

VOC Analyzer를 이용한 목재용 도료의 휘발성유기화합물의 간이측정^{*1}

엄영근^{*2} · 김기욱^{*3} · 안재윤^{*3} · 김현중^{*3†} · 문석중^{*4}

Test Method Using VOC Analyzer to Measure VOC Emission of Paints for Wood-based Panel^{*1}

Young Geun Eom^{*2} · Ki-Wook Kim^{*3} · Jae-Yoon An^{*3} ·
Hyun-Joong Kim^{*3†} · Suck-Joong Moon^{*4}

요약

VOC Analyzer는 공기 중에 포함되어 있는 VOC(휘발성 유기화합물) 중 toluene, ethyl benzene, xylene, styrene 등 4가지 방향족 탄화수소 가스 농도를 측정하는 측정 장비이다. 검출기에는 고감도 반도체 가스센서를 사용한 가스크로마토그래피방식으로써 캐리어 가스로서는 봄베공기를 사용한다. 또한, 대기 중에 포함되어 있는 다양한 가스성분을 농축하지 않고 VOC를 분리 검출하여 농도를 편리하면서도 자세하게 측정할 수 있으므로 건축자재, 페인트, 도료, 접착제 등에서 응용될 수 있다. 이러한 장점을 가진 VOC Analyzer를 이용하여 목재에 주로 사용되는 도료로부터 VOC 방산가동을 확인하였다. 실험은 시편을 밀봉하여 실험개시 후 일정시간 간격으로 48시간까지 측정하였다. 수용성 페인트와 enamel 페인트의 VOC 방산량은 lacquer와 urethane vanish에 비해 상대적으로 적었으며 4개의 샘플 중에서 lacquer의 VOC 방산량이 가장 높게 나타났다. VOC Analyzer를 이용한 측정법은 현재 사용되고 있는 VOC 측정방법 중 가장 빠르고 경제적인 기술이기 때문에 앞으로 널리 사용될 것이라 기대된다.

*¹ 접수 2007년 8월 14일, 채택 2007년 10월 22일

*² 국민대학교 산림과학부 임산공학과, Department of Forest Products, College of Forest Science, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

*³ 서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, Lab. of Adhesion & Bio-composites, Program in Environmental Materials Science, Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture & Life Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

*⁴ R&D Department, Medical and Environmental Devices Division, Abilit Corporation, Osaka 538-0041, Japan

† 주저자(corresponding author) : 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr)

ABSTRACT

The VOC (volatile organic compound) analyzer is devised to measure the four main aromatic hydrocarbon gases: toluene, ethylbenzene, xylene and styrene. It is not affected by ambient temperature and humidity. In addition, standby and measuring time of VOC Analyzer is a short as below 30 min and 8 min, respectively. Since the semiconductor gas sensor is supersensitive to gas components, it is not necessary to use a conventional gas concentrator or other complicated equipment. In this study, VOC emission behavior from 4 types paints (lacquer, urethane vanish, water-base paint, enamel paint) for wood-based panel was investigated using VOC Analyzer. After a specimen was spreaded on aluminum foil (6.32×6.32 cm) in 3 ℓ polyester bag, after 24 hours we could measure maximum VOC emission level that is a stabilized VOC value. Xylene of VOCs was high emitted from lacquer, urethane vanish and water-based paint, and TVOC (Toluene + Ethylbenzene + Xylene + Styrene) of lacquer was the highest emission concentration than another.

Keywords: VOC, VOC Analyzer, paint, test method

1. 서 론

도료는 일반적으로 상온에서 유동성을 지닌 액체 상태의 물질로서 고체물질의 표면에 도포 후 건조되면서 피막을 형성한다. 이러한 도막은 물체 표면 보호, 미관성 및 여러 가지 기능을 부여한다. 목재도장 처리 또한 목재 가공 처리 후 발생하는 흡습성, 뒤틀림, 부패를 미연에 방지하고 내화성, 내약품성, 표면 경도를 증가시켜 목재를 보호하는 동시에 목재 외관을 더욱 아름답게 만들어 사람들로 하여금 심미적인 효과를 증대시키는 데 있다.

목공용 도료의 종류는 주로 산촉매를 경화제로 사용하는 아미노·알키드 수지도료, 투명래커 및 불포화 폴리에스테르 수지도료 등이 있으며, 이러한 도료들은 용제와 희석제의 역할이 가장 중요시되며 Table 1과 같이 구분되어 사용되고 있다.

우선 목재 도장의 결정은 목재에 필요한 기능에 따라서 달라지며, 도장된 목재는 두 개의 매우 다른 재료의 결합이므로 이 두 재료의 특성은 우수한 내구성을 지닌 재료가 될 수 있도록 고려되어 적용되고 있다. 이에 도장은 페인트와 같은 불투명한 도장과 발수제, 발수성, 방부제, 기름 및 반투명 침투성

착색제와 같은 도장으로 크게 둘로 나누어져 사용되고 있다.

이러한 도장의 방법은 청정 공기(clean air) 법령에 의해 급속하게 변하여지고 있다. 많은 도장들은 전통적으로 휘발성 유기화합물(VOCs)을 함유하는 도료를 목재에 코팅하는 것이었다. 휘발성 유기화합물(VOCs)은 도료가 건조되거나 경화됨에 따라 증발하는 과정 중에 휘발되어 나오는 유기물질을 의미한다(Inoue, 1998). 이러한 물질들은 대기 오염물로 간주되어지고 페인트 속의 주어진 고체의 양(결합제, 색소 등)에 대한 방출될 수 있는 양이 현재 많은 지역에서 규제되고 있다(Pickrell *et al.*, 1986). 미국 캘리포니아의 법령은 건축의 도장에서 VOC 함량을 크게 감소시키고 있으며, 이와 유사한 법령이 뉴욕, 텍사스, 애리조나 등의 지역에서도 제정되었다(R. S. Willians *et al.*, 1996). 이러한 추세에 따라 대부분 페인트 회사들은 현재의 법적 요구에 맞추기 위해서 도장작업을 다시 수정하고 있다.

현재 도료에서 발생하는 TVOC 및 formaldehyde를 측정하기 위한 방법으로 연구기관이나 대학에서는 소형 챔버법(JIS A 1901)과 FLEC (ISO 2006 b)을 이용한 방법 등이 주로 사용되고 있다. 하지만, 이러한 방법은 고가의 장비일 뿐만 아니라 분석시간

Table 1. The major components of paints

Paints	Components	Solvents and thinner
Lacquer	Acetyl cellulose Plasticizer Alkyd resin	Acetic acid ester Ketone Aromatic hydrocarbons Cellosolve
Acryl lacquer	Ester acrylate	Ester Ketone Hydrocarbon
Amino alkyd resin	Amino resin Alkyd resin	Tar Alcohol
Polyurethane resin	Phthalic anhydride Isocyanate	Ester Hydrocarbon

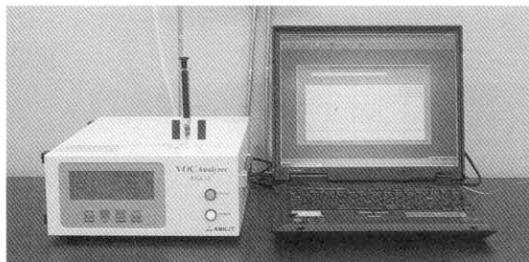


Fig. 1. The VOC Analyzer to measure VOCs.

까지 상당한 시간이 소요된다. 이러한 단점을 보완한 VOC Analyzer는 실내에서 발견되는 주 VOC인 toluene, ethylbenzene, xylene, styrene 4가지 방향족 탄화수소 가스를 측정이 가능한 휴대용 장비이다 (Fig. 1). 이 4가지 방향족 VOC는 여러 나라의 실내에서 흔히 발견된다(Risholm-Sundman and Wallin, 1999). VOC Analyzer는 초감도 반도체 가스 센서가 장착되어 전형적인 가스 포집기 또는 복잡한 장비 등이 필요 없게 되었다. 또한 Abilit사가 개발한 특수한 컬럼은 4가지 방향족 탄화수소 가스를 분리하는데 사용되고 고해상도의 반도체 센스는 분리된 가스를 검출한다(Kim et al., 2006). 이러한 Analyzer는 페인트, MDF, PB 등의 제조공정 중 VOC 측정이 가능하게 하여 제품의 유해가스 방산을 조절할 수 있게 되었다(Kim et al., 2006; An et al., 2006).

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

본 연구에서 사용된 재료는 가구, 목재로 만들어진 인테리어 내장재 및 마루판에 주로 사용되는 수용성 페인트, 에나멜 페인트, 래커, 우레탄 바니시를 선정하여 현재 상업적으로 판매되고 있는 제품을 구입하여 공시 재료로 하였다.

2.2. VOC Analyzer test

아래의 Fig. 2는 VOC Analyzer의 실험을 간략하게 나타낸 그림이다. 6.32×6.32 cm로 절단한 알루미늄 호일 위에 수용성 페인트, 에나멜 페인트, 래커 그리고 우레탄 바니시를 1.2 g씩 각각 도포한 후 한 시간 정도 상온에서 경화시켰다. 시편을 균일하게 절단한 후 3 l 폴리에스테르 봉지에 담고 봉지 속에 있는 미지의 물질을 배출하기 위해 N_2 가스 주입과 배출은 3회 정도 반복한 뒤 질소가스를 주입하였다. 이후 1, 10, 30(분), 1, 3, 6, 12, 24, 48(시간) 간격으로 주사기를 이용하여 5 cc 정도의 공기를 포집하였다. 이때 플린저를 사용하여 주사기 내의 시료를 2~3회 정도 밀고 당겨서 주사기 내부에 있는 미지의 가스를 제거한다. 모든 실험은 항온항습 조건(온도 $25^{\circ}\text{C} \pm 1$, 습도 $50 \pm 5\%$)에서 실시하였다. 분석과정

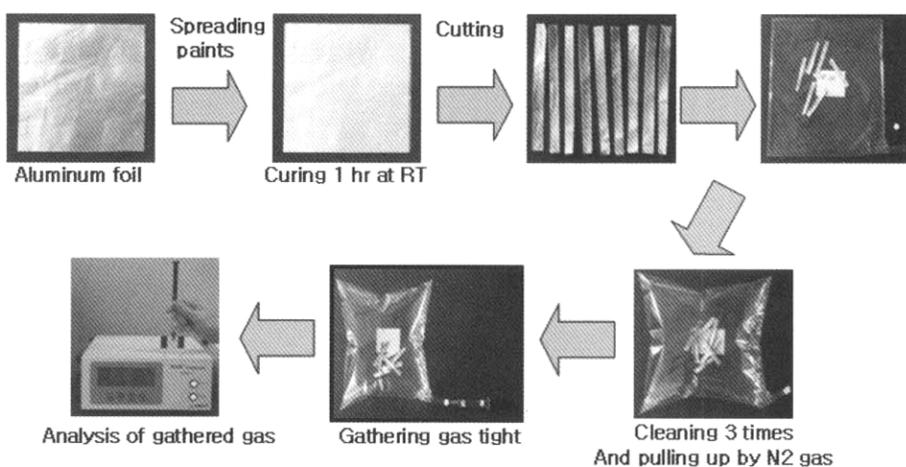


Fig. 2. Test method for VOC emissions from paints by the VOC Analyzer.

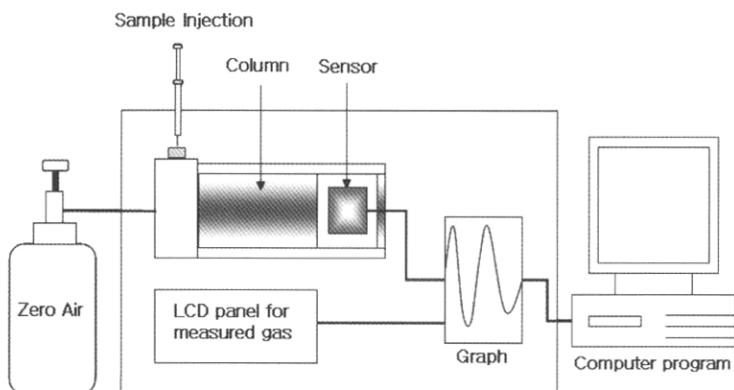


Fig. 3. The schematic of VOC Analyzer.

Table 2. The impurities content of air bombe
(unit: ppm)

CO	CO ₂	THC	SO ₂	NOx	H ₂ O
~1.0	~1.0	~0.5	~0.1	~0.1	~0.5

THC: Tetrahydrocannabinol

은 Fig. 3의 모식도와 같다. 기계 본체 상부 패널 측의 시료주입구에 채취한 시료를 주입하면 분석이 시작된다. 검출기에 고감도 반도체 가스센서를 사용한 가스크로마토그래피 방식으로 캐리어 가스로는 봄베공기를 사용한다. 사용되는 에어볼트는 Table 2의 기준에 충족하는 고순도 에어를 사용한다. 주입된

시료 속에 포함된 톨루엔, 자이렌, 에틸벤젠, 스티렌 등이 검출기를 통해 확인되면 기기와 연결된 컴퓨터를 통해 수치가 확인된다. 이때 시료 속에 포함되어 있는 4가지 VOC의 분석 시간은 8분 정도로 아주 짧으며 다음 시료의 분석을 위해 대기하는 시간 역시 이전에 사용한 시료의 종류에 따라 달라지기는 하지만 최장 30분 이상이 걸리지 않는다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 위에서 언급한 바와 같이 시중에서 판매되고 있는 4가지의 목재용 도료(수용성 페인트,

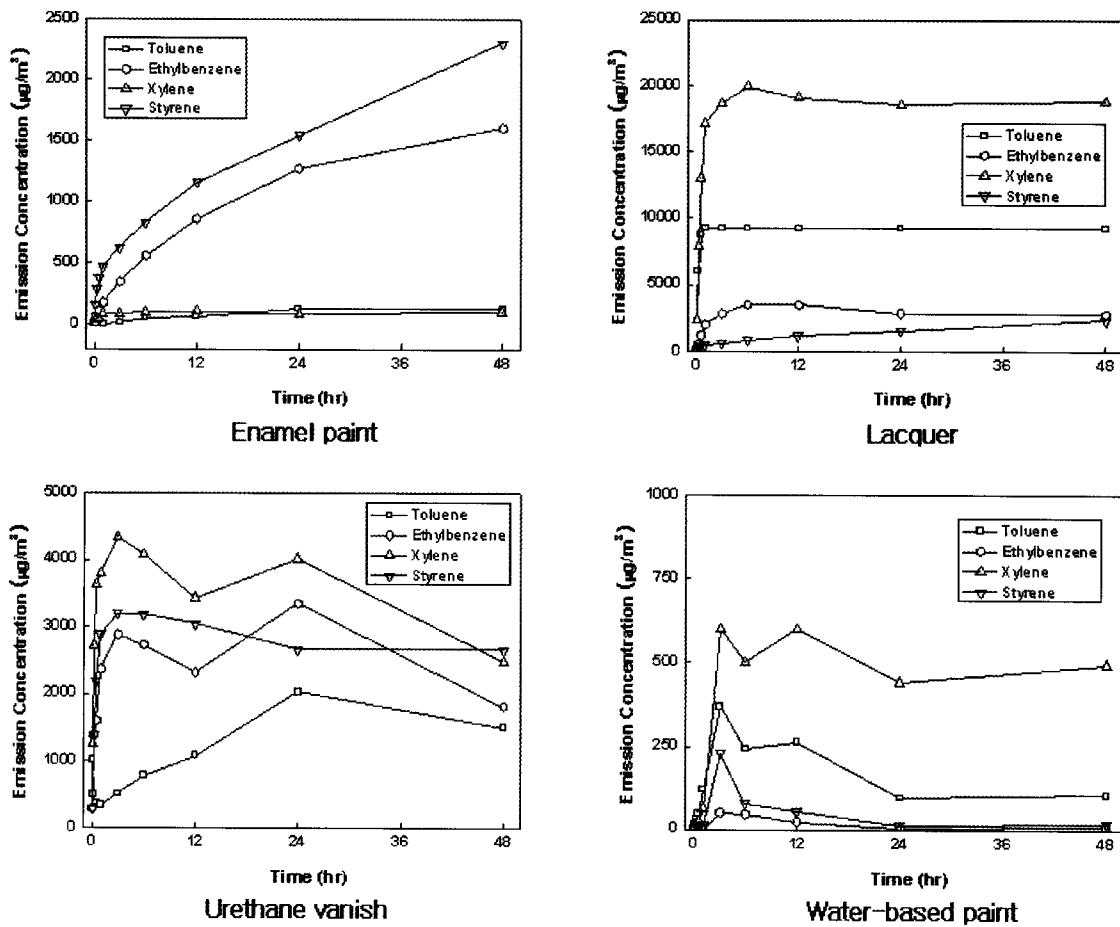


Fig. 4. The VOC emission concentration of paints.

래커, 우레탄 바니시, 에나멜 페인트)를 사용하여 VOC를 VOC Analyzer를 이용하여 측정하였으며 그 결과는 아래의 그래프와 같다(Fig. 4). 에나멜 페인트에서 방산되는 에틸벤젠과 스티렌의 방산량은 실험 종료 시 $1,605, 2,309 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 각각 나타났으며 자이렌과 톨루엔은 실험 개시 24시간 후부터 $132 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도로 일정하게 방산되는 경향을 나타내었다. 래커의 경우 방산되는 VOC가 실험 개시 12시부터 24시 사이에서 안정화가 일어나는 것을 확인할 수 있었으며 자이렌이 약 $19,900 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도로 다량 방산되었다. 우레탄 바니시의 VOC 방산 경우 톨루엔, 에틸벤젠, 자이렌, 스티렌 각각의 방산량이 실험개시 24시간 후부터 $2,031, 3,348, 4,017,$

$2,664 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었으며 이후, 거의 일정하게 유지되었다. 수성 페인트에서 방산되는 자이렌은 실험 종료시 $493 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도로 다른 VOC에 비해 다량 방산되었으며 에틸벤zen과 스티렌은 실험개시 24시간 후부터 $4 \sim 19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도로 미량 검출되었다.

전체적으로 본 실험에 사용된 도료는 실험개시 후 6시간 전까지는 시료에서 방산되는 VOC의 양이 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 이후 12~24시간이 지난 후부터는 시료에서 방산되는 VOC 농도가 어느 정도 일정해지는 것을 확인할 수 있었다. 실험에 사용된 도료 중 래커가 가장 많은 VOC 방산을 나타내었으며 개별 VOC의 경우, 에나멜 페인트를 제외한 대부분의 시료에서 자이렌이 가장 많

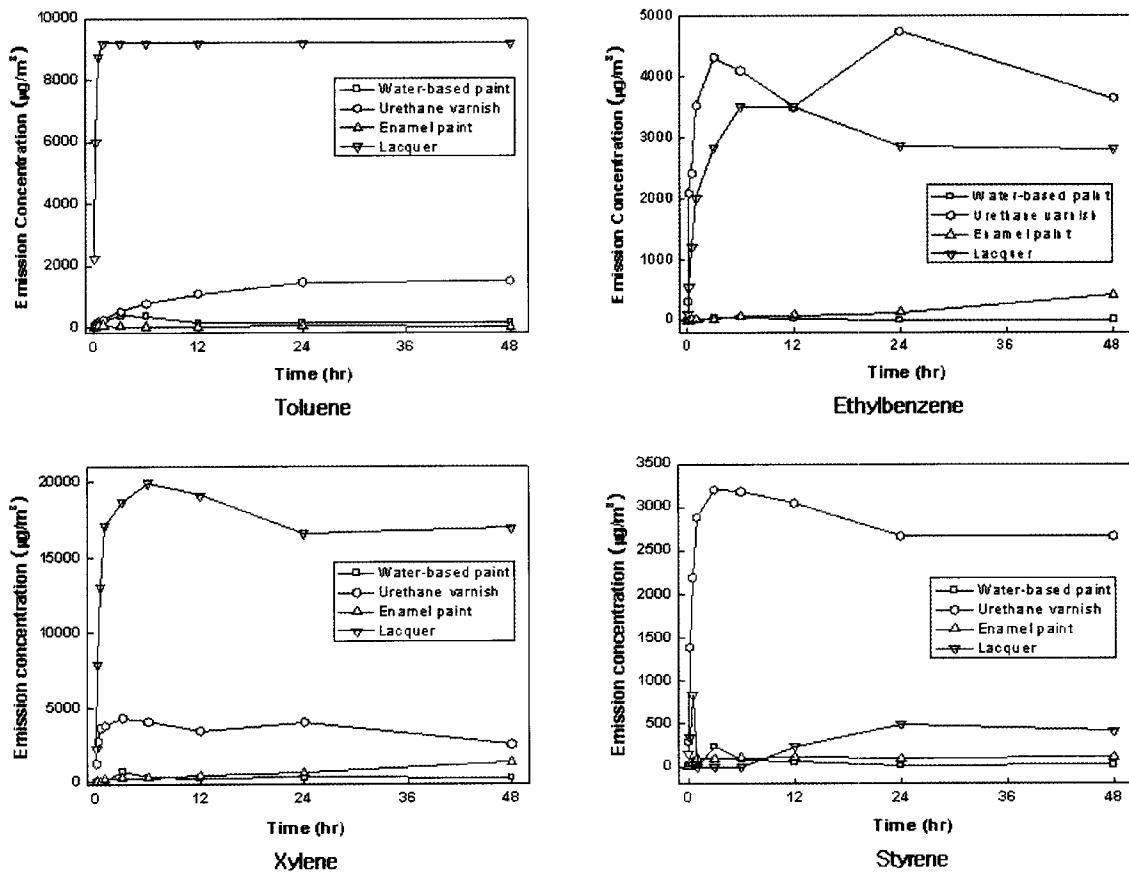


Fig. 5. The emission concentration for VOC type from paint.

은 방산 경향을 나타내었고 스티렌의 방산량은 상대적으로 적었다.

위의 그림(Fig. 5)은 각 도료에서 방산되는 톨루엔, 에틸벤젠, 자이렌, 스티렌을 도료의 종류에 따라 분류한 그래프이다. 래커의 경우 톨루엔과 자이렌이 다른 도료의 톨루엔 방산량에 비해 각각 $9,207 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $19,100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 4배 이상이 방산되었다. 우레탄 바니시에서는 에틸벤젠의 양이 다른 도료에 비해 상대적으로 많이 방산됨을 확인할 수 있었다. 앤마린 페인트와 수용성 페인트의 경우, 4종류의 VOC 모두 상대적으로 적은 방산을 나타내었다. 이는 래커와 우레탄 바니시가 수용성 페인트와 앤마린 페인트에 비해 도료 속에 포함되어 있는 용제나 희석제의 양이 상대적으로 많이 포함되어 꾸준하게 방산되고 있

음이 사료된다.

본 실험에서 VOC Analyzer를 이용해 확인할 수 있는 인체에 유해한 4가지 VOC (톨루엔, 에틸벤젠, 자이렌, 스티렌)의 총방산량을 TVOC로 하여 시료에 따른 TVOC 방산량을 살펴보았다(Fig. 6). TVOC 방산 정도는 래커, 우레탄 바니시, 앤마린 페인트, 수용성 페인트 순으로 방산량 많았으며, 도료의 경우는 전술한 바와 같이 실험 개시 24시간 후가 되면 VOC 방산이 안정화 상태에 도달하게 되어 지속적으로 유지됨을 확인할 수 있었다. 따라서, VOC Analyzer를 이용하여 도료의 VOC를 측정할 경우 24시간이 최적의 포집시간이 될 수 있다.

이와 같이 VOC Analyzer를 이용한 TVOC 방산량 측정법은 기존의 표준 방법에 비해 훨씬 경제적이면

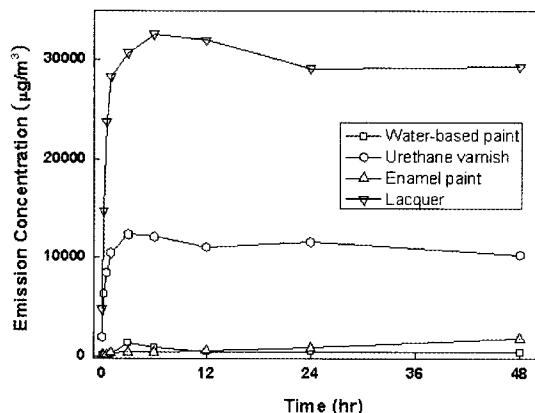


Fig. 6. The TVOC emission concentration of paints.

서 효율적인 방법이 될 것이다. 앞으로 현장이나 제조공정의 경제성과 시간 절약측면에서 한국, 유럽, 일본에서 표준규격으로 시행하고 있는 20 ℓ 소형 챔버법과 VOC Analyzer 측정법과의 상관관계 혹은 유럽에서 사용하고 있는 FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) 측정법과의 상관관계를 도출하여야 할 필요가 있다.

4. 결 론

목질재료의 표면에 기능성과 심미성을 위해 사용되고 있는 도료에서부터 방산되는 VOC는 우리의 실내 공기질에 악영향을 미치며 인체를 위협하기도 한다. 이에 전세계에서는 계속해서 소형 챔버법, FLEC 법 등 도료에서 방산되는 VOC 표준시험방법을 개발하고 있으며 우리나라에서도 2004년 실내공기질과 관련해 법규를 제정하기 시작하였으며 환경부에서 C₆부터 C₁₆ 물질을 TVOC로 간주하여 VOC 방산 규제에 나서기 시작하였다. 하지만, 소형 챔버법과 FLEC 법은 VOC Analyzer에 비해 분석시간이 오래 걸리고 측정비용이 많이 소요된다. 이러한 장점을 가진 VOC Analyzer를 통해 목질재료에 주로 사용되고 있는 도료의 VOC 방산을 조사한 결과 아래와 같은 결론에 도달하였다.

- 목재용 도료 VOC Analyzer는 분석시간이 8분

이 걸리며 대기시간은 30분 이내이다.

- 목재용 도료에서 방산되는 VOC를 측정하기 위한 최적의 시간은 실험개시 후 24시간이다.
- 도료에서 방산되는 TVOC (톨루엔, 에틸벤젠, 자이렌, 스티렌)는 래커, 우레탄 바니시, 엔amel 페인트, 수용성 페인트 순으로 높게 나타났다.
- 실험에 사용된 도료에서 공통적으로 자이렌의 방산량이 가장 많았다.

사 사

본 연구는 국민대학교의 Research Program 2007의 연구지원과 서울시 산학연 협력사업 지원과제－미래 도시의 웰빙을 위한 실내공기질 관리기술개발－의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Inoue, M. 1998. Sick House Syndrome. 日刊工業新聞社.
2. Pickrell, J. A., L. C. Griffis, B. V. Mokler, C. H. Hobbs, G. M. Kanapilly, and A. Bathija. 1986. In: Symposium Series, Formaldehyde Release from Wood Products. Wiley-VCH Weinheim. p. 40.
3. Williams, R. S., M. T. Knaebe, and W. C. Feist. 1996. Finishes For Exterior Wood: Selection, Application, and Maintenence. the Forest Products Society.
4. 한국공기청정협회. 2000. 실내 VOCs 오염물질의 방출 특성 및 실태조사. 한국환경민간단체진흥회.
5. Risholm-Sundman, M. and N. Wallin. 1999. Comparison of Different Laboratory Methods for Determining the Formaldehyde Emission from Three-layer Parquet Floors. Holz Roh Werkst. 57: 319~324.
6. Risholm-Sundman, M. 1999. Determination of Formaldehyde Emission with Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) - Recovery and Correlation to the Chamber Method. Indoor Air. 9: 268~272.
7. Kim, S. and H.-J. Kim. 2006. Evaluation of VOCs

- Emissions from Building Finishing Materials using Small Chamber and VOC Analyzer. Indoor and Built Environment.
8. Kim, S., J. A. Kim, J. Y. An, H.-J. Kim, and S. J. Mun. 2006. Development of Test Method using VOC Analyzer to Measure VOC Emission from Adhesives for Building Materials. Journal of Adhesion Science and Technology.
9. 안재윤, 김수민, 김진아, 김현중. 2006. VOC Analyzer를 이용한 파티클 보드로부터 방사되는 휘발성유기화합물의 간이측정방법 개발. 목재공학. 34(4): 22~30.