

아세틸화 침엽수재의 치수변화 특성^{*1}

한 규 성^{*2} · 조 남 석^{*2}

Dimensional Change of Acetylated Softwood^{*1}

Gyu-Seong Han^{*2} · Nam-Seok Cho^{*2}

ABSTRACT

It is well-known fact that dimensional stability of wood is greatly enhanced by acetylation of wood. This dimensional stability results from bulking of the reacted acetate within the cell wall, which reduces further swelling when the modified woods come into contact with water or water vapor. The purpose of this research was to determine the water absorption and dimensional stability of the acetylated solid wood in liquid water and in humidity tests. Radiata pine, Siberian larch, and Japanese larch were acetylated. Antiswelling efficiency(ASE) and equilibrium moisture content(EMC) of acetylated wood, at 95% RH and 20°C after 4weeks, was quite dependent on WPG, but was not dependent on species.

Keywords : Acetylation, dimensional stability, softwood, ASE, EMC

1. 서 론

목재는 친수성의 수산기를 다량 포함하고 있기 때문에 수분의 출입에 의해 수축과 팽윤을 반복하며, 미생물의 침입에 의해 부후되는 등의 결점을 가지고 있다. 이에 따라 이들 결점을 극복하고자 많은 연구가 행해져 왔다. 이 중에서 최근 들어 각광을 받고 있는 것이 목재를 화학적으로 처리하여 상기의 양대 결점을 극복하고자 하는 것이다. 특히 목재를 아세틸화하여 치수안정성 및 내부후

성을 부여하고자 하는 노력은 방법상으로는 적용성으로도 매우 적합한 처리로 여겨지고 있다. 이 처리는 목재 자체 뿐만 아니라 파티클, 파이머상의 목질 엘레먼트에 의 적용도 가능하여 이들로부터 높은 치수안정성을 가지는 목질 판상제품을 제조할 수 있다.

아세틸화란 목재의 수산기를 아세틸기로 치환하는 에테르화 반응으로서, 세포벽에 형성된 아세테이트의 팽윤 효과(bulking effect)에 의해 치수안정성이 부여된다고 알려져 있다. 무수초산에 의한 방법이 주로 이용되고 있

*1 접수 1996년 9월 16일 Received September 16, 1996

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제(93-08-00-03, 화학가공에 의한 침엽수재의 품질개화 및 고부가 Biopolymer 개발) 연구비 지원에 의해 수행됨

*2 충북대학교 산림과학부 School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

으며 반응 중에 초산이 부산물로 생성되는 처리방법이다 (Rowell, 1983). 그리고 아세틸화된 목재는 내구성 (Goldstein *et al.*, 1961; Peterson & Thomas, 1978; Nilsson *et al.*, 1988; Larsson & Tillman, 1989; Takahashi *et al.*; 1989)과 치수안정성 (Clermont & Bender, 1957; Dreher *et al.*, 1964; Rowell, 1982)이 현저하게 증대된다고 알려져 있다. 이렇듯 아세틸화는 목재에 우수한 성능을 부여할 수 있는 방법임에도 불구하고, 많은 연구가 성행하고 있는 일본이나 유럽에서도 아직 상용화는 실현되지 않고 있다. 최근, 유럽에서는 아세틸화 목재를 파일릿 플랜트에서 생산하기 위한 방법을 제안하기에 이르렀지만 (Beckers & Militz, 1994), 아직 해결해야 할 과제가 많다고 보고 되었다.

한편, 목재 소요량의 90% 이상을 외재에 의존하고 있는 우리나라는 기존의 목재수출국의 별채 제한 조치로 인하여 수입선의 변경이 불가피하게 되었다. 이로 말미암아 목재 수종이 활엽수에서 침엽수로 바뀌는 매우 큰 변화가 일어나고 있다. 즉, 동남아시아와 미국으로부터의 활엽수재 수입이 시베리아와 뉴질랜드로부터의 침엽수재로 바뀌고 있는 현실이다.

따라서 본 연구에서는 침엽수재의 고도 이용의 일환으로써 치수안정성이 높은 침엽수재의 개발을 목적으로 아세틸화를 행하였으며, 아세틸화 목재의 수분에 의한 치수변화 특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시수종

국내산 수종으로는 낙엽송 (*Larix leptolepis*), 외국산 수종으로는 시베리아산 낙엽송 (*Larix gmelinii*) 및 뉴질랜드산 라디에타소나무 (*Pinus radiata*)을 공시수종으로 사용하였다. 각각의 원목으로부터 4.5cm×

4.5cm의 정각재를 제제한 후 천연건조하여, 이로부터 4cm(T)×4cm(R)×4cm(L)의 시편을 채취하여 사용하였다. 이들 시료의 평균 연륜폭 및 기건비중은 표 1과 같다. 라디에타소나무재의 경우에는 심변재의 구별이 어려워 연륜폭이 상대적으로 넓은 중심부의 목재를 내부재(corewood), 좁은 부위를 외부재(outerwood)라 구분하였다.

2.2 아세틸화

목재시료를 천전한 후 무수초산 25% 자일렌용액을 감압주입하였다. 이후 시료가 반응액에 가라앉을 때까지 감압과 해압을 반복한 후 상압하에서 15시간 방치하였다. 약액이 충분히 침투한 시료를 반응액과 함께 분리플라스크에 넣고 125℃에서 1~5시간 아세틸화 반응을 행한다. 반응종료 후 온수로 충분히 세척하고 1일간 그늘에서 건조시킨 다음, 105℃의 오븐에서 1일간 건조하여 아세틸화 목재를 얻었다.

2.3 흡수 및 흡습시험

흡수시험은 아세틸화 목재를 비이커에 넣고 증류수를 채운 후 시편이 뜨지 않도록 눌러 놓고 28일간 침지시켜 행하였다. 흡습시험은 2염기성 인산나트륨(dibasic sodium phosphate)의 과포화수용액을 바닥에 넣은 데시케이터(20℃에서 95%의 상대습도 유지)에 아세틸화 목재를 28일간 방치하여 행하였다.

2.4 치수안정성의 평가

아세틸화목재의 치수안정성은 다음과 같은 항목에 의해 그 성능을 평가하였다.

2.4.1 팽윤율(β ; Swelling)

흡습, 흡수상태에서의 목재의 접선 및 방사방향의 팽윤율을 다음 식에 따라서 조사하였다.

Table 1. Physical characteristics of sample wood.

Species		Average ring width (mm)	Air-dry density (g/cm ³)	MC (%)
Japanese larch (<i>Larix leptolepis</i>)	Sapwood(JLS)	3.84	0.45	14.6
Siberian larch (<i>Larix gmelinii</i>)	Sapwood(SLS)	0.98	0.52	14.5
	Heartwood(SLH)	1.57	0.58	15.4
Radiata pine (<i>Pinus radiata</i>)	Corewood(RPC)	13.20	0.39	15.2
	Outerwood(RPO)	3.63	0.40	15.3

$$\beta(\%) = 100(l_s - l_0)/l_0$$

l_s : 전건상태에서의 길이

l_0 : 흡습, 또는 흡수상태에서의 길이

2.4.2 항팽윤율(ASE: Antiswelling efficiency)

흡습, 흡수 상태에서의 목재의 접선 및 방사방향의 팽윤율을 측정하여 다음 식에 의해 계산하였다.

$$ASE(\%) = 100(\beta_c - \beta_t)/\beta_c$$

β_c : 무처리재의 팽윤율

β_t : 처리재의 팽윤율

2.4.3 중량증가율(WPG: Weight Percent Gain)

아세틸화 후 처리정도를 나타내는 값으로 다음 식에 의해 계산하였다.

$$WPG(\%) = 100(W_t - W_0)/W_0$$

W_t : 처리 후의 무게

W_0 : 처리 전의 무게

3. 결과 및 고찰

3.1 반응시간이 아세틸화에 미치는 영향

반응시간이 아세틸화에 미치는 영향을 각 수종별, 부위별로 조사한 결과를 그림 1에 나타냈다.

시베리아산 낙엽송재의 경우, 아세틸화에 따른 중량증가율은 시간이 경과함에 따라 지속적인 증가 경향을 나타냈으며, 심재와 변재간에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 대체적으로 반응시간이 3시간을 경과하면 중량증가율이 7~10%에 이르는 것으로 나타났다.

국산 낙엽송재의 경우에는 반응시간이 1시간 이후 거의 차이가 없이 일정한 10% 정도의 중량증가율을 나타냈다.

한편, 뉴질랜드산 라디에타소나무재의 경우에는 연륜폭이 넓은 내부재는 5시간의 반응에 의해 중량증가율이 약 17%에 이르렀지만, 연륜폭이 좁은 외부재는 12% 정도에 불과하였다.

수종별로 볼 때, 같은 변재부위에서는 라디에타소나무재가 가장 반응성이 좋았으며, 국산 낙엽송재, 시베리아산 낙엽송재의 순이었다. 이는 약제의 침투성과 깊은 관계가 있을 것으로 여겨지는데, 연륜폭이 큰 라디에타소나무재는 조직이 치밀하지 못하여 그만큼 약액의 침투가 용이하고 반응의 정도를 높게 한 것으로 생각한다.

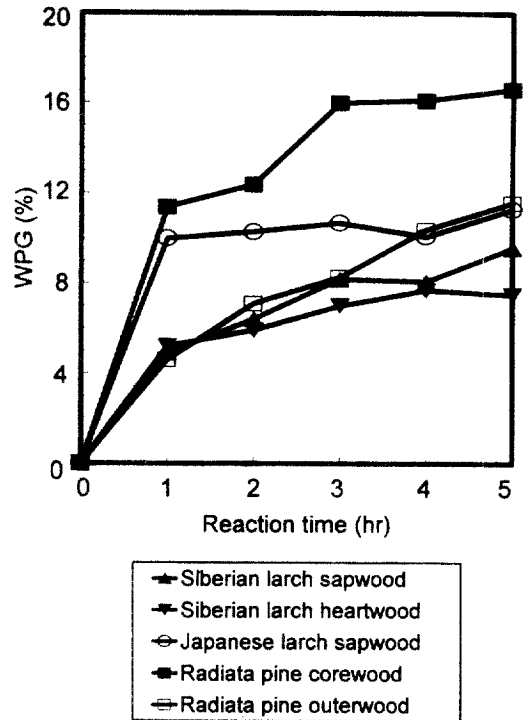


Fig. 1. Degree of acetylation of softwoods as a function of reaction-time(125°C).

3.2 아세틸화목재의 항팽윤율

아세틸화한 라디에타소나무재, 시베리아산 낙엽송재, 국산 낙엽송재의 부위별, 방향별 중량증가율과 항팽윤율과의 관계를 그림 2와 그림 3에 나타냈다.

그림 2는 아세틸화재를 흡습상태(20°C, 95% 상대습도)에서 28일간 방치한 후의 항팽윤율을 나타낸 것으로, 대체로 항팽윤율은 수종에 관계없이 중량증가율(아세틸화도)이 증가함에 따라 증가하는 경의 관계를 나타냈다.

같은 수종에 있어서 방향별(방사방향과 접선방향) 항팽윤율은 큰 차이를 보이지 않았으나, 부위별로는 약간의 차이를 나타내 같은 중량증가율일 경우 심재부의 항팽윤율이 변재부의 항팽윤율보다 조금 큰 값을 나타냈다. 일반적으로 무처리재의 심재는 변재보다 치수안정성이 높은데, 이 경우에도 심변재간의 치수안정성의 차이가 이러한 항팽윤율의 차이로 나타난 것으로 생각된다.

그리고, 아세틸화 목재로부터 약 50%의 항팽윤율을 얻기 위해서는 대체적으로 중량증가율 12% 정도의 처리가 필요한데, 이는 목재-플라스틱 복합체(WPC)의 경우 이 정도의 항팽윤율을 얻기 위해 100% 이상의 폴리머함

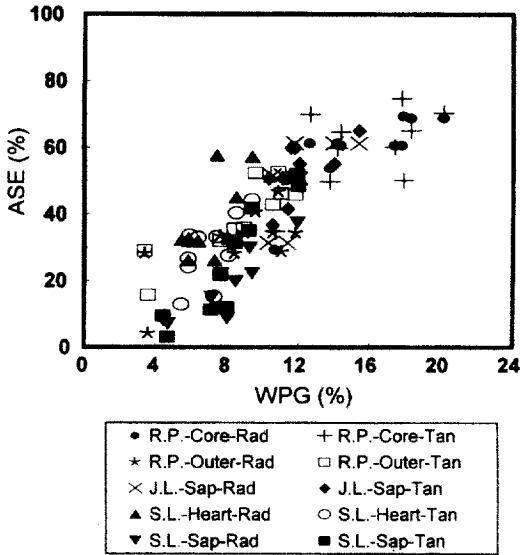


Fig. 2. ASE of acetylated softwoods at 95% relative humidity(20℃) after 28 days.

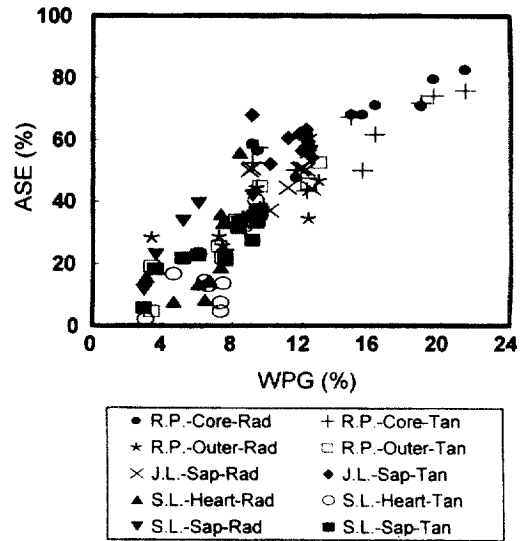


Fig. 3. ASE of acetylated softwoods in liquid water after 28 days.

침량을 필요로 하는 것과 비교하면 상당히 높은 효과라 할 수 있다.

그림 3은 아세틸화재를 흡수상태(물에 침지)에서 28일간 방치한 후의 항팽윤율을 나타낸 것으로, 대체로 항팽윤율은 수중에 관계없이 중량증가율이 증가함에 따라 증가하는 경의 관계를 나타냈다.

이 경우에도 흡수상태에서와 비슷한 경향을 보여, 같은 수중에 있어서 방향별(방사방향과 접선방향) 항팽윤율은 큰 차이를 보이지 않았으나, 부위별로는 약간의 차이를 나타내 같은 중량증가율일 경우 심재부의 항팽윤율이 변재부의 항팽윤율보다 조금 큰 값을 나타냈다. 또한 12% 정도의 중량증가율을 나타내는 아세틸화로 약 55%

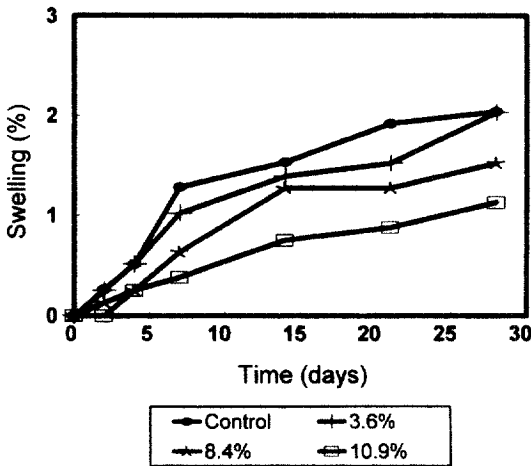


Fig. 4. Radial swelling of acetylated radiata pine outerwood at 95% relative humidity(20℃).

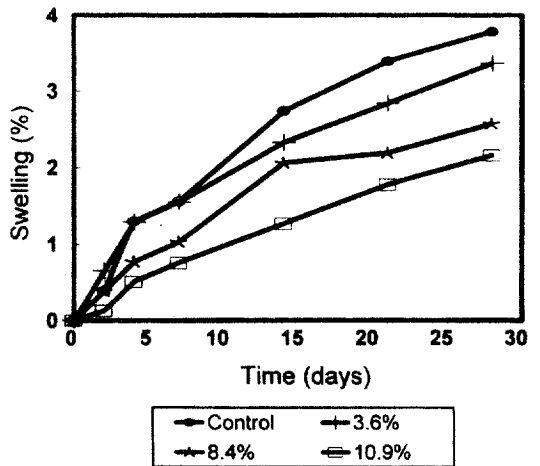


Fig. 5. Tangential swelling of acetylated radiata pine outerwood at 95% relative humidity(20℃).

의 높은 항팽윤율을 나타냈다.

한편, 그림 2와 3으로부터 유추할 때 중량증가율 20% 이상의 아세틸화 목재는 80% 이상의 높은 항팽윤율을 나타내어 고도의 치수안정성을 지닌 재료로 바뀔 것으로 생각된다. 이상의 결과를 종합해 보면, 침엽수재에 있어서 실용적인 치수안정성을 지닌 50% 정도의 항팽윤율을 얻기 위해서는 중량증가율이 약 12%가 되도록 아세틸화해야 되며, 고도의 치수안정성(80% 이상의 항팽윤율)을 얻기 위해서는 20% 이상의 중량증가율을 얻을 수 있도록 아세틸화해야 한다고 생각한다. 그런데 본 연구의 실험 조건으로부터는 중량증가율이 20%를 상회하는 아세틸화 재를 얻기가 어려웠으며, 이를 해결하기 위해서는 반응 조건 등의 반응법의 개발에 관한 연구가 이루어져야 할 것이다.

3.3 아세틸화목재의 팽윤 특성

흡수상태에서 아세틸화 목재(라디에타소나무 외부재)의 방사방향의 팽윤율을 경시적으로 관찰한 결과, 그림 4와 같이 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 아세틸화도가 높을수록 낮은 팽윤율을 나타냈다.

95%의 상대습도하에서 28일간 노출시켰을 때 무처리

목재의 방사방향 팽윤율이 2%이었으나, 중량증가율이 10.9%의 아세틸화 목재의 팽윤율은 1.1%로 저하하였다. 이는 목재의 수산기의 일부가 아세틸기로 치환되어 소수화됨으로써 일어난 결과라고 생각하며, 아세틸화가 목재의 치수안정화에 매우 좋은 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

또한, 흡수상태에서 아세틸화 목재의 접선방향의 팽윤율도 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 역시 아세틸화도가 높을수록 낮은 팽윤율을 나타냈다. 28일 경과후 무처리목재의 접선방향 팽윤율은 3.8%이었으나, 중량증가율이 10.9%의 아세틸화목재의 팽윤율은 2.2%로 저하하였다(그림 5).

한편, 흡수상태에서의 아세틸화 목재(라디에타소나무 외부재)의 방사방향의 팽윤율을 경시적으로 관찰한 결과, 팽윤율은 침지후 2일까지 급격히 증가한 후 이후는 거의 일정한 값을 유지하였으며, 아세틸화도가 높을수록 최대 팽윤율은 작은 값을 나타냈다. 물에 28일간 침지하였을 때 무처리목재의 접선방향 팽윤율은 4.3%이었으나, 중량증가율이 13.0%의 아세틸화 목재의 팽윤율은 1.9%로 저하하였다. 접선방향의 팽윤율에 있어서도 아세틸화도가 높을수록 낮은 팽윤율을 나타냈으며, 방사방향의 경

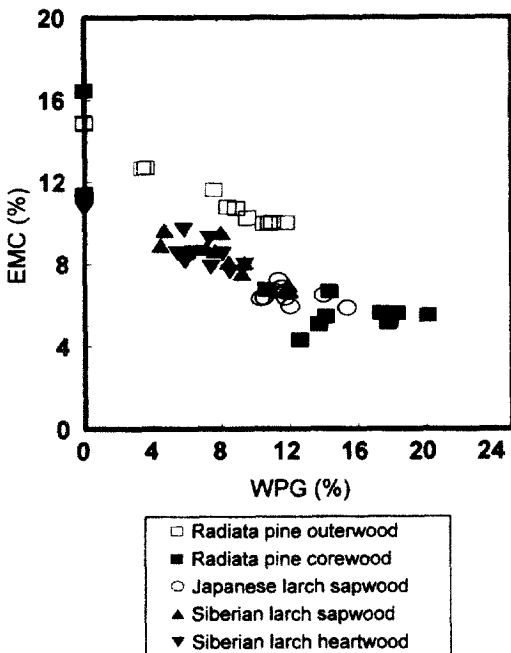


Fig. 6. EMC of acetylated softwoods at 95% relative humidity(20℃) after 28 days.

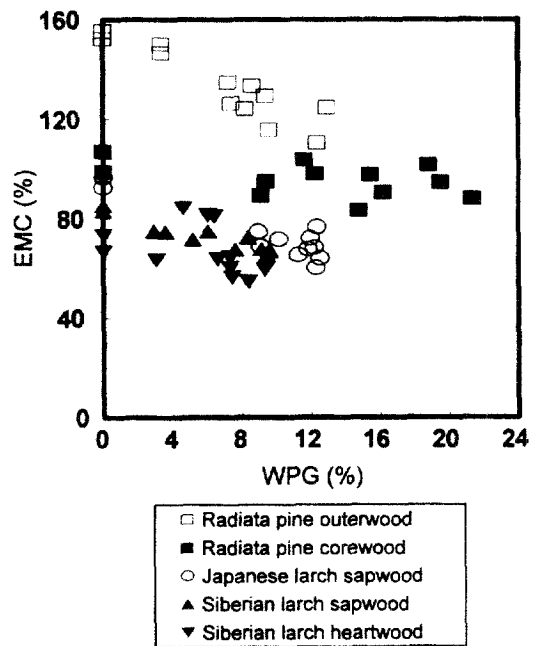


Fig. 7. Water absorption of acetylated softwoods in liquid water after 28 days.

우와 마찬가지로 흡수 2일만에 거의 최대값에 도달하였다. 침지 28일후 무처리 목재의 접선방향 팽윤율은 6.7%이었으나, 중량증가율이 13.0%의 아세틸화 목재의 팽윤율은 3.5%로 저하하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 목재는 아세틸화에 의해 치수안정성이 상당히 증대되고, 증대효과는 흡수 및 흡수상태 모두 현저하였다. 또한 낮은 처리도(약 10%)에도 불구하고 매우 높은 치수안정 효과를 나타내어, 팽윤율의 경우 무처리의 소재가 나타내는 값의 반 정도로 줄일 수 있었다.

3.4 아세틸화 목재의 흡습 및 흡수 특성

아세틸화 목재를 95% 상대습도하에 28일간 폭로했을 때 아세틸화도(중량증가율)에 따른 평형함수율(EMC)의 변화를 그림 6에 나타냈다.

아세틸화도가 높을수록 평형함수율은 저하하여 무처리재의 경우 12~16%의 평형함수율을 나타내지만 중량증가율 12%인 아세틸화목재는 6% 정도의 낮은 평형함수율을 나타냈다. 이는 친수기인 수산기의 일부가 소수기이며 부피가 큰 아세틸기로 치환됨으로써 팽윤구조를 유지하는 동시에 물분자의 흡착능이 저하하기 때문이며, 이러한 소수화가 치수안정성을 높이는 원인이 되고 있다.

또한, 아세틸화 목재를 28일간 물에 침지하였을 때 아세틸화도에 따른 함수율의 변화를 그림 7에 나타냈다.

아세틸화도에 따른 함수율의 변화는 다소 편차가 크지만, 중량증가율이 증가함에 따라 함수율이 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 흡수상태는 흡습상태와는 달리 수분의 대부분이 자유수의 형태로 세포내강에 들어가 다량의 물로 존재하기 때문에 그 차이가 덜한 것으로 생각된다. 단, 라디에타소나무의 외부재는 중량증가율의 증가에 따라 현저한 함수율 감소를 나타냈다.

4. 결 론

침엽수재의 고도 이용의 일환으로써 치수안정성이 높은 침엽수재의 개발을 목적으로, 국산 낙엽송(*Larix leptolepis*), 시베리아산 낙엽송(*Larix gmeliniei*) 및 뉴질랜드산 라디에타소나무(*Pinus radiata*)를 아세틸화하였다. 각 수종별 아세틸화의 반응성과 아세틸화 목재의 수분에 의한 치수변화 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 아세틸화도(중량증가율)는 반응시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 수종별 반응성은 라디에타소나무가 가장 컸다.

2. 아세틸화 목재의 흡습상태와 흡수상태에서의 치수안정성(항팽윤율)은 수종에 관계없이 아세틸화도가 증가함에 따라 증가하는 경의 관계를 나타냈다.
3. 아세틸화도가 높을수록 평형함수율은 저하하여, 무처리재의 경우 12~16%의 평형함수율을 나타내지만 중량증가율 12%인 아세틸화목재는 6% 정도의 낮은 평형함수율을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. Beckers, E. P. J. and H. Militz. 1994. Acetylation of solid wood. Initial trials on lab and semi industrial scale. Proc. 2nd Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Vancouver, Canada : 123~125
2. Clermont, L. P. and F. Bender. 1957. The effect of swelling agents and catalysts on acetylation of wood. *Forest Prod. J.* 7(5) : 167~170
3. Dreher, W. A., I. S. Goldstein, and G. R. Cramer. 1964. Mechanical properties of acetylated wood. *Forest Prod. J.* 14(2) : 66~68
4. Goldstein, I. S., E. B. Jeroski, A. E. Lund, E. B. Nielson, and J. W. Weaver. 1961. Acetylation of wood in lumber thickness. *Forest Prod. J.* 11(8) : 363~370
5. Larsson, P. and A.-M. Tillman. 1989. Acetylation of lignocellulosic materials. IRG/WP/3516
6. Nilsson, T., R. M. Rowell, R. Simonson, and A.-M. Tillman. 1988. Fungal resistance of pine particleboards made from various types of acetylated chips. *Holzforschung* 42(2) : 123~126
7. Peterson, M.D. and R.J. Thomas. 1978. Protection of wood from decay fungi by acetylation - an ultrastructural and chemical study. *Wood & Fiber* 10(3) : 149~163
8. Rowell, R. M. 1982. Distribution of acetyl groups in Southern pine reacted with acetic anhydride. *Wood Sci.* 15(2) : 172~182
9. Rowell, R.M. 1983. Chemical modification of Wood. *Forest Prod. Abst.* 6(12) : 363~382
10. Rowell, R. M., A. Tillman, and R. Simon-

son. 1986. A simplified procedure for the acetylation of hardwood and softwood flakes for flakeboard production. *J. Wood Chem. & Tech.* 6(3) : 427~448

11. Takahashi, M., Y. Imamura, and M. Tanahashi. 1989. Effect of acetylation on decay resistance of wood against brown-rot and soft-rot fungi. IRG/WP/3540