

요소수지로 접착된 파티클보드의 포름알데히드 방산량과 성능평가^{*1}

오 용 성^{*2}

Evaluation of the Performance and Formaldehyde Emission Level of Particleboards Bonded with Urea-Formaldehyde Resins^{*1}

Yong-Sung Oh^{*2}

ABSTRACT

Four urea-formaldehyde (UF) resins were synthesized as a particleboard (PB) binder with the four different initial formaldehyde/urea mole ratio and the final mole ratio of 1.15. The UF resins were characterized according to the standard method of resin adhesive analysis. PBs were manufactured using liquid UF resins at 5 minutes press time and 6% resin solids levels on an oven-dry particle weight basis. A total of 20 PBs was fabricated for 5 panel replication per UF resin types. The panels were tested for physical strength properties per the procedure ASTM D 1037. The formaldehyde emission levels from the PBs bonded with the UF resins were tested according to 2-hour desiccator test method ASTM D 5582. There were no significant differences among UF resin types for internal bond strength of PBs. But there were significant differences among UF resin types for formaldehyde emission level of PBs. The results showed that the formaldehyde emission level was influenced by the UF resin types without reducing the adhesive performance.

Keywords : urea-formaldehyde resin, formaldehyde emission, particleboard, normalized internal bond strength

1. 서 론

1952년에 de Jong과 de Jonge들에 의해서 최초로 urea-formaldehyde (요소수지)가 합성된 이후에, 요

소수지는 그 수요가 계속 증가되어 왔고, 파티클보드 등과 같은 목질패널제조의 접착체로서 폭넓게 사용되고 있다. 1994년에 요소수지의 국내시장 규모는 3000톤 정도이고, 국내생산량은 1000톤으로 나머지

*1 접수 1998년 8월 20일 Received August. 20, 1998

*2 영남대학교 자연자원대학 College of Natural Resources, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749, Korea

2000톤을 외국으로부터 수입하였다(화학경제연구원, 1996). 1990년 파티클보드의 국내생산량은 165,103 m³ 이었고 1995년 국내생산량 548,195 m³ 와 비교해 볼 때, 생산량은 매년 30% 정도 증가한 것이다(산림청, 1996). 그러나 국내생산량의 증가와 함께 내수시장 뿐 만아니라, 국제시장으로 수출하기 위해 경쟁력 있는 파티클보드 생산에 파티클보드 제조자들의 관심과 연구노력이 계속되고 있다.

요소수지는 경화된 후에는 접착제층이 무색이므로 가구및 건축용 내장재로서 이상적이고, 낮은 가격의 요소수지는 상대적으로 경쟁력 있는 목질접착제품의 생산을 위해 매우 유용하다. 열경화성인 요소수지로 접착된 패널은 좋은 휨강도를 보유하고 있기 때문에 이와같은 유연한 성질이 내장재 그리고 반구조재료의 사용에 적합하다(FAO, 1989). 반면에 단점으로는 경화된 요소수지는 내수성이 없어서 물과 접촉하면 팽창하고 결국에는 접착층이 파괴된다. 요소수지의 또다른 결점은 경화과정 동안 그리고 제조된 목질제품으로부터 방산되는 포름알데히드 가스이다(FAO, 1989).

1979년 미국의 Chemical Industry Institute of Toxicology에서 포름알데히드가 인간의 건강에 미치는 효과에 대한 폭넓은 연구결과를 통하여 포름알데히드가 인간의 건강에 유해하다는 사실을 발표함으로써 포름알데히드의 독성이 알려지게 되었다(Formaldehyde Institute, 1992). 1985년 전까지는 목질패널제조에 사용되는 요소수지는 많은 양의 유리포름알데히드를 함유한 수지접착제를 패널제조에 사용하였다(McCredie, 1992). 더욱 요소수지로 제조된 파티클보드는 가구재와 같은 내장용으로 사용되므로 실내공기에 결정적인 영향을 주고 있다. 그러나 10여년 전부터 실내공기가 인간의 건강에 미치는 문제점이 가시화되면서 선진국들은 제조된 목질패널로부터 방산되는 포름알데히드량을 조절하기 위한 지침과 법규를 제정하였다. 1985년 미국 Department of Housing and Urban Development (HUD)는 건축내장용 파티클보드와 활엽수합판으로부터 방산되는 포름알데히드량을 규제하게 되었다(Lehrmann & Roffael, 1992). American National Standard ANSI/A208.1-1989의 규정에 의하면 목질패널산업에서 제조된 파티클보드로부터 방산되는 포름알데히드 가스의 허용량은 0.3ppm이었다(ANSI, 1989). 1993년 미국 National Particleboard Association (NPA)는

미국에서 생산된 파티클보드의 97%가 포름알데히드 방산량의 미국표준규격인 0.3ppm 보다 낮았다고 보고하였다(NPA, 1994). 이와같이 선진국에서 요소수지로 접착된 목질패널로부터 포름알데히드 방산량의 감소는 법규의 제정과 함께 상당히 개선되어 왔다.

결국 파티클보드의 성질로서 개선되어야 할 사항이 인간건강에 영향을 미치는 포름알데히드 방산량이다. 이런 유독성 물질은 제조공정을 통해서 감시되고 계속적으로 낮은 수준으로 조절되어야 한다. 이것의 주된 요인은 요소수지이고 제조된 파티클보드로부터 방산되는 포름알데히드량은 수지의 특성과 밀접한 관계가 있다. 그러므로 새로운 요소수지 합성방법의 개발을 통하여 포름알데히드 가스의 방산량이 표준규격에 맞는 목질패널의 제조에 관한 연구는 필수 불가결이다.

따라서 본 연구의 목적은 요소수지 합성과정에서 최초의 포름알데히드와 요소의 물비가 2.15, 2.00, 1.75와 1.50에서 합성을 시작하여, 최종의 물비는 1.15인 4종류의 요소수지를 실험실에서 합성한 후, 이렇게 합성된 요소수지를 사용하여 파티클보드를 제조하고 파티클보드의 포름알데히드 방산량과 접착성능을 비교 시험하기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1 요소수지의 합성

일반적인 요소수지 합성과정은 현재 미국에서 전형적으로 내장용 파티클보드 제조에 사용되고 있는 요소수지의 합성과정과 유사하였다. 이 방법은 미국 Reichhold Chemicals, Inc. (Wallace, 1983)가 추천한 파티클보드 접착용 요소수지 합성방법으로 4종류의 서로 다른 요소수지를 고형분량이 50%를 목표로 실험실에서 합성하였다. 요소수지 합성과정은 흡열반응을 조절하기 위한 가장 좋은 조건을 측정하기 위해서 3-L 유리반응기에서 수행하였다. 요소수지 합성과정동안에 요소를 두 번으로 나누어서 첨가하였으며, 요소수지 Type I은 최초의 포름알데히드와 요소의 물비가 2.15에서 합성을 시작하였고, 요소수지 Type II는 2.00, 요소수지 Type III은 1.75, 그리고 요소수지 Type IV는 1.50에서 합성을 시작하였다. 4종류의 요소수지에 대하여 최종의 포름알데히드와 요소의 물비를 1.15로 합성하였다.

Table 1. The characterization of urea-formaldehyde resins

Properties	Unit	Urea-formaldehyde resin type			
		I	II	III	IV
Initial F/U	mol ratio	2.15	2.00	1.75	1.50
Final F/U	mol ratio	1.15	1.15	1.15	1.15
Nonvolatile solids	%	54.4	52.9	49.9	46.4
Free formaldehyde	%	0.17	0.23	0.20	0.31
pH	-	7.1	7.3	7.3	6.7
Specific gravity	-	1.20	1.20	1.17	1.20

F/U : formaldehyde/urea

2.2 요소수지의 물리적 성질측정

실험실에서 합성된 4종류의 요소수지들의 물리적인 성질들 즉, 비휘발성분, pH, 비중 및 유리포름알데히드량 등을 수지접착제 표준분석방법에 의해서 측정하였고, 그 분석결과는 Table 1에 보고되어 있다.

2.3 요소수지의 열적 성질분석

합성된 4종류 요소수지의 경화반응과정의 차이를 측정하기 위해 Dupont differential scanning calorimetry (DSC) 2910을 사용하였다. DSC의 온도변화는 20-200°C까지이고, 온도의 상승은 10°C/min이었다. DSC는 indium으로 calibration하였다. DSC 열분석에 의해서 측정된 열반응곡선의 면적으로부터 전체반응열량과 시간 t동안 후의 반응열량의 비율이 전환율공식을 사용하여 (Haines, 1995) 전환하였다.

2.4 파티클보드의 제조

목재파티클은 국내의 상업용 파티클보드 제조공장에서부터 공급받아 파티클보드 제조에 사용하였다. 이 목재파티클은 중간충용 파티클로서 대략 55%의 뉴질랜드산 라디에타 소나무와 45%의 동남아시아산 열대 활엽수종인 Terminalia, Dellenia와 Calophyllum 등으로 혼합되어 있고, 파티클의 함수율은 사용할 당시에 3-4%이었다. 파티클은 대략 밀도 769kg/m³인 패널을 제조하기 위해서 무게 측정하였다. 패널의 크기가 25cm x 25cm x 0.63cm인 파티클보드를 제조하였다. 요소수지 접착제는 목재파티클의 전건무게에 대하여 6%의 수지고형분량을 첨가하

였고, 왁스는 사용하지 않았다. 수작업으로 균일한 단층의 mat을 형성하였다. 요소수지를 목재파티클에 첨가하고 열압되기까지 소요되는 시간은 20-30분이었다. 열압기내에서 mat은 30초내에 0.63cm의 두께에 도달되도록 충분한 3448 kPa의 압력이 가해졌다. 열압온도는 160°C 이었고, 열압시간은 5분이었다. 요소수지 4종류에 대해서 5반복으로 전체 20개의 파티클보드를 제조하였다.

2.5 파티클보드의 포름알데히드 방산량의 측정

파티클보드로부터 방출되는 포름알데히드 가스 방산량을 미국 Maryland주 Gaithersburg시에 위치한 National Particleboard Association (NPA)의 실험실에서 수행된 2-hour desiccator test method에 의해서 측정하였다 (ASTM, 1994). Shimadzu사의 UV-spectrophotometer를 사용하여 요소수지 종류에 대해서 3반복으로 흡광도를 측정하고, 이렇게 측정된 흡광도는 포름알데히드 표준용액을 사용하여 얻어진 calibration curve로부터 단위가 µg/ml인 포름알데히드량으로 전환하였다.

2.6 파티클보드의 성능시험

실험실에서 합성된 4 종류의 요소수지로 제조된 파티클보드의 밀도, 휨파괴계수, 및 박리강도 등을 측정하기 위해서 패널로부터 얻어진 시험편들은 일정한 온도와 상대습도로 조절된 항온항습실에서 6-7%의 평형함수율에 도달된 후, ASTM D 1037-89의 과정에 의해서 Instron testing machine을 이용하여서 측정하였다.

2.7 통계분석

파티클보드의 강도측정 data는 SAS institute의 SAS programing package (SAS Institute, 1988)를 이용하여 분석하였다. 완전임의 배치법에 의한 분산분석 (ANOVA)이 4종류의 요소수지에 대한 밀도, 휨과피계수 및 박리강도 등의 효과들을 분석하기 위하여 사용하였고, 최소유의차 (LSD)에 의한 유의성도 검정하였다 ($P < 0.05$). 표준편차와 변이계수들도 역시 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 요소수지 접착제의 성질

실험실에서 합성된 4종류의 요소수지의 물리적인 성질은 기대된 범위내의 수치를 보여준다 (Table 1). 요소수지의 유리포름알데히드량은 Type I이 0.17%으로 가장 낮았으며, 다음으로 Types III, II와 IV의 순서로 나타났다. 이런 유리포름알데히드량 등의 물리적인 성질의 결과는 현재 미국에서 생산되는 상업용 파티클보드 접착용 요소수지의 것과 유사한 성질을 보여준다.

DSC는 시간에 따른 예정된 온도의 상승에서 접착제와 같은 고분자재료의 연화와 경화반응열량을 얻기 위한 빠른 기술이다. 요소수지의 DSC 분석결과로부터 시간에 대한 경화반응정도를 나타내주는 전환율이 Figure 1에 표시되어있다. 시간에 대한 전환율곡선의 기울기는 요소수지 Types IV, I, III과 II

의 순으로 나타났다. 7분에서 DSC 전환율은 요소수지 Type IV가 82%이었고, Type I은 62%, Type III은 50% 그리고 Type II는 35%로 나타났다. 그러나 곡선의 모습이 모두 비슷하다는 것은 4종류의 요소수지가 유사한 성능을 보인다는 것을 지적해준다.

3.2 파티클보드의 성질

4 종류 요소수지접착제의 6% 수지고형분량을 첨가하여 제조된 파티클보드의 물리적인 성질이 Table 2에 요약되어 있다. 일반적으로 최초의 포름알데히드/요소 물비가 낮은 수준에서 합성된 요소수지로 제조된 파티클보드의 강도 성질이 높은 수준의 물비에서 제조된 파티클보드의 강도 성질 보다 높게 나타났다.

모든 파티클보드의 평균밀도는 709kg/m^3 으로 목표된 파티클보드의 밀도 769kg/m^3 와는 차이가 있었다. 제조된 파티클보드의 밀도는 4 종류의 요소수지에 따라서 5% 수준의 유의성이 있었다. LSD의 결과에서 요소수지 Type IV로 제조된 파티클보드의 밀도가 가장 높게 나타났으며, 다음으로 Types I, III과 II로 제조된 파티클보드의 밀도 순으로 나타났다.

박리강도는 779 kPa과 951 kPa의 범위에 분포되어 있다. 비록 요소수지 IV로 제조된 파티클보드의 박리강도가 가장높게 나타났고, 다음으로 요소수지 III, I 그리고 II의 순이었지만, 분산분석의 결과에 의하면 박리강도는 요소수지 종류에 따라서 5% 수준의 유의성이 없었다.

요소수지의 종류에 따라서 제조된 파티클보드의 휨과피계수의 분포범위는 12.0 MPa 과 19.5 MPa이었다. 분산분석의 결과에 의하면 휨과피계수는 요소수지의 종류에 따라서 5% 수준의 유의성이 있었다. LSD의 결과에서 요소수지 Type IV로 제조된 파티클보드의 휨과피계수는 Type III로 제조된 파티클보드의 휨과피계수와 유의성이 없었지만, Type I과 II로 제조된 파티클보드의 휨과피계수와는 유의성이 있었다. 요소수지 Type III으로 제조된 파티클보드의 휨과피계수는 Type I으로 제조된 파티클보드의 휨과피계수와 유의성이 없었고, Type II로 제조된 파티클보드와 유의성이 있었다. 또한 요소수지 Type I으로 제조된 파티클보드의 휨과피계수는 Type II로 제조된 파티클보드의 휨과피계수와 유의성이 없었다.

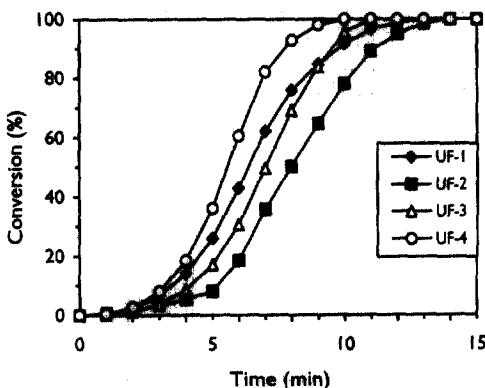


Figure. 1. DSC conversion ratio of UF resins for a range of 20 to 200°C, increasing 10°C per minute.

Table 2. Average test results for particleboards bonded with urea-formaldehyde resins

Urea-formaldehyde resin type	Mat MC (%)	Density (kg/m ³)	Internal bond (kPa)	Modulus of rupture (MPa)
I	9.6	713 B ^{*1}	848 A ^{*1}	15.0 CB ^{*1}
II	9.9	676 D	779 A	12.0 C
III	10.7	690 C	917 A	17.0 AB
IV	11.7	754 A	951 A	19.5 A
LSD		12	210	3.9

MC : Moisture content

Each value of IB and MOR represents an average of five test specimens.

^{*1} Means with the same letter are not significantly different at the 5% level.

Table 3. Results of the normalized internal bond strength

Urea-formaldehyde resin type	Normalized internal bond (kPa)
I	841 A ^{*1}
II	758 A
III	979 A
IV	896 A
LSD	268

Each value is normalized to 769kg/m³ density.^{*1} Means with the same letter are not significantly different at the 5% level.

Table 2의 박리강도는 제조된 파티클보드의 목표된 밀도 769kg/m³에 대해서 Normalized internal bond strength (정상화된 박리강도)가 얻어졌고 그 결과는 Table 3에 요약되어 있다. 이렇게 파티클보드의 목표된 밀도에 대해 정상화되어 얻어진 박리강도의 분포범위는 758 kPa와 979 kPa이었다. 이런 박리강도의 측정치는 미국 ANSI/A208.1-1989가 파티클보드에 대해 규정하는 최소요구치를 만족시키는 것이다. 분산분석결과에 의하면 4종류의 요소수지로 제조된 파티클보드의 정상화된 박리강도는 5% 수준에서 유의성이 없었다. 이런 결과는 4종류의 요소수지가 5분의 열압시간에서 목재와 적절한 접착을 형성하였다는 것을 보여준다.

3.3 파티클보드의 포름알데히드 방산량

요소수지로 제조된 파티클보드의 포름알데히드 방산량의 분포범위는 0.388 µg/ml 에서 0.986 µg/ml이었다 (Table 4). 분산분석의 결과에 의하면 파티클보드의 포름알데히드 방산량은 요소수지의 종류에 따라서 1% 수준의 유의성이 있었다. LSD의 결과에서 요소수지 Type I으로 제조된 파티클보드의 포름알데히드 방산량은 요소수지 Types II, III과 IV로 제조된 파티클보드의 방산량과 유의성이 있었다. 반면에, 요소수지 Types II와 III 및 요소수지 Types III과 IV로 제조된 파티클보드의 포름알데히드 방산량에는 유의성이 없었다. 그리고 요소수지 Types II와 IV로 제조된 파티클보드의 포름알데히드 방산량

Table 4. Test results for formaldehyde emission by urea-formaldehyde resin types

Urea-formaldehyde resin type	Formaldehyde emission (µg/ml)
I	0.388 C ^{*1}
II	0.646 B
III	0.749 AB
IV	0.986 A
LSD	0.257

Each value of formaldehyde emission represents an average of triplicate analysis.

^{*1} Means with the same letter are not significantly different at the 5% level.

요소수지로 접착된 파티클보드의 포름알데히드 방산량과 성능평가

에는 유의성이 있었다. 그러나 파티클보드의 포름알데히드 방산량에 대한 미국 ANSI/A208.1-1989의 최대 허용규정은 large scale chamber방법에 의해 얻어진 0.3 ppm으로, 이 측정치는 미국 NPA의 실험실에서 2-hour desiccator 방법에 의해 수행되어 얻어진 1.1 µg/ml와 상관관계가 있다 (ANSI, 1989). Table 4에 보고되어 있는 모든 포름알데히드 방산량 측정치는 1.1 µg/ml보다 낮았다. 따라서 본 연구에서 제조된 파티클보드의 포름알데히드 방산량은 이 최대 허용규정을 만족시킨다는 것을 지적해준다.

4. 결 론

파티클보드 제조용 요소수지를 실험실에서 합성하고 접착제 표준분석방법에 의해서 분석한 후, 이 요소수지는 목재파티클의 전건무게에 대해서 6%의 수지고형분량을 첨가하여 파티클보드를 제조하였다. 제조된 파티클보드의 접착성능과 포름알데히드 방산량은 미국 ANSI/A208.1-1989에서 규정하는 최소요구를 만족시키는 것이었다.

파티클보드의 휘발과계수는 요소수지의 종류에 따라서 5% 수준에서 유의성이 있었다. 그러나 박리강도는 4종류의 요소수지에 대해서 5% 수준에서 유의성이 없었다. 그리고 파티클보드의 포름알데히드 방산량은 4종류의 요소수지에 대해서 1% 수준의 유의성이 있었다. 이런 결과는 요소수지의 합성조건에 따라서 파티클보드의 접착성능에는 차이가 없고, 파티클보드로부터 방산되는 포름알데히드량의 감소에 영향을 준다는 것을 지적해 준다.

참 고 문 헌

1. American National Standards Institute. 1989. ANSI/A208.1-1989, Wood Particleboard, New York.
2. American Society for Testing and Materials.

1994. Standard Test Method for Determining Formaldehyde Levels from Wood Products Using a Desiccator. ASTM D5582. Philadelphia, PA.
3. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 1989. Wood-based panels: Proceedings of the expert consultation. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy. p.120-123.
4. Formaldehyde Institute. 1992. Formaldehyde Q&A. Formaldehyde Institute, Washington, D.C. 9p.
5. Haines, P.J. 1995. Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems. 1st edition. Chapman & Hall. London. 286p.
6. Lehmann, W. and E. Roffael. 1992. International Guidelines and Regulations for Formaldehyde Emissions. In: Proceeding 26th International Particleboard Symposium; Washington State University, Pullman, WA. p.124-141.
7. Mccredie, W.H. 1992. Formaldehyde Emissions from UF Particleboard Voluntary Standards VS EPA Regulation. In: Proceeding 26th International Particleboard Symposium; Washington State University, Pullman, WA. p.115-123.
8. National Particleboard Association. 1994. 1993 U.S. Annual Shipments & Production: Particleboard and Medium Density Fiberboard Industry. NPA, Gaithersburg, MD.
9. SAS Institute. 1988. Statistical Analysis User's Guide. SAS Institute, Cary, NC. 1028 p.
10. Wallace, P.D. 1983. Urea-Formaldehyde Resins. Reichhold Chemicals, Inc.. White Fields, N.C. 6p.
11. 산림청. 1996. 임업통계연보. 제26호, 서울. p.413-417.
12. 화학경제연구원. 1996. '96 화학연감. 2nd edition, 화학경제연구원, 서울. p.159-170.