

# 합板用 尿素樹脂接着劑의 리조시놀 添加에 따른 遊離포름알데히드 放散 除去效果\*1

李 華 珩\*2

## The Scavenging Effect of Resorcinol on the Formaldehyde Release from the Urea Formaldehyde Adhesive Bonded Plywood\*1

Lee, Hwa Hyung\*2

### SUMMARY

This study is carried out to determine the scavenging effect of resorcinol added into the urea formaldehyde resin on the formaldehyde release of plywood, as the preliminary study of using the phenolic substances. The method for formaldehyde determination used in this report is the improved chromotropic acid determination.

The results are summarized as follows:

1. Resorcinol added into the urea formaldehyde adhesive acts as a good scavenger. 4 percent of resorcinol reduced the formaldehyde release to less than half content.
2. Adding resorcinol gave better glue shear strength than that of control, showing the peak of the shear strength, at 2 percent and decreased to the same strength as control along its content of 4 percent.
3. Moisture content of air dried plywood met the standard very well.

**Keywords:** Formaldehyde release, urea-formaldehyde adhesive, resorcinol

### 1. 緒 論

尿素樹脂를 接着劑로 使用하는 合板은 建築內裝材 및 家具, 푸레쉬도아, 마루판등 매우 普及하고 다양한 용도로 住居環境에 使用되고 있다. 그런데 이러한 合板用 尿素樹脂는 樹脂製造 및 貯藏中, 合板製造中, 또한 合板의 住居環境 使用中 遊離포름알데히드를 放散하는 性質을 가지고 있음으로 소위 “포름알데히드 문제”를

일으키고 있다. 밀폐된 공기 중으로 放散된 포름알데히드가 농축되면 극히 低濃度에서도 頭痛과 不快感 또는 실제적인 人體의 害를 초래하게 된다.

人體에 미치는 포름알데히드의 잠재적인 有毒效果는 알레르기를 일으키고, 눈과 폐에 害를 주며, 중추신경 조직 및 혈관계에 영향을 주고, 심한 경우 DNA에 작용 mutation을 일으키거나 발암인자가 될 수 있다고 많은 研究者들(Max Nestler 1977, Patterson 等 1976, Kitchenes 等 1976, Rosenkranz 1972, Tragan-

\*1 Received for publication on May 1980

\*2 忠南大學校 農大 College of Agriculture, Chung Nam National University

os 1975)에 의하여 지적되고 있다.

따라서 포름알데히드에 대한 最大許容基準値가 중요하며 이들에 대한 報告는 研究者들에 따라 差가 있다. Christensen 等(1976)은 3~5ppm, 美노동작업안전건강장(1971)은 3ppm, Trinkler는 0.5mg/m<sup>3</sup>, Feldman 等(1971)은 0.1mg/m<sup>3</sup>으로 發表하고 있으나 현재 美 NIOSH(1976, 연방직업건강안전협회)는 30분동안 最大 1ppm을 초과하면 곤란하다고 "직업적 許容基準値"를 정하고 있다. 따라서 합板 또는 P.B.로부터 放出되는 이러한 遊離포름알데히드를除去 또는 조절하는 것이 무엇보다 중요한 觀點으로 最近 대두되고 있다.

유리포름알데히드를 除去하는 方法으로 지금까지 알려진 報文은 接着劑조정方法, 吸收劑方法, 塗料및 칠의 方法, 환기및 淨화方法으로 크게 4가지로 분류된다. 接着劑조정方法은 接着劑 製造者가 직접 조절할 수 있으며 尿素와 포름알데히드의 物比를 조절하고(Hse; 1974, Temkina; 1974), 다시 遊離포름알데히드와 反應하는 포름알데히드除去劑를 添加하는 方法이다. 이러한 포름알데히드除去劑로서는 Ginzel(1973)의 암모니아와 尿素, Roffael(1975)의 NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl+Urea 또는 石炭酸樹脂 混合, Minemura(1975)의 메라민 또는 갑자단백질+Urea, Kubitzky(1973)의 아미이드 또는 아민복합물+희석가루나 여러 질소화합물, Sakurada(1973)의 NH<sub>4</sub>OH; Ammonium Carbonate, Sodium Sulfite+硬化劑, Kawahara(1973)의 요소+填充劑, Inui(1974)의 木麥粉+요소, Ohhara(1974)의 암모니움과 아민의 염, Miwa(1974)의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>등 다양한除去劑를 요소수지에 첨가하고 있다. 이를 다시 간단히 分類하면 질소를 含有하는 무기 및 유기화합물과 硬化劑등으로 大別할 수 있다.

본 研究는 위와 달리 遊離포름알데히드와 反應할 수 있는 靛색物質을 容易하게 반응할 수 있는 리조시놀을 添加하여 그 反應 정도와 합板의 材質에 미치는 影響을 아울러 檢討하여, 탄닌 및 기타 靛색物質을 利用함에 對備코자 시행되었다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1. 材料

(1) 木材原料: 單板으로 使用된 樹種은 比重 0.52g/cm<sup>3</sup>인 Meranti로서 表板의 두께는 1.1mm, 中板의 두께는 2.2mm이고 單板의 含水率은 8±1%로 調整된 것을 使用하였다.

(2) 接着劑: 尿素樹脂接着劑는 物比(HCHO/요소)1.6으로 製造하고 제조초 포름알데히드 1.5%의 PVA를 첨가하였다. 製造된 요소樹脂는 樹脂率 53%, pH는 7.4였다.

(3) 填充劑(filler): 對比合板製造用으로 尿素樹脂에 小麥粉 10%+水分 5%를 添加하였으며, 이에 대하여 리조시놀 첨가效果를 보기 위하여 리조시놀을 각기 1, 2, 3, 4%로 첨가하였다.

(4) 硬化劑: 對比合板製造用으로 NH<sub>4</sub>Cl 0.5%를 樹脂에 첨가, 硬化를 촉진시켰다.

### 2.2. 實驗方法

(1) 合板製造: 合板製造條件은 熱板溫度 120°C, 比壓力 12kg/cm<sup>2</sup>, 熱壓時間 90초로 電氣加熱式 熱壓機를 使用하였다. 接着劑는 中板에 일면塗布하고 塗布量은 25g/(30cm)<sup>2</sup>으로 하였다.

#### (2) 포름알데히드 放散量 測定

Clerment(1976)의 改良 크로모트로픽酸定量法을 使用하였다. 製造된 合板을 #20~40메쉬로 분말화(含水率 8%)시켜 약 1gr의 試料로부터 放散되는 量을 크로모트로픽酸 溶液에 3.5時間 吸收시켜 570nm의 파장으로 吸光度를 測定하였다. 定量的 최소범위는 0.3ppm까지 可能하였다. 使用된 장치는 그림 1과 같은 질소 gas를 50ml/min로 통과시키고 25°C로 예열처리를 받아 시료시험관으로 들어가도록 하였다. 放出된 포름알데히드는 크로모트로픽酸염(Na-염)에 흡수되고 吸光度를 測定하였으며 結果는 全乾重量當 ppm으로 表示하였다. 크로모트로픽酸(Na-염)의 시약은 경제없이 그대로 2.5gr의 염을 25ml의 증류수에 녹인 후 여과시켜 溶液을 만든 후 이 중 1ml를, 미리 증류수 1ml를 넣은 시험관(20×150mm)에 첨가한다. 여기에 10ml의 농황산을 냉각하면서 조심스럽게 저어주며 첨가한다. 이 용액이 放出된 포름알데히드를 흡수하며, 흡수 후 시험관의 마개를 닫고 30분간 끓는 물에 처리하고 냉각시킨 후 다시 100ml로 희석시키면서 냉각한다. 최종으로 100ml 용량의 후라스크로 상온에서 調整한 후 blank에 대하여 吸光度를 測定한다. 檢量線을 위한 포름알데히드표준액의 調製는 시약용 37.0%의 포름알데히드용액으로부터 치오황산나트륨을 적정하여 표준액을 만든 후 上記方法으로 檢量커브를 작성하였다.

(3) 合板 氣乾含水率: 製造된 合板은 일주일간 기건 상태로 두고 全乾重量法에 의한 氣乾含水率을 測定하

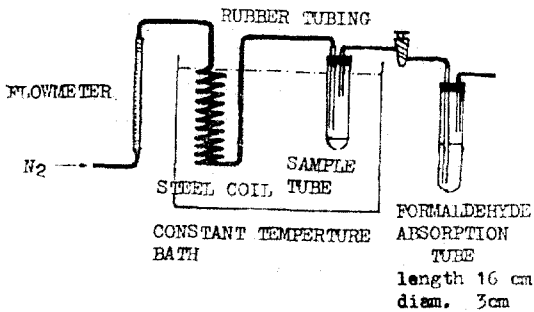


Fig. 1. Apparatus used for the determination of formaldehyde evolution from plywood.

었다.

(4) 합판接着力の 전단强度: 합판接着力の 전단强度는 B型시편을 제조하여 常態接着强度和 2類合板温水 침적處理(70°C±3°C의 温水에 2時間 처리後 60°C±3°C의 温度에서 3時間 乾燥)를 행하였다.

(5) 통계처리: 합판을 4반복제조하고, 이에 따른 氣乾含水率과 전단강도를 각기 시험하여 이를 L.S.D 검정하였다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1. 포름알데히드放散 除去效果

합판接着層으로부터 遊離 또는 分解되어 나오는 포름알데히드는 여러 要因에 依하여 影響을 받는다. 樹脂製造中 尿素와 포름알데히드의 物比, 樹脂製造條件, 使用된 接着劑量, 硬化條件, 保存기간, 또한 最終的으로 합판이 使用되는 住居지역에서의 환경과 기후조건 등에 따라 放出되는 量이 달라진다. 따라서 그 간 放出되는 포름알데히드 定量에 對한 많은 論文이 發表되어 왔으나 가장 效果의인 定量方法이 아직도 문제가 되어 계속 개선중에 있다. 日本에서 使用하는 일정하게 밀폐된 용기 속에서 방산된 量을 測定하는 Dessicator法 보다는 Clermont(1976)의 改良크로모트로픽酸定量法이 常溫에서 放散할수 있는 포름알데히드의 잠재총량을 알 수 있으므로 테시케이터法보다 훨씬 效果의인方法이므로 이 方法을 택하였다. 요소樹脂接着劑에 첨가된 티소시놀의 量에 따른 포름알데히드除去效果는 그림 2와 같다. 結果는 全乾試料重量當 ppm으로 表示되어 있다. 使用된 요소樹脂接着劑는 物比(HCHO/요소)를 1.6으로 하여 可能한 유리포름알데히드量을 적게 하였다. Hse(1974)는 物비가 1.7~1.9사이가 되면 현저하

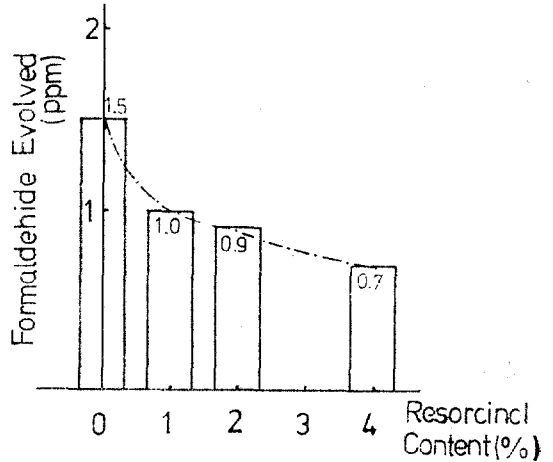


Fig. 2. The scavenging effect of resorcinol on the formaldehyde release

게 遊離포름알데히드가 增加되어 이러한 유리포름알데히드는 합판의 여러强度的 性質과 比例關係가 成立됨을 發表하고 低濃度の 遊離포름알데히드量은 硬化비율도 낮고 接着强度가 劣等하다고 報告하고있으며, 따라서 이들 상호간의 關係를 고려했하여 Temkina(1974)는 遊離포름알데히드量이 0.3%와 1%사이의 값을 권장하고 있다. 現在 國內 合板工場에서 使用하는 尿素樹脂의 유리포름알데히드量은 이값보다 높아 대개 4~5%인 것으로 추정된다. 티소시놀處理는 熱壓工程中 細胞內腔에 放出되어 갇혀있거나, 遊離狀態로 接着層에 存在하거나, 또는 硬化中 불충분하게 反應되어있던 메치를 끝부분이 붕괴되어 放散되는 포름알데히드의 量을 적게하여 Scavenger(除去劑)로서 그 기능을 충분하게 하고있음을 그림 2에서 볼 수 있으며 위의 結果는 使用하는 場所에 따라 mg/m<sup>3</sup>으로 환산할 수 있다.

#### 3.2. 합판의 氣乾含水率

티소시놀添加에 따른 合板의 氣乾含水率을 全乾重量法에 依하여 測定한 結果는 表 1과 같다.

Table 1. Moisture content of air dried plywood with resorcinol-scavenger

Resorcinol content (%)	Moisture content (%) (Mean±SD)
1	12.5±0.36
2	12.1±0.96
3	12.5±1.13
4	12.7±0.37

따라서 表 1의 結果, 리조시놀이 첨가된 요소수지로 製造된 合板의 모든 含水率값이 13% 以下로서 合板의 含水率 規格을 만족시켜주고 있음을 알 수 있다.

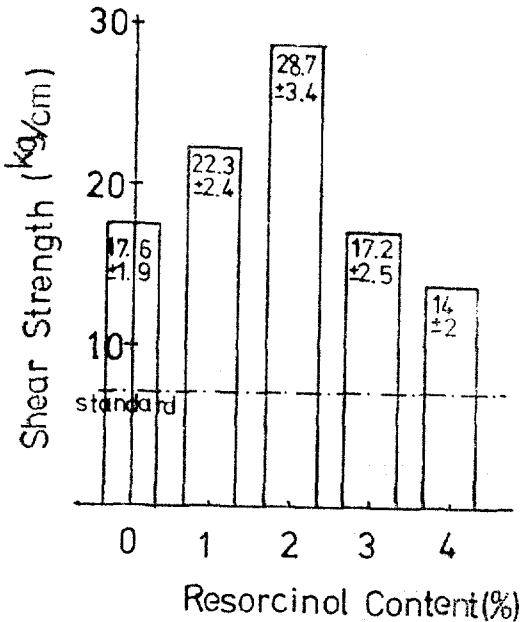


Fig. 3. Glue shear strength of dry test

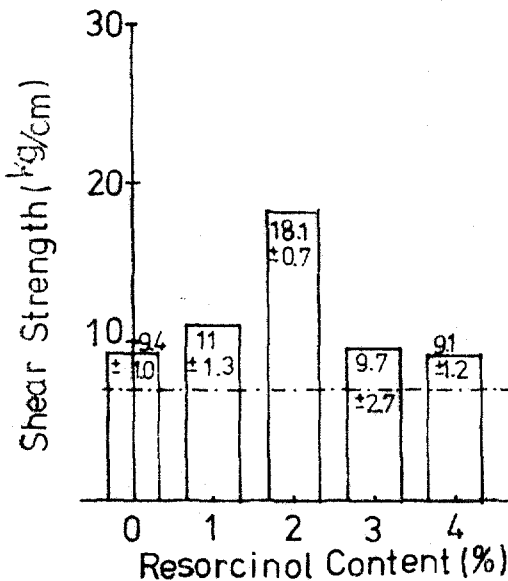


Fig. 4. Glue shear strength of hot water soaking test

### 3.3. 合板接着力 전단強度

리조시놀이 첨가된 요소수지接着劑로 製造한 合板의 接着強度에 對하여 그림 3에 常態接着強度, 그림 4에 2類合板용 溫水침적시험의 結果를 표시하고 있다. 常態接着強度 및 溫水침적시험 公히 規格以上으로 合格하고 있으며 특히 2% 리조시놀添加는 接着強度가 제일 높았다. 常態接着力의 순서는 Resorcinol(R)-2% > R-1% > Control = R-3% = R-4% (5% 유의수준)였고 2類合板 온수침적시험接着力은 R-2% > R-1% = R-3% = Control = R-4% (5% L.S.D 검정)였다.

따라서 그림 3 및 4의 結果에 따르면 리조시놀 2%에서 強度가 가장 높았다가 리조시놀 含量이 높아지면 接着力이 Control과 비슷한 정도로 떨어지면서 완만하여지는 것을 볼 수 있다. 이는 리조시놀의 含量 2%에서 熱壓時 尿素樹脂와의 硬化反應에서 가장 有利하게 作用한 結果라 볼 수 있으며 含量이 높아짐에 따라 不利하게 反應했다고 추론할 수 있다. 따라서 리조시놀 含量이 높아질때는 溫度를 높인다든가 熱壓時間을 길게 하여 熱壓工程을 變化시키면 보다 有利한 反應이 있으리라 尙料된다.

## 4. 結 論

尿素樹脂接着劑에 첨가된 리조시놀의 양에 따른 遊離포름알데히드除去效果는 리조시놀 4% 첨가에서 放散量이 반 以下로 減少되며, 製造된 合板의 含水率 및 接着전단強度는 規格을 만족시킬 뿐만 아니라 2%이하에서 接着強度는 훨씬 強하여졌으며, 리조시놀 含量이 增加됨에 따라 Control과 비슷하게 감소되었다.

### Literature cited

- Christensen, H.E., E.J. Fairchild, B.S. Carroll, and R.J. Lewis, Jr. 1976. Registry of toxic effects of chemical substances. U. S. Dept. HE.W., Public Health Service, Center for Disease Control, NIOSH, Rockville, Md.
- Clermont, L.D. and M.N. Carroll. 1976. Improved chromotropic acid determination of formaldehyde evolution from wood composites. For. Prods. J. 26(8):35-37.

3. Feldman, Y.G. and T.I. Bonashevskysya. 1971. Action of low concentrations of formaldehyde on the body. *Gig. Sanit.* 36(5):6-11. *Chem. Abs.* 75:33270(Russ).
4. Ginzel, W. 1973. Hydrolysis in Urea-resin bonded P.B. Holz Roh-Werkst. 31(1):18-24.
5. Hse, C.Y. 1974. Characteristics of U.F. resins as related to glue bond quality of southern pine particleboard. *Mokuzai Gakkais-hi* 20(10):483-490, 20(11):538-540.
6. Inui, K., Y. Kamitaki, and T. Iizuka. 1974. Plywood with low levels of formaldehyde odor. *Jpn. Kokai* 74 44, 060. April 25, 1974, 3p.
7. Kawahara, N., and K. Takashima. 1973. Odorless plywood. *Jpn. Kokai.* 73 72, 309 Sep. 29. 4p.
8. Kitchens, J.E., et al. 1976. Investigations of selected potential environmental contaminants: Formaldehyde. EPA/560/2-76/009: Atlantic Richfield Corp, Alexandria, Va. Aug. 217p.
9. Kubitzky, C. 1973. Adhesieve admixtures. *Ger. offen.* 2,206,696. 20p. *Chem. Abs.* 80:37848(Ger)
10. Max Nestler, F.H. 1977. The formaldehyde problem in wood based products. An annotated bibliography U.S.D.A. General Tech. Report. FPL 8. 68p
11. Minemura, N., et al. 1975. Effects of reinforcing materials on properties of glue and plywood. *Rinsan Shikenjo Geppo* 1975(284):5-9
12. Miwa, T. 1974. Removal of free formaldehyde from plywood. *Jpn. Kokai* 74 66, 806, June 28. 1974. 3p.
13. Ohhara, O., and T. Maeno. 1974. Formaldehyde capture agents for formaldehyde thermosetting resin adhesives. *Jpn. Kokai.* 74131,243, Dec. 16, 8p.
14. Patterson, R.M., M.I. Bornstein, and E. Garshik. 1976. Assessment of formaldehyde as a potential air pollution problem. Vol. VIII. GCA-TR-75-32-G(8) GCA Technology Division, Corp, Bedford, Mass. 29p.
15. Roffael, E. et al. 1975. Formaldehyde liberation and strength development during the gluing of oak chips with urea formaldehyde resins. *Holz- Roh- Werkst.* 33(7):271-275.
16. Rosenkranz, H.S. 1972. Formaldehyde as a possible carcinogen. *Bull. Envir. Contam. Toxicol.* 8(4):242-244, *Chem. Abs.* 78:80636.
17. Sakurada, S., et al. 1973. Adhesives. *Jpn. Kokai.* 73 51,032, July 18, 1973. 4p.
18. Temkina, R.Z., et al. 1974. Standard for resin KS-68. *Derevoobrab, Promst.* (9):3-5. *Chem. Abs.* 82:74039 (Russ).
19. Traganos, F., et al. 1975. Denaturation of deoxyribonucleic acid *in situ* effect of formaldehyde. *J. Histochem. Cytochem.* 23(6):431-438. *Chem. Abs.* 83:55522.
20. Trinkler, H. 1968. Working with formaldehyde. *Med. Lab.* 21(12):283-290. *Chem. Abs.* 70:104703 (Ger).