

落葉松 樹皮抽出物の 特性和 接着劑化的 適合性¹

吳政度² · 安元榮²

Properties and Suitability of Bark Extractives from *Larix leptolepis* as a Bonding Agent¹

Jung Do Oh² · Won Yung Ahn²

要 約

本 實驗은 落葉松(*Larix leptolepis*) 樹皮로부터 抽出한 樹皮抽出物の 特성을 調査하고 그들 抽出物の 接着劑化的 可能性을 評價하기 위해 실행되었다.

收率과 反應度の 測定을 통해 溫度 및 時間의 影響과 炭酸化 및 설펜化的 效果를 조사하였다. 木材接着劑로의 適用 可能性을 구명하기 위해서는 33% 濃度에서 粘度和 젤化時間을 測定하였다. 그 結果는 다음과 같다. 1. 收率과 反應도가 모두 높은 80℃에서 120分の 抽出이 適正溫度 및 時間이었다. 2. 炭酸化는 1% Na₂CO₃에서 설펜化는 1% Na₂SO₃ : NaHSO₃와 0.25% Na₂SO₃에서 가장 큰 效果를 얻었으며 이들중 0.25% Na₂SO₃에 의한 설펜化가 收率과 反應도를 가장 크게 증가시켰다. 3. 溫水抽出液의 收率은 17.2%이며 1% NaOH와 5% NaOH 抽出液의 收率은 各各 38.6%와 44.6%이었다. 4. 溫水抽出液의 反應도는 68.8%로 가장 높았으며 1% NaOH와 5% NaOH 抽出液의 反應도는 各各 49.3%와 25.8%이었다. 5. 各 抽出液은 33% 濃度에서 粘度變化가 매우 심했다. 특히 1% NaOH 抽出液은 粘度가 매우 높았으며 5% NaOH 抽出液은 오히려 粘度가 낮았다. 6. 抽出液의 젤化時間은 pH 7-10에서 가장 낮은 값을 나타냈으며 pH 4에서 가장 높은 값을 나타냈다. 파라포름알데히드의 利用은 37% 포름알데히드보다 젤化時間을 더 연장시켜 주었다. 7. 溫水抽出의 설펜化와 1% NaOH 抽出의 설펜化를 除外한 다른 抽出方法은 높은 粘度(1% NaOH 抽出)와 比硬性(5% NaOH 抽出, 5% NaOH 抽出의 설펜化) 때문에 부적합한 것으로 밝혀졌다. 8. 接着劑로의 利用이 적합한 것으로 나타난 抽出液 중 溫水抽出과 溫水抽出의 설펜化는 反應도가 뛰어난 반면 1% NaOH 抽出의 설펜化는 收率面에서 有利한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The experiment was carried out to investigate the properties of bark extractives form *Larix leptolepis* and to evaluate their suitability as a bonding agent.

The yield and reactivity were measured to examine the influence of temperature and time and the effect of carbonation and sulfonation.

To define the possibility of practical application as wood adhesives the viscosity and gelation time were measured at 33% concentration.

¹ 接受 6月 14日 Received on June 14, 1988.

² 서울大學校 農科大學 林産加工學科 College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea.

The results obtained were summarized as follows :

1. As the both yield and reactivity were high, extraction for 2 hours at 80°C was the optimal temperature and time.
2. The highest effect achieved at 1% Na₂CO₃ about carbonation and 1% Na₂SO₃ : NaHSO₃ and 0.25% Na₂SO₃ about sulfonation. The sulfonation of 0.25% Na₂SO₃ increased the yield and reactivity most highly.
3. By using hot water as extraction liquid the yield was 17.2%, while the addition of 1% and 5% NaOH to the extraction liquid increased the yield to 38.6% and 44.6%, respectively.
4. Hot water extracts showed the highest reactivity(68.8%). The addition of 1% and 5% NaOH led to decrease in reactivity(49.3% and 25.8%, respectively).
5. At 33% concentration of the extracts the viscosity appeared very variable. Significantly high values of viscosity was measured in 1% NaOH solution, while very low values appeared for 5% NaOH solution.
6. The shortest gelation time was determined at pH 7 to 10 and the highest at pH 4. The use of paraformaldehyde resulted in gelation times longer than those of 37% formaldehyde solution.
7. Except the sulfonation extracts of hot water and 1% NaOH, the other extracts were found unsuitable due to high viscosity(1% NaOH extracts, sulfonation extracts) or to curing inability(5% NaOH extracts, sulfonation extracts of 5% NaOH).
8. From the three extract solutions which appeared to be suitable for use as bonding agents the hot water extracts and the sulfonation extracts of hot water were superior in extract reactivity, while the sulfonation extracts of 1% NaOH exceeded the other two extracts in extract yield.

Key words : Larix leptolepsis ; bark extracts ; adhesives ; viscosity ; gelatin.

緒 論

再生可能 資源인 樹皮로부터 抽出된 페놀成分의 接着劑化는 1950年代에 제한된 이후 계속해서 연구되어 왔으나 硬化時間이 너무 길며 樹皮의 收集·輸送 및 處理의 困難으로 인해 經濟的으로 불리하기 때문에 産業的인 適用은 남아프리카, 오스트레일리아, 브라질 등의 일부지역에 한정되어 있다. 그로 인해 樹皮는 資源으로서의 잠정적 가치가 높음에도 불구하고 燃料로서 사용되거나 廢棄物로 방치되어온 실정이다.

그러나 1974年の 석유파동 이후 合成樹脂接着劑 특히 페놀性接着劑의 價格이 계속해서 上昇함에 따라 樹皮나 産業廢棄物과 같은 새로운 페놀性 資源의 活用이 必要하게 되었다. 또한 樹皮의 利用은 폐기물의 資源化에 따른 經濟的 利得은 물론 심각해가는 大氣 및 水質汚染의 억제에 기여하게 될 것이다.

樹皮抽出物의 接着劑化에 대한 研究는 Dalton (1950)⁴⁾이 木材를 위한 接着劑로서 탄닌-포름알데

히드(tannin-formaldehyde) 樹脂의 利用 可能性을 밝힘으로써 시작되었다. 그 후 Herrick (1958)⁹⁾ 등은 솔송나무 樹皮抽出物에 polymethylolphenol을 첨가한 接着劑로 合板을 제조한 결과 樹皮抽出物 49%, polymethylolphenol 34% 및 增量劑 17%로 이루어진 接着劑가 硬化時間이 빠르며 外裝用 美松合板을 생산할 수 있다고 하였다. 또한 Hall(1960)⁷⁾ 등은 포름알데히드를 첨가한 라디에타소나무 樹皮抽出物로 파티클보드를 接着시킬 수 있으며 亞黃酸鹽을 소량 가함으로써 抽出物을 안정시키고 粘度를 떨어뜨릴 수 있다고 보고하였다.

특히 1980年代에 들어서 이들에 관한 연구가 더욱 活潑히 進行되었는데 Liiri(1982)¹⁰⁾ 등은 가문비나무속 樹皮抽出物을 合板接着劑의 增量劑로 利用할 경우 자작나무로 만든 外裝用 合板의 接着性能을 저하시키지 않고 20%까지 페놀性樹脂를 대체시킬 수 있으며 抽出物 1% NaOH를 첨가함으로써 抽出收率을 11.2%에서 40.0%로 증가시킬 수 있고 抽出時間이 60分을 넘어서면 收率과 反應도에 큰 影響을 미치지 않으며 100°C 抽出物은 80°C

抽出物에 비해 收率은 약간 높으나 反應度는 80°C 抽出物이 더 높은 것으로 보고하였다. Chen (1982)²⁾은 왕솔나무수피, 떡갈나무수피, 땅콩껍질 등의 抽出物로부터 樹脂를 만들 수 있으나 木材接着劑로 이용되기 위해서는 原料에 따른 적절한 反應條件과 抽出方法이 必要하다고 結論하였으며 계속된 研究³⁾에서 이들 抽出物로 페놀을 20% 대체한 페놀-포름알데히드樹脂는 常用페놀-포름알데히드樹脂와 接着性能을 비교할 때 대등하다고 하였다. Dix (1982, 1984)^{5,6)}등도 抽出方法이 收率과 反應度에 큰 影響을 미치며 특히 소량의 알칼리를 첨가할 때 抽出物의 收率과 反應도가 크게 향상되는 것으로 보고하였으며 라디에타소나무의 탄닌-포름알데히드樹脂에 이소시아네이트(isocyanate)를 화합시킴으로써 파티클보오드의 接着試驗에서 좋은 결과를 얻었다. Pizzi (1982)¹¹⁾ 역시 파티클보오드용 接着劑로서 소맥탄닌의 適合性에 관한 연구에서 탄닌-디이소시아네이트(tannin-diisocyanate) 樹脂가 工業적으로 適合하다고 주장하였다.

Weissman (1984)^{15,16)}등에 의하면 美松의 樹皮抽出物은 多價페놀性物質의 平均分子量이 낮고 농축된 抽出液의 粘度가 낮기 때문에 熱硬化性 接着劑의 제조를 위한 原料로 적합하다고 하였다. 또한, Voulgaridis (1985)¹³⁾등은 사이프루스소나무의 樹皮抽出物에 있어서 NaOH含量에 따른 反應度, 粘度, pH, 醱化時間 등을 測定 比較하였다. 日本의 北海島 林産試驗場에서 실시한 일련의 試驗을 통해 窪田 (1984, 1985)^{19,20)}등은 4mm (5mesh) 이하로 분쇄한 木粉을 液比 1:10, NaOH添加率 10%, 溫度 80°C, 時間 60分 등의 條件에서 抽出하면 1% NaOH 可溶性 폴리페놀중 94-96%를 抽出할 수 있다고 하였으며 抽出液을 限外濾過하기 위한 전처리로서 포름알데히드를 반응시킨 結果 폴리페놀의 收率과 純도가 증진한 것으로 보고하였다.

한편 Yazaki (1983)^{17,18)}는 균일한 抽出物의 생산과 적절한 粘性을 갖는 接着劑의 調劑를 위해서는 分子量에 따른 抽出物의 分類가 必要하며 이러한 分類는 限外濾過(ultrafiltration)에 의해 效果적으로 실행될 수 있다고 하였으며 抽出液의 粘性에 대한 研究에서 라디에타소나무의 抽出液은 비뉴턴 液體로서 根本적으로 偽塑性 流動(pseudoplastic flow)을 보이나 때로는 칙스트로픽(thix-

otropic) 혹은 레오펙틱(rheopectic) 流動의 特性을 나타낸다고 하였다. 또 Schmidt (1984)¹²⁾등은 가문비나무속의 溫水抽出物을 微生物로 처리하여 炭水化合物 含量을 감소시키므로써 抽出物에 소량의 페놀性 樹脂를 첨가한 接着劑를 얻을 수 있다고 하였다. 그 밖에 Ayla (1980)¹¹⁾ 등은 電子顯微鏡을 利用하여 接着劑의 침투와 木材細胞와의 關係를 밝혔다.

국내에서는 李 (1977, 1978)^{23,24)}에 의한 主要 樹種樹皮의 理學的 性質 및 解剖學的 性質에 대한 연구, 李 (1981, 1983)^{21,22)}에 의한 松樹皮의 單板 接着增量에 관한 연구와 崔 (1984)²⁵⁾의 樹皮를 이용한 重金屬除去에 관한 연구 등이 행해졌다.

本 實驗은 국내에 다량 식재되어 있으며 Hathway (1962)⁸⁾의 成分分析 結果 水溶性縮合型 탄닌의 含量이 10±2.5%에 달하고, 窪田 (1984)¹⁹⁾의 實驗結果 1% NaOH 可溶性 含量이 30.9±4% 인 것으로 밝혀진 落葉松 樹皮를 公式材料로 하여 이들 抽出物의 收率, 反應度, 粘度, pH, 醱化時間 및 沈澱化의 影響 등을 평가함으로써 接着劑化의 可能性을 제시하여 沈澱化에 있어서 아황산나트륨의 安定化作用과 反應度 및 粘性에 미치는 影響을 조사하여 沈澱化의 妥當性과 適正溫度를 究明하고자 실시하였다.

材料 및 方法

1. 供試材料

本 實驗에 사용한 供試樹皮는 林業試驗場 光陵 試驗林에서 건전하고 정상적으로 生長한 일본잎갈 나무로부터 剝片하였다. 수집한 樹皮를 氣乾시킨 후 defiberator로 粉碎하여 10~60mesh의 樹皮粉을 취하였다. 供試木의 形質은 表 1과 같다.

Table 1. Characteristics of sample tree

Species	<i>Larix leptolepsis</i> Gordon
Age (yr.)	60-65
Location	Kyungki-do Kwang-neung
D.B.H. (cm)	4
Number	3
M.C.*	50.2

* Moisture content based on green weight

2. 實驗方法

(1) 適正溫度 및 時間

抽出液 製造를 위한 適正反應溫度 및 反應時間을 測定하기 위해 1% NaOH 溶媒를 基準으로 溫도와 時間의 變數를 表2와 같이하여 抽出한 다음 收率과 反應度를 測定하였다.

(2) 炭酸化 및 sulfonation

Hall⁷⁾ 等에 의해 탄닌成分의 安定化에 기여하는 것으로 밝혀진 炭산화와 sulfonation의 效果를 알아보기 위해 1% NaOH 抽出液에 탄산나트륨(Na₂CO₃), 아황산수소나트륨(NaHSO₃) 및 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 表 3과 같이 해당량 첨가하여 추출한 抽出液의 收率과 反應度를 測定하였다.

(3) 抽出液의 製造

抽出液은 液比를 1:10으로 하여 適正溫度 및 時間에서 抽出한 후 Whatman No. 4 濾過地로 濾過하여 얻었다. sulfonation가 必要한 경우는 0.25%의 아황산나트륨(Na₂SO₃)을 抽出溶媒에 가하였다. 抽出溶媒는 表 4와 같다.

Table 2. Conditions of extraction time and temperature

Extraction liquid	Temperature(°C)	Time(min)
1% NaOH	40	60
	60	90
	80	120
	95	180

Table 3. Carbonation and sulfonation content on 1% NaOH extract liquid

Agents	Content (%) *		
Na ₂ SO ₃	1	2	2.5
Na ₂ CO ₃ : NaHSO ₃ (1 : 1)	1	2	5
Na ₂ SO ₃	0.1	0.2	0.25

* Content based on dry weight of the bark powder

Table 4. Extraction liquids for the preparation of bark extracts.

No.	Extraction liquid
1	Water
2	Water + Sulfonation*
3	1% NaOH
4	1% NaOH + Sulfonation*
5	5% NaOH
6	5% NaOH + Sulfonation*

* 0.25% of sodium sulfite based on dry weight of the bark powder

(4) 收率測定

收率은 抽出前 樹皮粉의 全乾무게에 대한 抽出前 樹皮粉 全乾무게와 抽出後 樹皮粉 全乾무게의 差百分率로서 計算하였다.

(5) 濃度測定 및 調節

濃度는 각 50ml의 抽出液을 105±3°C oven에서 蒸發·冷却·秤量하여 測定하였으며 濃縮器와 蒸溜水로 조절하였다.

(6) pH 測定 및 調節

抽出液의 pH는 23±0.5°C에서 electric digital pH-meter로 測定하여 10% NaOH와 IN-HCl로 調節하였다.

(7) 粘度測定

抽出液의 粘度는 23±0.5°C에서 Brookfield rotational viscometer로 測定하였다.

(8) 反應度 測定

抽出液 內의 反應性페놀物質을 포름알데히드와 결합시킨후 그 沈澱物을 秤量하여 평가하는 Stiasny 數는 다음과 같은 방법에 의해 計算하였다. 37% 포름알데히드 10ml와 IN-HCl 5ml를 0.4% 抽出液 50ml에 첨가한 후 環流冷却器를 부착하고 沸騰點에서 30分 동안 가열하였다. 反應液을 Whatman No. 3 濾過地를 통해 여과하고 固形粉을 세척한 다음 105°C에서 乾燥·秤量하여 다음 식으로 計算하였다.

$$S(\%) = \frac{A}{B} \times 100$$

여기서

S = reactivity(Stiasny-number)

A = dry weight of the soild residue(g)

B = dry weight of the extract(g)

(9) 醗化 時間¹⁴⁾

抽出液의 醗化時間을 測定하기 위해 試驗管에 33% 抽出液 10ml를 넣고 포름알린을 2.5% 혹은 파라포름알데히드를 5%(各各 抽出液의 全乾重量에 대해)가한 다음 95°C 水槽에 試驗管을 넣고 이때의 時間을 試驗開始時間으로 하였다. 지름이 2~3mm인 銳端의 둥근 나무봉으로 계속 저어서 攪拌이 힘들때까지 時間을 測定하였다.

結果 및 考察

1. 適正溫度

적합한 抽出溫度를 구하기 위해 該當溫度에서 1% NaOH 溶媒로 1時間동안 추출한 抽出液의 收率 및 反應度는 表 5 및 그림 1로 나타내었다.

收率は 溫度가 上昇함에 따라 增加하나 그 增加率은 減尠하여 60℃ 이후에는 收率增加가 둔화되었다. 40℃에서 60℃로 溫度가 上昇함에 따라 收率 이 5.1% 增加하였으나 95℃에서의 收率は 80℃에서의 收率에 비해 1.3% 增加하는 것으로 나타났다.

反應度は 40℃에서 60℃로 溫度上昇에 따라 增加하나 그 이후는 減少하였다. 이는 높은 溫度에서 抽出時 反應性 靑澱物質 以外的 抽出物이 抽出됨으로 인해 反應度가 떨어진 것으로 생각된다. 80℃ 抽出液은 60℃ 抽出液에 비해 反應度は 1.4% 減少하나 95℃ 抽出液은 80℃ 抽出液에 비해 2.8%로 더욱 減少하는 것으로 나타났다.

따라서 40℃에서의 抽出은 收率과 反應度가 너무 낮아 不適當하며 95℃에서의 抽出은 收率は 높으나 反應度가 낮아 不適合한 抽出方法이었다. 80℃ 抽出은 60℃에 비해 反應度は 다소 낮으나

그 減少幅이 적으며 收率 이 높기 때문에 가장 적합한 抽出溫度였다.

2. 適正時間

表 6 및 그림 2는 適正抽出時間을 구하기 위해 80℃에서 해당시간 만큼 抽出한 各 抽出液의 收率과 反應度の 測定結果를 보여주는 것이다.

아래표와 그림에서 나타나는 바와 같이 收率은 90分 이후 대체적으로 一定했으며 反應度は 2時間까지는 增加하나 그 이후는 거의 一定하였다. 따라서 60分 抽出은 收率과 反應도가 낮아 適正抽出時間이 될 수 없고 90分 抽出은 反應도가 낮아 不適當하며 180分 抽出은 不必要하게 장시간 추출할 필요가 없으므로 不適合하다. 그러므로 收率과 反應도가 모두 높은 120分の 抽出이 가장 적합한 抽出時間이었다.

이상의 適正溫度 및 時間을 구하기 위한 實驗結果를 볼 때 80℃에서 120分の 抽出이 가장 타당한 것으로 나타났다.

3. 炭酸化 및 疎水化의 效果

(1) 炭酸化의 效果

表 7과 그림 3은 炭酸化의 影響을 알아보기 위해 탄산나트륨을 첨가한 抽出液의 收率 및 反應度の 결과로서 탄산나트륨 첨가시 收率은 1.3-1.5%

Table 5. Influence of extraction temperature on yield and reactivity

Temperature(°C)	40	60	80	95
Yield (%)	28.3	33.4	35.9	36.8
Reactivity (%)	45.4	53.9	52.5	49.7

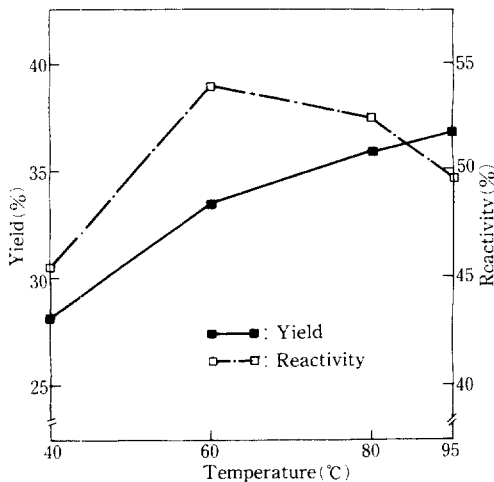


Fig. 1. Influence of extraction temperature on yield and reactivity.

Table 6. Influence of extraction time on yield and reactivity

Time (min)	60	90	120	180
Yield (%)	35.9	38.4	38.6	38.7
Reactivity (%)	53.5	55.7	59.3	59.1

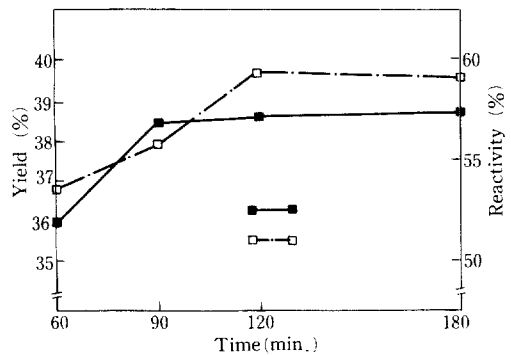


Fig. 2. Influence of extraction time on yield and reactivity.

Table 7. Influence of sodium carbonate content on yield and reactivity

Content (%)*	0	1	2	2.5
Yield (%)	38.6	39.9	39.7	40.1
Reactivity (%)	59.3	65.5	64.3	63.8

* Content based on dry weight of the bark powder.

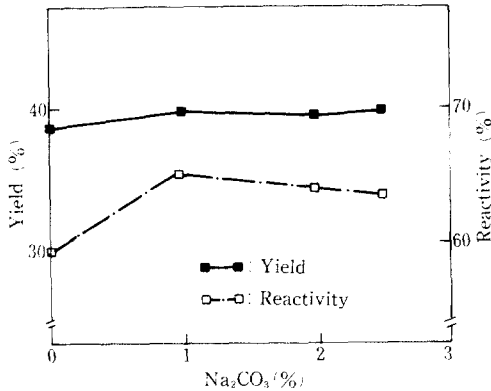


Fig. 3. Influence of sodium carbonate on yield and reactivity.

로 소량 增加하였으며 反應度는 4.5-6.2%로 상당량 增加하였다. 가장 높은 反應度 增加를 보인 1% Na₂CO₃의 添加가 가장 큰 炭酸化 效果를 보였다.

Table 8. Influence of sodium sulfite and sodium bisulfite on yield and reactivity

Content (%)*	0	1	2	5
Yield (%)	38.6	41.5	41.1	39.1
Reactivity (%)	59.3	60.4	55.5	49.7

* Content based on dry weight of the bark powder.

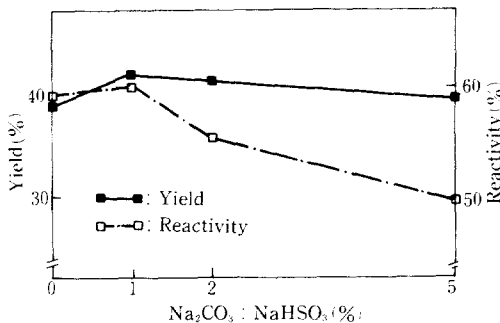


Table 4. Influence of sodium sulfite and sodium bisulfite on yield and reactivity.

(2) 沈澱化의 效果

沈澱化의 效果를 알아보기 위해 아황산수소나트륨과 아황산나트륨을 1:1로 해당량 첨가한 抽出液의 收率과 反應度 測定結果는 表 8 및 그림 4와 같다.

收率과 反應度는 1%에서 가장 높았으며 5%에서는 미첨가한 抽出液보다 오히려 감소하였다. 특히 反應度の 減少가 현저히 나타났다. 炭酸化 效果가 가장 좋은 것으로 나타난 1% Na₂CO₃의 첨가와 비교해 보면 1% Na₂SO₃와 NaHSO₃ 첨가는 收率에 있어서는 1.6% 높았으나 反應도에 있어서는 5.1% 낮았다.

表 9와 그림 5는 아황산나트륨을 첨가하여 추출한 抽出液의 收率과 反應度 測定結果이다.

아황산나트륨의 첨가시에는 收率이 2.6~3.5% 증가하였으며 反應度는 6~8.1%로 높은 증가를 보였다. 炭酸化 效果가 가장 높은 것으로 나타난 0.25% 아황산나트륨 첨가를 비교해 보면 沈澱化가 收率은 2.2%, 反應度는 1.9% 높았다. 따라서 0.25% 아황산나트륨 첨가에 의해 沈澱化가 收率 및 反應度 增大에 가장 큰 效果를

Table 9. Influence of sodium sulfite on yield and reactivity.

Content (%)*	0	0.1	0.2	0.25
Yield (%)	38.6	41.2	42.0	42.1
Reactivity (%)	59.3	65.3	67.1	67.4

* Content based on dry weight of the bark powder.

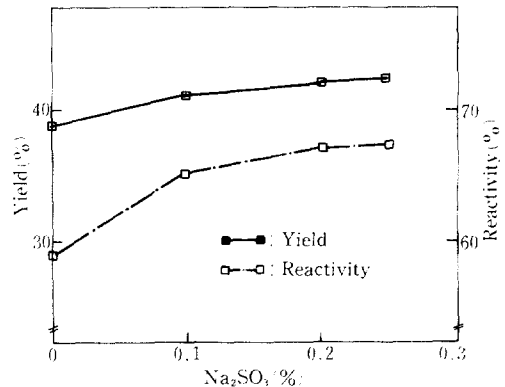


Fig. 5. Influence of sodium sulfite on yield and reactivity.

나타났다.

4. 抽出液의 收率 및 反應度

2시간 동안 抽出하여 얻은 各 抽出液의 收率과 反應도는 表 10과 같다.

설폰화는 收率을 3~4% 增加시켰으며 溫水抽出에서 6.7%, 1% NaOH 抽出에서 8.1% 그리고 5% NaOH 抽出에서 9% 증가하였다.

그림 6은 NaOH 含量이 收率과 反應도에 미치는 影響을 把握하기 위해 설폰화하지 않은 1, 3, 5의 反應도와 收率을 나타낸 것이다. 1% NaOH 에 의한 抽出은 溫水抽出에 비해 收率을 크게 增加시켰으며 그 이후는 완만한 收率증가를 가져왔다. 反應도는 NaOH 添加率이 높을수록 거의 동일한 比率로 減少하였다. 이상에서 볼때 收率을 크게 增加시키며 反應도의 減少가 적은 1% NaOH 抽出이 적합한 것으로 나타났다.

表 11은 다른 樹種과 反應性 페놀物質의 含量을 比較하기 위해 溫水抽出物의 反應도를 표시한 것이다.

表 11에 나타난 바와 같이 本 實驗에서 사용한

Table 10. Yield and reactivity of bark extracts

Extraction Liquid	Yield (%)	Reactivity (%)
1	17.2	68.8
2	20.3	75.5
3	38.6	59.3
4	42.1	67.4
5	44.6	25.8
6	48.2	34.8

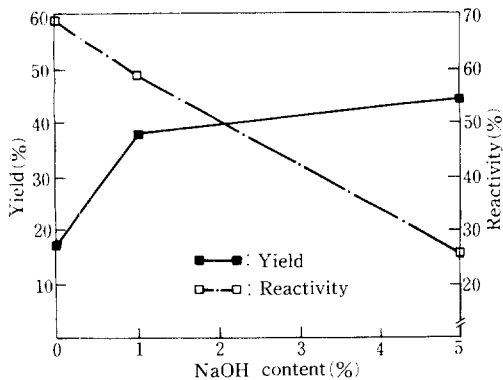


Fig. 6. Yield and reactivity of nonsulfonation bark extracts.

Table 11. Bark extract reactivity of various species

Species	Reactivity	Source
<i>Larix leptolepsis</i>	68.80	Present study
<i>Pinus halepensis</i>	78.5	Voulgaridis ¹³⁾
<i>Pinus brutia</i>	77.9	
<i>Pinus nigra</i>	24.0	
<i>Pinus silvestris</i>	43.4	Dix, Marutzky ⁶⁾
<i>Pinus radiata</i>	65.9	
<i>Picea abies</i>	50.2	

落葉松 樹皮는 *Pinus halepensis*와 *Pinus brutia* 보다는 反應도가 낮았으나 그 外의 樹種보다는 높았다. 따라서 落葉松 樹皮는 反應性 페놀物質의 含量이 비교적 높다는 結論을 얻었다.

5. 粘度 및 醗化時間

名 抽出 方法에 의한 樹皮抽出物質이 接着劑로서 적합한가를 평가하기 위해 粘度和 醗化時間을 測定한 결과는 表 12와 같다.

溫水抽出液과 5% NaOH 抽出液에 비해 1% NaOH 抽出液의 粘度는 매우 높았다. 설폰화는 溫水抽出과 1% NaOH 抽出에서 粘度를 낮게 하였으며 특히 1% NaOH 抽出에서 그러한 현상이 현저하였다. 반면에 5% NaOH 抽出液은 粘度가 낮고 설폰화는 粘度에 별 影響을 미치지 않았다. 즉 다량의 NaOH 添加는 粘性을 낮추는 것으로 나타났다.

醗化 時間은 5% paraformaldehyde를 이용한 것이 2.5% formaldehyde를 이용하는 것보다 컸다. 따라서 貯藏時間을 연장시키기 위해서는 paraformaldehyde를 이용하는 것이 유리할 것이다.

5% NaOH 抽出液은 30分內에 硬化되지 않았는데 이는 낮은 反應도 즉 反應性 페놀物質의 含量이 상대적으로 적기 때문으로 생각된다.

그림 7은 1, 2 및 4의 醗化時間을 나타낸 것으로 가장 낮은 醗化時間은 pH 7~10사이에서 나타났으며 가장 긴 醗化時間은 모두 pH 4에서 얻어졌다.

落葉松(*Larix leptolepsis*) 樹皮抽出物의 特性과 木材接着劑化의 可能性을 구명하기 위해 適正溫度 및 時間, 炭酸化 및 설폰化의 效果, 收率 및 反應도와 粘度 및 醗化時間을 測定하여 다음과 같은

Table 12. Viscosity and gelation time of bark extract

Extraction liquid	Viscosity (mPas.)	Gel tim (sec.)					
		5% Paraformaldehyde			2.5% Formaldehyde		
		pH=3	4	5	7	10	pH=4
1	97	152	172	153	61	57	96
2	64	157	179	151	54	58	103
3	29,754*	-	-	-	-	-	-
4	1,254	81	89	87	69	97	64
5	21	No curing achieved within 30min					
6	29	No curing achieved within 30min					

* Gelation time not measured due to very high viscosity

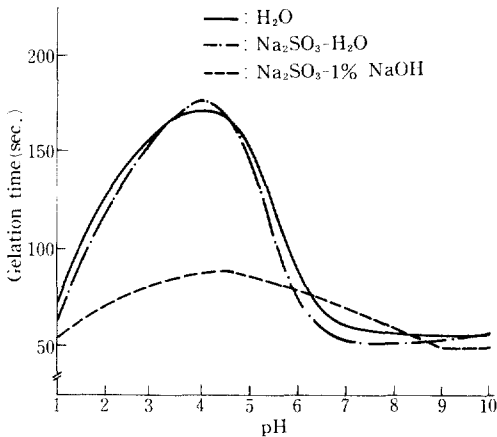


Fig. 7. Relationship between the gelation time and pH of *Larix leptolepsis* bark extracts.

結論을 얻었다.

1. 收率과 反應度가 모두 높은 80°C에서 120분의 抽出이 適正溫度 및 時間이었다.
2. 炭酸化는 1% Na₂CO₃에서, 沈酸化는 1% Na₂SO₃ : NaHSO₃와 0.25% Na₂SO₃에서 가장 큰 效果를 가져왔으며 이들 중 0.25% Na₂SO₃에 의한 沈酸化가 收率과 反應도를 가장 크게 증가시켰다.
3. 溫水抽出液의 收率은 17.2%이며 1% NaOH와 5% NaOH 抽出液의 收率은 각각 38.6%와 44.6%이었다.
4. 溫水抽出液의 反應도는 68.8%로 가장 높았으며 1% NaOH와 5% NaOH 抽出液의 反應도는 각각 49.3%와 25.8%이었다.
5. 各 抽出液은 33% 濃度에서 粘度變化가 매우 심했다. 특히 1% NaOH 抽出液은 粘度가 매우 높았으며 5% NaOH 抽出液은 오히려 낮은 粘度였다.

6. 抽出液의 凝胶時間은 pH 7-10에서 가장 낮은 값을 나타냈으며 pH 4에서 가장 높은 값을 나타냈다. 파라포름알데히드의 이용은 37% 포름알데히드보다 凝胶時間을 더 연장시켜 주었다.
7. 溫水抽出의 沈酸化와 1% NaOH 抽出의 沈酸化를 除外한 다른 抽出方法은 높은 粘度(1% NaOH 抽出)와 非硬化性(5% NaOH 抽出, 5% NaOH 抽出의 沈酸化)때문에 부적합한 것으로 밝혀졌다.
8. 接着劑로의 이용이 적합한 것으로 나타난 抽出液 중 溫水抽出과 溫水抽出의 沈酸化는 뛰어난 반면 1% NaOH 抽出의 沈酸化는 收率面에서 有利한 것으로 나타났다.

引用 文 獻

1. Ayla, C. and N. Parameswaran. 1980. Macro- and microtechnological studies on beechwood panels bonded with *Pinus brutia* bark tannin. Holz Roh-Werkstoff 38 : 449-451.
2. Chen, C.M. 1982. Effects of extraction on the quantity of formaldehyde requirement in reaction of extractives of bark and agricultural residues with formaldehyde. Holzforsch-nug 36 : 65-70.
3. _____ . 1982. Copolymer resins of bark and agricultural residue extracts with phenol and formaldehyde : 40% weight of phenol replacement. Forest Prod. J. 32 : 35-40.
4. Dalton, L.K. 1953. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. Austration J. Appl. Sci. 1 : 54-70.
5. Dix, B. and R. Marutzky. 1983. Untersuchun-ger zur Gewinnung von Polyphenolen aus

- Nadelzrinden. Holz Roh-Werkstoff 41 : 45-50.
6. _____. 1984. Verleimung von Spanlatter mit Tannin-formaldehydräzen aus den Rindeuextralet von *Pinus radiata*. Holz Roh-Werkstoff 42 : 209-217.
 7. Hall, R.B., J.H. Leonard and G.A. Nicholls. 1960. Bonding particle-board with bark extractives. Forest Prod. J. 10 : 263-272.
 8. Hathway, D.E. 1962. The condensed tannins. Wood extractives and their significance to the pulp and paper industry. Edit. W.E. Hills. Academic Press 191-228.
 9. Herrick, F.W. and L.H. Bock. 1958. Thermosetting exterior-plywood type adhesives from bark extracts. Forest Prod. J. 8 : 296-274.
 10. Liiri, O., H. Sairanen, H. Kilpelainen and A. Kivisto. 1982. Bark extractives from spruce as constituents of plywood bonding agents. Holz Roh-Werkstoff 40 : 51-60.
 11. Pizzi, A. 1982. Pine tannin adhesives for particleboard. Holz Roh-Werkstoff 40 : 293-301.
 12. Schmidt, O., C. Ayla and G. Weissman. 1984. Mikrobische Behandlung von Fichtenrinde-Hi wasserextrakten zur Herstellung von Leimharzen. Holz Roh-Werkstoff 42 : 287-292.
 13. Voulgaridis, E., A. Grigoriou and C. Passialis. 1985. Investigation on bark extractives of *Pinus halepensis*. Holz Roh-Werkstoff 43 : 269-272.
 14. _____. 1986. Personal letter.
 15. Weissman, G. and C. Ayla. 1984. Untersuchung der Rinde von *Pseudotsuga menziesii*. Holz Roh-Werkstoff 42 : 203-207.
 16. _____. 1984. Untersuchung der Rinde von *Pinus canariensis*. Holz Roh-Werkstoff 42 : 457-459.
 17. Yazaki, Y. 1983. Ultrafiltration of extractives from *Pinus radiata* bark. Holzforschung 37 : 87-90.
 18. _____. 1984. Viscosity of extracts from *Pinus radiata* bark. Holzforschung 38 : 79-84.
 - 19.窪田實・平田三郎・齊藤勝. 1984. 카라마ツ樹皮抽出物の木材接着劑への利用(第4報). 林産試月報 395 : 10-14.
 - 20.窪田實, 青山正和, 駒澤克己. 1985. 카라마ツ樹皮抽出物の木材接着劑への利用(第5報). 林産試月報 397 : 7-13.
 - 21.李弼宇. 1981. 왕촉맥간, 송수피, 소맥, 리기다송엽, 잣나무엽 및 목분을 이용한 단판의 접착증량에 관한 연구. 韓國林學會誌 51 : 41-50.
 22. _____. 1983. 樹皮 및 파티클보오드 廢棄粉末을 利用한 合板의 增量에 關한 研究. 木材工學 11(1).
 - 23.李華珩. 1977. 韓國產 主要樹種樹皮의 理學的性質에 關한 研究. 韓國林學會誌 33 : 33-58.
 24. _____. 1978. 韓國產 主要樹種樹皮의 化學的性質에 關한 研究. 韓國林學會誌 40 : 63-69.
 - 25.崔炳東. 1984. 樹皮를 利用한 重金屬汚染除去에 關한 研究. 木材工學 12(3) : 9-14.