

洗滌時 助劑의 종류가 織物에의 Calcium沈着에 미치는 영향

朴文惠·姜蕙遠·金聲連*

延世大學校 家政大學 衣生活科

The Effects of Builders on Calcium Deposition on the Fabric

Moon He Park, Hewon Kahng and Sung Reon Kim*

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Yonsei University

Abstract

The influence of builders on calcium deposition on the fabric was studied by laundering the cotton fabric with sodium carbonate, sodium metasilicate, sodium tripolyphosphate and built detergents in hard water.

The laundry variables were:

- 1) Washing cycles: 5, 10, 20, 30 and 40 cycles.
- 2) Water hardness: 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm and 300 ppm.
- 3) Builders: Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 and STPP.
- 4) Detergents: Na-DBS, Na-DBS+ Na_2CO_3 , Na-DBS+ Na_2SiO_3 , Na-DBS+STPP, Na-DBS+ Na_2CO_3 +STPP, and Na-DBS+ Na_2SiO_3 +STPP.

The fabric was washed for 15 minutes at $23+1^\circ\text{C}$ in a washing machine(Gold Star WP 3007) under the similar condition with those of home laundering, and rinsed 3 times in the same water hardness for 5 minutes.

The calcium deposits on the fabric was determined by EDTA-BACK titration methods.

The results of this study were as follows:

- 1) The amount of calcium deposits on the fabric was increased with increasing wash cycles. This deposit was due to the build up of insoluble calcium carbonate.
- 2) As the water hardness increased, the amount of calcium deposits on the fabric was increased.
- 3) Alkaline builders, such as, Na_2CO_3 and Na_2SiO_3 , promoted calcium deposition on the fabric, however STPP prevented calcium deposition on the fabric.
- 4) Fabric laundered with Na-DBS+ Na_2CO_3 showed the highest calcium deposits on the fabric, and decreased with the order of Na_2CO_3 , Na-DBS+ Na_2SiO_3 , and Na-DBS.

And fabrics washed with phosphate-built detergents showed a small amount of calcium deposition.

* 서울대학교 家政大學 衣類學科

* College of Home Economics, Seoul National University

I. 緒論

근래에 家庭洗滌에서 合成洗劑의 使用이 점차 증가되어 가고 있다. 合成洗劑는 主成分인 合成界面活性劑와 界面活性劑의 作用을 도와 세척효과를 향상시키는助劑의 첨가로 이루어진다¹⁾.

助劑로는 phosphate 가 오염의 分散과 硬水의 軟化能力이 우수하고 적당한 알카리도를 제공하여 助劑의 주성분으로 수년간 쓰여져 왔으나²⁾, phosphate의 過量 사용으로 河川, 湖水의 生物生存에 威脅을 준다는 것이 알려져 다른 助劑로 대체할 필요성이 대두되고 있다^{3~7)}. 또한 助劑로 sodium carbonate와 sodium silicate 등의 알카리 助劑들이 사용되고 있으나, phosphate가硬水中的 Ca^{++} 과 Mg^{++} 이온들을 봉쇄하여 용액에서 이들 이온을 分散保存하여硬水를軟化시키는 반면에, carbonate와 silicate 助劑는硬水中的 금속이온과 결합하여 침전을 形成함으로써硬water를軟化시키게 된다.

따라서硬water에서 sodium carbonate와 sodium metasilicate를 助劑로 한洗劑를 사용하였을 경우에는 calcium carbonate나 calcium silicate와 같은不溶性鹽이 織物에沈着하게 된다.

이러한織物에의 calcium沈着은 세척효과의 감소와織物의 거칠은 촉감 및 변색을 야기시키며 강도 및 신도가 저하되어織物의 수명을 단축시킨다는研究가報告되어졌다^{8,9)}.

또한, 이들不溶性鹽들은織物에 사용된 염색 및防燃加工效果를 상실케 하며, 세제에 의해 탈락된 오염을 흡착하여 쳐오염을 증가시킬 수 있으며, 세탁기에도 calcium鹽이 침착되어 기계의 수명을 단축시킨다는것이 알려졌다^{10~19)}.

따라서, 세척용洗劑는 효과적인 세척과織物의特性 및加工效果의 保存을 위하여織物에 calcium沈着을 야기시키지 않는 것이 바람직하며,洗滌時 助劑의 종류에 따라 calcium沈着을 방지 또는 감소시키는 것이 중요하다고 생각된다. 그러나, 세척시硬water中的 calcium이온과 助劑인 sodium carbonate와의 결합이 큰問題가 되는 것으로 알려졌을 뿐沈着에 미치는界面活性劑의 역할과 세척조건등에 관한研究는 별로 이루어지지 않았다.

本研究의 目的是硬water로洗滌할 경우洗滌回數와洗滌水의 hardness, 그리고 세제에 첨가되는 助劑의 종류가織物에의 calcium沈着에 미치는 영향을檢討하는

데 있다. 또한,沈着의 원인을 조사하기 위하여助劑만의 첨가와界面活性劑만의 첨가, 그리고界面活性劑에助劑의 종류를 달리하여첨가하여 검토하였다.

세척실험 기구로는反復洗滌時織物에沈着된 calcium의 정도를 알아보는데 적합한 세탁기를 사용하였으며,織物에沈着된 calcium의定量은 EDTA-逆滴定法²⁰⁾을 사용하였다.

II. 實驗

1. 試驗布及試藥

1) 驗布試

試驗布는市販되고 있는線綱목을 Na_2CO_3 10% (o.w.f.),液比 30:1로 100°C에서 3時間精練한後 공기중에서自然乾燥하여使用하였다. 試驗布로使用的綿綱特性的特性은Table I과 같다.

Table I. Characteristics of Fabric

Material	Cotton 100%
Weave construction	Plain
Yarn number (warp weft)	9.6 tex 11.2 tex
Fabric count (ends and picks/ 5 cm)	102×102
Thickness	0.321 mm
Calcium contents	231 ppm (CaCO_3)

2) 試藥

(1) Disodium salt of ethylenediaminetetra acetic acid(EDTA): 試藥特級(日本關東化學株式會社)

(2) Calcium chloride dihydrate: 試藥一級(日本關東化學株式會社)

(3) Sodium carbonate: 試藥特級(日本Shinyo pure chemicals. Co., LTD.)

(4) Sodium dodecylbenzene sulfonate(Na-DBS): 試藥一級(日本和光純藥工業株式會社)

(5) Sodium metasilicate: 試藥一級(日本和光純藥工業株式會社)

(6) Sodium tripolyphosphate(STPP): 試藥一級(日本和光純藥工業株式會社)

(7) 기타試藥: 試藥一級을 使用하였다.

2. 實驗方法

1) 洗滌

(1) 洗滌器具: 洗滌에는 일반가정용半自動渦流式

洗濯機(Model: 金星 WP 3007)을 사용하였다.

(2) 洗涤水: 세탁기에 수도물(50 ppm, CaCO_3) 9l 를 넣고 0.01M - CaCl_2 용액(1M)을 22.5 ml 첨가한 후 1분간 흔들어 시켜 잘 혼합한 硬度 300 ppm(CaCO_3)의 硬水를 사용하였다.

(3) 洗涤方法: ① 세탁기에 所定硬度의 수도물 9l (液比 30:1, 温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$)를 넣은 후 지정 양의 助劑를 添加하여 1분간 흔들어 시켜 잘 용해시켰다. ② 여기에 指定量의 洗涤剤를 넣어 다시 2분간 흔들어 시켜 洗涤剤를 완전히 용해시킨 다음 液比를 맞추기 위한 總布(dummy load)에 附着되어진 試驗布(30 cm \times 25 cm)를 넣어 洗涤하였다. ③ 洗涤時間은 15분으로 하여 指定된 含水量(315%)까지 洗涤物의 洗液을 除去하였고, 洗涤時와 같은 硬度의 硬水로 5분씩 3회의 衛구기를 실시하였다. 衛구기 과정에서도 洗涤物의 洗液은 每회 指定된 含水量까지 除去하였다. ④ 脱水는 遠心分離脫水裝置로 5分間(洗涤物의 含水率: 65%) 실시하였으며, 그後 공기중에서 自然乾燥하였다.

2) 織物에 沈着된 Calcium(Ca^{++})의 定量

(1) 定量方法: 洗涤동안 織物에 沈着된 calcium 은 다음과 같은 절차에 따라 EDTA-逆滴定法으로 定量하였다. ① 洗涤이 끝난 試驗布는 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 1시간 乾燥시킨 후, desiccator에서 放冷시킨 다음 0.4~0.5g 을 정확하게 秤量한다. ② 秤量된 試驗布를 잘게 잘라 100 ml-Erlenmeyer flask에 넣고 여기에 0.01M-EDTA 용액 5 ml~40 ml를 첨가한 다음, 중류수를 15~20 ml 넣고 buffer solution PH=10을 0.5 ml 정도 加하여 15~20분간 끓인다. ③ 그後 용액만 decantation으로 glass filter(IG-2)를 통하여 여과하고, 試料가 담긴 flask에는 뜨거운 중류수를 15~20 ml 넣어 다시 5분간 끓인다. ④ 용액과 試料를 定量的으로 glass filter에 여과하고 小量의 뜨거운 중류수로 시료를 2~3회 水洗하여 여과한다. ⑤ 여과가 끝난 용액에 Mg-EDTA를 함유한 buffer solution PH=10을 0.5 ml 정도 加하여 PH=10을 맞추고, 지시약 Eriochrome-Black T를 소량 넣어 sky blue 가 되게 한다. ⑥ 滴定은 5 ml micro-buret을 사용하여 0.01M- CaCl_2 용액으로 하였으며, 滴定의 종말점은 색상이 sky blue에서 violet으로 變色되는 점으로 하였다.

(2) 計算方法: 織物에 存在하는 calcium 的 量(ppm, CaCO_3)은 다음식에 따라 계산하였다.

$$\text{CaCO}_3(\text{p.p.m.}) = \frac{[(B-A) \times f] \times 1}{W} \times 10^2$$

A: 0.01M- CaCl_2 의 量(ml)

B: Blank test에 所要된 CaCl_2 의 量(ml)

f: 滴定에 使用된 0.01 M- CaCl_2 의 factor

w: 織物의 무게(g)

III. 結果 및 考察

1. 洗涤回數가 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향

反復洗涤이 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향을 검사하기 위하여 界面活性劑 Na-DBS의 농도를 0.06%로 하고, 助劑로 Na_2CO_3 의 농도는 경수중의 calcium 이온의 당량보다 약간 높은 0.05%로 하였으며, 5회, 10회, 20회, 30회, 40회의 洗涤을 實施한 후의 calcium沈着量은 Fig. I과 같다. 洗涤이 거듭됨에 따라 calcium沈着量이 계속 增加현상을 보였으나, 20회까지는 增加가 급격하였고 그 이후부터는 增加量이 완만하였다. 織物에沈着되어진 calcium은 助劑로 사용된 Na_2CO_3 와 硬水중의 calcium이온이 결합하여 不溶性 calcium carbonate를 형성한 때문이며, 洗涤이 되풀이됨에 따라 織物에 계속 축적되어져 增加되는 것으로

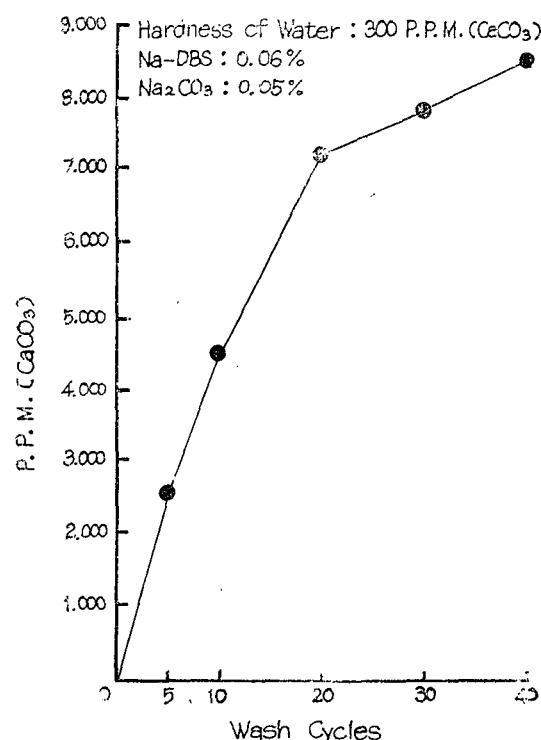


Fig. I. Effect of wash cycles on calcium deposition.

생각된다. 그러나 20회까지의 洗滌으로 많은 양의 calcium 이 織物에沈着되어져 그 이후부터는 같은 양의增加率을 나타내지 못하고 완만해진 것으로 여겨진다.

이結果는先行研究^{8, 12, 21)}에서硬水로 반복세척할 경우洗滌回數가 늘어남에 따라織物에의calcium沈着量이增加한結果와 같은 경향을 나타내고 있다.

또한, 20회洗滌까지織物에이론치보다 많은 양의calcium이침착되어져 행구기과정에서도calcium이沈着되어진것을 알수있다. 따라서1회행구기역의前, 後를分析해본結果, 300ppm의硬度가행구기를實施한후200ppm정도까지낮아졌음을 알수있다. 이는洗滌과정에서calcium이온과반응하고남은Na₂CO₃가행구기과정으로넘어가행구기역중의calcium이온과결합하여織物에沈着되어진때문이다.

2. 洗滌水의硬度가織物에의calcium沈着에미치는영향

洗滌水의硬度가織物에의calcium沈着에미치는영향을알아보기위하여洗滌水의硬度를100ppm,

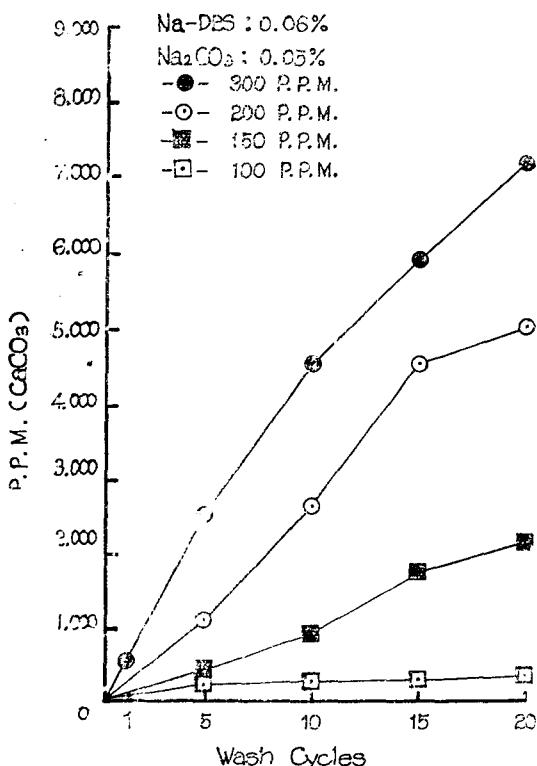


Fig. II. Effect of water Hardness on calcium deposition.

150ppm, 200ppm, 300ppm으로하여Na-DBS0.06%와Na₂CO₃0.05%로20회의洗滌을實施하였다. 그結果는Fig. II와같이洗滌水의硬度가높아질수록織物에沈着되어진calcium양도증가되었다. 이는硬度가높아질수록洗滌水內에助劑로사용된Na₂CO₃와반응할calcium이온이많아져織物에沈着되어진calcium양도增加된것으로생각된다.

Deffosse와Carfagno¹⁰⁾의實驗結果에서물의硬度와calcium鹽의沈着간에직선상의관계가나타나기는하였으나織物의종류에따라차이가많았으며, 86ppm과145ppm사이에는완만한증가율을, 145ppm과300ppm사이에는높은증가율을보였다.

本研究에서도硬度변화에따라織物에沈着되어진calcium양에큰차이를보이고있으며, 특히100ppm과200ppm사이에서급격한증가가이루어졌다. 이는試驗布의성질과洗滌水內의calcium이온의농도및助劑와洗劑의농도등이복합적으로영향을미친것으로생각된다.

3. 알카리助劑 및界面活性劑의添加가織物에의calcium沈着에미치는영향

알카리助劑 및界面活性劑의添加가織物에의cal-

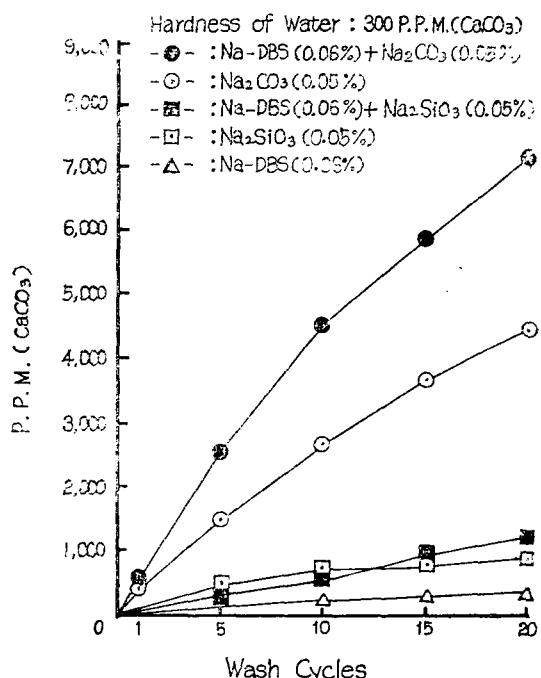


Fig. III. Effect of alkaline builders on calcium deposition.

Table II. Calcium content and Turbidity vs. Time after Addition of Builders and Surfactant

Time A&B Addition	15 min.		30 min.		1 hr.		10 hr.		24 hr.	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Na ₂ CO ₃	80	0.040	45	0.020	30	0.009	20	0.001	15	0.000
Na ₂ SiO ₃	298	0.029	272	0.025	232	0.010	220	0.002	210	0.000
Na-DBS+Na ₂ CO ₃	290	0.520	284	0.500	224	0.326	50	0.068	48	0.063
Na-DBS+Na ₂ SiO ₃	298	1.000	280	0.875	270	0.750	224	0.580	220	0.510

A: Calcium content(ppm. CaCO₃)

B: Turbidity(O.D.)

cium沈着에 미치는 영향을 검사하기 위하여 1) 助劑인 Na₂CO₃와 Na₂SiO₃·9H₂O 단을添加하여 洗滌하였을 경우와 2) Na-DBS 단의 添加 3) Na-DBS에 각助劑를添加하였을 경우를 살펴보았다. Na-DBS의 농도는 0.06%로 하였고, 각助劑의 농도는 calcium이온과 결합하기에 충분한 0.05%로 하였다. 實驗結果는 Fig. III과 같이 Na-DBS에 Na₂CO₃를 첨가한 경우에 calcium沈着量이 가장 많았으나, 그 다음은 Na₂CO₃만을 첨가한 경우, Na-DBS에 Na₂SiO₃를 첨가한 경우 Na₂SiO₃만을 첨가한 경우, 그리고 Na-DBS 단을 첨가한 경우의順이었다.

Morris와 Parto⁸⁾의 實驗結果에서 carbonate洗剤가 carbonate 단독만의洗滌보다 織物에의 calcium沈着量이 많았다고 하였으나 그 이유는 言及하지 않았다. 本實驗에서도 알카리 조제 단독의 경우보다 Na-DBS와 함께添加한 경우에 calcium沈着量이 증가되었다. Na-DBS 자체가 calcium이온과 결합을 하지 않는 것으로 보아 助劑와 calcium이온과의 반응에서 생긴 不溶性鹽이 界面活性劑에 依하여 침전이 안되고 分散되어 있어, 揪拌에 의해 不溶性鹽이 織物에附着되는 것을增進시키는 것으로 생각된다. 이러한事實을確認하기 위하여 알카리 助劑인 Na₂CO₃와 Na₂SiO₃의硬水의軟化能力과生成된 calcium염의 분산되어진 상태를検討하여 그 實驗결과를 Table II에 제시하였다.硬水의軟化力 평가를 위해선洗滌時와 같은 상태의 용액을 100 ml cylinder에 담아놓은 다음, 지정된 시간이 경과한 후 용액의 윗부분에서 25 ml를 pipet으로 취하여 EDTA 쟁법으로 calcium을定量하였다.生成된 calcium염의 분산상태는 등일한 방법으로採取한 용액의濁度를 Spectro photometer를 사용하여 300 ppm의硬水를 reference로 하여 과장 505 m μ 에서 optical density로測定하였다.

이에 의하면, Na₂CO₃가 Na₂SiO₃보다硬水를軟化하

는能力이 현저히 우수하여 곧 CaCO₃를生成하였고, 또 이 침전이 빨리沈下하고 있음을 보여주었다. 그러나界面活性劑가添加되면生成된 CaCO₃의分散性이向上되어 이러한현탁상태가 상당시간 지속되는 것을 알 수 있었다.

4. STPP의添加가織物에의calcium沈着에미치는영향

助剤로서 STPP의添加가織物에의calcium沈着에미치는영향을 알아보기 위하여硬水에STPP단독의添加, 그리고 알카리助劑 및界面活性劑와 함께STPP를添加한 경우를 검토하였다.界面活性劑의농도는0.06%였으며, 알카리조제의농도는0.05%였고, STPP의농도는硬水中에포함된calcium이온을분쇄하는데필요한0.01%로하였다.

20회洗滌後calcium沈着量의結果는Fig. IV와같이 STPP를첨가하였을경우calcium沈着量이현저히감소하였다. Na₂CO₃와 함께STPP를첨가한경우calcium沈着量이가장많았고, 그다음이Na₂SiO₃와 함께STPP를첨가한경우이지만그차이는20ppm정도밖에되지않았다. 또한, STPP단의첨가와Na-DBS에STPP를첨가하였을경우는400ppm정도로calcium沈着量이비슷하였다.

이러한結果는300ppm硬water에서phosphate洗剤로세척실험한報告^{9~11, 13)}들을뒷받침하고있다.

알카리助劑와 함께STPP를첨가하였을경우calcium沈着量이현저히감소된것은STPP가硬water중의calcium이온을봉쇄하여, 알카리助劑가calcium이온과결합하여不溶性鹽을형성하지못한때문으로풀이된다.

이외에, 300ppm硬water에서界面活性劑와助劑의첨가없이20회의洗滌을실시하였을경우360ppm정도의calcium이침착되었으나탈수과정에서빠져나가지

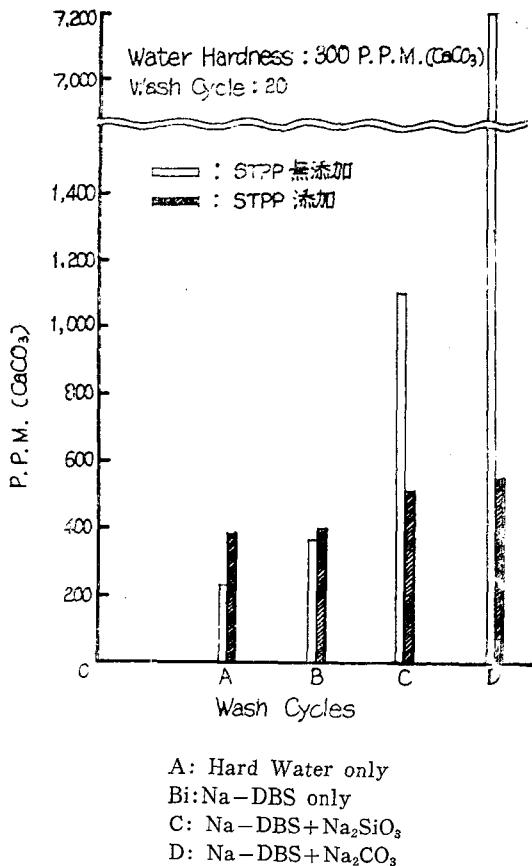


Fig. IV. Effect of STPP on calcium deposition.

못한 이온상태의 calcium 을 고려 할 때, 섬유와 calcium 이온과의 이온교환으로 이루어진 calcium 침착량은 매우 적은 것으로 생각된다.

IV. 結 論

本研究의結果는 다음과 같다.

- 1) 洗滌回數가 增加됨에 따라 織物에沈着되어진 calcium 양이 증가하였다. 이는 洗滌이 거듭됨에 따라 織物에 不溶性 calcium carbonate(CaCO₃)가 축적되어진 때문이라고 생각된다.
- 2) 洗滌水의 硬度가 높아짐에 따라 織物에의 calcium 침착량이 증가되었다. 이는 洗滌水의 硬度가 높아질수록 不溶性 calcium 염을 형성할 calcium 이온이 洗滌水 내에增加된 것으로 풀이된다.
- 3) 알카리 助劑의 添加는 織物에의 calcium 침착量을 크게 증가시켰다. Na-DBS 단독으로는 calcium 이沈着되지 않았으나 劑助만을 단독으로 添加한 경우보

다는 Na-DBS 와 함께 助劑를 첨가한 경우에 calcium 침착량이 증가되었다. Na₂CO₃의 첨가가 Na₂SiO₃의 첨가 경우보다 織物에의 calcium沈着量이 많았으며 이는 Na₂CO₃가 Na₂SiO₃보다 硬水중의 금속이온과 반응하여 더 많은 양의 calcium 염을 침전시키기 때문이다.

4) STPP 助劑를 첨가하였을 경우 織物에의 calcium沈着量이 현저히 감소되었다. 이는 STPP 가 硬水중의 calcium 이온을 봉쇄하여 알카리 助劑가 calcium 이온과 결합할 수 없으므로 織物에 不溶性 calcium 염이沈着되지 못한 것으로 생각된다.

<'81年 10月 30日 接受>

參 考 文 獻

- 1) 김성련, 이준원 共著, 被服管理學, 서울: 교문사, (1979).
- 2) Shen, C.Y., Properties of Detergents Phosphates and Their Effects on Detergent Processing, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 45, 510-516(1968).
- 3) Jungermann, E. and Silberman, H.C., Carbonate and Phosphate Detergent Builders: Their Impact on the Environment, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 481-484(1972).
- 4) Weaver, J.E., Phosphate and Non-phosphate Detergents, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 203-204(1972).
- 5) Williams, J.B. and Taber, D., Assessing Detergent Safety: A Comparison of a Nonphosphate Laundry Detergent with Phosphate Detergents, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 539-551(1972).
- 6) Linfield, W.M., Roseman, K.A., Relich, H.G. and Adlaf, P. C., Development of a Phosphate Free Home Laundry Detergent, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 254-258(1972).
- 7) Illman, J.C. and Albin, J. B., Studies on Replacement of Phosphate Builders in Laundry Detergents Using Radiolabeled Soils, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 49, 271-221(1972).
- 8) Morris, M.A. and Prato, H.H., Edge Abrasion of Durable-Press Cotton Fabric During Laundering with Phosphate and Carbonate Built Detergents, *Textile Res. J.*, 45, 395-401, 1975.
- 9) Jansen, K.A., Effect of Detergent Type on Wear-Life of an Apparel Item Varying by

- Fiber Content, Unpublished doctoral dissertation, The University of Wisconsin(1975).
- 10) Deffosse, J.C. and Carfano, P.P., The Effect of Laundry Practices on the Flame Retardance of Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, 6, 25-29(1974).
- 11) Martin, J.R. and Miller, B., Effect of Calcium Salts on the Flammability Behavior of Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, 9, 20-24(1977).
- 12) LeBlanc, R.B. and LeBlanc, D.A., Flammability of Sleepwear Fabrics Laundered with Various Detergents, *American Dyestuff Reporter*, 62, 28-30(1973).
- 13) Brysson, R. J., Piccolo, B. and Walker, A.M., Calcium-Phosphorus Deposition During Home Laundering, *Textile Res. J.*, 41, 86-87, (1971).
- 14) Leblanc, R.B. and LeBlanc, D.A., Effects of Calcium Deposits on Fire Retardant Cotton, *American Dyestuff Reporter*, 62, 58(1973).
- 15) Adler, A. and Stensby, P., Factors Influencing Flammability of Flame Retardant Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, 7, 15-18(1975).
- 16) Rohde, R.O., How Nonphosphate Detergents Affect Dyed Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, 6, 33-35(1974).
- 17) Schwartz, A.M., Surface Active Agents and Detergents, Part. II, New York: Interscience Pub. Inc., 510-512(1958).
- 18) Arai, H., Study Detergent I. Effect of the Concentration and the Kind of Detergency in Hard Water, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 43, 312-314(1966).
- 19) Noble, W.R., Soap-Based Detergent Formulation. X-Nature of Detergents Deposits, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 52, 1-4(1975).
- 20) Wasserman, T. and Basch, A., Determination of (Ca+Mg) in Flameproofed Cotton Fabrics by EDTA Back-Titration, *Textile Res. J.*, 43, 83-85(1973).
- 21) 文英愛, 洗滌條件의 織物에 의 calcium沈着에 미치는 영향. 연세대학교대학원 석사학위논문, (1980).
- 22) Ringbon, A., Complexation in Analytical Chemistry. Chemical Analysis 12, New York: Interscience Publishers, 75-140, (1963).