

# 木材—高分子 複合體(Wood-Polymer Composite) 의 特性과 研究動向<sup>\*1</sup>

안 원 영<sup>\*2</sup>

## 1. 緒 論

木材內部에 合成樹脂用 單量體(monomer)를 注入하여 木材內에서 적절한 方法으로 單量體의 重合을 誘導하여 木材와 「프라스틱」과의 結合體인 “木材—高分子 複合體(Wood-Polymer Composite, WPC)”를 얻는 木材의 새로운 材質改良法의 歷史는 比較的 짧은 十數年에 不過하고 WPC가 實用段階에 들어오기는 最近의 일이다.

여기서 더 說明해두고 싶은것은 複合體 또는 複合材라 부르는 “composite”의 概念이다. 이 複合體는 2次大戰의 終戰後에 「프라스틱」物質을 硝子纖維로 強化시킨 “Fiber Reinforced Plastics(FRP)”이라는 새로운 構造材인 複合體를 製造하여 여러가지 性質을 調査研究하여 그 性質이 「프라스틱」이나 纖維 그 自體와는 사뭇 다른 別個의 構造體이고 당시는 ick 難解한것으로서 이 複合體에 대한 研究가 活潑하게 되었다.

여기서 複合體(composite)는 “두物質以上의 物體의 連結體(combination)로 巨視的인 面에서 이 複合體의 構成物質(또는 成分)들은 그 固有의 本質을 그대로 갖고 있어 한 物質(構成分)은 다른 物質(構成分)을 完全히 溶解하거나 化合하지 아니하고 다만 外部의 힘을 받을때 두 物質(또는 構成分)이 同一한 行動(調和된 行動)을 하는 物體”이라고 定義를 하고 있다. 따라서 複合體란 原子水準에서 보면 모든 分子는 複合體이고 結晶體나 分子水準에서 보면 모든 物體는 複合體라고 볼수 있으며 또한 金屬類도 몇個以上의 成分의 複合體라 보면 틀림이 없으며 우리가 다루고 있는 木材도 그 自體가 有機物로 構成된 優秀한 天然複合體인 것이다. 即 “리그닌”媒質內에 纖維素絲狀體로 構成된 膜과 속(內)이 비고 양끝이 比較的 顯족한 細胞는 特定方向性을 갖는 複雜한 構造로 리그닌을 主媒體로 하여 結集

生成된 것이 木材인 것이다.

一般的으로 複合體가 아닌것도 이 範疇에 들어가지도 하고 複合體인것이 除外되기도 하며 더욱이 어떤 連結體는 複合體가 아니지만 複合體로 看做되기도 하여 複合體는 그 分類基準이 明瞭한 것은 아니다.

大略構成分의 型態에 따라

- ① 纖維型複合體：普通媒質內에 纖維狀의 것으로 構成된 複合體 例：木材, FRP.
- ② 線型複合體：物質의 層으로 構成된 複合體, 例：Laminates, 合板.
- ③ 塊型複合體：媒質內에 塊狀의 基質로 構成된 複合體로 파티클보이드 等 3種으로 크게 類別하고 때에 따라서는
- ④ Skeletal：連續的인 骨格構造에 1個以上의 附加의 物質(媒質)로 構成된 複合體：木材
- ⑤ Flake：媒質內에 樣型이 同方向으로 配列되어 構成된 複合體 等 2種을 追加하기도 한다.

WPC는 天然有機物의 複合體인 木材에 第2의 成分을 添加하여 材質을 改善한 2重複合體로 定義와 分類上 ①과 ④의 類型에 屬한다는 것은 쉽게 理解할 수 있겠다. 事實 木材와 木材細胞膜의 複合構造를 研究하여 오늘날 宇宙空間에서 使用되는 耐高壓容器를 製造하는 等 纖維複合體工業의 基礎를 닦았다는 點은 木材를 다루는 사람으로서 는 ick 興味있는 일이라 아니 할 수 없다.

여기서 또 若干의 說明을 하고 싶은 것을 材質改良의 過程에서 얻은 몇가지 事實로 纖維, whisker, 및 媒質(matrix)等의 性質이다. 大概 物體의 強度는 圓形(덩어리)일때 보다 纖維狀일때 훨씬 높아 硝子纖維의 경우를 보면 덩어리일때는 強度가 350~420 kp/cm<sup>2</sup>에 不過하나 纖維狀일때 商業用인 것은 28,000~35,000 kp/cm<sup>2</sup>, 實驗室用의 것은 70,000 kp/cm<sup>2</sup>를 상회하여 훨씬 優秀함을 알 수 있는데, 이것은 金屬, 陶器 및 有機

\*1 The Characters and Research Trends on Wood-Polymer Composites. 이 原稿는 韓國木材工業技術協會 定期總會(73. 3. 18)에서 講演한 內容임.

\*2 서울大學校 農科大學助教授, 林業試驗場 木材化學研究室

物等 그 材料에 關係없이 같은 傾向을 보여주어 이러한 方向으로 材質을 改善해가면 比強度(強度-密度의 比)가 높은 것을 얻을 수 있게 된다. 한편 비록 金屬에 關한 報告이지만 單一方向을 갖고 最少지름의 結晶을 “whisker”라 부르는데 이것은 纖維狀型態보다 그 強度가 훨씬 크다는 것이다. 卽 어떤 物質이 갖일 수 있는 最大 強度를 理論強度(theoretical strength)라 하는데 通常物質의 理論強度는 바로 그 物質의 彈性係數의 10%로보고 있다. 構造用鐵材의 강도는 5,200~7,000 kp/cm<sup>2</sup>이나 whisker의 그것은 140,000 kp/cm<sup>2</sup>나 되고 黑鉛의 그것은 210,000 kp/cm<sup>2</sup>나 된다. 이와 같이 纖維型態나 whisker가 強度가 높은것은 Griffith의 “Theory of Flaw”에 起因하는 것으로 解釋되고 있다.

Filament나 纖維는 引張強度는 優秀하지만 用途가 制限되는데 이것은 壓縮, 또는 剪斷應力을 받을때 그 型態가 쉽게 일그러져 型態를 유지해 주는 支持物質이 必要하게 된다. 이런때 이 纖維는 어떤 媒質에 함께 묶여 놓으면 견고하고 모양을 쉽게 유지하고 또 강도가 높게 되는데 그 媒質自體는 通常 強度가 堅固치도 못하고, 應力에 대하여 弱한것이 普通이다.

## 2. 木材의 特性

### 2.1 木材의 表面積

針葉樹材橫斷面上의 1cm<sup>2</sup>에는 지름이 10<sup>-3</sup>μ 程度의 細胞腔이 200~400個, 또 針葉樹假導管 1個에 10~100 mμ의 膜紋孔이 80~200個가 있으며,<sup>1)</sup> 細胞膜에는 比表面積(specific internal surface)이 顯微鏡測定에 依하면 2.2~2.5×10<sup>6</sup>cm<sup>2</sup>/g, 膨潤劑의 吸着에 依하면 2.4~4.0×10<sup>6</sup>cm<sup>2</sup>/g<sup>2)</sup>이고 日本產 針·闊葉樹乾燥木材

表 1. 木材構成要素의 構成比와 크기

침·활	構成要素	構成比	크기(μ)	備考
針	假導管	93%		
	지름		3,500	
	지름		33	
	細胞膜두께(夏材)		10	두께×2
	細胞腔지름		20-30	
	複合中間層(夏材)		1-4	
	一次膜두께		0.1	
葉	S <sub>1</sub> -層 (夏材)		1	
	S <sub>2</sub> -層 (夏材)		4-10	
	S <sub>3</sub> -層 (夏材)		1	
樹	重紋孔의 지름		6-30	
	紋孔의 有效지름		0.01-4	
材	樹脂溝	1%		
	木髓線	6%		
闊	導管	55%		
	지름		20-200	
葉	大纖維	26%		
	지름		1,500	
樹	목		15	
	重紋孔의 지름		4-30	
材	柔細胞	1%		
	木髓線	18%		

15種에 對한 最近의 研究<sup>3)</sup>에 依하면 細胞膜微細毛細管空隙構造는 比表面積이 0.37-1.23 m<sup>2</sup>/g, 空隙體積은 1.43-3.82×10<sup>-3</sup>cc/g으로 樹種에 따라 若干 差異가 있으며 微細毛細管空隙의 지름은 20-300Å, 지름의 分布는 대부분이 25-50Å에 位置하고, 平均空隙지름은 樹種에 關係없이 約 80Å이다.

### 2.2 木材의 微細構造

木材細胞膜의 微細空隙은 細胞膜의 複合構造를 알므로 쉽게 理解할 수 있다. 木材細胞膜은 主成分인 cellulose의 긴 “체인”을 骨格構造로 하고 그 사이사이에 리그닌 및 hemicelluloses가 媒質로하여 끼여져 되어 複合體를 이루어 가는데 骨格體인 cellulose의 “체인”이 붙여 elementary fibril, 이들이 붙여 microfibril, 또 macrofibril의 順으로 이루어 지고 이 macrofibril은 또 層化(lamellation)를 이루어 가며 이들단위間에 前述한바 媒質이 끼어 自體強度를 補強하고 이러한 複合體를 이루어 가며 중간중간에 毛細管, 微細毛細管系가 發達해 가는 것이다.

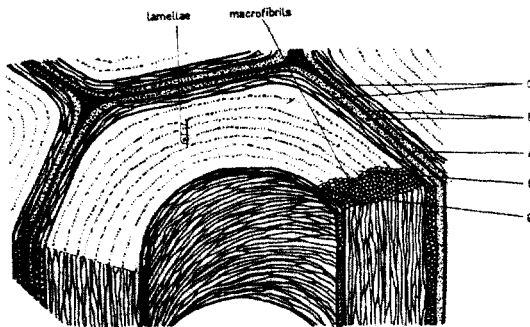


그림 1. 細胞膜의 構造

- A: 異方性細胞中間層
- B: 1次膜
- C, D 및 E: 2次膜外層(S<sub>1</sub>), 中層(S<sub>2</sub>) 및 內層(S<sub>3</sub>)

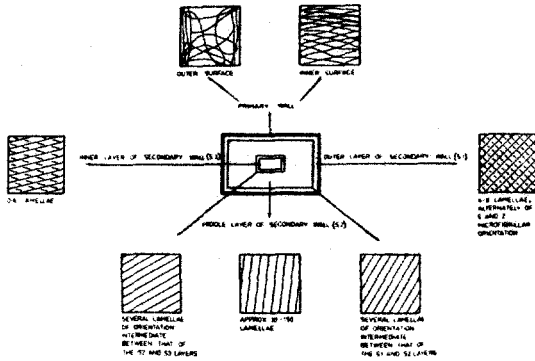


그림 2. 細胞膜 Microfibril의 配列模型

2.3 木材의 Accessibility

重合度(Degree of polymerization)가 10,000인 纖維素는 그 길이가 約 50,000Å(5=μ)에 해당하고 Meyer Misch의 단위포(a=8.35Å, b=10.3Å, c=7.9Å)의 지름을 8Å으로 봐서 이 纖維素를 約 1千萬倍하면 지름 8mm, 길이 50m의 “줄”을 想定할 수 있겠는데 이 지름 8mm의 줄은 몇개 묶여 elementary fibril, 또 microfibril을 이루어 巨大하게 왜가는데 이끈이 몇개 뚫일때 무수한 自由水酸基(Free-OH groups)는 다른 끈이나 自身의 -OH基와 水素結合을 이루어 規則바르게 配列하여 密度가 크고 結晶性을 보여주는 部位(結晶領域)와 水素結合을 하지않은 部位(非晶領域)이 있는데 結晶領域은 化學的不活性領域이고 非晶領域은 活性領域으로 이 領域에 媒質과 微細空隙 및 無數한 自由水酸基가 있다. Pulping technology에도 그렇지만 木材의 “그래프트”-고분자를 生成하는 活性據點이 바로 이 領域인 것이다. 즉 이곳에서 부터 技-高分子의 據點이 되어 生成하게 된다(그림 1, 2, 5, 및 6 참조).

2.4 木材의 比重과 理論含浸量

木材實質의 比重(密度)은 極性溶媒(물)로 測定한 比容積으로 換算하면 1.54이고 非極性溶媒(toluene)로 測定할것은 1.46이나 實質比重을 1.54로 할때 全乾比重 0.35인 木材의 實質率은 23.7%, 空隙率은 76.3% 이나 되고, 全乾比重 0.7인 木材의 實質率은 45.5%, 空隙率은 54.5%로 比重( $G_{OD}$ ) 0.35-0.7範圍의 木材는 空隙이 76.3-54.5%로 空間이 半以上으로 이 空間에 單量體를 注入重合할 수가 있다 (그림 3 참조).

比重에 依한 高分子의 最大含浸量(Theoretical Maximum polymer Loading, TML)은

$$TML(\%) = Va / G_{OD} \times \rho_e \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

여기서, Va: 空隙率(%)

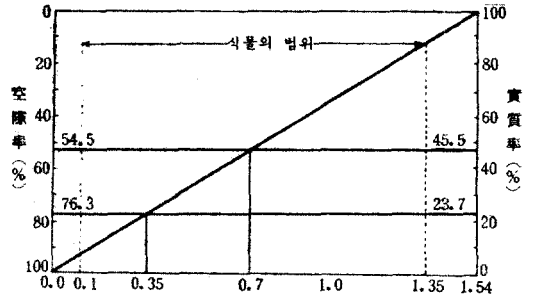


그림 3. 목재의 比重과 空隙

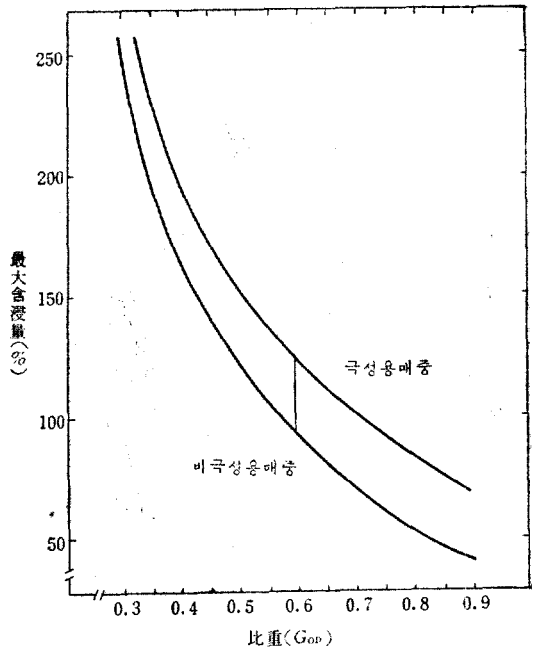


그림 4. 목재의 比重( $G_{OD}$ )과 最大含浸量(%)

$G_{OD}$ : 木材의 全乾比重

$\rho_e$ : Monomer 溶液의 密度(=0.9로 산정)

또  $V_a = 1 - G_{OD} / 1.54$ 이므로

$$TML_N(\%) = (1.54 - G_{OD}) / 1.54 G_{OD} \times \rho_e \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

$TML_N$ : 非極性溶媒中에서 最大注入量

또 極性溶媒中에서의 最大注入量( $TML_P$ )은

$$TML_P(\%) = TML_N(\%) + 30(\%) \dots\dots(3)이다.$$

$\rho_e = 0.9$ 로 하였을때 極性 및 非極性溶媒中의 理論的 最大注入量은 그림 6에 提示한바 比重 0.3인 木材는 247-277%, 0.7인 木材는 70-100%가 各己 非極性 및 極性溶媒中에서 理論的으로 注入할 수 있는 量이 되겠다 (그림 4 참조).

### 3. WPC

#### 3.1 木材-高分子 複合體의 이름

筆者는 WPC는 “Wood-Polymer Composites”의 略語로 使用하나 때에 따라서 WPC는 Wood-Polymer Cominate, 或은 Combination, 또는 Wood-Plastic Composite, Cominate, 或은 Combination으로 부르며 一般名으로는 Wood-Plastic Material 이라 부르고 있다.

Composite의 범주안에 Combination이 있음을 감안할때 “Composite”가 무난한 이름으로 생각되며 一般學術外英名으로 Wood-Plastic Material 이 적절하리라 생각된다.

#### 3.2 材質改良上 WPC의 特性

化學的 加工에 依한 木材의 材質改良의 方法은 大略 六範圍<sup>2)</sup>로 나누는데 實際로 1가지 加工은 이들 6個項의 1項 或은 2項以上의 範圍에 該當할때가 있다.<sup>2)</sup>

- A. 木材內外表面의 塗布(被膜形成)方法
- B. 細胞腔의 填充
  - ① 非縮合的藥品의 注入
  - ② 縮合藥品의 注入
- C. 細胞膜의 膨潤劑 填充
  - ① 非縮合性 藥品注入
  - ② 縮合性 藥品注入
- D. 吸濕性의 改善
  - ① 吸濕性水酸基의 除去
  - ② 吸濕性水酸基의 置換
- E. 附加의 高分子物의 接合
  - ① 直接的 添加
  - ② Radical의 形成

#### F. 架橋結合의 유도

等에서 A—C의 方法은 物理的 方法이고 D—F는 化學的 改善方法인데 WPC의 方法은 E項에 該當하나 그 내용으로 봐서 B—F項 全般에 걸친 改善方法이라 할수 있다.

#### 3.3 附加의 高分子物의 接合

木材主成分에의 高分子接合(grafting)은 注入量 25%以上일때 ASE 80%를 상회하는 優秀한 木材를 얻는데 아울러 膨潤効果와 填充效果도 얻을수가 있는 方法이다.

纖維素와 共重合體를 얻는 接合方法<sup>4,5)</sup>이 상세히 밝혀졌고, 纖維素以外의 成分에 對하여도 共重合을 이룬

다<sup>6,7,8,9)</sup>는 것도 發表되었다. 共重合을 잘 이루어 주기에는 木材의 膨潤이 꼭 必要하다는 것도 究明되었다.

纖維素나 리그닌에 線型 高分子(Epoxyde 형)를 直接 一級水酸基에 附加시키고 이들은 各水酸基에 1分子 단이 附加되고 Epon 樹脂나 Butadiene-diepoxyde 같은 bifunctional epoxyde를 사용하면 이 結合은 더 堅固하고 不溶, 不融의 複合體를 얻을 수 있고, 木材內部에 浸漬하여 優秀한 複合체를 얻는 高分子로 비닐系 및 디엔系 誘導高分子들임을 究明하였고 이들은 効果的으로 注入結合시키자면 單量體의 含浸時, 그 單量體 또는 그 混合液이 木材에 膨潤性을 주어야 한다<sup>4)</sup>는 것도 밝혀 주었다.

#### 3.4 WPC의 分類

WPC가 高分子와 木材의 複合體로 高分子의 生成據點이 木材主成分의 自由水酸基인 共重合體를 graft (-ing 또는 -ed) copolymer라 부를 수 있으나 注入生成된 WPC의 高分子는 全部 graft copolymer(接合高分子)인 것은 아니고 細胞腔과 微細空間에 homopolymer로 있는 것이 있다. Hermans<sup>4)</sup>에 依하면 vinyl 單量體의 경우 注入量의 約半은 纖維素와 化學的 結合을, 나머지 半量은 단지 機械的으로 끼어 있어 適當한 單量體로 서서히 溶脫할 수 있음을 指摘하였다. 우리가 바람직한 것은 木材의 主成分과 共重合인 것이나, homopolymer의 경우도 전혀 不必要한 것은 아니고 膨潤의 效果를 준다고 해석하고 있다.

또 一般的으로 注入重合한 高分子에 따라 Wood-Poly MMA-PC, W-PolyStPC, W-PolyANPC로 편리하게 부르고 있다.

### 4. WPC用 單量體

木材-高分子複合體의 優秀한 製品을 얻기爲한 解決方案<sup>10)</sup>을 提示하면 첫째로 單量體의 木材含浸後 重合過程에서 單量體의 逸散을 無視할 수 있는 蒸氣壓이 充分히 낮은 單量體의 生産, 둘째로 單量體의 重合收縮이 아주 낮아 注入單量體가 木材의 最大膨潤效果를 주는 單量體의 生産과 끝으로 強度가 크고, 適切한 溶媒로 稀釋하면 細胞膜에 充分한 量이 浸透되어 木材이 長期間의 침수안정성을 상당히 增加시킬 수 있는 單量體의 生産이다. 여기서 生産이라기 보다는 그러한 單量體의 開發이란 말이 더 適切한 표현일 것이다.

이와 아울러 重要한 것은 單量體의 價格이다. 材質이 優秀한 WPC를 얻을 수 있는 單量體와 아울러 이 單量體의 價格이 저렴하여야 한다. 또한 重合反應이

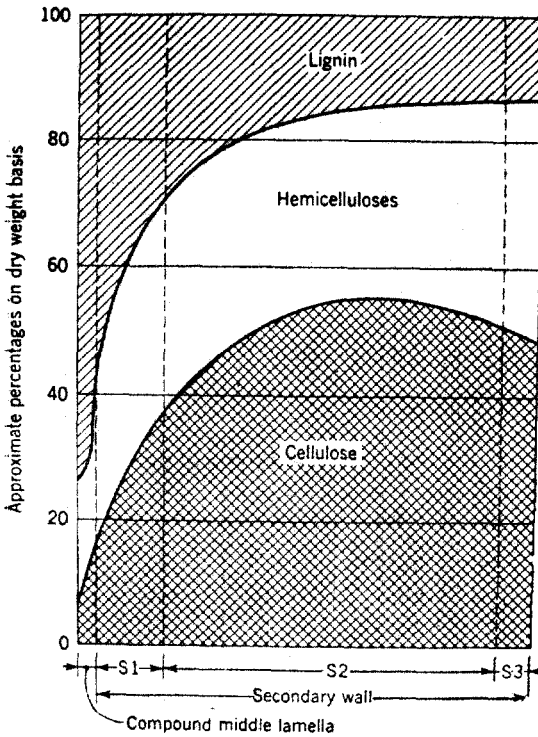


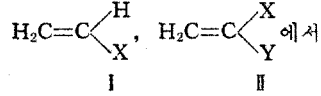
그림 5. 細胞膜內主成分의 分布 (針葉樹材 假導管)

되도록 빠른 單量體가 보다 바람직하다.

4.1 單量體의 種類와 特性

지금까지 使用된 單量體는 主로 vinyl系 單量體로

一般的으로 Vinyl系化合物은



- X, Y = -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,
- COOH, -CN, -CO-CH<sub>3</sub>,
- CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CHO, …….

(I)式과 (II)式으로 表示되는 바 (I)式은 Vinyl系化合物, (II)式은 vinylidene系化合物이라 나누는데 X, Y의 原子團에 의하여 monomer의 種類가 增加하는 바 Mn=[n(n+1)]/2에서 원자단(n)이 13개이면 91種의 monomer가, 15種일때는 120種의 monomer가 있을수 있다. 이들 單量體내 性質은 그러나 相異한 것이 많다.

지금까지 WPC에 많이 使用되는 單量體는 Methylmethacrylate(MMA), Styrene(St), Acrylonitrile(AN), 등 3種과 이들의 混合液이 主였고, 그외에 Vinyl Acetate(VA), Butyl Styrene (BSt), Vinyl Chloride(VC), Heilman-Gulf Epoxy Monomer (HG), Unsaturated Polyester(UPE)등이 이용연구 단계에 있다.

이들 단량체의 特性을 表 2, 3, 4, 및 5에 參考로 提示한다.

WPC용 單量體로 蒸氣壓이 아주 낮은 Butyl Styrene은 처리공정의 간소가 예견되어 주목을 받고 있다.

표 2. 單量體의 特性<sup>10, 11)</sup>

Monomer	V-Pressure (mmHg)	Shrinkage in Poly. (%)	Sp.Gr.	Bp	Mp(°C)	강도
MMA	40.00	2	0.940	101°C	-48.2	H.S.
BSt	0.84	7				
// 50% MeOH	60:67	7				
H-G(40)MMA60	24	16				
MMA(0.5%DMSO)	400	26				
MMA60 HG40 50% Acetone	127	16				
VA				72.5°C		W
EMA			0.911	119°C	-75	
BMA			0.895	163-4°C	-75	
AN			0.8004	77.3-77.4°C	-83-84	H
ST			0.9060	145.20°C	-20.628	HB
DVB[1.09cp(20°C)]			0.9289	119.5°C	-66.9	
VC				-14°C		H.S



眞空度<sup>13)</sup> 200, 100, 및 20 mmHg에 따라 단량체의 주입상향을 조사한바 진공도가 낮을수록 단량체의 침투깊이가 얇고 불균일한 침투를 보여주나 고진공도에는 깊고 균일한 단량체의 흡침이 된다.

또한 흡침을 원활히 하기 위하여는 건조목재(細胞膜)의 미세공극을 확대해주는 팽윤제와 혼합액으로 하여 단량체를 주가한다.

또 單量體의 注入方法<sup>39)</sup>은 Lowry法이 보다 均一注入이 可能하며 注入量이 많고 Rueping法은 소위 Shell-type loading이 되기 쉽다. 또 常壓에서 木材를 monomer에 침적하였다가 若干의 眞空을 걸어 靑의 monomer를 빼내어 均일하게 흡침을 시키는 WVU工程(West Virginia University Process)을 개발하였다.

### 5.2 重合前 處理

單量體含浸木材의 特別한 前處理는 必要가 없으나 다만 重合時間이 길어 重合時에 單量體의 蒸氣壓이 높아 그 逸散을 防止하는 조작으로 放射線 또는 熱·觸媒重合에는 알루미늄박지로 밀폐포장하여 왔으나 여러 가지 불편이 있어 새 方法으로 처리재의 표면도포<sup>12)</sup>가 개발되어 效果를 보고 있다. WPC의 量產을 爲하여는 逸散防止策을 강구함이 前述한 蒸氣壓이 낮은 單量體의 개발과 아울러 必要한 課題이다. Vinyl系單量體도 木材에 若干의 膨潤을 이르기는 하나 前述한 木材의 微細空隙은 膨潤이 約 1,000倍로 增大되므로 單量體可溶木材膨潤劑를 注加(50%까지)한 混合液으로 만들어 使用하는 것이 보통이다.

### 5.3 重 合

#### 5.3.1 放射線 重合(Radiation Techniques)

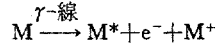
이 重合方法은

- ① 單量體의 使用期間이 길다.
- ② 가열조작이 필요없다.
- ③ 重合物의 老化가 일어나지 않는다.
- ④ 비교적 大形材料에 적합하다.

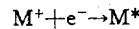
그러나 결점으로 放射線照射施設에 適한 固定施設을 要한다는 것이다.

<sup>60</sup>Co을 線源으로 하여  $\gamma$ 線  $10^2-10^6$  rad의 線量을 木材에 照射하면 吸濕性, 膨潤性 및 腐朽性을 감소시키고  $10^6$  rad 以上의 照射量에는 木材는 破壞現象이 나타나게 된다. <sup>60</sup>Co을 線源으로 12,500 curie의  $\gamma$ 線을  $10^9$  rad/hr의 線量率로 조사하면 목재의 기계적 性質이 減少됨이 보고되고 있다.

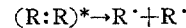
平均에너지 1.25MeV의  $\gamma$ 線<sup>14)</sup>은 物質을 통과할때 彈性的 또는 非彈性的 衝突에 의하여 行跡 주위에 energy를 주게된다. 이  $\gamma$ 線의 통과하는 곳에 勵起分子와 電離分子를 惹起시키고 이때 軌道를 離脫한 電子는 상당한 運動에너지를 갖어 第2분자의 勵起와 電離를 生成하게 되며  $\gamma$ 線은 勵起와 電離分子들을 行跡에 남기며 減速을 하다 消滅하게 된다.



여기서 M=分子, M\*=勵起分子, M+=Ion分子, e<sup>-</sup>自由電子이다. 生成된 Ion들은 再結合하여 勵起分子를 形成한다.

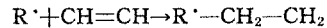


電離와 勵起된 分子는 分子中에서 가장 弱한 結合이 떨어져 조각으로 破壞된다. 파괴되는 量은 活性化에너지에 달렸는데, 活性分子가 많아지면 다른 活性分子 또는 주위의 다른 分子와 自由롭게 結合한다. 通常 勵起分子는 그 共有結合이 떨어져 各部位에 不對電子(unpaired electron)를 갖는다.



(R:R)\*=勵起有機分子, R<sup>\*</sup>+R<sup>\*</sup>=自由有機基

이 自由基는 反應성이 아주 커서 不飽和分子即 2重結合을 갖는 分子와 共有結合을 形成한다.



Ethylene(E), ST, MMA, VA, 等과 같은 不飽和單量體에  $\gamma$ 線은 照射하면  $\gamma$ 線行跡에 生成되는 自由基는 重合反應時에 開始劑(Initiator)役割을 하게 된다.

이와 同一하게 木材에  $\gamma$ 線을 照射하면 그 行跡에 勵起 및 電離分子를 남기는데 纖維素나 리그닌分子위에 發生한 自由基는 不飽和 vinyl系化合物이 있으면 重合은 始作하게 되어 grafted copolymer를 만든다. 그런데 木材中의 이 自由基는 架橋結合을 만들기도 하고 纖維素나 리그닌을 파괴하여 木材를 分解하기도 한다.



이러한 重合反應은 自由基를 生成하여 주는 限 制限하여 간다.

$\gamma$ 線 照射量은 樹種, 單量體, 溫度 및 其他의 因子에 따라 다르나 Polyester-St (50:50)<sup>15)</sup>에 <sup>60</sup>Co으로 線量率 10.5 krad/h로 總線量 1.5 Mrad, 10Mrad,<sup>16)</sup> MMA와 PE/ST에 대하여 10-20 krad/h로 1-1.2 Mrad (50-100hrs)<sup>17)</sup>로 重合率 99%를 얻었고, 放射線重合의 溫度 依存性<sup>19)</sup>은 다음 그림 7과 같다.

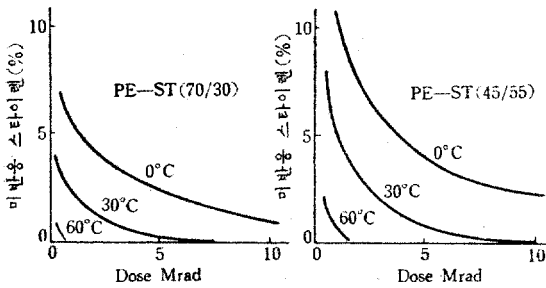


그림 7. 온도별 방사선조사후 PE-ST 고분자중 ST 단량체(<sup>60</sup>Co, 선량률 100 krad/h)

한편 放射線照射方法은 ① 共存照射法, ② 空氣中前照射法, ③ 眞空中前照射法으로 ② 및 ③의 方法은 勳起 및 電離分子의 形成이 木材에만 일어나므로 生成高分子은 "grafted copolymer"의 形態인 것으로 纖維나 織物의 加工에 利用되거나 複合體로서 WPC는 細胞腔內에 homopolymer 도 力學的 役割을 담당하므로 故에 이 方法을 쓸 必要는 無는 것으로 생각되며 熱一觸媒法에서 開始劑를 미리 木材에 注入하는 方法과 그 操作이 類似하다 하겠다.

電子線 照射重合은 0.3-5 MeV의 加速電子線을 利用하나 透過力이 弱하여 木材內의 全處理보다는 casing 에 使用할 수 있다.

其外에도 3W/cm<sup>2</sup> 前後의 超音波를 利用한 木質纖維에 ST의 接合重合反應의 加速<sup>19)</sup>으로 相當한 促進效果를 얻었다.

5.3.2 熱一觸媒重合(Heat-Catalyst Techniques)

처음 WPC의 發展은 美國의 AEC의 支援아래 West Virginia 大學에서 研究하여 放射線重合法을 利用한 方法이나 이는 放射線(γ-線)照射施設의 設置經費가 莫大하여 어려운點이 있어 여러개의 家具 및 玩具工場이 共同投資로 1個의 照射施設을 設置하여 共同運營을 檢討하였으나 이도 照射工場으로의 處理製品의 搬入·出의 어려움이 있어 中止하였다. 그 代替方法으로 열一촉매법이움이 대두되었는데 이것은 WPC의 製法으로서가 아니라 美松材內의 液體流通路를 究明하기 위하여 ST의 熱一觸媒法에 依한 重合을 試圖하였던 것이 처음이다.<sup>20)</sup>

그러나 單量體의 重合에 利用되는 開始劑, 促進劑, 重合速度等에 對하여는 一般參考書<sup>21)</sup>에도 상세히 기술되어 있다.

重合開始劑(Initiator)에는 ① 重合開始劑와 助觸媒 또는 促進劑(分解促進劑) ② 2種以上의 開始劑를 同時

使用하는 경우가 있다. 또 重合開始劑로는 다음과 같은 것이 있다.

A. 無機過酸化物

- ① Hydrogen peroxide(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)
- ② Potassium persulfate, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>
- ③ Ammonium persulfate(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

B. Azo-bis-nitrile

- ① 2-Azo-bis-isobutyronitrile
- ② 2-Azo-bis-propionitrile
- ③ 2-Azo-bis-methylheptonitrile

C. Azo 및 Diazo 化合物類

D. 有機過酸化物

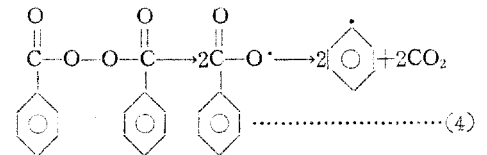
- ① Benzoyl peroxide(BPO)
- ② Halogen benzoyl peroxide(HBPO)
- ③ Lauroyl peroxide(LPO)
- ④ Acetyl peroxide(APO)
- ⑤ Butyl peroxide(BUPO)
- ⑥ Methyl-ethyl keton peroxide(MEKPO)
- ⑦ Oxicyclohexyl peroxide.

E. 설폰酸類

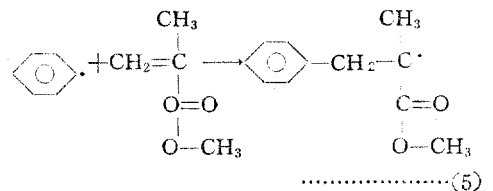
주로 使用하는 開始劑로는 過酸化水素, Pot. persulfate, Nitrile 類 Azo 化合物, 有機過酸化物로 BPO, HBPO, LPO, MEKPO, APO 中에 特히 BPO가 제일 많이 利用되고 있다.

過酸化物은 一般적으로 熱에 不安定하여 分解된다. BPO를 例로하여 重合過程을 보면 다음과 같다.

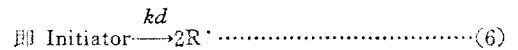
BPO에서 結合力이 가장 弱하고 熱感度가 높은 結合은 -O-O-結合으로 解離에너지가 35 Kcal/mol (1.42V)이나 ethane의 -C-C-에는 83 Kcal/mole, methane의 -C-H結合은 100 Kcal/mole에 比하면 적 작다.



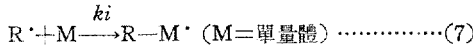
生成된 phenyl基는 MMA와 結合하는데



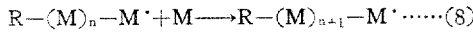
이 初期단계는 다음과 같이 普遍化할 수 있다.





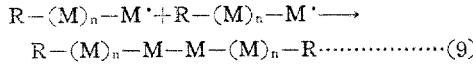


이런 반응이 계속되어 高分子가 生長을 해가는데 그 樣式은 다음과 같다.

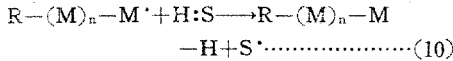


또 反應의 終結에 다음 3가지 樣式을 取한다.

① 互自由基의 再結合



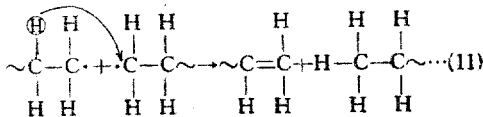
② 鎖(또는 自由基)의 移轉



溶媒 (H:S)代身, 주위의 高分子나 單量體에서 水素를 얻을 수 있고 木材內에서 重合이 이루어 질때는 纖維素나 리그닌에서 얻는다. 後者의 경우에는  $\gamma$ -線照射에서와 같이 活性據點이 木材가 되어 生性高分子는 가지(枝)高分子가 된다.

③ 不均衡化에 依한 終結

이 終結反應의 詳細한 點, 特히 木材에 共重合體를 이루는 다른 點은 밝혀지지 않고 있다.



膨潤木材에  $\gamma$ -線을 照射하면 纖維素1分子에서 1~2個의 自由基의 자리가 生成되고 또 共重合의 가지分子는 纖維素分子에 比하여 굉장히 길어 物理的 性質에 큰 影響을 주지 못한다는 報告가 있다.

BPO의 경우 單量體에 對하여 0.2~2%까지 添加한다.

5.3.3 重合阻害物質

木材中の 抽出物로 注入된 單量體의 重合을 阻害하는 物質로 quinones, phenols 및 resinous acids 등이 있다.<sup>48)</sup>

6. WPC의 特性

6.1 WPC의 構造特性

複合體(Composite)는 單一物質로는 얻기 어려운 材料의 特性을 얻기 爲하여 開發된 새로운 材料이다. 40年代에 FRP를 製造하여 그 機械的性質을 調査한바 당시의 理論으로 도저히 理解할 수 없는 優秀한 材質로서 차츰 이에 對한 研究가 始作되었고 特히 오늘날 宇宙에서의 比強度가 큰 材料의 要求度가 대두되어 複合材料의 活潑한 發展을 보게된 것이다.

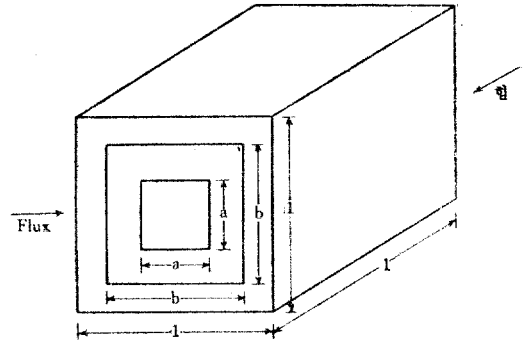


그림 8. WPC 單一細胞構造의 模型

大槪의 複合體가 그러하듯이 木材-高分子複合體(WPC)도 高强度인 細胞膜質이 낮은 강도의 「프라스틱」 高分子에 쌓인것이다. 木材나 高分子等은 그 材料의 特性이 자세히 研究調査되어 있으나 이 두 物質의 結合體는 材料의 特性이 잘 把握되지 못하고 더구나 特性의 豫測이라든가 計算을 하기 困難한 現實이다.

複合體의 좋은 본보기를 “reinforced concrete”에서 쉽게 볼수 있는데 cement의 높은 압축강도에 약한인장강도를 보강기 위하여 철근을 넣어 製造한 複合體인 것이다.

細胞腔에 高分子가 填充된 模型(그림 8참조)은 Hooke의 法則을 잘 따르고 이 細胞는 인접세포에 밀접하게 接合되어 있다고 假定하여 다음과 같이 WPC의 彈性係數를 算出하였다.<sup>22)</sup>

$$E = E_w V_w \left[ 1 + \frac{E_p V_p}{E_w V_w} \right] \dots\dots\dots(12)$$

여기서 E=複合體(WPC)의 탄성계수(MOE)

$E_w$ =細胞膜質의 MOE

$E_p$ =高分子의 MOE

$V_w$ =복합체중 細胞膜質의 容積

$V_p$ =복합체중 高分子의 容積

또  $E_w$ 는 木材(미처리)에 對한 試驗으로 MOE를 얻어 木材實質의 容積으로 除하여 求한다.

$$\text{即 } E_w = E_g / V_w \dots\dots\dots(13)$$

$E_g$ =미처리 목재의 MOE

比例限度(Ppl)點의 應力은 變形과 係數와의 積이므로

$$\sigma_{PPI} = e_{PPI} E_w V_w \left[ 1 + \frac{E_p V_p}{E_w V_w} \right] \dots\dots\dots(14)$$

여기서  $\sigma_{PPI}$ =全複合體의 比例限度點에서의 應力

$e_{PPI}$ =全複合體의 比例限度點에서의 變形

$P_{PI}$ 에서의 일의 方程式은

$$W_{PPI} = (\sigma_{PPI} e_{PPI}) / 2 \dots\dots\dots(15)$$

$W_{ppi} = P_{pi}$ 에서 한일

휨강도測定은 이 研究에서 3點荷重試驗이므로

$$\sigma_{ppi} = \frac{6\delta_{ppi}hE_wV_w}{L^2} \left[ 1 + \frac{E_pV_p}{E_wV_w} \right] \dots\dots\dots(16)$$

$\sigma_{ppi} = P_{pi}$ 에서의 휨 강도(정하중) 應力

$\delta_{ppi} = P_{pi}$ 에서 荷重點(中)의 처짐거리

$h =$  보의 높이

$L =$  兩支支點間 距離

$P_{pi}$ 에서의 靜荷重 휨강도의 일은

$$W_{ppi} = \frac{\sigma_{ppi}\delta_{ppi}h}{3L^3} \dots\dots\dots(17)$$

한편 위 그림 8에서 "a"와 "b"는 構成成分의 容積比를 나타낸다.

$$a = \sqrt{V_a} \dots\dots\dots(18)$$

$$b = \sqrt{V_a + V_p} \dots\dots\dots(19)$$

$$V_w = 1 - b^2 \dots\dots\dots(20)$$

여기서  $V_a =$  空氣의 體積

$V_p =$  高分子의 體積

$V_w =$  木質의 體積

이러한 理論에 立脚한  $P_{pi}$ 에서의 압축응력과 휨강도의 MOE, 및 충격시험의 理論値와 實驗値 및 S-S 曲線은 表 6, 7, 8 및 9와 그림 9와 같다.

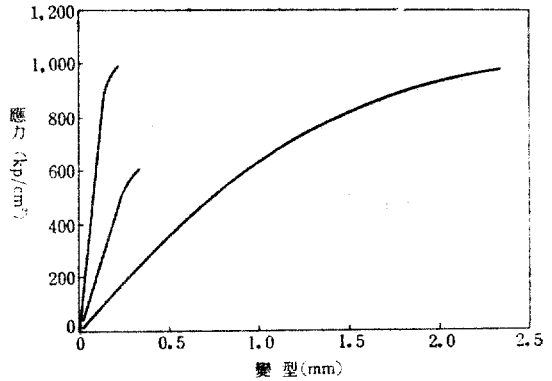


그림 9. 木材, PMMA 및 WPC(PMMA)의 S-S 曲線

이에 의하면 MOE에서 이론치와 實驗値의 차는 -6.6%, 압축능력의 그것은 -2.7—+1.5%, 衝擊強度는 13—15%의 差가 있었다.

理論値를 爲한 計算은 다음과 같이 하였다.

$$V_p = m_p / (\rho_p V) \dots\dots\dots(21)$$

여기서  $V_p =$  高分子의 容積

$m_p =$  高分子의 質量, g

表 6. 휨강도의 MOE<sup>22)</sup>

Material	n	$V_w$	$V_p$	$\bar{E}$ (lb/in. <sup>2</sup> ) Experimental	Coefficient of Variation %	Ratio to wood	$\bar{E}$ (lb/in. <sup>2</sup> ) Theoretical Eq. (12)	Average % Difference from Experimental Values	Coefficient of Variation for Difference %
Wood	10	0.282	—	$1.53 \times 10^6$	4.8				
Wood-PS	10	.282	0.565	$1.91 \times 10^6$	4.6	1.25	$1.79 \times 10^6$	-6.6	2.7
Wood-PMMA	10	.268	.484	$1.67 \times 10^6$	7.1	1.09	$1.67 \times 10^6$	-3.3	3.6
PS	2		1,000	$.47 \times 10^6$					
PMMA	2		1,000	$.45 \times 10^6$					

—는 平均値임

表 7. 比例限度에서의 應力(壓縮)<sup>22)</sup>

Material	n	$V_w$	$V_p$	$\bar{\sigma}_{ppl}$ Experimental (lb/in. <sup>2</sup> ) Coefficient of variation	Ratio to Untreated Wood	$\sigma_{ppl}$ Theoretical (lb/in. <sup>2</sup> ) Eq. (14)	Average % Difference from Experimental Values	Coef. of var. for Difference %	$\epsilon_{ppl}$ Strain to Proportional Limit Ratio to Wood	$\bar{W}_{ppl}$ Work to Proportional Limit (in. lb/in. <sup>3</sup> ) Ratio to Wood
Wood	9	0.287		$\frac{6,200}{21.8\%}$					0.0040	12.4
Wood-PS	9	.281	0.562	$\frac{10,420}{12.2\%}$	1.68	10,210	-2.7	7.3	$\frac{.0058}{1.45}$	$\frac{30.0}{2.42}$
Wood-PMMA	10	.285	.521	$\frac{8,710}{14.3\%}$	1.41	8,850	+1.5	7.7	$\frac{.0049}{1.23}$	$\frac{21.4}{1.73}$
PS	2		1,000	8,580					$\frac{.0186}{4.65}$	79.7
PMMA	2		1,000	6,355					$\frac{.0127}{3.17}$	40.5

表 8. 衝擊强度의 MOE<sup>22)</sup>

Material	n	V <sub>w</sub>	V <sub>p</sub>	E Static Modulus of Elasticity (lb/in. <sup>2</sup> )	E <sub>d</sub> Dynamic Modulus of Elasticity (lb/in. <sup>2</sup> )	Fr Hz	Ed E	Ed Theoretical Eq. (12) (lb/in. <sup>2</sup> )	% Difference from Experimental	Coef. of Var. for Difference %	Tan. δ
Wood	10	0.282		1.53 × 10 <sup>6</sup>	1.62 × 10 <sup>6</sup>	1,220	1.06				0.0064
Wood-PS	10	.282	0.565	1.91 × 10 <sup>6</sup>	2.25 × 10 <sup>6</sup>	934	1.18	1.91 × 10 <sup>6</sup>	-15	2.4	0.0076
Wood-PMMA	10	.268	.484	1.67 × 10 <sup>6</sup>	2.16 × 10 <sup>6</sup>	966	1.29	1.91 × 10 <sup>6</sup>	-13	2.6	.0168
PS	2		1.000	.47 × 10 <sup>6</sup>	.499 × 10 <sup>6</sup>	847	1.06				.0058
PMMA	2		1.000	.45 × 10 <sup>6</sup>	.728 × 10 <sup>6</sup>	469	1.62				.0549

ρ<sub>p</sub>=高分子의 密度, g/cm<sup>3</sup>

V<sup>'</sup>=처리후 시편의 용적, cm<sup>3</sup>

$$V_w = m_w / 1.54 V' \dots\dots\dots(22)$$

여기서 V<sub>w</sub>=細胞膜質의 容積比

m<sub>w</sub>=眞空乾燥한 木材의 質量, g

1.54g/cm<sup>3</sup>=세포막질의 眞比重

日本에서 거의 같은 樣式으로 實驗한 結果<sup>23)</sup>는 다음 表 9와 같다.

表 9. 靑 强 度<sup>23)</sup>

Material	W(d)-PMMA	W(w)-PMMA	W(r)-PMMA	W(d)-PSt	W(w)-PSt	Wood	PMMA	PSt
Polymer loading, %	148	151	160	120	136			
V <sub>w</sub>	0.2757	0.2703	0.2923	0.2806	0.2658	0.2935		
V <sub>p</sub>	0.4802	0.4748	0.5812	0.4417	0.4860		1.000	1.000
Experimental values								
σ kp/cm <sup>2</sup>	1,430	1,379	1,660	1,482	1,063	1,169	1.225	558
E 10 <sup>3</sup> kp/cm <sup>2</sup>	111.3	109.4	127.5	111.1	84.2	101.6	31.6	33.0
σ <sub>pl</sub> kp/cm <sup>2</sup>	830	731	870	888	521	680	337	555
Theoretical values from equations								
kp/cm <sup>2</sup>	1,326	1,292	1,459	1,323	1,293			
E 10 <sup>3</sup> kp/cm <sup>2</sup>	110.6	108.6	119.5	111.7	108.0			
σ <sub>pl</sub> kp/cm <sup>2</sup>	835	721	833	908	661			

6.2 物理的 性質

6.2.1 密度와 重量關係

木材 卽 細胞膜에서 그 腔과 微細空腔을 排除한 實質의 比重은 1.54이나 細胞나 細胞膜의 構造上 空間을 내포하게 되어 그림 1에서 보는바 實存植物의 比重은 0.1-1.35이여 이 內部空間에 重量物質이 含浸되어 比重의 增加는 必然的인 것이다. 勿論 含浸過程에서 木材容積이 若干 增加하기도 한다.

高分子含浸에 따른 木材(WPC)의 重量<sup>24)</sup>은 다음 公式로 求한다.

$$PL = (1.015\rho/\rho_{vd}) - 1 \dots\dots\dots(23)$$

여기서 PL=Polymer loading(Retention, 高分子含浸量)

ρ=試片(處理)의 密度, g/cm<sup>3</sup>

ρ<sub>vd</sub>=未處理材의 眞空乾燥密度, g/cm<sup>3</sup>

係數 1.015는 WPC가 素材보다 容積이 1.5% 增加

하기 때문이고, 素材의 密度가 0.665(供試材)이므로 PL=1,526ρ-1로 이 公式의 圖가 그림 10이다. 이식에 依하면 密度 0.665g/cm<sup>3</sup>인 木材로 WPC를 만들어 그 密度가 1.10g/cm<sup>3</sup>이 되었다면 PL=0.6786g/1g 木材인 셈이다.

또 高分子의 木材空間含浸比는 眞比重(木材)을 1.54로 MMA의 密度를 1.18 g/cm<sup>3</sup>로 하여

$$V_p = (\rho_{vd} PL) / 1.18 \text{이고, 팽윤을 考慮한 總空腔量은 } V_a = 1,015 - (\rho_{vd} / 1.54) = (1,563 - \rho_{vd}) / 1.54 \dots\dots\dots(24)$$

$$\text{따라서 } F = (1.54\rho_{vd} PL) / 1,844 - 1.18\rho_{vd} \dots\dots\dots(25)$$

이다. F=高分子에 依한 空間含浸量(比)

PL을 앞식에 代置하면 F=(1,563ρ-1.54ρ<sub>vd</sub>)/(1,844-1.18ρ<sub>vd</sub>)이 되고 木材가 WPC를 만들어 密度가 1.10g/cm<sup>3</sup>이 되었다면 PL=0.6786g/1g 木材인 것이다.

WPC의 木質部重量比(W<sub>f,w</sub>)는 眞空乾燥木材(無處理)의 密度로 다음식에 依하여 算出한다. W<sub>f,w</sub>=ρ<sub>vd</sub>/1.015ρ 인데 ρ<sub>vd</sub>=0.665이므로 W<sub>f,w</sub>=0.655/ρ이다.

高分子의 位置, 특히 細胞膜에 含浸된 高分子의 量은 다음과 같이 산출한다.

WPC의 腫脹이  $1,150g/cm^3$ 로 假定

- ① 膨潤容積:  $1 - (1/1,015) = 0.0148cm^3$
- ② 膨潤容積內 高分子의 質量:  $0.0148 \times 1.18 = 0.0175g$
- ③  $W_{fm}$ (위의 식에서) = 0.57
- ④  $W_{fp}$   $1 - 0.57 = 0.43$
- ⑤ 全高分子 質量:  $0.43 \times 1,150 = 0.495g$
- ⑥ 細胞膜中의 高分子重量比:  $0.0175/0.495 = 0.035$

따라서 3.5%가량의 高分子은 細胞膜中에 位置하고 96.5%는 細胞腔에 있다.

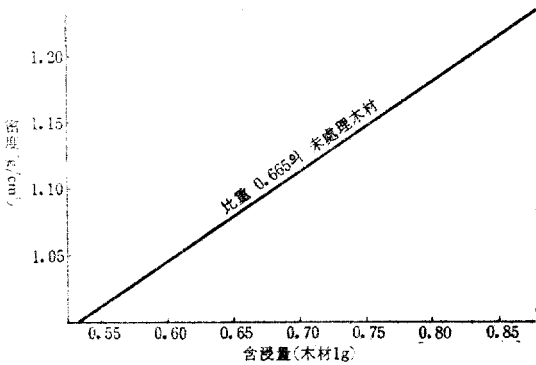


그림 10. 高分子含浸量과 密度와의 關係

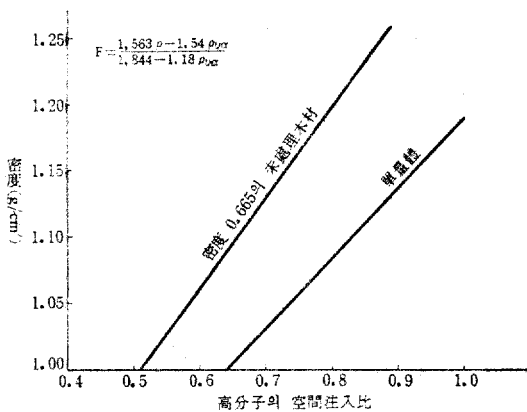


그림 11. 空間注入率과 密度

6.2.2 WPC의 吸濕 및 吸水性

A. 吸濕性

木材는 吸濕性이 매우 큰 材料로 大氣에 노출하였을

때 관계습도(RH)가 높으면 건조목재는 흡습을 하고 長期間 浸水하면 全內部空間이 물로 채워지도록 吸水을 하는 傾向이 있다.

RH 94%에 3週間放置한 針·闊葉樹材別 WPC의 平均吸濕率(수증기흡착량)<sup>25)</sup>은 針葉樹材가 闊葉樹材보다 높은편이며 高分子含浸量이 많을 수록 적은 편이다.

WPC의 重量이 增加할수록 吸濕率(그림 12 및 13)은 감소하는 傾向이다.

B. 吸水性

素材에 比하여 吸水率<sup>25, 26)</sup>도 低下되는데 高分子含浸量이 많을수록 더 減少된다. 吸水舉動은 처음 5日間은 빠르고 그 以上の 期間에는 완만한 흡수를 하고 있다.

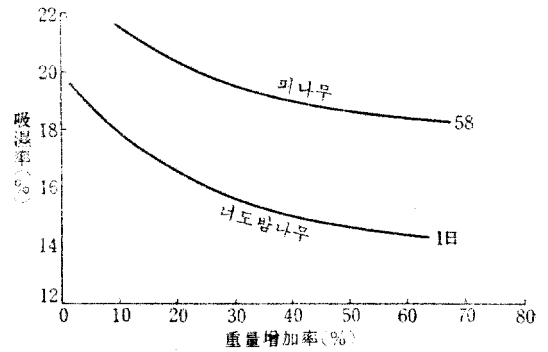


그림 12. 수종별 腫脹증가율과 흡습율

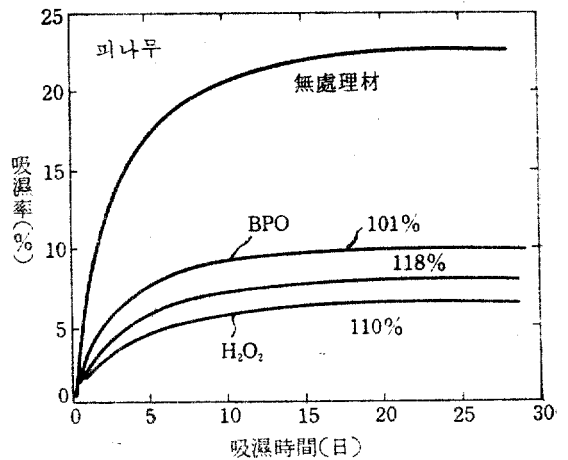


그림 13. WPC의 吸濕率

吸濕 및 吸水은 細胞膜內 및 細胞膜에 高分子가 含浸되어 水分 流通路의 폐쇄, 吸濕性 -OH基의 共重合으로 因한 消失等에 起因하는 것으로 해석하고 있다.

6.2.3 WPC의 칫수안정성

RH 50%에서 목재와 纖維素의 含水率은 7.5-9.5% 이나 木材의 主成分中 吸濕을 제일 잘하는 成分은 Hemicelluloses이다.

表 10. 木材主成分의 吸濕

구 성 분	RH100%의 EMC	比吸濕	木材에의 기여도
Lignin	30%	0.60	0.16
Cellulose	50%	0.94	0.46
Hemicelluloses	80%	1.56	0.37
Wood		1.00	1.00

木材의 이런 吸·放濕현상은 木材製品을 RH가 變하는 場所에 놓고 使用할 때 흡습 또는 방습을 하여 소위 平衡含水率을 이루어가 이에 수반하는 膨脹과 收縮이 일어나 木材의 큰 결함을 초래하게 된다. 木材가 生材에서 全乾까지 乾燥함에 따른 칫수의 變化<sup>28)</sup>(北美産)는 表 11과 같이 方向性을 갖는다.

表 11. 木材의 칫수변화량

길이 방향 길이	0.1--1.3%
반경 방향 길이	1.7--8.5%
절선 방향 길이	3.7--14.0%
材積	6.8--22.5%

길이方向으로는 安定되었다고 볼 수 있으나 반경 및 절선방향에는 變化가 커서 材積이 平均 10%의 變化가 있어 金屬材料와 共用할때 問題가 惹起된다. 따라서 處理材의 칫수불안정성의 改善度測定尺度로 抗收縮率(Antishrink Efficiency, ASE) 또는 抗膨潤率(Anti-swelling Efficiency, AE)을 使用한다.

WPC의 ASE는 細胞膜內의 高分子含浸量에 直接比例하여 乾燥木材에 單量體의 眞空注入法에 依한 WPC에는 25-40,<sup>30)</sup> 및 40-60%,<sup>31)</sup> 溶媒置換<sup>32)</sup>에 依한 單量體注入法에 依한 WPC에는 60-80%에 도달하여 高度의 칫수안정화를 기하였다. 이는 木材의 收縮膨脹이 細胞膜의 그것에 의하는 故로 세포막중에 高分子가 含浸되어 -OH基에 不活性化와 아울러 합침으로 인한 膨潤에 起因하기 때문이다.

대나무 WPC(PST 및 PMMA)의 ASE는 PL 20%에서 40-50%<sup>33)</sup>이고 삼나무 WPC<sup>34)</sup>에 AE의 溶媒效果에 對한 報告는 MMA의 용매, dioxane, benzene 및 methanol를 使用할때 PL이 增加되며, dioxane AE는 100%, benzene은 約 70%, methanol은 約 30%로 溶媒間에도 차이가 있다. 또한 용매의 bulking

効果는 dioxane>MeOH>benzene의 순이다. AE와 吸濕率의 減少率(MEE)과의 關係는 正比例의 關係가 있어 MEE가 증가함에 따라 AE도 增加한다. WPC의 共重合高分子含浸量(g/眞空乾燥木材 1g)이 0.3g/g이상이면 ASE는 70%이고 0.5g/g 이상이면 ASE는 90%이나 된다.<sup>48)</sup>

Southern pine을 VC와 MMA를 含浸하여 WPC를 製造, ASE를 調査한바 初期에는 ASE가 높았으나 長期間水中浸漬을 하면 떨어져, 팽창속도는 낮은 편이긴 하지만 永久칫수안정을 기할 수 없고, 單量體는 主로 春材部位에 注入되고 硬度도 春材는 50%가량 增加되나 夏材에서는 10%程度밖에 增加하지 못하였다.<sup>53)</sup>

6.2.4 WPC의 透過性

透過率은 1/10-1/3×10<sup>3</sup> 가량 저하된다(表 16참조).

表 12. Volume Relationships(MMA)<sup>36)</sup>

Species		Void* Volume %	Voids Filled %	Polym-er** In WPC %
<i>Acer rubrum</i> L.				
Soft or	S	64	65±1.1	46
Red Maple	H	63	56±1.7	41
<i>Acer saccharum</i> Marsh.				
Hard or	S	60	61±0.7	40
Sugar Maple	H	58	60±0.8	38
<i>Prunus serotina</i> Ehrh.				
Black	S	64	63±1.6	45
Cherry	H	63	46±2.4	37
<i>Tilia americana</i> L.				
Basswood	S	80	61±5.2	63
	H	77	66±3.7	62
<i>Betula lutea</i> Michx.f.				
Yellow	S	55	67±1.3	37
Birch	H	52	60±3.8	31
<i>Liquidambar styraciflua</i> , Red Gum	S	68	58±2.6	48
	H	65	35±1.1	33
<i>Pinus resinosa</i> Ait.				
Red Pine	S	68	65±2.0	51
	H	68	6±1.2	8
<i>Fagus grandifolia</i> Ehrh.				
Beech	S	59	53±1.6	36
	H	55	34±2.3	24

S=Sapwood. H=Heartwood.

\* All values less than±1.

\*\* All values less than±1. ±1 standard deviation from 6 measurements.

6.3 WPC의 機械的 性質

6.3.1 機械的 性質一般

複合體로서 기계적성질(強度)에 관한 基本事項은 6.1 項을 參考하여 주기바라고 다만 이곳에서는 몇가지 特性을 記述하면, 미국피나무(*Tilia americana* L.)WP

表 13. 測定密度의 比較(MMA)<sup>36)</sup>

Species	Untreated	Treated	% Density Increase	
Soft or	S	0.581±0.004	1.057±0.005	82
Red Maple	H	.593±.005	.992±.009	67
Hard or	S	.643±.003	1.058±.002	65
Sugar Maple	H	.676±.003	1.068±.004	58
Black	S	.584±.005	1.039±.006	78
Cherry	H	.593±.005	.923±.014	56
Basswood	S	.336±.006	.900±.013	168
	H	.370±.006	.962±.008	160
Yellow Birch	S	.720±.008	1.135±.001	58
	H	.768±.016	1.096±.023	43
Red Gum	S	.516±.004	.969±.012	88
	H	.555±.004	.813±.005	46
Red Pine	S	.512±.006	1.023±.005	100
	H	.512±.004	.584±.004	7
Beech	S	.660±.007	1.011±.007	53
	H	.711±.008	.922±.014	30

表 14. Compressive Strength DATA (lb./sq. in)<sup>36)</sup>

Species	Untreated	Treated	% Increase	
Soft or	S	2,240±731	6,081±987	171
Red Maple	H	2,166±716	3,946±1,051	82
Hard or	S	2,236±335	5,819±224	160
Sugar Maple	H	2,873±78	6,468±675	125
Black Cherry	S	1,906±182	5,760±987	202
	H	1,982±175	3,678±974	86
Basswood	S	432±109	2,314±343	435
	H	781±47	3,033±1,093	288
Yellow Birch	S	2,520±238	6,200±779	146
	H	3,066±1,257	4,774±2,231	56
Red Gum	S	1,323±83	3,640±27	175
	H	1,300±182	1,727±162	33
Red Pine	S	581±65	4,278±185	636
	H	690±221	700±32	1
Beech	S	1,459±121	4,398±479	201
	H	1,911±60	2,490±632	30

表 15. Tangential Hardness DATA(LB)<sup>36)</sup>

Species	Untreated	Treated	% Increase	
Soft or	S	220±7	836±27	280
Red Maple	H	197±9	608±82	209
Hard or	S	231±16	761±29	229
Sugar Maple	H	274±6	821±18	200
Black	S	208±62	807±12	289
Cherry	H	205±35	459±17	124
Basswood	S	47±39	341±1	626
	H	73±27	442±7	505
Yellow	S	258±9	813±53	215
Birch	H	320±24	704±80	120
Red	S	120±7	411±43	243
Gum	H	133±5	259±10	95
Red	S	86±36	536±6	523
Pine	H	105±10	106±14	1
Beech	S	175±34	641±4	261
	H	234±22	497±10	112

表 16. 透氣度(Permeability)

Species <sup>1</sup>	Untreated	Treated	Ratio U/T	
Soft or	S	329.1±30.0	1.22±0.24	270
Red Maple	H	4.4±1.3	.11±.03	40
Hard or	S	207.0±15.9	.92±.42	225
Sugar Maple	H	244.1±25.9	1.31±.42	186
Black	S	624.0±32.3	.87±.33	717
Cherry	H	51.4±16.7	.12±.04	428
Basswood	S	864.9±50.4	8.06±1.85	107
	H	530.6±85.0	5.11±2.31	104
Yellow Birch	S	534.4±31.5	.51±.17	1,047
	H	170.6±32.4	.09±.03	1,896
Red Gum	S	922.9±34.6	.32±.14	2,884
	H	8.8±1.5	.08±.02	110
Red Pine	S	55.8±8.9	.04±.01	1395
	H	2.8±.3	.20±.04	14
Beech	S	161.8±14.4	.76±.36	213
	H	3.2±.5	.17±.02	19

<sup>1</sup>Tests were made on specimens with sawed ends.

C<sup>35)</sup>는 素材에 比하여 휨強度(靜)에서 MOE 25%, FSP<sub>p1</sub> 81%, MOR 78%, Work<sub>ppl</sub> 154%, Work max. Load 77%(素材 G<sub>OD</sub>=0.37, WPC G<sub>OD</sub>=1.00), 를 各 已 보였고 壓縮強度(∥)에서 MOE 48%, FS<sub>ppl</sub> 76%, Crushing max. st. 51%. Work<sub>ppl</sub> 90%, Toughness 50%이고 특히 휨강도 시험에서는 neutral line 아래에서 素材의 파괴양상과는 大不相同하다.

또 放射線重合法이나 熱觸媒重合法에 의한 WPC (MMA)의 物理的, 機械的性質의 差異<sup>24)</sup>는 없고, 心邊材別<sup>36)</sup>로는 高分子의 含浸量의 差(心材<邊材)가 있어, 邊材가 心材보다 比重이 작으며 含浸量이 많아 樹種에 따라 差는 있으나 邊材가 壓縮強度, 硬度 등이 훨씬 증가되고 亦是 壓縮, 引張, 剪斷, 衝擊, 疲勞 등의 기계적 성질은 改善되거나 構造材로 重要的 耐割裂度 단은 오히려 減少되었다. 特히 자작나무의 衝擊強度試驗에서 無處理材

는 0.9 kgm/cm<sup>2</sup> 內外인데 比하여 MMAWPC는 1.5 kgm/cm<sup>2</sup>, PE-ST-WPC는 1.9 kgm/cm<sup>2</sup>로 增加되었다. MOE의 比較를 爲하여 TS Factor와 E Factor<sup>38)</sup>를 求하여  $TS\ Factor = PL/2 + 1$ 와.....(26)

$$TS\ Factor = \text{처리재 } MOR / \text{素材 } MOR \dots\dots(27)$$

$$E\ Factor = \text{처리재 } MOE / \text{素材 } MOE \dots\dots(28)$$

$$TS\ Factor = (0.57E\ Factor) + 0.33 \dots\dots(29)$$

의 관계도 究明하였다.

表 17. 改良木材의 強度

材 料	강 도	Laminates	Impreg	Compreg	Staypak	WPC※	木材
比 重		0.67	0.9	1.35	1.40	1.12	0.63 <sup>40)</sup>
Tensile(//)							
PPL(kp/cm <sup>2</sup> )		1,040	970	1,550	1,540		
Strength(kp/cm <sup>3</sup> )		1,556	1,190	2,130	3,037	2,165 <sup>40)</sup>	1,720 <sup>40)</sup>
MOE (kp/cm <sup>2</sup> )×10 <sup>3</sup>		160	170	260	325	123	
Compression(//)							
PPL(kp/cm <sup>2</sup> )		450	530	250	680		
Strength(kp/cm <sup>2</sup> )		680	1,100	1,150	1,550	1,186 <sup>40)</sup>	711 <sup>40)</sup>
MOE (kp/cm <sup>2</sup> )×10 <sup>3</sup>		160	185	1,460	340		
Bending(⊥)							
PPL(kp/cm <sup>2</sup> )		800	1,030	1,520	1,410	830 <sup>40)</sup>	1,427 <sup>40)</sup>
Strength(kp/cm <sup>2</sup> )		1,430	1,460	2,500	2,770	1,963 <sup>40)</sup>	
MOE(kp/cm <sup>2</sup> )×10 <sup>3</sup>		160	180	245	310	111	
Shear(//) lb-in <sup>2</sup> .		190	180	350	400	168 <sup>40)</sup>	133 <sup>40)</sup>
강성 lb-in.		215	151	161	248	1.55 <sup>40)</sup>	0.89 <sup>40)</sup>
Izod충격 notch/in.ft-lb		10-12	1-3	4-5	11-14	(kpm/cm <sup>2</sup> )	(kpm/cm <sup>2</sup> )

※ Wood-PMMA

表 18. WPC의 耐摩耗性 ASE 및 疲勞限度<sup>40)</sup>

材 料	용적 감소(mm <sup>3</sup> )			比摩耗 (%)	密度(g/cm <sup>3</sup> )		PL (%)	MC (%)	ASE		원강도(靜)		疲勞限度 X̄ (kp/cm <sup>2</sup> )
	̄X	s	%s		木材	WPC			R.	T	̄Xfast (kp/cm <sup>2</sup> )	̄Xslow (kp/cm <sup>2</sup> )	
	Birch	209	8.5	4.0	100	0.65	0.65	0	10	0	0	1,725	—
—MMA	71	6.7	9.4	34	0.65	1.21	45	10	60	59	2,860	2,390	1,040
—PE	111	7.0	6.3	53	0.66	1.18	44	11	59	62	2,490	2,680	940
Alder	390	19.7	5.1	100	0.51	0.51	0	8	0	0	1,200	935	380
—MMA	42	7.3	17.4	11	0.50	1.15	56	8	34	68	2,290	1,980	725
—PE	77	7.2	9.4	20	0.49	1.21	60	9	24	39	—	1,750	630
Aspen	246	14.4	5.9	100	0.54	0.54	0	9	0	0	1,205	1,620	400
—PE	72	8.2	11.4	29	0.54	1.21	55	10	42	45	2,260	2,170	665
Pine	266	16.2	6.1	100	0.57	0.57	0.57	0	0	0	1,510	1,190	545
—PE	145	5.3	3.7	54	0.57	1.04	45	10	19	31	2,175	2,000	840

6.3.2 特殊機械的 性質

A. 耐摩耗性

木材「타일」에 있어서 가장 重要的 摩耗性は 그림 14

및 15와 같이 WPC의 重量增加率이 높을수록, 또 硬度가 높을수록 改善<sup>26)</sup>되었다.

一般的으로 MMA-WPC가 PE보다 耐摩耗性이 좋으며, 樹種別로도 差異가 있고 1/2~1/10로 摩耗性

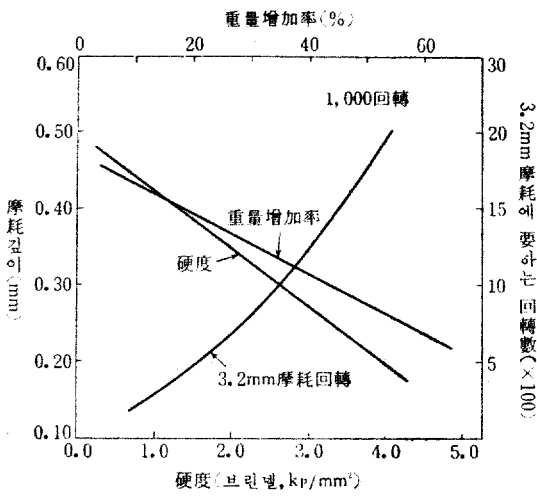


그림 14. 重量增加率 및 硬度와 摩耗性<sup>26)</sup>

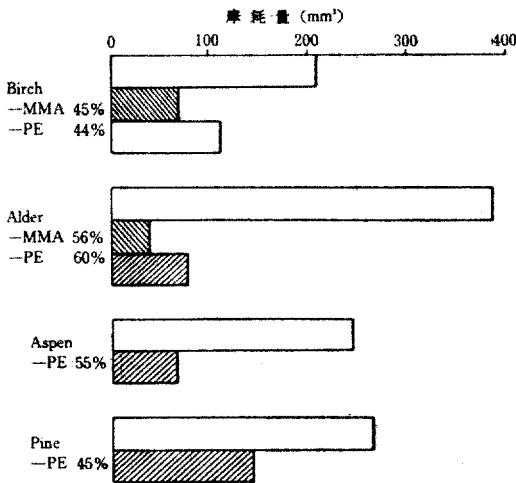


그림 15. WPC의 耐摩耗度<sup>40)</sup>

을 줄일수 있었다.

B. 疲勞限度

피로강도는 위表 18과 그림 16에서 보는바 Birch의 MMA-WPC는 1.4배, PE는 1.3배 높아 일반적으로 改善된다.<sup>40)</sup>

6.4 其他의 性質

6.4.1 WPC의 接着性

WPC의 接着力은 PL이 많을수록 떨어지는 傾向<sup>41, 42, 43, 46)</sup>을 보여 준다.

有機溶劑(AI-B)로 추출한 1.5mm 너도밤나무 단판을 1% BPO를 혼합한 MMA를 含浸製造한 WPC單板의 接着狀態는 PL이 增加할수록 UF, RF 및 Epoxy 接着劑로는 接着力이 감소되는데 특히 UF가 甚하며, 木

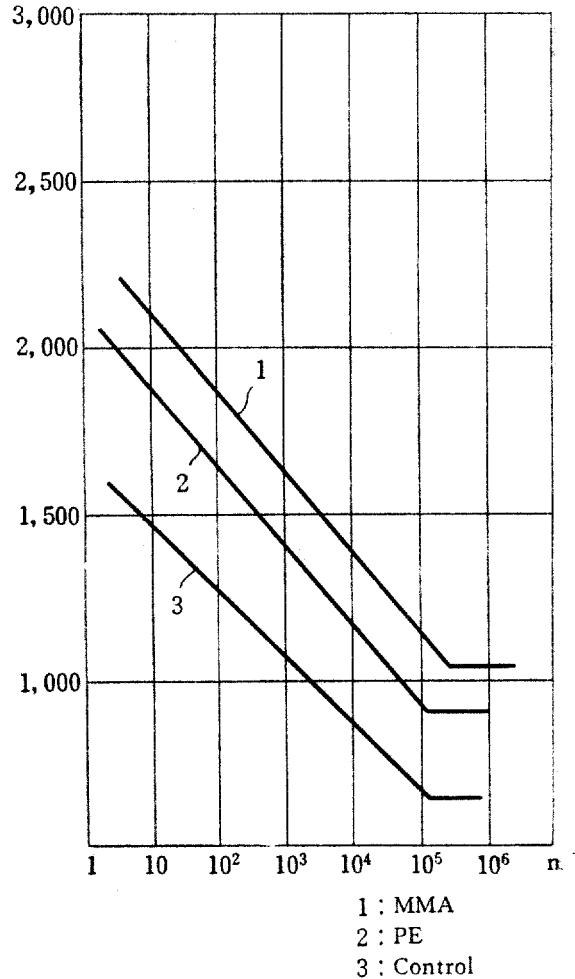


그림 16. 疲勞強度<sup>40)</sup>

表 19. WPC의 接着性能

		Tensile Shear(kp/cm <sup>2</sup> )		
		Epoxy	UF	PVA (emulsion)
Betula	MMA-WPC	14.8	14.1	12.7
	ST-WPC	10.5	8.1	11.3
Hickory	MMA-WPC	21.8	22.4	21.3
	ST-WPC	14.2	12.4	13.7

破率도 Control 合板은 100%이나 WPC-plywood에서는 불수 없고 PVA(hot pressing)와 RF 접착제에서는 30-50%이었다.

6.4.2 WPC의 耐候性

WPC 타일을 만들어 지붕을 덮어 長期試驗을 하고 있으며 2×10×50cm의 WPC 시편을 天然野外暴露시



현중이나 WPC도 耐候性은 弱하여 野外에서 장기간 방치하면 서서히 吸水를 하고 素材의 1/3-1/2은 팽창하며 野外用 WPC는 광택도 아래져 多目的으로는 plastic coating이 必要하였고, 野外試驗뿐만아니라 人工耐侯試驗機內에서도 試驗結果는 같았다.<sup>17)</sup>

또 제난燈人工耐侯機로 WPC의 耐候性을 試驗<sup>40)</sup>한 바 ST-1, AN-WPC가 MMA-WPC보다 耐候性이 좋으며 Birch-WPC가 Pine-WPC보다 優秀하나, 비록 WPC가 素材보다 耐候性이 좋다하더라도 價格의 구애를 받지 않는 特殊用途에나 適合할것이며 現在에는 WPC 程度의 耐候性은 WPC보다 값싼 方法으로도 充分하므로 一般野外用으로 WPC의 利用은 非現實的인을 指摘하였다.

6.4.3 WPC의 加工性

WPC의 施工性과 아울러 加工性, 特히 規格製品을 爲한 大量生産을 할때의 研磨(sanding)加工性이 問題가 된다. WPC는 密度와 硬度가 增加되어 研磨性은 떨어지는 것이 原則이 겠으나, 含浸高分子는 大개 線型高分子로 軟化點이 낮은데 研磨加工時 摩擦力에 의한 發熱은 含浸高分子의 軟化點보다 높아져, 연마중 마쇄 파편이 모래종이에 녹아 붙어 모래종이의 使用壽命을 단축하며 作業能率을 저하시켜 이 含浸高分子의 軟化點을 높이기 爲하여 高分子의 網狀組織을 유도하는 架橋結合劑(crosslinker)를 添加하여 改善한다.<sup>45)</sup> 이 架橋結合劑로 divinyl 系化合物을 添加한다.

또 WPC 中の 高分子의 軟化點상승조치를 하지 않을 때는 研磨時에 물을 注加하여 냉각시켜 作業性을 높이나 이는 加工機械에 水分이 채어 녹이나기 쉬워 難點이 있다.<sup>32)</sup>

6.4.4 染色性

染料는 重合阻害를 하나 BPO 系에서는 變動幅이 적으며, Azo 系와 Anthraquinone 系染料는 重合阻害의 差가 없으며, WPC의 色調가 ST-HPO 系가 선명하고 아름답우며, MMA-BPO 系, ST-BPO 系는 退色感을 주며 MMA-HPO 系가 退色感이 가장 甚하였다.<sup>47)</sup>

7. WPC의 試驗法

WPC의 製造法, 材質檢討에 必要한 諸般方法과 公式이 案出되었는데 이곳에 整理한다.

7.1 抗收縮率(ASE)와 抗膨脹率(AE)

材料의 收縮이나 膨脹을 改善하는 處理를 한후 그개 선도의 檢定確認度가 ASE 또는 AE가 되겠다. ASE (Antishrink Efficiency, %)= $(V_C - V_T) / V_C \times 100 \dots (30)$

여기서  $V_C, V_T$ : 素材와 處理材(WPC)의 길이나, 收縮率(%),  $V_C$ 와  $V_T$ 는 各己 飽水狀態에서 全乾狀態까지의 變化를 測定하며 飽水는 浸水 또는 100~95% RH에서 長期間 放置하여 얻는다. AE(Antiswelling Efficiency, %)는 ASE와 反對로 全乾狀態에서 飽水狀態까지의 膨脹率(%)을 使用한다. ASE는 75%이면 첫수안정성이 極히 優秀하고 50%(60%)以上이면 優秀하다.

7.2 水分排除率(MEE)

表面塗布效果 또는 WPC의 表面含浸效果의 測定方法으로 Moisture barrier of treated layer 또는 Moisture Excluding Efficiency(MEE)라 하여

$$MEE = (MC_C - MC_T) / MC_C \times 100 \dots (31)$$

$MC_C, MC_T$ : 素材 및 處理材(도포재)의 含水率(%)  $MC_C$ 와  $MC_T$ 의 測定은 처리재와 素材는 coating 前에 RH 60%, 80°F에 放置하여 含水率調整을 하고 coating 後 各各 RH 98%에 17日間 또는 1週間 放置하였다가 測定한다.

7.3 吸水減少率(RWA)<sup>48)</sup>

處理效果를 測定하는 方法으로 RWA(Reduction in Water Absorptioity)이 있는데

$$RWA(\%) = (Wt_C - Wt_T) / Wt_C \times 100 \dots (32)$$

$Wt_C, Wt_T$ : 素材와 處理材의 重量增加率(%) 다만 素材와 처리材의 重量알기는 測定試片을 一定 RH에 2-3週間 調濕하여 施行한다. 感度는 RWA(%)보다 ASE가 훨씬 높다.

7.4 體積係數(B)

WPC의 全乾容積增加는 體積係數(Bulking Coefficiency, B)로 측정하는데

$$B(\%) = (V_T - V_C) / V_C \times 100 \dots (33)$$

$V_T, V_C$ : WPC 및 素材의 全乾容積

7.5 高分子含浸量(PL)

高分子含浸量(또는 注入量, Polymer Loading, Retention, Treatment level)은

$$PL(\%) = (W_T - W_C) / W_C \times 100 \dots (34)$$

$W_T, W_C$ : 素材와 WPC의 全乾重量.

WPC의 體積이 팽윤에 依한 容積증가를 계산에 넣어서  $PL(\%) = \{(1+B)\rho_T - \rho_C\} / \rho_C \times 100 \dots (35)$

여기서  $\rho_T, \rho_C$ : WPC 및 素材의 密度

B: Bulk Coeff.이다.<sup>16)</sup>

共重合體 含浸量(CPL, Copolymer Loading)

CPL(%) = W<sub>co</sub> / W<sub>vd</sub> × 100.....(36)

W<sub>co</sub>: WPC를 chipping하여 105°C에서 恒量을 求하고 toluene으로 homopolymer를 抽出하여 W<sub>co</sub> = PL - W<sub>h,p</sub>로 求한다.

여기서 W<sub>h,p</sub>: homopolymer의 抽出量(%)

事實 이런 方法으로 CPL을 測定하면 W<sub>vd</sub>는 眞空 乾燥重量이고 W<sub>co</sub>는 105°C 乾燥重量이므로 CPL이 過大値가 나와 補正係數 0.85로 補正함이 必要하고 toluene 抽出이 copolymer는 抽出하지 못하나, homopolymer의 全部를 抽出하지는 못한다는 難點이 있다.<sup>38)</sup>

7.6 比効果(RE)

첫수안정제 또는 WPC의 處理效果는 含浸量(注入量)이 많을수록 높아가는것이 당연한 事實이나 그 처리별 또는 약제별 效果를 測定方法으로 比効果(Relative Effectiveness, RE)를 利用한다.

RE = ASE / PL.....(37)

RE는 含浸劑가 膨潤劑이면 낮은 傾向이고 架橋結合劑는 높게 된다.

7.7 高分子含浸比(EPL)

含浸比(Effectiveness of PL)는 最大理論含浸可能量對 含浸量의 比로, 樹種, 木材組織, 比重, Monomer의 種類, 粘度, 分子量 및 注入方法, 壓力, 木材의 透過度等 여러가지 因子에 影響을 받는다. (공식은 생략)

7.8 細胞膜內含浸量(RL)과 細胞腔內含浸量(WL)

高分子含浸을 細胞膜에 主로 할것인가 또는 lumen 空間에 할것인가는 適切한 溶媒, 濃度 및 時間을 擇하면 調整可能하다.<sup>50)</sup>

細胞膜에 含浸된 것은 Retention(loading) in cell Wall(RW)이라 하고 細胞膜에 含浸된 高分子를 Retention in cell Lumen(RL)이라 하는데 各種處理方法의 比較에 利用된다.

RW = (B · ρ<sub>M</sub>) / (PL · ρ<sub>C</sub>).....(38)

또 RL = PL - RW.....(39)

ρ<sub>M</sub>, ρ<sub>C</sub>는 單量體 및 素材의 密度, g/cm<sup>3</sup>

7.9 空隙占有比(VFP) 및 含浸高分子重量比(WFP)

木材空隙의 高分子 점유比는 VFP(Fraction of Void Volume Filled with the Polymer)로 前述한바 있으며

VFP = (σ<sub>w</sub> · σ<sub>c</sub> · PL) / {ρ<sub>M</sub> [ρ<sub>w</sub> · (1 + B) - ρ<sub>C</sub>] }.....(40)

로 求하고 含浸高分子의 重量比를 WFP(Weight Fraction of the Polymer)라 하는데.....(41)

WFP = (PL · ρ<sub>c</sub>) / {(1 + B) · ρ<sub>T</sub>}로 求한다.

其外에 AAE(Antiabsorbiing Efficiency, 抗吸水能)는 吸濕과 吸水에 對한 ASE와 같은 概念으로 吸水性에 對한 改善量調査에 利用된다.<sup>51)</sup>

AAE(%) = (G<sub>c</sub> · W<sub>ac</sub> - G<sub>T</sub> · W<sub>aT</sub>) / (G<sub>c</sub> · W<sub>ac</sub>) × 100.....(42)

G<sub>c</sub>, G<sub>T</sub>: 素材 및 WPC의 比重

W<sub>ac</sub>, W<sub>aT</sub>: 素材 및 WPC의 吸水率(%)

理論의 最大含浸量(TML)까지 습치면 大略 첫수안정제, WPC 시험등에서 처리법, 처리제등의 性能을 比較의 상세히 分析할 수 있다.

이以外에도 TS Factor, E Factor等 力學的인 것도 性質比較에 勿論 必要하다.

참 고 문 헌

1. Kidahara, K. 1966. "Wood Physics", p.21
2. Kajita, S. (Ed.) 1961. "Wood Technology" p.94.
3. Sawabe, O., Mori, K., and Takeuchi, T. 1973. J. Jap. Wood Res. Soc. 19(6):55-62.
4. Hermans, J.J. 1962. Pure Appl. Chem. 5 : 147-165.
5. Siau, J.F., Meyer, J.A., and Skaar, C. 1965. For. Prods. J. 15(4) : 162-166.
6. Koshijama, T., and Murakai, E. 1966. J. Jap. Wood Res. Soc. 12(3) : 139-144.
7. .... 1967. ibid. 13(8) : 355-359.
8. Laidlaw, R.A., Pinion, L.C., and Smith, G.A. 1967. Holzforchung 21(4) : 97-102
9. O'Malley, J.J. 1966. For. Prods. J.16(11) : 58.
10. Langwig, J.E., Meyer, J.A., and Davidson, R.W. 1969. ibid. 19(11) : 57-61.
11. New Chemical. Dictionary: (Jap.)
12. Pyun, H. Patent(韓國)
13. Nemeth, K. Pamphlet, pp 1-11, Univ. Helsinki
14. Meyer, J.A. 1965. For. Prods. J. 15(9) : 362-4.
15. Stroemberg, J., and Miettinen, J.K. 1969. Paper and Trade No. 11 : 1-6.
16. Siau, J.F., and Meyer, J. F. For. Prods. J.16(8) : 47-56. 1966.

17. Miettinen, J.K., and Autio, T., Proc. 9th Jap. Conf. RI. 1969. Rept. pp:334—342, 1969, May.
18. Autio, T. 1969. SCAN. Rad. Chem. Meeting, Studsvik and Stockholm, Rept.:pp 1—9. Sept. 17—19, 1969.
19. Taneda, K., and Kawakami, H. 1971. J. Jap. Wood Res. Soc. (17(6) : 231—236.
20. Erickson, H.D. and Balatinecz, J.J. 1964. For. Prods. J. 14(7) : 293—299.
21. Jap. Exp. Chem. Soc.(Ed), 1956. “實驗化學講座” Vol. 6 : 201—52, Maruzen Publ. Co.
22. Siau, J.F., Davidson, R.W., Meyer, J.A., and Skaar, C. 1968. Wood Sci. 1(2) : 116—128.
23. Taneda, K., Hasegawa, I., and Kawakami, H. 1971. J. Jap. Wood Res. Soc. 17(5) : 181—186.
24. Siau, J.F., and Meyer, J.A. 1966. For. Prods. J. 16(8) : 47—56.
25. Taneda, K., Hasegawa, I., and Kawakami, H. 1970. J. Hokkaido For. Prods. Res. Inst. No. 2 : 1—5(1970)
26. \_\_\_\_\_, and Kawakami, H. 1970. *ibid.* No. 10 : 5—10(1970)
27. Browning, B. Ed. 1963. “The Chemistry of Wood”. pp. 412—3. Interscience Publ., New York
28. Anonymous. 1955. “Wood Handbook”. For. Prods. Lab., USDA, Agri. HB No. 72.
29. Furuno, T., Goto, T., and Onishi, H. 1970. Bull. Fac. Agri., Shimane Univ. No. 4 : 110—112.
30. Siau, J.F. 1969. Wood Sci. 1(4) : 250—253.
31. Laidlaw, R.A., Pinion, L. and Smith, G.A. 1968. Holzfor. 21(4) : 33—36.
32. Siau, J.F. 1965. MS Thesis.
33. Goto, T., and Onishi, H. 1967. Bull. Fac. Agri., Shimane Univ. No. 1 : 110—115.
34. Furuno, T., Goto, T., and Onishi, H. 1969. *ibid.* No. 3 : 66—71.
35. Langwig, J.E., Meyer, J.A., and Davidson, R.W. 1968. For. Prods. J. 18(7) : 33—36.
36. Young, R.A., and Meyer, J.A. 1970. *ibid.* 18(4) : 66—68.
37. Autio, T. and Miettinen, K. 1970. *ibid.* 20(3) : 36—42.
38. Siau, J.F., Meyer, J.A., and Skaar, C. 1965. *ibid.* 15(10) : 426—434.
39. Loos, W.E., Walters. R.E. and Kent, J.A. 1967. *ibid.* 17(5) : 40—49.
40. Miettinen, J.K., Autio, T., Siimes, F.E., and Ollila, T. 1968. State Inst. Tech. Res., Pub. No. 137 : pp 1—58.
41. Goto, T. Onishi, H., and Sakuno, T. 1968. Bull. Fac. Agri., Shimane Univ. No. 2 : 99—104.
42. Onishi, H., and Goto, T. 1969. *ibid.* no. 3 : 61—65.
43. Loos, W.E., and Kent, J.A. 1968. For. Prods. J. 18(3) : 23.
44. Desai, R.L., and Juneja, S.C. 1972. *ibid.* 22(9) : 100—103.
45. Meyer, J.A. 1968. *ibid.* 18(5) : 89.
46. Nakarai, Y., and Watanabe, T. 1970. Wood Ind. 25(5) : 21—24.
47. Taneda, K., and Hasegawa, I. 1970. J. Hokkaido For. Prods. Res. Inst. No. 4 : 1—4 (1970).
48. Yokoda, T., Nakagami, Ito, S., and Tsujimoto, N. 1972. J. Jap. For. Res. Soc. 18 (6) : 307—314.
49. Risi, J., and Arseneau, D.F. 1957. For. Prods. J. 7(6) : 210—213.
50. Kenaga, D.L. 1966. *ibid.* 16(12) : 21—26.
51. Taneda, K., Hasegawa, I., and Kawakami, H. 1971. J. Hokkaido For. Prods. Res. Inst. No. 1 : 12—16(1971).
52. Buell, H.W., and Stevens, S.F. 1968. For. Prods. J. 18(11) : 23.
53. Calleton, R.L., Choong, E.T., & Mcihenny, R.C. 1970. Wood Sci. & Techn. 4(3) : 216—225.