

防腐性撥水劑와 methyl metacrylate 二重處理에 의한 硼素化合物處理材로부터硼素의溶脫抵抗성에關한基礎研究*1

金奎赫·羅鍾範*2

Preliminary Study of the Leaching Resistance of Boron from Borate Treated Wood by the Dual Treatment with Water-Repellent Preservative and Methyl Metacrylate*1

Gyu-Hyeok Kim · Jong-Bum Ra*2

ABSTRACT

Sapwood samples of pitch pine were treated with disodium octaborate alone by dip-diffusion, or in combination with water-repellent preservative(WRP) and methyl metacrylate(MMA). Treated samples were subjected to an accelerated leaching test for determining the improvement of leaching resistance and to soft rot and mold tests for evaluating the increase in bioefficacy, due to the addition of WRP and MMA applied as a second treatment.

The addition of WRP and MMA retarded leaching of boron to some extent from treated samples and this retardation can be explained by improved water repellency of WRP and MMA treated samples. Borate/WRP and borate/MMA systems will not qualify borate treated wood for ground and fresh water contact use but may improve performance of borate treated wood in above-ground applications not subjected to continuous wetting conditions. Bioefficacy against soft rot fungi and mold fungi was improved by a second treatment with WRP. However, improvement in the performance of borate/MMA systems was not observed. Considering improvement in both resistance of leaching and bioefficacy against microfungi by the treatment of WRP and MMA, simultaneously, the dual treatment of borate treated wood by MMA containing co-biocides might be believed as an ideal treatment system.

Keywords : Pitch pine, disodium octaborate, water-repellent preservative, methyl metacrylate, leaching, bioefficacy, soft rot fungi, mold fungi

1. 緒 論

10여년 전부터 방부제 및 그 처리재의 사용에 의한 人畜毒性 및 환경오염 문제가 대중적인 관심을

끌면서 전세계적으로 독성이 낮고 또한 환경 友好的인 방부제를 개발하려는 一連의 연구들이 활발히 수행되고 있다. 새로운 방부제의 개발과 並行하여 기존 약제중에서 그간 사용량이 많지는 않았으

*1 接受 1994년 7월 22일 Received July 22, 1994

*2 高麗大學校 自然資源大學 College of Natural Resources, Korea University, Seoul 136-701, Korea

나 상기한 조건을 만족시키는 방부제를 조사하고 이에 대한 연구도 보조적으로 수행되어 왔다. 이러한 보조 연구의 결과, 50년대부터 大洋洲와 일부 유럽 국가들에서 사용되어온 硼素化合物이 독성과 환경측면에서 매우 안전한 방부제로 떠오르게 되었다. 그러나 이러한 붕소화합물은 목재 부후균류나 가해충류에 대한 효능이 우수할 뿐 아니라 약제 가격도 저렴한 장점이 있으나, 溶脫抵抗이 극히 약한 관계로 야외용 목재의 처리에는 천연 건조 중인 목재와 장거리 수송 목재의 前處理 등의 일부 제한된 사용을 제외하고는 거의 사용되지 못하고 목재 가해충류, 특히 히라다가루나무좀의 가해 우려가 있는 내장재의 처리에 주로 이용되어 왔다.

최근 용탈 저항성에는 문제가 있지만 인축 및 환경 안정성이 뛰어난 붕소화합물을 열악한 환경 조건에서 사용하는 야외용 목재의 처리에 이용하려는 연구들이 활발히 시도되고 있는데, Williams¹⁾는 붕소화합물을 야외용 목재의 처리용으로 사용하기 위해서는 처리제로부터 붕소의 용탈을 예방 또는 최소화할 수 있는 방법의 개발이 급선무로 해결되어야 할 연구과제라고 하였다. Murphy등²⁾과 Barnes등³⁾은 水溶性 高分子인 폴리아크릴을 붕소화합물에 첨가하여 목재를 처리한 결과, 처리제내에서 硬化된 고분자가 붕소의 용탈분제를 어느 정도는 개선시킬 수 있다는 가능성을 제시한바 있다. 그리고 용탈분제 외에도 처리제의 연부후균과 표면오염균에 대한 약한 항균효력도 야외용 목재 처리를 위한 붕소화합물의 보급 확대를 위해서 해결해야 할 중요한 문제이다⁴⁾. 현재로서는 Amburgy⁴⁾가 지적한대로 보조 보존제(co-biocide)를 붕소화합물에 첨가하여 연부후 및 표면오염균에 대한 문제를 해결하고 있다. 따라서 붕소화합물의 야외용 목재 처리를 위한 보급에 앞서 붕소화합물의 단점인 용탈분제를 개선시킴과 동시에 연부후 및 표면오염균의 가해 정도를 최소 한도로 줄일 수 있는 방법에 대한 연구가 절대적으로 필요하다고 사료된다. 현재 국내에서는 실제적으로 붕소화합물이 목재의 보존처리에 사용되지는 않고 있으나, 장차 통나무집용 원목등의 처리용으로 그 사용이 확대되리라 전망되어지는바 이에 대한 연구가 필요하다고 믿어진다.

본 연구는 목재를 붕소화합물로 1차 처리를 하고 나서 방부성 발수제나 methyl metacrylate로 2차 처리하는 방식의 二重處理가 처리제로부터 붕소화합물의 용탈 저항성과 부수적으로 처리제의 연부후 및 표면오염균에 대한 항균효력의 개선에 미치

는 영향을 파악하고자 수행하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1 약제처리 및 시편의 준비

경기도 양평군 소재 고려대학교 연습림에서 벌채된 樹幹이 通直하고 흉고직경이 약 45cm인 38년 생 리기다 소나무(*Pinus rigida* MILLER) 원목의 변재부에서 채취된 기건 판재로부터 횡단면의 치수가 2×2cm이고 길이가 65cm인 붕소화합물 처리용 무결점 시편 42개를 제조하였다. 이렇게 제조된 시편들을 물에 침지하여 함수율을 약 50 퍼센트 선까지 상승시킨 후에 시험편들의 중량분포가 각 그룹별로 비슷하게 되도록 7개씩의 시편들을 6개의 용탈 그룹에 배치하였다. 모든 시편들을 40℃로 加溫된 20 퍼센트(w/v) BAE(boric acid equivalent) disodium octaborate tetrahydrate(Timbor; 미국 U. S. Borax社 제품) 수용액에 3분간 浸漬하고 난 후, 시편들을 實積하고 비닐로 완전 被覆하여 2주동안 25℃에서 확산을 실시하였다. 확산 종료후, 피복을 풀고 실내에서 시편들의 함수율이 15 퍼센트 선이 될 때까지 기건시켰다.

모든 처리 시편들로부터 Fig. 1에 보여주는 것처럼 용탈시험용 소형시편 3개, 붕소화합물의 원보유량 측정용 소형시편 1개, 그리고 연부후 및 표면오염균에 대한 항균효력 시험용 시편 2개를 횡절단에 의해 채취하였다. 각 처리 시편에서 채취된 용탈시험용 소형시편중 1개는 2차 처리없이 대조구로, 그리고 나머지 2개는 각각 防腐性 撥水劑(water repellent preservative; WRP)와 methyl metacrylate(MMA)로 2차 처리가 되었다.

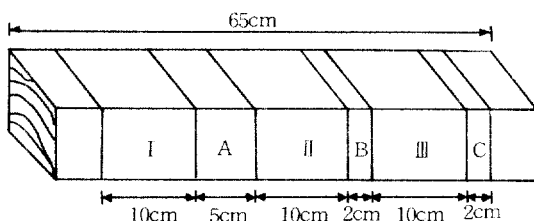


Fig. 1. Cutting method used to prepare samples for laboratory tests;

I: leaching test without a second treatment, II: leaching test with WRP treatment, III: leaching test with MMA treatment, A: original boron content analysis, B: soft rot test, and C: mold test(not to scale).

또한 각 처리 시편에서 2개씩 채취된 한번의 길이가 2cm인 입방체 총 84개 중 1/3은 2차 처리없이 대조구로, 그리고 나머지는 절반씩 WRP와 MMA로 2차 처리 되었다.

2. 2 WRP 및 MMA 처리

WRP처리 시편들은 0.5 퍼센트의 bis-tributyltin oxide(TBTO)와 N-(trichloromethylthio) phthalimide(folpet)를 포함하는 시판 WRP에 침지한 후 실내에서 48시간 이상 기건시켰다. 용탈용 시편은 3분, 그리고 균시험용 시편은 1분간 WRP에 침지하여 WRP에 직접 노출되는 표면적이 상이한 양 시편간에 비슷한 WRP 흡수율이 달성되도록 하였다. MMA처리 시편들은 용적비로 99.5 퍼센트의 MMA와 0.5 퍼센트의 重合 開始劑인 benzoyl peroxide로 구성된 MMA 용액에 침지후 알루미늄 호일에 싸서 60℃로 조정된 건조기내에서 24시간, 그리고 알루미늄 호일을 제거하고 동일한 온도조건 하에서 12시간 熱化學 중합을 도모하였다. MMA 처리의 경우도 용탈시험용 및 균시험용 시편들의 MMA 흡수율이 비슷하게 되도록 침지 시간을 조정하였는데, 전자는 180분, 그리고 후자는 90분의 침지가 실시되었다. 참고로 침지처리 전후 시편의 중량 차이에 의해 계산된 WRP와 MMA의 시편내 평균 흡수율은 각각 약 7.5와 16 퍼센트였음을 밝혀둔다.

2. 3 용탈시험 및 봉소의 용탈량 측정

용탈용 시편의 양 목구멍을 silicon sealant로 end-coating한 후, 미국 방부협회(American Wood- Preservers' Association; AWP) 표준규격 M 10-77¹⁾에 의거하여 용탈을 실시하였다. 처리 조건(단순 붕소화합물 처리, 붕소화합물 처리 + WRP 처리, 붕소화합물 처리 + MMA 처리) 별로 7개의 시편들을 1, 2, 3, 5, 8, 12일간(6개의 용탈그룹) 용탈시켰는데, 용탈수는 매 24시간마다 교체하여 주었다. 정해진 용탈기간이 종료되어 회수된 시편들은 AWP 표준규격 A 2-88²⁾ 과 Timbor treatment manual³⁾에 의거한 정량 분석법을 사용하여 시편내에 殘存하는 붕소의 양을 결정하였다. 동시에 용탈을 거치지 않은 시편내의 붕소 원보유량도 동일한 방법으로 측정하였다.

2. 4 연부후 및 표면오염균 시험

처리조건(단순 붕소화합물 처리, 붕소화합물 처리 + WRP 처리, 붕소화합물 처리 + MMA 처리)

별로 시편의 절반은 연부후균에 대한 항균효력 시험에, 그리고 나머지 절반은 표면오염균에 대한 항균효력 시험에 사용하였다. 그리고 리기다 소나무의 변재부에서 처리 시편들과 치수가 동일한 입방체 28개를 준비하여 붕소화합물로 처리함이 없이 절반씩 연부후 및 표면오염균 시험의 별도 대조구로써 사용하였다.

연부후균 시험은 非滅菌 土壤埋立試驗(unsterile soil-burial test)에 의해 실시하였는데, 배양 12주후 시편의 중량감소율에 의해 연부후의 정도를 측정하였다. 표면오염균 시험은 산림청 임업연구원에서 분양받은 5종의 표면오염균(*Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*, *Rizopus nigricans*, *Tricoderma viride*, *Aureobasidium pullulans*)의 포자 현탁액을 시편 위에 뿌리고 4주간 배양한 후 표면오염균들이 배지와 접하지 않은 시편의 횡단면 위에서 생육된 정도를 目測에 의하여 평가하여 다음과 같이 표면오염균에 의한 가해 정도를 수치화하였다(1: 횡단면의 25 퍼센트 미만, 3: 25에서 50 퍼센트, 5: 50에서 75 퍼센트, 7: 75 퍼센트 이상).

2. 5 수분 흡수율 측정

WRP와 MMA의 수분배제 효능을 파악하기 위하여 무처리재와 WRP 및 MMA처리 시편의 수분 흡수율 측정 시험을 별도로 실시하였다. 용탈시험용 시편과 동일한 치수의 시편 30개를 리기다 소나무 변재부로부터 채취하여 사용하였는데, WRP와 MMA의 처리는 2.2항의 방법과 동일하게 실시하였다. 시편내 수분 흡수량은 침지후 14일까지 측정하여, 시편의 침지전 중량과 비교하여 각 시편들의 수분 흡수율을 계산하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 溶脫 抵抗性

총 12일간의 강제 용탈시험 결과 얻어진 WRP 및 MMA 2차 처리에 따른 처리 시편내 봉소의 잔존 보유량은 Table 1에서, 그리고 퍼센트 잔존율은 Fig. 2에서 볼 수 있다. WRP나 MMA에 의한 2차 처리는 처리 시편으로부터 봉소의 용탈을 예방하지는 못하였으나, 용탈을 어느 정도 遲延시키는 효과가 있음을 알 수 있었다. 2차처리에 의한 용탈의 지연효과는 WRP와 MMA 처리에 따른 시편의 수분배제 효능 증가에 기인한다. WRP는 침투성도 료로써 처리 시편의 표층에 침투하여 방수성의 내부도막을 형성함으로써, 그리고 MMA는 처리 시

편 표층의 세포내강 내로 침투하여 내강내에서 중합되어 고분자화 되면서 액상 수분의 유통통로인 세포내강을 폐쇄함으로써 처리 시편내로의 수분 흡수를 무처리 시편에 비하여 감소시킨다. Fig. 3은 무처리 시편인 대조구와 WRP 및 MMA처리 시편의 침지시간과 수분 흡수율간의 관계를 보여 주는데, 이로부터 완전치는 않지만 WRP와 MMA처리가 어느 정도의 수분배제 효능을 발휘함을 확실히 알 수 있다. 용탈 초기에는 WRP나 MMA처리 시편과 무처리 시편간에 인정할만한 처리시편 내 붕소의 잔존율 차이가 보였으나, 용탈 5일 이후부터는 이 차이가 점차 감소됨을 알 수 있다. 이는 2차 처리에 따른 용탈 지연효과가 용탈기간이 경과함에 따라 점차 상실되면서 지속적인 효과를 보이지 못함을 의미한다. Fig. 3에 의하면 WRP나 MMA처리 시편의 경우 침지 14일까지도 수분 흡수율이 무처리 시편보다 낮은데도 불구하고 용탈기간이 연장되면서 WRP나 MMA 처리에 의한 용탈 지연효과를 점차 상실하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. WRP나 MMA처리 시편의 수분 흡수율이 무처리 시편보다는 낮으나, WRP나 MMA처리 시편내로 흡수된 수분만으로도 처리 시편내의 붕소를 충분히 용탈해 낼 수 있다는 것이다. 예상과는 달리, 용탈 2일 후 WRP로 처리된 시편의 붕소 잔존율이 무처리 시편보다 낮게 나타났는데, 이는 실험상의 誤謬로 사료된다. WRP와 MMA처리간의 용탈 지연효과를 살펴보면 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 후자가 약간 우수하게 나타나고 있으나, 본 실험의 결과만을 가지고는 실제적으로 차이가 없다고 할 수 있다. 그러나 MMA 자체의 높은 蒸氣壓때문에 처리 시편의 표면에서 어느 정도는 MMA가 처리 직후에 증발된다는 Rowell⁷⁾의 보고

Table 1. Boron content before and after each leaching period.

Leaching period (days)	Original boron content (kg/m ³ B ₂ O ₃)	Boron content after leaching (kg/m ³ B ₂ O ₃)		
		Timbor	Timbor +WRP	Timbor +MMA
1	2.30(22.2)* ¹	1.48(14.0)	1.75(14.9)	1.75(9.1)
2		1.46(19.6)	1.33(15.7)	1.65(18.4)
3		1.07(7.0)	1.36(3.7)	1.49(6.6)
5		1.02(13.9)	1.08(7.8)	1.16(13.1)
8		0.76(11.3)	0.77(8.9)	0.87(5.9)
12		0.52(8.6)	0.58(8.8)	0.63(11.9)

*1 % coefficient of variation.

에 의하면, 본 실험에서 사용된 MMA처리 시편의 경우에서도 상기한 문제때문에 시편 표면의 많은 세포내강이 MMA로 채워지지 않아서 MMA처리에 의한 수분 배제의 제거능을 완전히 수행하지 못한 것으로 사료된다.

Pribich⁶⁾는 붕소화합물로 加壓처리된 Douglas fir의 소형 시편(횡단면 치수: 3.8×8.9cm)을 총 2,235mm의 模擬 降雨하에 暴露시험한 후 처리 시편의 표면 1.5cm까지의 붕소 잔존율이 70 퍼센트라고 보고하고, 실험 결과를 근거로 강우에 항상

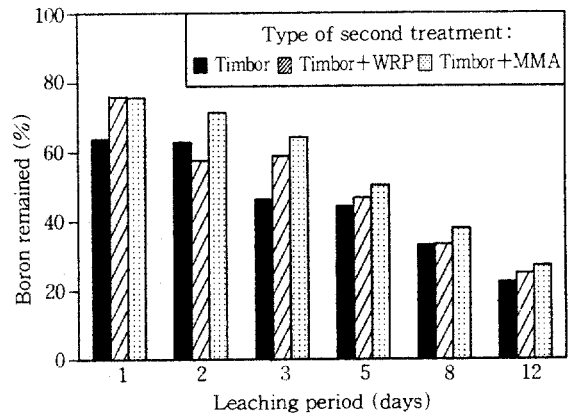


Fig. 2. Persistence of boron in treated samples with borate alone, and in combination with WRP and MMA according to the leaching period.

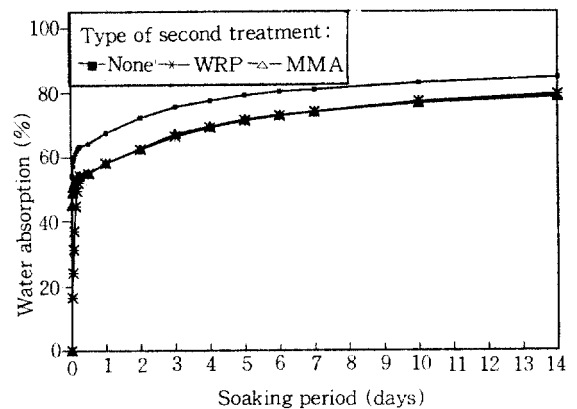


Fig. 3. Relationship between soaking period and percent water absorption measured in WRP and MMA treated samples (including untreated samples).

노출되지 않지만 가끔 강우에 노출되는 장소(예를 들어, 통나무집의 벽체)에 붕소화합물 처리재를 사용하는 것은 처리재로부터 붕소의 용탈이 처리재의 내구성 측면에서 중대한 문제가 안된다고 결론을 내렸다. 본 실험에서 2차 처리 없이 단순 붕소화합물로만 처리된 시편의 1일 용탈후의 붕소 잔존율이 64 퍼센트로 나타났는데, 이를 Pribich의 결과와 비교해보면 1일간의 강제용탈이 2,000mm 이상의 강우에 직접 노출되는 경우보다 붕소의 용탈이 심하게 나타났다. 따라서 본 실험에서 1일간 강제용탈의 결과를 상기한 Pribich의 결론과 간접적으로나마 비교할 수가 있다. 1일간 용탈후의 WRP나 MMA처리 시편의 붕소 잔존율이 약 76 퍼센트이기 때문에 붕소화합물 처리재를 WRP나 MMA로 2차 처리를 하는 경우 처리재의 接地部 사용을 보장하지는 못하리라 사료된다. 그러나 현장 시설 후 처리재가 계속적인 용탈조건에 폭로되지 않는 非接地用 목재의 경우에 WRP와 MMA 처리에 의한 용탈 지연효과에 기인하는 처리재의 내구성 개선을 기대할 수 있다고 결론을 내릴 수 있다.

3. 2 軟腐朽菌 및 表面汚染菌에 對한 抗菌效力

Fig. 4는 연부후균 시험결과를 보여주는데, WRP는 자체가 보존제 성분을 소량 함유하기 때문에 연부후균에 대한 저항을 부여하지만 MMA는 전혀 효과가 없음을 알 수 있다. 세포벽을 따라 목재를 표층부터 내부로 점진적으로 가해하는 연부후균의 목재 가해형태와 MMA가 목재 세포벽내

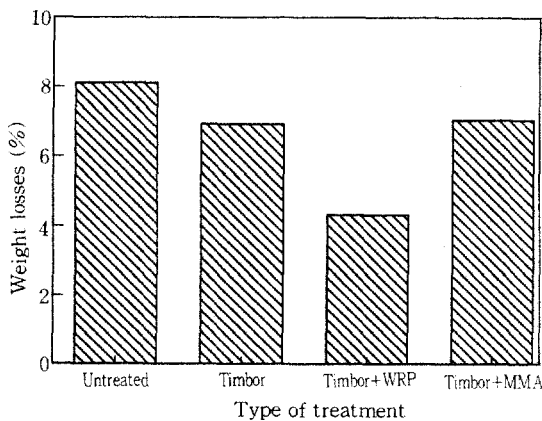


Fig. 4. Percent weight losses of soft rot fungi-attacked samples according to the treatment systems.

Table 2. Average mold rating on the cross section of block.

Treatment	Untreated	Timbor	Timbor +MMA	Timbor +WRP
Rating	7.0	7.0	7.0	2.1

로는 거의 침투가 되지 않아서 연부후균의 가해장소인 세포벽 자체에는 어떤 변화도 주지않는 MMA 처리결과를 고려해 볼 때, MMA 처리가 연부후균의 가해를 막지 못하는 것은 당연한 사실이라고 할 수 있다.

표면오염균 시험 결과를 Table 2에 보여주는데, MMA는 표면오염균의 생육을 전혀沮害하지 못한 반면에 WRP는 TBTO와 folpet을 소량 함유하기 때문에 표면오염균의 가해를 저해하는 효과가 우수하였다. 전향에서도 언급하였듯이 MMA처리 시편의 경우는 처리 직후 표층의 MMA가 증발되면서 시편의 표층이 MMA 처리에 의해 완전히 보호되지 못하는 관계로 표면오염균에 대한 저항을 전혀 부여하지 못하는 것으로 사료된다. 따라서 MMA 2차 처리후에 시편의 표층을 얇게 평가사공한 경우는 MMA에 의한 목재표면 피복이 표면오염균의 생육을 어느 정도는 저해할 수 있으리라고 본다.

4. 結 論

붕소화합물 처리재를 WRP와 MMA로 이중처리를 하여, 붕소의 용탈 저항성과 처리재의 연부후 및 표면오염균에 대한 항균효력을 평가하기 위해 실시된 본 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론들을 내릴 수 있다.

1. WRP와 MMA 공히 처리재로부터 붕소의 용탈을 지연시키는 효과를 보였으나, 연부후 및 표면오염균에 대한 항균효력은 전자의 경우는 인정된 반면에 후자의 경우는 인정되지 않았다.
2. WRP나 MMA에 의한 붕소화합물 처리재의 이중처리는 처리재의 용탈 저항성을 어느 정도 개선시키기 때문에 연속적인 용탈조건에 노출되지 않는 非接地用으로는 처리재의 사용이 가능하다고 할 수 있다.

參 考 文 獻

1. Williams, L. H. 1991. Diffusion treatment of wood: an American perspective. In: The

- Chemistry of Wood Preservation (Ed. Thompson, R.), The Royal Society of Chemistry, Science Park, Cambridge:35~51
2. Murphy, R. J., H. M. Barnes, and S. M. Gray. 1992. The efficacy of polymer/preservative treatments in soilbed exposure. International Research Group on Wood Preservation, Document No. IRG/WP/372 9-92:12
 3. Barnes, H. M., M. G. Sanders, B. Brown, R. W. Landers, and R. C. Vasishth. 1992. Treatment and drying of lumber treated using an experimental boron/polymer system. Proceedings, American Wood-Preservers' Assoc. 88:36~41
 4. Amburgey, T. L. 1990. The need for co-biocides when treating wood with borates. First International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives, Forest Prod. Res. Soc., Madison, WI. :51~52
 5. American Wood-Preservers' Association. 1990. Book of Standards. Stevensville, MD.
 6. U. S. Borax and Chemical Corp. 1986. Timbor for wood preservation: treatment manual, Los Angeles, Ca.
 7. Meyer, J. A. 1984. Wood-polymer materials. *In*: The Chemistry of Solid Wood (Ed. Rowell, R. M). Advances in Chem. Series 207. American Chemical Society, Washington, D. C.:257~290
 8. Pribich, D. C. 1989. The persistence of borates in treated wood. Proceedings, American Wood-Preservers' Assoc. 85:87