

수용성 방부처리재의 기상열화 저항성 평가*¹

이 명 재*^{2†} · 이 동 흡*² · 김 규 혁*³

Evaluation of Weathering Durability of Waterborne Preservative Treated Wood by Accelerated Weathering*¹

Myung-Jae Lee*^{2†} · Dong-Heub Lee*² · Gyu-Hyeok Kim*³

요 약

수용성 방부처리(AAC, CCA-3, ACQ, CuAz) 소나무 시편의 기상열화에 대한 저항성을 평가하기 위하여 인공 촉진열화 방법을 사용하였다. 기상열화에 의한 재색 및 중량변화, 물리적 표면열화, 목재조직의 변화를 종합적으로 고려할 때, AAC 처리시편을 제외한 ACQ, CCA, CuAz 처리시편은 기상열화에 대한 저항성이 있음을 알 수 있었다. 이러한 몇몇 방부처리재가 기상열화에 대하여 저항성을 나타내는 요인탐색을 위해 기상열화 산물을 분석하였는데, 그 결과, ACQ, CCA, CuAz 처리시편에서는 낮은 리그닌 함량이 측정되어 기상열화 저항성을 가지는 처리시편은 리그닌 열화가 적게 일어남을 나타냈다. 이는 방부제 유효성분이 목재 주성분 중 기상열화에 민감한 리그닌 구조에 정착함으로써 리그닌 열화에 대한 저항성이 발현되었기 때문으로 판단된다.

ABSTRACT

This study was carried out to evaluate the weathering durability of waterborne preservative (AAC, ACQ, CCA, CuAz) treated Japanese red pine (*Pinus densiflora* S. et Z.) sapwood samples by accelerated weathering, and to find out the factor of stability. When considered the color changes, weight losses, surface degradation, and microstructure changes due to weathering, ACQ-, CCA-, and CuAz-treated samples were durable against weathering; the weathering durability of AAC-treated samples was poor and similar to untreated controls. The lignin content in aqueous extracts collected from ACQ-, CCA-, and CuAz-treated samples during weathering was lower than that from untreated and AAC-treated ones.

*¹ 접수 2002년 9월 12일, 채택 2002년 11월 5일

*² 임업연구원 Forest Research Institute, Forestry Administration, Seoul 130-712, Korea

*³ 고려대학교 자연자원대학 College of Natural Resources, Korea University, Seoul 136-701, Korea

† 주저자(corresponding author) : 이명재(e-mail: mull-lan@hanmail.net)

From these findings, we might concluded that weathering durability of ACQ-, CCA-, and CuAz-treated samples was enhanced by the fixation of preservative component(s) onto the lignin structure, which is very susceptible to weathering.

Keywords: weathering durability, waterborne preservative, accelerated weathering, fixation of preservative component

1. 서 론

야외에 폭로되어진 목재는 다당류인 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 분자에서 depolymerization, dehydrogenation, dehydroxymethylation 반응, 리그닌 분자에서는 이중결합의 분열, quinone 구조의 형성, demethoxylation 반응 등을 일으키므로 목재의 화학적 성분이 변화하게 된다. 이때 기상열화에 의한 목재 주성분의 열화는 주로 리그닌에 국한되는데, Evans 등(1996)은 라디에타소나무 소형 시편과 단판을 야외 폭로한 결과, 폭로 4시간만에 탈리그닌 현상이 시작되었으며, 폭로 6일 후에는 재 표면의 리그닌이 거의 완벽하게 분해됨을 보고하였다. 이러한 기상요인에 의한 목재성분의 열화는 야외사용 목재의 취약점으로 분류되며, 크롬화합물과 ferric chloride 등을 처리함으로써 기상열화에 대한 저항성이 향상되어 진다고 보고하고 있다(Feist, 1979; Chang, 1982). 이러한 화합물이 목재의 내구력을 향상시키지만 환경독성 또는 그 성능에 대한 문제점이 제기되므로 대체화합물을 탐색하기 위한 연구가 진행되고 있다. 야외사용에서

목재의 보호는 재 표면을 자외선과 수분 등의 기상열화 인자로부터 차단할 수 있는 수단을 강구하는 것이 중요하며, 이러한 노력은 도막형성도료나 발수도료 등의 표면처리용 도료 연구의 일환으로 연구되어왔다. 그러나 야외사용목재는 이러한 표면보호처리보다 실제적으로 가압방부처리제를 더 많이 사용하고 있기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

그러므로 본 연구에서는 현재 국내에서 방부처리제 생산에 사용되는 수용성 방부제인 CCA, ACQ, CuAz, AAC 처리제의 기상열화에 의한 목재성분의 변화 및 내구력을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

소나무(*Pinus densiflora* S. et Z.) 판재[150×65×2 mm(L×R×T)]의 변재부에 수용성 목재방부제 AAC, ACQ-1, CCA-3, CuAz 약액을 각각 2%(w/w)

Table 1. Composition of sugar in the erosion products in the process of weathering

	arabinose (mg)	xylose (mg)	mannose (mg)	galactose (mg)	glucose (mg)	sample wt. (mg)	sugar wt. (mg)	percentage (%)
AAC	28.7	41.3	65.0	15.9	36.8	490	187.8	38.3
ACQ	12.5	20.5	21.9	5.0	13.5	157	73.4	46.8
CCA	56.3	61.0	34.1	7.3	18.5	255	177.1	69.5
CuAz	30.4	35.7	30.0	5.9	15.0	226	117.0	51.8
Control	22.1	45.9	56.7	12.9	42.7	363	180.3	49.7

Note: The data is the mean of 3 replicates.

농도로 처리한 것을 공시재로 하였다. 방부처리는 중세포법(760 mmHg의 감압으로 10분간 전배기 - 15kg/cm²의 압력으로 30분간 가압 - 600 mmHg의 감압으로 5분간 후배기)으로 실시하였으며, 흡수율이 150±10%인 시편만을 선별하여 양생(양생조건: 양생온도 25°C, 상대습도 75%) 및 건조를 실시하였다.

2.2. 인공촉진열화

방부처리 시편의 기상열화는 Xenon weather-O-meter(model: ATLAS Ci 3000+)를 이용하여 인공촉진열화 방식에 의해 실시하였다. 방사단면에 Xenon lamp(lamp 조사량: 340 nm 파장에서 0.35 W/m²)와 직각이 되도록 시편을 슬라이드에 부착한 후, weather-O-meter chamber(온도 42°C, 상대습도 50%) 내에 고정하여 분당 1회 회전하도록 하였다. 102분간 자외선 조사와 18분간 인공강우(증류수 사용)를 1 cycle로 하는 촉진 열화시험을 100시간 단위로 나누어 최장 400시간 동안 실시하였다. 이 때 시편 표면으로부터 밑으로 흘러내린 용액을 수집하여 기상열화 산물의 성분 분석에 사용하였다.

2.3. 기상열화 저항성 평가

기상열화 저항성은 재색변화(Hunter Lab 색차계 model: D25)와 중량감소 및 주사전자현미경(model: Hitachi 3200) 관찰로 평가하였다.

2.4. 세포벽 구성성분의 변화 분석

열화에 의한 시편 표면의 화학조성분 변화를 열화산물(촉진열화 시험 중 시편 표면을 씻고 밑으로 흘러내린 용액)내의 가용성 리그닌 및 당의 정량분석을 통해 평가하였다. 가용성 리그닌의 측정은 Aldrich사의 lignosulfonic acid를 이용한 검량선($Y=0.0081X$, $R^2=1$)을 이용하여 280nm 파장에서의 흡광도를 측정하였다. 당 분석은 TAPPI T249pm-75의 방법에 의해 실시하였고, 분석시 GC(model: HP 6890 series)는 DB-225(J & W Scientific) column을 이용하여

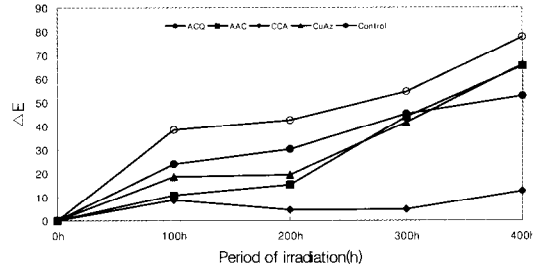


Fig. 1. The changes of color difference(ΔE) of preservative treated wood during weathering.

oven: 220°C(isothermal), detector: FID, 250°C, injector: 225°C, carrier: Helium(@ 1.5 mL/min.)의 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기상열화 저항성 평가

목재표면의 재색변화, 중량감소 및 육안적, 현미경적 관찰을 통하여 목재조직의 열화정도를 저항성의 평가기준으로 하였다. 참고로 본 실험에서 사용한 촉진열화 시험에 의한 열화 정도는 미국 Wisconsin 주의 Madison 남부에서 5~6개월 간 자연상태에서 기상열화 된 정도와 유사하다(Feist and Mraz, 1978).

3.1.1. 재색변화

아외에 노출된 목재에서 관찰되는 첫 번째 기상열화의 표징(sign)은 재색의 변화로 나타나게 된다. 재색의 변화는 목재수종에 따라서도 그 경향에 차이를 나타내지만 소나무에 처리한 각 방부처리재는 Fig. 1.에 보여주듯이 각기 다른 재색변화를 나타냈다. 기상열화 저항성을 부여할 수 있다고 알려진 6가크롬을 포함한 CCA 방부처리재가 색차 변화(ΔE)에 가장 안정성을 나타냈었으며, ACQ, AAC, CuAz 처리재는 초기의 처리재색인 녹색 또는 노란색을 잃고 점차 회색으로 변화함으로써 CCA 처리재에는 미치지 않으나 무처리재에 비해 다소 안정성을 나타내었다.

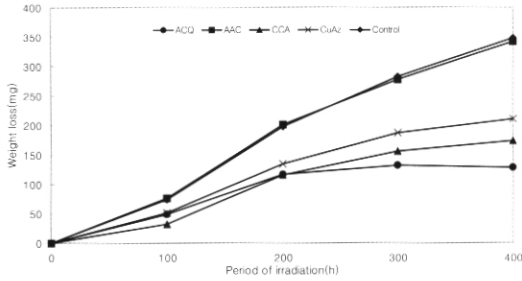


Fig. 2. Weight loss of preservative treated wood in accelerated weathering.

3.1.2. 중량변화

Fig. 2는 방부처리 및 미처리 시편의 촉진열화에 따른 중량변화를 나타내는데, 처리유무와 방부제의 종류에 관계없이 폭로시간에 비례하여 중량감소가 일어남을 알 수 있었다. 이러한 중량감소는 주로 기상열화에 의한 재면침식 결과 발생하는 시편의 두께감소에 따른 것이며, Evans(1988)는 목재의 두께감소와 중량감소간에는 매우 우수한 상관성이 있음을 보고한 바 있다. AAC 처리시편은 미처리 대조구와 유사하게 폭로시간이 증가함에 따라 중량감소가 급하게 발생하였다. ACQ, CCA, CuAz 처리시편은 AAC 및 미처리시편에 비해 적은 중량감소를 나타냄으로서 광열화에 대한 안정성이 높다는 것을 알 수 있었다. 이들은 200시간 폭로시까지 큰 차이가 없었으며 폭로개시 300시간 부터 약간의 차이(CuAz ≥ CCA ≥ ACQ)를 보였으나 통계적인 유의성은 없는 것으로 나타났다.

단순 인공강우에 의한 중량감소는 미처리 시편이 처리시편보다 낮게 나타났다. 이는 미처리 시편의 중량감소 원인이 시편 표면의 수용성 추출물 및 당류의 용출에 기인한 것인 반면에 처리제의 중량감소 원인은 전자의 원인이다가 처리시편 표면에 완전 정착되지 않은 방부제 유효성분의 용탈이 더해지기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이러한 요인을 배제하고 순수 자외선에 의한 열화의 정도를 평가하고자 '자외선 및 인공강우 병행조건 - 인공강우만 살수한 조건'의 중량감소 계산 결과, AAC)CuAz ≥ ACQ ≥ CCA 순으로 중량감소가 나타났다(Fig. 3). CuAz, ACQ, CCA 처리제의 400시간 촉진열화에 따른 중량감소량에서

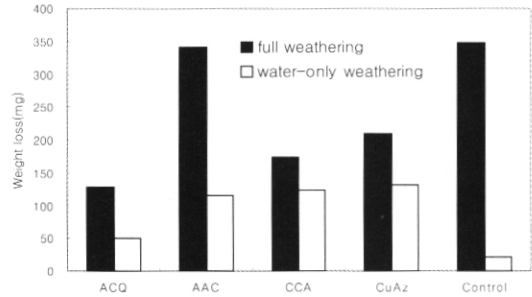


Fig. 3. Weight loss of preservative treated wood in full artificial weathering and water-only artificial weathering.

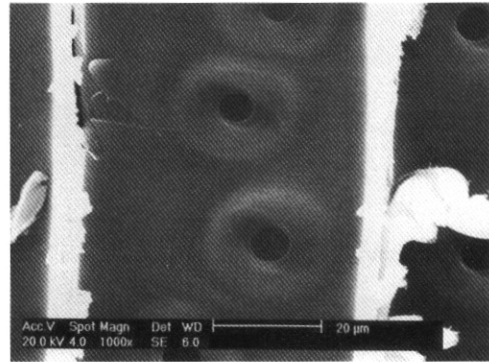


Fig. 4. SEM micrograph of bordered pit at radial section of untreated wood before accelerated weathering (×1000).

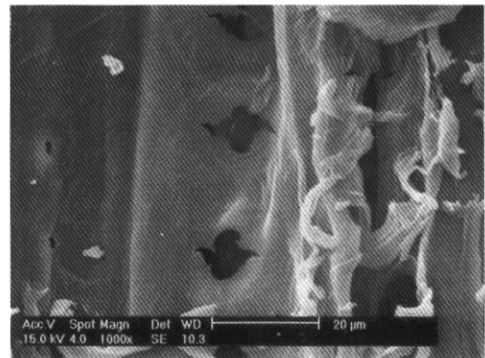


Fig. 5. SEM micrograph of bordered pit at radial section of untreated wood after accelerated weathering for 400h (×1000).

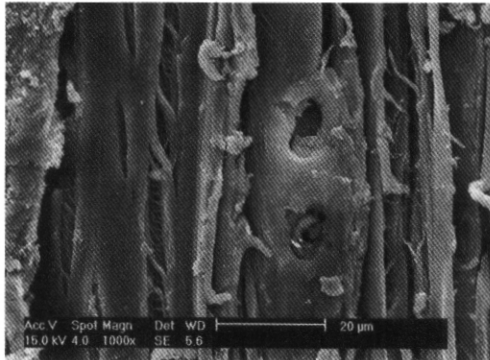


Fig. 6. SEM micrograph of bordered pit at radial section of CCA treated wood after accelerated weathering for 400 h ($\times 1000$).

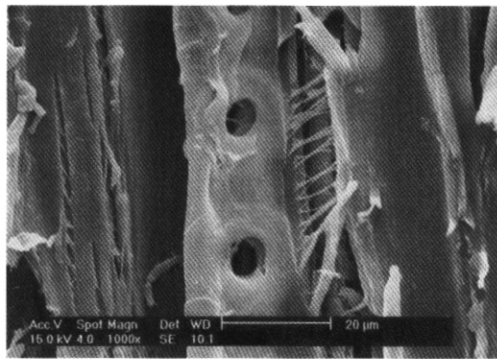


Fig. 7. SEM micrograph of bordered pit at radial section of ACQ treated wood after accelerated weathering for 400 h ($\times 1000$).

는 통계적인 유의성을 나타내지 않아 이들 약제는 기상 열화에 대해 유사한 저항성이 있는 것으로 나타났다.

3.1.3. 목재조직의 변화

촉진열화 400시간 이후 미처리 시편 및 AAC처리시편에는 육안으로도 식별이 가능한 사선의 할렬을 관찰할 수 있었으며 재면이 ACQ, CCA, CuAz 처리시편에 비해 더욱 거칠어지는 현상이 나타났다. 주사전 자현미경을 통해 관찰시 방부제 종류와 관계없이 모

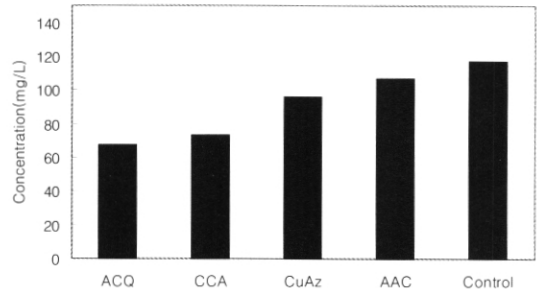


Fig. 8. Lignosulfonic acid content of water-soluble fraction from preservative treated and weathered wood.

든 처리제 및 미처리 시편에서 섬유간의 이격현상, 벽공부 주위의 과열, 벽공구의 확장 등이 쉽게 관찰되었다. 이러한 벽공을 중심으로 한 목재조직의 열화는 Owen 등(1993)이나 Feist와 Hon(1984)이 이미 보고한 바 있으며 리그닌의 분포 및 세포벽의 두께와 관련이 있다(Park 등, 1996). 다만, 미처리제 및 AAC처리 시편에서는 벽공연과 벽공벽의 할렬, torus의 탈락과 벽공연의 침식이 빈번히 관찰되었으나 ACQ, CCA 처리제의 유연벽공의 열화 정도는 미처리 및 AAC 처리제에 비하여 덜 진행되었음을 알 수 있었고, 벽공연의 형태도 원형을 유지함을 알 수 있었다. 유연벽공은 방부처리시 약액의 주입통로가 될 뿐만 아니라 처리 후에도 방부제의 유효성분이 유연벽공에 많이 정착되어 잔존한다(Greaves, 1974). ACQ, CCA 처리시편에서의 유연벽공이 광열화에 특별히 저항을 보이는 이유는 이러한 방부제 유효성분의 영향 때문이라 판단된다.

3.2. 방부처리제의 목재성분 변화

3.2.1. 열화산물내 가용성 리그닌 분석

Lignosulfonic acid를 검량선으로 한 처리시편별 시료 내 가용성 리그닌의 농도(Fig. 8)는 ACQ, CCA, CuAz, AAC 처리시편 순으로 리그닌의 용출 농도가 낮았으며, 전술한 중량감소와도 유사한 경향을 나타내었다.

3.2.2. 당 분석

시료 중의 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스의 기본 구성당인 mannose, xylose, glucose 등의 양이 많고 적음에 따라 기상열화에 의한 목재 다당류의 열화 정도를 간접적으로 평가할 수 있다(Fengel and Wegener, 1984). 가장 높은 중량감소를 보였던 AAC 처리시편으로부터 얻은 시료 내에서는 상대적으로 적은 양(시료의 약 38%)의 당이 검출되었으나 열화 저항성을 보였던 CCA 처리시편으로부터 얻은 시료에서는 거의 두 배에 달하는 높은 양(시료의 약 70%)의 당이 검출되었다. 이는 3.1.1의 가용성 리그닌 측정 결과와 함께 비교해 볼 때, 기상열화에 대한 저항성이 없는 것으로 판단되는 AAC 처리시편은 당에 비해 많은 양의 리그닌이 열화된 반면, 열화저항성이 우수하다고 판단되는 CCA 처리시편은 반대로 당에 비해 적은 양의 리그닌이 열화 되었음을 알 수 있다. ACQ와 CuAz 처리시편으로부터 용출된 당의 양은 미처리 시편과 거의 유사한 50% 내외로 측정되었다.

4. 결 론

수용성 방부제(AAC, CCA-3, ACQ-1, CuAz) 처리 소나무 시편의 인공촉진열화에 의한 기상열화 저항성을 평가한 결과 6가크롬을 포함한 CCA 처리제 이외에도 ACQ 및 CuAz 처리제에서도 저항성을 나타냈다. 특히, 이들 ACQ, CCA, CuAz 처리제는 미처리제 및 저항성이 없다고 판단되는 AAC 처리제에 비해 유연벽공을 중심으로 한 벽공구조의 열화가 덜 일어났으며, 리그닌의 열화정도도 적게 나타났다. 이러한 내용을 약제 구성 화합물의 관점에서 비교해 볼 때 AAC 처리제에는 없으며, 주로 리그닌에 정착되어진다고 알려진 구리 화합물(Cooper, 1991)이 리그닌과 결합하여 리그닌의 열화에 대한 저항성을 향상시킨 것으로 유추해 볼 수 있다. 정확한 해석을 위해서는 보다 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Chang, S.-T., D. N. S. Hon, and W.C. Feist. 1982. Photodegradation and photoprotection of wood surface. *Wood and Fiber science* 14(2): 104~117.
2. Cooper, P. A. 1991. Cation exchange adsorption of copper on wood. *Wood Protection* (1): 9~14.
3. Evans, P. D. 1988. A note on assessing the deterioration of thin wood veneers during weathering. *Wood and Fiber Science* 20: 487~492.
4. Evans, P. D., P. D. Thay, and K. J. Schmalzl. 1996. Degradation of wood surfaces during natural weathering: Effect on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. *Wood Science and Technology* 30: 411~422.
5. Feist, W. C. 1979. Protection of wood surfaces with chromium trioxide. Res. Pap. FPL 339. USDA Forest Serv., Forest Prod. Lab., Madison, Wis. pp. 1~11.
6. Feist, W. C. and D. N. S. Hon. 1984. Chemistry of weathering and proedtion, American Chemical Society, pp. 401~451.
7. Feist, W. C. and E. A. Mraz. 1978. Comparison of outdoor and accelerated weathering of unprotected softwoods. *Forest Products Journal* 28(3): 38~43.
8. Fengel, D. and G. Wegener. 1984. *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, New York, NY. pp. 345~372.
9. Greaves, H. 1974. The microdistribution of copper-chrome-arsenic in preservative treated sapwoods using X-ray microanalysis in scanning electron microscopy. *Holzforschung* 28(6): 193~200.
10. Owen, J. A., N. L. Owen, and W. C. Feist. 1993. Scanning electron microscope and infrared studies of weathering southern pine. *Journal of Molecular Structure* 300: 105~114.
11. Park, B. S, T. Furuno, and T. Uehara. 1996. Histochemical changes of wood surfaces irradiated with ultraviolet light. *Mokuzai Gakkaishi* 42(1): 1~9.