

針葉樹材 内部水分移動과 擴散活性化에너지*1

강 호 양*2

Moisture Movement in Softwood and its Activation Energy *1

Ho-Yang Kang *2

ABSTRACT

Three kinds of specimens(radiata pine sapwood, radiata pine heartwood and w.hemlock heartwood) were dried at four temperature levels (30, 40, 50 and 60°C) in an environmental chamber. Unsteady-state diffusion coefficients were calculated from obtained drying rates by using infinite slab equation for first half of sorption and interval diffusion equation for second half of sorption.

Activation energies for moisture diffusion in wood were calculated from the diffusion coefficients obtained at four temperatures. In most cases diffusion coefficients for radial movement were higher than those for tangential movement. Activation energy differences between sapwood and heartwood weren't significant for radial movement, but were significant for tangential movement. Most activation energies calculated from drying rates were lower than heat of water condensation(about 11,000cal/mole). Specially the average activation energy for sapwood tangential movement was only 5,000cal/mole

1. 緒 論

섬유포화점이하에서 목재내 수분이동은 주로 擴散에 의하여 일어나기 때문에 목재내부수분擴散係數(이하 擴散係數)는 목재건조속도와 밀접한 관계를 갖는다. 擴散係數는 온도, 함수율 등의 목재외적인자에 대해 영향을 받을 뿐만 아니라 비중, 수분이동경로, 수분이동방

향, 심재와 변재, 해부학적 구조 등 목재내적인자에 대해서도 많은 영향을 받는다. 본연구에서는 침엽수재를 이용하여 접선방향과 방사방향, 심재와 변재간의 擴散係數와 活性化에너지를 비교하여 목재의 해부학적 구조에 따른 수분이동기작을 밝혀내고 活性化에너지를 계산하므로써 擴散係數와 온도의 관계를 조사하였다.

*1. 接受 1991年 8月 24日 Received August 24, 1991.

本 研究는 1990年度 韓國科學財團의 研究費(新進)支援으로 遂行되었음.

*2. 忠南大學校 農科大學, College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea.

목재내擴散에는 結合水擴散(bound water diffusion)과 蒸氣擴散(vapor diffusion)이 있는데 結合水擴散은 물분자가 세포벽을 통과할 때 일어나며 蒸氣擴散은 물분자가 세포내강과 벽공 등의 공간을 이동할 때 일어난다. 擴散속도는 蒸氣擴散이 結合水擴散보다 훨씬 빠르나 蒸氣擴散은 온도의 영향을 별로 받지 않는다(Tarkow and Stamm, 1960). 따라서 물분자가 목재내에서 이동할 때 蒸氣擴散과 結合水擴散이 어떠한 비율로 일어나느냐에 따라 擴散係數와 擴散係數의 온도의존도가 결정된다고 할 수 있다.

침엽수재의 해부학적구조가 擴散에 미치는 영향을 살펴보면 벽공의 대부분이 방사면에 존재하기 때문에 방사방향보다 접선방향으로 蒸氣擴散이 더 많이 일어나며, 방사방향으로는 수선조직이 발달하여 방사방향의 수분이동을 도와준다고 할 수 있다(Siau, 1984). 또 침엽수의 세포들은 방사방향으로 배열하여 있으나 접선방향으로는 엇갈려 있기 때문에(Hart, 1964)접선방향과 방사방향의 擴散係數差를 나타낼 가능성이 있다. Skaar(1958)는 너도밤나무를 이용할 실험을 통하여 방사방향의 擴散係數가 접선방향 보다 크다는 것을 보였으며 그 이유는 너도밤나무 전체부피의 20%에 달하는 수선조직 때문이라고 주장하였다.

2. 計算式

본 연구를 위하여 아래와 같은 계산식을 사용하였다.

2.1 擴散係數式

擴散係數는 다음의 두가지 식을 이용하여 계산하였다. 첫번째 식은 무한평판식(infinite slab equation)으로 건조초기 목재의 내부의 함수율의 변화가 없거나 아주적을 때 유효하기 때문에 건조전반기의 건조속도데이터를 이용하여 구하였다(Comstock, 1963;Biggerstaff,

1965;Crank, 1975). 두번째 식은 McNamara와 Hart(1971)가 유도한 微分擴散식(interval diffusion equation)으로 건조말기에 유효하기 때문에 건조후반기의 건조속도데이터를 이용하여 구하였다. 두 식 모두 Fick의 擴散 제2법칙을 유도하여 풀것으로 자세한 유도식은 참고문헌(Custers, 1947;Crank, 1975;McNamara and Hart, 1971)을 참조하기 바란다.

1) 無限平板式

$$D = \frac{\pi a^2 E^2}{4t} \dots\dots\dots (1)$$

D : 擴散係數(cm²/sec)

a : 판재두께의 1/2

E² : 시간 t일때 판재 평균함수율의 변화비 (%)

π : 3.14159 ...

2) 微分擴散式

$$D = -(2a/\pi)^2 b \dots\dots\dots (2)$$

D : 擴散係數(cm²/sec)

a : 판재두께의 1/2

π : 3.14159 ...

b : 평균함수율에 대한 건조속도의 경사도. 擴散係數는 항상 +이므로 경사도는 흡습 때나 방습때나 항상 -이다.

2.2 活性化에너지

擴散係數와 온도의 관계를 가장 잘 나타내주는 것이 Arrhenius식인데 목재에 대한 이식의 정당성은 여러 연구자에 의해서 증명이 되었다(Choong1965 : Skaar와 Babiak, 1982). Arrhenius식은 다음과 같이 표기될 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \text{ 또는 } \ln D = A - E/RT \dots\dots\dots (3)$$

D : 온도 T에서의 擴散係數(cm²/sec)

D₀ 와 A : 상수

R : 이상기체상수(1.9872cal/K mole)

T : 절대온도(K)

E : 活性化에너지(cal/mole)

위의 식(4)를 이용하여 活性化에너지는 $1/T$ 에 대한 $\ln D$ 분포도에서 구할 수 있다.

活性化에너지는 목재내 물분자가 한곳에서 다른곳으로 이동하는데 필요한 에너지를 뜻하기 때문에 그 값이 크면 클수록 이동에 어려움이 크다고 할 수 있다. Choong(1965)은 그 자신의 실험을 통하여 活性化에너지가 8500cal/mole이라고 발표하였으나 Bramhall(1979)은 이 값에 의문을 표시하며 活性化에너지는 물의 응축열(10343cal/mole)에 흡착열을 더한 값이 될 것이라고 예측하였다.

3. 材料準備 및 實驗方法

공시수종은 국내에서 가장 많이 사용되는 수종인 칠레송(Pinus radiata)과 미송(Western hemlock, Tsuga heterophylla)으로 하였다.

원목에서 방금 제재된 30mm두께의 칠레송과 미송을 제재소로 부터 구입하여 供試板材로 사용하였다. 연구계획시에는 수종별로 심재와 변재를 구분하여 供試板材를 준비하려고 하였으나 실제로는 칠레송은 심재가 적고 미송은 변재가 적어 일반적으로 제재된 판재에서는 칠레송심재와 미송변재를 구하기 어려웠다. 다행히 칠레송심재시편은 변재판재에 붙어있는 부분에서 골라서 몇개라도 만들 수 있었으나 미송변재시편은 구하지 못하였다.

각수종별, 심변재별로 곧은결판재와 무늬결판재로 구분하여 양면대패한 후 각판재에서 길이 155mm 폭 85mm의 供試板材를 잘라냈다. 네가지 온도수준에서 건조하여 서로 비교하기 때문에 한그룹의 4개 시편을 供試板材의 같은 부위에서 잘라내어 서로의 시편조건이 가능한 한 일치하도록 하였다.

잘라낸 시편은 윗면과 아랫면을 제외한 모

서리 4면을 흑색에너멜페인트로 3회 도장하여 모서리를 통한 수분증발을 가능한한 줄였다. 시편의 생재부피는 시편의 길이, 폭, 높이를 버니어캘리퍼스로 0.1mm까지 재어 구하였다. 이 시편의 생재부피는 시편의 생재비중을 구하는데 사용되었다.

擴散係數의 측정은 섬유포화점이하에서 실시되어야 하므로 생재상태에 供試試片을 히터와 가습기를 가동시키지 않고 fan만 가동시킨 온습도조절기에서 섬유포화점까지 건조시켰다. 전건법으로 낸 供試試片의 생재함수율은 칠레송변재와 미송심재가 각각 60-140%와 25-65%의 큰 편차를 보인 반면 칠레송심재는 22-27%의 고른 함수율을 나타냈다. 미송(Western hemlock)심재의 생재함수율은 일반적으로 큰 편차를 나타내는데 경우에 따라서는 30-150%까지 나타낸다고 보고되었다(Kozlik at al., 1972).

칠레송변재의 평균함수율이 30%에 도달한 후 供試試片을 커다란 비닐주머니 4개에 나누어 넣고 비닐주머니를 봉하여 실내온도에서 15일간 방치하여 목재내 수분경사가 줄어들도록 하였다. 함수율 30%까지 건조하는 동안에 할열이나 곰팡이가 발생한 시편이 포함된 그룹은 모두 버렸다.

건조는 온습도조절기에서 실시하였으며 건조스케줄은 표1과 같이 평행함수율은 같으나 건조온도는 서로다른 4개의 스케줄을 사용하였다. 온습도조절기에 넣은 試片은 초기에는 1시간마다, 후기에는 4-5시간마다 꺼내어 전자저울로 무게를 0.01g까지 재고 건조후에 試片의

Table 1. Drying schedules used for this study.

| Temperature(°C) | | EMC(%MC) |
|-----------------|----------|----------|
| Dry-bulb | Wet-bulb | |
| 30.0 | 16.9 | 5.0 |
| 40.0 | 24.0 | 5.0 |
| 50.0 | 31.7 | 5.0 |
| 60.0 | 40.0 | 5.0 |

전건무게를 재어 습수율로 변환하였다. 무게측정시간을 가능한한 짧게하여 시편의 무게와 온도의 변화를 최대한 줄였다. 본 실험에 사용된 온습도조절기는 영국 FISON사의 Environmental Equipment로 0°C~100°C의 건구온도 작동범위와 45%~95%의 상대습도 작동범위를 가지고 있다.

본 연구에 사용된 시편의 종류, 약자 그리고 시편의 수는 다음과 같다.

PST(radiata Pine Sapwood Tangential diffusion)7세트

PSR(radiata Pine Sapwood Radial diffusion)3세트

PHT(radiata Pine Heartwood Tangential diffusion)2세트

PHR(radiata Pine Heartwood Radial diffusion)2세트

HHT(western Hemlock Heartwood Tangential diffusion)8세트

HHR(western Hemlock Heartwood Radial diffusion)2세트

4. 結果 및 考察

후반기 확산계수식(식(2))의 "b"값을 구하는 방법을 그림 1에 표시하였다. 건조후기 건조속도값에 대하여 직선회귀식을 구한후 직선회귀식의 경사를 "b"값으로 사용하였다. 표2에 전반기 확산계수와 후반기 확산계수를 비교하였다. 후반기 확산계수가 전반기 확산계수보다 건조온도, 확산방향, 심변재에 상관없이 항상 크게 나타났다. 그 이유는 밝혀지지 않았으나 두 확산계수가 서로 다른 식으로 구했다는 사실을 감안한다면 그차이는 그리 크다고 할 수 없다. 내수수분 확산에 관한 논문(Stamm, 1959; Biggerstaff, 1965; Choong, 1965)은 대부분 식(1)을 이용하여 전반기 확산계수를 구하여 사용하였으나 식(1)은 목재가 주어진 환경에 안정되기 前의 건조 또는 흡습초기의 데이터를 이용

하여야 하기 때문에 초기 건조속도를 측정할 때 주의를 기울여야 한다.

전반기 확산계수를 이용하여 온도별로 접선방향과 방사방향의 값을 막대그래프로 비교하였다(그림2). 후반기 확산계수를 이용하여 구한 그래프도 같은 결과를 나타냈다. 대부분의 경우 방사방향 확산계수가 접선방향 확산계수보다 크게 나타났다. 이는 방사방향으로 늘어난 수선조직의 영향(Skaar, 1958)과 세포의 방사방향배열의 영향(Hart, 1964)으로 볼 수 있다. 그러나 칠레송변재의 경우 높은 온도에서는 위와 같이 나타났으나 낮은 온도에서 접선방향 확산계수가 방사방향 확산계수보다 크게 나타

Table 2. Average diffusion coefficients obtained from the 1st and 2nd half sorption data.

| Temperat. ure(°C) | No.of specimen | Diffusion coefficient(cm ² /sec×10 ⁶) | | | |
|----------------------|-------------------|--|---------------|--------------|------|
| | | 1st half | 2nd half | 1st/2nd | |
| PST | 30 | 7 | 0.352(0.059*) | 0.501(0.105) | 0.70 |
| | 40 | 7 | 0.500(0.057) | 0.678(0.057) | 0.74 |
| | 50 | 7 | 0.555(0.077) | 0.751(0.104) | 0.74 |
| | 60 | 7 | 0.809(0.091) | 1.048(0.303) | 0.77 |
| PSR | 30 | 3 | 0.301(0.014) | 0.451(0.013) | 0.67 |
| | 40 | 3 | 0.426(0.019) | 0.614(0.058) | 0.69 |
| | 50 | 3 | 0.634(0.012) | 0.821(0.026) | 0.77 |
| | 60 | 3 | 1.072(0.042) | 1.483(0.028) | 0.72 |
| PHT | 30 | 2 | 0.420(0.094) | 0.579(0.051) | 0.72 |
| | 40 | 2 | 0.475(0.084) | 0.688(0.006) | 0.69 |
| | 50 | 2 | 0.754(0.097) | 0.906(0.030) | 0.83 |
| | 60 | 2 | 1.145(0.142) | 1.806(0.807) | 0.63 |
| PHR | 30 | 2 | 0.372(0.043) | 0.501(0.012) | 0.74 |
| | 40 | 2 | 0.610(0.054) | 0.838(0.010) | 0.73 |
| | 50 | 2 | 0.898(0.004) | 1.004(0.032) | 0.89 |
| | 60 | 2 | 1.173(0.066) | 1.810(0.015) | 0.65 |
| HHT | 30 | 8 | 0.261(0.034) | 0.389(0.038) | 0.67 |
| | 40 | 8 | 0.338(0.047) | 0.568(0.040) | 0.60 |
| | 50 | 8 | 0.554(0.113) | 0.703(0.084) | 0.79 |
| | 60 | 8 | 0.812(0.135) | 1.498(0.128) | 0.54 |
| HHR | 30 | 2 | 0.408(0.012) | 0.432(0.036) | 0.95 |
| | 40 | 2 | 0.582(0.007) | 0.621(0.038) | 0.93 |
| | 50 | 2 | 0.821(0.065) | 0.832(0.015) | 0.99 |
| | 60 | 2 | 1.219(0.089) | 1.833(0.038) | 0.66 |

* : Sample standard deviations.

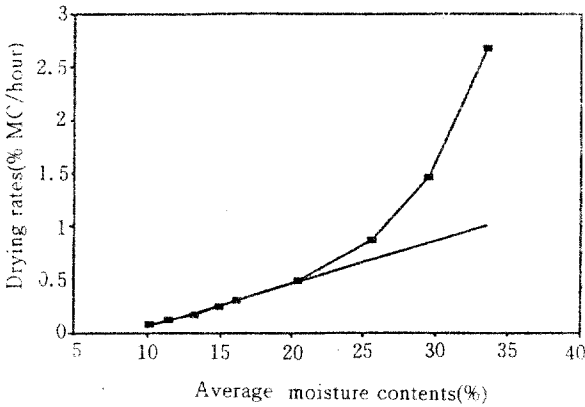


Fig. 1. Drying rate curve for radiata pine sapwood and its linear regression fitted to the 2nd half of sorption. It is used for interval diffusion equation.

났다. 그 이유는 변재의 벽공은 막혀있지 않으므로 접선방향으로 蒸氣擴散에 의한 수분이동이 많이 일어났기 때문이라고 설명할 수 있다. 또 온도가 증가함에 따라 結合水 擴散속도는 증가하나 蒸氣擴散속도는 온도에 크게 영향을 받지 않기 때문에 높은 온도에서는 結合水擴散이 주로 일어나는 방사방향擴散係數가 더 크게 나타났다고 볼 수 있다.

그림2에서 칠레송 변재와 심재의 擴散係數를 비교해 보면 각온도에서 접선방향과 방사방향 모두 심재의 擴散係數가 변재의 擴散係數보다 크게 나타났다. 이론적으로 심재에는 추출물이

많아 수분의 擴散을 방해하기 때문에 변재보다 擴散속도가 느린것이 원칙이나 본실험에 사용된 심재의 생재비중(평균 0.33)은 변재의 생재비중(평균 0.42)보다 작기 때문에 당연히 높은 擴散係數를 나타낸 것 같다.

식(3)을 이용하여 구한 각 시편별 活性化에너지를 그림3에 비교하였다. 전반기 擴散係數를 이용하여 구한 活性化에너지와 후반기 擴散係數를 이용하여 구한 活性化에너지를 별차이를 나타내지 않았다. 중요한 점은 심재에서는 수중에 상관없이 접선방향과 방사방향의 活性化에너지가 비슷하게 나타났으나 변재에서는 접선방향과 방사방향의 活性化에너지 차이가 뚜렷하다는 것이다. 또 변재의 방사방향 活性化에너지는 심재의 活性化에너지와 비슷하게 나타났다는 사실도 주의깊게 관찰해 볼 필요가 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 수분의 방사방향 이동은 대부분 세포벽을 통한 結合水이동에 의하기 때문에 심재와 변재사이에 온도의존성(즉 活性化에너지)의 차이를 나타내지 않지만 접선방향 이동은 어느정도 벽공을 통한 蒸氣擴散에 의해 일어나기 때문에 방사방향의 活性化에너지와 차이를 나타낸다. 그러나 심재의 경우 방사면에 존재하는 벽공이 추출물에 의해 막혀있기 때문에 접선방향 수분이동이 주로 세포벽을 통한 結合水이동에 의하므로 방

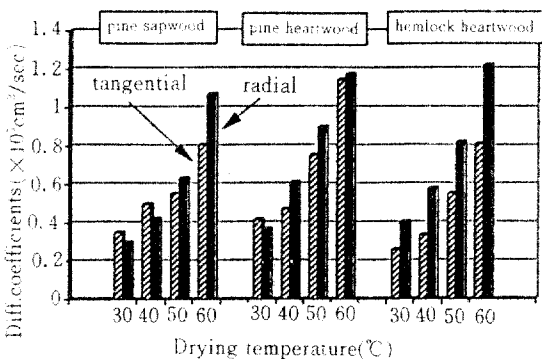


Fig. 2. Comparison of tangential with radial diffusion coefficients for three groups. Data were obtained from the 1st half of sorption.

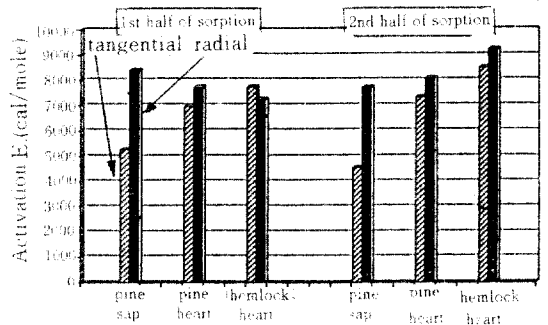


Fig. 3. Activation energies for tangential and radial diffusion for three groups. Activation energies for pine sapwood tangential diffusion are exceptionally low.

사방향과 비슷한 活性化에너지를 나타낸다. 다시말해 칠레송변재에서 접선방향 活性化에너지가 방사방향 活性化에너지 보다 뚜렷이 낮은 이유는 접선방향으로의 蒸氣擴散 때문이라고 할 수 있다. 역으로 이러한 사실이 蒸氣擴散은 結合水擴散보다 온도의존성이 낮다는 것을 증명한다.

Stamm의 jump theory(1964)에 의하여 목재의 擴散活性化에너지는 물분자가 흡착점에서 인력을 끊고 뛰어올라 이동하기에 편리한 자유분자로 되는데 필요한 에너지이기 때문에 물의 응축열 또는 증발열(약 11,000cal/mole)과 같거나 비슷하다고 할수 있다. 그러나 본연구에서는 얻은 活性化에너지는 물의 응축열보다 낮았으며 특히 칠레송변재접선방향의 경우 물의 응축열의 절반 밖에 되지 못했다.

擴散係數를 이용하여 구한 活性化에너지는 목재내 수분이동에 필요한 에너지를 나타내는 것으로 비중이 클수록 수분이동이 어렵기 때문에 活性化에너지는 목재비중과 상관이 있으리라 짐작할 수 있다. 그림 4에 생재비중에 따른 活性化에너지를 표시하였다. 심재의 생재비중이 변재보다 작았으나 活性化에너지는 변재보

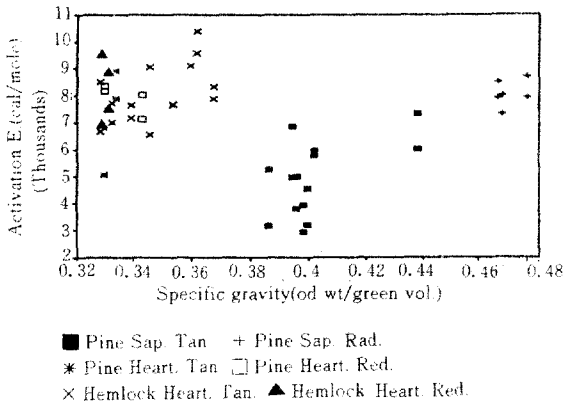


Fig.4. Activation energy vs. specific gravity (oven-dry weight-green volume basis). There are two groups: one for heartwood and another for sapwood. Within a group activation energies apparently increase with specific gravities.

다 높았다. 活性化에너지와 비중의 관계만 생각한다면 비중의 증가에 따라 活性化에너지도 증가하여야 하지만 심재와 변재는 해부학적 구조차이 때문에 완전히 별개의 두 그룹을 형성하였다(그림4). 심재 또는 변재는 그룹만 놓고 해석한다면 活性化에너지는 비중에 따라 어느 정도 증가하는 경향을 나타낸다고 할 수 있다. 결론적으로 말하면 擴散活性化에너지 다시말해 擴散係數의 온도의존도는 擴散방향의 해부학적구조에 의해 크게 영향을 받는다고 할 수 있다.

5. 結 論

국내에서 많이 사용하고 있는 칠레송 심변재와 미송심재를 이용하여 접선방향과 방사방향, 심재와 변재 간의 擴散係數와 活性化에너지를 비교하여 목재의 해부학적 구조와 내부수분擴散속도의 관계를 조사하였으며 活性化에너지를 계산하므로써 擴散係數와 온도의 관계를 조사하였다. 그 結果는 다음과 같다.

1. 후반기擴散係數가 전반기擴散係數보다 항상 크게 나타났으나 그차이는 그리 크지 않았다.
2. 낮은온도에서의 칠레송변재의 擴散係數를 제외하고는 온도, 심변재에 상관없이 방사방향擴散係數가 접선방향擴散係數보다 높게 나타났다.
3. 본연구에서 擴散係數에 의해 계산한 活性化에너지는 물의 응축열(약 11,000cal/mole) 보다 낮았으며 특히 칠레송접선방향의 경우 겨우 5,000cal/mole 정도였다.
4. 심재에서는 수종에 상관없이 접선방향과 방사방향의 活性化에너지가 비슷하였으나 칠레송변재에서는 접선방향의 活性化에너지가 방사방향의 活性化에너지보다 뚜렷하게 낮았다.
5. 칠레송변재의 방사방향活性化에너지는 비중의 차이에도 불구하고 칠레송심재와 미송

심재의 접선방향과 방사방향의 活性化에너지와 비슷한 값을 나타내었다.

6. 심재와 변재의 活性化에너지는 비중과는 상관없이 뚜렷이 서로 다른 두 그룹을 형성하여 비중보다는 해부학적구조와 수분이동경로가 活性化에너지에 더 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 그러나 각 그룹내에서는 비중에 따라 活性化에너지가 증가하는 경향을 나타내었다.

参 考 文 獻

1. Biggerstaff, T. 1965. Drying diffusion coefficients in wood: as affected by temperature. *Forest Prod. J.* 15: 127--134.
2. Bramhall, G. 1979. Sorption diffusion in wood. *Wood Science* 12(1): 13-3.
3. Choong, E.T. 1965. Diffusion coefficients of softwoods by steady state and theoretical methods. *Forest Prod. J.* 15(1): 21-27
4. Comstock, G.L. 1963. Moisture diffusion coefficients in wood as calculated from adsorption, desorption, and steady state data. *Forest Prod. J.* 13: 97-103.
5. Crank, J. 1975. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford University Press, England.
6. Custers, J.F.H. 1947. Diffusion of water into a polymer. *J. Polymer Science* 2: 301-305.
7. Hart, C. A. 1964. Theoretical Effect of gross anatomy upon conductivity of wood. *Forest Prod. J.* 14(1):25-32.
8. Kozlik, C. J. et al. 1972. Reducing variability in final moisture content of kiln-dried western hemlock lumber. *Forest Prod. J.* 22(7):24-31
9. McNamara, W.S. and C.A. Hart. 1971. An analysis of interval and average diffusion coefficients for unsteady-state movement of moisture in wood. *Wood Science* 4(1): 37-45.
10. Siau, J.F. 1984. *Transport Processes in wood*. Springer, New York.
11. Skaar, C. 1958. Moisture movement in beech below the fiber saturation point. *Forest Prod. J.* 8:352-357.
12. Skaar, C and M.Babiak. 1982. A model for bound-water transport in wood. *Wood Sci. Tech.* 16:123-138.
13. Stamm, A.J. 1959. Bound-water diffusion into wood in the fiber direction. *Forest Prod. J.* 9(1):27-31.
14. Stamm, A.J. 1964. *Wood and Cellulose Science*. The Ronald Press Company, New York.
15. Tarkow, H. and A. J. Stamm. 1960. Diffusion through air-filled capillaries of softwoods: I. Carbondioxide. *Forest Prod. J.* 10(5):247-250.