

네오니코치드계 목재보존제의 집성재 제조용 레조르시놀 수지의 접착력에 미치는 영향^{*1}

이동흡^{*2} · 이종신^{*3†}

Effects of Neonicochid type wood preservative on Adhesive Properties of Resorcinol resin for Lminated Wood

Dong Heub Lee^{*2} · Jong Shin Lee^{*3†}

^{*1} 접수 2013년 4월 12일, 채택 2013년 6월 10일

본 연구는 국토해양부 첨단도시개발사업의 연구비지원(10첨단도시 B01)에 의해 수행되었음

^{*2} 국립산림과학원 Korea Forest Research Institute. Seoul 130-712. Korea.

^{*3} 충남대학교 환경소재공학과 Department of Biobased Materials. Chungnam National University. Daejeon 305-764. Korea.

† 주저자(corresponding author) : 이종신(e-mail: lee_js@cnu.ac.kr)

요 약

흰개미 방제 및 방곰팡이 효력이 입증된 저독성 네오니코치드계 목재보존제가 집성재 제조용 레조르시놀계 접착제의 접착력에 미치는 영향을 조사하였다. ACQ, CUAZ, 네오니코치드계 약제를 도포 처리한 다음 건조시킨 소나무 판재를 사용하였으며, 집성 접착 후에 블록 전단시험편을 채취하여 상태 및 촉진 열화 시험 후의 전단접착력과 목파율을 측정하여 비교하였다.

ACQ 및 CUAZ 처리 집성재는 무처리 및 네오니코치드계 목재보존제 처리 집성재에 비하여 낮은 전단접착력을 보여 접착력 저하가 인정되었다. 이것은 이들 방부제 중에 함유되어 있는 구리화합물에 기인하는 것으로 판단되었다. 네오니코치드계 목재보존제 처리 집성재는 상태 및 촉진열화 시험 후에도 가장 우수한 전단접착력을 나타내 레조르시놀계 접착제의 접착성능에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단하였다.

ABSTRACT

The effect of neonicochid type wood preservatives on adhesive properties of resorcinol-formaldehyde resin for laminated wood manufacture was examined. By the previous studies, it was verified that the neonicochid type preservative has a high termite-proofing and anti-mold effectiveness. Commercial ACQ (ammoniacal copper quaternary compounds) and CUAZ (copper azol compounds) were used as comparison preservatives of effects on adhesive properties. The wood specimens used japanese red pine (*Pinus densiflora*) after application with preservatives and then bonded with resorcinol-formaldehyde resin. Adhesive properties were evaluated by shearing strength of adhesive bond and wood failure to dry condition or after accelerated aging test.

Of all laminated woods, the wood specimens spread with ACQ or CUAZ showed the lowest shearing strength of adhesive bond. We estimated that the decrease of shearing strength was caused by copper in the ACQ or CUAZ preservatives. On the application of the neonicochid type preservatives, the wood specimens showed the highest shearing strength even after accelerated aging test. From these results, it is concluded that the copper-free neonicochid type preservative not affected the curing of resorcinol-formaldehyde resin.

Keywords: resorcinol-formaldehyde resin, laminated wood, adhesive property, wood preservative.

1. 서 론

생활 수준의 향상과 더불어 목재가 가지고 있는 인체 및 환경에 친화적인 특성이 인식되기 시작하여 목조주택 뿐만 아니라 대형 구조물이나 교량에도 목재가 사용되는 사례가 증가하고 있다. 특히 목재가 가지고 있는 결점을 분산시킬 수 있고 대단면의 구조용 부재도 제조가 가능하기 때문에 구조용 집성재의 사용이 눈에 띄게 증가하고 있다. 또한 최근에는 신한옥의 기둥과 보에도 할렐이나 틀어짐 등과 같은 결점 발생이 거의 없는 집성재의 사용이 검토되어 일부 시험적으로 시공된 사례도 있다. 이와 같이 집성재의 장점이 부각되어 다양한 건축 구조재로 사용이 확대되고 있는 추세이다. 집성재를 외장 구조부재로 사용하는 경우에는 우수한 내구성뿐만 아니라 목재 부후균이나 흰개미와 같은 목재를 가해하는 생물에 대한 저항성도 함께 요구된다. 옥외용 집성재의 보존처리에 CCA가 한때 사용되었으나 폐기처리, 접착력의 저하 등의 문제가 제기된 바 있다(山本 등, 1993). CCA는 현재 국내에서는 인체 및 환경에 대한 유해성 때문에 전면 사용이 금지되었으며, 일본 및 미국 등에서도 사용을 제한하고 있다. CCA의 대체 약제로 많은 목재방부제가 개발되어 사용되고 있으며 국내에서는 구리·알킬암모늄화합물계(ACQ), 구리·아졸화합물계(CUAZ), 구리·사이크로헥실다이아제니움디옥시-음이온화합물계(CUHD) 등이 국내에서 제조되거나 수입되어 사용되고 있다. 이들 약제의 접착내구성에 미치는 영향에 대해서 많은 연구가 진행되었으며 접착력 저해를 초래하는 것으로 밝혀졌다(宮崎 등, 1999, 2002a, 2002b, 2003, 柳川 등, 2011).

지구 온난화 현상과 함께 우리나라의 연평균 기온이 상승함에 따라 목조건축물에 대한 흰개미 피해가 많이 발생하고 있다. 그동안 목재 표면처리용 보존제로 유기요오드·인화합물계 목재방부제(IPBCP)가 사용되어 왔으나 약제 중에 함유되어 있는 클로르피리호스의 인체에 대한 신경독성이 문제시 되어 일본에서는 2003년부터 사용이 금지되었다. 이에 따라 IPBCP의 대체 약제로 저자들은 저독성 살충제인 디노테프란을 주성분으로 하는 저독성 네오니코티드계 목재보존제를 개발한 후 이들 약제의 방곰팡이와 흰개미 방제 시험을 거쳐 그 효력이 우수함을 보고하였다(이 등, 2013a, 2013b).

본 연구에서는 목재 표면처리용 네오니코티드계 목재보존제를 외부 구조용 집성재의 내구성 향상을 위한 새로운 약제로의 사용을 검토하기 위해 약제가 집성재의 접착성능에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

집성재 제조용 목재 라미나는 소나무 제재목으로부터 두께 20mm, 가로와 세로 각각 150과 200mm 판재를 채취하여 사용하였다. 채취한 판재는 두께를 균일하게 맞추고 목재방부제와 접착제의 도포를 균일하게 하기 위하여 재면을 평삭하였다. 판재의 평균 함수율은 13.4%였다.

보존처리 집성재 제조를 위해 자체적으로 조제한 저독성 네오니코티드계 목재보존제 중에서 흰개미 방제효력(이 등, 2013a)과 방곰팡이 효력(이 등, 2013b)이 입증된 3종의 약제와 대조구로 현재 국내에서 목재보존처리에 많이 사용하고 있는 ACQ-2호(구리·알킬암모늄화

합물계 목재방부제)와 CUAZ-3(구리·아졸화합물계 목재방부제)를 사용하였다. Table 1에 본 연구에 사용한 3종의 네오니코티드계 목재보존제의 주요 성분과 비율을 나타냈다.

약제 처리한 라미나의 접착에는 국내 집성재 제조회사(K사)에서 분양받은 상온경화형 레조르시놀계 접착제를 사용하였다.

Table 1. Chemical component and ratio of prepared preservatives.

Component	Prepared preservatives		
	P-1	P-2	P-3
Dinotefuran	5	4.9	2.9
IPBC	3	2.9	2.9
Propiconazole	–	2.0	2.0
Clove oil	–	2.0	2.0
Solvent	14	13.7	13.7
Emulsifier	19	18.6	18.6
Water	59	55.9	57.8
Total	100	100	100

2.2 실험 방법

2.2.1 라미나의 약제처리

3종의 네오니코티드계와 ACQ-2호, CUAZ-3호의 목재보존제 원액을 수도수로 각각 50배, 20배, 45배로 희석하여 라미나에 도포 처리하였다. ACQ-2호와 CUAZ-3호의 원액 희석 비율은 현재 목재방부처리 현장에서 적용하고 있는 희석 비율이며, 자체적으로 조제한 네오니코티드계 목재보존제가 표면처리용이기 때문에 상호 비교를 위하여 ACQ-2호와 CUAZ-3호를 라미나에 주입처리하지 않고 도포 처리하였다. 각각의 희석액의 도포량은 260g/m^2 로 하였다. 약제를 도포 처리한 라미나는 상온에서 1주일 이상 풍건하여 기건 상태에 도달한 것을 확인한 후 집성재 접착에 사용하였다.

2.2.2 집성재 제조

레조시놀접착제의 주제와 경화제의 비율을 100 : 15로 혼합한 후 충분히 교반하였다. 무처리 및 5종의 목재보존제를 도포 처리한 라미나의 집성 접착조건은 접착제 도포량 300g/m^2 , 냉압력 12kg/cm^2 , 냉압 시간 20시간으로 하였다. 접착을 완료한 집성재는 냉압기로부터 꺼내어 상온에서 3일 이상 방치하여 접착제를 완전히 경화, 양생시킨 후에 접착력 시험용 시험편을 채취하였다.

2.2.3 전단 접착력 시험

전단 접착력 시험은 KS F 3022(목재 집성판) 시험방법에 따라 블록 전단시험편을 채취하여 실시하였으며 접착력은 상태 전단 접착력 이외에 KS F 2160(목재 접착제품의 침지박리 시험)의 합판을 제외한 접착 목재제품의 침지 박리시험(상온의 물속에 24시간 침지 → 70±3℃에서 24시간 건조)과 합판의 침지박리 시험(내수, 준내수) 방법에 따라 처리한 후 측정하였다. 준내수 처리 조건은 70±3℃의 물속에 2시간 침지 → 60±3℃에서 3시간 건조이며, 내수 처리 조건은 끓는 물속에 4시간 침지 → 60±3℃에서 20시간 건조 → 끓는 물속에 4시간 침지 → 60±3℃에서 3시간 건조시키는 조건이다. 전단 접착력 시험은 만능강도시험기를 사용하여 하중 속도 5mm/min의 조건에서 실시하였다. 각 목재보존제의 종류 별로 전단 접착력과 목과율을 측정하여 비교하였으며, 시험은 각 조건 별로 12반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상태 전단접착력

무처리 및 목재보존제 처리 라미나 판재로 제조한 집성재의 상태접착력을 Fig. 1에 나타냈다. KS 규격의 집성판의 등급별 품질 기준에서는 침엽수 집성판의 경우 전단강도를 4.0N/mm²(약 0.41kg/cm²) 이상으로 규정하고 있다(한국산업표준규격, 2005). 무처리 및 약제처리 집성재의 경우 모두 이 기준보다 높은 전단강도를 보여 품질 기준을 만족시켰다. 처리간의 전단접착력을 비교, 조사한 결과 처리구 간에 5% 수준에서 유의성이 인정되었으며 ACQ와 CUAZ 처리 집성재에서는 무처리(0.74 kg/cm²)에 비하여 낮은 접착력(각각 평균 0.67kg/cm², 0.68 kg/cm²)을 보여 이들 약제 처리에 의한 접착력 저하 현상이 인정되었다. 이에 반하여 자체적으로 개발한 저독성 네오니코치드계 보존제를 처리한 집성재에서는 보존제의 종류에 관계없이 모두 평균 0.78 kg/cm² 이상의 전단 접착력을 보여 무처리에 비하여 높은 접착력을 유지하였다. 따라서 이들 결과로부터 네오티코치드계 목재보존제는 적어도 집성재의 접착력 저하는 초래하지 않는 것으로 판단하였다.

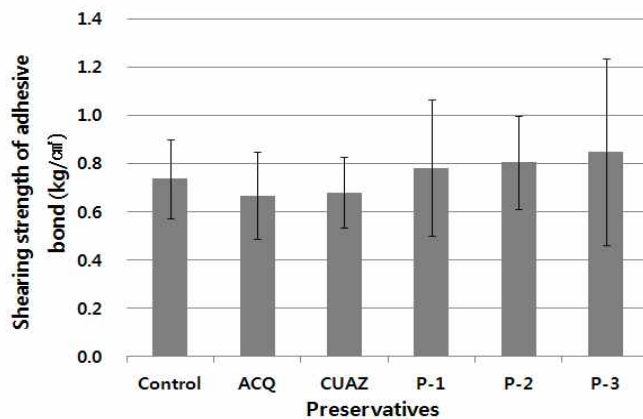


Fig. 1. Shearing strength of adhesive bond of laminated wood to dry condition.

옥외용 집성재의 내구성 증진을 위하여 목재방부제를 처리하여 접착하였을 경우 약제에 의하여 접착 내구성 저하가 초래된다는 사실이 여러 연구에 의하여 지적되어 왔다(宮崎 등, 1999). 특히 宮崎 등(2002a)은 구리 이온이 존재하는 상태 하에서 레조르시놀수지 접착제의 구조와 물성을 조사한 후, 이들 구리 이온에 의하여 접착제의 경화 진행이 방해되고 가교결합이 저해된다는 사실을 보고하였다. 그 밖에 레조르시놀수지 접착제 뿐만 아니라 수성고분자이소시아네이트계 접착제의 경우에도 AAC, ACQ, CuAz 등의 목재방부제에 의하여 가교결합 형성이 저해되고 경화에 영향을 미친다는 연구 결과도 눈에 띈다(宮崎 등, 2002b). 이들 연구 결과로부터 본 연구에서 나타난 ACQ와 CUAZ 처리 집성재의 전단접착력 저하는 이들 목재방부제 중에 함유되어 있는 구리화합물에 의하여 나타난 결과임을 알 수 있다. ACQ와 CUAZ 목재방부제의 품질기준에서는 이들 목재방부제 중에는 구리화합물(CuO로서)이 각각 62~71%와 95.8~96.6% 함유하도록 규정하고 있다(국립산림과학원, 2011). 이들 목재방부제와는 달리 네오티코치드계 목재보존제는 구리화합물은 함유하고 있지 않고 모두 유기화합물로만 구성되어 있어 집성재의 전단 접착력 저하가 초래되지 않은 것으로 판단되며, Fig. 1에서와 같이 무처리에 비하여 오히려 높은 전단 접착력을 나타내 이와 같은 접착력 향상 효과 여부에 관해서는 보다 깊은 연구를 필요로 한다.

3.2 촉진 열화시험 후의 전단 접착력

제조한 집성재로부터 채취한 블록 전단시험편을 접착 목재 제품의 침지 박리 시험방법(KS F 2160, 2008)에 준하여 3 종류의 침지 처리를 실시한 후 전단접착력을 측정하여 무처리 및 처리 별로 비교하였다. Fig. 2는 시험편을 상온의 물속에 24시간 침지시킨 후에 70±3℃의 항온 건조기에 넣어 건조시킨 후에 측정한 전단 접착력(이하 침지 전단접착력이라 칭함)을 나타낸 것이다.

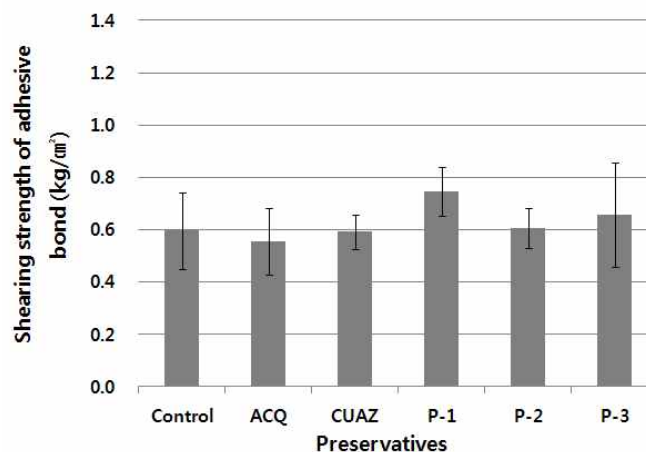


Fig. 2. Shearing strength of adhesive bond of laminated wood after soaking test in the water.

무처리 및 목재보존제 처리 집성재 모두 침지 처리에 의하여 접착력 저하 현상을 보였다. 그러나 침지처리에 의하여 열화를 촉진시켰음에도 전단접착력은 집성판 품질기준(4.0N/mm² 이상) 이상을 유지하였다. 한편 무처리와 처리구를 비교하면 상태접착력에서와 마찬가지로

침지 처리 후에도 ACQ와 CUAZ 처리구에서 가장 낮은 접착력을 보여주고 있다.

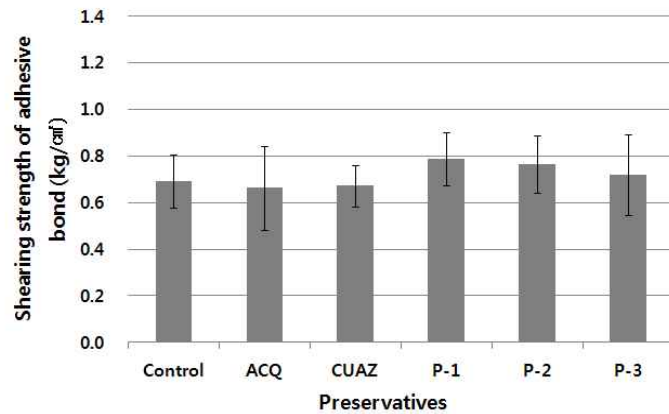


Fig. 3. Shearing strength of adhesive bond of laminated wood after soaking test in the hot water.

Fig. 3은 $70\pm3^{\circ}\text{C}$ 의 물속에 2시간 침지시킨 후에 $60\pm3^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 건조시킨 다음 측정된 전단접착력(이하 준내수 전단접착력이라 칭함)을 나타낸 것이다. 모든 처리구의 전단접착력은 상태 또는 침지 전단접착력에서와 동일한 경향을 보여 ACQ와 CUAZ 처리구가 가장 낮았으며, 네오니코티드계 목재보존제를 처리한 집성재가 가장 우수한 접착력을 나타냈다. 한편, 준내수 전단접착력이 침지 전단접착력에 비하여 모든 처리구에서 높은 접착력을 나타내 상온의 물속에 장기간 침지시켰을 경우가 짧은 시간동안 열수에 침지시켰을 때보다 접착력 저하가 크게 발생하는 것으로 나타나 레조르시놀수지 접착제가 가지고 있는 내수 특성에 관한 연구를 추가적으로 수행할 필요가 있을 것으로 판단된다.

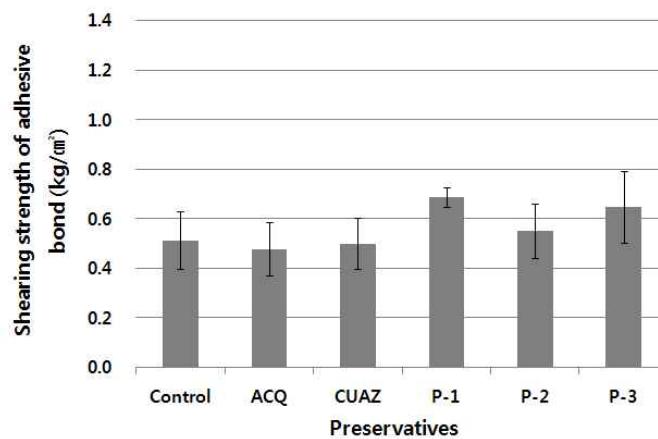


Fig. 4. Shearing strength of adhesive bond of laminated wood after soaking test in the boiling water.

Fig. 4는 끓는 물속에 4시간 침지시킨 후 $60\pm3^{\circ}\text{C}$ 에서 20시간 건조시킨 다음 이어서 다시 끓는 물속에 4시간 침지시키고 $60\pm3^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 건조시킨 후에 측정한 전단접착력(이하 내수 전단접착력이라 칭함)을 나타낸 것이다. 가장 가혹한 조건 하에 폭로시킨 결과 침지 또는 준내수 전단접착력에 비하여 상대적으로 가장 낮은 접착력을 보였다. 무처리, ACQ 및 CUAZ 처리, 네오티코치드계 보존제 처리구 간에 나타난 내수 전단접착력은 침지 또는 준내수 전단접착력에서와 마찬가지로 ACQ와 CUAZ 처리에서 가장 낮은 값을 보였다. 네오티코치드계 목재보존제 처리구에서는 P-2 처리(Table 1 참조)에서 가장 낮은 접착력을 보였으나 무처리와 ACQ 또는 CUAZ 처리 보다는 높은 접착력을 나타냈다. 이상의 결과로부터 구리화합물을 함유한 목재방부제로 처리한 후 접착가공한 집성재에서는 접착력 저하가 발생하며, 이것은 방부제 중의 구리에 의하여 나타나는 현상임을 그동안의 연구 결과로부터 추정할 수 있었다. 그러나 구리화합물을 함유하지 않은 네오니코치드계 접착제로 처리한 집성재에서는 접착력 저하가 발생하지 않고 오히려 무처리에 비하여 높은 접착력을 보여 앞으로 외장용 집성재를 비롯한 목질판상 제품의 생물 및 미생물에 대한 내구성 향상을 위한 처리약제로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

3.3 목파율

Table 2. Wood failure of laminated wood.

Preservatives	Accelerated aging test			
	Dry	Soaking in water	Soaking in hot water	Soaking in boiling water
Control	75.4 \pm 40.2	69.5 \pm 31.4	81.2 \pm 24.0	85.4 \pm 12.5
ACQ	82.3 \pm 22.4	84.2 \pm 22.8	54.9 \pm 31.9	44.2 \pm 39.9
CUAZ	85.5 \pm 23.2	78.9 \pm 12.2	89.6 \pm 17.2	82.9 \pm 19.9
P-1	81.6 \pm 22.9	87.8 \pm 17.7	85.4 \pm 25.6	92.1 \pm 11.4
P-2	62.9 \pm 23.8	74.4 \pm 21.5	69.2 \pm 22.9	72.9 \pm 25.6
P-3	87.5 \pm 20.9	60.9 \pm 23.6	94.5 \pm 9.3	86.3 \pm 8.8

무처리 및 각 처리 집성재의 전단접착력 시험 후의 목파율을 조사하여 Table 2에 나타냈다. 목파율은 접착시험 시에 접착층 내부 또는 접착계면에서 파괴되지 않고 목질부분에서 파괴되는 비율을 나타내는 것으로 목질부에서 파괴되는 것은 접착력이 목재의 강도보다 강하다는 것을 의미하기 때문에 양호한 접착의 지표로 이용된다(일본재료학회, 1982). KS 규격의 집성판의 등급별 품질 기준에서는 침엽수 집성판의 경우, 1등급과 2등급 관계없이 목파율을 65% 이상으로 규정하고 있다(한국산업표준규격, 2005). Table 2에서와 같이 무처리 및 네오니코치드계 보존제 처리 집성재에서는 상태 및 모든 촉진 열화시험 후에도 65% 이상의 목파율을 나타내고 있다. 구리화합물을 함유한 목재방부제 처리의 경우, CUAZ 처리에서는 65% 이상의 높은 목파율을 보이고 있으나 ACQ 처리구에서는 준내수와 내수 시험 후

에 65% 이하의 낮은 목과율을 나타냈다. 이것은 방부제 중에 함유되어 있는 구리화합물에 의한 접착내구성의 저해현상의 하나로 볼 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

자체적으로 개발하여 흰개미 방제 및 방곰팡이 효력이 입증된 저독성 네오니코티드계 목재보존제를 구조용 집성재의 야외 내구성 향상을 위한 처리 약제로 사용하기 위해 집성재 제조에 사용되고 있는 레조르시놀계 접착제의 접착력에 미치는 영향을 조사하였다. 비교를 위하여 국내외에서 목재 방부처리용 약제로 많이 사용하고 있는 ACQ와 CUAZ을 대조구로 하였다.

1. 무처리 및 약제처리 라미나재로 제조한 집성재 모두 4.0N/mm^2 이상의 전단 접착력을 보여 KS F 3022의 목재 집성판의 품질 기준을 만족시켰다.

2. 목재방부제 ACQ 및 CUAZ 처리 집성재가 무처리 및 네오니코티드계 목재보존제 처리 집성재에 비하여 낮은 전단접착력을 보여 이들 약제처리에 의한 접착력 저하가 인정되었으며, 이것은 방부제 중에 함유되어 있는 구리화합물에 기인하는 것으로 판단되었다.

3. 네오니코티드계 목재보존제 처리구에서는 가장 높은 전단접착력을 나타냈으며 무처리에 비해서도 우수한 전단접착력을 보여 레조르시놀계 접착제의 접착 저해현상은 발생시키지 않는 것으로 밝혀졌다.

4. 촉진 열화처리에 의해서 전체적으로 전단접착력 저하가 발생하였으나 품질기준 이상의 접착력(4.0N/mm^2 이상)은 유지하였다. 그러나 ACQ 처리구의 일부에서 품질기준(65% 이상) 이하의 목과율을 보여 약제의 접착력 저해 현상이 나타났다.

참고문헌

1. 국립산림과학원. 2011. 고시 2011-04호. 목재의 방부·방충처리 기준.
2. 이동흡, 박영란, 이현미, 황원중, 오형민, 이종신. 2013a. 네오니코티드계 살충제를 혼합한 신규 약제의 흰개미 방제효력. 2013 한국목재공학회 학술발표 요지집: 66~67.
3. 이동흡, 이종신. 2013b. 네오니코티드계 목재보존제의 방곰팡이 효력. 목재공학 41(4):
4. 한국산업표준규격. 2005. KS F 3022. 목재 집성판.
5. 한국산업표준규격. 2008. KS F 2160. 접착 목재 제품의 침지 박리 시험방법.
6. 宮崎淳子, 中野隆人, 平林 靖, 岸野正典. 1999. 接着性能に及ぼす防腐薬劑の影響. 木材學會誌 45(1): 34~41.
7. 宮崎淳子, 中野隆人. 2002a. 接着性能に及ぼす防腐薬劑の影響(第2報)-銅によるレゾルシノール樹脂接着劑の硬化反応への影響-. 木材學會誌 48(3): 178~183.
8. 宮崎淳子, 中野隆人. 2002b. 接着性能に及ぼす防腐薬劑の影響(第3報)-防腐薬劑による水性高分子イソシアネート系接着劑の硬化への影響-. 木材學會誌 48(3): 184~190.
9. 宮崎淳子, 中野隆人. 2003. 接着性能に及ぼす防腐薬劑の影響(第4報)-防腐處理およびインザイジングによる接着性能への影響-. 木材學會誌 49(3): 212~219.
10. 柳川靖夫, 増田勝則. 2011. 促進劣化試験および野外暴露試験で評価した木材保存劑處理集成材の接着耐久性(第2報)-野外暴露試験で評価した接着耐久性および促進劣化試験との関係

- 木材學會誌 57(5): 265~275.

11. 山本幸一, Ruddick, J. N. R. 1993. CCA處理木材の表面特性と接着性. 木材保存 19(3): 104~109.