〔報　文〕

Journal of the Korean Society of Clothing and Textilers
Vol. 3, No. 2 (1979)

不織布 中에 殘存하는 遊離 Formaldehyde에 關한 硏究

—接着心地를 中心으로—

宋　明　見
同德女大 衣裝學科

A Study on Fhe Free formaldehyde in Nonwoven Fabrics

—with emphasis on the fusible bonded webs—

Myoung Kyoun Song
Department of Clothing, Dong Duck Women's College

〈Abstract〉

As the fabric merchandises become more diversified and the pre-condensates of resin are used in increasing amount to enhance the quality of so-called "easy care" in such fabric goods, formaldehyde, which is extricated from nonwoven fabrics, has posed problems.

The result of the study conformed, firstly that the fusible bonded webs sold in the current market contained a considerable amount of formaldehyde, i.e. the minimum of 552μg/g and the maximum of 2,123μg/g.

Secondly, formaldehyde fond in many of such fabric goods was unable to be removed completely even after washed for, three times.

Thirdly, the degree of permeation of HCHO into other part of the fabric proved to be high and, when kept in a poly bag over 10days, the amount of formaldehyde tended to increase.

Such experiment, therefore, demonstrates that the methods of delivery and storage employed in the current distribution structure must be thoroughly re-examined.

The conclusion of this study shows that we should be more concerned with the adverse effects of formaldehyde for the health of consumers, let alone the increase of export of such merchandises.

Ⅰ. 緖　論

오늘날의 不織布와 類似한 製品의 出現은 1920年頃으로, 獨逸의 한 Felt製造業者가 廢毛를 接着劑로 結合시켜서 값싼 代用 Felt를 만들어냄으로써 시작되었다.[1] 그後 美國은 1930年에 不織布 生産特許를 얻고, 1934年에는 接着劑를 使用하여 不織布를 工業的으로 生産하였다. 그러나 當時에는 接着劑가 發達하지 못하여 質이 우수한 製品을 生産하지 못하다가 合成纖維및 合成樹脂의 開發과 더불어 發達을 보게 되었으며[2] 1971年에는 男子의 top coat의 材料로 不織布를 利用할수 있을 정도까지 획기적인 進前을 보게 된것이다.[3]

不織布의 用途는 매우 多樣하여 Table 1[4]에서와 같이 廣範圍하게 使用되고 있다.

그러나 總生産量의 90%以上이 芯地등 皮膚와 密着되는 곳에 消費되어지고 있다[5]는데서 問題는 惹起된다.

合成纖維의 開發과 함께 纖維製品의 種類가 多樣하여지고 天然纖維의 性能向上을 目的으로 이들에 따른

Table 1. Uses of nonwoven fabrics

Disposable
Hospital sheets, Gowns, etc.
Head dress for planes busses etc.
Towels
Wigs
Draperies
Diapers
Durable
Inter linings
Filters
Coated Fabrics
Needled Felt Carpets
Blankets
High pile needled fabrics

加工 技術이 發展됨에 따라서 織物에 殘存하는 遊離 formaldehyde가 關心의 대상이 된것이다.

遊離 formaldehyde는 樹脂初期縮合物의 使用에서 비롯되었다고 보며 이것이 纖維製品의 諸般性能을 向上시켜주는데 크게 貢獻하였으나 樹脂處理 製品으로부터 formalin이 遊離되어 消費者에게 냄새로 인한 苦痛을 줄 뿐 아니라 皮膚炎을 일으키는등의 많은 問題點을 同伴하게 된 것이다.[6] 따라서 先進國들은 이미 오래전에 이에 關心을 가졌으며 日本에서는 1975年 10月 1日, 自國民의 人體保護를 目的으로 國內 生產品 및 輸入品에 formaldehyde量에 對한 法的 規制까지 加하게 되었다.[7]

한편 遊離 formaldehyde가 問題視 되면서 樹脂加工織布에 對한 硏究는 Höving,[8] Malte,[9] 松井武夫,[10] 中西茂子,[11] 青木千賀子[12]를 비롯 金聲連,[13] 宋石圭,[14] 宋和順外 2人등 國內外에서의 硏究들이 있으나 皮膚와 密着되는 곳에 全的으로 利用되고 있는 接着芯地 中의 遊離 formaldehyde의 含量에 對한 硏究, 報告는 없다. 이에 著者는 여기에 着眼하여 市販 接着心地 中의 遊離 formaldehyde의 含量과 이 유리 formaldehyde의 洗濯時의 擧動, 그리고 保存中의 他織物로의 移染등에 關하여 檢討하여 보았다.

Ⅱ. 試驗材料 및 試藥

1. 市販接着不織布 5種(A, B, C, D, E社製品)
2. 綿白布
3. 試藥 ; formalin, acetyl acetone, ammonium acetate, dimedon, ethyl alcohol(各一級試藥 使用)
4. 洗劑 ; KS K 0640　準함.

Ⅲ. 試驗方法

Ⅲ-1. 試藥의 調製

Ⅲ-1-1. Formalin 標準液 調製

formalin 〔400/c〕g을 正確하게 取하여 精製水를 加한후 全量이 100ml가 되도록 稀釋한다. 이 溶液에서 정확히 10ml을 取하여 精製水로 10倍의 量으로 稀釋하는 조작을 4回 반복하여 formalin標準液으로 한다.

Ⅲ-1-2. acetyl acetone試液

ammonium acetate 75g에 適當量의 精製水를 加하여 녹인후 acetic acid 1.5ml 및 acetyl acetone 1ml을 加하여 500ml로 한것을 使用한다.

Ⅲ-1-3. dimedon 試液

dimedon 1g에 ethyl alcohol을 加하여 100ml로 한것을 使用한다.

Ⅲ-2. formaldehyde의 定量

Ⅲ-2-1. 試驗溶液의 調製

試布를 잘게 잘라 약 1g을 秤量한 後 共栓 試驗管에 넣고 精製水 100ml을 加하여 흔들어 섞어가면서 40°C 水浴中에 1時間 抽出하여 이 液을 溫時에 glass filter에 濾過한 後 그液을 試驗液으로 使用하였다.

Ⅲ-2-2. 試驗

① 試驗溶液 및 formalin 標準液을 各各 5ml씩 採取하고 各各 acetyl acetone試液 5ml을 加하여 흔들어 섞어 40°C의 水浴中에 30分間 加溫하여 30分間 방치하였다. ② 精製水 5ml에 acetyl acetone試液 5ml을 加하고 ①과 同一한 方法으로 操作한 것을 對照液으로하여 415 mμ에서 吸光度 A 및 A_s를 測定한다. ③ 따로 試驗溶液을 採取하고 acetyl acetone試液을 代身하여 精製水 5ml을 加하여 同一 方法으로 操作한 後 精製水를 對照液으로하여 吸光度 A_0를 測定한 後 다음 式에 따라 試布 1g 中의 formaldehyde의 溶出量을 算出하였다.

$$\text{溶出量}(\mu g) = K \times \frac{A - A_0}{A_s} \times E \frac{100}{\text{試料의 量(g)}}$$

K; formaldehyde標準液의 濃度(μg/ml)

E; 纖維製品의 경우 100

但, formaldehyde의 溶出量이 75μg을 초과할 경우는 확인 시험을 하였다.

Ⅲ-2-3. 確認試驗

試驗溶液 5ml을 뚜껑 두개 붙은 試驗管에 採取하여 dimedon ethanol液 1ml을 加하여 흔들어 섞어 40°C의 水浴中에서 10分間 加溫하고 acetyl acetone試藥 5.0ml을 加하여 흔들어 섞어, 40°C의 水浴中에서 30分間 加溫하여 30分間 방치한후 시험용액 代身에 精製水 5ml을 使用하여 같게 操作한 것을 對照液으로 하여서 吸收스펙트라를 測定할때 波長 415μm에 있어서 吸光度가 A 및 A_s를 測定한 경우와 같은 吸收 스펙트럼의 表示如否로 formaldehyde를 確認하였다.

Ⅲ-3. 洗濯에 依한 formaldehyde量의 變化

試布 1.5g(洗濯後 損失分 勘案)씩을 取하여 KS K 0640, launderometer法에 따라 各 1回, 2回, 3回, 洗濯한후 tumbler에서 10分씩 乾燥시킨후 Ⅲ-2에따라 遊離 formaldehyde의 量을 測定하였다.

Ⅲ-4. 遊離 formaldehyde含量의 經時變化

試布를 약 1.5g씩(損失分 勘案)을 取하여 ① 空氣中에 露出한 狀態, ② poly bag에 密封한 狀態로 區分하여 20°C, 65% R-H에 各 10日, 20日, 30日, 경과후의 formaldehyde의 量을 Ⅲ-2에 따라 測定하였다.

Ⅲ-5. 洗濯後의 formaldehyde 經時變化

試布 1.5g씩을 1回 洗濯(KS K 0640에 依함)後 乾燥하여 poly bag에 密封한 後 10日, 20日, 30日 後에 遊離 formalhehyde의 量을 Ⅲ-2에 따라 測定하였다.

Ⅲ-6. 他織物에의 移染

綿白布 1.5g에 試布를 210°C의 Iron으로 加熱 接着시킨후 poly bag에 密封하여 20°C 65% R-H, 狀態에 各 10日, 20日, 30日間 방치하였다가 接着試布를 分離 해낸후 綿白布를 잘게 짤라서 Ⅲ-2에따라 formaldehyde의 量을 測定하였다.

Ⅳ. 結果 및 考察

Ⅳ-1. 原試布中 formaldehyde의 檢出量

各試布에서 檢出된 formaldehyde의 量은 Table 2와 같다.

이에 따르면 試布 A, B, C, D, E順으로 그 含量이 많으며 가장 적게 檢出된 A의 含量도 日本厚生省의 法的規制値인 75μg의 8倍에 가까운 量이며 試布 E에서 검출된 量은 28倍에 達하는 量이었다. 그리고 가장 많이 검출된 E와 가장 적은 A間에는 1,569μg/g이라는 大隔差가 있었다.

Table 2. Content of HCHO in fabrics

fabrics	color	thickness (mm)	HCHO μg/g
A	white	0.21	552
B	〃	0.15	699
C	〃	0.15	730
D	〃	0.25	905
E	〃	0.23	2,123

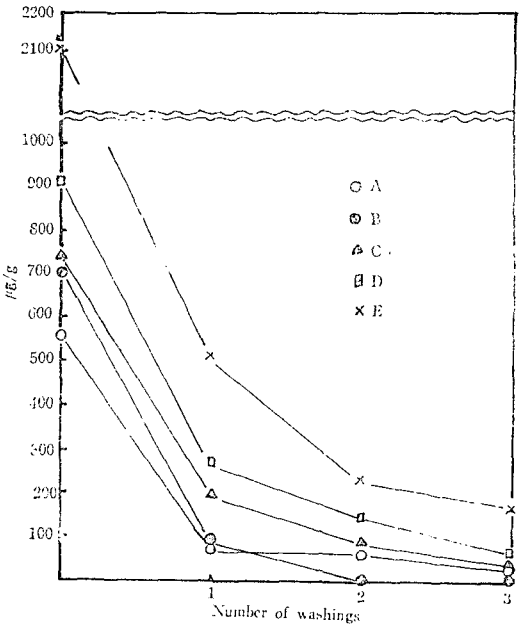

Fig. 1. Effect of washings on free formaldehyde removal

Ⅳ-2. 洗濯에 依한 formaldehyde 含量의 變化

洗濯 回數에 따른 formaldehyde含量의 變化를 Fig. 1에 表示하였다.

여기 보여주는 바와 같이 洗濯回數에 따라 formaldehyde의 量이 減少되었다. 一回 洗濯後 試布 A는 62μg/g, B는 79μg/g, C는 197μg/g, D는 273μg/g, E는 502μg/g의 formaldehyde가 檢出되었고 二回洗濯後에는 A는 58μg/g, C는 72μg/g, D는 150μg/g, E는 227μg/g 이었으나 시포 B는 formaldehyde가 檢出되지 않았다. 3회 洗濯後의 檢出量은 A는 33μg/g, C는 59μg/g, D는 75μg/g, E는 163μg/g으로, 2회 세탁후에는 시포 D와 E가 日本의 규제치를 넘고 있으며 3회 洗濯으로 試布 E를 제외하고는 日本의 法的 規制値인 76μg/g이하를 나타냈으나 E는 2倍以上의 檢出量을 보여주고 있다.

Ⅳ-3. 遊離 formaldehyde의 經時變化

各 試布 中의 유리 formaldehyde含量의 經時 變化 現狀은 Fig. 2-A, Fig. 2-B와 같다.

Fig. 2-A에서 보여주는바와 같이 poly bag에 保管

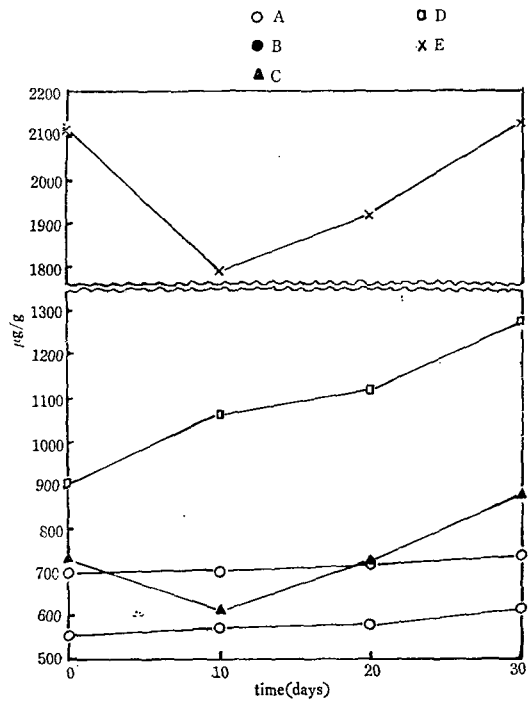

Fig. 2-A. Change of free formaldehyde content during storage in poly bag

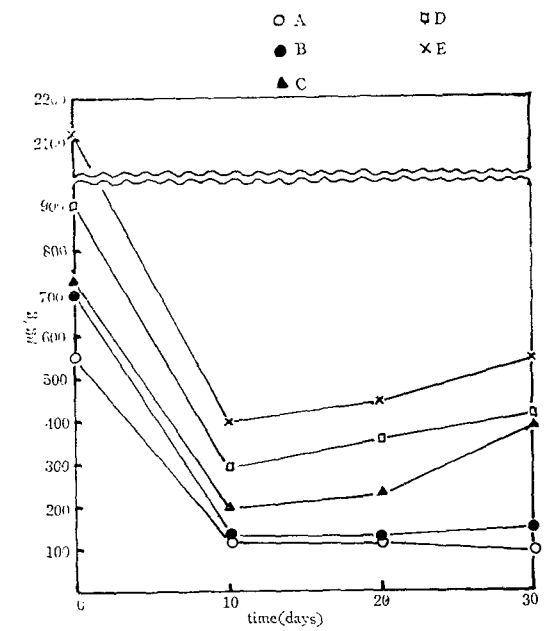

Fig. 2-B. Change of free formaldehyde content during storage in open air

한 경우 유리 formaldehyde의 量은 試布 A, B, D는 10日, 20日, 30日로 時日이 經過함에 따라 若干 增加現狀을 나타내었으며 試布 C와 E는 10日경과 후에 C는 730μg/g에서 613μg/g으로, E는 2,123μg/g에서 1,794μg/g으로 減少되었다가 20日, 30日로 경과함에 따라 다시 增加하였다.

Fig. 2-B에서 보여주는바와 같이 空氣中에 露出시켜 보관 하였을때 初期에는 遊離 formaldehyde量이 현저히 減少 하였으나 10日 경과 以後부터는 漸次로 그 量이 增加되었다.

Ⅳ-4. 洗濯後의 經時變化

洗濯後 試布中의 遊離 formaldehyde의 經時變化 現狀은 Fig. 3과 같다.

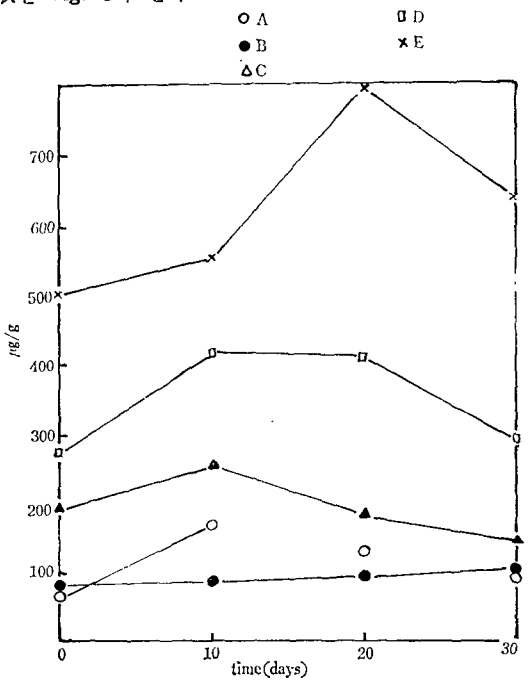

Fig. 3. Change of free formaldehyde content during storage after washed fabric

이에 依하면 試布 A는 洗濯直後 62μg/g이 10日후 167μg/g, 20日후 127μg/g, 30日후 94μg/g이었고, C는 洗濯直後 197μg/g이, 10日後 257μg/g, 20日後 183μg/g, 30日後 143μg/g이 되었고 D는 洗濯直後 273μg/g이 10日後 421μg/g, 20日後 412μg/g, 30日後 392μg/g으로, 10日 경과후의 檢出量이 增加하였다가 20日, 30日 경과함에 따라 다시 減少 現狀을 보였다.

그러나 試布 B는 洗濯直後 79μg/g,에서 10日後 84μg/g, 20日後 90μg/g, 30日後 96μg/g으로 漸次 增加하였음을 보여주었으며 試布 E는 洗濯直後 502μg/g,

10日後 556μg/g, 20日後 799μg/g, 30日後 638μg/g으로 20日後에 最高의 檢出量을 나타내었다가 다시 減少現狀을 나타내었다.

Ⅳ-5. 他織物에의 移染

試布의 他織物에 對한 formaldehyde의 移染 現狀은 Fig. 4에 나타내었다.

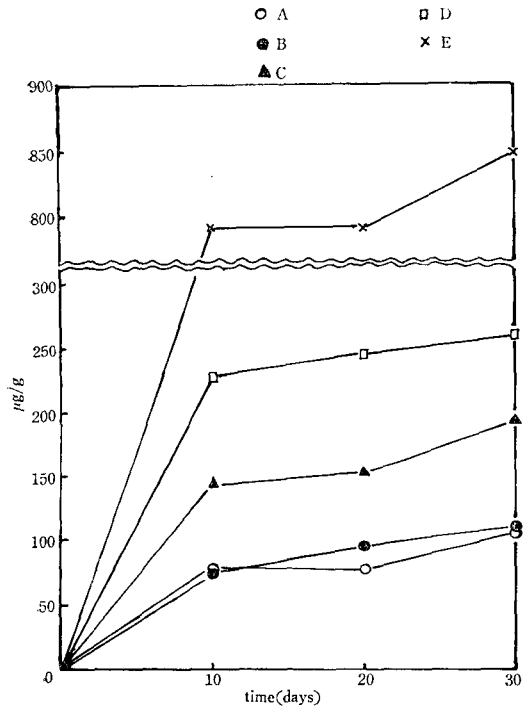

Fig. 4. Free formaldehyde transferred non woven fabrics in bonded fabrics

이에 따르면 他織物과 接觸함으로써 相當量의 遊離 formaldehyde가 移染되고 있음을 보여주며 試布 A는 10日後 75μg/g 20日後 75μg/g, 30日後 102μg/g이 되었고 B는 10日後 72μg/g, 20日後 97μg/g, 30日後 112μg/g으로, C는 10日後 143μg/g, 20日後 156μg/g, 30日後 190μg/g이 D는 10日後 225μg/g, 20日後 242μg/g, 30日後 265μg/g이었으며 E는 10日後 786μg/g, 20日後 786μg/g, 30日後는 849μg/g으로 試布 B을 제외하고는 接觸 10日 경과후의 檢出量이 日本의 法的 規制値를 넘고 있으며 접촉期日이 길수록 檢出量이 增加하였다.

Ⅴ. 結 論

以上의 試驗結果를 總括하면 다음과 같다.

1. 市販 接着不織布는 遊離 formaldehyde의 含量이 最低 552μg/g에서 最高 2,123μg/g으로 日本의 法的 規制値 0.05μ/g(生後 24個月以內의 乳幼兒用品에 對한 規制値) 및 75μg/g(生後 24個月 以上人의 內衣의 規制値)을 훨씬 超過하고 있었다.

2. 洗濯에 依하여 formaldehyde의 含量이 減少되며 1回 洗濯時에 가장 많이 除去되었고 洗濯 回數가 거듭될수록 減量되었으나 3回 洗濯으로도 試布 B를 제외하고는 完全히 제거되지 않았다.

3. 經時變化에 있어서는 poly bag에 密封하여 保管하였을 경우에 時日이 經過함에 따라서 遊離 formaldehyde의 量이 增加되었으며 空氣中에 露出시켜 保管한 경우에는 減少現狀을 보이지만 10日이 경과한 후에는 다시 增加現狀을 나타냈다.

4. 洗濯後의 經時變化 現狀은 대부분의 試布들이 洗濯直後보다 10日 경과후에 檢出量이 增加하였다가 시일이 경과함에 따라 차츰 감소현상을 보였다.

5. 他織物에의 移染은 全試布가 10日 접촉후에도 規制値를 넘고 있으며 接觸期日이 길수록 移染된 量이 많았다.

위의 결과들로 미루어 몇가지 結論을 얻었다.

1. 이와같은 接着不織布가 乳幼兒用 被服및 기타 사람들의 內衣類에 使用되는 것은 不可하다.

2. 이것들을 利用하여 製作된 被服의 着用이 불가피할 경우 洗濯하여 使用함으로써 遊離 formaldehyde의 害를 줄일 수 있다.

3. 被服製品의 流通過程에 있어서 poly bag에 密封하여 運搬하는 것은 移染방지에는 효과가 있으나 自體의 formaldehyde의 含量이 增加하므로 理想的인 方法이라고 할 수 없다.

4. 接着不織布가 皮膚에 직접 密着되지 않도록 使用하였을지라도 移染이 되므로 注意가 要求된다.

5. 이같은 不織布에서 遊離 formaldehyde가 檢出되지 않는 製造方案이 摸索되어져야만이 根本的인 諸問題가 觀決 될 것이며 被服의 對外 輸出 展望이 더욱 밝아지리라 본다.

參 考 文 獻

1. 南相哲, 被服材料學 修學社, 262 (1977)
2. 徐英淑 被服材料, 管理, 螢雪出版社 (1974)
3. Norma Hollen & Jane Saddler, Textiles Macmillan 201 (1973)
4. Norma Hollen & Jane Saddler, Textiles Macmillan 202 (1973)
5. 徐英淑 被服材料, 管理, 螢雪出版社 (1974)

6. 庄司 光, 被服の衛生學 光生館 (昭和 52)
7. 官報第14323號 ; 有害物質を含有する家庭用品の規制に關すの法律施行規則(昭和 49.9.26 厚生省令第34號)
8. Höving, G. Contact Eczema Due to formaldehyde in resin finished, *Textile Acta Dermatovener* (Stockholm) **41**, 194 (1961)
9. Malten, K.E. Textile Finish Contact Hypersensitivity, Archs. Derm. **89**, 215 (1964)
10. 松井武夫, ホルマリン對策における低ホルムアルデヒドおよびノンホルアルデヒドについて(Ⅰ)纖維加工, **28**, 27 (1976)
11. 中西茂子, 樹脂加工布から皮面液層へのホルムアルデヒド溶出狀態の檢討(Ⅰ)家政學雜誌, **26**, 41, (1975)
12. 青木千賀子外, フロログルシンによる樹脂加工布からの遊離ホルムアルデヒド定量法 家政學雜誌, **26**, 35 (1975)
13. 金聲連外, 纖維製品에 含有된 Formalin 中央日報. 7. 1976.
14. 宋石圭, 樹脂加工과 Formalin減少對策 (2) 織物檢查 **3**, 10 (1975)
15. 宋和順外, 樹脂加工布中에 殘存한 Formaldehyde에 關한 硏究. 韓國衣類學會誌, **2**, 5 (1978)