

# 우레탄 폼 제조방식에 따른 작업자의 디이소시아네이트 노출수준 평가

## Diisocyanate Exposure Assessment for Polyurethane Foam Manufacturing Workers

정지연<sup>1\*</sup> · 박성욱<sup>2</sup> · 이지은<sup>2</sup> · 이광용<sup>3</sup>

Jee Yeon Jeong<sup>1\*</sup> · Sung wook Park<sup>2</sup> · Jee Eun Lee<sup>2</sup> · Gwang Yong Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>용인대학교 환경과학대학, <sup>2</sup>대한산업보건협회, <sup>3</sup>산업안전보건연구원

<sup>1</sup>College of Environment and Science, Yongin University, <sup>2</sup>Korean Industrial Health Association

<sup>3</sup>Occupational Safety and Health Research Institute

### ABSTRACT

**Objectives:** Polyurethanes are usually formed by the reactions of liquid diisocyanate components with liquid polyol resin components. Although polyurethanes have advantageous properties, such as their versatility, the manufacturing process generates diisocyanates, which can cause asthma and respiratory irritation in exposed workers. This study compared the differences in diisocyanate concentrations between two different (molded foam and slabstock foam) polyurethane foam manufacturing methods.

**Materials and Methods:** Active samples and direct reading samples of diisocyanates (MDI, TDI) were collected in five polyurethane foam manufacturing companies.

**Results:** Workers' exposure concentrations of diisocyanate (GM: 4.078 ppb, range: 1.190~23.770 ppb) in a slabstock foam manufacturing company were much higher than those (GM: 0.011 ppb, range: 0.001~0.055 ppb) in molded foam manufacturing companies. The results of the direct reading samples of diisocyanate indicated that the rapid reaction zone of the slabstock foam processes emitted large amounts of diisocyanates.

**Conclusions:** The exposure levels of diisocyanates for all molded foam workers were much lower than the occupational exposure standard (5 ppb); however, exposure levels for many slabstock foam workers exceeded the standard.

**Key words :** Polyurethane foam, Diisocyanate, Molded foam, Slabstock foam

## I. 서 론

폴리우레탄은 화합물 내에 우레탄 결합(RNH - COOR')을 가지는 고분자 화합물로 디이소시아네이트 화합물과 히드록시 화합물인 폴리올과의 반응으로부터 만들어진다(Freakly and Payne, 1978). 폴리우레탄은 강인하며 인장 파괴 강도가 크고 탄성이 우수하며 내마모성과 내유성, 그리고 내 용제성이 뛰어나서 발포제, 탄성체, 도로, 접착제, 섬유와 합성피혁은 물론 실링제 등에도 사용되고 있고, 그 응용분

야는 신발, 전자재, 자동차 용품, 주형품, 각종 페인트류 및 가구에 이르기 까지 매우 광범위하게 사용되고 있다(Oretel, 1993).

전 세계적으로 소비되는 폴리우레탄의 75% 이상은 폴리우레탄 폼 형태이며, 원료물질의 특성에 따라 연질우레탄 폼과 경질우레탄 폼으로 분류하고 있다. 연질우레탄 폼은 쿠션성이 양호하고 기계적 강도가 우수하며, 통기성이 좋고 원료물질의 배합 비율에 따라 다양한 물성을 조절할 수 있기 때문에 그 사용처가 가구나 침구류에 국한되지 않고 자동차 등에도

\*Corresponding author: Jee Yeon Jeong, 경기도 용인시 처인구 용인대학로 134, Tel: 031-8020-3208, Fax: 031-8020-2886, E-mail: jjjung@yongin.ac.kr, Received: 2012. 5. 14., Revised: 2012. 6. 18., Accepted: 2012. 6. 21.

널리 사용되고 있다. 경질우레탄 폼은 우수한 단열 성능, 완충성, 제조 간편성 등이 타 단열재에 비해 우수하여 단열재, 경량구조재, 완충재 등으로 널리 사용되고 있다.

디이소시아네이트는 독성과 자극성이 강한 물질로 피부접촉과 호흡기를 통해 인체에 침투되어 작업자에게 노출되는데, 노출 시 접촉피부염, 기도자극, 그리고 천식 등을 유발하게 된다(NIOSH, 1978). 디이소시아네이트에 저 농도로 장기간 노출되면 호흡 곤란, 흉부압박감, 폐기능 저하, 기관지염, 그리고 천식과 같은 호흡기계 질환을 유발할 수 있으며, 고 농도로 단시간 노출 시는 기관지염, 기관지 경련, 폐부종, 천식이 유발될 수 있다고 한다(Woolrich, 1982). 한편 디이소시아네이트 중의 하나인 TDI(toluene diisocyanate) 경우 미국산업안전보건연구원(NIOSH: national institute for occupational safety and health)에 의해 잠재적인 발암가능성물질로 분류되고 있다(NIOSH, 1978).

폴리우레탄 합성공정은 각종 디이소시아네이트(TDI, MDI: methylene diisocyanate, HDI: hexamethylene diisocyanate 등)가 사용되고 있고 이러한 디이소시아네이트는 극히 낮은 농도에서도 천식을 유발하거나 발암성이 의심되는 물질이기 때문에 산업보건학적인 측면에서 많은 관심을 가져야 하는 공정이다.

지금까지 국내에서 디이소시아네이트와 관련된 논문은 총 9편 정도가 발표되었으며, 이중 절반 가가는 디이소시아네이트 측정방법과 관련된 연구였다. 측정방법관련 최초 논문은 유리섬유 여과지에 유도체 시약을 도포시켜 공기 중 디이소시아네이트를 채취한 후 고속액체크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법을 제시한 것으로(이선주 등, 1994), 기존의 비색법 대신에 크로마토그래피법을 제시했다는 점이 의의라 하겠다. 이후 노영만과 Streicher(1999)가 공기 중 총 디이소시아네이트류를 측정하기 위한 유도체시약의 반응성 및 안정성 조건에 대한 연구결과를 발표하였고, 강형경과 김현욱(1999)이 NIOSH와 미국산업안전보건청(OSHA: occupational safety and health administration)의 디이소시아네이트 측정방법을 자동차정비업체와 가구업체를 대상으로 비교평가를 실시한바 있다. 측정분석방법이외의 논문도 도료 중의 디이소시아네이트 함량연구(권은혜 등, 2001)

와 공기 중 디이소시아네이트 채취방법에 따른 노출 농도 대사산물의 관련성 연구(박근철 외, 2003) 등으로, 공기 중 디이소시아네이트에 대한 작업자의 직접적인 노출평가 연구가 별로 없는 실정이다. 특히, 우레탄 폼 제조방식에 따른 디이소시아네이트의 실시간 발생특성을 조사한 사례는 국내에서는 없었다.

본 연구는 낮은 농도에서도 천식을 유발 하는 등 산업보건학적으로 중요한 유해인자인 이소시아네이트에 대하여 우레탄 폼 제조방식에 따라 작업자의 노출수준이 어느 정도 되는지와 또한 제조방식에 따른 디이소시아네이트 발생특성의 차이는 어떠한지를 평가하여 그 결과를 제시하고자 한다.

## II. 연구대상 및 방법

### 1. 연구대상 사업장

폴리우레탄 폼을 제조하기 위해서는 원료물질(폴리올, 디이소시아네이트, 발포제, 촉매, 기타)들이 일정한 비율로 혼합기(mixer)로 이송되어 혼합된 후 주입기(mixing head)에서 주형내부로 토출 되면서 발포되어 우레탄 폼이 만들어 지게 된다. 이러한 우레탄 폼이 제조되는 방식은 생산하고자 하는 품의 종류 및 사용용도에 따라 다양한 제조방식이 사용되어진다.

우레탄 폼 제조방식 중 가장 대표적인 방식은 주형(mold)을 이용하는 방식인 몰드 폼(molded foam)과 폼 블록을 대량으로 연속 생산할 때 적용하는 슬랩스톡(slabstock) 방식이다(Herrington and Hock, 1991). 몰드 폼 제조방식은 주형이 먼저 예열되고 예열된 주형 내에 이형제를 도포한 후 주입기를 통해 발포액이 주형으로 주입된 후 발포가 이루어진다. 발포가 완료되고 나면, 그 폼을 주형으로부터 떼 내는 방식으로 제품을 생산하는 방식이다. 슬랩스톡 방식은 발포시스템에 따라 다양한 방식이 사용되기는 하지만 주요 특징은 컨베이어 벨트에 연속적으로 발포액을 주입하면서 발포가 이루어지도록 하는 과정을 거치기 때문에 폼이 연속적으로 대량으로 생산된다는 특징이 있다.

본 연구의 현장조사 대상 사업장은 선바이저, 헤드레스트 등 자동차용품을 몰드 폼 방식으로 제조하는 하고 있는 4개 사업장과 대형 스폰지 폼을 슬랩스톡 방식으로 제조하고 있는 1개 사업장이었으며, 이

들 사업장을 대상으로 하절기(7월-8월)에 디이소시아네이트 측정을 실시하였다.

## 2. 연구방법

본 연구는 작업자들의 실 작업시간 동안 디이소시아네이트 노출수준 평가뿐만 아니라 우레탄 제조방식에 따라 각 공정에서 디이소시아네이트의 발생 정도가 차이가 있는지 등에 대한 평가를 필요로 한다. 따라서 작업자들의 실 작업 시간 동안 디이소시아네이트에 대한 개인시료 채취와 지역시료채취 뿐만 아니라 작업 시 발생하는 디이소시아네이트에 대한 실 시간 측정이 필요로 하였다.

따라서, 개인시료 채취 경우 유리섬유여과지에 1-(2-pyridyl)piperazine을 코팅하여 직경 37 mm의 3단 카세트에 장착한 후 공기 중 디이소시아네이트를 오픈페이스(open face)로 여과채취한 후 고성능액체크로마토그래피를 이용하여 분석하는 방법을 사용하였다(OSHA, 2012). 분당 약 1.0 L 정도에서 하루 6시간 이상 시료를 채취하였고, 모든 시료채취용 펌프(Gilian, Gil air, USA)는 시료채취 전과 후에 거품 유량보정기를 사용하여 유량을 보정하였다. 지역시료채취 역시 개인시료 채취와 동일한 방법으로 시료채취기구 및 펌프의 유량을 보정하여 평가를 위한 주요 공정에서 가능한 작업자의 호흡기 위치 정도의 높이에 시료채취기구를 설치하여 시료를 채취하였다.

디이소시아네이트에 대한 OSHA의 측정방법은 기본적으로 천장치(ceiling)치를 평가하기 위해 개발된 방법으로 1.0 L 정도에서 15분간 총 15 L를 채취하도록 권고하고 있으나, 시간가중평균 노출기준을 평가하는데도 사용할 수 있다고 밝히고 있으며, 이 방법은 MDI와 TDI의 OSHA 허용기준인 5 ppb의 8배 높은 수준에서도 1.0 L/분으로 4시간 동안 연속시료채취하여도 파과 없이 시료채취가 가능한 방법이다(OSHA, 2012). 따라서 이번 연구에서 MDI와 TDI의 측정농도 결과를 보았을 때 이번 현장평가의 시료채취시 디이소시아네이트 파과는 일어나지 않았을 것으로 판단된다.

현재 디이소시아네이트에 대한 직독식 측정방법의 검출원리는 크게 두 가지 방식이 상용화되어 있는데, 하나는 종이테이프에 디이소시아네이트와 반응하게 되면 색깔이 변하는 물질을 미리 발라두어 시료채취 시간 동안 이 종이테이프의 색변화정도를 측

정하여 검출하는 방식이고, 다른 하나는 디이소시아네이트에 에너지를 가하여 이온화 시킨 후 그 이온화 정도를 측정하여 디이소시아네이트 농도를 측정하는 방식이다. 각자의 방식마다 장단점이 있지만 본 연구에서는 전자의 방식을 채택하고 있는 장비인 미국 Scott사의 직독식 측정장비(Nextstep, Model 096-2936)를 사용하였다.

## III. 연구결과 및 고찰

### 1. 폼 제조방식에 따른 디이소시아네이트 노출수준

우레탄 폼 제조공정에서 측정한 디이소시아네이트의 개인시료 농도와 지역시료 농도의 분포에 대한 확인을 위해 Kolmogorove-Smirnov 검정을 실시한 결과 정규분포를 하지 않아( $p < 0.05$ ), 원자료를 대수변환한 후 다시 정규성 검증을 실시한 결과 모두 정규분포를 하는 것으로 나타났다( $p > 0.05$ ). 따라서 측정자료들은 모두 대수정규분포를 하고 있음을 확인하였다. 다만, 직독식 장비를 이용한 해당공정에서의 실 작업시간 동안 이루어진 단시간 측정자료 경우 정규분포를 하는 것으로 나타났다.

Table 1은 우레탄 폼 제조방식에 따른 이소시아네이트에 대한 개인시료 및 지역시료 측정결과를 비교 정리한 것이다.

몰드 폼 제조방식 작업자의 디이소시아네이트(MDI) 노출수준은 기하평균값으로 0.011 ppb(범위: 0.001 ~ 0.055 ppb)였으며, 슬랩스톡 제조방식 작업자의 디이소시아네이트(TDI: toluene-2,4-diisocyanate와 toluene-2,6-diisocyanate의 합) 노출수준은 기하평균값으로 4.078 ppb(범위: 1.190 ~ 23.770)였다. 기하평균 농도 차이 검정(t-검정)을 실시한 결과 슬랩스톡 제조방식 작업자의 노출수준이 몰드 폼 제조방식 작업자에 비해 통계적으로 매우 유의하게 높은 수준이었다( $p < 0.01$ ).

지역시료 측정결과를 보면, 몰드 폼 제조방식 사업장 경우 공기 중 디이소시아네이트의 기하평균농도는 0.003 ppb(범위: ND~0.130 ppb)였고, 슬랩스톡 제조방식 사업장은 8.249 ppb(범위: 2.200~22.340 ppb)였다. 제조방식 차이에 따른 사업장 공기 중 디이소시아네이트 농도 역시 통계적으로 유의한 차이, 즉 슬랩스톡 제조방식이 몰드 폼 제조방식 보다 매우

**Table 1.** The diisocyanate concentration by manufacturing and sampling types

| Manufacturing types | Sample types | No of samples | GM <sup>*</sup><br>(ppb) | GSD <sup>†</sup> | Range(ppb)      |   | Diisocyanate types |
|---------------------|--------------|---------------|--------------------------|------------------|-----------------|---|--------------------|
| Molded foam         | Personal     | 6             | 0.011                    | 5.260            | 0.001           | ~ | 0.055              |
|                     | Area         | 20            | 0.003                    | 12.706           | ND <sup>‡</sup> | ~ | 0.130              |
|                     | Total        | 26            | 0.004                    | 10.965           | ND              | ~ | 0.130              |
| Slabstock           | Personal     | 5             | 4.078                    | 4.345            | 1.190           | ~ | 23.770             |
|                     | Area         | 8             | 8.249                    | 2.506            | 2.200           | ~ | 22.340             |
|                     | Total        | 13            | 6.291                    | 3.177            | 1.190           | ~ | 23.770             |

<sup>\*</sup>GM: Geometric mean, <sup>†</sup>GSD: Geometric standard deviation, <sup>‡</sup>ND: not detected(LOD: 0.0001 ppb),

<sup>§</sup>TDI: The sum of concentrations of 2,4-TDI and 2,6-TDI.

유의하게 높았다( $p<0.01$ ).

이번 연구에서 TDI의 경우 2, 4-TDI와 2, 6-TDI의 농도를 합쳐서 전체 TDI 농도로 결과를 제시하였는데, 이러한 전체 TDI의 농도 중 2, 4-TDI와 2, 6-TDI의 농도의 상대적인 양은 생산되는 폼 제품의 종류에 따라 달랐다.

몰드 폼 제조방식의 경우 개인시료와 지역시료 모두 기하표준편차 값이 5 이상으로 개별 값 간의 차이가 매우 크다는 것을 알 수 있으며, 특히 지역시료의 경우 그 값이 12 이상으로 공정 간에 차이가 매우 크다는 것을 짐작할 수 있다. 그러나 슬랩스톡 방식 경우 몰드 폼 제조방식에 비해 개별 값 간의 차이가 적었고, 개인시료에 비해 지역시료의 농도차이가 비교적 적게 나타남을 알 수 있다. 개별측정치 값 간의 차이가 큰 원인이 무엇인지 좀 더 구체적으로 살펴보기 위해 이들 값을 공정별로 다시 세분화하여 분석해 보았다 (Table 2).

몰드 폼 제조방식 공정을 주입 및 발포 공정과 후

처리 공정으로 세분화하여 디이소시아네이트 농도를 살펴본 결과, 개인시료에서는 후처리 공정이 주입 및 발포 공정 보다 농도가 높게 나타났으나, 이는 후처리 공정에서 채취한 시료수가 적어서 직접비교하기는 곤란하다. 또한 후처리 공정 개인시료 경우 발포된 우레탄 폼을 샌딩하는 작업자로서 샌딩과정 중에 발생하는 폼 먼지에 부착된 미반응 디이소시아네이트 때문인 것으로 추측되지만, 시료가 한 개여서 일반화하기엔 곤란하다. 본 조사대상 네 개 사업장의 주입 및 발포 공정은 수동주입공정과 자동주입공정으로 구분되었는데 수동공정 작업자는 0.037 ppb, 그리고 자동공정 작업자는 0.002 ppb로 수동공정 작업자의 노출수준이 높게 나왔다. 지역시료 측정결과를 살펴보면 주입 및 발포 공정의 공기 중 디이소시아네이트 농도가 0.010 ppb로 후처리 공정 공기 중 농도인 0.001 ppb 보다 확실히 높음을 알 수 있었다.

슬랩스톡 제조방식 경우 개인시료 결과를 보면 주

**Table 2.** The diisocyanate concentration by the processes in molded and slabstock type mold manufacturing companies

| Manufacturing types | Processes             | Sample types | No of samples | GM(ppb) | GSD    | Range(ppb)    |
|---------------------|-----------------------|--------------|---------------|---------|--------|---------------|
| Molded foam         | Injection and foaming | Personal     | 5             | 0.009   | 5.998  | 0.001~0.055   |
|                     |                       | Area         | 11            | 0.010   | 5.929  | 0.001~0.130   |
|                     | Post-treatment        | Personal     | 1             | 0.023   | -      | -             |
|                     |                       | Area         | 9             | 0.001   | 13.397 | ND~0.102      |
|                     | Total                 |              | 26            | 0.004   | 10.965 | ND~0.130      |
| Slabstock           | Injection and foaming | Personal     | 2             | 20.128  | 1.265  | 17.040~23.770 |
|                     |                       | Area         | 4             | 4.715   | 2.864  | 2.196~22.340  |
|                     | Post-treatment        | Personal     | 3             | 1.406   | 1.096  | 1.189~1.721   |
|                     |                       | Area         | 4             | 14.432  | 1.186  | 11.620~17.597 |
|                     | Total                 |              | 13            | 6.291   | 3.177  | 1.190~23.770  |

입 및 발포 공정 작업자(기하평균농도: 20.128 ppb)가 후처리 공정 작업자(기하평균농도: 1.406 ppb)에 비해 확연히 높은 수준의 디이소시아네이트에 노출되고 있음을 알 수 있다. 그러나 지역시료 측정결과를 보면 후처리공정의 농도(기하평균농도: 14.432 ppb)가 주입 및 발포 공정의 농도(기하평균농도: 4.715 ppb)보다 확연히 높는데, 이는 슬랩스톡 방식의 폼 제조방식 특성에 기인한 것으로 판단된다.

## 2. 폼 제조방식에 따른 디이소시아네이트의 실시간 발생 특성

몰드 폼 제조방식에 있어서 작업자의 개인노출평가를 위한 시료채취 경우 작업자에 따라 주입과 발포 공정에서 번갈아 작업하는 경우가 많아 이를 따로 분리하여 노출평가하기가 곤란하였다. 그러나 실시간 측정장비 경우 각 공정별로 측정이 가능하였다.

몰드를 이용한 폼 공정은 우레탄 주입→발포→폼 제거 및 이형제 도포→후처리 공정 순서를 거치게 된다. 몰드 내로 우레탄을 주입하는 업무는 폴리올 탱크와 디이소시아네이트 탱크로부터 원료물질을 일정비율로 펌핑하여 주입기 헤드 내부에서 두 물질을 완전 혼합한 후 일정량을 몰드에 주입하는 것으로, 수동과 자동방식이 있고, 주입하는 시간은 생산되는 폼의 종류에 따라 다르기는 하지만 수 초에서 수십 초에 이르는 단시간 작업이다. 따라서 주입공정에서의 디이소시아네이트 실시간 측정 농도는 주입 시간 동안에 실시간으로 측정된 디이소시아네이트 농도의 평균농도를 사용하였다.

몰드내로 원료물질을 주입하고 난 뒤 주입 헤드기는 구멍이 막히는 것을 방지하기 위해 유기용제(주로 MC: methylene chloride 사용)로 헤드기 내부를 세척하게 되는데, 이 세척업무 역시 1-2초 동안 이루어지는 매우 단시간업무이며, 동 업무시 실시간 측정된 디이소시아네이트 농도 역시 동 업무시간 측정된 디이소시아네이트의 평균농도를 사용하였다.

몰드내로 주입된 원료물질의 발포시간 역시 생산되는 폼의 종류 및 경화방식에 따라 달라지는데 이번 조사대상 사업장 경우 15분~25분 정도 소요되었다. 따라서 동 공정에서의 실시간 디이소시아네이트 측정은 약 10분 동안 측정된 디이소시아네이트 농도의 평균농도를 사용하였다. 몰드로부터 제거된 폼은 절단과 사상과 같은 후처리 공정을 거쳐 최종생산품이

**Table 3.** Direct reading concentration of diisocyanate(MDI) in molded foam processes

| Process        | No of samples | AM <sup>*</sup> (ppb) | SD <sup>†</sup> (ppb) | Range(ppb)            |
|----------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Injection      | 12            | 0.67                  | 0.78                  | ND <sup>‡</sup> ~2.00 |
| Head cleaning  | 4             | 2.25                  | 0.96                  | 1.00~3.00             |
| Foaming        | 12            | 0.25                  | 0.45                  | ND~1.00               |
| Post-treatment | 8             | ND                    | -                     | -                     |

<sup>\*</sup>AM: Arithmetic mean, <sup>†</sup>SD: Standard deviation, <sup>‡</sup>ND: not detected(LOD of MDI: 0.17 ppb)

완성되게 된다. 따라서 동 공정에서의 디이소시아네이트 측정농도는 작업자 주변에서 약 5분 동안 측정 한 디이소시아네이트의 평균농도를 사용하였다.

**Table 3**은 몰드 폼 제조방식의 각 공정에서 실시간 측정방식으로 얻은 공기 중 디이소시아네이트(MDI) 농도 결과를 정리한 것이다.

원료물질 주입작업 시 발생하는 디이소시아네이트의 평균농도는 0.67 ppb(표준편차: 0.78 ppb)였으며, 헤드기 세척작업 시 발생하는 평균농도는 2.25 ppb(표준편차: 0.96 ppb), 발포과정은 0.25 ppb(표준편차: 0.45 ppb), 그리고 절단 및 사상과 같은 후처리 공정의 경우 공기 중 디이소시아네이트는 검출되지 않았다.

원료물질을 몰드 내로 주입하는 작업경우 최대측정치가 2 ppb가 있기는 하지만 대부분 검출되지 않거나 1 ppb 이하로 검출되었다. 이는 헤드 주입기에서 몰드내로 주입되는 원료물질의 온도가 20°C 정도인데, 이러한 온도에서의 MDI의 증기압(25°C에서의 증기압: 0.00000 5 mmHg)이 매우 낮아(NIOSH, 1978) 주입되는 원료용액으로부터 디이소시아네이트의 증발이 거의 이루어지지 않기 때문으로 보인다. 이러한 결과는 동 작업공정에서 일하는 작업자의 디이소시아네이트 노출평가 결과에서도 매우 낮은 농도(0.009 ppb, **Table 2** 참조)를 보인 원인으로 판단된다.

MC로 주입기 헤드내부를 고압으로 분사하면서 이루어지는 헤드 세척업무 경우 단시간이기는 하지만 다른 작업공정에 비해 상대적으로 높은 수준의 디이소시아네이트 농도가 검출되었다. 이는 주입기 헤드내부에 남아 있는 소량의 디이소시아네이트 용액이 MC와 함께 고압으로 분사되면서 발생하는 것으로 추정되며, 따라서 디이소시아네이트 증기압에 의한 자연증발이 아니라 인위적인 물질적인 힘에 의

해 발생하는 에어로졸상의 디이소시아네이트 인 것으로 보인다.

절단 및 사상 등 몰드 폼의 후처리 공정에서는 공기 중에서 디이소시아네이트가 검출되지 않았다. 이는 발포가 완료되고 난 후 몰드 폼 내부로 잔류 디이소시아네이트가 없거나 있더라도 소량존재하기 때문에 공기 중으로 발생하지 않은 것으로 보인다.

슬랩스톡 방식은 몰드 폼 방식과는 달리 대형의 폼을 연속적으로 발포시키기 때문에 원료주입 헤드 기에서 원료물질이 컨베이어 벨트를 타고 흐르는 종이(feeding paper) 위에 연속적으로 토출되고, 토출된 원료물질을 컨베이어 벨트를 타고가면서 발포가 진행되는 방식이다. 디이소시아네이트 발생특성으로 나누어 본 세부 공정은 원료주입 지역, 주입된 원료물질 중의 폴리올과 디이소시아네이트가 격렬히 반응하면서 폼이 부풀어 오르고 다량의 디이소시아네이트가 발생하는 급 반응 지역, 폼의 발포가 거의 완성되어 일정한 폼의 규격이 만들어지는 완 반응 지역, 그리고 발포가 완료된 폼을 일정한 크기로 절하는 하는 절단지역으로 구분 할 수 있다. 슬랩스톡 방식 폼 제조 공정 경우 대부분 원료 주입 이후부터 절단지역 전까지는 터널 형태의 포위식 시설물 내에 컨베이어 벨트가 연속적으로 움직이면서 발포작업이 이루어진다. Table 4는 슬랩스톡 방식의 폼 제조 공정에서 이러한 디이소시아네이트 발생특성에 근거하여 각 지역별로 공기 중 디이소시아네이트 농도를 직독식으로 측정하여 정리한 것이다. 슬랩스톡 방식의 디이소시아네이트 측정농도는 위에서 설명한 주요 지점에서 약 5분 동안 측정한 디이소시아네이트의 평균농도를 사용하였다.

원료물질이 주입되는 지점에서 공기 중 디이소시아네이트 농도는 평균 3.00 ppb(범위: 1.00~5.00 ppb)

**Table 4.** Direct reading concentration of diisocyanate(TDI) in slabstock foam processes

| Process             | No of samples | AM(ppb) | SD(ppb) | Range(ppb)  |
|---------------------|---------------|---------|---------|-------------|
| Injection zone      | 4             | 3.00    | 1.83    | 1.00~5.00   |
| Rapid reaction zone | 4             | 20.75   | 5.62    | 15.00~28.00 |
| Slow reaction zone  | 4             | 3.75    | 0.96    | 3.00~5.00   |
| Cutting zone        | 4             | 1.50    | 1.29    | ND*~3.00    |

\*ND: not detected(LOD of TDI: 0.08 ppb).

였으며, 급 반응 지역의 평균농도는 20.75 ppb(범위: 15.00~28.00 ppb), 완 반응지역의 평균농도는 3.75 ppb(범위: 3.00~5.00 ppb), 절단지역에서 평균농도는 1.50 ppb(범위: ND~3.00 ppb)였다.

몰드 폼 방식과는 달리 슬랩스톡 방식의 디이소시아네이트 발생량은 매우 높은 특징을 보이고 있다. 이는 사용되는 디이소시아네이트가 몰드 폼의 MDI와는 달리 상대적으로 증기압이 높은 TDI를 사용하고 있을 뿐만 아니라 연속적으로 주입되는 원료물질의 양이 슬랩스톡 방식이 월등히 많기 때문이며, 우레탄 반응자체가 발열반응으로 급격한 반응이 이루어지는 급 반응 지역 경우 상당히 고농도로 디이소시아네이트가 발생하고 있었다. 슬랩스톡 방식의 생산라인 경우 터널식 연속제조 공정으로 터널 상부에 배기 장치가 설치되어 있어 공정 중에 발생하는 각종 흠 및 가스 상 물질을 작업장 밖으로 배기시키게 되며, 작업자들의 주 작업위치는 원료물질 주입지역이다. 그러나 발포되면서 이송중인 폼이 컨베이어 벨트를 잘 타고 가는지 여부와 발포되는 폼이 컨베이어 벨트 측면 벽에 붙지 않도록 하기 위한 비닐막이 조정안대로 잘 흐르는지 여부를 체크하기 위해 터널 내부를 체크하는 작업도 겸하게 된다. 따라서 슬랩스톡 방식 작업자가 몰드 폼 방식 작업자 보다 디이소시아네이트에 노출되는 양이 많을 수밖에 없으며, 이는 앞서 개인노출평가결과에서 주입, 발포, 그리고 후처리 공정 모두 슬랩스톡 방식 작업자가 몰드폼 방식 작업자보다 노출수준이 훨씬 높게 나타난 결과에서도 확인할 수 있다.

### 3. 디이소시아네이트 농도분포

Fig. 1은 몰드 폼 방식의 우레탄 폼 4개 사업장과 슬랩스톡 방식의 우레탄 폼 1개 사업장에서 6시간 이상 측정한 총 39개 시료의 디이소시아네이트의 농도 분포를 시료채취 방법(개인시료 및 지역시료) 및 폼 제조방식(몰드 폼과 슬랩스톡 폼)으로 구분하여 나타낸 것이다.

총 39개 시료 중 현행 디이소시아네이트(MDI, TDI)의 고용노동부의 노출기준인 5 ppb(고용노동부, 2012)를 초과한 시료 수는 7개(개인시료: 2개, 지역시료: 5개)였다. 그러나 초과한 시료는 모두 슬랩스톡 방식의 폼 제조 공정에서 측정한 시료였으며, MDI를 사용하고 있던 몰드 폼 제조사업장에서 측정된 시료는

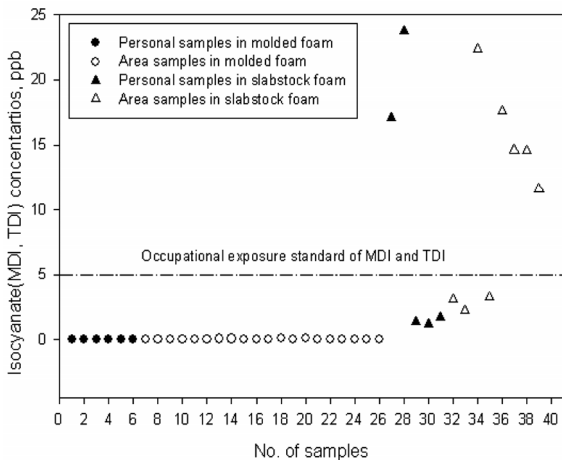


Fig. 1. Distribution of diisocyanate concentrations in molded foam and slabstock foam manufacturing companies.

현행 노출기준에 비해 매우 낮은 수준(총 26개 시료: ND~0.13 ppb)의 농도분포를 보였다.

슬랩스톡 제조방식에 있어서 작업자들의 디이소시아네이트 노출수준평가에 관한 연구는 국내에서 발표된 것은 없고, 국외 경우 역시 드문데, Cummings와 Booth(2002)가 슬랩스톡 방식으로 우레탄 폼을 제조하고 있는 미국 내 6개 사업장의 31개 라인에서 단시간 시료채취 하여 평가한 결과가 있다. 각 공정별 작업자의 TDI의 평균노출수준은 주입작업자 4.2 ppb(시료수: 110개), 발포공정작업자 11.6 ppb(시료수: 91개), 후처리 작업자 6.2 ppb(시료 수: 79개)였으며, 단시간노출기준(5 ppb)을 초과한 시료 수 분포는 주입작업자 시료의 2%, 발포공정작업자 시료의 14%, 그리고 후처리 작업자 시료의 5%였다. 이번 연구결과의 슬랩스톡 방식 경우 주입공정과 발포공정 작업자를 분리하지 않고 한데 묶어 평가할 수밖에 없었던 이유는 주입작업자들이 번갈아 가면서 발포가 이루어지는 슬랩스톡 라인을 점검하는 작업을 겸해서 작업을 실시하였기 때문이다. 주입과 발포를 분리하여 평가한 Cummings와 Booth(2002)의 연구결과에서 확인되듯이 발포공정 작업자 경우 평균노출수준이 11.6 ppb로 노출기준(5 ppb)에 훨씬 높고, 해당공정 전체시료 중 14%가 동 노출기준을 초과한 시료임을 알 수 있다.

슬랩스톡 방식과는 달리 몰드 방식으로 우레탄 폼을 제조하는 사업장에 있어서 MDI를 사용하는 경우 호흡기를 통한 가스 상 형태의 디이소시아네이트 노

출수준은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 호흡기 이외의 인체주요 노출경로 중 하나인 피부를 통한 흡수 역시 그렇게 미미한 수준인지 여부는 추후 연구가 필요한 부분이라 판단된다.

국내에서 우레탄 폼 제조사업장을 대상으로 노출평가를 실시한 자료는 노재훈 등이 2005년 발표한 자료가 유일한데, 발포공정 근로자 9명을 대상으로 측정한 결과에 의하면 2, 6-TDI의 기하평균농도는 0.1 ppb(범위: ND ~ 0.537 ppb)였으나, 2, 4-TDI와 MDI는 대부분 검출되지 않은 것으로 보고하고 있다(노재훈 등, 2005).

미국 NIOSH에서 1989년부터 2002년까지 디이소시아네이트 노출과 관련하여 실시한 총 4건의 작업관련건강유해도 평가결과를 분석한 자료에 따르면(NIOSH, 2004), 이번 연구대상과 동일한 자동차용 우레탄 폼 제조사업장의에서의 MDI는 검출되지 않은 것으로 조사되었고, 냉장고 문의 단열재 폼을 생산하는 사업장에서 측정한 공기 중 MDI 농도는 ND~0.6 ppb 수준이었다. 또한 직업성 천식이 발생한 MDI로 발포된 우레탄 폼을 사용하는 사업장에서 조차 공기 중에서 디이소시아네이트는 검출되지 않았다. 동 조사에서 MDI의 검출한계는  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 NIOSH가 도출한 결론은 이러한 검출한계 미만에서도 직업성 천식이 유발될 수 있다고 추론했다. 이번 연구결과와 국내외 연구결과를 보면 MDI를 사용한 우레탄 폼 제조 사업장 경우 디이소시아네이트의 공기 중 농도수준은 슬랩스톡 방식과는 달리 직업적인 노출기준인 5 ppb에 비해 매우 낮은 수준임도 불구하고 직업성 천식환자가 발생한다는 사실이다. 이는 매우 낮은 농도의 디이소시아네이트에 노출되어도 천식을 유발할 수 있다고 추론할 수도 있지만, 이러한 디이소시아네이트가 피부흡수가 잘된다는 점을 고려해보면 피부흡수를 통한 디이소시아네이트 노출평가 부분 역시 향후 연구가 필요한 부분이라 판단된다.

## IV. 결 론

몰드 폼 제조방식과 슬랩스톡 폼 제조방식으로 우레탄 폼을 생산하는데 있어 작업자의 디이소시아네이트 노출수준은 많은 차이를 보였으며, 각 제조방식에 있어 디이소시아네이트의 발생특성도 뚜렷이

구분되는 특성을 보였다.

몰드 폼 제조방식 경우 주로 증기압이 상대적으로 낮은 MDI를 사용하고 있고, 또한 디이소시아네이트 주요 발생공정인 원료물질 주입공정의 경우 주입량이 적고, 또한 주입시간이 매우 짧아 작업자의 디이소시아네이트 노출수준은 0.011 ppb(기하평균농도)로 현행 노출기준인 5 ppb에 비해 매우 낮은 수준이었다. 그러나 슬랩스톡 폼 방식의 경우 공정특성상 원료물질이 연속적으로 주입되면서 발포가 이루어지고 있기 때문에 원료주입 작업자의 디이소시아네이트 노출수준(GM: 20.128 ppb)은 노출기준(5 ppb)을 훨씬 초과하는 수준이었으며, 특히 발포가 급격히 이루어지는 급 반응지역 경우 다량의 디이소시아네이트가 발생되고 있음이 확인되었다.

몰드 폼 제조 사업장의 경우 이번 연구조사 결과 뿐만 아니라 외국의 관련 공정 조사결과 역시 작업자의 디이소시아네이트 노출수준은 노출기준에 비해 매우 낮았다. 그럼에도 불구하고 디이소시아네이트가 유발하는 직업성 천식환자가 종종 발생하였다는 보고가 있다. 이는 디이소시아네이트에 대한 작업자의 노출수준이 노출기준 미만에서도 천식을 유발할 수 있다고 볼 수도 있지만 지금까지 노출수준 평가가 호흡기 노출만을 고려한 것이어서 디이소시아네이트 주요 인체 침투경로인 피부흡수를 통한 노출 가능성에 대한 연구도 필요하다고 판단된다.

## V. 감사의 글

본 논문은 용인대학교의 “2011년도 학술연구 조성에 의한 연구” 및 산업안전보건연구원의 “고분자화합물 취급공정에서의 유해물질 발생실태 및 개선연구” 결과를 바탕으로 작성된 것이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

강형경, 김현욱. NIOSH와 OSHA 측정 방법을 이용한 디이소시아네이트류 발생 공정별 농도분포 평가. 한국산업위생학회지 1999; 9 (2): 1~18.  
고용노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준(고시 제2012-31 호); 2012.

권은혜, 김광식, 오정룡, 최정근, 정윤석, 이유진. 유용성도료와 수용성 도료의 유해성비교에 관한 연구 (자동차 보수용 도료를 중심으로). 한국산업위생학회지 2001; 11 (1): 17~25.

노영만, Robert P. streicher. 9-Anthracenyl 1-Piperazinecarboxylate(PAC)을 이용한 공기중 총디이소시아네이트 분석방법 개발: 제1부 반응조건 및 안정성. 한국산업위생학회지 1999; 9 (2): 167~176.

노재훈, 김치년 등. 화학물질 노출기준제정연구(톨루엔-2,6-디이소시아네이트). 노동부; 2005.

박근철, 김치년, 김현수, 김형렬, 노재훈. 공기 중 toluene diisocyanate의 포집방법에 따른 요 중 toluene diamine의 관련성. 한국산업위생학회지 2003; 13 (1): 82~89.

이선주, 이광목, 노영만. 고속액체크로마토그래피를 이용한 디이소시아네이트의 동시정량. 한국산업위생학회지 1994; 4 (2): 137~147.

Cummings BJ. and Booth KS. Industrial hygiene sampling for airborne TDI in six flexible foam manufacturing facilities in the United States: A comparison of the short-term and long-term sampling data Appl Occup Environ Hyg 2002; 17 (12): 863~871.

Freakley PK and Payne AR. Theory and practice of engineering with rubber. New york: Elsevier science Ltd; 1978.

Herrington R, Hock K. Flexible polyurethane foams. USA: The Dow chemical company; 1991.

Oretel G. Polyurethane handbook. New york: Hanser publisher; 1993.

National Institute for occupational safety and health (NIOSH). Criteria for a recommended standard: occupational exposure to diisocyanate. NIOSH Pub No. 78-215. Cincinnati: NIOSH; 1978.

National Institute for occupational safety and health (NIOSH). A summary of health hazard evaluations: issues related to occupational exposure to isocyanates, 1989 to 2002. NIOSH Pub No. 2004-116. Cincinnati: NIOSH; 2004.

Occupational safety and health administration(OSHA). OSHA sampling and analytical method 42(TDI) and 47(MDI). 2012. Available from <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods989>

Woolrich PF. Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI, and PMPPi. Am Ind Hyg Assoc J 1982; 43 (2): 89~97.