

TiO₂를 이용한 목질보드용 요소수지의 포름알데히드방출 저감을 위한 새로운 제조방법

박한상¹ · 이화형^{2*}

A Novel Manufacturing Method of Urea-formaldehyde Resin with the Titanium Dioxide for Reducing Formaldehyde Emission

Han-Sang Park¹ · Hwa-Hyoung Lee^{2*}

ABSTRACT

The purpose of this study is to examine a proper amount of addition and a proper point for addition of titanium dioxide for the manufacture of E0 type of urea-formaldehyde resin (UF). The reduction of free formaldehyde from UF resin treated particle board was also investigated. TiO₂ content was 0.5%, 1% and 3% on the dry basis of UF resin. UV light was used to initiate reaction. The results of this study are as follows:

1. During UF resin manufacturing process, the second adding step of urea was proper point for TiO₂ addition.
2. 1 % addition of TiO₂ gave good values for the E0 type urea-formaldehyde resin.
3. There was no significant difference between physical properties of particle board, but the higher the adding content of titanium dioxide resulted in the lower the mechanical properties.

2009년 2월 10일 접수; 2009년 4월 30일 수정; 2009년 6월 3일 채택

¹ (주) JS마루(JS Flooring, Kyonggi-Do, Korea)

² 충남대학교(Chungnam National Univ. Daejeon, 305-764, Korea)

* 교신저자: 이화형(E-mail: hhlee@cnu.ac.kr. Tel: +82-42-821-5752)

1. 서론

실내환경에서 검출되는 화학물질은 주로 고분자화합물을 함유한 다수의 건축자재와 가구 및 실내의 마감재료에서 발생하고 있으며, 그 외에도 유지관리과정의 청소용품이나 세척제로부터 일부 방출될 수 있다. 건축재료로부터 방출되는 오염물질의 종류에는 다양한 휘발성유기화합물(VOCs) 및 포름알데히드와 같은 화학물질과 아울러 방사선물질인 라돈 등이 방출되는 것으로 알려져 있다(강등 2008, Guo 2002, Kim 2003, 이등 2006, Lee등 2003, Watanabe 1997). 포름알데히드의 경우 가구 및 실내내장재나 마감재로 사용되는 목재제품, 즉 파티클보드, 섬유판, 합판 등에 사용되는 아미노계수지에서 기인하는 유리포름알데히드가 방출된다(Mccredie 1992, Kim, 2006, Roh 1999, 오 1998, 이 1981). 이러한 건축재료로부터 방출되는 포름알데히드는 건축자재의 종류(이등 2003, 이등 2007)와 수명, 사용된 접착제의 종류와 몰비(Park 2007, 이 1980, Myers 1984), 실내온도 및 습도(Myers 1985, Wiglusz 2002), 그리고 환기율에 따라 그 방출량이 영향받으며 일반적으로 4.4년 정도 배출되는 것으로 알려져 있다(Lee, 2006). 우리가 하루 중 90% 이상을 실내에서 생활하고 있고, Fig.1에서와 같이 사람이 흡입하는 공기의 대부분이 실내공기임을 감안할 때 주거 공간내 공기질의 관리는 무엇보다 중요하다. 과거 실내공기는 한정된 공간에서 인공적인 순환시스템에 의해서 정화될 뿐 오염된 공기가 그대로 실내에서 맴돌고 오염농도는 더욱 증가하게 되는 악순환 구조였다. 이 결과 실내공간의 발생 가능한 오염물질들은 밖으로 배출되지 않고 실내에 정체함으로써 실내공기질(Indoor Air Quality)을 악화시키고 있으며, 특히

휘발성유기화합물(VOCs) 및 포름알데히드의 증가로 잠재적인 인체유해도는 더욱 높아짐에 따라 신축 건물이나 리모델링 또는 가구 및 내장재나 마감재의 새로운 실내 사용에 따라 생활하는 거주자에게 나타나는 빌딩증후군(SBS: Sick Building Syndrome)현상은 재실자의 건강을 크게 위협할 뿐만 아니라 생산성과 업무능률의 저하 현상을 가져오므로 건축재료로부터 방출되는 오염물질의 특성과 실내공간에 미치는 영향은 매우 크므로 이에 대한 합리적인 대책마련이 시급히 요구된다.

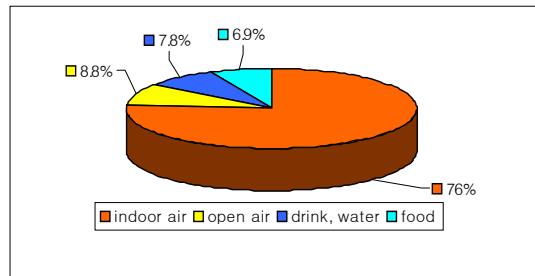


Fig. 1. Substance intake rate of human body for 1 day

실내공기오염물질의 관리는 오염물질 저방출 또는 무방출 자재의 사용과 실내공기의 환기 및 여과와 의해 가능하다. 현재 실내공기오염물질의 관리에 대하여 국내외에서 관심이 고조되고 있으며, 우리나라에서도 지난 2004년 5월 '실내공기질 관리법'이 시행되어, 다중이용시설 및 신축 공동주택에 대한 HCHO(포름알데히드), VOCs(휘발성 유기화합물), 미세먼지, 라돈 등 유해 물질의 방출 기준을 마련하였고 유해물질이 인체에 미치는 영향을 알리면서 실내공기질에 관해 일반인 또한 관심이 고조되고 있다. 또한 목질판상제품에서 방출되는 오염물질을 관리하기 위한 법률개정이 2009년 5월 현재 입법예고하고 있어, 2012년부터 국내 생산 및 수입 사용하는 모든 목질판상

제품에 적용할 예정이다. 이에 따라 각 업체에서도 위와 같은 유해물질의 방출을 최소로 감소시키려는 움직임이 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구는 건축내외장에 쓰이는 목재제품에 사용되는 요소수지에서 주로 발생하며 인체에 유해한 물질인 포름알데히드를 최소한으로 줄일 수 있는 방법을 모색하고자 포름알데히드 제거 효과가 있는 것으로 알려진 이산화티탄을 이용하여 요소수지를 제조하고, 이 수지를 첨가한 파티클보드를 제조하여 이산화티탄을 첨가한 E0형 요소수지의 제법을 구명하고자 실시하였다

II. 공시재료 및 실험방법

2.1 공시재료

2.1.1 목질원료

본 연구에 사용된 목질원료는 인천 소재의 D사로부터 분양받은 파티클보드 중층(core)용 칩으로서, 초기의 함수율은 약 8%였으며, 보드 제조 전에 2% 이하로 건조하여 함수율을 조정 한 후 보드 제조를 실시하였다.

원료로 사용된 파티클보드 중층(core)용 칩은 가구 폐재 및 폐 파렛트용재를 Crushing, chipping 공정을 거쳐 중층 코어용 칩으로 선별하여 사용하였다.

2.1.2 목재 접착제

본 연구에 사용된 접착제는 요소(분자량 60)와 37% 공업용 포름알데히드 수용액(분자량 30)을 사용하여, 실험실에서 직접 합성하여 사용하였고 시중의 접착제와 비교 시험하기 위하여 인천 소재의 S사로부터 E1급의 요소수지(불휘발고형분

NVC:48%)를 분양받아 사용하였다.

2.1.3 광촉매 (포름알데히드 포집제)

본 논문에서 사용된 포집제로는 대전 소재의 N사로부터 분양 받은 TiO₂(3% 수용액)를 사용하여 접착제의 제조 시 포름알데히드의 포집제로 사용하였다.

2.1.4 TiO₂의 광원

본 논문에서 사용된 TiO₂의 광원으로는 315~400nm의 자외선을 방사하는 UV-A 램프를 사용하여 빛을 조사하였다.

2.1.5 기타 첨가제 및 내수제

본 논문에서는 요소수지 제조과정에서 요소수지의 pH를 조절하기 위하여 10% sodium hydroxide solution(이하 NaOH)와 10% formic acid solution(이하 HCOOH)을 사용하였으며, 내수제로써 PWE(paraffin wax emulsion, NVC 38%)를 수지 고형분 대비 0.5%를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 요소수지의 제조

보통 요소수지의 제조방법에는 1차 첨가법과 2차 첨가법이 있는데 본 논문에서는 예비실험 결과 TiO₂의 첨가로 인하여 1차 첨가법으로는 요소수지의 제조가 원활히 이루어지지 않아 2차 첨가법으로 요소수지를 제조하였다.

1차 요소에 공업용 포르말린(37% 수용액)의 물비를 계산하여 삼각플라스크에 투입한 후 pH9.0으로 조절(NaOH 10%수용액)하고, 85~90℃에서 50분간 반응시킨 후 90~95℃에서 10분간 반응시킨 다음 pH 5.0으로 조절(10% 수산)하고 85~90℃에서 30분 동안 반응시킨 후 pH 7.5(NaOH

10%수용액)로 조절 후 20℃ 물에서 백탁을 확인한 후 85~90℃에서 2차 요소와 TiO₂(0.5%, 1%, 3%, 5%)를 투입 한 후 TiO₂의 광원으로서는 315~400nm의 자외선을 방사하는 UV-A 램프를 사용하여 빛을 조사하면서 30분간 반응시킨 후 pH 7.5로 조절하여 60분간 반응시킨 후 수지를 60℃ 이하로 냉각 후 30분 동안 감압탈수를 하여 불휘발분 48~50% 정도의 요소수지를 제조하였다.



Fig. 2. UV radiation for titanium dioxide treatment

2.2.2 파티클보드의 제조

파티클보드의 제조는 인천 소재의 D사로부터 분양받은 파티클보드용 칩을 사용하여 face : core의 비율을 6:4로 하여 성형하였으며, TiO₂가 첨가(0.5%, 1%, 3%)된 요소수지를 칩 전건무게 대비 13% 첨가하고, 경화제(10% NH₄Cl)와 내수제(paraffin wax emulsion, NVC 38%)를 수지 고형분 대비 0.5% 첨가하였다.

보드 제조는 실험실 교반기를 이용한 혼합방식의 도포방법을 이용하였으며, 보드의 제조를 위해 실험실용 열압기를 이용하였다.

열압스케줄은 온도 170℃, 압력 30kg/cm², 시간 15sec/mm로 하여 실험실용 열압기를 이용하였다. 파티클보드의 크기는 400×400×10mm(L×W×T)로 하여 3매씩 제조하였다.

2.2.3 포름알데히드방산량 측정

제조된 파티클보드의 포름알데히드방산량은 KS F 3104의 방법에 따라 24시간 데시케이터법으로 측정하였다. 240mm의 데시케이터(내용량 9~11 ℓ) 내에 300mℓ의 증류수를 담은 직경 120mm, 높이 60mm의 결정접시를 데시케이터 바닥에 놓고, 5×15cm 크기로 재단한 시편 10개를 고정시킨 후 상온(20~25℃)에서 24시간 방치하여 방출된 포름알데히드를 증류수에 흡수시켰다. 방치 후 결정접시 내의 증류수에 포집되어 있는 포름알데히드를 아세틸 아세톤법에 의한 분광광도계(UV-spectrophotometer)를 사용하여 농도를 측정하였다.



Fig. 3. A method of measurement of formaldehyde emission

2.2.4 파티클보드의 물리·기계적 성질 조사

제조된 파티클보드에서 시료를 각각 5개씩 채취하여 KS F 3104에 의해 밀도, 함수율, 두께팽창률, 흡수율 등의 물리적 성질과 휨강도(MOR), 휨영계수(MOE), 박리강도(IB) 등의 기계적 성질을 각각 측정하였다.

2.2.5 통계처리

본 연구에서는 제조한 파티클보드 Particle Board의 물리·기계적 성질은 유의성 검정이 필요한 데이터에 한해서 완전임의배치법으로 유의성을 검정하고, 단칸의 신다중검정법(Duncan's new Multiple Range test)으로 처리하였다.

Table 1. Specimen sizes and numbers for physical properties of PB

Test	Specimen size	Number of specimen
Density	T×50×50mm	5
Moisture Content(%)	T×50×50mm	5
Thickness swelling(%)	T×50×50mm	5

Table 2. Specimen sizes and numbers for mechanical properties of PB

Properties	Specimen size	Number of specimen
Bending strength (N/mm ²)	T×50×200mm	5
Internal bonding strength (N/mm ²)	T×50×50mm	5

Table 3. Physical properties of Particle Boards

	density	DUN ¹	MC(%)	DUN	WA(%)	DUN	TS(%)	DUN
con1	0.73±0.018	A	6.49±0.33	A	21.44±1.78	A	10.45±0.52	A
con	0.75±0.025	A	6.6±0.27	A	22.45±1.07	A	10.05±0.41	A
TiO ₂ 0.5%	0.74±0.04	A	6.5±0.39	A	24.05±1.65	A	10.29±0.31	A
TiO ₂ 1%	0.78±0.012	A	6.37±0.31	A	26.23±2.03	AB	10.16±0.33	A
TiO ₂ 3%	0.72±0.015	A	6.23±0.08	A	28.11±0.19	B	11.24±1.79	AB

*WA: Water Absorption (%), TS: Thickness Swelling (%).

1. The means with the same letter is not statistical significant at a p value of 0.05(??).

III. 결과 및 고찰

3.1 파티클보드의 물리적 성질

2차 첨가법으로 제조한 요소수지로 파티클보드를 제조하기 위해서 온도 170℃, 압력 30kgf/cm², 열압시간 15sec/mm분으로 하여 제조한 요소수지 (con, TiO₂ 0.5%, TiO₂ 1%, TiO₂ 3%)를 5조건으로 하여 파티클보드를 제조하여 측정된 물리적 성질은 다음 Table 3과 같다. Table 3에서 보는 바와 같이 TiO₂ 첨가량에 따른 파티클보드의 밀도와 함수율은 처리간의 유의차가 없었으며 흡수

율과 두께팽창률은 TiO₂ 3%를 제외하고는 차이가 없었으며 측정된 모든 항목들은 파티클보드의 KS규격에 모두 만족하였다.

3.2 파티클보드의 기계적 성질

제조된 파티클보드의 기계적 성질은 Table 4에서 보는 바와 같이 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 파티클보드의 휨강도 및 박리강도 탄성계수는 약간 떨어지는 경향을 보였으나, TiO₂ 3%를 제외하고는 KS 규격에 모두 만족하는 결과를 나타냈다.

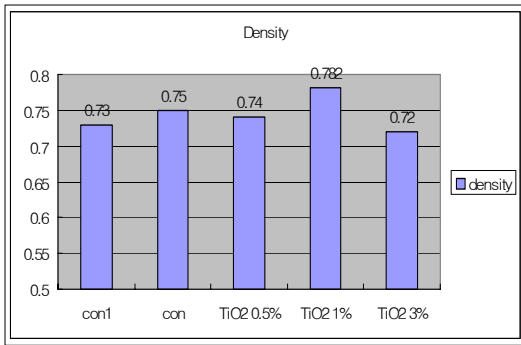


Fig. 4. Density of Particle Boards

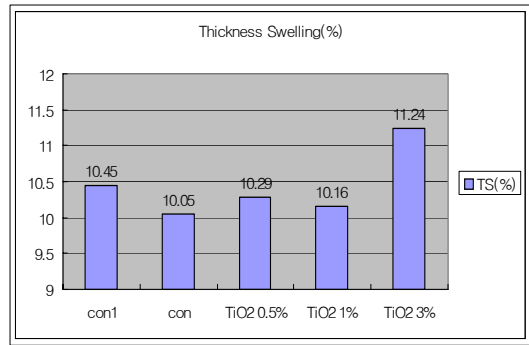


Fig. 6. Thickness Swelling of Particle Boards

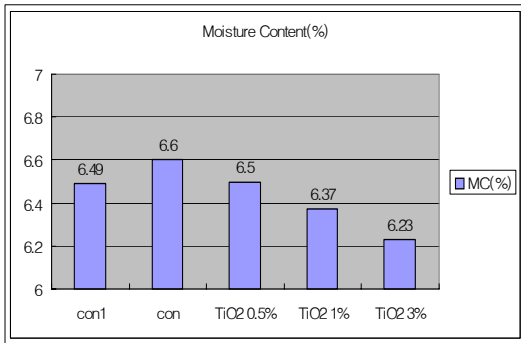


Fig. 5. Moisture Content of Particle Boards

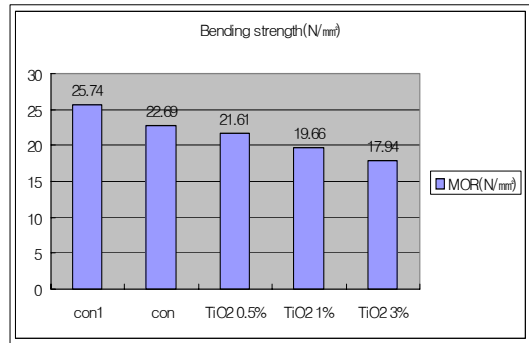


Fig. 7. Bending strength of Particle Boards

Table 4. Mechanical properties of Particle Boards

	MOR(N/mm ²)	DUN	IB(N/mm ²)	DUN	MOE(N/mm ²)	DUN
con1	25.74±0.53	A	0.34±0.05	A	2303±34.17	A
con2	22.69±1.06	B	0.35±0.04	A	1940±27.62	B
TiO ₂ 0.5%	21.61±0.38	B	0.28±0.04	B	1556.67±34.12	C
TiO ₂ 1%	19.66±0.48	B	0.26±0.05	B	1427.67±87.21	C
TiO ₂ 3%	17.94±0.31	C	0.19±0.02	C	1331±79.87	D

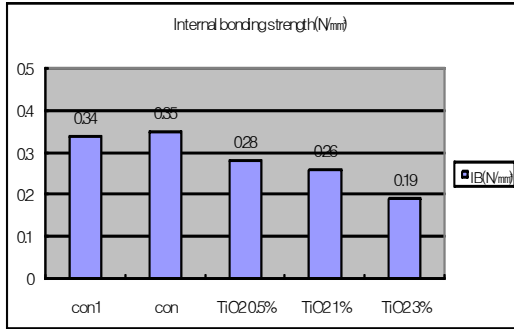


Fig. 8. Internal bonding strength of Particle Boards

3.3 파티클보드의 포름알데히드방산량

실험제조한 파티클보드의 포름알데히드방산량을 측정된 결과는 Table 5 및 그림 9와 같다. 제조한 control 요소수지의 포름알데히드방산량은 E1 수준이었으며, TiO₂ 첨가량에 따라 0.5%를 제외(E1급)한 1%, 3%는 모두 E0급으로 나타났다.

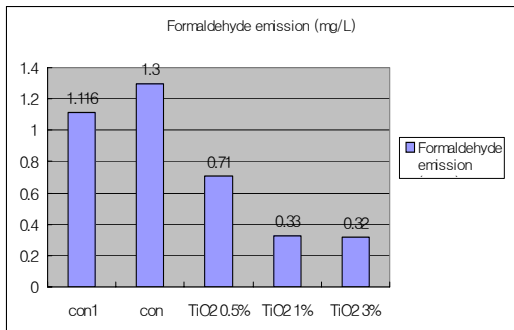


Fig. 9. Formaldehyde emission

Table 5. Formaldehyde emission of Particle Boards

	Formaldehyde emission (mg/L)	Grade
con1	1.116	E1
con	1.3	E1
TiO ₂ 0.5%	0.71	E1
TiO ₂ 1%	0.33	E0
TiO ₂ 3%	0.32	E0

IV. 결론

이상의 결과로부터 요소수지의 제조방법에 있어서 광촉매(TiO₂)의 첨가가 요소수지의 포름알데히드방산량 저하에 미치는 영향과 요소수지에 광촉매(TiO₂)의 첨가로 인하여 제조된 파티클보드의 물리·기계적 성질에 미치는 영향을 파악하였으며, 이를 토대로 광촉매(TiO₂)를 이용한 E0형 요소수지의 적정 제조방법을 구명하였다. 특히 현재 사회적 이슈로 대두되고 있는 새집증후군의 문제점 중에서 목재제품의 접착제로 사용되는 요소수지의 포름알데히드방산량을 저하시킬 수 있다는 측면에서 목질보드산업에 활용이 기대된다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 요소수지의 제법에 있어서 광촉매(TiO₂)의 첨가량이 증가할수록 Particle Board의 기계적 성질은 약간 감소하는 경향이 있으나 광촉매(TiO₂)의 첨가량이 3%이내에서는 강도적 성질이 모두 KS F 3104의 규격을 만족시켰다.
2. 요소수지의 제법에 있어서 광촉매(TiO₂)의 첨가량이 증가하여도 Particle Board의 물리적 성질에는 별다른 영향을 미치지 않았다.
3. 요소수지의 제법에 있어서 광촉매(TiO₂)의 첨가량이 증가할수록 Particle Board의 포름알데히드 방산량이 감소하는 경향을 보였는데 특히 광촉매(TiO₂)를 1%이상 첨가 하였을 시 포름알

데히드의 방산량이 0.33mg/L로 본 연구에서 원하는 E0형 요소수지를 제조할 수 있었다.

4. 광촉매(TiO₂)를 이용한 요소수지의 제조에서 광촉매(TiO₂)의 첨가량에 따른 Particle Board의 물리적성질, 기계적성질, 포름알데히드 방산량과 경제성을 고려할 때 광촉매(TiO₂)의 첨가량은 1%가 가장 효율적이라 할 수 있다.

인용문헌

1. 강석구, 이화형. 2008년 11월. 녹차잎분말을 이용한 마루판의 유해 TVOC 제거효과. Scavenging Effect of Injurious VOC from Flooring using Green Tea Leaves Powder. 목재공학 36(6): 49-58
2. 오용성. 1998. 요소수지로 접착된 파티클보드의 포름알데히드 방산량과 성능평가 한국목재공학 회지 26(4):92-97
3. 이영규, 양한승, 김현중. 2003. 목질복합재료와 실내공기질. 한국목재공학회지 31(5):1-14
4. 이화형, 1981. 尿素樹脂 接着合板의 유리포름알데히드 放散제거 및 조절方法에 대한 比較 研究. 木材工學 9(3):16-23
5. 이화형 1980. 合板用 尿素樹脂 接着劑의 리조시놀 첨가에 따른 포름알데히드 脫臭效果. 木材工業 8(2): 1-5
6. 이희경, 박상범, 박종영, 이상민. 2007. 신축목조주택 내 마감자재에 따른 휘발성유기화합물(VOCs)의 방산특성. 목재공학 35(6):83-91
7. Guo, H. F., Murray and S.-C. Lee. 2002. Emission of total volatile organic compounds from pressed wood products in an environmental chamber. Building and Environmental chamber Building and Environment 37:1117-1126.
8. Kim, S., H.J. Kim, H.S. Kim, and H.H. Lee, 2006. Effect of Bio-Scavengers on the Curing Behavior and Bonding Properties of Melamine-Formaldehyde Resins. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291, 1027-1034(June 27,06)
9. Lee, H.H., S.S. Jang, and S.J. Lee. 2006, Ecowood Environmental Science. NURI Ecocity. Kwan Seong Pub. pp358
10. Mccredie, W.H. 1992. Formaldehyde Emissions form UF Particleboard Voluntary Standards VS EPA Regulation. In: Proceeding 26th International Particleboard Symposium; Washington State University, Pullman, WA. p.124-141.
11. MYers, G. E. 1984. How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties Forest Products Journal 34(5):35-41.
12. MYers, G. E. 1985. The effects of temperature and humidity on formaldehyde emission from UF-bonded boards. Forest Products Journal. 35(9): 20-31.
13. Park, B.D. 2007. Properties of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde to Urea Mole Ratios. Mokchae Konghak 35(5):67-76
14. Roh, J.K. and J.I. Kim, 1999. The Levels of Formaldehyde Emission from Current Wood-Based Panels in Korea FRIJ. For. Sci. 60: 66-73
15. Watanabe H., Takashi Okuyama, Indoor concentrations of radon and its emanations from building materials IV - Reduction of radon diffusion using wood for radon sealant, Milkuzai Gakkaiishi, vol.43, no.6, 470-473, 1997.
16. Wiglusz, R., E. Stitko, G. Nickel, I. Jarnuszkiewicz and B. LgIelska. 2002. The effect of temperature on the emission of formaldehyde and volatile orgnic compounds (VOCs) from laminate flooringcase study. Building and Environment 37:41-44.