



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월21일
 (11) 등록번호 10-0796072
 (24) 등록일자 2008년01월11일

(51) Int. Cl.
G01N 31/00 (2006.01) *G01N 33/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0001314
 (22) 출원일자 2007년01월05일
 심사청구일자 2007년01월05일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060110153 A

(73) 특허권자
 재단법인서울대학교산학협력재단
 서울특별시 관악구 봉천동 산 4-2
아빌리트 가부시기가이샤
 일본국 오사카후 오사카시 주오구 미나미센바 2조
 메 9반 14고
 (72) 발명자
김수민
 서울시 동작구 상도5동 412 상도현대A 102동 208
 호
김진아
 서울시 동대문구 이문2동 264-23 1층-라
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김진학, 임세혁, 한인열

전체 청구항 수 : 총 6 항

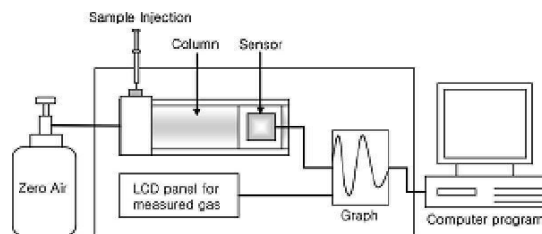
심사관 : 김명희

(54) VOC 분석기를 이용한 시편 VOC 방산 측정방법

(57) 요약

본 발명은 VOC 분석기를 이용하여 고상 또는 점착제/도료 도포 시편에서 방산되는 VOC를 측정하는 간이 방법에 관한 것이며, 시편의 VOC 측정방법에 있어서, 시편을 폴리에스테르 백에 내장하고 밀봉하는 단계; 상기 폴리에스테르 백 내부를 질소가스로 정화하고 충전하는 단계; 상기 폴리에스테르 백 내부 공기를 포집하는 단계; 상기 포집 공기를 VOC 분석기를 이용하여 분석하는 단계로 구성된, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법은 VOC 표준시험방법보다 저렴한 비용으로 쉽고 빠르게 측정할 수 있는 측정방법이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김현중

서울 금천구 시흥동 1013 벽산아파트 516동 1505호

문석중

일본국 오사카시 추오쿠 미나미선바 2-12-8

특허청구의 범위

청구항 1

시편의 VOC 측정방법에 있어서,
 시편을 폴리에스테르 백에 내장하고 밀봉하는 단계;
 상기 폴리에스테르 백 내부를 질소가스로 정화하고 충전하는 단계;
 상기 폴리에스테르 백 내부 공기를 포집하는 단계;
 상기 포집 공기를 VOC 분석기를 이용하여 분석하는 단계로 구성된,
 VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공기를 포집하는 단계는 폴리에스테르 백 내부로 가스타이트를 이용하는 것을 특징으로 하는, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에스테르 백 내부 공기를 포집하는 단계는 시편을 백에 내장한 후 24시간 내지 4일 경과 후에 포집하는 것을 특징으로 하는, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 시편은 건축내장용 목질재료, 자동차 내장용 재료 또는 접착제/도료인 것을 특징으로 하는, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 건축내장용 목질재료는 MDF, 파티클보드 또는 목질 마루바닥재인 것을 특징으로 하는, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 접착제는 클로로프로렌, 아크릴수지, 에폭시수지 또는 요소-포름알데히드인 것을 특징으로 하는, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 VOC 분석기를 이용하여 고상 또는 액상 시편에서 방산되는 VOC를 측정하는 간이 방법에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 건축내장용 목질재료 또는 자동차 내장용 재료 또는 접착제/도료와 같은 액상 재료에서 방산되는 VOC를 실내공기질 측정용 VOC 분석기를 이용하여 간단하고도 경제적으로 측정하는 방법에 관한 것이고, 특히 MDF, 파티클보드 또는 목질 마루바닥재와 같은 고상 시편 또는 접착제/도료 등의 액상 재료를 단시간에 저비용으로 측정하는 방법에 관한 것이다.
- <11> 현대 사회에서는 실내환경에 대한 관심이 크게 증가하고 주택의 구조나 사용되고 있는 건축재료는 크게 바뀌어 왔다. 신축, 개축 후의 주택, 사무실 등에서는 냉, 난방, 단열 등 에너지 절약 대책의 이유로 실내공간의 고기밀화가 되어 가고 있다. 또한 실내공간내의 내장재, 가구 등에서 다양한 화학물질이 사용됨에 따라 화학물질의 방산에 의한 실내공기오염으로 거주자들에게 나타나는 다양한 건강 이상 증상에 대해서 보고되고 있다. 이처럼 실내공기오염의 중요성은 인간이 실내에서 생활하는 시간이 하루 중 90% 이상을 차지하고 있으며, 실내공기질은

재실자들의 건강에 직접적으로 영향을 미치기 때문이다.

- <12> 실내 공기의 주 오염물질로는 질소 산화물(NOx), 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compound: VOC) 등이 있다. 이런 물질은 우리 인체에 매우 유해하며 거주자의 건강에 심각한 악영향을 미칠 수 있다. 휘발성유기화합물(VOC)은 수많은 유기화합물의 총칭으로 발생원이 매우 다양하며 각 나라마다 VOC에 대해 조금씩 다르게 정의하고 있다. VOC는 상온, 상압에서 액체상이나 고체상으로 존재할 수 있지만 대기 중에서는 가스상으로 존재하는 모든 유기화합물질로 정의할 수 있으며, 20℃에서 760 torr (101.3 Kpa)보다는 작고 1 torr (0.13 Kpa)보다 큰 증기압을 가지는 모든 유기화합물질이라고 할 수 있다(한국공기청정협회, 2000). VOC는 주로 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, o-xylene)와 할로젠화 탄화수소로 이루어져 있다(Afshari and Lundtren, 2003).
- <13> 수 많은 VOC 물질중에 톨루엔, 에틸벤젠, o-자일렌, 스티렌은 여러 나라의 실내에서 발견되는 주요한 VOC 물질이다. VOC 1차 방산은 유리VOC와 저분자의 잔존 용매, 첨가제, 미반응 모노머 등이 원인이 된다. 2차 방산은 물리화학적 결합한 VOC와 특별한 물리화학적 조건의 과정에서 형성되거나 방산하는 VOC들이 원인이 된다. 합성 건축자재와는 반대로 천연 물질로 구성된 많은 건축 자재는 2차 방산 형태로 나타나면서 계속적으로 VOC를 방산하고 2-에틸헥사놀과 같은 알코올, C₁에서 C₁₀까지의 지방산과 불포화 알데히드는 산화에 의해 저분자의 VOC는 약간의 악취와 함께 나타난다.
- <14> 현재 사용되는 건축자재로부터 방산되는 휘발성 유기화합물(VOC) 측정하기 위하여 연구기관이나 대학에서 여러 가지 측정방법을 개발 중이다. 정부는 2004년 실내공기질에 대해 제제를 시작하였고 또한 환경부는 오염물을 방산하는 건축자재의 사용을 법적으로 규정하였고, 20L 소형챔버법(JIS A 1901)으로 측정한 건축자재가 총 휘발성 유기화합물 (Total VOC) 방산량이 4.0 mg/m²·h 이 넘는 자재는 사용을 금지하였다. 그러나, 상기 20L 소형챔버법을 적용함에 있어서, 우선 VOC를 포집하는 챔버 자체가 고가의 장비이고, 포집후 분석을 GC/MS를 이용하여 진행하기 때문에 역시, 고가의 장비 사용과 분석 비용에 대해서 중소기업에서는 많은 부담을 가진다. 더불어, 측정시간 또한 일반자재는 7일, 접착제 및 도료 (액상 시편)는 3일의 시간이 소요되므로 시간적으로도 상당히 분리한 시험방법이며, GC/MS의 운용기술의 숙련도가 필요하기 때문에 쉽게 측정할 수 없다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <15> 본 발명은 종래 실내공기질 측정에 사용되었던 VOC 분석기를 이용하여 고상 또는 액상 접착제/도료가 도포된 시편에서 방산되는 VOC를 측정하는 간이 방법에 관한 것이며, 특히 MDF, 파타클보드 또는 목질 마루바닥재와 같은 고상 시편 또는 접착제/도료 등의 액상 재료를 단시간에 간편하고도 저비용으로 측정하는 방법에 관한 것이다.
- <16> 본 발명의 목적은 시편에서 방산되는 VOC 성분, 특히 4가지 방향족 탄화수소 가스 성분(톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌)을 매우 간단한 방법으로 신뢰성 있는 측정이 가능한 방법을 제안하는 것이다. 또한 본 발명의 다른 목적은 고상 시편 또는 액상 접착제/도료가 도포된 시편에서 방산되는 VOC 성분을 단시간 내 경제적인 측정이 가능한 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <17> 본 발명의 목적은, 시편의 VOC 측정방법에 있어서, 시편을 폴리에스테르 백에 내장하고 밀봉하는 단계; 상기 폴리에스테르 백 내부를 질소가스로 정화하고 충전하는 단계; 상기 폴리에스테르 백 내부 공기를 포집하는 단계; 상기 포집 공기를 VOC 분석기를 이용하여 분석하는 단계로 구성된, VOC 분석기를 이용한 시편의 VOC 방산 측정방법에 의하여 달성될 수 있다.
- <18> 비 제한적으로, 본 발명에 의해 시편의 VOC 방산 측정방법에 있어서, 공기를 포집하는 단계는 폴리에스테르 백 내부로 가스타이트를 이용하는 것을 특징으로 하며, 상기 폴리에스테르 백 내부 공기를 포집하는 단계는 시편을 백에 내장한 후 24시간 내지 4일 경과 후에 포집하는 것을 특징으로 하며, 상기 시편은 건축내장용 목질재료, 자동차 내장용 고상 재료 또는 접착제/도료와 같은 액상재료인 것을 특징으로 하며, 상기 건축내장용 목질재료는 MDF, 파타클보드 또는 목질 마루바닥재인 것을 특징으로 한다.
- <19> 본 발명의 구체적인 실시태양 및 이에 따른 장점은 첨부 도면과 같이 상세하게 설명된다.
- <20> 본 발명은 종래 실내공기질 측정에서 사용되었던 VOC 분석기를 고체(고상) 시편, 특히 건축내장재, 자동차내장재, 및 접착제/도료(액상)가 도포된 시편에 적용하는 것이다. 본 발명에서 응용하는 VOC 분석기는 Toluene, Ethylbenzene, Xylene, Styrene 4가지 방향족 탄화수소 가스를 측정하기 간이한 휴대용 장비이다 (일본 ABILIT 사). 상기 VOC 분석기의 개략적 구성은 도 1에 도시된다. 본 발명은 상기 VOC 분석기를 응용하여 고체 시편 또

는 액상 접착제/도료가 도포된 시편으로부터 방산되는 VOC 측정방법을 제공하는 것이다.

- <21> 실시예 1 (고체 시편):
- <22> 사용 재료- 건축자재로 많이 사용 되는 파티클보드로써 동화기업(주)에서 분양받았다. 파티클보드는 건설폐잔재와 원목을 50:50 비율의 칩을 이용하여 제조된 파티클보드로 비중은 0.8이고 두께 9 mm이었다. 보드 제작시 사용된 접착제는 요소포름알데히드 수지로써 F/U (포름알데히드/요소)의 비 1.25이고 경화제는 10% NH4Cl 수용액을 사용하였고 왁스 1% 첨가하였다. 점도는 29 cP이고 고형분율은 50.7%이었다.
- <23> 시료 처리- 분양받은 파티클 보드를 항온항습실(온도 25oC±1, 습도 50±5%)에 15일 동안 보관하였다. 파티클 보드를 10 cm×10 cm 1개, 5 cm×5 cm 4개, 2.5 cm×2.5 cm 16개 3종류의 시편으로 절삭 한 후 하루 더 보관하였다. 본 실시예에서는 항온항습조건(온도 25oC±1, 습도 50±5%)에서 3 L 폴리에스테르 봉지의 밑 부분을 자르고 각 시편을 폴리에스테르 봉지에 넣어 자른 부분을 테프론 테이프로 붙혀 봉지를 밀봉시켰다. 폴리에스테르 봉지 안을 N2가스로 3번 정화시키고 N2가스를 채워 넣었다. 가스타이트(Gastight)를 이용하여 폴리에스테르 봉지의 공기를 특정 시간에 포집하였다. 포집된 공기를 VOC 분석기에 주입하여 분석하였다. 백그라운드를 측정하기 위하여 빈 폴리에스테르 봉지에 N2가스만 넣은 것도 준비하였다.
- <24> 측정 방법- 도 2에 도시된 바와 같이 3 L 폴리에스테르 봉지에 시편을 넣고 N2가스를 채웠다. 폴리에스테르 봉지 윗부분 입구에 있는 구멍에 가스타이트를 꽂고 봉지 안의 공기를 한번 포집하여 버리고 한 번 더 포집하였다. 가스타이트의 바늘 주위가 젖어 있거나 더러우면 티슈를 이용하여 깨끗이 닦아 준다. 포집한 가스의 0.5 cc 버리고 남아 있는 가스(5 cc)는 VOC 분석기 주입구를 통해 주입하였다. 반복 횟수는 3반복하였다.
- <25> 비교 분석 (GC/MS와 VOC 분석기 상관관계) : GC/MS와 VOC 분석기 상관관계를 찾기 위해서 도 3과 같은 구조로 세팅하였다. 첫 번째, 5 L 테프론 에 표준 가스를 채우고 0.005, 0.1, 1.0 ppm의 농도를 맞추기 위해 공기와 희석하였다. 가스 분석을 위해 Tenax - TA 튜브 (GC/MS 분석)와 Gastight (VOC 분석기)를 이용하여 포집하였다. 열흡착 튜브 Tenax - TA의 측정과 방산물의 분석은 KS (Korean Industrial Standard) M ISO 16000- 6에 따라 이루어졌다. 5L 테프론 봉지에서 생생한 VOC 샘플링을 위해 펌프를 이용하여 1 L/10 min의 속도로 공기를 흡입하여 포집하였다. Tenax - TA (100 mg)는 Perkin Elmer ATD 400 기기에 맞는 스틸 튜브를 사용하였다.
- <26> VOC 분석기 및 GC/MS 의 양호한 상관관계는 도 4에 정리된다. GC/MS에 의해 측정된 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-자일렌 함량은 $Y = 1.20X - 0.37$ (Y: GC/MS 결과(μg/m3), X는 VOC 분석기 결과)와 같이 VOC 분석기 응용에 의한 결과와 일직선적으로 비례함을 확인할 수 있다.
- <27> 구체적인 측정에 : 하나의 샘플에 대해 1, 10, 30분, 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120, 168, 192시간에 측정하였다. 도 6에서 PB 10 cm×10 cm 1개, 5 cm×5 cm 4개, 2.5 cm×2.5 cm 16개 방산결과를 나타내고 있다. 시편 3종류의 VOC 방산량은 시작부터 4일까지 천천히 증가하여 4일 이후에는 결국 일정해졌다. 10 cm×10 cm 1개의 경우 4일째 자일렌이 768 μg/m3로 가장 높았고 스티렌(368 μg/m3), 톨루엔(157 μg/m3), 에틸벤젠(4.67 μg/m3) 순이었다. 5 cm× 5cm 4개의 경우는 10 cm× 10 cm 1개에 비교하여 보면 4일째 자일렌의 양은 조금 감소하여 701 μg/m3, 스티렌 함량은 증가하여 563 μg/m3로 스티렌 방산량이 증가하고 자일렌 방산량이 감소하고 있다는 것을 알 수 있었고 이들의 방산량은 비슷했다. 톨루엔과 에틸벤젠은 아주 적은 양이 방산 되었다. 2.5 cm× 2.5 cm 16개의 경우 4일째 스티렌의 방산량이 736 μg/m3으로 가장 높게 나타났다. 자일렌은 560 μg/m3로 스티렌 방산량은 자일렌 방산량 보다 높았다.
- <28> 한편, 환경부에서는 건축자재로부터 VOC의 방산(TVOC)에 대한 지침서를 제공하고 있는데 목재로부터 천연 VOC도 해로운 것으로 간주 하고 TVOC 계산에 포함 되어 있다. 도 8에서 보는 바와 같이 세 종류 샘플의 TVOC의 경우 비슷한 경향으로 방산 되는 것을 알 수 있었고 방산량도 거의 비슷했다. 가장자리 면적(Edge 면적)이 많아져도 방산 되는 TVOC양은 비슷하게 나타났는데 포름알데히드의 경우는 가장자리 면적이 증가하면 방산량이 증가한다. TVOC양은 시작부터 4일째까지는 천천히 증가하여 4일 이후에 일정해지는 것을 알 수 있다. 4일째가 VOC 분석기로 VOC량을 측정하는데 최적의 시간이었다. TVOC의 경우 10 cm×10 cm 1개는 1299 μg/m3, 5 cm× 5 cm 4개는 1480 μg/m3, 2.5 cm×2.5 cm 16개는 1441 μg/m3이었다.
- <29> 본 발명에 의한 VOC 분석기를 이용한 고체 시편 측정방법은 도 4에서처럼 GC/MS 측정방법과 적절한 상관관계를 가진다. 따라서, VOC 분석기를 응용하면 VOC 측정을 빠르고 쉽게 측정할 수 있다. VOC 분석기를 이용한 TVOC 방산 정량 분석은 현재 사용하고 있는 20 L 소형챔버 표준 방법보다 경제적이면서 더 쉽고 빠른 방법이 될 것이다.

- <30> 실시예 2 (접착제/도료 도포 시편):
- <31> 사용 접착제- 목재, 플라스틱, 금속재에서 많이 사용되는 클로로프렌, 세라믹 타일에서 사용되는 아크릴 수지, 목재 마루판재용으로 사용되는 에폭시 수지 및 목재 복합재에서 사용되는 폼-알데히드 수지를 적용하였다.
- <32> 시료 처리 및 측정방법- 상기 각각의 접착제 1.2g을 알루미늄 포일에 도포하고 건조 오픈에 60분간 40℃에서 경화시킨 후, 실시예 1과 동일한 방법으로 VOC 분석을 수행하였다.
- <33> 비교 분석 (표준방법 및 VOC 분석기 방법과의 상관관계) : 표준방법 및 VOC 분석기와의 상관관계를 찾기 위해서 실시예 1에서 언급된 구조로 세팅한 후, 상관관계를 분석하여 액상 시편에 대한 VOC 분석기 및 표준방법의 양호한 상관관계는 도 5에 정리된다. 표준방법에 의해 측정된 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, o-자일렌 함량은 $Y = 0.0002853X + 0.57466$ (Y: 표준방법에 의한 결과($\mu\text{g}/\text{m}^3$), X는 VOC 분석기 결과)와 같이 VOC 분석기 응용에 의한 결과와 일직선적으로 비례함을 확인할 수 있다.
- <34> 구체적인 측정예 : 하나의 접착제 도포 시편에 대해 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 6, 12, 24, 48시간에 측정하였다. 도 7a에서 클로로프렌 및 아크릴 수지에 대한 방산결과를 나타내며, 도 7b에서 에폭시 수지 및 요소-폼알데히드 수지에 대한 방산결과를 도시한다. 이들은 열경화성 수지이므로 경화 후에는 VOC 방산이 거의 없음을 확인할 수 있다.
- <35> 한편, 도 9에서 보는 바와 같이 네 종류 접착제의 TVOC의 경우 시작부터 24시간까지는 증가하여 24일 이후에 일정해지는 것을 알 수 있다. 24시간이 VOC 분석기로 접착제/도료 등의 액상 재료의 VOC량을 측정하는데 최적의 시간이었다.
- <36> 본 발명에 의한 VOC 분석기를 이용한 측정방법은 도 5에서처럼 표준 측정방법과 적절한 상관관계를 가진다. 따라서, VOC 분석기를 응용하면 VOC 측정을 빠르고 쉽게 측정할 수 있다. VOC 분석기를 이용한 TVOC 방산 정량 분석은 현재 사용하고 있는 20 L 소형챔버 표준 방법보다 경제적이면서 더 쉽고 빠른 방법이 될 것이다.

발명의 효과

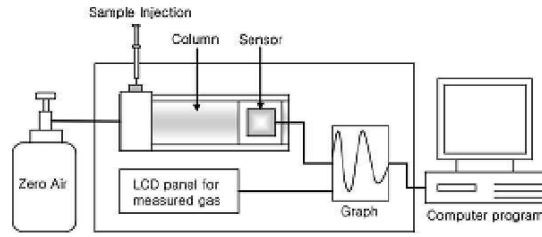
- <37> 본 발명은 VOC 분석기를 이용하여 고상 또는 접착제/도료 도포 시편에서 방산되는 VOC를 측정하는 간이 방법에 관한 것이며, 종래 VOC를 측정하는 방법으로는 20L 소형 챔버법이 있지만 측정 시 비용이 많이 들고 분석 시간이 오래 걸린다는 문제점이 있었으므로 본 발명에 의한 VOC 분석기를 응용한 측정방법은 상기 VOC 표준시험방법보다 비용이 싸면서 쉽고 빠르게 측정할 수 있는 장점을 가지며 특히 본 발명에 의한 측정방법은 제조공정상에서 TVOC를 측정하는데 매우 유용한 것이다.

도면의 간단한 설명

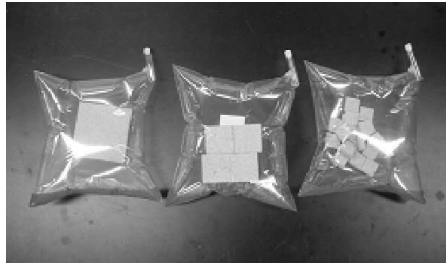
- <1> 도 1은 본 발명에 의한 측정방법이 적용된 VOC 분석기 개략도이며,
- <2> 도 2는 본 발명에 의한 측정방법에 있어서, 폴리에스테르 백에 내장된 고상 시편을 보이는 사진이며,
- <3> 도 3은 본 발명에 의한 측정방법 및 GC/MS 측정방법 비교를 위한 가스 포집 과정을 도시한 것이고,
- <4> 도 4는 본 발명에 의한 측정방법 및 GC/MS 측정방법과의 상관관계를 도시한 것이고,
- <5> 도 5는 본 발명에 의한 액상 재료 측정방법 및 표준 측정방법과의 상관관계를 도시한 것이고,
- <6> 도 6는 본 발명에 의한 측정방법에 의해 측정된 각 고상 시편들 특정 VOC 성분 방산 측정치를 정리한 것이며,
- <7> 도 7a 및 7b는 본 발명에 의한 액상 재료 측정방법에 의해 측정된 각 액상 접착제가 도포된 시편들 특정 VOC 성분 방산 측정치를 도시한 것이며,
- <8> 도 8은 본 발명에 의한 측정방법에 의해 측정된 각 고상 시편들 총 VOC 방산량을 도시한 것이다.
- <9> 도 9는 본 발명에 의한 액상 재료 측정방법에 의해 측정된 각 액상 접착제 도포 시편들 총 VOC 방산량을 도시한 것이다.

도면

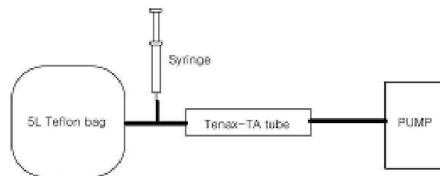
도면1



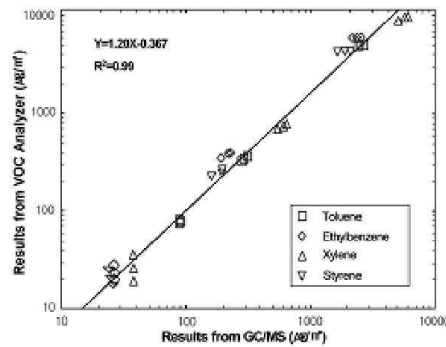
도면2



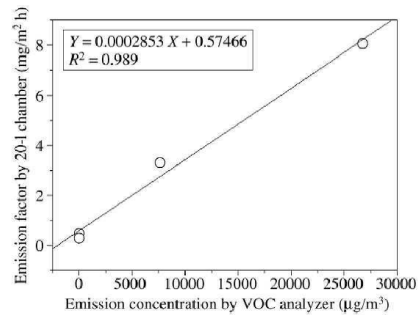
도면3



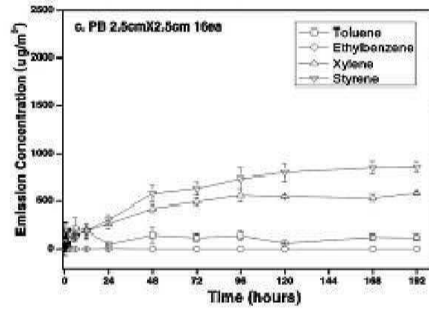
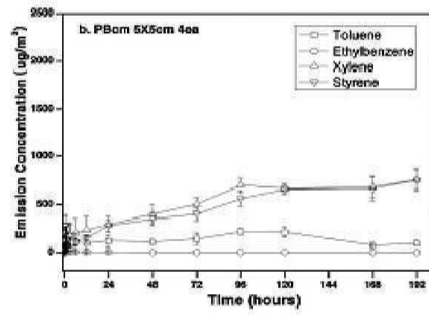
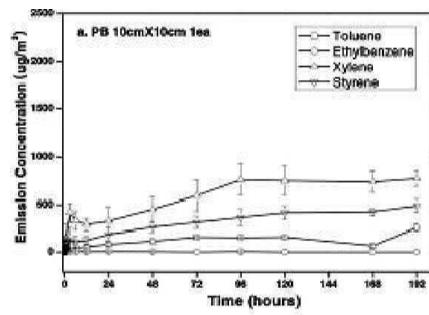
도면4



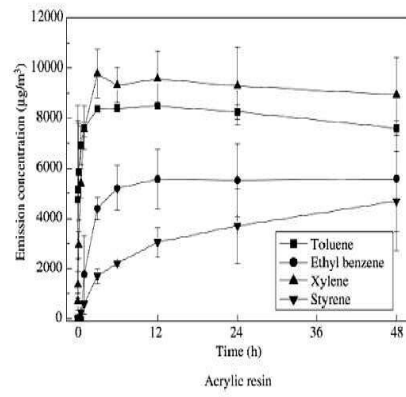
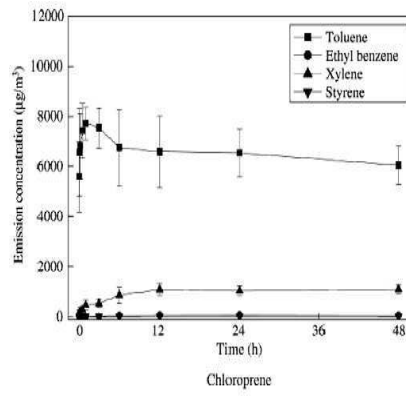
도면5



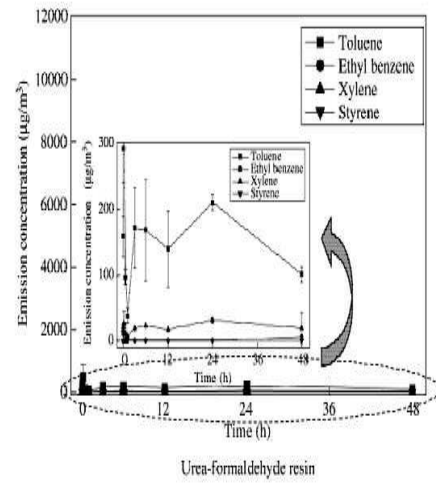
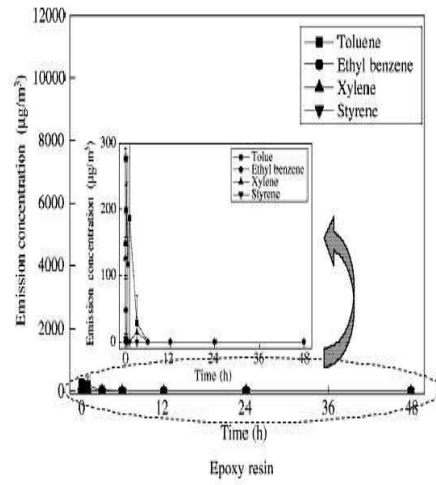
도면6



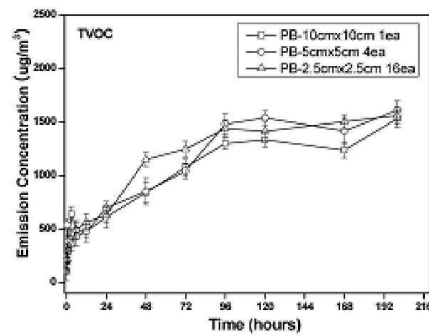
도면7a



도면7b



도면8



도면9

