

무수초산 및 포르말데하이드 기상처리 산벚나무의 야외폭로 및 촉진열화*1

강 호 양*2† · 김 수 원*2 · 박 상 진*3

Weathering of *Prunus sargentii* Specimens Modified with Acetic Anhydride and Formaldehyde Vapor*1

Ho-Yang Kang*2† · Su-Won Kim*2 · Sang-Jin Park*3

요 약

고목재의 치수안정성을 향상시키는 무수초산과 포르말데하이드 기상처리가 팔만대장경 경관의 주요 소재인 산벚나무의 중량, 흡습성, 그리고 재색에 미치는 효과를 야외폭로와 촉진열화시험을 통해 측정하였다. 무수초산과 포르말데하이드 72시간 기상처리에 의한 시편의 중량은 각각 평균 8.1과 15.7% 증가하였다. 두 달 이상 야외폭로된 아세틸화 시편의 중량은 1.5% 밖에 감소하지 않았으나 포르말데하이드 시편은 매우 많이 감소하였다. 또 아세틸화 처리는 시편의 흡습성을 낮추었으며 자외선에 의한 갈변을 방지하였으나, 포르말데하이드 처리는 그렇지 못하였다. 한편 포르말데하이드 처리시간이 긴 시편일수록 할열과 변형이 더 많이 발생하였다. 따라서 포르말데하이드 처리는 고목재 보존방법으로 맞지 않으나, 아세틸화 기상처리는 액상처리와 같이 중량을 과도하게 증가시키지 않으면서도 자외선과 비로 인한 재색변화와 중량감소를 막아줌으로 고목재의 보존처리에 적합하다고 할 수 있다.

ABSTRACT

Small cherry specimens modified with acetic anhydride and formaldehyde vapor phase were weathered by outdoor exposure and accelerated conditioning in a climate chamber. The effects of the chemical modification were evaluated by measuring their weight percentage gains (WPG), hygroscopicity and color differences before and after weathering. The average WPGs of the 72 hour

* 1 접수 2002년 11월 1일, 채택 2003년 1월 6일

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 1999-1-317-001-3)지원으로 수행되었음.

* 2 충남대학교 농과대학 College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

* 3 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

† 주저자(corresponding author) : 강호양(e-mail: hykang@cnu.ac.kr)

acetylated and formaldehyde-treated specimens were 8.1 and 15.7%, respectively. After outdoor exposure for more than 2 months, the acetylated specimens lost weights by only 15%, but the formaldehyde-treated did much more than the formers. It was revealed that acetylation reduced the hygroscopicity and discoloration of wood while formaldehyde treatment didn't. Moreover the longer is the formaldehyde treatment time the more degraded after weathering. It was concluded that the vapor-phase acetylation could be applied for improving the dimensional stability of old wooden blocks.

Keywords: acetylation, formaldehyde, outdoor exposure, accelerated weathering, colorimeter, dimensional stability

1. 서 론

우리나라는 사계절이 뚜렷하고 일교차가 심해 외기에 노출된 많은 문화재의 고목재가 수축과 팽창을 반복함으로써 내부응력이 발생하고 결과적으로 열화된다. 만일 고목재가 자외선에 노출되어 있다면 열화는 더욱 급격히 진행된다.

자외선은 세포벽 내 리그닌을 광화학작용으로 분해하므로써 셀룰로오스 사이에서 접착제 역할을 하고 있는 리그닌이 쉽게 물에 씻겨나가도록 한다. 따라서 목재표면은 셀룰로오스만 남게 되어 흡습성이 증가한다(Kalnins and Feist, 1993).

목재 문화재 보존방법 중 하나는 목재 흡습성을 낮추어 치수안정성을 향상시키는 것으로 간편한 방법으로 아세틸화와 포름알데하이드 처리가 알려져 있다(Stamm, 1964). 두 방법 모두 액상법이 중량증가와 치수안정 효과가 높으나(강과 이, 1997) 목재를 용액에 담귀 가열하여야 하므로 문화재에는 적합하지 않다. 이에 반해 기상법은 목재가 용액과 직접 접촉하지 않기 때문에 문화재 고목재 처리에 적합할 것으로 생각된다.

자외선에 노출된 목재의 재색은 시간이 지남에 따라 짙어지나 아세틸화처리 목재는 재색 변화가 없을 뿐 아니라 오히려 탈색된다는 보고와 야외에 설치된 Douglas-fir 울타리의 무처리면은 매우 심하게 할열이 생겼으나 아세틸화 면은 감지하기 어려운 할열만 있었다는 현장 실험 결과가 있다(Stamm, 1964). 아세틸화 aspen은 무처리에 비해 흡습속도와 팽윤속도가 현저히 감소함을 보였으며(Feist 등, 1991), 포름

알데하이드 기상처리 시편은 야외폭로 시 내방부성이 우수함을 보였다(Yusuf 등, 1995). 또 무수초산은 셀룰로오스보다 리그닌과 먼저 반응하여 아세틸화한다는 보고가 있다(Rowell, 1994).

아세틸화와 포름알데하이드의 처리 효과는 다르다. 전자는 bulking 효과인 반면 후자는 cross-linking 효과이다. 따라서 아세틸화 목재의 팽윤부피는 무처리와 같고 건조부피는 무처리보다 큰데 반하여, 포름알데하이드 목재는 건조부피가 무처리와 같으나 팽윤은 무처리보다 적다. 포름알데하이드 목재는 물, 피리딘, 알카리 용액에서의 팽윤율이 거의 같다(Stamm, 1964).

본 논문에서는 팔만대장경 경판의 주요 소재인 산벚나무를 이용하여 아세틸화와 포름알데하이드 기상처리가 흡습성과 재색변화에 미치는 효과를 야외폭로와 촉진열화시험을 통해 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

인근 지역에서 갓 벌채한 산벚나무를 두께 30 mm로 판목제재하여 실험장소로 가지고 왔다. 온·습도와 풍속 조절이 가능한 건조로에서 약 6일간 함수율 8-10%까지 건조하였다. 25개 공시판재를 양면대패하여 두께 10 mm로 만들고 각 판재에서 폭 50 mm, 길이 133 mm의 matching 시편 7개씩을 잘랐다. 제작된 시편들은 103±2°C 오븐에서 전건시켜 중량을 측정하였다. 시편들은 화학처리 방법과 시간별로 고르게 배분하였다(Table 1). 처리방법과 시간은 무화학처

Table 1. Experimental plan

Chemical Modification		Weathering		Replications
Solution	Treatment time (hr)	Location	Treatment time (days)	
Acetylation	24(AC1)	Outdoor	98	13
		Weather-O-Meter	35	4
			7.0	4
			10.5	4
	48(AC2)	Outdoor	98	13
		Weather-O-Meter	35	4
			7.0	4
			10.5	4
	72(AC3)	Outdoor	98	13
		Weather-O-Meter	35	4
			7.0	4
			10.5	4
Formaldehyde	24(FR1)	Outdoor	75	13
		Weather-O-Meter	35	4
			7.0	4
			10.5	4
	48(FR2)	Outdoor	75	13
		Weather-O-Meter	35	4
			7.0	4
			10.5	4
	72(FR3)	Outdoor	75	13
		Weather-O-Meter	35	4
			7.0	4
			10.5	4
Untreated(CN)	Outdoor	98	13	
	Weather-O-Meter	35	4	
		7.0	4	
		10.5	4	
Control(CN-non)		Not weathered	-	8

리(CN), 아세틸화 기상처리 24(AC1), 48(AC2), 72 시간(AC3), 포름알데하이드 기상처리 24(FR1), 48(FR2), 72시간(FR3)의 7가지였다. 처리별 25개 시편을 둘로 나누어 13개 시편은 야외폭로 실험, 나머지 12개 시편은 Weather-O-Meter에서 촉진열화 실험에 사용하였다. 열화실험 결과를 비교하기 위해 대조구로 화학처리도 하지 않고 열화실험도 하지 않은 무열화처리 시편(CN-non)을 8개 별도로 만들었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 아세틸화 기상처리

스테인레스 용기 안에 무수초산 3600 cc과 900 cc의 피리딘을 섞은 용액을 넣고 시편이 용액에 닿지 않도록 철망을 걸고 그 위에 시편을 얹었다. 스테인레스 용기를 silicon oil 중탕 용기에 넣고 두껍을 닫은 후 95°C로 가열하였다. 정해진 시간동안 가열처리한 시편은 실외에서 잔류 무수초산을 휘산시킨 후 오븐에 넣고 전건시켜 중량을 측정하였다.

2.2.2. 포름알데하이드 기상처리

전처리로 Zinc Chloride를 알콜에 1:1로 용해시켜 시편 표면에 도포하였다. 전처리된 시편을 오븐에서 전건시키면 표면이 검게 변하기 때문에 실내에서 건조하였다. 포름알데하이드 37%용액(포르말린) 3,000 cc를 스테인레스 용기에 넣고 용액이 시편에 닿지 않도록 철망을 걸고 그 위에 전처리한 시편을 얹었다. 스테인레스 용기를 silicon oil 중탕 용기에 넣고 두껍을 닫은 후 120°C로 가열하였다. 24, 48, 72 시간 처리하였으며 재면이 검게될 우려 때문에 오븐에서 전건시키지 못하고 기건상태에서 중량을 측정하였다.

2.2.3. 야외폭로 및 촉진열화 실험

야외폭로는 건물옥상에서 실시하였다. 아세틸화 시편과 무화학처리 시편은 2월 15일부터 98일간, 포름알데하이드 시편은 3월 20일부터 75일 동안 실시하였다. 지붕을 만들지 않아 시편이 비와 햇볕에 직접 노출되도록 하였으며, 빗물이 고이지 않도록 경사를 만

들었다.

촉진열화는 Weather-O-meter를 이용하였다. 120분은 빛만 조사하고, 18분은 빛조사와 함께 물을 분무하도록 조건을 만들었다. 340 nm 자외선의 광량은 0.35w/m²였으며, 흑체 온도는 63°C, 내부 상대습도는 56%, 분무수의 온도는 40°C, 건습구온도차는 11°C였다. 처리시간은 3.5일, 7일, 10.5일의 3단계였다.

2.2.4. 흡습성 실험

야외폭로와 촉진열화가 끝난 시편은 humidity chamber에서 평형습수율을 측정하였다. 비교를 위해 무열화처리 시편(CN-non) 8개를 같이 넣었다. 사용된 평형 조건은 건구온도 60°C, 습구온도 57.6°C(상대습도 90%)와 건구온도 60°C, 습구온도 40°C(상대습도 30%)의 두 가지였다.

평형에 도달하였다고 생각되면 모든 시편의 중량을 측정하였으며 두 조건의 실험을 마친 후에 103±2°C의 오븐에서 전건시켜 전건중량을 측정하였다.

2.2.5. 색상변화 및 초음파 전달속도 측정

색차계 HUNTER Lab JX777을 이용하여 시편 당 세 지점의 백색도(L*), 적색도(a*), 황색도(b*)와 색차(color difference, ΔE)를 측정하여 평균하였다.

처리재의 물리적 성질변화를 알기 위해 Steinkamp BP5를 사용하여 초음파 전달속도를 측정하였다. 아래식과 같이 초음파 전달속도는 목재 영률의 제곱근에 비례하고 밀도의 제곱근에 반비례하므로 초음파 전달속도를 측정함으로써 처리재의 물리적 성질변화를 짐작할 수 있다.

$$V = \sqrt{\frac{C}{\rho}} \quad (1)$$

V : 초음파 전달속도, C : 영률, ρ : 밀도

탐촉자는 송수신 모두 공진주파수 50kHz를 사용하였으며 시험편과 탐촉자의 밀착을 위해 사용하는 couplant는 시편의 물성변화를 염려하여 사용하지 않았다. couplant를 사용하지 않으면 초음파 전달시간이 실제보다 약간 증가한다.

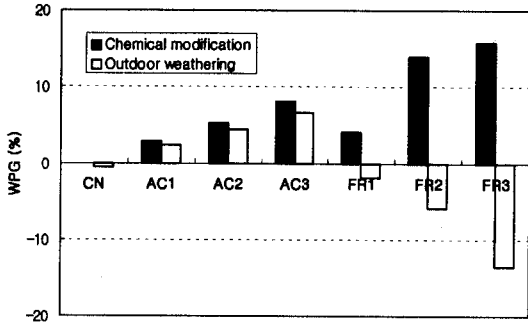


Fig. 1. WPG's of cherry specimens modified with acetic anhydride and formaldehyde gases and exposed outdoors for 98 the days.

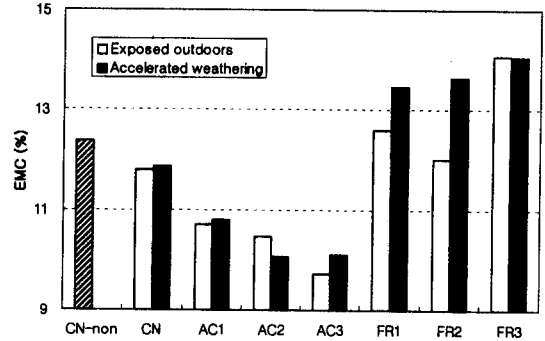


Fig. 2. The average EMC's of the controls and chemically modified cherry specimens at 60°C dry-bulb temperature and 90% relative humidity.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기상처리와 열화처리 후 중량변화

아세틸화 기상처리에 의한 시편의 중량변화를 (WPG, weight percentage change)은 24, 48, 72시간 처리에 따라 각각 최초 전건무게의 2.8, 5.3, 8.1% 증가하였다 (Fig. 1). 아세틸화 액상처리는 6시간 만에 전건중량의 13.9%까지 중량을 증가시킬 수 있는데 (강, 1996) 반해 기상처리에 의한 중량증가는 낮은 편이다. 액상처리와 같이 과도한 중량증가가 일어나지 않기 때문에 고목재의 치수안정화에는 기상처리방법이 적합할 것으로 생각된다.

포름알데하이드 처리에 의한 중량증가는 처리시간에 따라 전건무게의 4.1~15.7%이었다 (Fig. 1). 촉매로 사용된 Zinc Chloride 때문에 고온에 노출되면 재색이 검게 변하기 때문에 전건시키지 않고 실온에서 건조한 때문에 중량증가 값이 실제보다 약간 높게 나타났을 것으로 생각된다.

야외폭로 열화처리 후 전건중량을 최초 전건중량과 비교하여 동일 그래프에 나타냈다(Fig. 1). 무화학처리 시편은 중량이 약간 감소하였다. 아세틸화 시편은 기상처리 직후보다 감소하였으나 여전히 최초 전건무게보다 증가된 상태이다. 그러나 포름알데하이드 시편은 중량 감소가 매우 심하여 기상처리 후 무게는 고

사하고 최초 전건무게보다도 낮아졌다. 특히 기상처리시간이 길수록 중량감소가 더 심하게 나타났다. 따라서 포름알데하이드 처리재는 자외선과 강우에 노출되면 심하게 열화됨을 알 수 있다.

촉진열화처리에 의한 중량변화를 촉진열화 시간별로 비교한 결과 아세틸화와 포름알데하이드 모두 촉진열화시간에 따른 중량변화는 별 차이가 없었다. 또 무화학처리와 아세틸화 시편은 야외폭로와 촉진열화 간 차이가 심하지 않은데 비해, 포름알데하이드 시편은 야외폭로에 의한 중량감소가 훨씬 컸다.

3.2. 흡습성 변화

건구온도 60°C, 상대습도 90% 조건에서 도달한 무처리 시편의 평균 평형함수율은 12.4%였다 (Fig. 2). 이에 반해 야외폭로 또는 촉진열화시킨 무화학처리 시편의 평균 평형함수율은 이보다 약간 낮은 11.8 또는 11.9%였다. 아세틸화 시편은 처리시간에 따라 점차 낮은 평형함수율을 나타내므로 아세틸화 반응이 많이 일어날수록 흡습성이 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 포름알데하이드 시편은 처리시간과 무관하게 무화학처리 보다 높은 평형함수율을 나타낸다. 이 또한 시편에 발생한 할열에 기인한 것으로 생각된다. 높은 습도조건에서는 미세할열에 수분이 응축하여 실제보다 높은 평형함수율을 나타낼 수 있다.

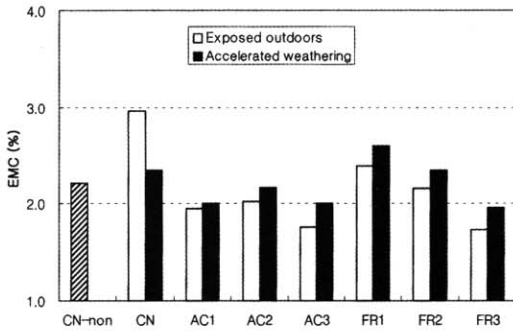


Fig. 3. The average EMC's of the controls and chemically modified cherry specimens at 60°C dry-bulb temperature and 30% relative humidity.

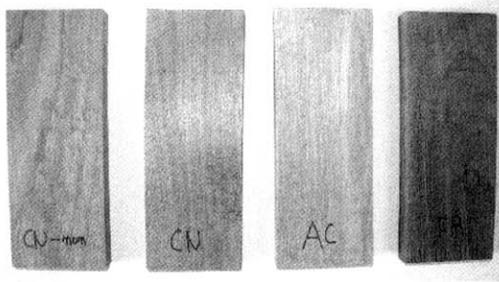


Fig. 4. A photo of CN-non, CN, AC3 and FR3 cherry specimens. The last three had been exposed outdoors for 98 days. Among four the acetylated specimen is the lightest.

건구온도 60°C, 상대습도 30%의 건조한 조건에서는 무처리, 무화학처리, 아세틸화 또는 포름알데하이드 시편의 평균 평형함수율 차이가 그리 크지 않았다 (Fig. 3). 무처리 시편의 평균 평형함수율이 2.2%인데 비해 무화학처리 시편은 2.3~3.0%, 아세틸화 시편은 1.8~2.2%를 나타냈으며, 포름알데하이드 시편은 1.7~2.6%를 나타냈다.

3.3. 육안적 색상변화

98일간 야외폭로한 무화학처리와 화학처리 시편의 색상을 무처리 시편과 비교하였더니 아세틸화처리 시

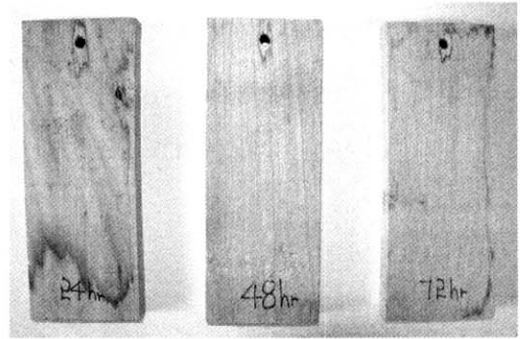


Fig. 5. A Photo of the acetylated cherry specimens after accelerated weathering in a Weather-O-Meter for 7 days. The longer a specimen is acetylated the lighter its surface is.

편이 가장 밝은 색을 나타냈다 (Fig. 4). 화학처리를 하지 않고 열화만 시킨 무화학처리 시편(CN)은 갈색을 띠지만, 아세틸화처리 시편은 이보다 훨씬 백색을 띠고 있다. 산벚나무 재색은 원래 약간 붉은데(CN-non) 이에 비하면 아세틸화 시편은 표백된 것처럼 보인다. 이에 반해 포름알데하이드 시편은 짙은 갈색으로 가장 어두운 색을 띠고 있다.

아세틸화 시편은 기상처리시간이 길수록 재색 밝아졌다. Fig. 5은 7일간 촉진열화된 시편들로 24시간 처리시편(AC1)에는 어두운 색이 들어 있지만, 48시간 처리시편(AC2)는 이보다 밝지만 아직 붉은 기운이 있다. 72시간 처리시편(AC3)는 붉은 기운이 없어지고 회고 밝은 색을 나타낸다.

그러나 포름알데하이드 시편의 색상은 기상처리 시간에 관계없이 모든 시편이 모두 거의 비슷한 어두운색을 띠고 있다(Fig. 6). 그러나 열화정도는 화학처리시간에 비례하여 심하게 나타났다. 그림 6은 7일간 촉진열화시킨 포름알데하이드 시편으로 24시간 처리제(FR1)에서는 할열이 약간만 보이지만, 48시간 처리제(FR2)에서는 시편전체에 많은 할열들이 나타나고 있다. 72시간 처리제(FR3)는 할열뿐 아니라 수축변형도 발생하였다. 이러한 변형은 기상처리 시에 발생한 것이 아니라 열화처리 중에 발생한 것이다.

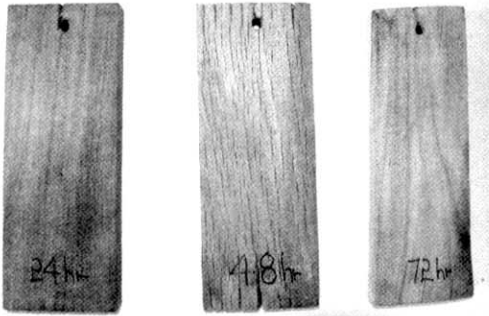


Fig. 6. A photo of the formaldehyde specimens after accelerated weatering in a Weather-O-Meter for 7 days. The specimen chemically modified for 72 hours was severely checked and shrank.

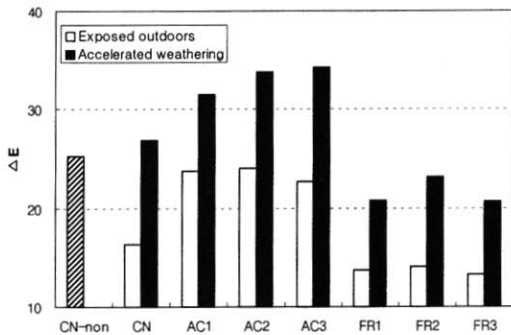


Fig. 7. Comparison of the color differences (ΔE) of the control and chemically modified cherry specimens after outdoor exposure and accelerated weatering.

3.4. 색차계 색상변화

야외폭로 무화학처리와 아세틸화 시편의 색차(ΔE)는 무처리 시편보다 적은 값을 나타내지만 촉진열화 시편은 모두 높은 값을 나타냈다 (Fig. 7). 열화처리 시편의 경우, 아세틸화 시편은 모두 무화학처리보다 높은 값을 나타냈는데 이는 아세틸화 시편은 자외선에 노출되더라도 갈변되지 않고 오히려 밝은 색을 띠는 앞의 육안적 관찰을 정량적으로 뒷받침해 준다. 촉진열화에서는 아세틸화 영향이 더욱 분명하여

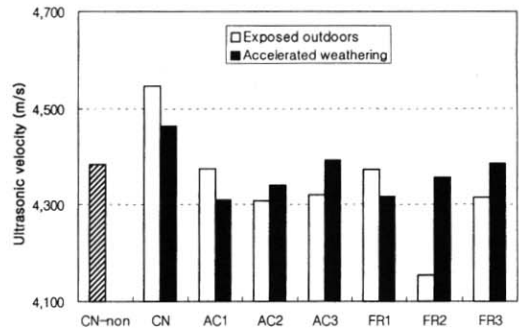


Fig. 8. Comparison of the ultrasonic velocities of the control and chemically modified cherry specimens after natural and accelerated weatering.

기상처리시간이 길수록 색차 값이 증가함을 보여준다.

그러나 포름알데하이드 야외폭로 시편은 무화학처리(CN)보다 낮은 값을 나타냈으며 기상처리시간에 따른 색차는 없었다. 이는 기상처리초기에 재색이 짙게 변했으며 야외폭로에 의해 변화가 없었음을 의미한다.

3.4. 초음파 전달속도

Fig. 8에 보이는 바와 같이 무처리 시편보다 야외폭로 또는 촉진열화된 무화학처리 시편의 초음파 전달속도가 높았다. 이는 강 등(2002)이 발표한 결과와 같은데 광화학분해된 리그닌이 물에 씻겨나가므로 표면에 셀룰로오스만 남기 때문이다. 식(1)에 의하면 초음파 전달속도가 높아졌다는 것은 시편의 영률이 증가하였거나, 밀도가 감소하였거나 또는 두 가지가 동시에 일어난 때문이라고 생각할 수 있다. 열화시편의 밀도를 직접 잴 수 있다면 원인을 규명할 수 있지만 정확히 측정한다는 것은 어려운 일이다. 열화시편은 대부분 중량이 줄어들므로 밀도가 감소하고, 표면에 셀룰로오스만 남게 되므로 영률은 증가한다고 볼 때 두 가지 물리적 성질변화가 동시에 일어났다고 할 수 있다.

그러나 아세틸화 또는 포름알데하이드 시편의 초음파 전달속도는 무처리 시편보다 낮은 값을 나타내고 있다. 아세틸화 반응의 bulking 효과와 포름알데하이

드 반응의 cross linking 효과는 시편의 부피뿐만 아니라 중량도 증가시켜 궁극적으로 밀도가 약간 상승되는 것으로 알려져 있다. 그 외 목재 내에서 부피를 차지하는 반응기들이 에너지를 흡수하여 목재 내 초음파 전달을 지연한다고 생각할 수 있다.

4. 결론

산뿔나무의 아세틸화와 포름알데하이드 기상처리가 흡습성과 재색변화에 미치는 효과를 야외폭로와 촉진열화시험을 통해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 아세틸화와 포름알데하이드 72시간 기상처리에 의한 시편의 중량은 각각 평균 8.1과 15.7% 증가하였다.

2) 야외폭로 98일에 의해 아세틸화 72시간 처리재는 중량이 1.5% 밖에 감소하지 않았으나, 포름알데하이드 72시간 처리재는 29.3%나 감소하여 처리 전 전 건무게보다도 낮아졌다.

3) 열화처리된 아세틸화 시편의 흡습성은 무처리보다 낮았으며, 아세틸화 처리시간이 길수록 더 낮은 값을 나타냈다. 한편 포름알데하이드 시편은 처리시간과 무관하게 무처리보다 큰 흡습성을 나타냈다.

4) 포름알데하이드 시편은 기상처리시간이 길수록 열화처리에 의해 할열과 변형이 더 많이 나타났다.

5) 아세틸화 시편은 자외선 노출되더라도 갈변되지 않았으며 오히려 표백되는 효과를 나타냈다.

6) 야외폭로와 촉진열화는 시편의 초음파 전달속도를 증가시켰으나, 아세틸화와 포름알데하이드 기상처리는 초음파 전달속도를 감소시켰다.

7) 결론적으로 아세틸화 기상처리는 액상처리와 같이 중량을 과도하게 증가시키지 않으면서도 자외선과 비로 인한 재색변화를 막아줌으로 고목재의 보존처리에 적용가능하다.

참 고 문 헌

1. Feist, W., R. Rowell and W. Ellis. 1991. Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. *Wood and Fiber* 23(1): 128~136.
2. Kalnins, M. A. and W. C. Feist. 1993. Increase in wettability of wood with weathering. *Forest Products Journal* 43(2): 55~57.
3. Rowell, R., R. Simonson, S. Hess, D. Plackett, D. Cronshaw and E. Dunningham. 1994. Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride. *Wood and Fiber Science* 26(1): 11~18.
4. Stamm, Alfred J. 1964. *Wood and Cellulose Science*. The Ronald Press Company, New York.
5. Yusuf, S., Y. Imamura, M. Takahashi and K. Minato. 1995. Weathering properties of chemically modified wood with some cross-linking agent and its decay resistance after weathering. *Mokuzai Gakkaishi* 41(8): 785~793.
6. 강호양, 박상진, 김영숙. 2002. 촉진열화목재의 흡습성과 초음파전달속도. *목재공학* 30(1): 18~24.
7. 강호양, 이관영. 1997. 아세틸화 처리가 대나무재의 초음파 전달 속도에 미치는 영향. *목재공학* 25(3): 8~15.