한국가구학회지 2008.01. Vol. 19(1): 83-90

Gypsum-Wood의 제조와 성질[1]

이종신†[2] · 김성준[3]

Manufacture and Properties of Gypsum-Wood[1]

Jong-Shin Lee†[2] · Soung-Joon Kim[3]

ABSTRACT

Gypsum-wood composites were made by introducing inorganic substances into wood using calcium chloride, first treating solution, and sodium sulfate, secondary treating solution, by double diffusion process under atmospheric pressure at room temperature. The process conducted as follows: water saturated specimens were soaked in calcium chloride solutions at several concentration. Then the specimens were soaked further in saturated sodium sulfate solution, and they were leached in flowing tap water for 24h.

To attain sufficient weight percent gain (*WPG*) values, the suitable concentration of calcium chloride and soaking time in saturated sodium sulfate solution were 20% and 48h, respectively. Inorganic substances were produced mainly in the lumina of tracheides. It was made sure that these substances were dihydrate gypsum($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) by X-ray microanalysis (SEM-EDX). The composites had good fire resistance due to low heat transfer rate of gypsum formed in wood. However, the composites had little decay resistances, because they showed high weight losses by test fungi attacks.

Keywords: Gypsum, wood-inorganic composites, calcium sulfate, fire resistance, decay resistance.

1. 서 론

웰빙(Well-being)시대를 맞이하여 주거환경에 관한 관심이 높아짐에 따라 환경 및 인체 친화적인 목재의 중요성이 재인식되고 있으며, 이것은 목재가 수목의 탄소동화작용에 의하여 축적된 생물재료이기 때문에 나타낼 수 있는 고유의 특징이다. 그러나 한편으로는 치수불안정성, 연소성, 생물열화성 등 목재 사용상에 있어 여러 단점도 동시에 가지고 있다. 이와 같은 단점을 개선시켜 목재의 물리 및 기계적 성질을 향상시키기 위하여 오래 전부터 다양한 목재의 개질처리 방법이

1. 논문접수 : 2007. 12. 12.
2. 충남대학교 임산공학전공 Department of Forest Products, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea.
3. 영림목재주식회사 Younglim Timber Co., LTD.
† 교신저자(Corresponding author): 이종신(E-mail: lee_js@cnu.ac.kr).

연구되어 왔다. 개질처리 방법 중에서 무기질복합화 처리는 목재의 연소, 부후, 치수불안정성 등을 개선시키기 위하여 시도된 방법으로 목재 자체를 무기화하는 방법과 무기물과 복합화하는 2가지 방법이 있다. 후자는 목재 중에 서로 다른 종류의 무기약제를 주입 또는 확산시켜 목재 중에서 이들 약제가 반응하여 물에 불용성인 무기물이 생성되도록 하는 방법(鈴木, 德田 1993)으로 무기질복합화목재(Wood-Inorganic Material Composite: WIC)라 불리우고 있다.

角田 등(1990)은 염화바륨, 붕산, 인산바륨, 인산수소바륨, Furuno 등(1991, 1992, 1993)은 규산염, Yamaguchi(1994)는 규산화합물, 윤 등(2001)은 탄산칼륨과 염화칼슘을 이용하여 무기질복합화목재를 제조하고 특징을 조사하여 보고한 바 있다. 석고 생성반응을 이용한 무기질복합화는 목재를 대상으로 연구된 바는 없으며 목질보드 생산에 응용된 예가 있다. 일본에서 석고에 목분과 같은 목질계 원료를 혼입하여 성형, 고화시킨 후 비닐계 모노머에 함침, 중합시킨 목질 · 석고 · 플라스틱복합재(W-GPC)가 개발되어 상품화되었다(村山, 1978).

본 연구에서는 목재의 결점을 개선시킬 수 있는 새로운 무기질복합화 목재 제조 방법을 검토하기 위해 염화칼슘($CaCl_2$)과 황산나트륨(Na_2SO_4)을 이용하여 2중 확산법으로 목재 중에 물에 난용성인 2수화물 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 생성시킨 후 석고 생성량, 석고 목재의 내화성능 및 방부성능 등을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2-1 공시 재료

2-1-1 공시 목재

라디에타 소나무(*Pinus radiata*) 판재와 합판 제조용 로우터리 단판의 변재 부위를 사용하였다. 처리에 따른 목재의 2수화물 석고(황산칼슘) 생성량, 치수안정성, 방부효력을 조사하기 위해서 판재로부터 20(T)×20(R)×5(L)mm, 내화성을 조사하기 위해서는 단판으로부터 150(T)×2(R)×150(L)mm 크기의 시험편을 각각 제조하여 시험에 공시하였다.

2-1-2 공시 약제

목재 중에 2수화물 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 생성시키기 위해서 1차 처리 약제로 염화칼슘($CaCl_2$), 2차 처리 약제로 황산나트륨(Na_2SO_4) 시약 1급을 사용하였다.

2-1-3 공시균

처리 목재의 목재부후균에 대한 방부효력을 조사하기 위하여 갈색부후균 부후개떡버섯(*Tyromyces palustris*)과 백색부후균 구름버섯(*Trametes versicolor*)을 사용하였다.

2-2 실험방법

2-2-1 석고의 생성

석고 생성을 위한 공시 약제의 처리방법은 2중 확산법을 적용하였다. 확산현상이 용이하게 이루어질 수 있도록 먼저 기건 상태의 시험편을 수도수로 포수시켰다. 이들 시험편을 1차 처리 약

제인 염화칼슘 용액에 24시간 침지시켜 시험편 내부로 염화칼슘 용액이 확산 침투되도록 하였으며 1차 용액의 농도는 5, 10, 20, 30, 40%로 하였다. 이어서 시험편 표면의 과잉의 1차 용액을 제거하기 위하여 수도수로 가볍게 표면을 세척한 후, 이어서 2차 처리 약제인 황산나트륨 포화용액에 침지처리하였다. 2차 용액 침지처리 시간은 6, 12, 24, 48, 72, 120시간으로 하였다.

1, 2차 용액 처리를 완료한 시험편은 미반응 용액 및 부생성물인 염화나트륨(NaCl)을 제거하기 위하여 흐르는 수도수에 24시간 침지, 세척하였다.

2-2-2 석고 생성량 조사

처리가 끝난 시험편의 전건 중량을 측정한 후, 동일 시험편의 석고 생성 처리 전의 전건 중량과의 관계에 의해 중량증가율을 구하고, 이들 중량증가율에 기초하여 최적의 석고 생성 조건을 조사하였다.

또한 처리 시험편 내부에서의 석고의 생성 상태를 조사하기 위하여 처리 시험편의 중심부로부터 크기 약 5(T)×5(R)×5(L)의 소형의 시편을 채취하여 카본 코팅(carbon evaporator coater, Bal-Tec CED 030)한 후 에너지 분산형 X선 분석장치(energy dispersive X-ray analyzer, EDX)를 장착한 주사전자현미경(Philips, XL30 ESEM)을 사용하여 석고 생성상태의 관찰과 동시에 성분 분석을 실시하였다.

2-2-3 내화성 시험

시험편의 한쪽 재면을 마이크로버너를 사용하여 가열하며 불꽃이 접하는 반대편의 재면 온도를 thermocouple과 thermometer를 사용하여 측정하였다. 버너의 불꽃 발생 지점과 가열 재면 간의 거리는 9cm로 하였으며 온도 측정은 5초 간격으로 1분간 측정하였다. 무처리와 처리 시험편 간에 측정 시간 별 상승 온도 수치를 가지고 내화성을 비교하였으며 자체적으로 고안한 시험 장치를 Fig. 1에 나타냈다.

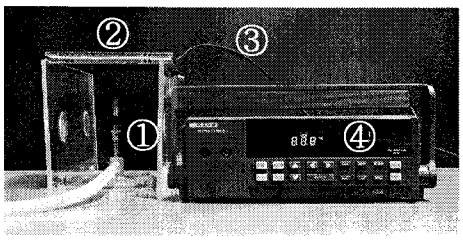

Fig. 1. Photograph of fire resistance test.
① Microburner, ② specimen,
③ thermocouple, ④ thermometer

2-2-4 방부효력 시험

KS M 1701「목재방부제」부속서 2의 「목재방부제의 방부효력시험 방법」에 준하여 무처리 및 각 처리 시험편을 3개월 간 공시균에 폭로시킨 후, 석고의 생성량(중량증가율)에 따른 양 공시균에 대한 방부효력을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 처리 조건 별 석고의 생성량

농도 5, 10, 20, 30, 40%의 염화칼슘 용액(1차 처리 용액)에 각각 24시간 침지처리 한 후 황산나트륨 포화용액에 6~120시간 2차 침지 처리한 시험편의 중량증가율을 Fig. 2에 나타냈다. 각 처리 조건 별 중량증가율의 경향을 살펴보면 1차 처리 용액의 농도에 따라 각각 다른 경향을 보였다. 먼저 5% 농도에서는 2차 처리 용액 침지시간에 관계없이 거의 중량증가가 발생하지 않아 시험편 내부에 2수화물 석고가 거의 생성되지 않은 것으로 나타났다. 이것은 1차 처리용액의 농도가 너무 낮아 2차 처리용액인 황산나트륨과 반응하여 2수화물 석고(황산칼슘)를 생성할 수 있는 염화칼슘의 양이 부족했기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 1차 용액의 농도가 비교적 고농도인 30%와 40%를 처리한 시험편의 경우에는 거의 중량 증가를 보이지 않다가 48 또는 72시간에 이르러서야 중량이 급격하게 증가하는 현상을 보였다. 또한 1차 처리 용액 10%에서는 2차 용액 침지 6시간에서 약 11.6%의 중량증가를 보인 후 거의 일정한 경향을 보여 더 이상 시험편 내부에서의 석고생성이 진행되지 않음을 알 수 있었다. 이들 농도에서와는 달리 20% 농도에서는 2차 용액 침지시간의 증가와 함께 시험편의 중량도 증가하여 48시간에 이르러서 최고치(39%)를 보였다. 따라서 시험편 중에 2수화물 석고(황산칼슘)를 생성시키는데 최적의 조건은 1차 용액(염화칼슘) 농도 20%, 2차 포화용액(황산나트륨) 침지시간 48시간인 것으로 밝혀졌다. 이와 같이 각 조건 별로 석고 생성 경향이 다르게 나타나는 것은 화학반응 진행에 있어 2가지 화합물의 몰비 차이에 의한 것으로 판단되며 앞으로 이에 관한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

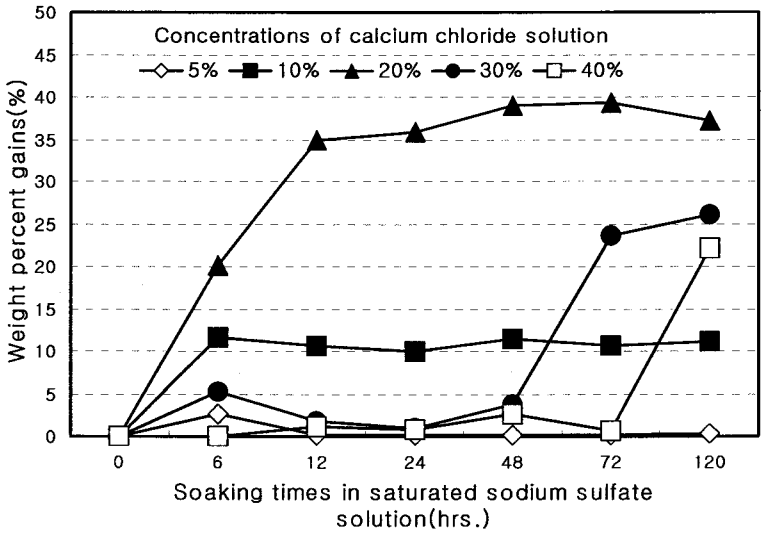

Fig. 2. Relationships between weight percent gains and soaking times in saturated sodium sulfate solution

3-2 석고 생성상태의 관찰과 성분 분석

각 처리 시험편 내부에 생성된 석고의 상태 및 구성성분을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM) 관찰 및 X선 분석(EDX)을 실시한 결과의 일부를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3은 석고 생성이 가장 우수한 것으로 나타난 1차 용액 농도 20% 처리 후 2차 용액 48시간 침지한 시험편의 분석 결과이다. SEM 관찰 결과, Fig. 3의 A에서 볼 수 있듯이 가도관 내강에 고체상의 물질이 다량 생성되어 있는 것이 확인되었다. 이에 따라 생성되어 있는 물질을 보다 정확하게 밝히기 위해서 동일한 부위에 대하여 EDX에 의한 정성분석을 실시한 결과, Ca과 S의 특성 X선이 나타내는 고유 에너지 영역(Ca: 3.69KeV, S: 2.15KeV)에서 피크가 얻어짐에 따라 생성되어 있는 물질은 1차 처리용액인 염화칼슘과 2차 처리용액인 황산나트륨이 반응하여 생성된 물에 난용성(용해도: 0.209g/100g H_2O, 30℃, 長倉三郎 등. 1998)인 황산칼슘, 즉 2수화물 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)인 것으로 확인되었다. 이 반응과정에서 생성된 반응 부산물인 염화나트륨(NaCl)의 구성 원소인 Na와 Cl의 특성 X선 스펙트럼이 EDX 정성분석에서 얻어지지 않은 것은 1차 및 2차 용액 처리 후 시험편을 젖은 상태에서 24시간 흐르는 수도수에 세척한 결과 모두 용해 제거되었기 때문이다. 또한 동일한 관찰 면에 대하여 면분석을 실시한 결과, Fig. 3의 A에서 관찰되는 물질 부위에 따라 Ca의 특성 X선이 백색의 점상으로 나타나(Fig. 3의 C) 가도관 내강에 생성되어 있는 고형물이 2수화물 석고인 황산칼슘임을 재차 확인할 수 있었다.

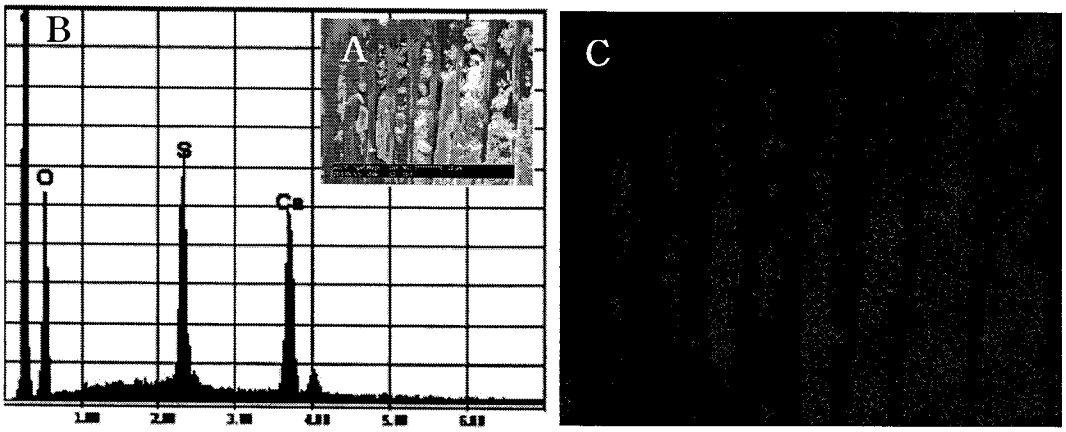

Fig. 3. Scanning electron micrograph(A), characteristic X-ray spectra(B) and Ca-Kα distribution map on a radial section of treated specimen.

3-3 석고 생성 목재의 내화성능

목재 내부에 생성된 석고가 목재의 내화성능에 미치는 영향을 조사하기 위하여 석고 생성량이 가장 많았던 1차 용액 20% 농도 처리 후 48시간 2차 포화용액에 침지(Fig. 2 참조)한 로우터리 단판 시험편에 대하여 간이 내화시험을 실시하였다. 마이크로 버너를 이용하여 단판의 한쪽 면을 화염 가열 처리하며 반대편 단판 표면에서의 시간 별 온도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 가열 처리 후 약 20초가 경과하는 시점까지는 무처리 와 처리 단판에서의 온도 상승이 거의 동일한 경향을 보였으나 가열 시간이 증가함에 따라 온도 상승에 큰 차이가 나타나기 시작

했다. 가열완료 시간 60초에서 무처리 단판에서는 평균 336.2℃까지 상승하였으나 석고 생성 처리 단판의 경우에는 평균 219.3℃를 나타내 100℃ 이상의 낮은 온도를 보였다. 이것은 단판 내부에 생성된 석고에 의하여 열전달이 저해됨으로서 낮은 온도 상승 효과를 나타낸 것으로 판단된다.

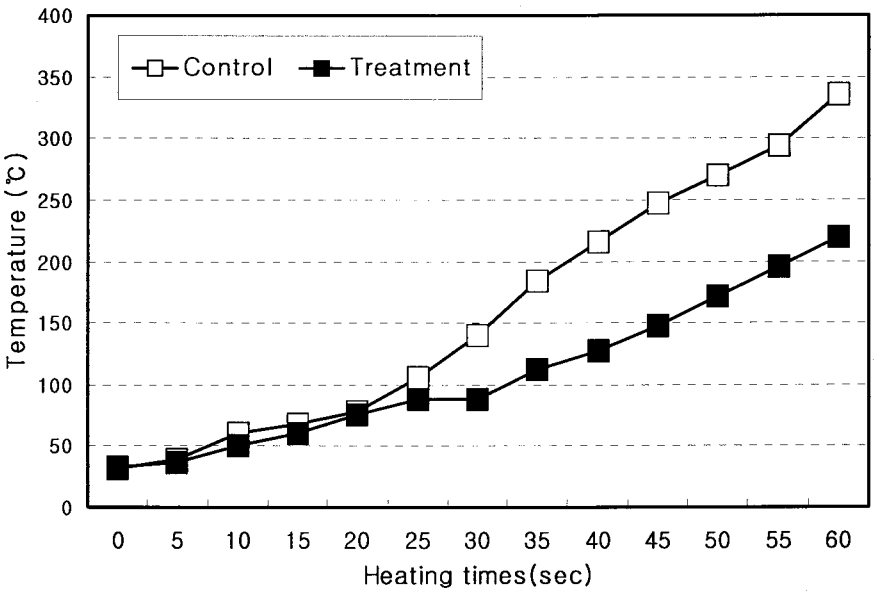

Fig. 4. Relationships between rise in temperature and heating time.

Fig. 5는 간이 내화시험을 완료한 각 시험편의 온도 측정부위에서의 재질의 탄화정도를 나타낸 것이다. 무처리 시험편(A)에서는 60초 가열에 의하여 화염이 접하지 않은 반대편 재 표면임에도 불구하고 중앙 부위에 탄화에 의한 재질 파괴가 발생한 것을 볼 수 있다. 그러나 석고 생성처리 시험편(B)에서는 탄화가 진행은 되었으나 재색의 변색정도가 무처리에 비하여 작으며 재질 파괴도 발생하지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 이상의 결과로부터 목재 내부에 석고를 생성시킴으로서 목재의 내화성능 향상 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

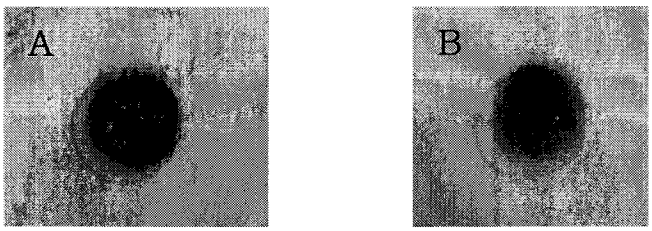

Fig. 5. Photographs of specimens(A: control, B: treatment) after fire resistance test.

3-4 석고 생성 목재의 방부성능

목재 중에 생성된 석고가 목재의 방부성능에 미치는 영향을 밝히기 위하여 처리 시험편의 공시균류에 의한 중량감소율을 조사하여 Fig. 6에 나타냈다. 석고의 생성량과 방부효과와의 관계를 조사하기 위하여 3개월간 공시균에 폭로한 후 발생한 중량감소율을 석고 생성에 의한 시험편의 중량증가율과 대비하여 나타냈다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 중량증가율이 작은, 즉 석고 생성량이 적은 시험편일수록 공시균의 종류에 관계없이 높은 중량감소율을 보였다. 그러나 석고 생성량이 많은 시험편(중량증가율 30% 이상)에서도 중량감소율은 다소 작아졌으나 거의 대부분의 시험편이 3% 이상을 나타냈다. 일반적으로 방부효력이 인정되는 범위는 중량감소율 3% 이하이기 때문에 이들 결과로부터 목재 중에 생성된 석고가 목재 부후균의 생육에 다소간의 저해 현상은 나타내나 고도의 목재 방부성능 향상 효과는 없는 것으로 밝혀졌다.

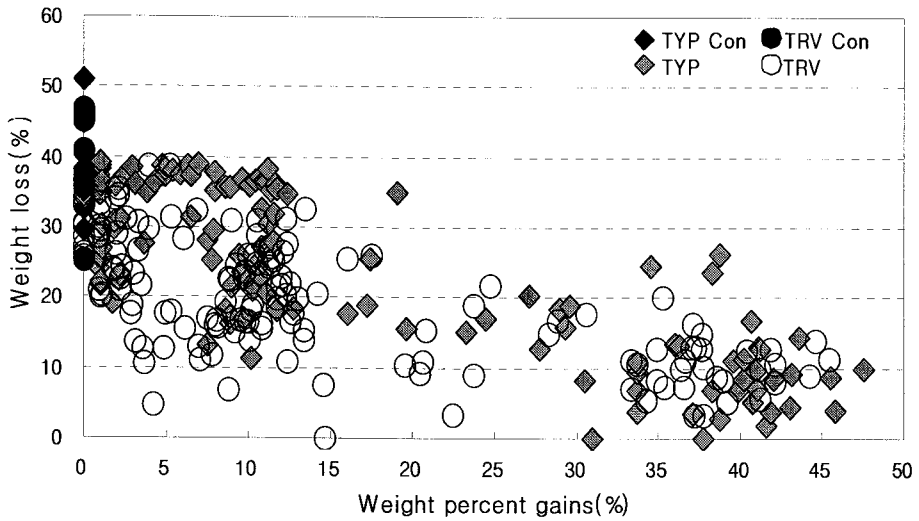

Fig. 6. Relationships between weight loss and weight percent gain of specimens after 3 months exposure to test fungi(TYP: *Tyromyces palustris*, TRV: *Trametes versicolor*).

4. 결 론

염화칼슘과 황산나트륨 용액을 2중 확산법으로 목재 중에 침투시킨 후 목재 내부에서의 반응물의 생성상태와 성분, 그리고 처리 목재의 내화성능 및 방부성능을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여러 농도의 염화칼슘 용액을 목재 중에 확산시킨 후 이어서 황산나트륨 포화용액에 침지처리한 한 결과, 처리 목재의 중량이 증가함으로서 내부에 물에 난용성인 반응물, 즉 2수화물 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)가 생성되는 것을 알 수 있었다. 목재 중에 다량의 2수화물 석고 생성을 위한 최적 처리 조건은 농도 20% 염화칼슘 용액을 1차 확산 처리한 후 이어서 황산나트륨 포화용

액에 약 48시간 침지 처리하는 것으로 밝혀졌다.

2. SEM 관찰에 의해 처리 목재의 가도관 내강에 다량의 2수화물 석고가 생성되어 있는 것이 확인되었다. 또한 X선 분석에 의하여 2수화물 석고의 구성원소인 Ca과 S의 특성 X선이 검출됨으로서 반응 생성물은 물에 난용성을 나타내는 2수화물 석고인 것이 재차 확인되었다.

3. 석고 생성 목재의 내화성을 알아보기 위해 마이크로 버너를 이용하여 화염가열 처리하며 재면에서의 온도 상승 정도를 측정한 결과 처리 목재에서는 무처리 목재에 비하여 낮은 온도 상승 경향을 보였다. 따라서 목재 중에 생성된 석고에 의해 열전달이 저해됨으로서 석고 생성 목재의 내화성능 향상이 기대되었다.

4. 석고가 생성된 목재의 경우에도 공시균에 의해 무처리 목재에 비해서는 작았으나 3% 이상의 중량감소율을 보여 석고의 목재에 대한 방부성능 향상 효과는 거의 없는 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

윤선미, 이종신. 2001. 탄산칼륨과 염화칼슘을 이용한 무기질 복합화 목재 중에 있어서 무기염의 생성과 방부효력. 목재공학 29(2) : 126-132.

Furuno T., K. Shimada, T. Uehara and S. Jodai. 1992. Combinations of wood and silicate II. Wood-mineral composites using water glass and reactants of barium chloride, boric acid, and their properties. Mokuzai Gakkaishi 38(5) : 448-457.

Furuno T., T. Uehara and S. Jodai. 1991. Combinations of wood and silicate I. Impregnation by water glass and applications of aluminum sulfate and calcium chloride as reactants. Mokuzai Gakkaishi 37(5) : 462-472.

Yamaguchi H. 1994. Preparation and physical properties of wood fixed with silicic acid compounds. Mokuzai Gakkaishi 40(8) : 838-845.

長倉三郎, 井口洋夫, 江澤 洋, 岩村 秀, 佐藤文隆, 久保亮五. 1998. 岩波 理化學辭典 : 170.

村山敏博. 1978. Plastic Age 24(12) : 115.

角田邦夫, 今村祐嗣, 高橋旨象. 1990. 無機質複合化による新機能性木材の開發 (5) :處理條件と生物劣化抵抗性, 第40會日本木材學會大會研究發表要旨集 : 357