

기상열화가 방부처리재의 구리성분 용탈에 미치는 영향*1

이 명 재*2† · 이 동 흡*2 · 김 규 혁*3

Effect of Accelerated Weathering on the Leaching of Copper from Preservative Treated Wood*1

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

요 약

본 연구는 앞서 발표한 「수용성 방부처리재의 촉진 기상열화 저항성 평가」의 부속실험으로서 기상열화가 방부처리재의 유효성분 중 구리의 용탈에 미치는 영향을 평가하기 위하여 수행되었다. ACQ, CCA, CuAz 처리시편을 대상으로 실시한 자외선 조사 유무에 따른 기상열화 조건에서 공통된 유효성분인 구리의 용탈량은 방부제의 종류에 관계없이 인공강우만 실시했을 때보다 자외선 조사를 함께 곁했던 시편에서 높게 나타났다. 방부처리 전후와 방부처리재의 촉진열화 전후의 목재표면을 FTIR을 이용하여 분석하였는데, 그 결과 구리가 정착되는 것으로 판단되는 1731 cm⁻¹, 1625 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹ 흡수대가 촉진열화에 의해 큰 변화를 나타냈다. 이는 리그닌과 결합되었던 구리가 리그닌의 자외선 열화시 리그닌과 함께 용출 되었음을 시사한다.

ABSTRACT

This is the second in a series of reports on the evaluation of weathering durability of waterborne preservative treated wood by accelerated weathering. The leaching of copper from ACQ-, CCA-, and CuAz-treated samples during weathering was increased by UV irradiation, when compared between full weathering and water-only weathering. The FTIR spectra of the weathered ACQ-, CCA-, CuAz-treated samples at 1731 cm⁻¹, 1625 cm⁻¹, 1510 cm⁻¹, which are related to the fixation of copper, were different from those of unweathered controls. This result means that UV irradiation can weaken the chemical bond between lignin and copper and/or extraction of lignin-copper complex can be occurred when lignin erode away by weathering.

* 1 접수 2002년 9월 12일, 채택 2002년 10월 16일

* 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)

Keywords: waterborne preservative, accelerated weathering, leaching of copper, FTIR, fixation of copper, lignin-copper complex

1. 서론

생물열화에 쉽게 노출이 되는 야외사용 목재는 방부처리를 함으로써 내구성을 증대시킬 수 있으며, 완전히 정착된 방부처리제의 사용으로서 방부제의 유효 성분 용탈 역시 방지할 수 있다는 사실은 이미 널리 알려진 바 있다. 특히 수용성 방부제 중에는 구리화합물을 포함하고 있는 것이 많으며, 이 구리화합물은 리그닌 및 일부 헤미셀룰로오스에 정착되어지는 것으로 알려져 있다. 즉, 낮은 pH 값에서는 헤미셀룰로오스가 이온교환을 위한 주요 위치가 되며, 높은 pH에서는 리그닌이 중요한 이온교환 위치가 된다고 보고되어진다(Rennine, 1987; Cooper, 1991; Pizzi, 1982). 구리와는 주요한 결합부위로서는 헤미셀룰로오스의 carboxylic group 및 리그닌의 phenolic group이 제시(Pizzi, 1982; Craciun and Kamdem, 1997)되고 있는데, 리그닌의 phenolic group을 포함한 리그닌 자체는 목재의 광열화 과정에서 우선적으로 열화를 받는 부분이기도 하다(Feist and Hon, 1984). 이러한 관련성으로 미루어 볼 때, 리그닌에 정착하게된 방부제 유효성분(구리)은 기상열화가 진행됨에 따라 변화를 일으킬 수 있다는 추측이 가능하다.

그러므로 본 연구에서는 기상열화가 방부처리제의 유효성분 중 구리의 용탈량에 미치는 영향을 조사하고, 변화가 있다면 왜 그런지에 대한 원인을 분석하고자 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 방부제 ACQ-1, CCA-3, CuAz 약액을 각각 2%(w/w) 농도로 처리한 것을 공시재료 하였다. 방부처리는 총세포법

(760 mmHg의 감압으로 10분간 전배기 - 15 kg/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. 방사단면이 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 18분간의 인공강우(증류수 사용)를 1 cycle로 하는 촉진 열화시험을 100시간 단위로 나누어 최장 400시간 동안 실시하였다. 이때 시편 표면으로부터 밑으로 흘러내린 용액을 수집(100시간×4회)하여 용탈 성분 분석에 사용하였다.

2.3. 용탈된 구리성분의 정량

시료(촉진열화 시험중 시편 표면을 씻고 밑으로 흘러내린 용액)를 일단 여과하여 불순물을 제거한 후, 원자흡광광도계(AAS, Shimadzu 6601F)를 이용하여 실시하였다.

2.4. 기상열화 처리시편 표면의 FTIR 분석

각 시편의 표면층(두께: 약 0.1~0.2 mm)을 채취하여 이를 한국기초과학지원연구원 대구분소의 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)를 이용하여 KBr법으로 분석하였다.

Table 1. Concentration of copper in the erosion products during the process of weathering(mg/L)

		100h	200h	300h	400h	Total
ACQ	A	0.5 (0.1)	0.2 (0.07)	0.2 (0)	0.1 (0)	1.0
	B	0.8 (0.06)	0.6 (0.17)	0.5 (0.14)	0.5 (0.06)	2.4
CCA	A	0.3 (0.03)	0.1 (0.04)	0.1 (0)	0 (0.03)	0.5
	B	0.6 (0.20)	0.3 (0.07)	0.2 (0.05)	0.2 (0.08)	1.3
CuAz	A	0.3 (0.29)	0.1 (0.04)	0.1 (0.03)	0.1 (0.05)	0.6
	B	0.5 (0.04)	0.3 (0)	0.3 (0.02)	0.3 (0.04)	1.4

Caption: A: Water-only artificial weathering

B: Full(water and UV irradiation) artificial weathering

Note: The parenthesis means the standard deviation, and the data is the mean of 3 replicates.

3. 결과 및 고찰

ACQ, CCA, CuAz 처리시편을 대상으로 실시한 자외선 조사 및 인공강우에 의한 열화(full artificial weathering)와 자외선 조사 없이 인공강우만 적용한 열화(water-only artificial weathering)시 수집된 시료(열화 시험 중 시편 표면을 씻고 밑으로 흘러내린 용액)에 포함된 세 방부제의 공통 유효성분인 구리함량의 측정 결과를 Table 1에 나타내었다.

방부제의 종류에 관계없이 구리의 용탈량은 인공강우만 실시했을 때보다 자외선 조사를 함께 곁었던 시편에서 높게 나타났다. 이러한 결과는 자외선이 방부처리제의 유효성분인 구리의 용탈 정도에 직·간접적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 수용성 방부제의 구리 성분은 주로 리그닌과 헤미셀룰로오스에 정착하게 되는데(Craciun and Kamdem, 1997; Zhang and Kamdem, 2000), 리그닌과 헤미셀룰로오스는 자외선에 쉽게 열화되어 용출되는 특성을 가지고 있다. 따라서 구리성분의 용출과 리그닌 및 헤미셀룰로오스의 용출과의 관련성을 Fig. 1~4의 FTIR spectra를 통해 알아보았다.

Fig. 1은 각각의 방부처리 시편과 미처리시편 표면의 FTIR spectra이며, 목재 구성 성분의 화학적 변화와 관련이 있다고 판단되는 550~1950 cm^{-1} 의 영역을 나타내었다. 박편에 약액을 처리한 이후 ACQ 처리제

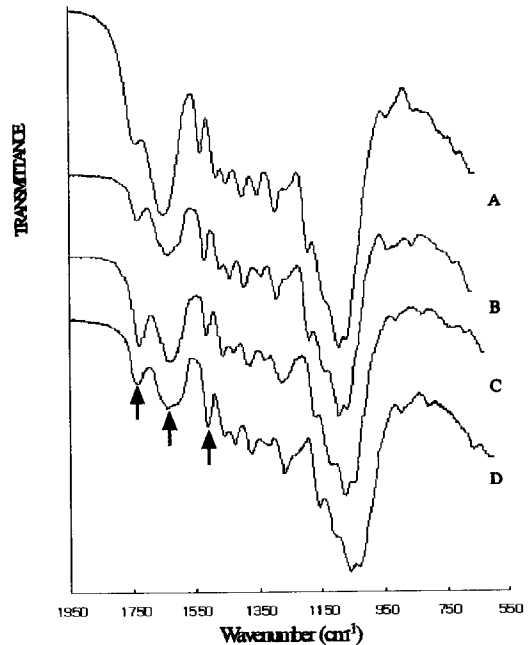


Fig. 1. Changes in FTIR spectra according to preservative treatment: ACQ(A), CCA (B), CuAz(E) and Untreated control(D).

는 1731cm^{-1} , 1625cm^{-1} , 1510cm^{-1} , CCA 처리제는 1731cm^{-1} , CuAz 처리제는 1731cm^{-1} , 1625cm^{-1} , 1510cm^{-1} 흡수대에서 각각 가장 큰 변화를 나타내었다. 이들은 각각 다른 약제를 처리했음에도 비슷한 영

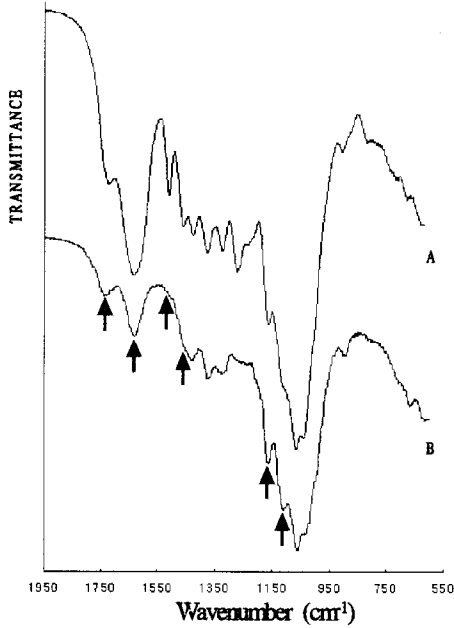


Fig. 2. FTIR spectra of ACQ-treated wood. Before(A) and after(B) 400h weathering.

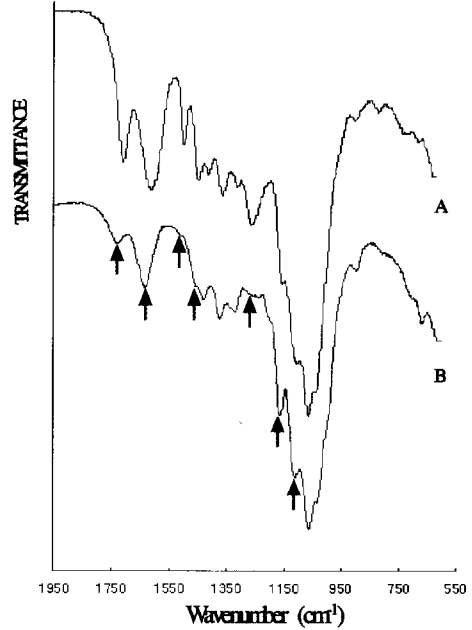


Fig. 4. FTIR spectra of CuAz-treated wood. Before(A) and after(B) 400h weathering.

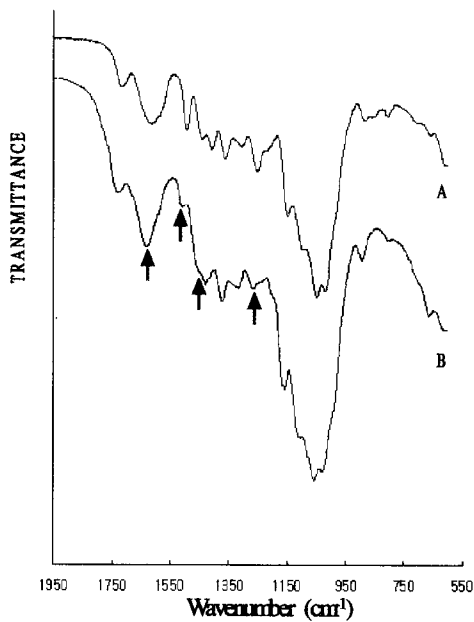


Fig. 3. FTIR spectra of CCA-treated wood. Before(A) and after(B) 400h weathering.

역에서 변화를 나타내었는데, 이들 spectra 변화 중 1731 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} 흡수변화는 리그닌의 carboxylic group, phenolic hydroxyl group 및 ester group과 구리가 결합하여 copper carboxylate 및 phenolate 복합물을 형성하는 것과 관련이 있다고 보고되어진 바 있다(Zhang and Kamdem, 2000). 1510 cm^{-1} 흡수대 역시 벤젠링 골격의 진동과 관련이 있는 흡수대로서 이 흡수대의 위치와 흡광도는 링의 치환에 있어서 매우 민감한 특성을 지니며 보존제를 처리함으로써 벤젠링 ester group의 가수분해 또는 ketone carbonyl group의 산화에 의한 개열 등에 의해 벤젠링의 치환에 관여하게 된다(Liu and Ruddick, 1993; Zhang and Kamdem, 2000). 따라서 우리는 관찰된 흡수대의 변화를 세 방부제의 공통 유효성분인 구리의 영향으로 판단하였으며, 이 흡수대를 중심으로 촉진열화 이후의 흡수대 변화를 관찰하였다.

Fig. 2~4는 방부처리 시편의 400시간 촉진열화 전후의 FTIR spectra를 나타내고 있으며, 촉진열화 이후 spectra의 shoulder가 완만해 졌음을 알 수 있다.

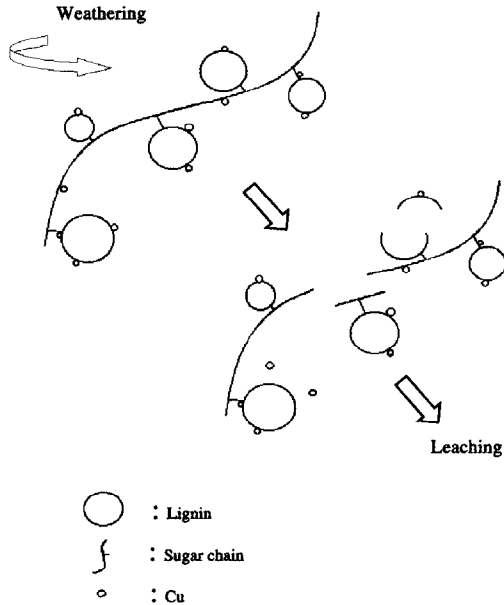


Fig. 5. Possible leaching pattern of copper components by weathering.

구리와 결합에 의해 변화되었던 1731 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} 흡수대는 자외선 열화에 있어서도 두드러진 변화를 나타냈다. 이외에 1267 cm^{-1} 흡수대가 큰 폭으로 변화되었으며, 크지는 않으나 1460 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} 흡수대의 변화도 나타났다.

1731 cm^{-1} 흡수대는 자외선 열화에 매우 특징적인 흡수대로 알려져있다. 기상열화 초기에 발색단으로 작용하는 carbonyl기의 형성 시기에는 이 흡광도가 증가한다. 하지만 열화가 지속되면 cabonyl기를 포함한 주위의 리그닌 구조가 깨어져 나가며 강우에 의해 떨어져 나가기 때문에 흡광도는 감소하게 된다 (Anderson 등, 1991). 처리약제간에 1731 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} 흡수대가 증가 또는 감소하는 차이를 나타내는 원인은 이러한 열화의 진행 정도에 따른 차이로 판단된다. 하지만 벤젠링의 골격과 관련이 있다고 전술한 1510 cm^{-1} 흡수대 및 methoxyl기와 관련된 1267 cm^{-1} 흡수대는 처리약제에 관계없이 흡광도의 감소를 나타냄으로서 delignification 및 demethoxylation이 일어났음을 알 수 있다. 이외 1460 cm^{-1} 흡수대는 지방족 CH_3 와 aromatic group에, 1161 cm^{-1} 흡수대는 셀룰

로오스와 헤미셀룰로오스의 비대칭 C-O-C결합에 기인하며, 1111 cm^{-1} 는 셀룰로오스 또는 헤미셀룰로오스의 OH기 및 C-O기와 관련된 흡수대이다(Liu and Ruddick, 1993).

이러한 내용을 통해 볼 때 목재 리그닌 및 일부 헤미셀룰로오스는 자외선 열화를 받음으로써 methoxyl기 및 CH_3 의 탈락과 더불어 벤젠링 자체의 개열 등의 열화가 일어남을 알 수 있다. 이는 자외선 열화에 의해 변화되었던 흡수대가 구리의 정착과 관련된 피크와 정확히 일치하는 점으로 미루어 볼 때, 구리와 결합하고있던 리그닌이 열화 및 침식되어졌다고 말할 수 있다. 즉, Table 1에서 나타났던 자외선 조사에 의한 구리의 추가적인 용탈은 리그닌의 열화·침식과 무관하지 않으며, 기상열화에 의한 구리화합물과 리그닌 간의 결합력 약화에 의한 것으로 판단된다. 더불어 리그닌이 구리와 결합된 형태로 함께 용탈 되었을 가능성 또한 배제할 수 없을 것이다.

4. 결 론

방부처리제 중의 구리성분은 자외선에 노출되는 야외에서 사용 시 더 많이 용탈되어지는데, 이는 구리화합물과 리그닌간의 결합력 약화가 원인이 될 수 있다. 또한 구리는 리그닌 관련 관능기와 결합하여 copper carboxylate 및 phenolate 등의 복합물을 형성하기도 하는데 이러한 관능기는 기상열화에 상대적으로 약하기 때문에 구리를 포함한 복합물 상태로 함께 침식될 수 있음을 알 수 있었다(Fig. 5). 보다 정확한 규명을 위해서 구리화합물과 리그닌 모델 화합물과의 결합패턴 및 자외선에 의한 분해형태에 관한 연구가 진행 중에 있다. 이러한 기상요인에 의한 목재의 침식은 아주 오랜 시간에 걸쳐 진행되기 때문에 이에 따라가중되는 중금속의 용탈 정도는 아주 미량으로서 큰 문제가 되지는 않는다고 판단된다. 하지만 목재의 기상열화는 산성우 및 환경오염물질과 기다의 영향을 많이 받기 때문에 실제 야외에서는 좀더 증가가 될 수 있으며, 크롬화합물 및 기타 리그닌과 정착하는 방부제의 유효성분들 역시 구리화합물과 같이 기상열화와

관련한 용탈량이 가증될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Anderson, E. L., Z. Pawlak, N. L. Owen, and W. C. Feist. 1991. Infrared studies of wood weathering. Part I. Softwoods. *Applied Spectroscopy* 45(4): 641~647.
2. Cooper, P. A. 1991. Cation exchange adsorption of copper on wood. *Wood Protection* (1): 9~14.
3. Craciun, R. and P. D. Kamdem. 1997. XPS and FTIR applied to the study of waterborne copper naphthenate wood preservatives. *Holzforschung* 51(3): 207~213.
4. Feist, W. C. and D. N. S. Hon. 1984. Chemistry of weathering and protection, American Chemical Society, pp. 401~451.
5. Liu, R. and J. N. R. Ruddick. 1993. FTIR studies on weathering of didecyldimethylammonium chloride (DDAC) treated wood. International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP/30013.
6. Pizzi, A. 1982. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. II. Fixation of the Cu/Cr system on wood. IV. Fixation of CCA to wood. *J. Polymer. Science, (Chem Ed)*. 20: 707~724, 739~764.
7. Rennie, P. M. S., S. M. Gary, and D. J. Dickinson. 1987. Copper based water-borne preservatives: copper adsorption in relation to performance against soft-rot. International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP/3452.
8. Zhang, J. and D. P. Kamdem. 2000. FTIR characterization of copper ethanolamine -wood interaction for wood preservation. *Holzforschung* 54(2): 119~122.