

# 황산구리와 탄산나트륨 처리 목재 내의 물불용성 구리화합물의 생성과 방부효력<sup>1</sup>

김진경<sup>2</sup> · 이종신<sup>† 2</sup>

## Formation and Preservative Effectiveness of Water-Insoluble Copper Compound in Wood Treated with Copper Sulfate and Sodium Carbonate<sup>1</sup>

Jin-Kyung Kim<sup>2</sup> · Jong-Shin Lee<sup>† 2</sup>

### ABSTRACT

Wood-inorganic material composite (WIC) was prepared by impregnating wood with copper sulfate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) solution and by immersed wood in sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) solution in order to introduce insoluble copper compounds {copper carbonate hydroxide,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ } into the wood to give fungicidal effects in treated-wood.

The weight percent gains (WPGs) of treated wood reached maximum value by impregnation of 20% copper sulfate solution and immersion in about 15% sodium carbonate solution for 24 hrs. Inorganic substances were present mainly in the lumina and cross-field pitting of tracheides. These substances were proved to be the insoluble copper carbonate hydroxide against water by the energy dispersive X-ray analyzer in conjunction with a scanning electron microscope (SEM-EDXA).

The treated specimens showed high preservative effectiveness because the weight losses were hardly occurred by the fungi degradation test.

**Keywords:** Wood-inorganic composites, copper sulfate, sodium carbonate, copper carbonate hydroxide, preservative effectiveness.

### 1. 서 론

목재 사용 중에 각종 원인에 의해 발생하는 열화(deterioration)를 방지하고 목재의 사용수명을 연장시키기 위하여 여러 가지 보존처리 방법이 개발되어 사용되고 있다. 목재의 무기질 복합화 처리는 목재의 연소, 부후, 치수불안정성 등을 개선시키기 위하여 개발된 방법으로 목재 자체

1. 논문접수: 2008. 07. 17. 이 논문은 2005년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

2. 충남대학교 임산공학전공 Department of Forest Products, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea.

† Corresponding author: Jong-Shin Lee(E-mail: lee\_js@cnu.ac.kr).

를 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, 徳田 1993)으로 무기질복합화목재(Wood-Inorganic Material Composite: WIC)라 불리고 있다(西本 1987, 今村 1989).

무기질 복합화에 관한 몇 가지 연구를 살펴보면, 角田 등(1990)은 염화바륨, 붕산, 인산바륨, 인산수소바륨, Furuno 등(1991, 1992, 1993)은 규산염, Yamaguchi(1994)는 규산화합물, 윤과 이(2001)는 탄산칼슘과 염화칼슘, 이와 김(2008)은 염화칼슘과 황산나트륨, Kim 과 Lee(2008)는 염화칼슘, 염화마그네슘과 플루오르화암모늄을 목재 중에 반응시켜 무기질복합화목재를 제조하고 특성을 조사하여 보고한 바 있다. 특히 Kim과 Lee(2008)는 난용성이며 균류 생육을 저해시키는 플루오르화합물을 목재 중에 생성시킴으로서 높은 방부효과를 얻을 수 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 목재방부제를 구성하는 화합물 중에서 특히 방부효과가 우수한 구리화합물을 목재 중에 물불용성 상태로 생성시킴으로서 장기간에 걸쳐 목재 방부효과를 기대할 수 있는 새로운 무기질복합화 방부목재 제조 방법을 검토하기 위해 용해도가 높은 황산구리( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )와 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )을 2중 처리하여 목재 중에 물불용성의 탄산수산화구리( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )를 생성시킨 후 탄산수산화 구리의 생성량 및 생성상태, 목재 방부효력에 미치는 영향 등을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1 공시 재료

공시 목재는 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)의 변재부로부터 크기 20(T)×20(R)×5(L)mm의 시험편을 제조하여 시험에 공시하였다.

목재 중에 물불용성의 탄산수산화구리를 생성시키기 위해서 1차 처리 약제로 5수화물의 황산구리( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )와 2차 처리 약제로 탄산나트륨( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 시약 1급을 사용하였다.

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

### 2-2 실험 방법

황산구리와 탄산나트륨의 반응에 의한 탄산수산화구리의 생성 여부 및 생성량을 조사하기 위하여 농도 5, 10, 15, 20%의 황산구리와 탄산나트륨 수용액을 각각 조제하였다. 이들 2종류의 수용액을 각각 농도 별로 25ml씩 채취한 후 교반, 혼합하여 50ml의 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액을 일정 시간 상온에 방치, 침전시킨 후 상등액을 제거하고 침전물을 증류수로 5회에 걸쳐 주의 깊게 세척하였다. 세척한 침전물을 다시 원심분리용 50ml 튜브에 넣고 증류수를 채운 후 45000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 이후 침전물을 항량에 도달할 때까지 건조한 후 중량을 측정하여 각 수용액의 혼합 농도 별로 순수한 탄산수산화구리 생성량을 조사하였다.

수용액 상태에서의 탄산수산화구리 생성량 조사 결과를 토대로 황산구리 처리 농도 20%(1차

용액), 탄산나트륨 처리 농도 5, 10, 15, 20%(2차 용액)를 목재 시험편 처리 조건으로 선정하였다.

먼저 전건 상태의 목재 시험편에 1차 처리 용액인 20% 황산구리 수용액을 감압 주입한 후 이어서 각 처리 농도(5, 10, 15, 20%)로 조제된 2차 용액에 침지시켜 시험편 내부로 2차 용액이 확산 침투되도록 하였다. 2차 용액 침지처리 시간은 6, 12, 24, 48시간으로 하였다. 1, 2차 용액 처리를 완료한 시험편은 미반응 용액 및 부생성물인 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )을 제거하기 위하여 흐르는 수돗물에 24시간 침지, 세척하였다.

처리가 끝난 시험편의 전건 중량을 측정된 후, 동일 시험편의 처리 전 전건 중량과의 관계에 의해 중량증가율을 구하여 2차 용액 농도 별 탄산수산화구리의 생성량을 비교, 조사하였다.

처리 시험편 내부에서의 탄산수산화구리 생성 상태는 각 처리 시험편의 중심부로부터 크기 약  $5(\text{T}) \times 5(\text{R}) \times 5(\text{L})$ 의 소형의 방사단면 시편을 채취, 상법에 준하여 전처리한 후 에너지 분산형 X선 분석장치(energy dispersive X-ray analyzer, EDXA)를 장착한 주사전자현미경(Philips, XL30 ESEM)을 사용하여 조사하였다.

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 혼합 용액에서의 탄산수산화구리의 생성

농도 5, 10, 15, 20%로 조제한 황산구리와 탄산나트륨 수용액을 각 농도별로 상호 혼합한 후 혼합 용액 상에서의 탄산수산화구리( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) 생성량을 조사하였다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 극히 일부를 제외하고 모든 처리에서 양 수용액의 농도가 상승함에 탄산수산화구리의 생성량도 증가하는 경향을 보였다. 한편 황산구리와 탄산나트륨의 농도 조합 간에 생성량의 차이를 비교하면, 양 용액의 혼합 시에 탄산나트륨 보다는 고농도의 황산구리 수용액에서 비교적 많은 양의 탄산수산화구리가 생성되었다. 즉, 동일한 양의 5% 농도의 황산구리 수용액과 20%의 탄산나트륨의 수용액을 혼합하였을 경우, 혼합용액 100ml 중에 탄산수산화구리 0.94g이 생성되었다. 그러나 20% 농도의 황산구리 수용액과 5% 탄산나트륨 수용액을 혼합하였을 경우에는 혼합용액 100ml 중에 2.86g의 탄산수산화구리가 생성되어 약 3배의 차이를 보였다. 이와 같이 탄산수산화구리의 생성량에 차이가 발생하는 것은 화학반응 진행에 있어 2가지 화합물의 몰비 차이에 의한 것으로 판단되며 앞으로 이에 관한 깊은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

목재 시험편 처리에 있어서는 이들 결과에 기초하여 목재 중에 보다 다량의 탄산수산화구리를 생성시키기 위하여 1차 처리 용액으로 황산구리 20% 수용액을 사용하고 2차 처리 용액으로는 탄산나트륨 농도 5, 10, 15, 20% 수용액을 사용하였다.

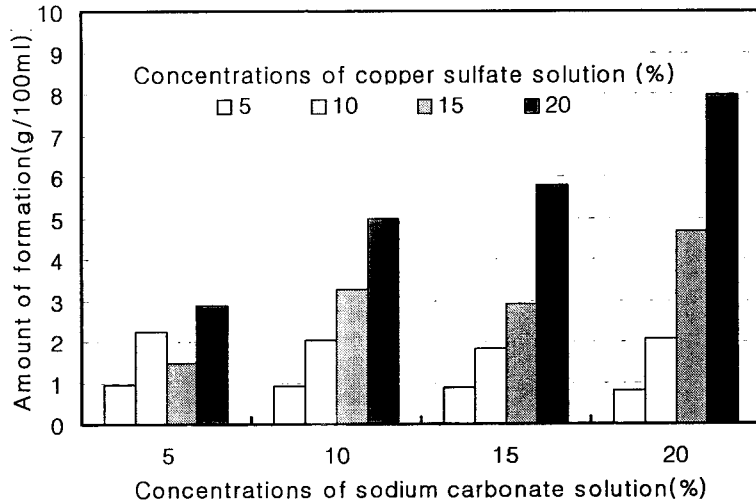


Fig.1. Relationships between formation of copper carbonate hydroxide and concentration of copper sulfate and sodium carbonate solutions.

### 3-2 목재 내에서의 탄산수산화구리의 생성

1차 처리 용액으로 황산구리 20% 수용액을 감압 주입한 후, 이어서 2차 용액 5~20%의 탄산나트륨 수용액에 침지처리한 후 침지시간 및 탄산나트륨 처리 농도 별로 시험편의 중량증가율을 조사하여 Fig. 2에 나타냈다. 각 처리 조건 별 처리 목재의 중량증가율의 경향을 살펴보면, 2차

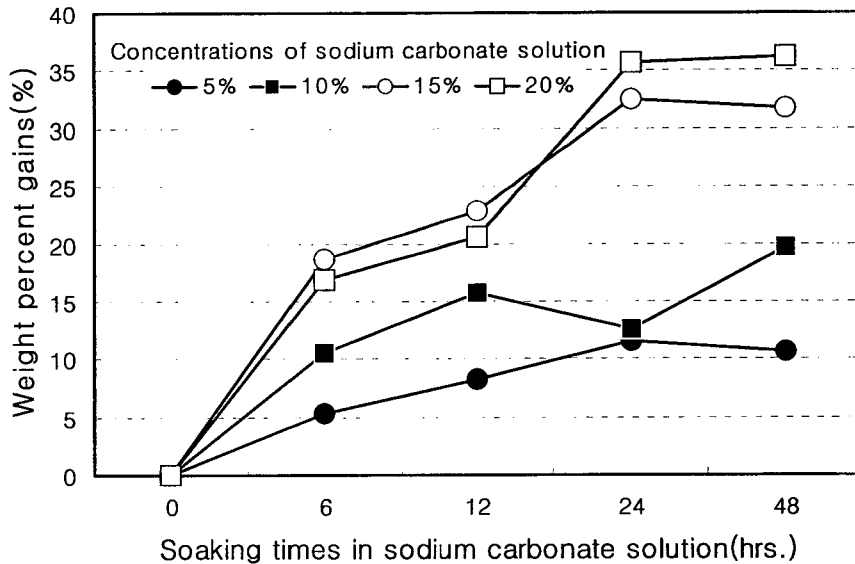


Fig.2. Relationships between weight percent gains and soaking times in sodium carbonate solution of specimens impregnated with 20% copper sulfate solution.

용액인 탄산나트륨의 농도가 증가할 수록 증량증가율도 높아지는 것을 알 수 있다. 그러나 농도 15%와 20%에서는 혼합용액 상에서의 경향과는 다른 결과를 보였다. 즉, 혼합 용액 상태에서 탄산수산화구리의 생성량은 탄산나트륨 농도 15%에서는 5.8g/100ml, 20%에서는 7.98g/ml로 20% 농도에서 뚜렷하게 증가하는 경향을 보였다. 그러나 동일 농도 수용액을 처리하였음에도 목재 시험편에서는 농도 15%와 20% 처리 간에 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 이것은 목재 시험편 처리 시 15% 이상의 고농도에서는 시험편 표면에서 탄산수산화구리의 생성반응이 급격하게 진행되어 시험편 표면에 두꺼운 녹색의 결정성 화합물이 생성되는 현상을 보임으로서 고농도처리에서는 탄산수산화구리 생성량이 일정 수준에 도달하면 처리 농도 및 시간이 증가하여도 생성량의 증가는 이루어지지 않기 때문인 것으로 판단된다.

### 3-3 탄산수산화구리의 생성상태의 관찰과 성분 분석

각 처리 시험편 내부에 생성된 탄산수산화구리의 생성상태 및 구성성분을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM) 관찰 및 X선 분석(EDXA)을 실시하였다. Fig. 3은 탄산수산화구리의 생성량이 많아 가장 높은 증량증가율을 보인 탄산나트륨 20% 수용액에 48시간 침지 처리한 시험편의 분석 결과이다. 주사전자현미경을 관찰한 결과, Fig. 3의 A에서 볼 수 있듯이 가도판 내강 및 분야 벽공에 고체상의 물질이 다량 생성, 부착되어 있는 것이 확인되었다.

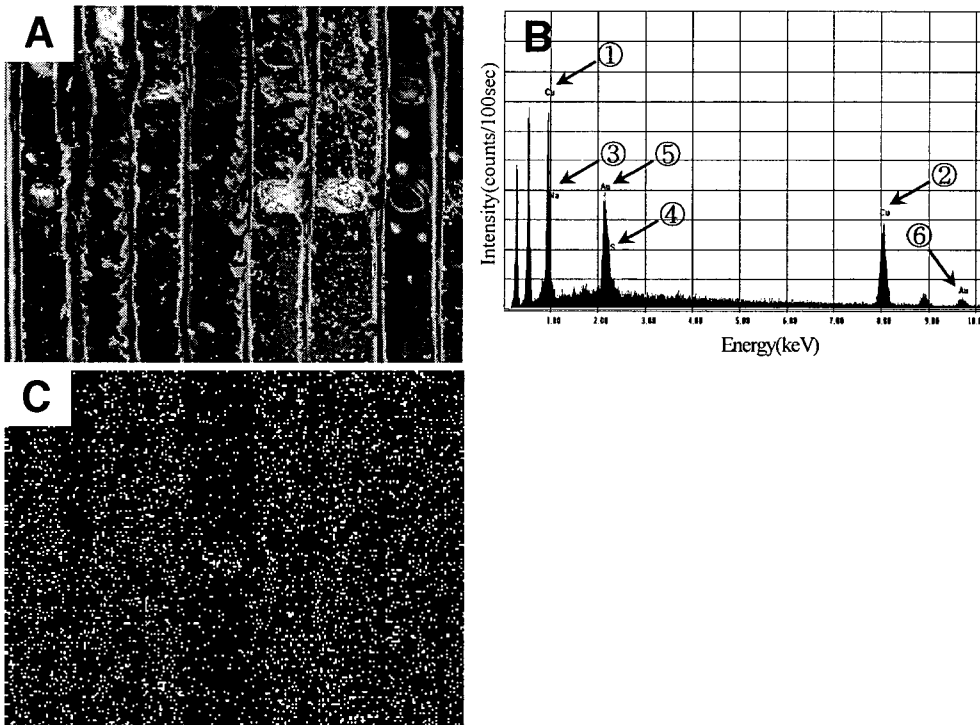


Fig.3. SEM-EDXA micrographs of a radial section of a specimen treated with 20% solutions of copper sulfate and sodium carbonate; A: Secondary electron image, B : Characteristic X-ray spectra, C: Distribution map of Cu-K $\alpha$  X-rays.

이들 생성물의 구성 성분을 정확하게 밝히기 위해 주사전자현미경 관찰부위와 동일한 부위에 대하여 EDXA에 의한 정성분석을 실시하였다. 그 결과, Cu의 특성 X선이 나타내는 고유 에너지 영역(Fig. 3의 B, Cu-L $\alpha$ : 8.05keV, ←①, Cu-K $\alpha$ : 0.93keV, ←②)에서 피크가 얻어짐에 따라 생성되어 있는 물질은 1차 처리 용액인 황산구리와 2차 처리 용액인 탄산나트륨이 반응하여 생성된 물불용성(長倉三郎 등, 1998)의 탄산수산화구리(CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub>)인 것으로 판단되었다. 처리 후 반응 부산물인 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 용해, 제거시키기 위하여 시험편을 흐르는 수도수에 충분히 세척하였음에도 황산나트륨 구성 원소인 Na(←③)와 S(←④)의 특성 X선 스펙트럼도 얻어졌다. 한편 스펙트럼 ⑤와 ⑥은 관찰 시료에 도전성을 부여하기 위하여 골드 코팅한 Au의 특성 X선 스펙트럼이다.

또한 동일한 관찰 면에 대하여 면분석을 실시한 결과, 가도판 내강을 따라 Cu의 특성 X선이 백색의 점상으로 검출되어(Fig. 3의 C) 가도판 내강에 탄산수산화구리가 균일하게 생성되어 있는 것을 알 수 있었다.

### 3-4 처리 목재의 방부성능

처리에 의해 생성된 물불용성의 탄산수산화구리가 목재를 가해하는 부후균의 생육에 미치는 영향을 밝히기 위하여 양 공시균에 대한 처리 시험편의 방부성능을 조사하였다. Fig. 4는 탄산수산화구리의 생성에 의한 처리 시험편의 중량증가율과 공시균에 의해 발생한 중량감소율과의 관계를 나타낸 것이다.

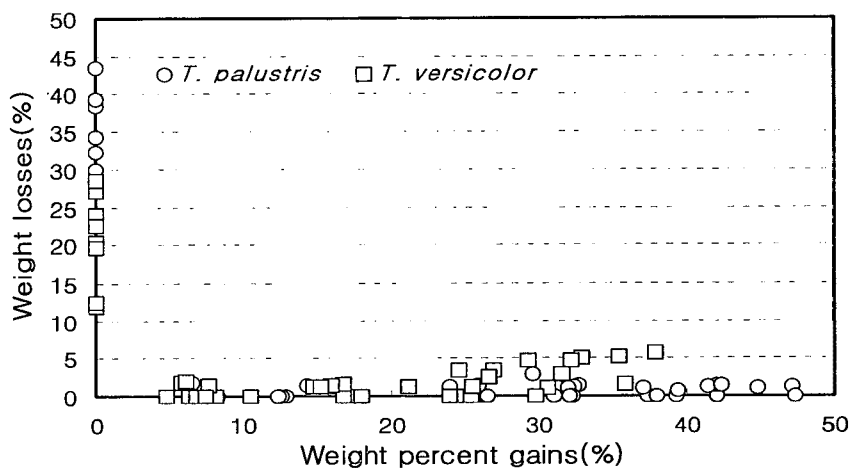


Fig.4. Relationships between weight losses and weight percent gains of specimens after 3months exposure to *T. palustris* and *T. versicolor*.

무처리 시험편에서는 양공시균에 의해 부후가 진행되어 부후개떡버섯과 구름버섯에 의해 각각 27.5~43.5%와 11.9~28.6%의 중량감소가 발생하여 공시균의 활력은 양호한 것으로 나타났다. 한편 처리 시험편에서는 일부 몇 개의 시험편에서 3% 이상의 중량감소가 발생하여 방부효력이 인정되는 범위를 초과하였으나 대부분의 시험편에서는 3% 이하의 중량감소율을 보였다. 따라서 이들 결과로부터 시험편 내부에 생성된 탄산수산화구리가 부후균의 생육을 억제시켜 처리목재의

방부성능 향상에 기여함을 알 수 있었다. 그러나 이와 같은 방부성능의 향상효과가 세포 내강에 생성되어 있는 탄산수산화구리의 화학적 독성에 의한 것인지 또는 목재 세포벽으로의 공시균 확산의 침입을 막는 물리적인 차단 효과에 의한 것인지를 구명하기 위해서 보다 깊은 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

황산구리와 탄산나트륨 용액을 처리한 목재 중에서 물불용성의 탄산수산화구리의 생성과 목재 방부성능에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여러 농도의 황산구리와 탄산나트륨 수용액을 상호 혼합 반응시킬 경우, 탄산나트륨에 비하여 황산구리의 고농도 수용액을 사용하는 것이 탄산수산화구리 생성량 측면에서 유리하다.
2. 목재 내에 탄산수산화구리를 생성시킬 경우에는 20% 농도의 황산구리 수용액을 감압 주입한 후 농도 15%의 탄산나트륨 수용액에 24시간 침지 처리하는 것이 가장 이상적이다.
3. 황산구리와 탄산나트륨 수용액 처리에 의하여 목재의 가도관 내강 및 분야벽공에 다량의 물불용성의 탄산수산화구리가 생성되며 이것은 주사전자현미경 관찰 및 X선 분석에 의하여 확인할 수 있다.
4. 탄산수산화구리가 생성된 처리 목재는 부후균의 침해를 거의 받지 않아 중량감소율이 3% 이내에 머물러 방부성능의 향상을 기대할 수 있다.

#### 5. 참고문헌

- 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.
- Kim, S. J. and J. S. Lee. 2008. Manufacture and Properties of Inorganic Chemical Treated Wood by Introducing of Fluorides. *Mokchae Konghak*. 36(2): 73-78.
- Yamaguchi, H. 1994. Preparation and physical properties of wood fixed with silicic acid compounds. *Mokuzai Gakkaishi*. 40(8): 838-845.
- 이종신, 김성준. 2008. Gypsum-Wood의 제조와 성질. *한국가구학회지* 19(1) : 83-90.
- 윤선미, 이종신. 2001. 탄산칼륨과 염화칼슘을 이용한 무기질 복합화 목재 중에 있어서 무기염의 생성과 방부효력. *목재공학* 29(2): 126-132.
- 今村祐嗣. 1989. 材料 38(433): 1224-1225.
- 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.
- 西本孝一. 1987. *科學朝日* 10月号: 38-43.
- 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発 (5) : 處理條件と生物劣化抵抗性, 第 4 0 會日本木材學會大會研究發表要旨集: 357.