surface of a lacquer film after UV radiation for 400 hours (SEM, scale bar 16 μm , C: checking).

성과 호기성 산화(aerobic oxidation)에 대한 강한 저항성을 보여주었다[6].

이 등은 정제칠 도막이 옥외에 폭로될 때 도막의 내후성을 평가하기 위해 촉진내후성 장치를 이용하여 자외선(ultra violet rays; 200~400 nm)을 400시간 조사 후 도막의 표면을 관찰하였으며 Figure 9과 같이 자외선이 조사된 후 표면에 할렬과 작은 입자들이 응집하는 현상을 관찰할 수 있다고 보고하였다. 이 등의 연

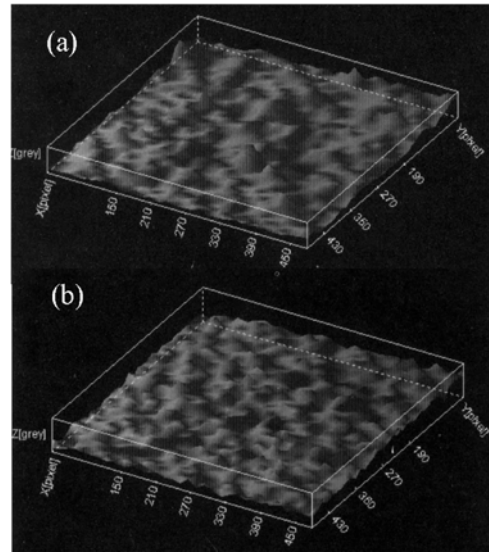


Figure 10. 3D images of Chinese *Rhus* lacquer films with confocal laser scanning microscope. (a) raw lacquer film, (b) refined lacquer film.

구결과 urushiol은 자외선에 약하고 특별히 옷칠 도막이 옥외에 폭로될 때 우선 입자간에 상처를 입어 금이 가게되고 노화현상이 일어난 다음에는 평탄한 층이 사라지게 되므로 장기간 옥외에 폭로되어 사용되는 곳에 옷칠이 사용되는 것은 좋지 않다고 설명하였다[10]. 또한 송 등은 Figure 10과 같이 옷칠도막의 균일성을 공초점 레이저 주사현미경(confocal laser scanning microscope; CLSM) 기술을 이용하여 측정할 수 있다고 보고하였다[11,12]. 보통 옷칠도막은 온도 30~50 $^{\circ}\text{C}$ 와 상대습도 30~80%에서 1~3%의 수분을 흡수하며[6], 내수성과 전기절연성에 대한 특성연구에 따르면 옷칠도막은 상온에서 경화된 도막보다 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 경화된 도막이 좋고 내수성 및 전기절연성도 뛰어난 것으로 보고되고 있다. 그리고 옷칠도막의 전기절연성은 건조상태에서는 매우 우수하지만 고습상태에서는 매우 불량하여 유성도료보다도 낮게 나타난다고 보고되는 등 다양한 연구가 진행되고 있다[13].

3. 황칠도료

황칠도료는 삼국사기, 계림지, 고려사절요 등의 고문헌에 기록이 남아 있으며 갑옷과 투구 등에 황금색을 나타내기 위한 소중한 천연도료로 백제 지역에서 만 난다고 기록된 우리고유의 전통도료로 한국에서 hwangchil(*Dendropanax* lacquer), 일본에서 koshiabura, 중국에서 jin-qi 또는 huang-qi로 불리는 두릅나무과(araliaceae) 상록교목인 황칠나무(*Dendropanax morbi-fera* Lev.) 수액으로부터 생산된다. 보통 golden varnish

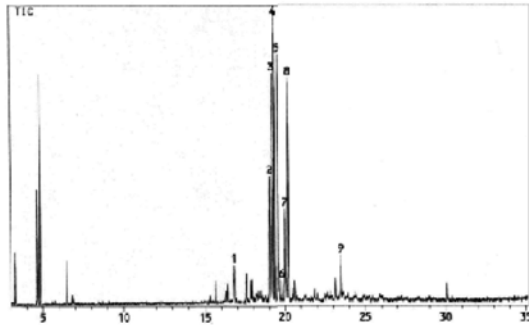


Figure 11. Gas chromatogram of Korean *Dendropanax* lacquer (Constituents of Korean *Dendropanax* lacquer as identified by GC-MS analysis; 1 = β -Elemene, 2 = Copaene, 3 = α -Cubebene, 4 = Naphthalene, 5 = β -Selinene, 6 = δ -Cadinene, 7 = γ -Cadinene, 8 = β -Cadinene, 9 = Junipene).

라고도 부른다[14,15]. 천연도료인 황칠수액을 얻을 수 있는 황칠나무의 천연 분포지역은 온대 남부 및 난대에 속하는 남·서 해안 도서지역과 제주도에 주로 분포하고 있는데 지리적으로 가장 동쪽의 분포지역은 경남 거제도의 갈곶도이고, 서쪽은 전남 신안군 소록산도, 남쪽은 제주도, 북쪽은 충남 보령군 외연도인 것으로 보고되어지고 있다. 특히 황칠나무에서 채취한 수액인 황칠은 세계적으로 희귀한 황금색을 나타내는 천연도료로 광택이 우수하고 투명하며 안식향(benzoic acid)이라는 독특한 향을 지니고 있지만 일제시대 이후 무절제한 남벌과 관리 소홀로 인해 대부분의 자생 임분이 파괴되어 현재는 일부 국소 지역에만 남아 있는 희귀수종이 되었으며 전통 황칠도료는 값싼 화학도료의 개발에 따라 생산 활동이 위축되었으나 최근 생활 수준이 향상되고 전통공예의 예술성에 대한 재인식으로 천연물질인 황칠에 관한 많은 연구가 이루어져 황칠이 가구, 합죽선, 목침, 병풍, 금속, 목재, 섬유 등 다양한 재료에 응용될 수 있는 도료로서의 가치가 재평가되고 있다. 더욱이 은제품에 있어서는 황금색의 탁월한 색상과 고광택을 유지하고 시각적 측면에도 최고급 도장재료로서 외국의 우수한 도장재료에 비하여 전혀 손색이 없으며 은제품에 적용하는 천연도료가 없는 세계 시장에서 황칠을 이용한 은제품을 세계적인 수출상품으로 육성할 수 있고 더 나아가 우리나라를 대표하는 문화상품으로 자리매김할 수 있을 것으로 보고되고 있다[16]. 황칠도료의 연구동향을 보면 기존에 황칠의 분리정제 방법으로 사용되던 압착법이나 원심분리법에서 벗어나 황칠수액을 아세톤과 같은 황칠과 용해 가능한 용제에 혼합 용해하고 감압여과공정을 거쳐 불순물을 제거한 후 진공증발공정을 사용하여 용제와 수분을 제거하는 공정을 거쳐 분리 정제하는 방식을 개발하여 보다 높은 수율을 얻

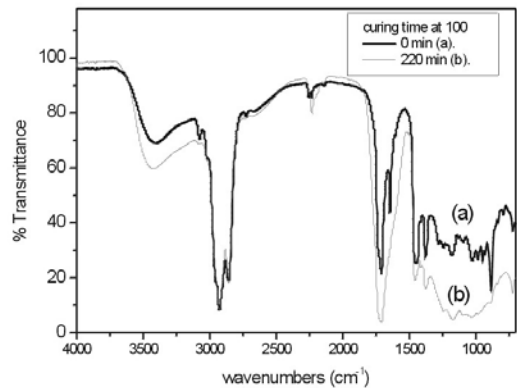


Figure 12. IR spectra of Korean *Dendropanax* lacquer cured at 100 °C for 0 min (a) and 220 min (b).

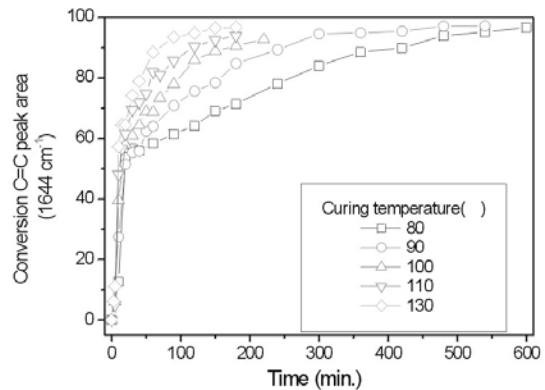


Figure 13. Changes of the C=C ATR peak area as a function of curing time at each curing temperature.

을 수 있게 되었으며[17], 황칠도료의 성능을 개선시키기 위해 셀락(shellac)과 콩기름을 함께 혼합하여 이용하는 연구가 진행되었다[18]. 또한 유변성 폴리우레탄 수지, 락카용 아크릴수지 또는 페놀변성 알키드 수지를 각기 황칠과 혼합하여 성능을 개선하는 연구도 진행되었으며[19], 광중합성(photo-induced polymerization) 도료인 황칠도료를 기존에 천연건조방법에서 고온건조를 이용한 황칠도료의 경화방법을 개발하는 등 많은 연구가 이루어지고 있다[20,21].

황칠도료의 Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS) 분석 결과는 Figure 11에 나타난 것과 같으며 구성성분은 주로 분자량 204의 $C_{15}H_{24}$ 화학구조식을 가진 화합물질로써 나타났다. 특히 naphthanane (21.8%)과 beta-selinene (19.2%) 등이 많이 함유되어 있는 것으로 나타났지만 임 등은 bata-cubebene, 정 등은 selinene이 가장 많이 함유된 구성성분으로 보고하여 채취시기별, 채취지역별 구성성분에 많은 차이가 있는 것으로 생각되어진다[22-25]. Figure 12 및 13은 경화 온도에 따른 황칠도료의 경화거동을 FTIR-ATR에 의

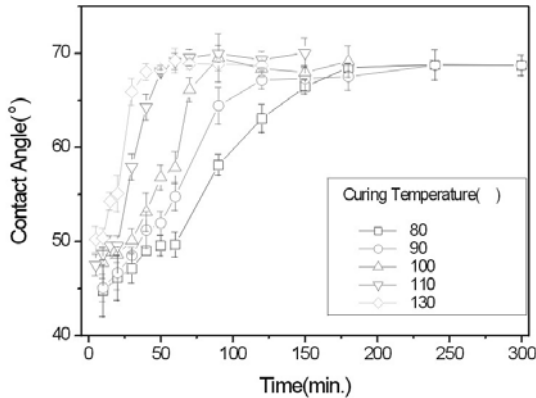


Figure 14. Changes of contact angle as a function of curing time at each curing temperature.

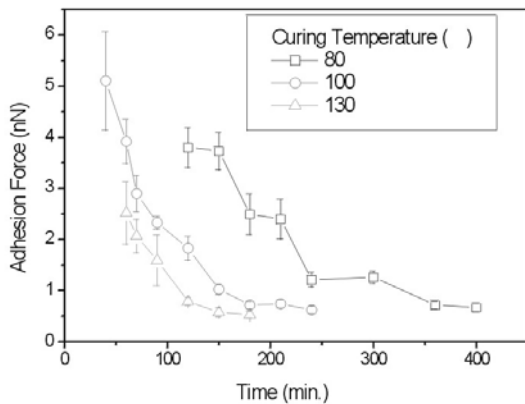


Figure 15. Changes of adhesion force as a function of curing time at each curing temperature.

해 $C=C$ 의 특성을 나타내주는 $1,664\text{ cm}^{-1}$ 피크(stretching vibration peak)변화를 통해 측정된 자료를 보여주고 있으며, Figure 14 및 15는 수분에 의한 접촉각 변화와 원자력현미경(atomic force microscopy; AFM)의 force calibration mode에 의한 접착력(adhesion force) 변화를 측정하므로써 황칠도료의 경화거동을 측정할 수 있다고 보고하였다[23,24].

일반적으로 황칠도막은 내충격성과 내한열성은 양호하나 투명락카에 비해 투명도, 광택도 등이 다소 떨어지고 천연 도료인 옷칠에 비하여 색상과 작업성은 좋지만 도막의 내열성, 내화학적 등은 다소 떨어지는 것으로 보고되고 있다. 또한 황칠도료는 광중합성 도료로 햇빛에 건조시킬 경우 2시간 정도 소요되나 실내(음지)건조는 24시간 이상 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 고온건조는 10~14시간 소요되는 것으로 보고되고 있다[20].

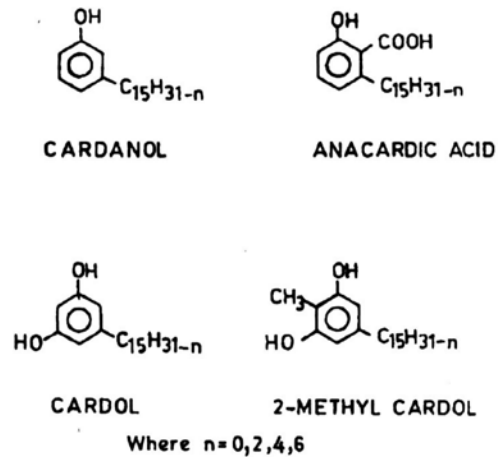


Figure 16. Chemical composition of cashew nutshell liquid (CNSL).

Table 1. Properties of CNSL and Cardanol

Properties	CNSL	Cardanol
Color	Dark brown	Dark brown
Specific gravity	0.965	0.870
Viscosity	226	39
Saponification value	122	23
Iodine value	276	275
Moisture content	2.2	2.4

4. 캐슈도료

캐슈도료는 브라질, 인도 등에서 자생하는 캐슈나무의 열매(cashew nutshells)로부터 채취한 캐슈오일(cashew nutshell liquid; CNSL)로부터 생산되며 NMR, FTIR, UV spectroscopy 등의 분석 결과 주요한 구성성분은 anacardic acid (70~80%), cardanol(14~20%), cardol(2~7%)과 2-methyl cardol 등으로 보고되고 있다(Figure 16). 그러나 카르복실기가 존재하면 운송 중에 이산화탄소가 생성되어 폭발의 위험이 있기 때문에 탈탄산, 산세척 및 여과처리를 행하여 공업용으로 사용되며 일반적으로 사용되는 공업용 캐슈오일은 분석방법이나 정제방법에 따라 차이는 있으나 cardanol 60~95%, cardol 4~18%로 구성되어 있으며 이들 주요 구성성분은 페놀핵에 C_{15} 의 불포화지방족을 가진 화합물로 알려지고 있다[20,27-30].

Swain 등은 Table 1과 같이 CNSL과 double vacuum distillation에 의해 CNSL로부터 회수된 cardanol의 성질을 구분하여 보여주었다[28].

일반적으로 캐슈도료는 공업용 캐슈오일을 헥사민 또는 페놀계수지(페놀, 포름알데히드)와 반응시킨 고분자 합성수지, 건조제 및 첨가제 그리고 희석제 (테레펜계, 지방 및 방향족 용제) 및 저장안정제 등으로

구성되어 있다고 보고되고 있다[20,27,30]. 캐슈도료의 일반적인 특징은 비중이 약 0.95(20 °C), 불휘발분 70~75%, 평균분자량 10,000~30,000 정도이며 도막경도에 유효한 페놀핵과 유전성(流展性) 및 도막의 살오름성에 유효한 C₁₅의 불포화지방족 화합물을 동시에 가지고 있기 때문에 도료로서 매우 유용한 원료로 알려져 있다.

캐슈도료의 경화된 도막은 평활성이 양호하고 광택이 우수하며 자연건조로 도막이 형성되며 목재와의 도막 부착성이 양호하고 경화도막의 탄성이 우수하며 타 목공용 도료에 비해 내열성이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한 내용제성, 내수성, 내약품성, 내유성이 우수하고 전기 절연성이 우수하여 고가의 옷칠 대체도료로서 유용하게 이용되고 있다고 보고되고 있다. 그러나, 상온건조시 경화속도가 매우 느리고 캐슈 고유의 색상(적갈색)으로 색상의 조절이 어려우며 냄새가 나는 등의 제약이 있으며 특히 생산성과 관련하여 캐슈 도료의 건조시간(경화속도) 단축에 대한 연구가 필요한 실정이다.

캐슈도료는 옷칠과 마찬가지로 공기 중 산소에 의한 산화중합반응에 의해 경화도막이 형성되며 이 반응은 도장 후 약 6개월 정도 진행되는 것으로 보고되고 있다. 캐슈도료의 경화에는 공기 중의 산소와 기체와의 화학반응이기 때문에 촉매가 필요하고 옷칠의 경우에서처럼 laccase라는 산화효소가 촉매 역할을 하나 캐슈도료에는 효소가 없기 때문에 금속건조제를 첨가한다. 따라서 이상적인 건조경화를 이루기 위해서 피도물은 다음과 같은 환경에 있는 것이 바람직하다. 즉, 용제의 증발이 균일하고 산소가 도막 중에 균일하게 들어가도록 규칙적이고 조용한 공기의 흐름이 있어야만 하고 산소와의 제1차 반응을 위해 15~30 °C의 온도를 유지하는 것이 좋다. 또한 옷칠의 경우에는 습기가 필요하나 캐슈도료의 경우에는 습기가 건조의 장애가 된다고 보고되고 있다[20].

5. 천연도료의 전망 및 결론

최근 유해화학물질의 강력한 법규제 실시, 주택 및 건축마감재의 고급화, 소비자들의 생활수준의 향상, 건강 및 환경보호라는 관점에서 앞에서 기술한 옷칠, 황칠, 캐슈도료 이외에 감에서 추출한 탄닌을 이용한 탄닌도료 및 아미닌유, 동유, 송진, 낙엽송 진, 밀갑껍질, 천연라텍스와 같은 식물의 진과 식물왁스 등 식물에서 추출한 식물성 원료를 응용한 무공해, 무독성, 환경 친화적 도료가 점차 각광 받을 것으로 생각된다. 특히 일부 천연도료는 고형분의 함유량이 일반화학도료에 비해 약 2배이므로 같은 양으로 더 넓은 면적을 도포 할 수 있으며 정전기를 일으키지 않고 천연의 향기를 발산하는 등 다양한 장점을 가지고 있다. 그러

나 화학도료에 비해 가격이 비싸고, 건조시간이 길며 다소 도막 물성이 좋지 않다는 단점을 가지고 있어 이런 문제점을 해결하는 연구가 계속 진행되어져야 할 것으로 생각된다.

향후 이러한 문제점이 해결된다면 공예품, 가구 등의 일상 생활품 및 병원, 유치원, 학교, 오피스텔 등 쾌적한 환경이 필요한 건물 바닥과 내벽에 적합한 도료로 수요가 급격히 증가할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 한국페인트·잉크공업협동조합, 페인트와 잉크 2000 여름호, 통권 제111호, 36~37 (2000).
2. S. Shiraiishi, 도장기술, 대한도장기술협회, 통권 135호, 29~40 (2002).
3. 대한도장기술협회, 도장기술, 통권 135호, 27 (2002).
4. J. Kumanotani, *Progress in Organic Coatings*, 26, 163 (1995).
5. N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, and T. Higuchi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 37, 199~200 (1996).
6. J. Kumanotani, *Progress in Organic Coatings*, 34, 135~146 (1998).
7. 홍진후, 박미경, 김현경, 김양배, 최형기, *Journal of The Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 11(6), 695~696 (2000).
8. 김현경, 박미경, 유정아, 홍진후, *Journal of The Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 12(4), 445 (2001).
9. 이필우, 김현중, 목재공학, 18(1), 10 (1990).
10. 이필우, 김현중, 목재공학, 15(3), 29 (1987).
11. 송홍근, 한창훈, 목재공학, 29(1), 38 (2001).
12. 송홍근, 한창훈, 목재공학, 29(1), 48 (2001).
13. 정균, 옷, pp. 83~87 (1985).
14. 임기표, 김운수, 정우양, 목재공학회, 25(3), 26 (1997).
15. A. Terada, Y. Tanoue, and S. Shimamoto, *Progress in Organic Coatings*, 31, 81~82 (1997).
16. 김세현, 산림, 산림조합중앙회, 통권 438호, 70~74 (2002).
17. 공개번호 특1998-026684, 도료용 황칠의 분리 정제방법, 대한민국특허청(KR), 등록특허공보(B1), 출원번호 특1996-045215.
18. 공개번호 특1900-0000000, 황칠이 함유된 합성도료의 제조방법, 대한민국특허청(KR), 등록특허공보(B1), 출원번호 10-1998-0057019.
19. 공개번호 특1998-026685, 황칠 도료용 수지 조성물, 대한민국특허청(KR), 등록특허공보(B1), 출원번호 특1996-045216.

20. 강 옥, 김현중, 박병대, 정우양, 조숙경, 가구공학, 서울대학교 출판부, pp. 273~276 (2002).
21. 공개번호 특2000-0050522, 은제품용 고온 경화형 천연도료의 제조방법, 대한민국특허청(KR), 등록특허공보(B1), 출원번호 10-1999-0000469.
22. 임기표, 정우양, 홍동화, 목재공학회, 26(3), 78 (1998).
23. H.-J. Dark and H.-J. Kim, J. Wood Sci. 48, 346~347 (2002).
24. B.-H. Lee and H.-J. Kim, *Progress in Organic Coatings*, submitted.
25. 정병석, 김우중, 전통 도료 황칠 재현을 위한 황칠 나무의 특성 및 이용에 관한 연구 (보고서), 제 38 회 전국과학전람회 기초과학(생물)부문 (1993).
26. 임기표, 정우양, 목재공학회, 26(1), 11 (1998)
27. D. O'connor and D. Blum, *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 1933~1934 (1987).
28. S. K. Swain, S. Sahoo, D. K. Mohapatra, B. K. Mishra, S. Lenka, and P. L. Natak, *Jorunal of Applied Polymer Science*, 54, 1413~1414 (1994).
29. H. P. Bhunia, R. N. Jana, A. Basak, S. Lenka, and G. B. Nando, *Jorunal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 36, 1413~1414 (1994).
30. C. K. S. Pillai, V. S. Prasad, J. D. Sudha, S. C. Bera, and A. R. R. Menon, *Jorunal of Applied Polymer Science*, 41, 2487~2491 (1994).

✧ 저 자 소 개



김 현 중

1987년 서울대 임산기공학과 학사
 1989년 서울대 임산기공학과 석사
 1995년 일본 동경대학교 생물재료학과 박사
 1995~1996년 미국 버지니아주립 공과대학 화학과 및 Center for Adhesive & Sealant Science 박사후 연구원
 1996~1998년 미국 뉴욕주립대학(Stony Brook) 재료공학과 객원조교수
 1996~1998년 미국 Brookhaven National Lab. 물리학과 겸임연구원
 1998~1999년 미국 뉴욕주립대학(Stony Brook) 재료공학과, NSF-Center for Polymer at Engineered Interface 연구조교수겸 책임연구원
 1999년~현재 서울대 생물자원공학부 조교수
 2001년~현재 산업자원부 화학소재분야 신뢰성평가 기술위원회 기술위원



이 병 후

1996년 강원대 임산기공학과 학사
 1998년 서울대 임산공학과 석사
 2002년~현재 서울대 임산공학과 박사수료