

요소-멜라민수지로 접착된 파티클보드의 열압동안 포름알데히드 배출량 측정*1

이종규*2 · 오용성*2†

Measurement of Formaldehyde Emissions during Hot-Pressing of Particleboard Bonded with Melamine-Urea-Formaldehyde Resin*1

Jong-Kyu Lee*2 · Yong-Sung Oh*2†

요 약

요소-멜라민수지 접착제를 실험실에서 수지 접착제 고형분량에 대해 5% 멜라민을 첨가하여 파티클보드 제조용으로 합성하였다. 합성한 요소-멜라민 수지를 이용하여 전건 목재파티클의 무게에 대해 접착제 첨가량 6, 8%와 열압시간 3, 4, 5분에서 실험실 파티클보드를 접착하는 열압시간동안 배출되는 가스를 증류수에 용해·포집하여 얻어진 용액으로부터 포름알데히드 배출량을 미국 National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) 3500의 방법에 의해 분석·비교하였다.

포름알데히드 배출량을 측정하여 분석한 결과는 파티클보드를 열압하는 시간동안 배출되는 가스 중에서 포름알데히드량은 요소-멜라민수지 접착제의 첨가량과 열압시간에 대해 통계적으로 유의하게 차이가 있다는 것을 보여줬다. 파티클보드의 성능평가 결과는 3분의 열압시간에서 접착된 파티클보드의 박리강도는 KS F 3104 파티클보드 8.0형의 최소요구치를 만족시키는 것을 보여줬다.

ABSTRACT

A melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin, based on 5 percent melamine addition of the resin solids weight, was synthesized in the laboratory for particleboard (PB) manufacture. Laboratory PBs were made with the MUF resin at three press times (3, 4, 5 min) and two resin application rates (6, 8

*1 접수 2003년 11월 4일, 채택 2003년 11월 29일

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

† 주저자(corresponding author) : 오용성(e-mail: ysoh@yumail.ac.kr)

percent). Enclosed caul system was used for collecting the exhaust gases materials generated during the hot-pressing of PBs. Exhaust gases materials generated inside the enclosed caul during the hot-pressing of PBs 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 measurement results showed that formaldehyde emissions during the hot-pressing of PB significantly increased with increasing press time, and MUF resin application rates. PB' performance test results showed that internal bond (IB) of PB made with 3-minute press time exceeded the minimum requirement for KS F 3104 PB type 8.0.

Keywords: formaldehyde emission, melamine-urea-formaldehyde resin, particleboard, *Quercus acutissima* Carruthers, thinning log

1. 서 론

최근, 국내에서 실내공기질관리법의 개정은 도서관, 미술관, 종합법원, 각종 터미널 등의 다중 이용 시설과 신축되는 공동주택에 실내공기질을 쾌적한 수준으로 유지 및 관리하여 국민의 건강을 보호하고, 환경상의 위해를 예방하는데 목적이 있다(한국 목재신문, 2003). 특히, 여러 유해물질 중에서 포름알데히드에 대해 24시간 평균치 0.1 ppm이하로 규정하고 있다(환경부, 2003). 목질패널제조산업에서 요소수지, 멜라민수지 등과 같이 포름알데히드를 주성분으로 합성된 수지 접착제로 재구성된 합판, 파티클보드, MDF, 마루판 등의 목질패널제품을 사용할 때, 인체에 유해한 포름알데히드 방출량을 최소화하는 것은 중요하다(Meyer, 1989; 오, 1998).

목질패널제조산업에서 요소수지, 멜라민수지 접착제와 목재파티클, 화이버 등의 목질원료를 고온·고압의 열압공정시간 동안 포름알데히드를 포함한 휘발성 유기화합물이 다량 배출된다. 휘발성 유기화합물은 유기탄소에 수소 등이 결합된 물질로서 대기 중에서 광화학 반응을 하여 오존을 형성하고 또 다른 광화학 산화물을 형성하기 때문에 휘발성 유기화합물의 조절은 매우 필요하다(Hunter & Oyama, 2000). 목질패널제조산업에서 휘발성 유기화합물의 주된 요인은 접착제로서, 휘발성 유기화합물에 장시간 노출되었을 때, 인체에 미치는 나쁜 영향 등은 이미 잘 알려져 왔다(Hunter & Oyama, 2000).

선진국에서는 공기오염원인 유해물질을 대기정화법으로 규제하고 있으며, 목재산업을 포함한 모든 산업에 대해 대기오염원의 배출을 엄격히 제한하고 있다(Bigbee, 2000). 국내에서는 환경부에서 대기환경관리를 위해 2004년까지 기업의 모든 배출시설에 대해 포름알데히드와 페놀에 대한 대기배출허용기준은 각각 20 ppm 이하와 10 ppm 이하로 규정하고 있고, 2005년부터 포름알데히드의 경우 10 ppm 이하로 대기배출허용기준을 좀더 낮게 규정하고 있다(환경부, 2002).

따라서 본 연구의 목적은 요소-멜라민수지 접착제를 수지 고형분량에 대해 5% 멜라민을 첨가하여 파티클보드 제조용으로 실험실에서 합성한 후, 합성된 요소-멜라민수지를 이용하여 파티클보드를 접착하는 열압시간동안 배출되는 유해가스물질 중에서 포름알데히드량을 측정·비교하기 위한 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 요소-멜라민수지의 합성

파티클보드를 제조하기 위해 요소-멜라민수지 접착제는 수지 접착제 고형분량에 대해 5% 멜라민을 첨가하여 전체 수지 접착제 고형분량은 50%를 목표로 실험실에서 합성하였다(Table 1). 파티클보드 접착용 요소-멜라민수지의 포름알데히드와 요소의 물

Table 1. Properties of Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) resin synthesized

Properties	Unit	MUF resin
F/U	mole ratio	1.53
F/(U+M)	mole ratio	1.48
Melamine content based on resin solids	%	5
Solids content	%	50.3
Specific gravity	-	1.2
pH	-	7.8
Free formaldehyde	%	0.22

F: formaldehyde, U: urea, M: melamine

비는 1.53, 포름알데히드와 요소-멜라민의 몰비는 1.48이고, 일반적인 요소-멜라민수지의 합성과정은 Oh (1999)에 의해서 수행된 방법과 유사하다.

2.2. 요소-멜라민수지의 성질 및 ¹³C NMR Spectra

실험실에서 합성된 요소-멜라민수지의 여러 성질들 즉, 비 휘발성분, pH, 비중 및 유리포름알데히드량 등을 수지접착제 표준분석방법에 의해 측정하였다.

요소-멜라민수지에 대한 ¹³C NMR spectra는 Varian 회사의 NMR 500 MHz spectrometer를 이용하여 얻어졌다. NMR을 위한 시료는 요소-멜라민수지에 dimethyl sulfoxide (DMSO)와 D₂O를 첨가하여 제조하였다.

2.3. 파티클보드의 제조

본 연구에 사용한 상수리나무 (*Quercus acutissima* Carruthers)의 수령은 20년이고, 직경은 14 cm인 간벌소경재로부터 목재파티클이 얻어졌고, 12~3.5 mesh 크기의 파티클을 건조 선별하였다. 파티클의 함수율은 사용할 당시에 5.5%이었다. 파티클은 대략 밀도 720 kg/m³인 패널을 제조하기 위해 무게 측정하였고, 패널의 크기가 20 cm×20 cm×1 cm인 파티클보드를 제조하였다. 요소-멜라민수지 접착제는 목재파티클의 건진무게에 대하여 6%와 8%의 수지고형분량을 첨가하였고, 왁스는 0.5%를 첨가하였

으며, 경화 촉매제는 사용하지 않았다. 수작업으로 균일한 단층의 mat을 형성하였고, 열압온도는 160°C 이었고, 열압시간은 3, 4, 5분이었다. 요소-멜라민수지의 첨가량 2종류와 열압시간 3종류에 대해 2반복으로 총 12개의 파티클보드를 제조하였다.

2.4. 포름알데히드가스의 용해·포집

파티클보드 접착을 위한 열압시간 동안 mat으로부터 발생하는 포름알데히드가스를 오·곽(2001)이 수행한 방법과 유사하게 개스킷과 알루미늄으로 제작된 caul plate, 증류수가 담겨진 삼각플라스크는 열음으로 냉각되고, 공기흡입펌프를 이용하여 증류수에 용해·포집하고(Fig. 1), 이렇게 용해·포집된 용액에서 포름알데히드량을 측정하였다. 알루미늄으로 제작된 caul plate의 크기는 25 cm×25 cm×1.2 cm이고, caul plate의 폭은 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. 12개의 파티클보드를 접착하기 위한 열압시간동안 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 가스가 포집된 증류수 용액 4 ml에 0.1 ml chromotropic acid와 황산 6 ml를 혼합·교반하여

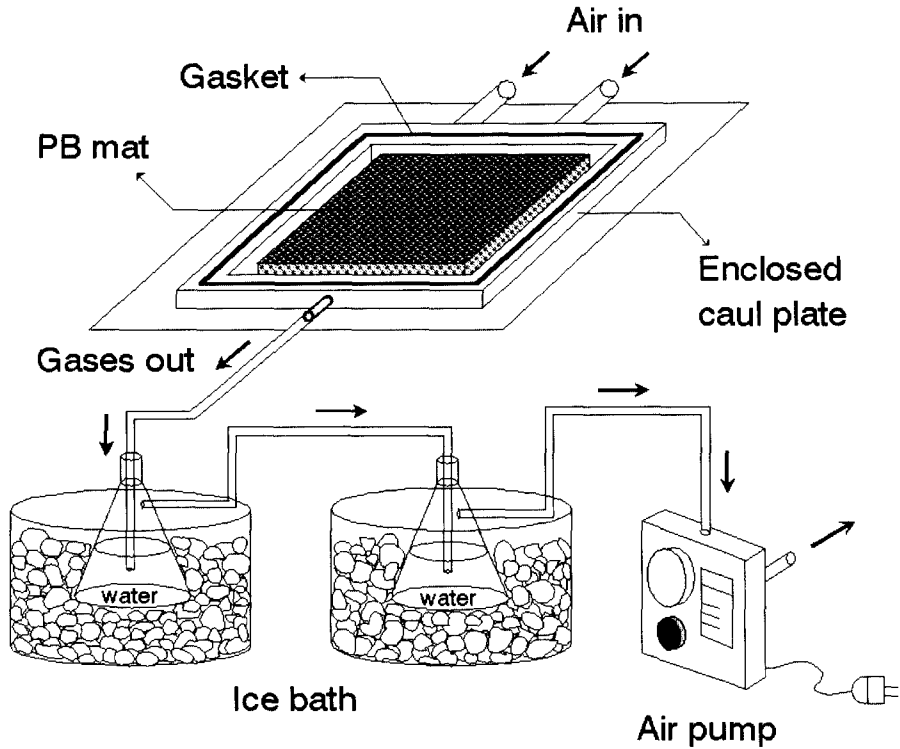


Fig. 1. Formaldehyde emission collection system used in this study.

반응시킨 후, 580 nm에서 흡광도를 측정하여 calibration curve(검정곡선)으로부터 포름알데히드량을 얻는 방법으로 포름알데히드량을 검정곡선 중간 영역에서 얻어질 수 있도록 포집된 용액을 희석하였다. 측정된 포름알데히드량은 전건 파티클보드 1 kg 무게에 대한 mg 단위로 환산하였다.

2.5. 파티클보드의 성능평가

실험실에서 합성된 요소-멜라민수지를 6, 8% 첨가하고, 열압시간 3, 4, 5분에서 제조된 파티클보드의 밀도, 박리강도를 KS F 3104 파티클보드 및 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 요소-멜라민수지 집착제의 첨가량과 열압시간에 대한 포름알데히드 배출량의 효과를 분석하기 위해 사용하였고, 최소유의차에 의한 유의성도 검정하였다($P < 0.05$). 표준편차와 변이계수들도 역시 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 요소-멜라민수지 집착제의 성질

요소-멜라민수지의 비 휘발성분은 50.3%, 비중은 1.2, pH는 7.8, 유리포름알데히드량은 0.22%로 낮은 수준을 보여준다(Table 1). 측정된 요소-멜라민수지의 성질은 파티클보드 집착을 위해 기대된 범위 내의 수치를 보여준다(Oh, 1999).

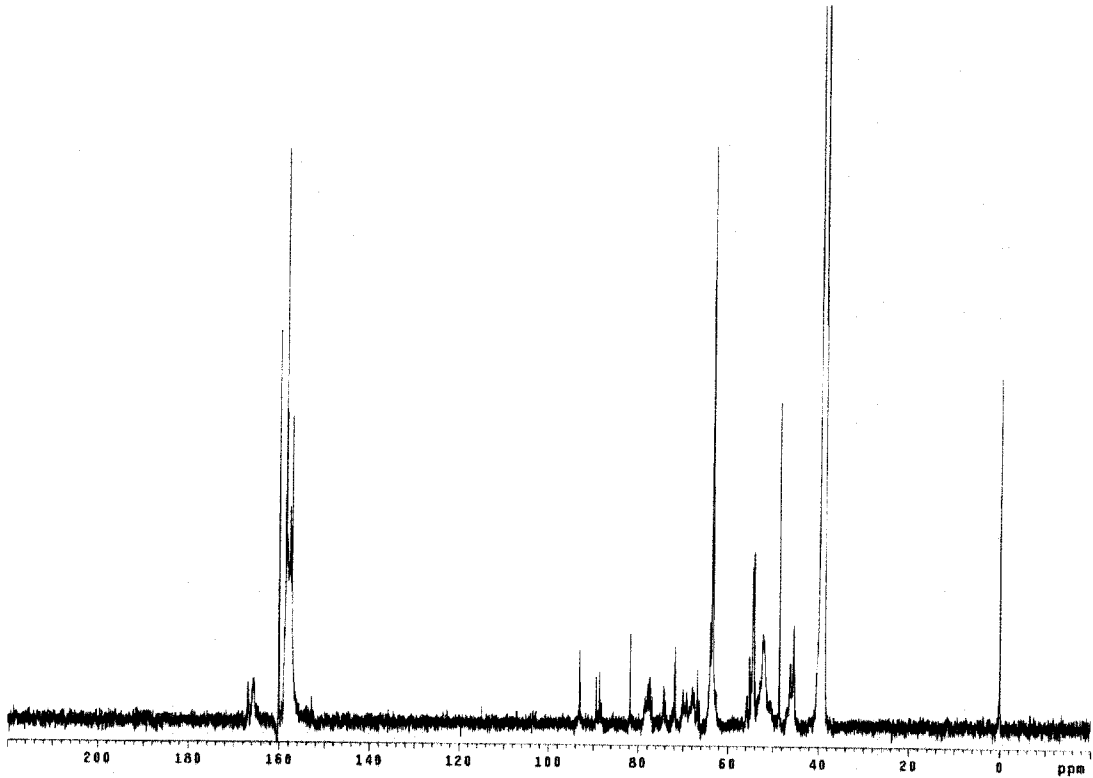


Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of melamine-urea-formaldehyde resin synthesized in this study.

Fig. 2는 합성한 요소-멜라민수지의 ^{13}C NMR spectra이다. 0 ppm에서 기준물질로 사용한 DMSO가 나타나고, 39 ppm에서 유기용제에 의한 피크가, 49 ppm에서 methylene ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$)이 나타나고, 64 ppm에서 hydroxymethyl ($-\text{NHCH}_2\text{OH}$)기의 매우 강한 피크가 나타나고, 71.7 ppm에서 methyl기가 나타났다. 유리포름알데히드는 84.5 ppm에서 약하게 흔적으로 나타나고, 159 ppm에서 urea와 melamine의 응축 결합에 의한 피크가 나타나고, 160~165 ppm 사이에서 urea, monomethylol urea, dimethylol urea가 나타나고, 165~167 ppm 사이에서 멜라민 방향성 핵의 탄소에 대한 피크가 나타났다. 전체적인 요소-멜라민수지의 ^{13}C NMR spectra는 Pizzi (1994)에 의해 보고된 요소-멜라민수지 접착제의 spectra와 매우 유사하다.

3.2. 열압시간동안 포름알데히드 배출량 측정

요소-멜라민수지 접착제를 수지 고형분량에 대해 6%와 8% 첨가하여 파티클보드를 접착하는 열압시간 3~5분 동안 배출되는 포름알데히드량을 측정된 결과 및 왁스와 접착제가 첨가되지 않은 상수리나무 목재파티클 mat에서 열압시간 5분 동안 배출되는 포름알데히드량을 비교한 결과는 Fig. 3에서 볼 수 있다. 왁스와 요소-멜라민수지 접착제가 첨가되지 않은 상수리나무 목재파티클에서만 배출되는 포름알데히드량은 열압시간 5분에서 1.0 mg/kg을 보여줬다. 요소-멜라민수지 접착제가 함유된 목재파티클에서 배출되는 포름알데히드량은 열압시간이 3~5분으로 증가됨에 따라서 현저히 증가됨을 보여줬다.

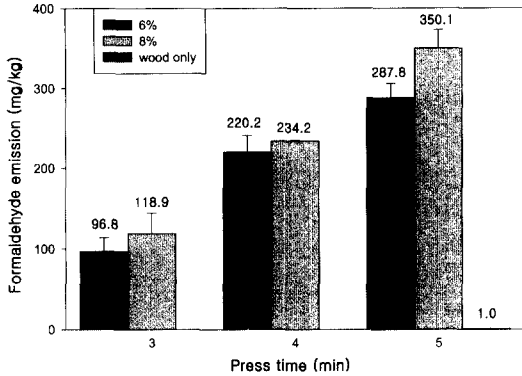


Fig. 3. Formaldehyde emissions during hot-pressing times of particleboard with MUF resin. Values and error bars show means and standard deviations, respectively.

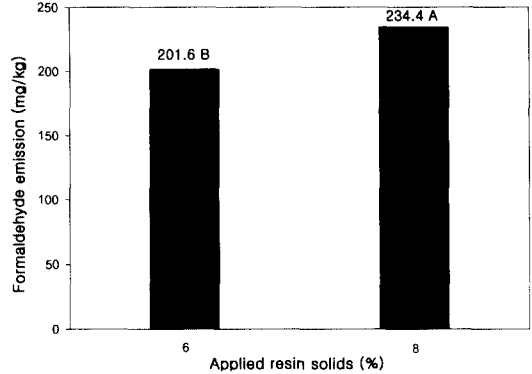


Fig. 5. Formaldehyde emission during hot-pressing particleboard for applied MUF resin solids across other factors. Means with the same letter are not significantly different (0.05 level).

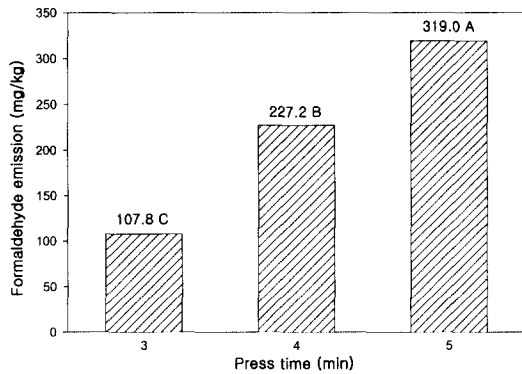


Fig. 4. Formaldehyde emissions from hot-pressing times of particleboard across other factors. Means with the same letter are not significantly different (0.05 level).

분산분석의 결과에 의하면 요소-멜라민수지 접착제 첨가량과 열압시간의 상호작용이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과는 5% 수준에서 유의성이 없었다. 주된 요인들에 대한 결과에서 요소-멜라민수지 접착제 첨가량이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과는 5% 수준에서 유의성이 있었고, 열압시간이 포름알데히드 배출량에 미치는 효과는 1% 수준에서 유의성이 있었다.

특히, 열압시간 3분에서 배출되는 포름알데히드량

은 107.8 mg/kg으로, 열압시간 5분에서 배출되는 포름알데히드량 319.0 mg/kg과 비교하면 300% 정도의 차이가 있음을 보여줬다(Fig. 4). 최소유의차 검정에 의하면 파티클보드의 열압시간 3, 4, 5분에 따라 배출되는 포름알데히드량은 3분이 4분보다, 4분이 5분보다 각각 5% 수준에서 유의하게 낮게 나타났다. 이런 결과는 파티클보드의 열압시간동안 포름알데히드 배출량이 열압시간과 밀접한 관계가 있다는 것을 보여준다.

요소-멜라민수지 접착제 첨가량에 대한 최소유의차 검정에 의하면, 요소-멜라민수지 접착제 첨가량 6%에서 배출되는 포름알데히드량이 요소-멜라민수지 접착제 첨가량 8%에서 배출되는 포름알데히드량보다 5% 수준에서 유의하게 낮았다(Fig. 5). 열압시간과 접착제 첨가량에 대한 결과는 저자가 2001년 발표한 요소수지로 접착된 파티클보드의 열압시간 동안 배출되는 포름알데히드량에 대해 보고된 결과와 유사하다(오·곽 2001).

3.3. 요소-멜라민수지로 접착된 파티클 보드의 성능

요소-멜라민수지 접착제 첨가량 6, 8%와 열압시

Table 2. Properties of particleboard bonded with MUF resin

Press time (min)	Resin application (%)	Panel density (kg/m ³)	Internal bond (N/mm ²)
3	6	696 (1.23)	0.20 (0.83)
	8	694 (0.10)	0.17 (4.14)
4	6	714 (0.13)	0.51 (6.13)
	8	731 (0.46)	0.45 (2.80)
5	6	723 (0.25)	0.63 (3.37)
	8	715 (5.27)	0.55 (2.27)
PB type 80 ^a		500~800	0.15

Values in parenthesis are coefficients of variance in percent.

^aPB (type 80) = KS F 3104 Particleboard type 80.

Internal bond values represent an average of 6 test specimens.

간 3, 4, 5분에서 제조된 파티클보드의 성능평가의 결과는 Table 2와 같다. 제조된 파티클보드의 밀도는 목표된 밀도 720 kg/m³ 보다 다소 낮게 나타났다. 3분의 열압시간에서 제조된 파티클보드의 박리강도는 0.17과 0.20 N/mm²으로 이런 박리강도는 KS F 3104 파티클보드에서 규정하는 type 8.0형에 대해 규정하는 최소요구치 0.15 N/mm²를 만족시키는 것이다 (한국표준협회, 2002). 또 4분과 5분의 열압시간에서 제조된 파티클보드의 박리강도는 0.45~0.63 N/mm²으로 나타났다.

4. 결론

실험실에서 합성한 요소-멜라민수지를 이용하여 접착제 첨가량과 열압시간 등 여러 제조조건에서 파티클보드를 접착하는 열압시간 동안 배출되는 가스를 얼음으로 냉각된 증류수에 용해·포집하고, 이 용액으로부터 포름알데히드량을 분석·비교한 결과는 다음과 같다.

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

열압시간 3분에서 제조된 파티클보드의 박리강도는 KS F 3104 파티클보드의 8.0형에서 요구하는 최소치를 만족시켰다.

참고 문헌

- 오용성. 1998. 요소수지로 접착된 파티클보드의 포름알데히드 방산량과 성능평가. 목재공학 26(4): 92~97.
- 오용성, 박준혁. 2001. 파티클보드의 열압으로부터 포름알데히드 배출량 조사. 목재공학 29(4): 33~39.
- 한국목재신문. 2003. 기획특집: 2004년 5월 시행 예정 실내공기질. 84호. p. 19.
- 한국표준협회. 2002. KS 파티클보드 KS F 3104. 서울.
- 환경부. 2002. 환경통계연감, 제15호. 환경부, 경기도. pp. 409~441.
- 환경부. 2003. 환경백서, 환경부, 경기도. pp. 305~362.
- Bigbee, K. 2000. Emissions :Background and status of EPA's mact regulation. Panel World 41(3): 18~20.
- Hunter, P. and S. T. Oyama. 2000. Control of volatile organic compound emissions. John Wiley & Sons, New York. p. 279.
- Meyer, G.E. 1989. Advances in methods to reduce formaldehyde emission. In: Composite Board Products for furniture and cabinets. Proceedings 47357. Forest Products Research Society.
- NIOSH. 1994. National Institute of Occupational

- Safety and Health 3500 chromotropic acid method. In: NIOSH Manual for Analytical Methods. Cincinnati, Ohio.
11. Oh, Y.-S. 1999. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resin binders for particleboard. Forest Prod. J. 49(11/12): 31~34.
 12. Pizzi, A. 1994. Chapter 3. Melamine-Formaldehyde Adhesives. Advanced Wood Adhesives Technology. Marcel Dekker, New York. pp. 67~88.
 13. SAS Institute. 1988. Statistical Analysis User's Guide. SAS Institute, Cary, NC. p. 1028.