

## Olefin Metathesis를 이용한 황칠 Essential Oil의 경화 반응에 관한 연구

김미리<sup>1</sup> · 이원휘<sup>2</sup> · 유혜진<sup>2</sup> · 김종상<sup>2</sup> · 정인우<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>경북대학교 응용화학과, <sup>2</sup>포스코 기술연구원  
(2015년 11월 10일 접수, 2015년 12월 22일 수정, 2015년 12월 22일 채택)

## Olefin Metathesis Curing Reaction of Essential Oils in Korean Dendropanax Lacquer

Mi Ri Kim<sup>1</sup>, Won Hwi Lee<sup>2</sup>, Hye Jin Yoo<sup>2</sup>, Jong Sang Kim<sup>2</sup>, and In Woo Cheong<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, Daehak-ro 80, Buk-gu, Daegu, Korea

<sup>2</sup>Surface Technology Research Group, POSCO, Geumho-dong, Gwangyang, Korea

(Received November 10, 2015; Revised December 22, 2015; Accepted December 22, 2015)

**요약:** 황칠원액을 에탄올로 추출한 황칠의 essential oil을 올레핀 메타테시스(olefin metathesis) 반응의 하나인 ROMP(ring opening metathesis polymerization)법을 이용하여 경화 반응을 수행하였으며, 자연 경화 및 UV 광경화법의 경화 특성 및 경화된 필름의 물성에 대해서 비교 연구하였다. 경화 전후의 황칠의 조성 변화에 대해서 가스 크로마토그래피 질량분석법(GC-MS, gas chromatography mass spectrometry)을 통해 연구하였으며, ROMP법에 의해 경화된 필름의 겔 함량(gel contents, 40%)은 자연 경화(8%)나 UV 광경화법(25%)에 비해 높은 값을 보여주었다. 100°C의 온도 및 2 wt%의 Grubbs' catalyst 조건에서 ROMP 경화반응은 2 h 이내의 경화 반응이 완료되어 자연 경화에 비해 비교적 빠른 경화 속도를 보여주었으며, UV 광경화법에 비해 주름이 없으며 외관상 균일한 도막이 형성됨을 확인하였다. 또한 기존에 경화반응에 참여하는 것으로 알려져 있는 폴리아세틸렌계 성분 이외에 sesquiterpene류인  $\alpha$ -selinene,  $\beta$ -selinene,  $\delta$ -cadinene 등도 ROMP 경화 반응에 참여함을 확인하였다.

**Abstract:** Raw sap of essential oil in Korean Dendropanax lacquer was extracted with ethanol, and which was cured by using ROMP (ring opening metathesis polymerization, one of olefin metathesis). Curing behavior with subsequent film properties were studied and compared with conventional curing (under ambient conditions) and UV photo curing. The compositional changes of major ingredients in the lacquer before and after curing were studied by using GC-MS (gas chromatography mass spectrometry). ROMP-cured coating film showed higher gel contents (40%) as compared to those of conventional (8%) and UV curing (25%). ROMP curing with 2 wt% Grubbs' catalyst at 100°C completed curing reaction within 2 h, which was much faster than that of conventional curing. The quality of coating film prepared with ROMP was more homogeneous and wrinkle-free as compared with that with UV curing. It was found that major ingredients of sesquiterpenes, such as  $\alpha$ -selinene,  $\beta$ -selinene, and  $\delta$ -cadinene were reacted in ROMP, as well as polyacetylenes.

**Keywords:** *Dendropanax lacquer, ROMP, Grubbs' catalyst, Sesquiterpenes*

### 1. 서 론

황칠은 황칠나무(Korean *Dendropanax morbifera* leveille) 진액으로부터 얻어지며, 동아시아 및 우리나라 일부 지역에 분포한 나무로 그 수액은 황금빛을 발현하는 고유의 전통 코팅 소재로 예부터 고급 공예품, 전쟁도구 등을 찬란한 황금색으로 도장하는데 사용되어 왔다[1]. 황칠은 전자파 흡수, 약리작용, 내부식성, 전자파차폐, 방충효과, 내열성 등이 뛰어나다고 알려

져 있으며, 인삼 향과 같은 안식향(benzoin)을 가지고 있어 심리적인 안정성을 줄 수 있는 장점과 함께 황금색의 도장색을 표현할 수 있는 특징이 있다[2].

일제시대 이후 무분별한 벌목으로 인하여 황칠나무가 거의 고사되었으나, 생활수준이 향상되고 천연도료 및 전통도료에 대한 인식이 바뀌면서 최근 재배지가 다시 점차 확대되고 있다. 그러나 생산량이 매우 제한적이어서 가격이 고가이며, 물에 약한 결점이 있다. 황칠에 관한 기존의 연구는 주로 황칠나무의 천연분포 및 생육환경에 따른 성분 및 구조 분석과, 자연건

<sup>†</sup>Corresponding author: In Woo Cheong (inwoo@knu.ac.kr)

조 및 고온건조에 의한 일반적인 도막 성능에 초점이 맞추어져 왔다[3]. 황칠액을 현대의 다양한 제품에 적용하기 위해서는 일차적으로 도막성능의 개선보다는 경화시간을 단축하여 편리하게 이용할 수 있는 방법을 개발하여야 한다. 일반적으로 황칠 도료의 경화시간은 자연건조의 경우 24 h에서 48 h 정도 소요되며, 60~80°C의 고온경화는 10~14 h 소요되어 장시간의 경화시간이 황칠의 적용분야를 확대하는데 있어 문제점으로 지적되고 있다. 이에 대한 기존의 연구로 황칠의 느린 경화속도를 촉진하기 위하여, 열개시제 및/또는 광개시제를 첨가한 황칠 도료 조성물을 제공하고, 열 및 광 조사에 의한 이중 경화(dual curing)방법으로 황칠의 경화속도를 촉진하고 도막 물성을 개선하는 방법을 개시하고 있다[2]. 그러나 열개시제 및/또는 광개시제를 포함한 황칠 도료 조성물을 이용하여 황칠 도막을 형성하는 경우 도막 표면의 불균일적인 경화 반응으로 인하여 표면 주름(wrinkle)이 발생하고 광택도가 낮은 문제점이 있다.

본 연구에서는 전통적으로 사용된 황칠을 현대적인 고부가가치의 도료분야에 적용시키기 위하여 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 장시간의 경화시간을 단축시키기 위해 올레핀 메타테시스(olefin metathesis) 중 하나인 ROMP (ring-opening metathesis polymerization)을 황칠액 조성물의 경화반응에 도입하였다[4]. ROMP법을 통해 황칠액 조성 중 이중 결합을 가지고 있는 고리형 화합물의 결합을 끊고 다른 고리의 이중 결합과 새로운 결합을 생성함으로써 고분자 도막을 형성하였다. 자연 경화 및 UV광경화에 의해 형성과 경화 속도 및 경화 후 물성에 대해서 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

황칠 원액은 전라남도 나주 산림자원연구소로부터 입수하였으며, 황칠 도료액의 추출 및 정제를 위해서 에탄올(ethanol), 아세톤(acetone), 헥산(hexane), 디메틸클로라이드(dimethyl chloride)를 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 황칠액의 ROMP 중합을 위해서 1세대 Grubbs' catalyst 중 하나인 benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-dichlororuthenium을 Sigma-Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 황칠 도료액의 추출 및 정제

상기 황칠은 황칠나무 수액으로부터 얻은 것으로 도료화를 위한 성분 추출 및 정제 과정이 필요하다. 에탄올, 아세톤, 헥산 등으로 추출을 시도하였으나, 본 논문에서는 ROMP 경화법을 위해 가능한 많은 성분

(40종 이상 sesquiterpene 추출)을 추출할 수 있는 에탄올 용매 추출에 대해서만 언급하였다. 추출 장치로는 저온 순환 항온조(-10°C)가 연결된 Soxhlet 추출장치를 사용하였다. 먼저 둥근 바닥 플라스크(500 mL)에 추출 용매 200 mL 첨가 후, Soxhlet 추출 장치 설치하였으며, 5 g 황칠 원액을 넣은 thimble을 장치 내부에 넣고, reflux 조건(-10°C)에서 추출하였다. 추출 시 플라스크의 온도는 100°C를 유지하였으며, 24 h 동안 추출하였다. 이후 순환식 증류기(rotary evaporator)를 이용하여 진공 상태에서 80 min간 농축하는 방법으로 황칠을 추출, 정제하였다. 회수된 황칠은 원액 대비 93 wt%가 회수되었다. 정제 황칠액의 성분 확인을 위해 GC-MS법(7890A-5975C GC/MSD, Agilent, USA)과 적외선 분광분석법(FT-IR, 8400S, Shimadzu, Japan)을 이용하였다.

### 2.3. 황칠 도막 형성 및 특성 분석

황칠 원액의 essential oil 성분을 단 시간 내에 균일하게 중합시키고 경화 시간을 단축시키기 위해 ROMP 중합 메커니즘을 도입하였다. 사용된 촉매는 비교적 반응성은 낮으나, 공기 중에서의 안정성이 우수한 것을 사용하였다. 먼저 황칠 도막을 형성하기 위해 정제된 황칠액에 0, 0.2, 0.5, 1, 2 wt% (황칠액 중량 기준)의 촉매를 디메틸클로라이드(황칠액 중량의 10 wt%)에 녹여 투입한 후, 이를 바코터(No.3)를 사용하여 poly(propylene) (PP) 필름 또는 전기아연도금강판(electroplated steel, POSCO 표면처리연구그룹, 광양) 표면에 도포하였다. 황칠액이 도포된 필름 또는 강판의 온도를 60에서 100°C까지 변화시키면서 경화 반응을 진행하였다. PP 필름의 경우, 도료와의 접촉력 향상을 위해 산소 분위기 하에서 30 s간 플라즈마 처리(Cute, Femto Science, Korea)를 수행하였다.

경화 시간을 측정하기 위해 Differential Scanning Calorimeter (DSC, Q50, TA Instr., USA)를 이용하여 0, 0.5, 2 wt%의 촉매가 포함된 황칠액의 경화 반응에 따른 미세 온도 변화를 측정하였다. 사용된 샘플의 양은 11-15 mg이며, 반응 온도는 100°C를 유지하였다. 초기 승온 속도는 10 °C/min이며, heat flow 값은 240 min까지 측정하였다.

ROMP에 의한 경화반응과 비교하기 위해 UV 광경화 및 자연 경화를 통해 도막을 형성하였으며, 도막 형성 후 겔 함량과 경화반응에 참여하는 성분들에 대해서 GC-MS로 분석하였다. 코팅 층의 최종 필름 두께는 5 µm (습도막 두께 = 6.86 µm)로 고정하였다.

먼저 UV 광경화의 경우, 실험 기기는 UV 경화기(Raynics, RX-H1000D, 220 V 1P 60 Hz)를 사용하였다. 앞서 언급한 바와 같이 바코터로 PP 필름 위에 황칠 원액 코팅한 후, UV 경화기로 경화시키고, 경화 후

**Table 1.** Representative Ingredients of Essential Oil from Extracted Korean Dendropanax Lacquer. The Other Ingredients (Fraction = 0.14) Detected Less than 0.01 were Not Listed

No.	Retention time (min)	Ingredients	Fraction (-)
1	13.54	$\beta$ -Elemene	0.01
2	14.12	$\alpha$ -Amorphene	0.04
3	15.29	Germacrene D	0.20
4	15.42	$\beta$ -Selinene	0.16
5	15.53	$\alpha$ -Selinene	0.16
6	15.85	$\delta$ -Cadinene	0.11
7	17.96	$\gamma$ -Muurolene	0.08
8	18.18	$\alpha$ -Cadinol	0.02
9	18.27	(+)-5-Epi-neointermedeol	0.03
10	28.30	Bezene,1-(1-buten-3-yl)-2-vinyl	0.04
11	29.59	5,8,11-Eicosatriynoic acid, methyl ester	0.01
Total			0.86

에탄올에 녹여 미 경화 성분을 GC-MS로 분석하였다. 경화기 램프의 광도는 200 mW/cm<sup>2</sup>로 고정하였으며, 경화 시간은 2, 15, 22 min의 시간 간격으로 진행하여 경화 반응이 완결되는 시간을 확인하였다.

자연 경화 실험의 경우, 바코터로 PP 필름 위에 황칠 원액 코팅 후, 햇볕에 일주일 간 보관하여 경화를 완료시켰다. 이때 평균 기온은 20.7°C이었으며, 평균 습도는 72%로 관측되었다. 이 후 에탄올에 도막 층을 녹여내어, 녹아 나온 성분들을 GC-MS로 분석하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 정제 황칠액의 성분 분석

정제 황칠액의 성분 확인을 위해 GC-MS법을 이용하였으며, 대표적 유효 essential oil 성분에 대해서 아래의 Table 1에 정리하였다. 상대적 함량이 1 wt%가 되지 않는 성분들에 대해서는 Table 1에 표기하지 않았으며, 전체 양의 약 14%에 해당되었다. Table 1에 나타난 황칠의 유효 성분은 대부분 C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>의 일반적 화학식을 가진 sesquiterpene류에 해당되며, 204.35 g/mol의 분자량을 가진다.

최근 보고된 자료를 보면, 황칠의 주요성분은  $\beta$ -elemene, copaene,  $\alpha$ -cubebene, naphthalene,  $\beta$ -selinene,  $\delta$ -cadinene,  $\gamma$ -cadinene,  $\beta$ -cadinene, junipene 등이 존재하는 것으로 알려져 있으며, 생산 지역 및 수확 시기, 추출 방법, 보관 방법 및 기간에 따라서 조성과 함량을 달리한다[6]. 본 연구에서 추출된 주 성분은 germacrene D,  $\alpha$ -selinene,  $\beta$ -selinene,  $\delta$ -cadinene,  $\gamma$ -muurolene 등으로 전체의 약 70%에 해당된다. 자연

경화 시 경화 반응의 주요성분이자 도막 형성의 주요 성분으로 알려진 폴리아세틸렌계(또는 conjugated diyne compounds) 성분은 Table 1의 11번 성분으로 함량 비는 약 1%밖에 되지 않았다. 황칠액을 72 h 동안 진공 오븐에서 감압하여 증발시킨 후, GC-MS 분석한 결과를 다시 비교하였으나, Table 1에서 보는 바와 같이 대부분의 주요성분들이 그대로 존재하며 황칠액의 주 성분들은 휘발되거나 변성되지 않는 안정한 물질임을 알 수 있었다.

산화, 열 및 광중합이 가능한 유효성분에 대해서는 메탄올을 이용한 추출법을 통해서 보고된 바 있으며, 주 성분으로는 탄소를 18개 포함하는 공액형 삼중 및 이중탄화수소의 구조로 알려져 있다. 이들은 소위 폴리아세틸렌(polyacetylene 또는 conjugated diyne compounds)의 구조를 가지고 있으며, 공기 중에 노출 시 쉽게 산화되는 경향을 나타낸다[5]. 태양광에 포함된 UV에 대해서도 중합이 진행되어, 분자량이 증가하거나 경화되는 특징을 가진다. 적외선 분광분석법에서 폴리아세틸렌의 삼중 탄소 결합의 특성 피크는 2100-2260 cm<sup>-1</sup>에서 나타나며, 아세틸렌 구조에서 하나의 수소만 치환된 경우 2100-2160 cm<sup>-1</sup>에서, 양쪽 수소가 모두 치환된 경우, 비대칭이면 2190-2260 cm<sup>-1</sup>에서, conjugated 구조의 경우, 2250 cm<sup>-1</sup>, 2260 cm<sup>-1</sup>에서 나타나게 된다.

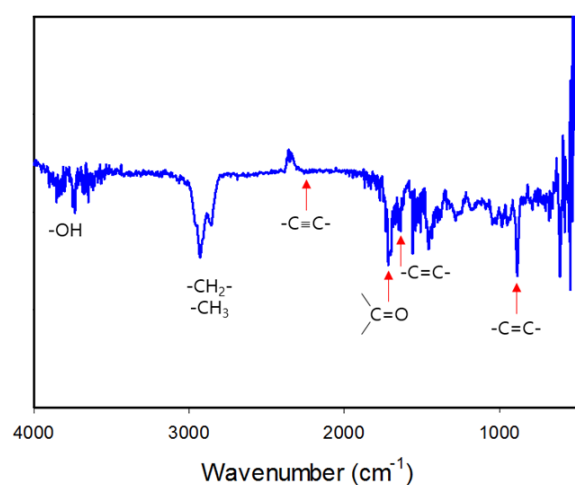
본 연구에서도 정제 황칠액에 대해서 FT-IR 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 2100-2260 cm<sup>-1</sup> 부근에서 발견되는 폴리아세틸렌의 삼중 결합 피크는 Table 1에 14번 성분과 같은 성분에서 검출이 가능하나, GC-MS 결과에서 알 수 있듯이 성분의 함량이 낮아 검출이 되지 않는 것으로 생각된다. GC-MS 결과에서 다

**Table 2.** Fractions of Major Ingredients in Korean Dendropanax Lacquer Before and After Different Curing Methods

Ingredients	Methods	Before Curing	UV Curing	Conventional (Natural) Curing	ROMP Curing <sup>1</sup>
$\alpha$ -Amorphene		0.04	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>
Germacrene D		0.20	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>
$\beta$ -Selinene		0.16	0.16	0.09	N.D. <sup>2</sup>
$\alpha$ -Selinene		0.16	0.13	0.07	N.D. <sup>2</sup>
$\delta$ -Cadinene		0.11	0.07	0.03	N.D. <sup>2</sup>
$\gamma$ -Muuroleone		0.08	0.08	N.D. <sup>2</sup>	N.D. <sup>2</sup>

<sup>1</sup>0.2 wt% of Grubbs' catalyst was used and the curing temperature was 100°C.

<sup>2</sup>Not detected in GC-MS.



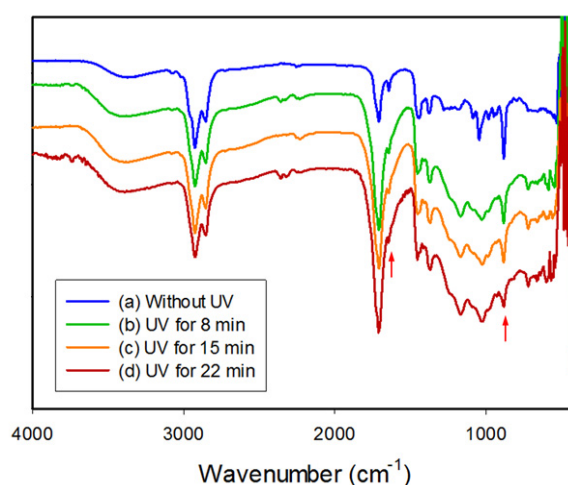
**Figure 1.** Representative FT-IR spectra of extracted Korean Dendropanax lacquer.

량의 terpene류가 검출된 것과 같이 FT-IR에서도 1604  $\text{cm}^{-1}$  및 955~980  $\text{cm}^{-1}$ 에서 terpene류에서 검출되는 이중 결합의 피크가 명확히 관측됨을 알 수 있다.

### 3.2. 황칠 도막의 경화 반응 특성

지금까지 에탄올 및 아세톤 추출 결과 소량의 폴리 아세틸렌(polyacetylene) 성분만이 존재하는 것으로 관찰되었으며 이러한 성분들이 도막 형성의 주요성분이라 보고된 바 있으나, 황칠의 주요 성분인 sesquiterpene류 중 경화 반응에 참여하는 타 성분에 대해 선행 연구된 바가 없다. 본 연구에서는 ROMP, UV경화, 자연 경화법 등 3가지 방법에 의해 황칠 원액을 경화시키고 에탄올에 다시 녹여 경화 반응에 참여하지 않는 성분들을 GC-MS 분석법을 통해 수행하였다.

황칠의 UV 광경화(조사 시간 : 22 min), 자연경화(7일) 및 ROMP 경화(4 h) 후 도막 내 존재하는 주요 성분인  $\alpha$ -amorphene, germacrene D,  $\beta$ -selinene,  $\alpha$ -selinene,  $\delta$ -cadinene,  $\gamma$ -muuroleone에 대해서 GC-MS 분석을 수행하여

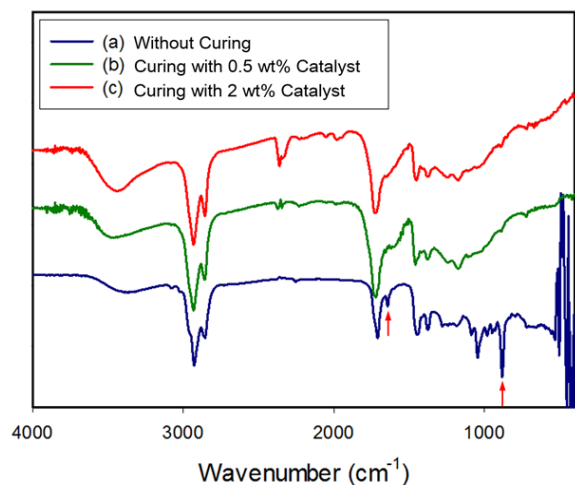


**Figure 2.** FT-IR spectra of UV-cured coating films from extracted Korean Dendropanax lacquer. The arrows indicate C=C peaks at 1604  $\text{cm}^{-1}$  (stretching) and 889  $\text{cm}^{-1}$  (bending), respectively.

그 상대적인 함량을 분석하여 Table 2에 정리하였다.

UV 광경화의 경우 조사 시간이 2 min에서, 15, 22 min까지 광경화가 진행함에 따라서 에탄올에 녹아 경화반응에 참여하지 않는 성분의 개수는 20에서 18, 다시 12가지 종류로 그 숫자가 감소하였으며 22 min 이후에는 성분의 변화가 없어 경화 반응이 종결함을 확인할 수 있었다. 자연 경화의 경우, 7일간 자연 경화시킨 후 측정된 것으로 15종의 경화되지 않은 성분이 검출되었다. 자연 경화에 의해서만 경화가 가능한 성분으로  $\gamma$ -muuroleone,  $\alpha$ -selinene,  $\beta$ -selinene 등이며, 자연 경화 및 UV 광경화 둘 다 경화가 가능한 성분에는 germacrene D,  $\alpha$ -amorphene임을 알 수 있었다. ROMP법에 의해 경화된 경우, 기존의 주요성분들이 GC-MS 분석 결과에서 검출되지 않았다.

경화 반응 전후의 이중 결합의 변화를 살펴보기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며, Figure 2에 UV 광경화

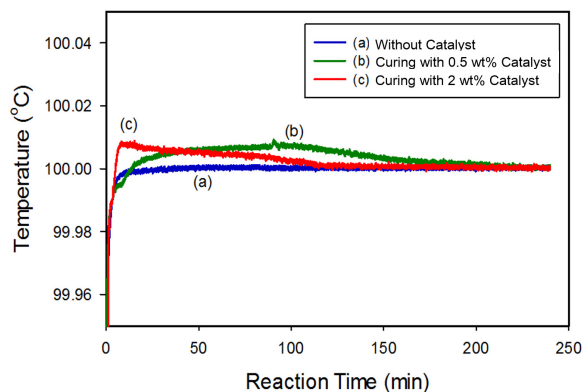


**Figure 3.** FT-IR spectra of ROMP-cured coating films from extracted Korean Dendropanax lacquer. The arrows indicate C=C peaks at  $1604\text{ cm}^{-1}$  (stretching) and  $889\text{ cm}^{-1}$  (bending), respectively.

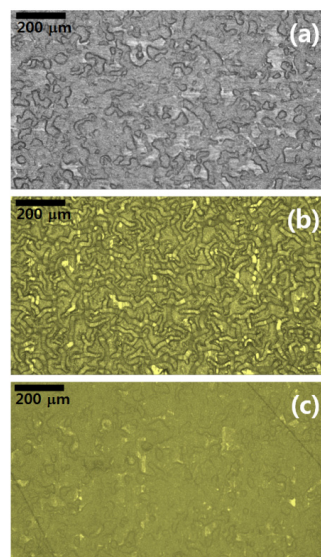
시, 반응 시간 8, 15, 22 min 후 샘플에 대해서 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 반응 시간이 증가됨에 따라서,  $852\text{--}918\text{ cm}^{-1}$  peak 면적 (C=C bend)이 5636에서 5156 (arbitrary unit)으로 감소함을 알 수 있었다(FT-IR 정량분석은 불가능하나,  $-\text{CH}_2-$  및  $-\text{CH}_3$ 의 면적을 동일하게 고정된 후 상대 비교). 또한  $1604\text{ cm}^{-1}$ 의 C=C stretch peak도 broad해지는 것을 통해 경화 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 약 30 min이 지나서도 이중 결합은 계속 관찰되어 완전히 반응이 완결되지 않음을 알 수 있었다.

Figure 3에 황칠 원액과 황칠액 중량 대비 Grubbs' catalyst의 함량을 각각 0.5, 2 wt%로 투입하여 ROMP 법으로 경화시킨 황칠 도막에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 촉매가 들어가 ROMP 경화가 진행된 샘플의 경우, 촉매의 양에 관계없이 모든 샘플에서  $889\text{ cm}^{-1}$ 의 C=C-H bend peak의 세기가 감소된 것으로 보아, 경화 반응이 상당히 진행되었음을 의미하며, UV 광경화의 샘플과 같이  $1604\text{ cm}^{-1}$ 의 C=C stretch peak도 broad해지는 것을 관찰할 수 있었다.

Figure 4에 황칠액 대비 Grubbs' catalyst의 함량을 0, 0.5, 2 wt%로 투입한 황칠액을 DSC에 넣고  $100^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하면서 경화반응으로 생성되는 미세한 반응열을 측정하여 나타낸 것이다.  $100.00^\circ\text{C}$ 를 기준으로 촉매가 미 포함된 황칠액의 경우 온도 변화를 관찰할 수 없었으나, 촉매의 농도가 0.5 및 2 wt%의 경우, 경화 반응에 의한 반응열로 인한 미세한 온도변화를 관찰할 수 있었다. 온도변화는 촉매의 농도가 낮은 경우 약 240 min까지 나타났으나 촉매의 농도가 높은 경우 온도 변화는 약 120 min까지만 관찰되었다. 이를 통해



**Figure 4.** DSC thermograms of extracted Korean Dendropanax lacquers with different concentration of Grubbs' catalyst.



**Figure 5.** Optical microscopic images of (a) pristine electrogalvanized steel plate, (b) UV-cured Korean Dendropanax lacquer coating on electrogalvanized steel plate, and (c) ROMP-cured Korean Dendropanax lacquer coating on electrogalvanized steel plate.

ROMP법에 의한 경화반응이 관찰됨을 알 수 있었다.

### 3.2. 황칠 도막의 물리적 특성

UV 광경화 및 ROMP법에 경화 시 형성된 황칠 도막의 외관을 살펴보기 위해 Figure 5에 황칠 도막이 형성된 전기아연도금강판의 광학현미경 사진을 나타내었다. Figure 5의 (a)의 사진에서 볼 수 있듯이 전기아연도금강판 표면은 고유의 패턴을 나타내고 있다. UV 광경화를 통해 형성된 (b) 사진을 보면 강판 표면의 고유 패턴 이외에 또 다른 패턴이 형성된 것을 볼 수 있으며, 이는 UV 광경화 시 도막 층간의 불균일적인 경화반응으로 인해 형성되는 전형적인 wrinkle 패턴을 보여준다. 반면 (c) 사진의 경우 ROMP법에 의해

**Table 3.** Gel Contents of Cured Korean Dendropanax Lacquer Film (Extracted from Ethanol for 24 h)

Method of curing	Gel contents (wt%)
Conventional (Natural) curing	8 ± 3
UV curing	25 ± 3
ROMP curing (0.2 wt% Grubb's catalyst)	40 ± 5

경화된 도막의 표면을 나타내고 있으며, 원래의 강판 표면에서 볼 수 있는 패턴만 보이며 전체적으로 균일한 표면을 가진 도막이 형성되어 있음을 알 수 있다.

UV 광경화의 경우, 경화되는 성분들과 경화되지 않는 성분들의 경화 반응차이 혹은 경화 속도 차이로 인해 경화 후 표면이 매끄럽지 않음을 알 수 있었으며, 본 논문에 나타내지 않았으나 자연 경화의 경우, 경화 시 7일의 긴 시간이 소요되었으나 표면이 매끄러운 도막이 잘 형성되었다.

Table 3에는 앞서 3가지 서로 다른 방법으로 경화시킨 황칠 도막 필름에 대해서 겔 함량(gel contents)을 측정하여 나타내었다. 겔 함량은 경화 반응에 의해서 에탄올에 녹지 않는 도막 부분을 나타내는 것으로 자연 경화보다는 UV 광경화, UV 광경화보다는 ROMP법에 의한 경화방법이 높은 겔 함량을 나타내었다.

GC-MS 분석 결과에서 검출이 되지 않는다고 해서 모두 경화 반응에 의해 겔을 형성하지는 않는 것으로 사료된다. ROMP법에 의한 경화에서도 대부분의 주요 성분들이 GC-MS에서 검출되지 않아 100%에 가까운 겔 함량을 기대하였으나 실제 측정결과는 약 40%밖에 되지 않았다. 실제로 ROMP법에 의한 경화 반응 샘플의 GC-MS 결과에서 상당량의 glycerol과 sorbitol, mannitol 등이 검출되어 공기 중에서 ROMP에 의한 경화 반응 이외에 확인되지 않는 다양한 부 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

정제된 황칠액을 용매에 의해 추출하였으며, 추출된 essential oil을 UV 광경화, 자연경화 및 Grubbs' catalyst에 의한 ROMP법에 의해 경화된 도막을 형성하였다. 정제에 사용된 용매는 아세톤, 에탄올 및 헥산을 사용하였으나 에탄올의 경우 가장 다양한 많은 성분이 검출되어 에탄올로 정제된 황칠액에 대해서 3가지 서로 다른 메커니즘의 경화 방식을 적용하여 도막을

형성하였다. 정제 후 황칠액에는 경화 반응의 주요 성분이나 도막의 주요 성분으로 알려진 폴리아세틸렌계 성분의 함량은 1% 미만으로 매우 낮았다. 황칠 도막의 형성 과정에서 3가지 서로 다른 경화 반응에 대한 도막의 특성에 대해서 고찰하였다. 자연 경화의 경우 외관이 균일한 필름이 형성되었으나 경화 시간이 7일 이상으로 매우 길며, UV 경화의 경우 경화 반응 시간은 22 min 정도로 짧았으나 표면에 주름이 발생하여 매끄럽지 못한 필름이 형성되었다. 반면 ROMP 경화 반응은 주름 없이 외관이 우수한 필름을 형성할 수 있었으며, 자연 경화나 UV 광경화에 비해 주요 sesquiterpene류인  $\alpha$ -selinene,  $\beta$ -selinene,  $\delta$ -cadinene 등도 ROMP 경화 반응에 참여하여 짧은 시간에 비교적 높은 겔 함량(40%)을 가지는 필름이 형성되었다. 본 연구를 통해 자연 경화 반응에서 황칠 도막을 형성한다고 알려진 conjugated diyne compound 이외에 sesquiterpene류들도 경화 반응에 참여할 수 있게 되어 기존 황칠 도막의 배리어 성능(barrier property)를 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

#### 감 사

본 논문은 포스코 기술연구원의 사외위탁사업(2014 2015)을 받아 수행된 연구이며, 황칠액 기증과 황칠나무에 대한 많은 정보를 주신 전라남도 산림자원연구소의 오찬진 박사님께 감사의 말씀드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. J. Kim and B. H. Lee, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **5**(5), 35 (2002).
2. H. D. Hwang, J. I. Moon, C. H. Park, H. J. Kim, and B. Hwang, *Mokchae Konghak*, **38**(4), 333 (2010).
3. H. R. Kim and H. J. Chung, *Journal of Korean Society of Agricultural Chemistry and Biotechnology*, **43**(1), 63 (2000).
4. K. O. Kim, K. Y. Yoon, E. H. Kang, and T. L. Choi, *Polymer Science and Technology*, **22**(4), 330 (2011).
5. A. Terada, Y. Tanoue, and S. Shimamoto, *Progress in Organic Coatings*, **31**, 81 (1997).
6. H. J. Park and H. J. Kim, *The Japan Wood Research Society*, **48**, 346 (2002).