

파티클보드의 열압으로부터 포름알데히드 배출량 조사*¹

오 용 성*² · 곽 준 혁*²

Examination of Formaldehyde Emissions from the Hot-Pressing of Particleboard*¹

Yong-Sung Oh*² · Jun-Hyuk Kwak*²

요 약

포름알데히드와 요소의 몰비가 다른 2종류의 요소수지 접착제를 이용하여 접착제 첨가량과 열압시간 등 여러 조건에서 실험실 파티클보드를 열압하는 동안 배출되는 가스를 증류수에 용해·포집하고, 이렇게 얻어진 용액으로부터 포름알데히드 배출량을 미국 National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) 3500의 방법에 의해 분석·비교하였다.

평가된 결과는 파티클보드를 열압하는 동안 배출되는 가스 중에서 포름알데히드량은 요소수지의 종류, 접착제 첨가량과 열압시간에 의해서 영향을 받는다는 것을 보여준다.

ABSTRACT

Laboratory particleboards (PBs) were made with urea-formaldehyde (UF) resins at four press times and two resin application rates. Enclosed caul system was used for collecting the exhaust gases materials generated during the hot-pressing of PB. Exhaust gases materials generated inside the enclosed caul during the hot-pressing of PB were collected in a controlled air stream. Formaldehyde from the exhaust gases collected was determined per a chromotropic method of the National Institute of Occupational Safety and Health Method 3500. The test results showed that formaldehyde emissions during the hot-pressing of PB increased with increasing press time, UF resin mole ratio, and resin application rate.

Keywords: formaldehyde emission, urea-formaldehyde resin, particleboard, volatile organic compound

* 1 접수 2001년 4월 10일, 채택 2001년 9월 28일

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

1. 서 론

최근 선진국에서 공기오염원에 대한 관심이 집중되면서 대기정화법에 의해 새로운 규제가 시작된 후, 목재산업에 포함된 모든 배출시설에 대해 대기오염원의 배출을 엄격히 제한하고 있다(Bigbee, 2000; Word, 1995). 포름알데히드로 합성된 접착제로 재구성된 목질패널제품으로부터 포름알데히드 방산량에 대한 연구는 많이 수행되어 이미 잘 알려져 왔지만, 목질패널 제품 제조의 열압공정동안 배출되는 포름알데히드와 휘발성 유기화합물의 정도에 대해서는 그렇게 많은 정보를 제공하고 있지 않다(Carlson *et al.*, 1995).

목질패널산업에서 배출되는 유해한 가스물질 중에서 주된 물질은 포름알데히드로서 알려져 왔으며, 이 유해 가스물질들은 요소수지 또는 페놀수지 접착제가 목재파티클과 화이버 등의 목질재료와 혼합된 후, 고온·고압의 열압공정동안 주로 발생된다(Carlson *et al.*, 1995). 포름알데히드는 요소수지나 페놀수지 접착제의 주요 성분으로 접착제 합성시 요소 또는 페놀과 반응하지 않은 유리포름알데히드는 접착제로부터 쉽게 방출되고, 수지합성과정에서 포름알데히드가 과다하게 사용되었거나 또는 중합체가 가수분해될 경우에도 방출될 수 있다. 이런 유해물질은 제조공정의 조절을 통해서 배출량을 최소로 유지해야 한다(Carlson *et al.*, 1995).

1986년 미국 National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement (NCASI)는 열압 동안 발생하는 포름알데히드와 페놀의 방출수준에 대한 여러 연구를 수행했다. 이런 연구는 파티클보드를 열압하는 동안 발생하는 포름알데히드량은 수지합성과정에서 요소와 반응하는 포름알데히드량에 따라 많은 영향이 있었고 또 열압온도에 의해서도 영향이 있었다는 결과를 보고하였다(Carlson *et al.*, 1995). 1994년 미국 Weyerhaeuser 회사는 페놀수지로 접착된 칩엽수합판으로부터 페놀화합물량을 분석하였다. 합판으로부터 페놀화합물은 6.8~25.3 mg/kg이었고, 이런 수치는 낮은 수준의 페놀화합물이라고 보고하였다(Tiedeman *et al.*, 1994). 1995년 Carlson 등은 Oriented strandboard

(OSB) 제품의 생산과정에서 방출되는 포름알데히드량을 측정하기 위한 실험실 방법 등을 연구한 결과 포름알데히드 배출량은 열압시간, 열압온도, 접착제 첨가량, mat 함수율과 접착제의 유리포름알데히드량의 증가와 함께 증가했다고 보고하였다(Carlson *et al.*, 1995). 1999년 Barry와 Corneau 등은 OSB의 제조공정동안 배출되는 포름알데히드와 기타 휘발성 유기화합물을 OSB 제조조건에 따라 측정·비교하고, OSB의 제조공정동안 유해물질의 배출량은 열압시간과 접착제 첨가량과 밀접한 관계가 있다고 보고하였다(Barry & Corneau, 1999).

현재 환경부에서 국내 대기환경관리를 위해 기업의 모든 배출시설에 대해 요구하는 대기배출허용기준은 포름알데히드와 페놀에 대해 각각 20 ppm 이하와 10 ppm 이하로 규정하고 있다(환경부, 1998). 실제로 모든 목질패널제조분야에서 유해물질이 배출되고 있지만, 목질패널산업에서 유해가스의 조절기술과 측정예 관한 정보 및 배출에 대한 기록 등은 매우 부족한 실정이다(Word, 1995).

따라서 본 연구의 목적은 포름알데히드와 요소의 물비가 1.15와 1.25인 2종류의 요소수지를 실험실에서 합성한 후, 이렇게 합성된 요소수지를 이용하여 파티클보드의 열압공정 동안 배출되는 유해가스물질 중에서 포름알데히드량을 측정·비교하기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1 요소수지의 합성

요소수지는 현재 미국에서 전형적으로 내장용 파티클보드 제조에 사용되고 있는 요소수지의 물비와 유사하고 고형분량은 50%를 목표로 실험실에서 합성하였다. 일반적인 파티클보드 접착용 요소수지의 합성 과정은 오(1998)와 Oh(1999)에 의해서 수행된 방법과 유사하다. 요소수지의 포름알데히드와 요소의 물비가 1.15와 1.25인 2종류의 요소수지를 합성하였다.

2.2 요소수지의 성질 및 ^{13}C NMR Spectra

실험실에서 합성된 2종류의 요소수지들의 여러 성질들, 즉 비 휘발성분, pH, 비중 및 유리포름알데히드량 등을 수지접착제 표준분석방법에 의해서 측정하였다.

요소수지 Type I에 대한 ^{13}C NMR spectra는 Bruker회사의 ARX300 NMR spectrometer를 이용하여 얻어졌다. NMR을 위한 시료는 요소수지 Type I으로 준비하였다.

2.3 파티클보드의 제조

국내의 상업용 파티클보드 제조공장에서부터 목재 파티클을 공급받아 파티클보드 제조에 사용하였다. 이 목재파티클은 중간층용 파티클로서 대략 55%의 뉴질랜드산 라디에타 소나무와 45%의 동남아시아산 열대 활엽수종인 Terminalia, Dellenia와 Calophyllum 등의 수종으로 혼합되어 있고, 파티클의 함유율은 사용할 당시에 5.5%이었다. 파티클은 대략 밀도 736 kg/m^3 인 패널을 제조하기 위해 무게 측정하였고 패널의 크기가 $20 \times 20 \times 1 \text{ cm}$ 인 파티클보드를 제조하였다. 요소수지 접착제는 목재파티클의 전건무게에 대하여 6%와 8%의 수지고형분량을 첨가하였고, 왁스와 경화 촉매제는 사용하지 않았다. 수작업으로 균일한 단층의 mat을 형성하였고, 열압온도는 162°C 이었고, 열압시간은 3, 5, 7과 10분이었다. 요소수지 2종류와 열압시간 4종류에 대해 2반복으로 총 16개의 파티클보드를 제조하였다.

2.4 포름알데히드가스의 용해·포집

파티클보드를 열압하는 동안 mat으로부터 발생되는 포름알데히드가스를 Carlson 등(1995)이 사용한 것과 유사하게 알루미늄으로 제작된 caul plate와 공기펌프를 이용하여 Fig. 1과 같이 증류수에 용해·포집하고, 이렇게 용해·포집된 용액에서 포름알데히드량을 측정하였다. 알루미늄으로 제작된 caul plate의 크기는 $25 \times 25 \times 1.2 \text{ cm}$ 이고, caul plate의 폭

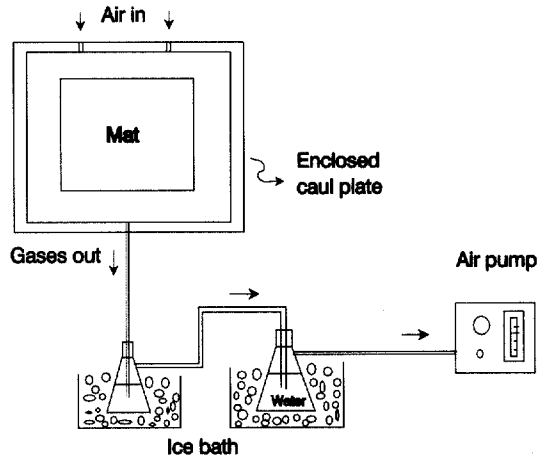


Fig. 1. Gases collection system from hot-pressing of particleboard.

은 1.5 cm이었다. 공기펌프를 이용하여 caul plate를 통과하는 공기의 흐름은 1.6 L/min이었다. 배기가스는 우선 증류수 100 mL가 담겨진 250 mL 진공플라스크를 통과한 후, 증류수 300 mL가 담겨진 500 mL 진공플라스크를 통과한다. 16개의 파티클보드 열압 동안 배기가스를 포집한 용액 중에서 포름알데히드량은 2개의 진공플라스크에 포집된 용액을 혼합하여 3반복으로 미국 National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) Test Method 3500 (NIOSH, 1994)의 방법을 사용하여 분석하였다. 이 방법은 포집된 용액에 chromotropic acid와 황산을 넣고 반응시킨 후, 580 nm에서 흡광도를 측정하여 calibration curve(검정곡선)으로부터 얻어지는 방법으로 포름알데히드량을 검정곡선 중간에서 얻어질 수 있도록 희석하였다. 측정된 포름알데히드량은 전건 파티클보드 1 kg 무게에 대한 mg 단위로 환산하였다.

배출된 가스 중에 휘발성 유기화합물은 VG회사의 Quattro II GC/MS를 이용하여 정성분석하였다. 요소수지 Type I을 목재파티클의 전건무게에 대해 6% 첨가하고 열압시간 5분 동안 배출되는 가스가 포집된 용액을 휘발성 유기화합물 분석의 시료로 사용하였다.

2.5 파티클보드의 성능평가

실험실에서 합성된 2종류의 요소수지와 열압시간 5분에서 제조된 파티클보드의 밀도, 박리강도를 ASTM D 1037방법에 의해 측정하였다.

2.6 통계분석

파티클보드의 포름알데히드 배출량 data는 SAS institute의 SAS programing package (SAS Institute, 1988)를 이용하여 분석하였다. 완전임의 배치법에 의한 분산분석이 요소수지의 종류, 접착제 첨가량과 열압시간에 대한 포름알데히드 배출량의 효과를 분석하기 위해 사용하였고, 최소유의차에 의한 유의성도 검정하였다 ($P < 0.05$). 표준편차와 변이계수들도 역시 측정하였다.

Normalized internal bond strength (정상화된 박리강도)를 밀도 변화에 대해 목표된 밀도 736 kg/m^3 로 Oh (1999)가 수행한 방법에 의해 정상화했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 요소수지 접착제의 성질

Table 1은 실험실에서 합성한 2종류의 요소수지의 성질을 보여준다. 요소수지의 비 휘발성분은 Type I이 51.1%와 Type II가 49.8%이었고, 유리포름알데히드량은 0.54%와 0.43%으로 낮은 수준을 보여준다. 또한 요소수지의 pH는 7.7과 7.4이다. 측정된 요소수지의 기타 성질은 파티클보드 접착을 위해 기대된 범위내의 수치를 보여준다.

Fig. 2는 요소수지 Type I의 ^{13}C NMR spectra이다. 유리포름알데히드가 84.5 ppm에서 약하게 흔적으로 나타나고, urea, monomethylol urea, dimethylol urea가 160~165 ppm 사이에서 매우 강하게 나타나고 있다. 또한 methylene (-NH-CH₂-NH-)이 49 ppm에서 나타났다. 전체적인 spectra는 Pizzi (1994)에 의해 보고된 low free formaldehyde 요소수

Table 1. The characterization of urea-formaldehyde (UF) resins.

Properties	Unit	UF resin type	
		I	II
Final F/U	mole ratio	115	125
Nonvolatile solids	%	51.1	49.8
Free fromaldehyde	%	0.54	0.43
pH	-	7.7	7.4
Specific gravity	-	1.18	1.19

F/U : formaldehyde/urea

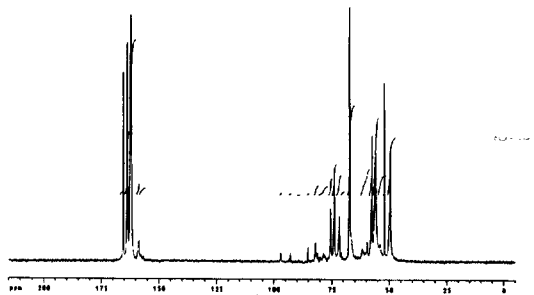


Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of urea-formaldehyde resin type I.

지와 유사함을 보여준다.

3.2 파티클보드의 열압동안 포름알데히드 배출량

2종류 요소수지 접착제를 6%와 8% 수지고형분량을 첨가하여 파티클보드의 열압시간 3~10분 동안 배출되는 포름알데히드량을 측정한 결과와 접착제가 첨가되지 않은 파티클 mat에서 열압시간동안 배출되는 포름알데히드량을 비교한 결과는 Fig. 3에서 볼 수 있다. 요소수지 접착제가 첨가되지 않은 목재파티클에서만 배출되는 포름알데히드량은 열압시간이 증가됨에 따라 많은 차이가 없었지만, 요소수지 접착제가 함유된 목재파티클에서 배출되는 포름알데히드량은 열압시간이 증가됨에 따라서 현저히 증가됨을 보여준다. 특히 요소수지 Type II를 6% 첨가한 파티클보드의 열압시간 5분에서 포름알데히드 배출량은 요소수

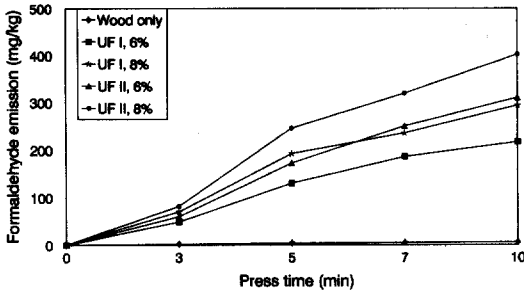


Fig. 3. Formaldehyde emission during hot-pressing times of particleboard with UF resin types.

지 Type I을 8% 첨가한 파티클보드의 열압시간 5분에서 포름알데히드 배출량보다 적었지만, 열압시간 7분에서는 역으로 더 많이 배출되었다. 이런 결과는 물비가 높은 요소수지의 경우 열압시간이 길어지면 배출량이 현저히 증가함을 보여준다.

분산분석의 결과에 의하면 요소수지의 종류, 접착제 첨가량과 열압시간의 상호작용이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과는 5% 수준에서 유의성이 없었다. 또 요소수지의 종류와 접착제 첨가량의 상호작용이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과도 5% 수준에서 유의성이 없었다. 그러나 요소수지의 종류와 열압시간에 대한 상호작용이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과는 1% 수준에서 유의성이 있었고, 접착제 첨가량과 열압시간에 대한 상호작용이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과도 1% 수준에서 유의성이 있었다. 주된 요인들에 대한 결과에서 요소수지의 종류가 포름알데히드 배출량에 미치는 효과는 1% 수준에서 유의성이 있었고, 접착제 첨가량이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과도 1% 수준에서 유의성이 있었고, 또 열압시간이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과도 1% 수준에서 유의성이 있었다.

Fig. 4는 요소수지의 종류와 요소수지의 첨가량에 따라 파티클보드 제조의 열압동안 포름알데히드의 배출량을 보여준다. 최소유의차 검정에 의하면 물비가 1.25인 요소수지로 접착된 파티클보드에서 배출되는 포름알데히드량이 물비가 1.15인 요소수지로 접착된 파티클보드에서 배출되는 포름알데히드량보다 1% 수준에서 높았다. 또한 요소수지 접착제 첨가량에 의

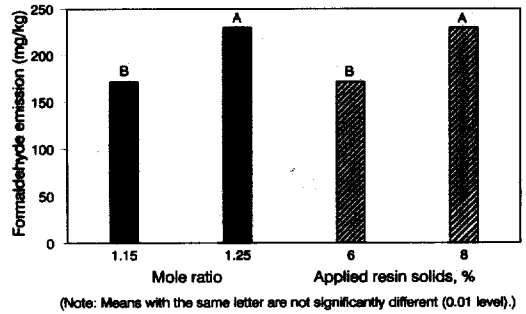


Fig. 4. Formaldehyde emissions from hot-pressing of particleboard for UF resin mole ratio and applied resin solids across other factors.

한 포름알데히드 배출량에서도 요소수지 접착제 첨가량 6%에서 배출되는 포름알데히드량이 요소수지 접착제 첨가량 8%에서 배출되는 포름알데히드량보다 1% 수준에서 낮았다.

Fig. 5는 파티클보드의 열압시간이 증가됨에 따라 포름알데히드의 배출량이 현저히 증가함을 보여준다. 특히 열압시간 3분에서 배출되는 포름알데히드량은 열압시간 5분에서 배출되는 포름알데히드량과 300% 정도의 차이가 있음을 보여준다. 최소유의차 검정에 의하면 파티클보드의 열압시간 3, 5, 7, 10분에 따라 배출되는 포름알데히드량은 3분이 5분보다, 5분이 7분보다, 7분이 10분보다 각각 1% 수준에서 낮게 나타났다. 이런 결과는 파티클보드의 열압시간동안 포름알데히드 배출량이 열압시간과 밀접한 관계가 있다는 것을 보여준다.

3.3 파티클보드의 성능

5분의 열압시간에서 제조된 파티클보드의 성능평가의 결과는 Table 2와 같다. 제조된 파티클보드의 밀도는 목표된 밀도 736 kg/m³보다 높게 나타났다. 목표된 밀도 736 kg/m³에 대해 Normalized internal bond (정상화된 박리강도)의 분포범위는 715~897 kPa이었다. 이런 박리강도는 미국 ANSI/A208.1 파티클보드에 대해 규정하는 최소요구치를 만족시키는 것이다.

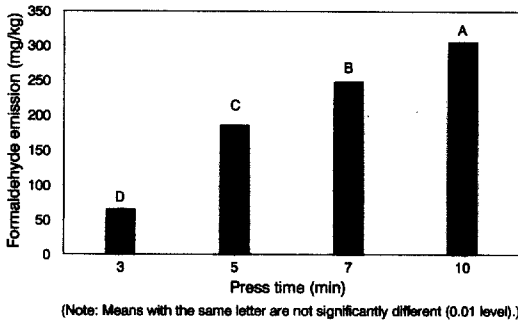


Fig. 5. Formaldehyde emissions during hot-pressing times of particleboard across other factors.

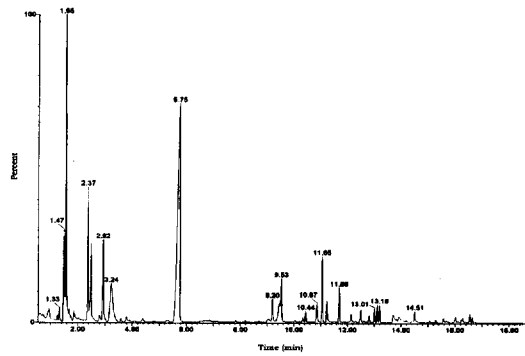


Fig. 6. Chromatography of volatile organic chemicals during hot-pressing of particleboard.

3.4 휘발성 유기화합물

Fig. 6은 요소수지 Type I을 파티클의 전건무게에 대해 6%첨가하여 5분의 열압시간 동안 배출되는 가스가 포집된 용액 중에 휘발성 유기화합물의 GC/MS chromatography의 결과를 보여준다. Wiley, NIST library로부터 각 피크시간에 대해 확인된 휘발성 유기화합물질의 일부는 methane (1.55분), pentanal (3.24분), hexanal (5.75분), α -pinene (10.44분), camphene (10.87분), benzaldehyde (11.23분), β -pinene (11.69분), benzene (13.01분) 등이었다. 본 연구에서는 여러 휘발성 유기화합물에 대해 정성분석을 하였고, 이런 휘발성 유기화합물의 정량분석 등 더 많은 연구가 필요하다.

수지를 이용하여 접착제 첨가량과 열압시간 등 여러 제조조건에서 파티클보드를 열압하는 동안 배출되는 가스를 증류수에 용해·포집하고, 이 용액으로부터 포름알데히드량을 분석·비교하였다.

파티클보드의 제조조건에 따라 배출되는 포름알데히드량은 열압시간, 요소수지 접착제의 몰비, 요소수지 접착제 첨가량에 따라 통계적으로 유의하게 영향을 받았다. 이런 결과는 요소수지 접착제의 변형, 열압시간의 차이, 접착제 첨가량 등에 따라 포름알데히드 배출량에 많은 영향을 준다는 것을 보여준다.

4. 결 론

포름알데히드와 요소의 몰비가 다른 2종류의 요소

참 고 문 헌

1. Barry, A. O., and D. Corneau. 1999. Volatile organic chemicals emissions from OSB as a function of processing parameters. *Holzforchung* 53(4): 441-446.

Table 2. Test results of particleboard properties at 5 minutes press time.

UF resin type	Resin load (%)	Mat moisture content (%)	Thickness (cm)	Density (kg/m ³)	Normalized internal bond (kPa)
I	6	10.7	1.12	766	715
I	8	12.1	1.06	804	832
II	6	11.2	1.09	810	897

Internal bond values are normalized to 736 kg/m³ density. IB values represent an average of 8 test specimens.

2. Bigbee, K. 2000. Emissions :Background and status of EPA's mact regulation. Panel World 41(3): 18-20.
3. Carlson, F. E., E. K. Phillips, S. C. Tenhaeff, and W. D. Detlefsen. 1995. A study of formaldehyde and other organic emissions from pressing of laboratory oriented strandboard. Forest Prod. J. 45(3): 71-77.
4. McCreddie, 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.
5. NIOSH. 1994. National Institute of Occupational Safety and Health 3500 chromotropic acid method. In: NIOSH Manual for Analytical Methods. Cincinnati, Ohio.
6. Oh, Y. -S. 1999. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resin binders for particleboard. Forest Prod. J. 49(11/12): 31-34.
7. Pizzi, A. 1994. Chapter 2. Urea-Formaldehyde Adhesives. Advanced Wood Adhesives Technology. Marcel Dekker, New York. p. 19-66.
8. SAS Institute. 1988. Statistical Analysis User's Guide. SAS Institute, Cary, NC. 1028p.
9. Tiedeman, G. T., R. L. Isaacson, and T. Sellers, Jr. 1994. Total phenolic compounds and free phenol in softwood structural plywood. Forest Prod. J. 44(3): 73-75.
10. Word, D. H. 1995. Wood panel plant emission, emerging regulations, and associated information needs : A 1994 update. In: Measuring and controlling volatile organic compounds and particulate emissions from wood processing operations and wood-based products. Forest Prod. Soc, Madison, Wis. p. 9-13.
11. 오용성. 1998. 요소수지로 접착된 파티클보드의 포름알데히드 방산량과 성능평가. 목재공학 26(4): 92-97.
12. 환경부. 1998. 환경통계연감, 제11호. 환경부, 경기도. p. 381-402.