

1. 서론

최근 화학물질의 배출로 인한 지구환경의 심각한 훼손으로 인간은 그 생존권마저도 위협받게 되었다. 이에 전 세계적으로 환경오염물질 배출에 대한 규제가 시행되는 등, 환경의 중요성이 인식되고 있다. 환경오염을 야기하는 주요물질은 석유 및 석탄에서 추출하여 인공적으로 제조한 화학물질이 대부분이다. 이들 물질들은 천연물질의 결점, 예를 들어 가연성 및 부식성등을 보완한 합성고분자와 같은 재료이다. 이들 재료로 만들어진 물질은 현재 사회생활을 하는데 필요한 것들이지만 환경보전의 입장에서 고유의 기능위에 생태계 순환리사이클을 위한 기능, 즉 생분해성이 요구되게 이르렀다. 또한 장래에는 석유와 석탄자원의 고갈에 대한 새로운 제품개발의 중요성도 지적되고 있다.

한편 도료는 안료, 합성수지류, 유기용제류 등을 이용하여 제조하는데 이 때 유기용제는 대기 중으로 방출되어 대기오염을 일으키고 합성수지 및 안료는 수질 및 토양을 오염시킨다. 이에 대한 환경보전의 대응책으로 수용성화, 하이솔리드화 및 분체등의 여러 가지 도료가 개발되었다. 더욱이 다음세대에는 석유용제를 사용하지 않는 환경대응형의 도료가 주류를 이룰 것으로 예상된다. 즉 환경대응형 도료의 한가지 대책으로 생체고분자를 원료로한 제품을 들 수 있다. 현재 생체고분자가 원료로 이용되고 있는 도료중에는 옷(oriental laquer)과 카슈(cashew)가 있다.

예로부터 옷은 한국, 일본 및 중국 등의 아시아국가에서 도료로 사용되어 왔다.

옷은 옷나무의 껍질을 벗겨서 채취한 용액인데 그 조성은 우루시올, 다당류, 효소와 당단백질로 구성되어 있으며 w/o 에멀전상태로 존재하는 1액형 바인더이다. 옷의 주성분인 우루시올의 경화과정은 공기 중에서 옷용액중의 효소(rhus laccase)의 작용에 의하여 산화되는 이른바 산화중합과정을 통하여 도막이 형성된다. 한편 카슈유(cashew, 정확히는 cashew nut shell liquid, CNSL)는 카슈나무의 열매에서 채취한 oil이다. 카슈유는 우루시올과 유사한 구조를 가지고 있어서 그 경화메카니즘도 우루시올과 마찬가지로 공기산화에 의해 산화중합반응으로 경화된다. 그러나 우루시올이 효소에 의해 산화중합반응을 하는데 대하여 카슈는 전용금속건조제에 의하여 경화반응이 진행된다. 이것은 카슈유 중에는 효소가 없기 때문이다. 이와 같이 옷과 카슈는 생체고분자물질이지만 그 경화메카니즘은 다르다. 즉 옷의 경화는 효소에 의해 진행되고 카슈유의 경화는 미량의 유기금속염건조제에 의하여 진행된다. 따라서 여기서는 천연바인더로서의 옷과 카슈에 관하여 살펴보고 나아가서 이들 바인더 역할을 하는 생체고분자의 생합성에 관하여 기술한다. 이것을 바탕으로 하여 효소를 수식하는 방법을 조사하고 효소에 기능을 부여하여 미래의 경화제로서의 사용도 검토한다.

2. 옷 도료

2. 1. 옷 용액의 조성

옷의 필름은 뛰어난 아름다움과 내구성 보호재료라고하는 2대 기능을 갖는 도료의 특수한 재료이다(1-4). 이 용액은 복합성분 우루시올과 효소, 다당류, 당단백질등으로 되어 있다. 그런데 추출한 옷용액에 과잉의 아세톤을 가하면 가용성분과 불용성분으로 나뉘어진다. 가용성분은 옷의 주성분인 우루시올, 알코올등이고 불용성분은 아세톤파우더(powder)라고 하는데 이 파우더에 물을 가하면 또 다시 물에 녹는 성분과 불용성분으로 나누어진다. 가용성분은 다당류(고무질), 효소(라카아제)등이고 불용성분은 당단백질(질소함유물)이다. 이 조성분리법을 그림 1에 나타내었다. 그리고 옷용액의 모델을 그림 2에 나타내었다. 그림 2로부터 옷용액은 w/o형 에멀전이라는 것을 알 수 있었으며 모든 물질이 각각의 역할을 수행하고 있다. 표 1은 옷의 정량분석결과를 나타낸 결과이다. 표에서 우루시올의 함량이 많을수록 양질의 옷용액이다.

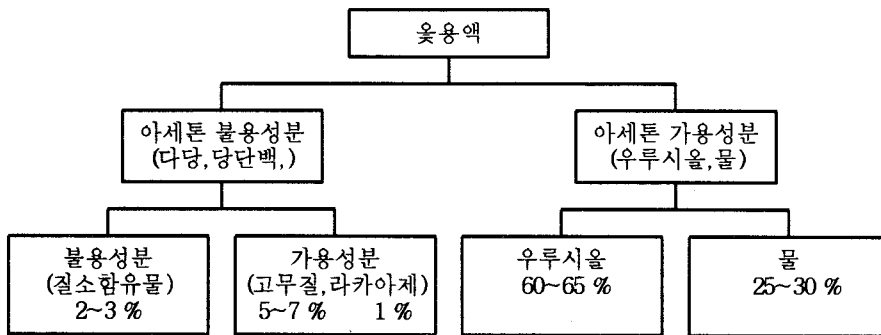


그림 1. 옷 용액의 조성분리법.

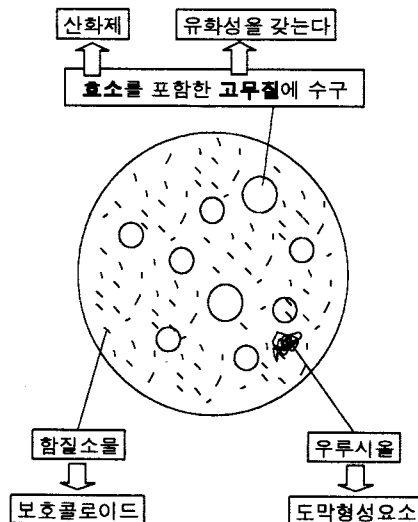


그림 2. 옷 용액의 모델도

표 1. 각종 옷 용액의 성분분석값

종 류	가열감량(%)	주성분 (%)	고무질(%)	질소함유물질(%)	아세톤파우더 (%)	아세톤파우더 / 주성분비
일본산	11.26	82.43	4.36	1.95	6.31	7.6
베트남산	33.76	47.62	14.96	3.66	18.62	39.1
버어마산	43.28	57.47	0.42	2.83	3.25	6.1

아세톤파우더와 주성분인 우루시올과의 비는 필름의 투명성을 판단하는 척도가 된다. 즉 주성분을 100으로 하였을 때 아세톤파우더의 양을 나타낸 것으로 수치가 작을수록 투명성이 좋다.

2. 2. 옷용액성분의 화학구조

2. 2. 1. 우루시올

옷용액의 주성분은 알케닐 카테코올이며 생산지에 따라서 화학구조가 다르다. 한국, 일본, 중국산의 주성분을 우루시올(urushiol)이라고 하고 대만, 베트남산은 락코올, 태국, 버어마산의 것을 티티올이라고한다. 그림 3에 우루시올의 화학구조를 나타내었다.

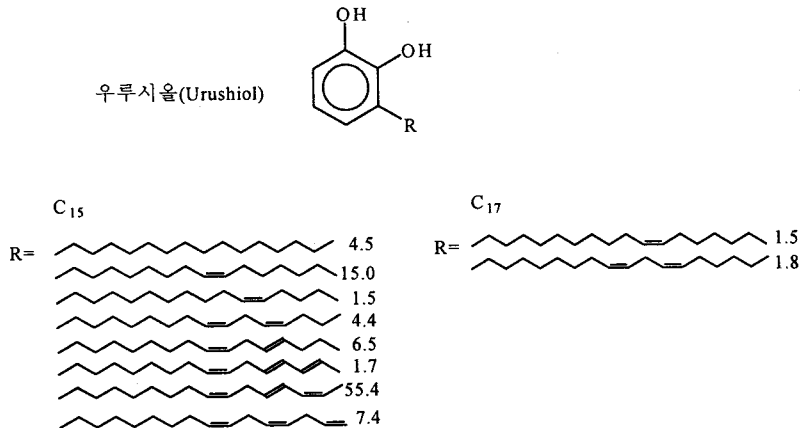


그림 3. 우루시올의 화학구조.

2. 2. 2. 고무질

옷용액의 아세톤불용성분에 물을 가하여 녹는 물질에 알코올을 가하여 침전시키면 백색분말상의 고무질이 얻어진다. 이것의 원소분석결과를 표 2에 나타내었다.

표 2. 고무질의 원소분석값

C(%)	H(%)	N(%)	재(%)
43.16	5.53	0.82	3.54

이 분석값은 아라비아고무와 거의 같은 값을 가지고 있어서 아라비아고무와 유사한 물질로 생각되지만 옷 고무질에는 효소가 공존하고 있다. 그리고 이 고무질은 뛰어난 유화성질을 갖고 있기 때문에 우루시올을 유화시키므로 우루시올 입자의 접촉에 의한 응집을 방지하여 안정한 에멀전을 형성한다.

2. 2. 3. 질소함유 물질

옷용액의 조성중에 아세톤과 물에 녹지않는 성분을 질소함유물질이라고 한다. 이의 원소분석 값을 표 3에 나타내었다.

표 3. 질소함유물질의 원소분석값

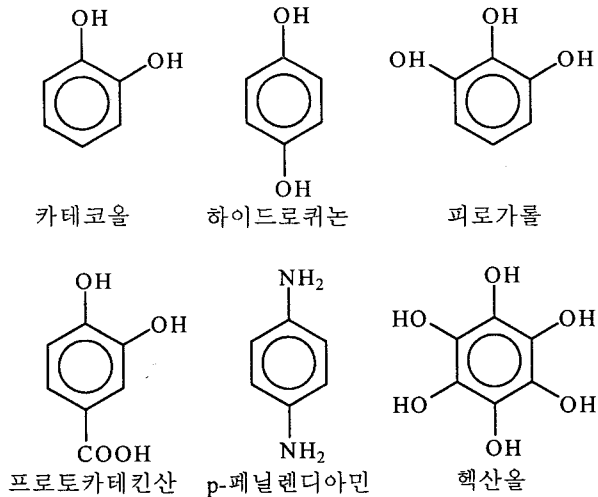
C(%)	H(%)	N(%)	재(%)
61.18	7.18	3.07	2.09

이것은 일종의 당단백이며 우루시올과 공존하는 식물분비물 특유의 결합체라고 생각되지만 그 본질은 아직 밝혀지지 않았다. 그러나 질소함유물질을 제거하여 우루시올과 고무질 수용액을 에멀전화하여 필름형성 시험을 한 결과 완전한 경화막을 얻지 못하였다. 이 결과로부터 질소함유물질로 효소산화에 관련이 있다고 생각되지만 상세한 것은 아직 알려지지 않았다.

2. 2. 4. 효소

옷용액중의 효소인 라카아제는 주성분인 우루시올을 선택적으로 산화중합시켜서 고분자화를 만드는 옷특유의 효소이다. 일반적으로 효소는 기질특이성을 가지고 있다. 우루시라카아제가 산화시키는 화합물은 OH 또는 NH₂가 ortho-혹은 para- 위치에 있는 방향족화합물이며 다음과 같은 것을 들 수 있다.

라카아제의 역할은 선택적으로 기질을 산화시키고 효소에 함유되어 있는 구리가 환원된다. 그리고 공기중의 산소와 접촉하여 다시 활성을 갖는다.



2. 3. 옷의 경화과정

옷을 공기중에 방치하면 아름답고 견고한 옷경화막이 얻어진다. 옷의 초기경화과정은

옷용액중의 산화효소인 라카아제의 작용에 의해 우루시올이 산화되어서 O- 퀴논을 거쳐서 우루시올2량체를 생성하지만(그림4) 그후의 경화과정은 분명하지 않다.

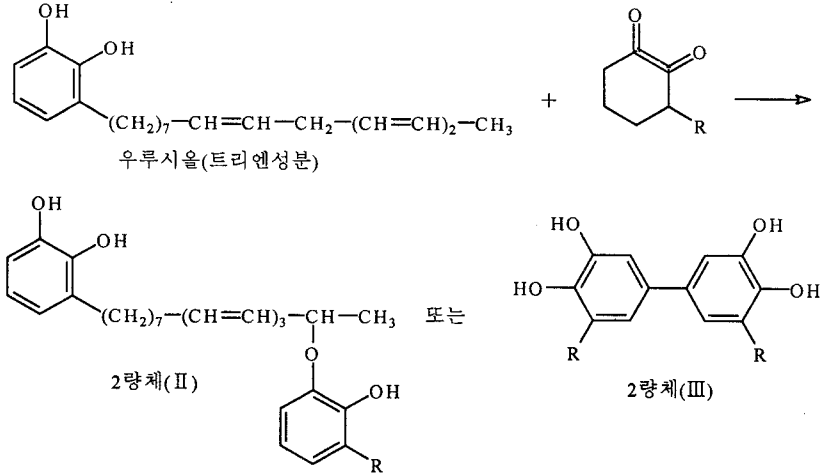


그림 4. 우루시올 2량체의 생성반응.

옷의 경화과정은 IR스펙트럼으로 추적할 수가 있다. 옷의 경화는 옷용액중에 존재하는 효소인 라카아제의 활성에 크게 영향을 받는다. 그런데 이 효소활성에는 어느 정도의 습도가 필요하다. 습도 55 %의 공기 중에 방치한 필름의 IR스펙트럼(그림 5)에서 948, 985 cm^{-1} 의 공역디엔의 흡수는 급속하게 감소하고 그대신 993 cm^{-1} 의 공역 트리엔의 흡수가 나타나면서 현저하게 증가한다.

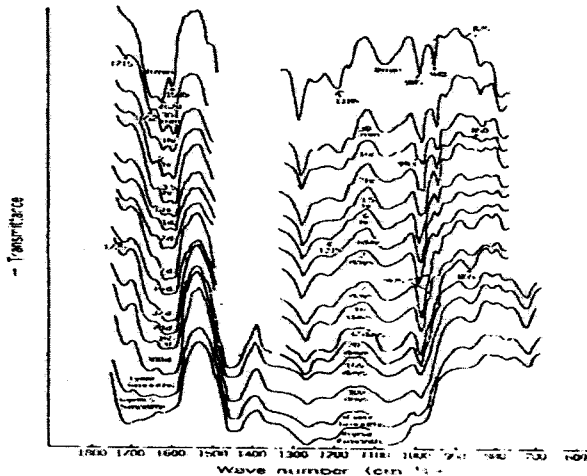


그림 5. RH55 %에서 옷필름의 IR스펙트럼 경시변화.

이것은 7일째까지 증가를 계속한다. 이것은 2량체(II)가 생성되는 것을 의미한다. 또 그림 5에서 2시간 후에 850cm^{-1} 의 흡수가 나타나서 계속 증가하여 폭넓은 흡수로 변화한다. 이것은 1, 2, 3, 5-치환 벤젠구조인 디페닐형의 2량체(III)가 생성되는 것을 의미한다. 이때 공역트리엔구조와 리페닐구조를 갖는 고차중합체의 생성에 의해 필름이 형성된다. 예상되는 옷필름의 경화과정의 예상도를 그림 6에 나타내었다.

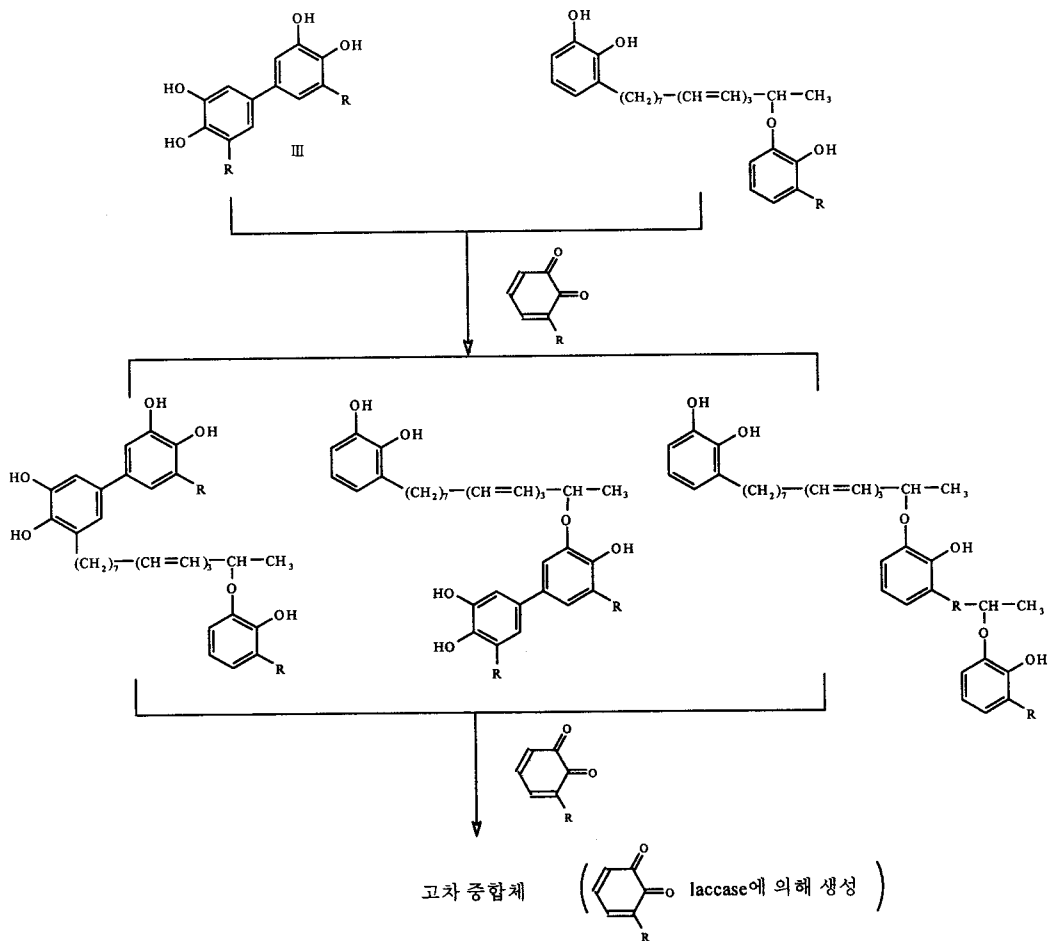


그림 7. 옷 필름의 경화과정 예상도.

2. 4. 옷을 모델로 한 효소반응형 도료의 개발

지금까지 옷용액의 조성 및 경화과정에 관하여 살펴보았다. 여기서는 이것을 모방하여 우루시올 유사물질을 합성하고 효소인 라카아제를 배양하여 옷을 모델로한 효소 반응형 도료의 개발에 관하여 알아보기로 한다.

2. 4. 1. 각성분의 제조

가. 효소의 제조

우루시올의 경화는 효소인 라카아제에 의해서 경시적으로 이루어진다. 이 효소는 옷용액중에 포함되어 있는 물질이지만 최근 *pycnoporus coccineus*(히이로타케)의 배양액중에서 생산되었다. 이 효소(PE)는 활성을 나타내는 최적 pH는 4.5부근, 분자량은 약 70,000이고 기질은 각종 페놀올류이며 이것을 산화시킨다. 65 ℃이하에서는 안정한 활성을 나타내지만 70 ℃에서는 활성이 1/2로 감소하고 75 ℃에서는 1/5로 감소한다. 그리고 80℃에서는 활성이 없어졌다. 이 효소의 흡수스펙트럼은 280 nm부근의 단백질에 기인한 피크이외에 610 nm부근에 구리에 기인한 피크와 330 nm부근에 shoulder가 관측되었다. 이 결과로부터 이 효소는 옷 중의 라카아제와 마찬가지로 구리를 함유한 효소인 것을 알았다. 실제 옷용액 중의 라카아제를 가열하여 활성을 없앤 후 이 효소를 첨가하여 그 경화과정을 FT-IR로 추적한 결과, 일반 옷의 경화과정과 동일하였다. 그러므로 첨가한 배양액에서 추출한 라카아제가 옷과 동일한 라카아제와 같은 역할을 한다고 생각된다.

나. 우루시올 유사물의 합성

추출한 효소인 라카아제의 기질, 우루시올 유사물은 다음과 같이 합성하였다. 즉 결사슬이되는 불포화지방산의 2중 결합을 보호하며 이것을 카테코올고리의 4위치에 도입하여 화합물을 합성하였다. 이때 불포화지방산인 오레인산을 사용하였을 경우 결사슬 9위치에, 리노레인산인 경우에는 9, 12, 15위치에 cis배치의 2중 결합을 갖는 유사물, 4-옥타데카모노에닐 카테코올(4-ODMC)가 생성된다. 또 리놀산올을 이용했을 경우에는 결사슬의 9, 12위치에 cis/cis 배치를 갖는 유사물 4-옥타데카디에닐 카테코올 I(4-ODMCI)과 trans- 배치의 2중 결합을 갖는 기하이성체가 72 %를 차지하는 이성체혼합물 4-옥타데카디에닐카테코올II(4-ODDCII)가 생성되었다. 이상의 우루시올유사물을 그림 8에 나타냈다.

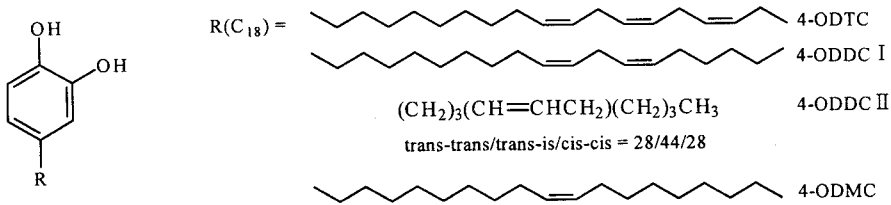


그림 8. 합성 알케닐 카테코올류.

합성한 우루시올유사물인 4-알케닐 카테코올류에 추출효소 및 옷에서 분리한 효소와 활성이 전혀 없는 아세톤파우더를 가하여 30 °C 80 % RH(습도)의 건조 조건에서 경화시킨 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4. 4-알케닐카테코올류의 건조결과

Abbreviation	1	2	3	4	5	6
4-ODTIC	1.00	-	-	-	-	-
4-ODDC I	-	1.00	-	-	-	-
4-ODDC II	-	-	1.00	1.00	-	-
4-ODMC	-	-	-	-	1.00	1.00
laccase-pyc(μl)	1000	1000	1000	1000	1000	1500
specific activity (×10 ⁵ unit/g)	1.22	1.22	1.22	1.83	1.22	1.83
Aceton powder(g)	0.10	←	←	←	←	←
Drying time(hr)	12.0	13.0	×	120	×	×

× represents no hardening

표 4로부터 4-ODTC 및 4-ODDC I 1 g에 효소 1.22×10⁵ unit를 첨가하였을 때 약 13시간에 경화막을 형성하였다. 이에 대하여 trans배치의 2중 결합을 갖는 기하이성체 혼합물인 4-ODDC II에 같은 양의 효소를 첨가하여도 경화되지 않았다. 그러나 약 1.5배의 효소를 첨가하면 120시간에 필름을 형성하였으나 필름으로서는 충분치 못하였다. 한편 4-ODMC의 경우는 필름을 형성하지 못하였다. 이상의 결과로부터 알케닐카테코올결사슬의 cis 위치에 2중결합을 최저 2개 이상 갖고 있을 것이 필요한 것을 알았다. 또 효소는 결사슬 2중결합의 위치를 조사한 결과 알케닐의 결사슬 위치가 4위치일 때 활성이 높은 것이 밝혀졌다.

다. 제3성분으로서의 화공전분

옷용액중의 수용성 다당류와 당단백질은 아세톤의 불용성분(아세톤파우더)으로서 얻어지고 그 역할은 유성의 우루시올과 라카아제를 포함한 수분을 에멀전화하고 옷이 경화하는데 필수성분으로 생각된다. 이 아세톤파우더의 대체로서 화공전분인 인산요소전분을 제3성분으로 선택하였다. 알케닐카테코올 유도체인 4-ODDC I 에 화공전분을 고휘분비로 10 %를 첨가하고 추출효소(4-ODDC I 1 g당 1.22×10^5 unit)를 가하여 20 °C, 80 % RH의 분위기에서 경화시켰다. 이것을 그림 8과 그림 9에 나타내었다.

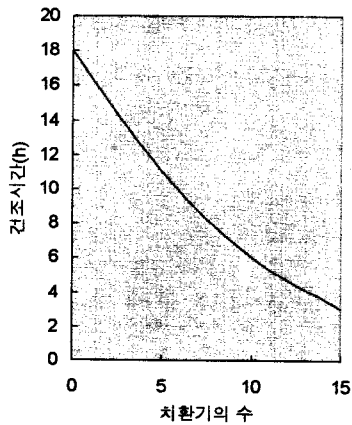


그림 9. 화공전분의 치환기 수와 건조시간의 관계.

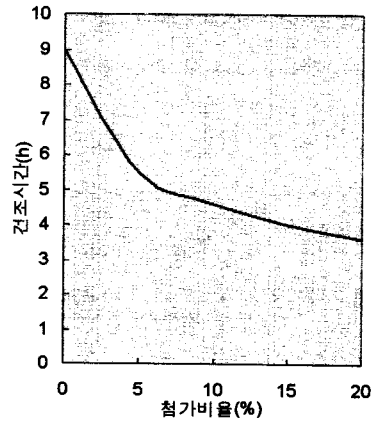


그림 10. 인산요소전분의 첨가량과 건조시간과의 관계.

그림 8에서 전분의 치환기수에 따라서 건조시간이 다르고 또 인산요소전분의 첨가량에 따라서도 건조시간이 달랐다(그림 9). 이 결과는 전분자체의 양에 따른 영향보다는 치환기수의 증가에 의한 초기경화성의 향상이라고 할 수 있다. 그러므로 전분은 에멀전화효소와 기질과의 접촉확률을 증가시켜서 필름의 경화성을 향상시킨다고 생각된다.

2. 4. 2. 정리

이상과같이 실험실에서 옷을 모델로한 효소반응형 도료를 개발하였다. 지금까지의 결과를 정리하여 기본배합을 그림 10에 나타내고 필름의 작성방법은 그림 11에 나타내었다.

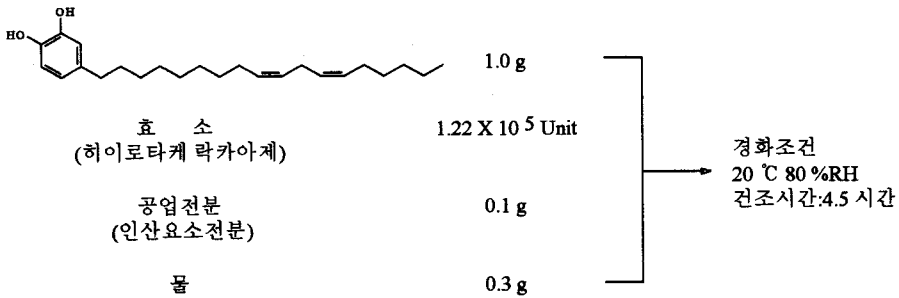


그림 11. 옷 효소반응형도료의 기본배합.

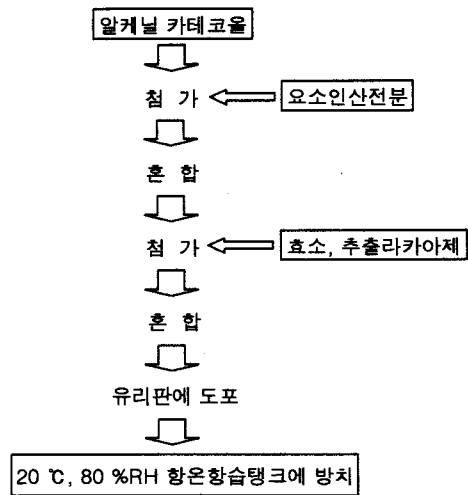


그림 12. 효소반응형도료의 필름작성방법.

3. 카슈

3. 1. 카슈의 조성 및 성분분석

카슈유(cashew nut shell liquid, CNSL)는 카슈나무에 맺는 열매의 외각에 포함되어 있다(5-6). 이것은 적갈색의 점조한 액체이며 긴 사슬의 불포화그룹을 갖는 페놀올유도체가 주성분이다. 용제로 추출한 카슈유를 묽은 알카리용액으로 처리한 후 이 알카리용액을 CO₂로 처리하면 페놀성분과 산성분으로 분리된다. 이 방법에 의하면 천연카슈유에 아라카아드산이 90 % 함유되어 있지만 열처리를 하면 아라카아드산이 3 ~ 9 %로 감소된다. 이것은 열처리에 의해서 아라카아드산의 구조에서 탄산이 제거되었기 때문이라고 생각된다. 다음 표 1에 GLC에 의한 천연카슈유와 공업카슈유의 성분조성을 나타내었다.

표 1. 천연카슈유와 공업카슈유의 페놀의 조성

페놀성분	천 연	공 업 용
아라카아드산	77.02	-
카아다노올	2.37	82.15
카아도올	16.77	13.71
2-메틸카아도올	2.83	4.10

3. 2. 카슈유 성분의 화학구조

3. 2. 1. 아나카아드 산

아나카아드산은 살리칠산의 동족체이며 벤젠고리에 -C₁₅H₂₈의 불포화탄화수소의 결사슬을 갖고 있다. 이 구조식을 그림 1에 나타내었다.

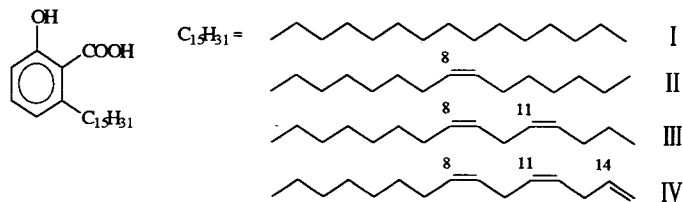


그림 1. 아라카아드산의 화학구조식.

3. 2. 2. 카아다노올산

카아다노올산은 1가 페놀 유도체이며 천연 카슈유는 아나카아드산이 탈탄산에 의해 ortho- 위치의 -COOH가 탈리되어서 주성분이 된다(표 1).

카아다노올은 탄소수 15개인 불포화 탄화수소의 혼합물로 구성되어있다. 이것을 그림 2에 나타내었다. 그리고 유사체인 카아도올 및 2-메틸카아도올의 화학구조식은 그림 3에 나타내었다.

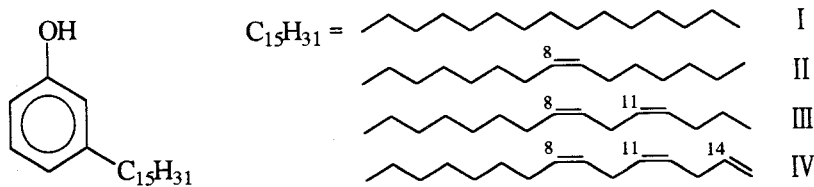


그림 2. 카아다노올산의 화학구조식.

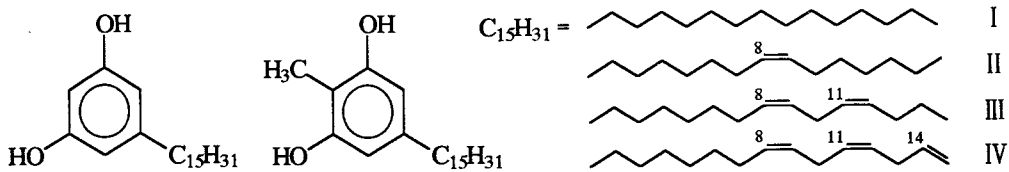


그림 3. 카아도올 및 2-메틸카아도올의 화학구조식.

3. 3. 카슈필름의 경화과정

카슈유의 결사슬 2중결합은 H₂SO₄, HCL, 알킬황산등의 산성촉매에 의해 반응성이 높은 트리엔의 2중결합에서 알킬카르보니움이온 생성을 거쳐서 중합이 진행된다. 알킬황산을 이용하면 카슈유에 존재하는 금속류가 침전제거된다. 카슈유는 산화제에 의해서도 중합된다. 카슈유는 산성 혹은 알카리성에서 포름알데히드나 프루프랄등의 활성수소가 있는 화합물과 벤젠고리의 ortho- 및 para-위치에서 축합하여 고분자화된다. 또 Cu, Al, Pb등의 금속이나 이의 산화물 존재 중에서 가열하여도 중합된다. 카슈유를 바인더수지로 하기 위해서는 3-10량체의 pre-polymer의 형태로 해야한다. 카슈유의 주성분인 카아다노올을 pre-polymer로 하기 위한 가장 간단한 방법은 포름알데히드등에 의한 메틸렌결합으로 연결하는 것이다.

3. 3. 1. 산촉매 - 포름알데히드와의 반응(노보락)

포름 알데히드가 카르보니움 양이온이 되어서 페놀의 전자밀도가 높은 ortho- 와 para- 위치에 부가하여 메티로올이 화합물이 생성된다. 이어서 이 메티로올 화합물과 페놀의 축합하여 메틸렌 결합을 형성하고 이 과정이 되풀이되어서 pre-polymer화한다. 이 과정을 그림 4에 나타내었다.

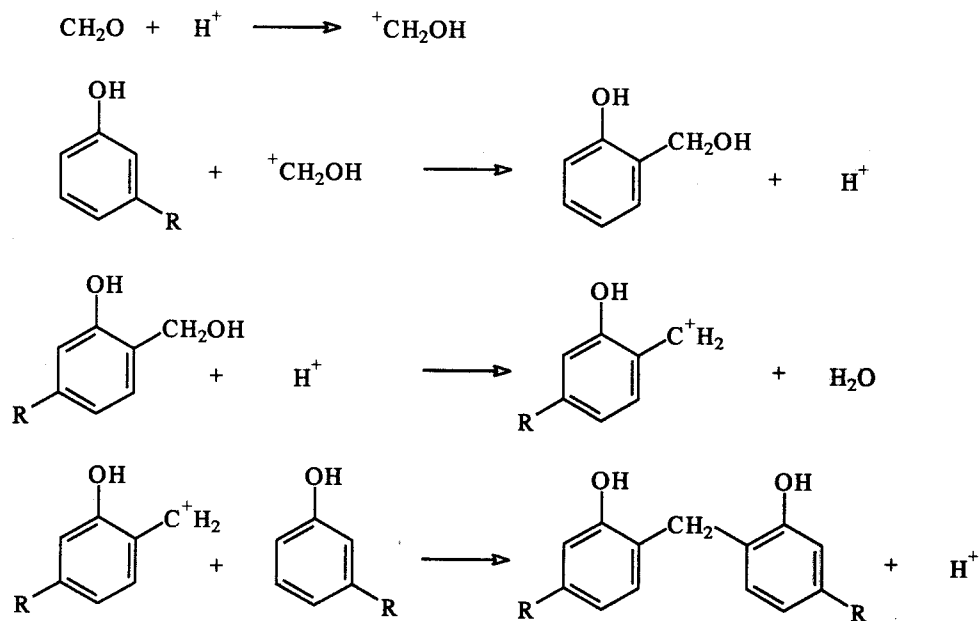


그림 4. 카아다노올(노볼락)과 포름알데히드의 반응.

3. 3. 2. 알카리촉매- 포름알데히드와의 반응(레졸)

알카리 촉매 하에서 카아다노올과 포름 알데히드를 반응시키면 축합물인 메티로올 화합물이 된다. 이 화합물을 가열하면 탈수축합에 의해서 디메틸렌에테르가 된다. 이 반응을 더 진행시키면 메틸렌축합체가 된다. 이 과정을 그림 5에 나타내었다.

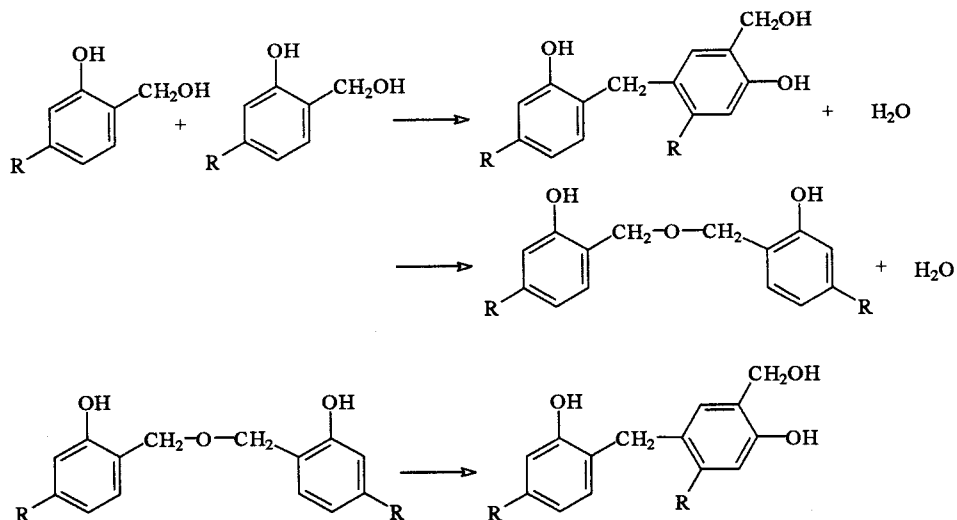


그림 5. 카아다노올과 포름알데히드와의 반응(레졸).

3. 3. 3. 헥사민과의 반응

페노올과 헥사민의 제1차 생성물은 디벤질아민이나 트리벤질아민이며 고온에서 암모니아를 방출하고 메틸렌 결합체가 된다. 이것을 그림 6에 나타내었다.

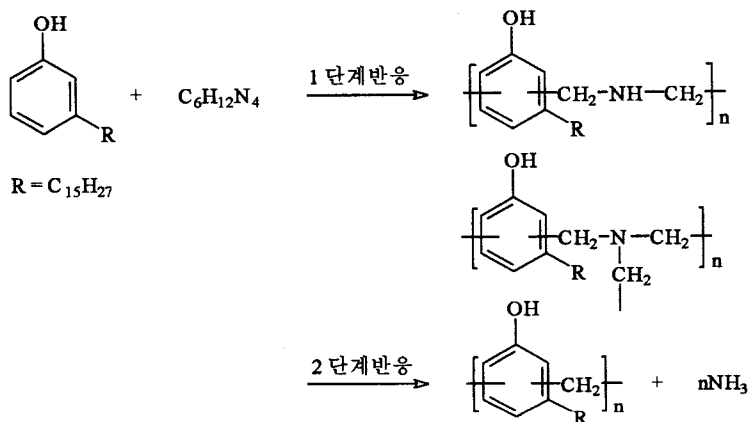


그림 6. 카아다노올과 헥사민과의 반응.

3. 4. 카슈도료의 개량

카슈필름이나 옷의 필름등은 경화시간이 길다. 이와같은 결점을 보완하고 따라서 이들 물질이 가지고 있는 고유의 성질, 즉 아름다운 광택, 깊이감과 두께감등을 유지하면서 경화시간을 단축하려는 시도가 이루어졌다. 여기서 몇가지 예를 소개한다.

3. 4. 1. 폴리에스터 수지계

카슈유와 그 유도체를 이용한 폴리에스터 알키드가 도료 혹은 접착제를 사용되고 있다. 카슈유의 디하이드록시 프로필에테르, 디에틸렌 글리코올, 무수말레인산, 테트라 하이드로 프탈산무수물을 반응시켜서 얻는 불포화 폴리에스터는 스타일렌에 의해서 빠르게 경화되어 필름을 형성한다. 카슈유에서 얻은 카아다노올에 에피클로로히드린을 부가한 카아다노올 글리실에테르 혹은 카아다노올에 에틸렌 옥사이드를 부가한 것을 불포화 폴리에스터 수지에 도입하면 안료분산성이 뛰어나고 또한 두께감과 깊이감이 뛰어나다.

3. 4. 2. 에폭시 수지계

카아다노올과 페노올의 반응물과 에피클로로히드린이 반응한 에폭시 수지는 폴리아민, 폴리아미드, 산 무수물로 경화시키면 유연함이 뛰어난 필름이 된다. 카슈유의 글리시딜 에테르와 고차알코올, 고차페노올의 혼합물을 폴리아민 다염기산등으로 열경화시키면 도료 혹은 캡슐화용으로 유용한 수지가 된다.

3. 4. 3. 아크릴 수지계

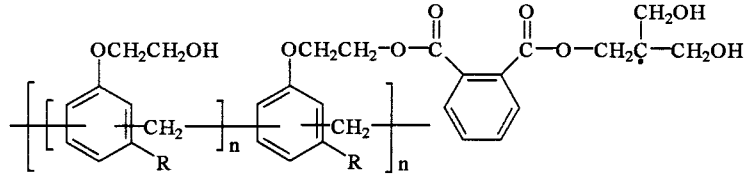
카아다노올의 아크릴이나 메타크릴에스터와 초산비닐 공중합체로 만든 도료는 부착성 또는 내알카리성이 뛰어나다. 또 카아다노올의 아크릴 및 메타크릴에스터의 호모폴리머와 이것의 공중합체를 이용한 공기건조형 도료는 가열해도 담황색 필름이되며 내해수성이 좋다. 중합카슈유를 스타일렌과 반응시키면 전기절연도료에 적합한 수지가 얻어진다.

3. 4. 4. 수성도료계

카슈유의 알데히드 축합물을 모노클로로 초산과 반응시킨후 아민으로 중화시킨 것은 전착 도료에 사용된다. 또한 카아다노올을 말레인화한 것을 산성 및 염기성 촉매가 있는 포름알데히드와 반응시킨 수지와 말레인화 아마인유 및 그 지방산을 반응시켜서 얻은 페노올에스터는 전착도료가 된다. 미관과 두께감, 필름성능이 우수하다.

3. 4. 5. 카아다노올 · 폴리올

카아다노올 · 노보락수지를 에틸렌 카아보네이트로 알코올화하여 무수프탈산, 트리메티로올 프로판으로 에스터화한 것은 노보락 수지의 축합도 조정으로 두께감이 좋은것부터 속건화까지 폭넓은 형태의 수지가 얻어진다. 또 결사슬의 불포화 결합을 이용하여 폴리이소시아네이트, 요소, 멜라민 수지등으로 건조시키는 산화 경화도 가능하다.



4. 천연물질로 바인더 수지의 개발

리그린은 지구상의 모든 식물 중에 존재한다. 이 물질은 식물세포에서 탄수화물의 보존, 세포벽의 강화, 세포간 접착 등의 역할을 한다. 자연계에서 천연 리그린의 양은 3×10^{11} 톤으로 막대한 양이며 환경대응형 고분자 소재이기도 하다. 그러므로 그 용도를 개발하기에 따라서는 환경대응형의 소재뿐만아니라 미래에 석유와 석탄과 같은 지하자원의 고갈에 대비할 수 있는 대체품이기도 하다. 여기서는 식물체에서 생합성된 천연리그린을 출발물질로하여 페노올계 소재의 설계 및 합성한 결과를 소개한다. 단 리그린을 모노머로 한 수지의 개발은 여기에서 설명하는 것에만 한정되는 것은 아니며 기능그룹의 도입에 따라서 그 사용범위는 폭넓다.

4. 1. 페노올계 리그린 합성반응의 설계

천연 리그린의 불규칙 그물상 구조는 주로 2가지의 경로로 형성된다(그림 1). 우선 페노올계 전구체의 효소적 탈수소에 이어서 라디칼 공명혼성체의 무질서 커플링에 의해 생성되는 경로이다(경로 A). 그 결과 각 구성단위에는 페노올성 수산기, 벤젠고리의 C₅ 위치 및 C₁ 위치, 결사슬 C_β에 인접단위와 접점이 형성된다. 이 경로는 반응초기에 활성이 큰 라디칼이 형성되지만 마지막에는 소멸되어서 형성된 구조는 비교적 안정하다.

한편 제 2의 경로(경로 B)는 전구체 C_β 라디칼 구조에 포함된 활성 퀴논메티드 구조의 안정화에 따른 구조구축의 과정이다. 그 결과 결사슬 벤질위치에 여러 가지 기능그룹이 형성된다.

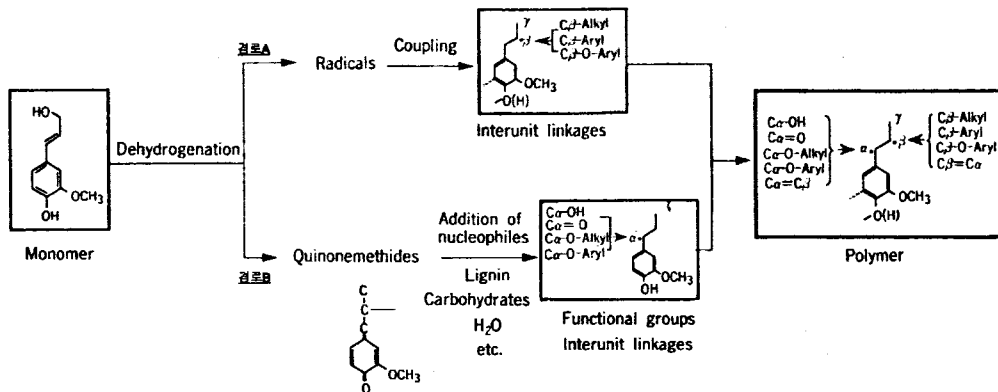


그림 1. 리그린의 합성.

이 경로는 리그닌의 구조구축경로로서는 불안정하지만 활성구조의 형성이라는 의미에서 대단히 중요하다. 즉 구축된 고분자 리그닌은 활성화 라디칼은 소멸되었지만 전체의 구성단위는 벤질 위치에 활성기능그룹을 가지고 있으며 활성은 페놀 수지합성물질의 출발물질과 비슷하다. 따라서 빛, 열 등의 외부에너지 혹은 산, 염기 등의 작용에 의해 리그닌 분자내에 활성 결사슬 기능그룹을 중심으로 급속히 복잡한 2차구조 변성이 일어난다. 이 때문에 리그닌이 불안정한 고분자라고 인식되고 또한 취급은 곤란하므로 개발을 포기한다. 그러나 다른 측면에서 보면 이 불안정한 인자는 오히려 리그닌의 특성이 고정되어있지 않아서 여러가지 기능개발 가능성이 감추어져 있는 고반응성 고분자, 즉 고분자 기초소재가 될 수 있다.

따라서 이 활성을 이용하면 여러 가지 새로운 기능을 살릴 수 있는 재료의 개발이 가능하다. 여기서는 천연리그닌이 식물체 내에서 소수성 페놀계 그물상 고분자로서 중요한 기능을 하고 있는 점에 착안하여 천연 리그닌의 구조적 특성(활성그룹의 분포 및 빈도)를 활용하여 천연 리그닌에서 출발하여 고유의 고분자 기능을 개선한 페놀계 고분자 리그닌 소재를 개발하고자 한다.

4. 2. 페놀계 화합물에 의한 활성 C_α 위치의 기능그룹 치환

리그닌은 페놀계 고분자로 분류되지만 그 유리페놀성 수산기양은 대단히 적어서 구성단위의 10~20 %에 지나지 않는다. 활성벤질 위치의 기능그룹에 페놀계 화합물을 그래프팅하면 구조와 반응성면에서 다양성이 감소하여 소재로서 균일화, 안정화를 도모할 수 있다. 이것을 그림 2에 나타내었다.

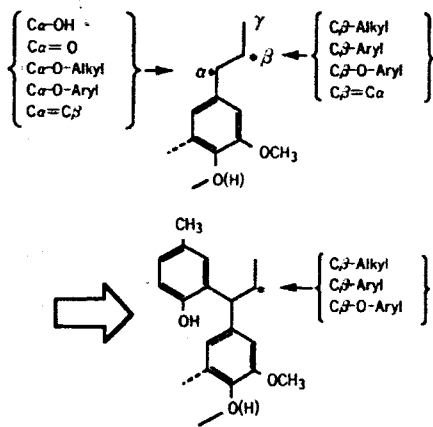


그림 2. 결사슬 C_α 위치에서의 페놀 그래프팅에 의한 리그닌의 구조변환.

4. 3. C_β벤질 에테르 결합의 유지

C_β알릴에테르 결합은 리그닌 분자내에 고빈도(전체결합의 약 50%)로 존재하며 이 결합형의 분리는 페노올성 수산기의 새로운 발생 및 저분자화를 초래한다. 천연고분자에서 이 결합이 파괴되면 고분자의 특성이 없어진다. 그러므로 천연리그닌에서 우선 고분자 기능을 유지한 소재(1차 유도체)를 만들고 1차 유도체를 합성한 후에 2차 기능변환을 시킨다. 1차 유도체를 합성할 때 C_β-알릴 에테르 결합은 가능한 한 분자내에 유지시키고 분자량의 조절은 경로 B (그림 1)에서 구축된 벤질 알릴에테르 결합을 분해시켜서 한다.

4. 4. 세포벽 중의 탄수화물 IPN구조의 분해

천연 리그닌은 자연계의 소재로서 단독으로 존재하지 않고 식물세포벽 중에서 탄수화물과 IPN구조를 형성하여 분자레벨이 고도로 복잡하다. 따라서 단순한 추출조작 등으로 리그닌 및 탄수화물을 분리하는 것은 불가능하다. 따라서 천연 리그닌을 원료로 하여 기능성 소재를 개발할 경우 세포벽의 탄수화물 구분의 IPN구조를 파괴하여 탄수화물 및 리그닌 둘 다 소재로 분리한다. 이 방법은 단일 결합형으로 되어있는 셀룰로오스 구분을 분해하는 것이 유리하다.

4. 5. 페노올계 리그닌 소재 합성반응계의 설정

페노올 셀룰로오스계는 구조 및 반응성이 전혀 다른 2종류의 고분자(친수성 탄수화물 및 소수성 리그닌)의 복합체로 존재한다. 이 복합체를 분해하고 각 성분을 분리하여 이용하는 목적에 따라서 추출방법이 다르다. 천연리그닌을 선택적으로 구조변환시켜서 소재로 분리해내고 동시에 탄수화물 구분도 이용가능한 활성 저분자형으로 변환하는 것을 목표로 하여 소수성 페노올 유도체 및 진한 산 수용액으로 구성된 2 상(Phase) 분리 반응계 처리법을 고안해 냈다. 이것을 그림 3에 나타내었다.

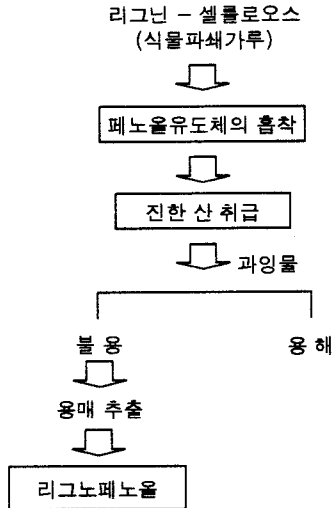


그림 3. 리그노페놀유도체 분리 및 합성공정.

다시말하면 이 방법은 친수성 탄수화물 및 소수성 리그닌에 대해서 상호혼합되지 않는 별도의 용제계로 다른 상에서 각기 구조변환을 시킨다. 이 공정에서 페놀 유도체는 리그닌의 페놀화 시약 및 용매화로서 뿐만 아니라 진한 산의 공격으로부터 리그닌을 보호하는 보호기능을 한다. 한편 진한 산은 탄수화물의 용매 및 가수분해 시약으로 작용하며 리그닌의 반응촉매로 작용한다. 이와같이하여 얻는 리그노 페놀 유도체는 중량평균 분자량 3,000~4,000이며 페놀 유도체는 C₂위치에 C-C결합으로 약 80 %가 도입되어 있다. 여기서 주의할 점은 이 조작은 리그노 셀룰로오스 복합체 자체의 조직구조가 파괴되기 전에 신속히 진행되어야 한다.

4. 6. 리그닌 소재의 정밀구조제어

리그닌 소재를 넓은 분야에서 활용하기 위해서는 목적에 따라서 페놀의 활성, 분자량 등을 제어할 필요가 있다. 이상에서 기술한 상분리 처리를 하면 C_α위치에 선택적으로 페놀 핵을 도입할 수 있으며 C_β-알릴 에테르 결합은 그대로 유지되었다. 그래서 리그닌의 규칙적 기능제어 수법으로서 상분리계 처리에 의해 천연리그닌의 결사슬 C_α위치의 β탄소공격 가능한 페놀 핵을 도입한다. 결사슬 페놀 핵이 리그닌 결합위치에 대하여 ortho-위치에 수산기를 갖는 경우, 온화한 염기성 조건하에서 효과적으로 인접기 효과(페닐레이트 음이온의 C_β공격)가 나타나서 결사슬에 도입한 페놀 핵과 리그닌 모체인 벤젠핵 사이에 페놀 활성이 교환되고 그 빈도에 따라서 규칙적으로 분자량이 제어되는 것을 확인하였다.

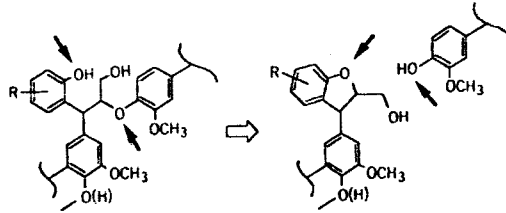


그림 4. 결사슬 페놀올핵의 관여에 의한 리그노페놀올유도체의 2차기능 변환.

따라서 천연 리그닌에서 리그노 페놀올 유도체를 합성할 때에 결사슬 도입 페놀올 핵 구조의 선택여하에 따라서 기능가변형 리그닌 소재를 개발할 수가 있다.

4. 7. 리그노 페놀올 유도체의 기능

천연 리그닌으로 합성한 리그노 페놀올 유도체는 분자내에 페놀올 핵을 갖고 있을 뿐만 아니라 벤젠고리의 반응성에 영향을 미치는 결사슬 공역계가 거의 없으므로 페놀올 화합물로서의 활성은 다른 종류의 페놀올 리그닌 보다 대단히 높다. 예를 들면 그림 5에 나타난 것과 같이 프로필렌 옥사이드에 대하여 리그노 크레졸은 이전의 크레졸화 리그닌 시료보다 높은 반응성을 나타냈다.

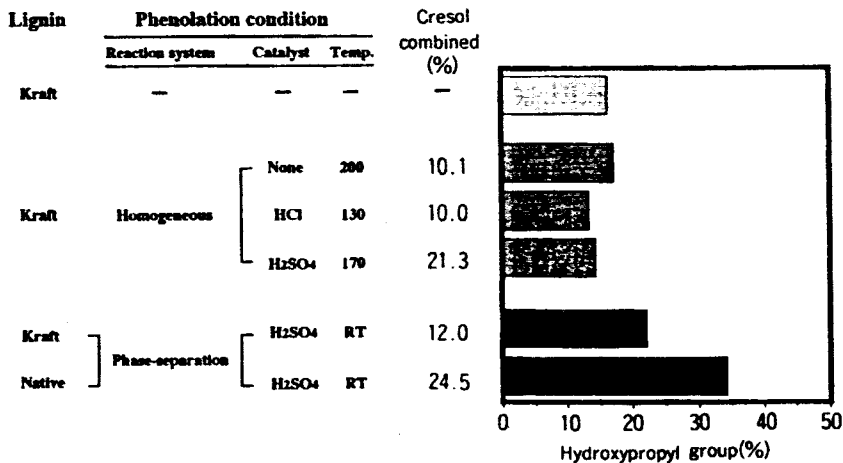
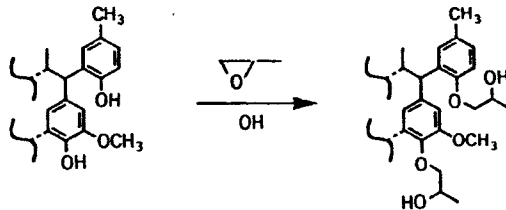


그림 5. 페놀올화 리그닌 유도체의 프로필렌 옥사이드에 대한 반응성.

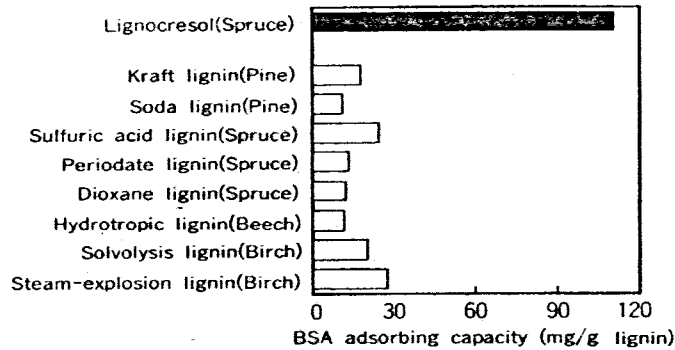


그림 6. 리그닌 시료의 소혈청 알부민(BSA) 흡착활성.

또한 리그노 페놀 유도체는 1가 페놀 도입물이라도 생체성분 특히 단백질(효소)에 대하여 높은 흡착활성을 보인다. 이것을 그림 6에 나타내었다.

이 활성은 리그노 페놀 쪽이 더 높으며 특히 카테코올, 레졸루신을, 피로가롤을 도입물에서는 리그노 모노페놀의 5배이상 높은 흡착능력을 보였다. 이것을 표 1에 나타내었다. 단백질 흡착활성은 도입 페놀 유도체의 구조와 리그닌 분자내의 배향에 의한 것이라고 할 수 있다.

표 1. 리그노 페놀 유도체의 소혈청 알부민(BSA) 흡착활성.

Phenol derivative combined	BSA-Affinity (mg/g lignin)	Phenol derivative combined	BSA-Affinity (mg/g lignin)
<i>Monohydric Phenol</i>		<i>Polyhydric Phenol</i>	
	87	<i>Diphenols</i>	
	99		635
	80		149
	90		478
	81		85
	66		164
	80		80
		<i>Triphenol</i>	
			547

여기서는 단백질의 고정화 재료로서의 예만 들었다. 그러나 리그닌은 식물에서 얻는 재료이므로 현재의 지구환경에 가장 적합한 구조와 기능을 갖는 소재이다. 따라서 이의 구조에 적당한 기능그룹을 도입하기에 따라서는 환경보전형의 고내구성 재료를 개발할 수 있다.

5. 효소의 수식 및 방법

현재 도로에서 사용되고 있는 바인더를 가교결합시키는데 인체에 유해하고 환경을 오염시키는 경화제를 사용하는 경우가 많다. 이것을 미래에는 옷에서 우루시올을 경화시키는 라카아제와 같은 효소계로 변환시키면 현재의 경화제의 문제점을 해결할 수 있을 것이다. 효소에 의한 경화기술은 지금의 화학물질인 경화제와 미래의 인공효소계의 중간에 위치한다. 여기서는 경화제로 사용할 수 있는 효소경화제의 개발을 목표로하여 현재 연구되고 있는 효소의 수식에 관하여 간단히 기술하고자 한다.

5. 1. 효소수식의 목적

효소는 생체반응내에서 촉매로 관여하는 단백질이다. 최근 단백질과 단백질 이외의 물질, 예를 들면 합성고분자 혹은생리활성물질 또는 무기물질을 화학적으로 결합시켜서 복합체를 만들어 단백질(효소)의 기능을 보강시킨다. 이것을 단백질 하이브리드(hybrid)라고 한다(그림 1).

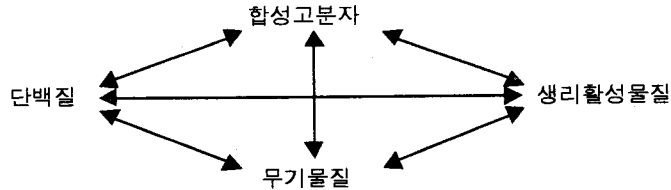


그림 1 하이브리드물질의 종류

단백질 하이브리드 합성을 할 때에 고려할 사항은 다음과 같다.

1. 목적은?
2. 단백질은 무엇을 이용할 것인가?
3. 물리화학적 성질은?
4. 수식제로는 무엇을 선택할 것인가?
5. 결합방법은?
6. 수식조건은?

효소는 폴리펩타이드의 긴 사슬이 중합하여 입체구조를 취하므로써 그 기능을 나타내므로 단백질 하이브리드는 특정의 입체구조를 파괴하지 않는 온화한 조건(상온, 중성, 수용액중)에서 합성할 필요가 있다.

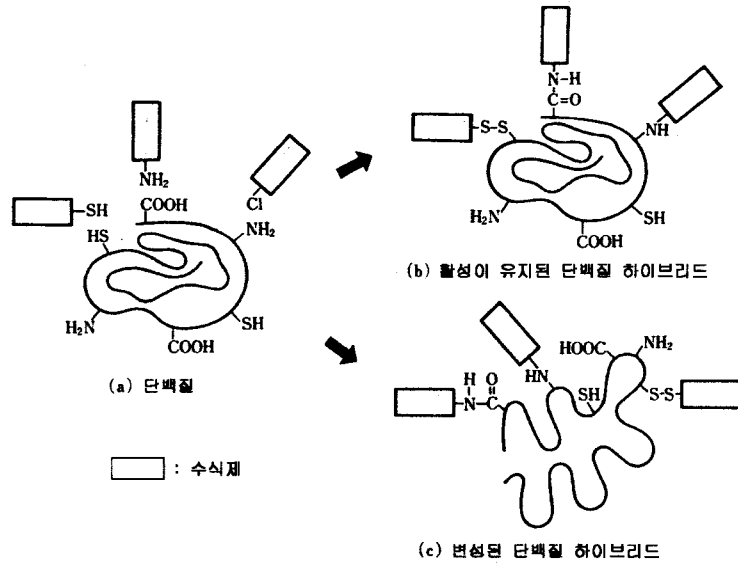


그림 2. 단백질의 화학수식.

일반적으로 단백질은 구(球)상 구조를 하고 있는 경우가 많으며 그 표면에 존재하는 아미노산 결사슬에 기능그룹이 존재한다. 이 기능그룹에 폴리에틸렌글리코올과 같은 고분자물질을 화학적으로 결합시키는데 이 때 기능그룹의 선택과 결합정도등이 합성되는 단백질 하이브리드에 큰 영향을 미친다. 그림 2에는 수식제의 선택, 아미노산의 기능그룹의 선택, 단백질 기능을 살리기 위한 입체구조를 나타냈다.

5. 2. 유기용매중에서의 효소반응

일반적으로 효소는 수용액에 용해하지만 유기용매에는 불용일뿐만 아니라 단백질이 변성되어 기능이 상실되는 것으로 생각하였다. 그러나 효소를 하이브리드화하여 유기용매중에서 그 기능을 발휘케하는 것이 가능하게 되었다. 하이브리드화는 친수성 및 소수성을 갖는 양친매성 고분자인 폴리에틸렌글리코올(PEG)등과 같은 물질을 효소분자표면에 화학적으로 결합시키는 일이며 그 결과 얻은 PEG-효소 하이브리드는 유기용매에 용해하여 효능이 좋은 촉매로 작용한다.

5. 2. 1. PEG-리파아제에 의한 테르펜알코올에스터의 합성

PEG-리파아제를 사용하여 테르펜알코올에스터를 합성하였다. 테르펜알코올은 시트로네로올(citronellol), 게라니올(geraniol), 화네소올(farnesol), 피토올(phytol)을 사용하였다.

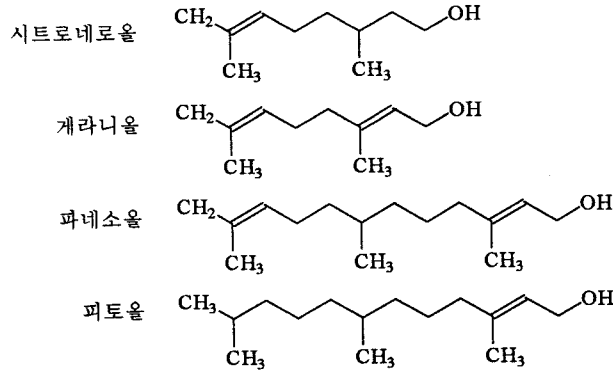


그림 3. 테르펜알코올류의 화학구조식.

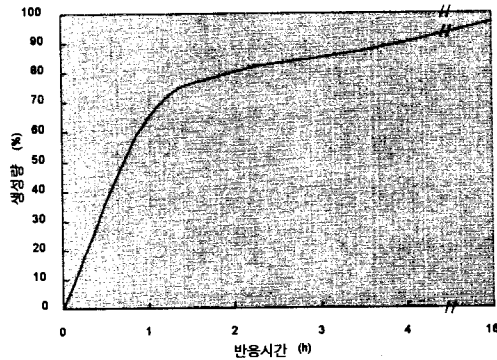


그림 4. PEG-리파아제에 의한 부탄산 게라니올의 합성.

그리고 지방산으로는 초산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산을 사용하여 벤젠중에서 합성반응을 시켰다. 그 예로 게라니올과 부탄산과의 에스터합성결과를 그림 4에 나타내었다. PEG-리파아제는 부탄산 게라니올을 좋은 효율로 합성하여 약 4시간 반응으로 수율이 90%에 이르렀다. 그 외의 수율은 표 1에 나타내었다.

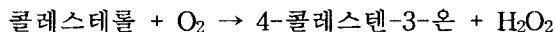
표 1. PEG-리파아제에 의한 벤젠중의 테르펜알코올류의 에스터합성

테르펜알코올	수 율(%)			
	초 산	프로피온산	부탄산	펜탄산
시트로알코올	18(81)	52	88	74
게라니올	19(84)	81	94	83
화네소올	14(82)	78	90	81
피도올	29(91)	86	95	92

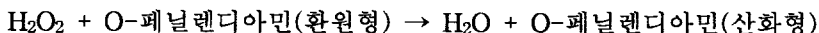
※ 수율은 8시간 후의 값이다. 단()내는 48시간 후의 값이다.

5. 2. 2. 폴리에틸렌글리콜(PEG)-콜레스테롤 옥시다제

콜레스테롤은 물에는 녹고 유기용매에는 녹지않는 물질이다. 콜레스테롤 옥시다제는 O₂의 존재하에서 다음반응을 촉매한다.



Nocardia에서 단독분리한 콜레스테롤 옥시다제는 분자량이 68,000이고 FDA(후라빈아데닌디뉴클레오티드)를 보조효소로하는 단백질이며 본래 수소적환경에서의 반응을 촉매한다고 생각된다. 따라서 콜레스테롤을 유기용매에 용해시키기 위하여 폴리에틸렌글리콜을 유도체를 결합시킨 PEG-콜레스테롤옥시다제를 합성한다. 수식효소는 전체 아미노기의 64 %가 PEG로 수식되고 수계에서 보이는 활성의 74 %를 유지한다. 그 흡수스펙트럼은 FAD에 기인한 특유의 흡수대가 400~500 nm에서 관측되어 FAD가 단백질분자에 결합한 것을 시사하고 있다. PEG-콜레스테롤옥시다제는 벤젠, 톨루엔, 1, 1, 1-트리클로로 에탄에 쉽게 녹는다. 각각의 유기용매중에서의 반응은 상온에서 진행되고 그 결과 4-콜레스텐-3-온과 H₂O₂가 생성된다. PEG-퍼옥시다제는 유기용매에 녹고 그 중에서 활성이 나타나므로 수소공여체로서 산화-환원색소인 ortho-페닐렌디아민(환원형;O-phenylenediamine)을 반응계에 가하면 콜레스테롤옥시다제의 작용에 의해서 생성된 H₂O₂는 다음과 같이 색소를 산화시킨다.



즉 유기용매중에서 PEG-콜레스테롤옥시다제 및 PEG-퍼옥시다제를 이용하여서도 위와 같은 반응을 동시에 시킬 수 있다.

그림 5에 PEG-콜레스테롤옥시다제의 양을변화시켰을 때의 반응속도(PEG-퍼옥시다제의 충분한양 존재하)를 나타내었다. 그림에서 효소량의 증가와 함께 반응속도는 직선적으로 증대하여 이 반응이 촉매적으로 진행되는 것을 알았다. 더욱이 기질량(콜레스테롤의 양)을 변화시키면 그 양의 증가에 따라서 반응속도는 직선적으로 증대하지만 농도가 높아감에 따라서 일정값에 도달한다.

이것은 공역반응이 원활히 진행되고 있음을 시사한다. 이와같이 유기용매 중에서 2 종류의 PEG-효소의 공역반응을 진행시키는것도 가능하다.

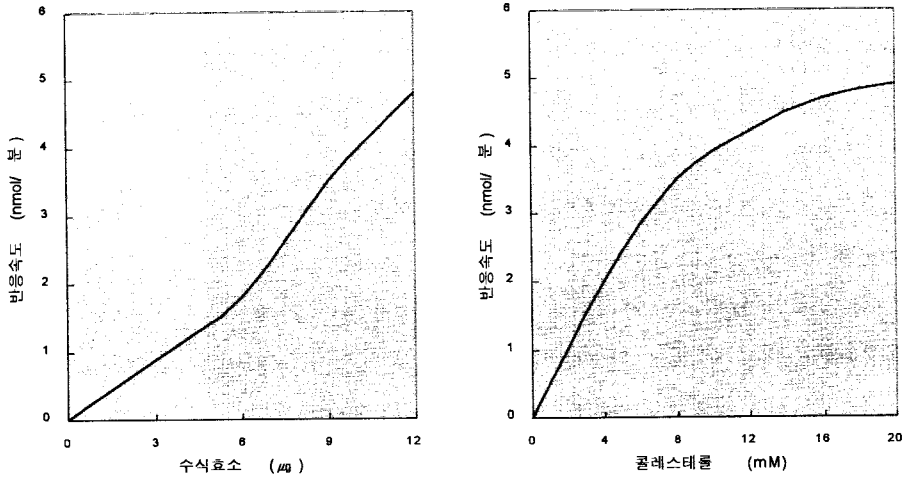


그림 5. 콜레스테롤의 산화반응에 미치는 수식효소농도와 기질농도의 영향.

5. 3. 고분자화 니코틴아미드아데닌디뉴클레오티드(NAD) 및 니코틴아미드아데닌디뉴클레오티드인산(NADP)

2000 종류가 넘는 효소 중에는 단백질이외에 저분자 유기화합물인 여러 가지 보조효소가 있으며 그 중 약 40%가 효소를 활성화하는데 필요하다. 그 중에서 NAD, NADP 등은 다른 보조효소와는 달리 이들이 관여하는 효소반응에서 기질과 마찬가지로 반응에 의하여 변성된다.

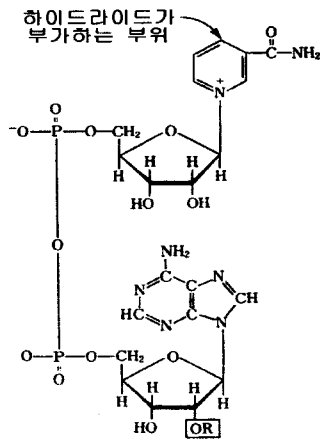


그림 6. NAD 및 NADP의 구조(NAD의 경우 R=H, NADP의 경우 R=PO₃²⁻).

세포내에서는 다른 효소와의 공동반응에 의해 활성형이 되므로 효소와의 친화성은 일반적으로 낮고 결합도 약하다. 이들 보조효소는 효소단백질과 분리하여 기능을 고도화하기 위하여 하이브리드화가 이루어졌다. NAD(환원형=NADH) 및 NADP(환원형=NADPH)는 많은 탈수소효소, 환원효소, 산화효소같은 산화환원효소의 보조효소이다. 이들은 생물체 내에서의 전자전달과정에 중요한 역할을 하고 있다. 두 개의 화학구조를 그림 6에 나타내었다.

이 그림에서 니코틴아미드와 아데닌의 2개의 염기가 리보스 5'-인산기를 통하여 인산에스터로 결합되어있다. 여기서 니코틴아미드고리 4 위치의 탄소가 수소전이에 직접 관여하고 있으며 아데닌고리부분은 주로 효소와의 결합에 관여한다. NADP에서는 아데닌 뉴클레오티드리보오스의 2' 위치의 인산기가 결합되어 있는 것외에는 구조가 NAD와 같다.

5. 3. 1. PEG-NAD(H)의 합성법

NAD의 고분자화를 위한 합성의 주요한 과정은

(I) NAD의 아데닌고리 위치의 질소(N1)에 아미노기(혹은 카르복실기)를 말단에 갖는 알킬기를 도입한다.

(II) PEG 말단에 카르복실기(또는 아미노기)를 도입한다.

(III) PEG 결합부위를 NAD의 아데닌고리의 N1 위치에서 N6 위치로 전이한다.

의 단계로 구성된다. 지금까지 2 가지의 다른 합성법이 보고되어있다.

이 공정을 그림 7과 그림 8에 나타내었다.

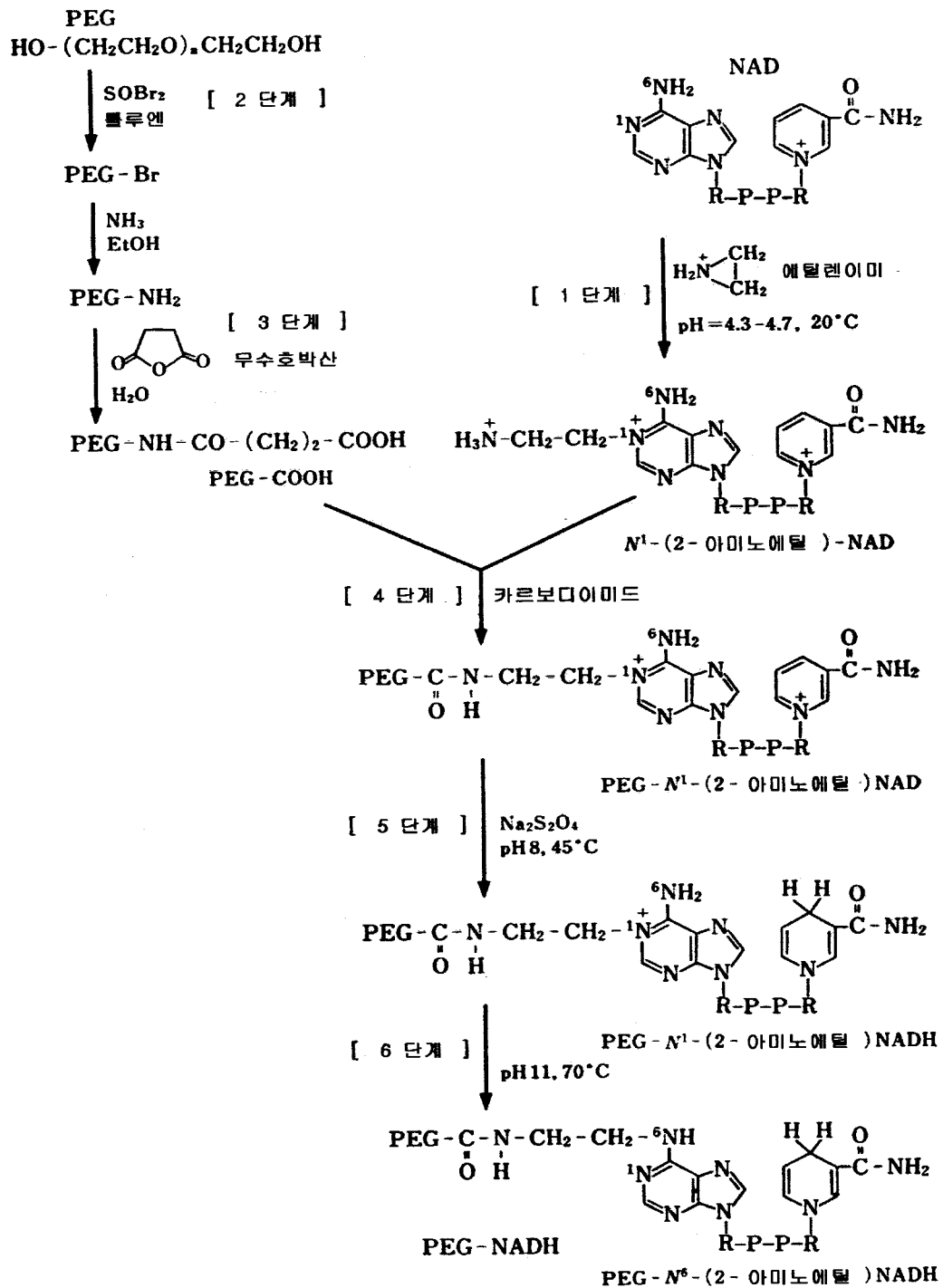


그림 7. PEG-NADH의 합성(Bückmann등의 방법).

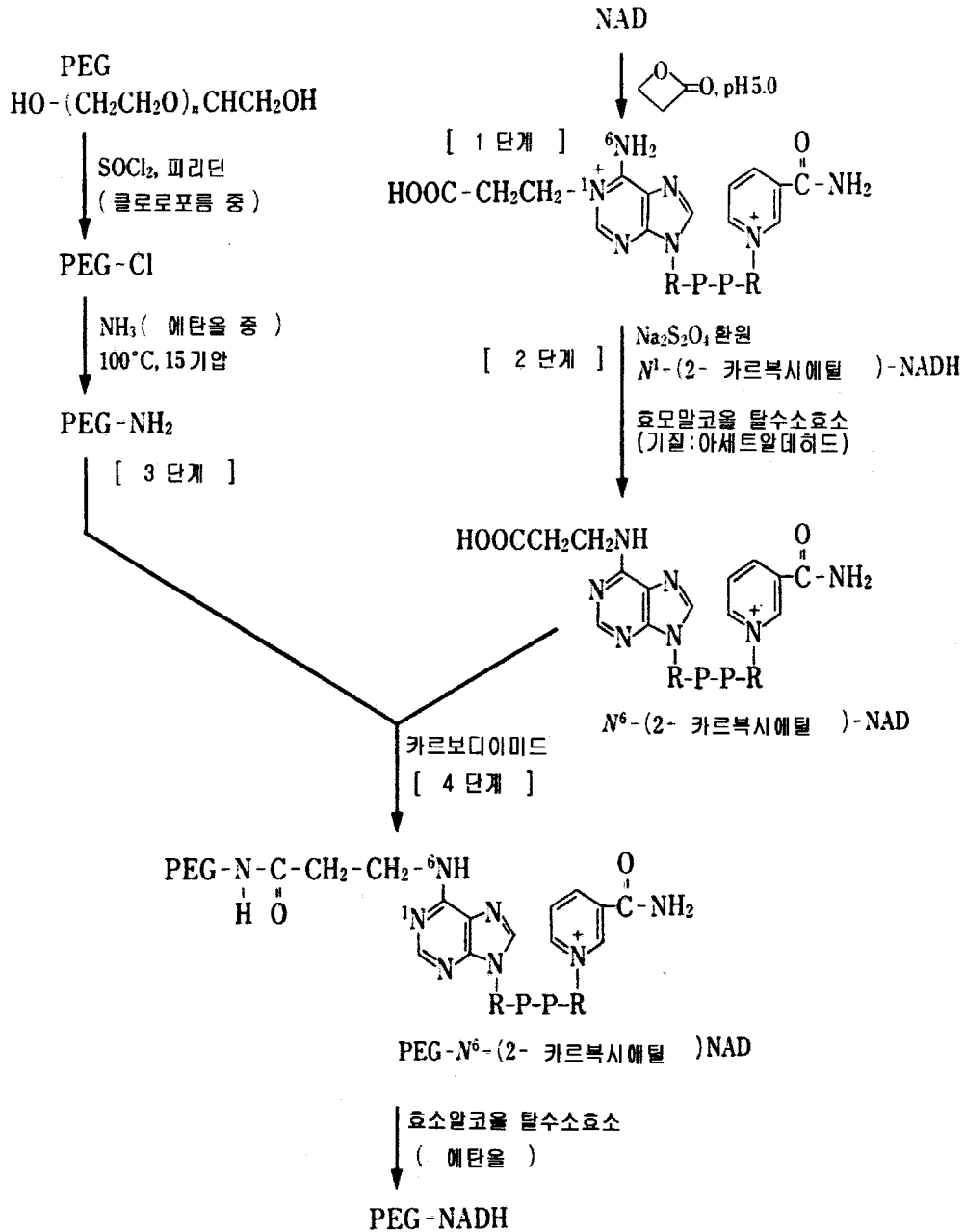


그림 8. PEG-NADH의 합성(오카타등의 방법).

이와 같이하여 하이브리드화된 PEG-NAD(H)는 *Bacillus megaterium*에 존재하는 글루코오스 탈수소효소 등의 일부 효소를 예외로 하고 많은 탈수소효소반응에서 보조효소활성을 보였다. 이것을 표 2와 표 3에 나타내었다. 여기서 본래의 보조효소인 NAD(H)에 비하여 PEG-NAD(H)는 효소에 대한 활성 및 친화성이 낮다.

표 2. PEG-NADH(Bückmann등의 합성방법에 의해 조제)의 보조효소활성과 Km값

효 소	PEG-NADH (상대활성 ¹⁾)	Km(μM)	
		PEG-NADH	NADH
로이신 탈수소효소(B. sphaericus)	87	29	33
로이신 탈수소효소(B. stearothermophilus)	84	19	5.8
아라닌 탈수소효소	49	1290	22
페닐아라닌 탈수소효소	48	99	47
L-하이드록시이소카프론산 탈수소효소	42	144	44
D-하이드록시이소카프론산 탈수소효소	93	240	170

1) 25 °C에서 측정, NADH를 보조효소로 했을 때 활성과의 상대값.

표 3. PEG-NAD(오가타등의 합성방법에 의해 조제)의 보조효소활성과 Km값

탈수소효소	효소원	PEG-NAD (상대활성%)	Km(μM)	
			PEG-NAD	NAD
알코올	Horse liver	53.7	15.8	24.0
	Yeast	45.7	120	152
	L.mesenteroides	15.4	1480	1190
유산	Z.mobilis	12.8	179	57.1
	Rabbit muscle	27.9	53.1	145
	L.mesenteroides	50.6	2590	2380
글리셀	B.stearothermophilus	34.2	165	307
	Rabbit muscle	15.9	224	50.7
	B.stearothermophilus	194	2460	80.6
알데히드3-인산	T.thermophilus	45.0	38.6	5.19

L: *Leuconostoc*, Z: *Zymomonas*, B: *Bacillus*, T: *Thermus*

고분자에 사용되는 수용성고분자로는 PEG가 대표적이며 이외에 덱스트란, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산, 에틸렌이민 그리고 효소등도 이용된다. 그러나 PEG는 분자량분포가 균일하고 단순한 곁은 사슬모양이어서 분자당 NAD(H)의 결합수가 일정하다는 등의 유리한 점 때문에 가장 많이 이용되고 있다. NAD의 아데닌고리의 6 위치에는 여러 종류의 치환기를 이용할 수 있다. 또 그 결합부위로서 아데닌고리의 6 위치의 질소이외에도 8 위치의 탄소도 가능하지만 니코틴아미드고리의 아미드기를 수식하면 거의 모든 효소에서 활성이 없어진다. 그러므로 효소수식에는 합성조건 이외에 결합위치의 선택도 중요하다.

6. 결 론

도료의 구성요소는 크게 나누어 바인더인 고분자와 필름의 건조를 촉진시키는 경화제 그리고 색상을 나타내는 안료 및 염료로 구분할 수 있다.

도료에 천연재료인 생체고분자를 적용시키려할 경우에는 바인더와 경화제로서 활용할 수 있을 것이다. 그러나 이 연구는 현재의 수준에서는 생물체 생산재료의 유사활동을 모방하는 초보단계이다. 즉 도료에 적용할 수 있는 생체고분자의 성분을 분석하여 이를 재현하는 단계이지만 이 분야에서 앞으로의 발전단계는 고분자부분에서 바인더고분자의 추출(재현) → 모방합성 → 생물체에서 추출한 물질에 기능을 부여하여 재료로서의 활용등으로 진행될 것이다. 그리고 경화제의 변화추이는 합성화학물질 → 효소수식경화제 → 인공효소경화제로 변환될 것이다. 물론 이들을 개발하는데 필름의 경화과정, 재료의 물성과약과 생체(환경)순환리사이클등과 같은 연구가 선행되어야 한다.

지금까지 이 분야의 연구개발은 거의 찾아보기 어렵다. 미래의 환경문제 및 자원문제에 대응하기 위해서 천연에서 얻는 석탄 및 석유자원이외의 자원활용이 예상된다. 그러므로 생체고분자를 이용한 연구개발이 활발하게 이루어져 좋은 도료제품이 출현하기를 기대해 본다.

감사의 글

이 원고를 작성하고 교정에 수고하신 대한페인트 기술연구소의 최승영 연구원에게 감사드린다.

참 고 문 헌

1. K. Nagase and H. Iwatsuki, 도장과 도료, 11, 441, 45 ~ 52 (1988)
2. H. Iwatsuki and K. Nagase, 도장과 도료, 11, 441, 45 ~ 52 (1988)
3. T. Kenjyo, 도장과 도료, 12, 444, 69 ~ 78 (1988)
4. H. Oyabu and M. Terada, 32, 6, 230 ~ 236 (1997)
5. M. Arai and K. Mihara, 도장과 도료, 3, 448, 66 ~ 72 (1989)
6. S. Yamamoto, 도장과 도료, 4, 449, 61 ~ 66 (1989)
7. M. Funaoka, 고분자가공, 46, 3, 26 ~ 34 (1997)
8. Y. Inata, 단백질 하이브리드, 공립출판사