

Glycerol 後處理에 依한 Free-formaldehyde 발생 억제 효과

崔 錫 哲 · 金 湖 靜*

부산대학교 가정대학 의류학과, *부산대학교 공과대학 섬유공학과

The Effects of Glycerol Aftertreatment for Low-Formaldehyde Finishing

Suk-Chul Choi · Ho-Jung Kim*

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

*Dept. of Textile Engineering, Pusan National Univ.

(1986. 6. 24 접수)

Abstract

To control the amounts of formaldehyde released from the cotton fabric finished with N-methylol compounds, glycerol was used as a formaldehyde-scavenging agent.

It was observed the effects of catalysts and curing conditions when aftertreated with glycerol on melamine resin finished fabric.

The effects of Different processes of glycerol treatment, and different resins, urea resin and melamineresin, were compared.

The conclusions obtained from the results are as follows:

1) It was shown hatt the aftertreatment with glycerol <treated without catalyst> was more effective than treated with catalysts in controlling free formaldehyde.

2) The optimum curing temperature and curing time for the glycerol aftertreatment without adversely affecting the other properties of fabric was about 160°C, 3 min.

3) According to the increase of glycerol concentration in both aftertreatment and simultaneous treatment the amounts of free formaldehyde was reduced. The rate of decrease was manifest within the limits of 6% in the case of simultaneous treatment with glycerol and resins, and 3% in the case of glycerol aftertreatment on resin finished fabrics.

4) Dry wrinkle recovery angle was decreased the increase of glycerol concentration. Melamine resin had a little adverse effect than urea resin, particularly glycerol aftertreatment.

5) The breaking strength was increased with the increase of glycerol concentration.

I. 서 론

天然纖維로오스系 직물의 큰 결점인 구김현상을 개

선하기 위해 최초로 시도되어졌던 N-methylol 화합물
에 依한 防皺加工은 그후 이에 대한 많은 연구와 함께
wash and wear 加工, permanent press 加工등으로
발전하여 섬유산업 및 衣生活에서의 기여도가 크다.

그러나 이들 수지가공에서 주로 사용되어져 왔던 N-methylol 화합물은 free-formaldehyde를 발생하여 섬유제품의 공정과정에서부터 유통과정을 거쳐 소비자의 사용에 이르기까지, 많은 문제점을 안고 있다. 즉, formaldehyde의 독특한 냄새와 毒性이 눈이나 코의 접촉은 물론, 피부를 자극함으로써 접촉성 피부염, 습진 등의 피부장애를 일으키는 主要因이 되어 이미 수년 전부터 나라에 따라서는 formaldehyde의 허용한계를 규제, 적용시키고 있다.

수지가공포에서의 free-formaldehyde 발생은, 초기 축합물용액 중의 free-formaldehyde가 가공직물에 그대로 잔존해 있을 경우와 未反應樹脂의 methylol基 및 이미 분자간 가교를 형성한 ether 결합이 수분, 열 잔존축매 등에 의해 일부 가수분해되면서 생성하는 경우 등이 주된 원인으로 알려져 있다^{1~3)}. 이때 가수분해되는 정도는 사용된 수지와 축매의 종류, 가공조건에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있으며^{4~6)}, 이상의 free-formaldehyde 발생을 최대한 감소시키기 위한 방법으로는 N-methylol 화합물의 적절한 선택, 가공조건의 재검토, Non-formaldehyde 가공제의 개발 및 formaldehyde 포착제의 사용등이 제안되고 있다^{7,8)}.

Formaldehyde 포착제로서는 일반적으로 amine系나 amide系의 사용이 제안되어져 왔으며^{9,10)} 이들을 첨가제로 할 경우에는 低 formaldehyde 효과는 어느 정도 거둘 수 있으나 세척이나 가공조건에 따라서는 free-formaldehyde량이 오히려 증가하는 현상을 보이고, 방추성의 저하등 몇가지 결점이 수반되어 왔다.

佐佐木등¹¹⁾은 셀룰로오스系 직물의 肥厚硬化加工法인 P.V.A 배합에 의해서 formaldehyde 발생량이 상당히 저하됨을 발견하고, 비교적 저분자량인 glycol 류를 배합시험하여 P.V.A의 고온처리時 일어났던 갈변 현상이나 物性低下등의 결손없이 free-formaldehyde 용출량이 크게 감소되었음을 報告하였다.

또한 최¹²⁾에 의하면 glycerol과 ethylene glycol을 첨가제로 하여 각각의 농도별 배합에 따르는 free-formaldehyde 용출량을 측정하였을 때, 첨가제 농도가 증가할수록 free-formaldehyde 용출량은 감소하였으며 그 효과는 glycerol이 더욱 우수한 것으로 나타났다.

본 연구에서는, 현재 국내에서 시판되고 있는 멜라민수지와 요소수지를 대상으로 하여 glycerol을 free-formaldehyde 포착제로서 사용할 때, 축매의 종류 및 열처리조건의 영향과 glycerol 배합량에 따른 동시처리 및 후처리법의 가공조건의 효과를 비교하였다.

II. 실험

2.1 시 료

2.1.1 시 험 포

본 실험의 시험용 원포는 한국의류시험점사소에서 제작한 염색견뢰도 시험용첨부백포를 표준상태(20°C, 65% RH)에서 24시간이상 보존한 후 사용하였으며 그 물성은 다음과 같다.

Characteristics of fabric

Material	Cotton 100%
Weave	plain
Fabric count(threads/in.)	77×66
Thickness(mm)	0.25
Fabric weight(g/m ²)	100
Crease recovery(w+f°)	128
Breaking strength(kg)	26.5
Elongation(%)	10.3

2.1.2 樹脂 및 시약

수지는 국내 T社 제품중 2種을 택하여 사용하였으며 실험에 사용된 시약은 시판 1급시약을 그대로 사용하였다.

1) melamine 수지 : THM-80(有效成分 : 78%)

2) urea 수지 : THM-800(有效成分 : 75%)

2.2 실험 방법

2.2.1 수지액의 조제

1) melamine 수지액 : melamine 수지 100 g/l에 축매로서 열화암모늄 3.6 g/l를 넣어 용액을 만들었다.

2) urea 수지액 : urea 수지 100 g/l에 제 2인산암모늄 3 g/l를 축매로 첨가하였다.

2.2.2 가공조건

1) 同時處理法

시험용 원포(30×50 cm)를 glycerol이 첨가된 수지액에 浸漬하여 시험용 padding m/c(L-552 type, UENOYAMA, KIKO, Co. Japan)에서 wet pickup率 75%, 2 dip-2 nip의 조건으로 padding하고 105°C에서 5분간 예비건조한 후 평면압착기(TOYOSEIKI SEISAKUSHO, Japan)로 160°C에서 3분간 열처리하였다.

Table 1. Effects of catalysts on properties of melamine resin finished fabric aftertreated with 5% glycerol solution.

Washing condition	Catalysts						
		A	B	C	D	E	F
The quantity of free formaldehyde(p.p.m)	UW*	928	424	430	767	530	469
	W*	254	150	141	222	207	194
Dry wrinkle recovery angle(°)	UW	203	192	190	177	188	187
	W	207	200	202	185	190	193
Breaking strength(kg)	UW	21.0	22.5	20.5	21.5	22.0	21.5
	W	19.5	21.0	19.0	21.0	21.0	20.0
Elongation(%)	UW	6.9	7.2	6.6	7.9	7.9	7.2
	W	6.5	6.6	7.6	7.2	7.5	6.6

*UW: unwashed fabric

*W: washed fabric

A: untreated melamine resin finished fabric

C: zinc nitrate(0.5%)

E: ammonium acetate(0.5%)

B: controlled (without catalyst)

D: ammonium chloride(0.5%)

F: sodium acetate(0.5%)

2) 後處理法

수지가공된 가공포를 실험목적에 따라 조제된 glycerol 용액에 浸漬하여 가공조건 1)과 同一하게 처리하였다.

한편, 위의 가공포중에서 그 절반을 取하여 세탁기 (Gold Star, wp 2305)를 사용, 욕비 50 : 1, 浴溫 40±2°C 의 0.2% 마르셀비누액으로 3분간 攪拌水洗한 후, 다시 3분간 流水中에서 헹구어 자연건조시켰다.

2.2.3 Formaldehyde 溶出量의 測定

JIS L 1041-1976 液相抽出法(Acetylacetone 法)에 準하여 formaldehyde 용출량을 측정하였으며, 시료는 結晶하지 않고 그대르 사용하였고 比色定量時는 60°C 에서 5분 加溫하고 常溫으로 急冷시킨 다음, spectrophotometer(UV-210 A, Shimadzu, Japan)를 사용하여 파장 415±5 nm 에서 흡광도를 구하였으며 formaldehyde 溶出量은 미리 작성한 검량곡선에 依하여 算出하였다.

2.2.4 방추도 측정

KSK 0550에 依하여 Monsanto 형 방추도 시험기를 사용하였으며, 그 평가는 경사방향 및 위사방향의 開角度的 合으로 나타내었다.

2.2.5 切斷強度

KSK 0520에 依해 Tensile strength machine(Autograph S-500, Shimadzu, Japan)을 사용해서 측정하였다.

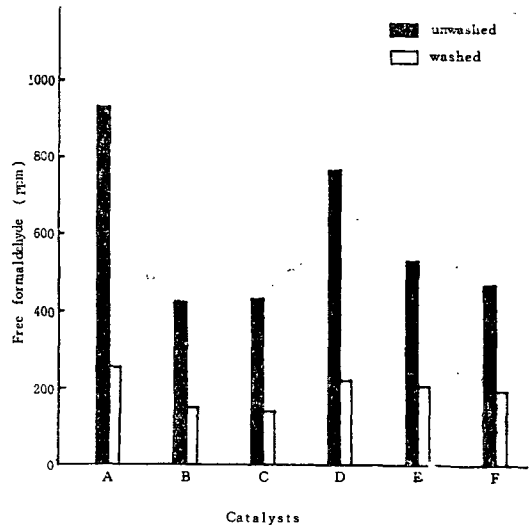


Fig. 1. Effect of catalysts on free formaldehyde in melamine resin finished fabric aftertreated with 5% glycerol solution

Conditions;
 conc. of catalyst 0.5%
 curing temp. 160°C
 curing time 3 min

Ⅲ.

3.1 Glycerol 後處理의 가공조건외 검토

3.1.1 촉매의 영향

5% glycerol 용액으로 後處理時, 첨가되는 촉매가 free-formaldehyde 발생과 가공포의 物性に 미치는 영

Table 2. Effects of curing temp. & time on properties of melamine resin finished fabric aftertreated with 5% glycerol solution

Curing temp. (°C)	Curing time (min)	Washing condition	Properties	The quantity of free formaldehyde(ppm)	Dry wrinkle recovery angle (°)	Breaking strength (kg)	Elongation (%)
—	0	UW		495	198	21.3	6.5
		W		263	200	20.0	6.4
140	3	UW		473	185	20.7	7.0
		W		210	183	19.5	5.1
	6	UW		470	186	21.4	6.9
		W		227	187	20.3	5.1
	9	UW		458	189	21.5	6.7
		W		188	192	20.5	6.2
160	3	UW		411	192	22.0	6.5
		W		165	197	21.0	6.1
	6	UW		385	196	22.3	6.9
		W		140	198	21.0	6.2
	9	UW		355	196	22.0	6.7
		W		123	197	20.5	6.9
180	3	UW		348	193	21.1	6.8
		W		108	195	20.0	6.1
	6	UW		310	192	20.1	6.3
		W		113	193	19.5	6.1
	9	UW		325	192	19.8	6.0
		W		104	194	19.2	5.9

향을 조사하기 위해 zinc nitrate, ammonium chloride, ammonium acetate, sodium acetate를 촉매로 하여 가공한 것과 촉매를 사용하지 않은 것을 비교하여 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

Resorcinol 용액으로 後處理할 때, 위의 네가지 촉매는 formaldehyde 억제 효과가 서로 비슷하고 촉매를 사용하지 않았을 경우보다 약 2배의 효과를 나타내는 것으로 보고되어 있다¹³⁾. 이에 비해서, glycerol 용액으로 melamine 수지가공포를 後處理하였을 때는 촉매를 사용하지 않은 경우의 free formaldehyde 溶出량은 촉매를 사용했을 때와 거의 비슷하거나 더 낮았으며 物性에서도 더 우수한 것으로 나타났다.

3.1.2 열처리 조건의 영향

열처리 온도와 시간이 後處理布의 free formaldehyde 溶出량에 미치는 영향을 조사하기 위해 melamine 수지가공포를 5% glycerol 용액에 침지시켜 105°C에서 5분간 예비조건한 후 140, 160, 180°C의 온도하에서 각각 3분에서 9분까지 열처리하였다.

열처리 온도에서는 180°C < 160°C < 140°C의 순서로

溶出량의 低減效果를 보이고 있으며, 이는 melamine 수지와 셀룰로오스 분자간의 반응에 有效한 열처리 온도는 160~165°C 정도의 高溫이고^{14,15)} 포착제 등의 다른 물질을 첨가할 경우에는 좀 더 높은 온도가 필요하다는 보고¹⁶⁾와 잘 일치되고 있다.

열처리 시간에서는 3분까지 그 감소효과가 뚜렷하고 3분이상의 열처리 시간에서는 거의 영향을 받지 않고 있어서, resorcinol을 포착제로서 후처리하였을 때, formaldehyde 溶出량의 감소가 열처리 시간의 변화에 크게 영향을 받지 않는다는 보고¹³⁾와 유사한 경향을 나타내었다.

이상에서, free-formaldehyde 溶出량을 가장 낮게 하는 열처리 온도는, 방추도 및 인장강도의 物性변화를 함께 고려해 볼 때, 160°C, 3분정도가 적절한 조건으로 생각된다.

3.2 Glycerol 後處理에 의한 free-formaldehyde 발생억제 효과 및 물성변화

3.2.1 Glycerol 농도에 따른 용출량의 변화

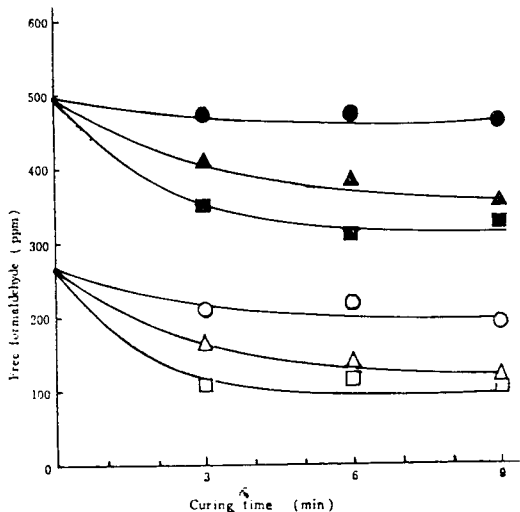


Fig. 2. Effect of curing temp. & time on free formaldehyde in melamine resin finished fabric aftertreated with 5% glycerol solution.

- curing at 140°C
- curing (washed)
- ▲ curing at 160°C
- △ curing (washed)
- curing at 180°C
- curing at (washed)

Glycerol 농도의 변화에 의한 formaldehyde 발생 억제 효과를 同時處理 및 後處理法에 따라 조사하였다.

Table 3, 4 및 Fig. 3, 4에서 glycerol의 농도가 증가함에 따라 melamine 수지와 urea 수지 모두 free-formaldehyde 溶出量은 현저한 감소를 나타내었으며 水洗時, 더욱 큰 효과를 보였다.

Formaldehyde 포착제로 사용되는 amine 類의 amine 基가 free-formaldehyde와 methylol을 형성하고 이들 methylol group끼리 ether 결합을 형성하는 반응^{17,18)}이나 resorcinol이 formaldehyde와 반응하여 methylol resorcinol을 형성하는¹⁹⁾ 것과 같이 glycerol은 formaldehyde와 결합하여 methylene glycol의 alcohol ether에 상당하는 hemiacetal(ROCH₂OH)이나 polyoxymethylene-glycol 유도체인 RO(CH₂O)_nH의 형태로 존재하여 용액에서의 이들 농도에 따라 평형관계가 이루어지는 것¹⁹⁾으로 해석된다.

또한 glycerol을 수지가공제와 함께 처리하면 비교적 低分子量인 첨가제가 수지액中の 未反應 formaldehyde뿐 아니라, 일부수지 및 셀룰로오스 분자와도 반응할 수 있는데 비해서 後處理法은, 일단 가공제와 셀

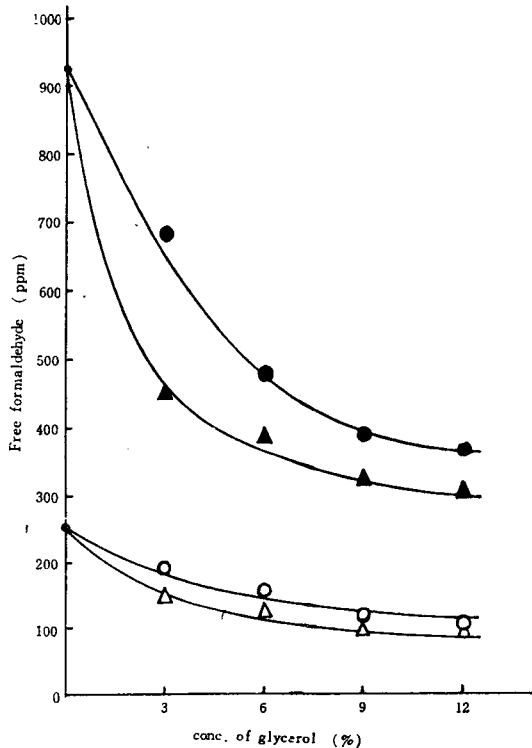


Fig. 3. Effect of conc. of glycerol on free formaldehyde in melamine resin finished fabric with different treatments.

- simultaneous treatment
- simultaneous (washed)
- ▲ after treatment
- △ after (washed)

룰로오스 분자간의 반응이 이루어진 후의 가공포 표면 에 잔존하는 free-formaldehyde와 결합하여 glycerol의 formaldehyde 포착능력을 크게 하는 것으로 생각 되어 진다.

3.2.2 Glycerol 농도에 따른 가공포의 물성변화

melamine 수지 및 urea 수지의 glycerol 농도변화에 의한 가공포의 방추도, 인장강도 및 伸度 등의 측정치를 Table 3, 4와 Fig. 5~8에 나타내었다.

가) 방추도의 변화

Petersen²⁰⁾은 포착제를 사용했을 때, 대부분의 formaldehyde 포착제는 셀룰로오스 분자간이나 포착제 사이에서 N-methylol 화합물의 형태로 반응하므로 easy-care 특성이 좋지 못하다는 사실을 지적하였으며, 이러한 경향은 국내의 연구들^{10,12,13)}에서도 나타나고 있다

Glycerol의 농도가 커질수록 방추도가 감소하는 것은 첨가제가 수지의 methylol기와 결합하여 셀룰로오

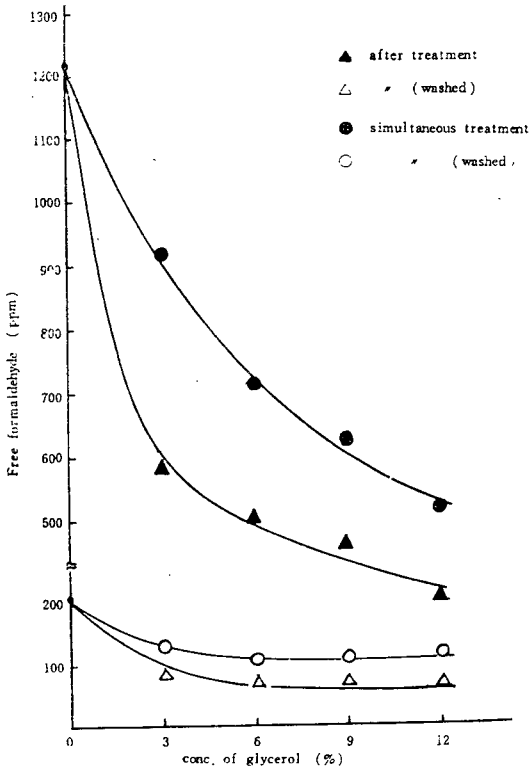


FIG. 4. Effect of conc. of glycerol on free formaldehyde in urea resin finished fabric with different treatments

스에의 수지부착량을 떨어뜨리는 것에 기인된다는 보고¹²⁾와 잘 일치하고 있으며, 이것은 그 增減幅이 비교적 작은 後處理法에 의해 다소간 보완되어질 수 있리라 여겨진다.

나) 파단강력 및 신도

일반적으로 수지가공포의 방추성이 향상되면 강도는 저하하는 것으로 보고^{20, 21)}되어 있으며, Frick 등²²⁾에 의하면 가교주변에서 일어나는 응력의 집중화가 그 주요인이라고 할 수 있다. 또한 Parikh²³⁾는 가교결합공정을 달리함으로써 강도저하를 적게할 수 있음을 시사하였다.

Glycerol의 사용으로 감소되었던 수지가공포의 강도가 다소간 증가되는 것은 3.2.1에서의 방추각의 감소와 더불어 생각해 볼 때 수지부착량의 감소에 의한 것으로 생각된다.

신도는 인장강도와 함께 증가하는 추세를 보였으나 그 정도는 뚜렷하지 않다.

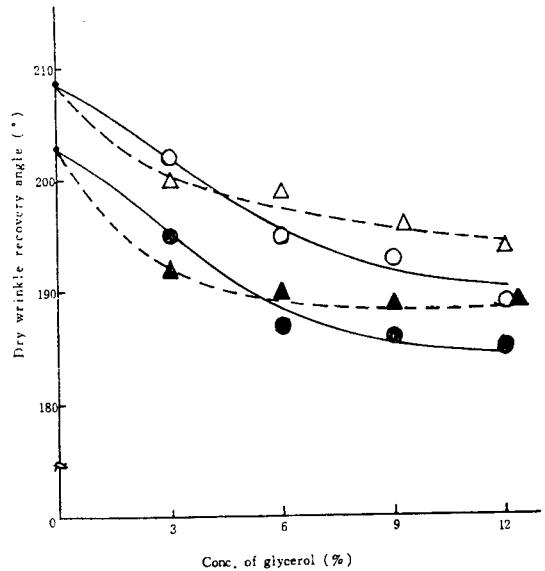


Fig. 5. Effect of conc. of glycerol on dry wrinkle recovery in melamine resin finished fabric with different treatments.

- simultaneous treatment
- simultaneous (washed)
- ▲ after treatment
- △ after (washed)

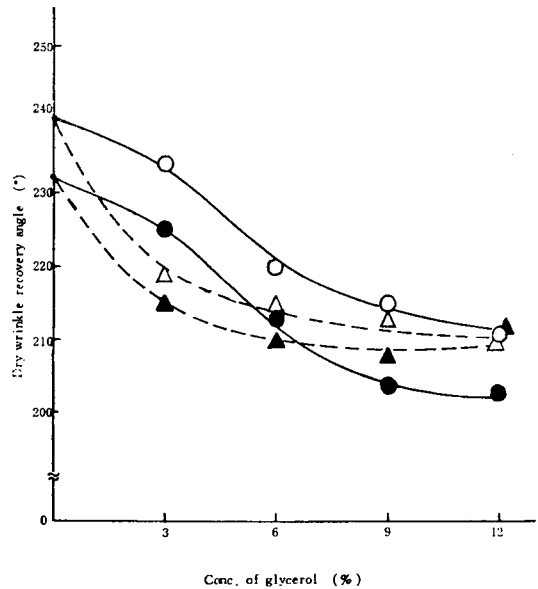


Fig. 6. Effect of conc. of glycerol on dry wrinkle recovery in urea resin finished fabric with different treatments

- simultaneous treatment
- simultaneous (washed)
- ▲ after treatment
- △ after (washed)

Table 3. The properties of melamine resin finished fabric in accordance with conc. of glycerol between different treatments

Treatment	Conc. of glycerol (%)	Washing condition	Properties	The quantity of free formaldehyde(ppm)	Dry wrinkle recovery angle (°)	Breaking strength (kg)	Elongation (%)
-	-	UW		928	203	21.0	6.9
		W		254	209	19.5	6.5
simultaneous treatment	3	UW		687	195	21.5	6.9
		W		197	202	20.3	6.1
	6	UW		482	187	22.5	6.7
		W		163	195	21.0	6.9
	9	UW		389	186	23.5	6.8
		W		124	193	22.0	6.9
	12	UW		373	185	24.5	7.1
		W		112	189	23.0	6.3
after-treatment	3	UW		452	192	22.0	6.9
		W		154	200	21.0	6.5
	6	UW		395	190	22.5	6.7
		W		132	198	21.5	6.6
	9	UW		325	189	22.8	6.9
		W		104	196	22.0	6.3
	12	UW		307	190	23.0	7.0
		W		103	194	22.2	6.0

conditions; curing temp. 160°C curing time 3 min.

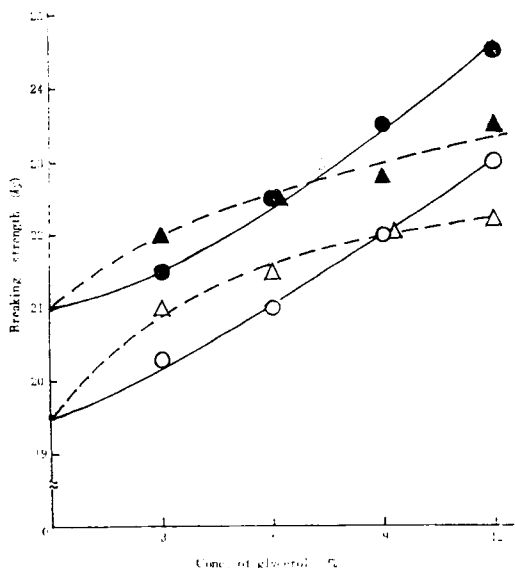


Fig. 7. Effect of conc. of glycerol on breaking strength in melamine resin finished fabric with different treatments

- simultaneous treatment
- simultaneous (washed)
- ▲ after treatment
- △ after (washed)

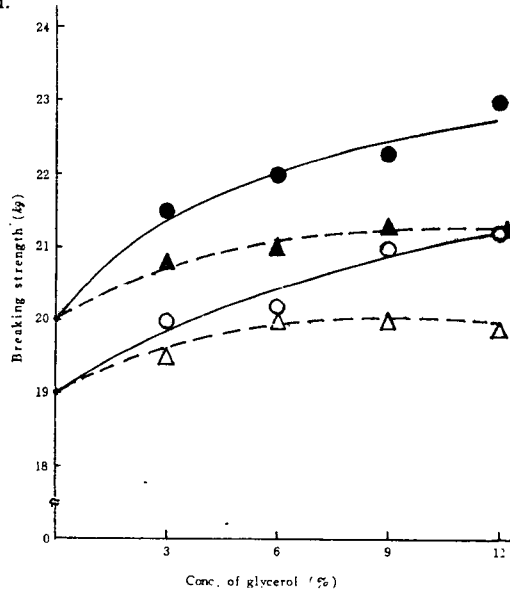


Fig. 8. Effect of conc. of glycerol on breaking strength in urea resin finished fabric with different treatments

- simultaneous treatment
- simultaneous (washed)
- ▲ after treatment
- △ after (washed)

Table 4. The properties of urea resin finished fabric in accordance with conc. of glycerol between different treatments

Treatment	Conc. of glycerol (%)	Washing condition	Properties	The quantity of free formaldehyde(ppm)	Dry wrinkle recovery angle (°)	Breaking strength (kg)	Elongation (%)
—	—	UW		1220	232	20.0	6.3
		W		210	240	19.0	6.6
simultaneous treatment	3	UW		919	225	21.5	6.6
		W		130	234	20.0	6.6
	6	UW		714	213	22.0	6.8
		W		108	220	20.2	6.6
	9	UW		630	204	22.3	7.0
		W		114	215	21.0	6.7
	12	UW		530	202	23.0	7.2
		W		116	211	21.2	6.8
after-treatment	3	UW		581	215	20.8	6.3
		W		90	219	19.5	6.6
	6	UW		510	210	21.0	6.4
		W		72	215	20.0	6.3
	9	UW		467	208	21.3	6.6
		W		72	213	20.0	6.4
	12	UW		383	212	21.3	6.8
		W		64	210	19.9	6.6

conditions; curing temp. 160°C curing time 3 min.

IV. 결 론

天然셀룰로오스계 직물의 N-methylol 수지가공포에서 遊離되는 formaldehyde 발생을 억제하기 위하여 glycerol 을 formaldehyde 포착제로서 사용할 경우, 촉매의 종류 및 염처리조건을 달리하여 後處理時의 가공조건을 검토하고 glycerol 의 농도, 처리방법에 따른 free-formaldehyde 溶出量과 가공포의 물성을 측정 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Glycerol 용액으로 수지가공포를 後處理時, 촉매를 사용하지 않았을 경우의 formaldehyde 低減效果 및 물성변화가 촉매를 사용한 경우보다 더욱 양호한 것으로 나타났다.

2. Free-formaldehyde 량이나 물성변화를 함께 고려할 때 열처리온도로서는 160°C, 열처리시간은 3분정도가 적당할 것으로 생각된다.

3. Glycerol 의 농도가 증가함에 따라 free-formaldehyde 溶出量은 현저하게 감소하였고, melamine 수지와 urea 수지 모두 同時處理時에는 수지액의 6%, 後

處理時에는 3%까지 그 감소현상이 뚜렷하고 첨가제량의 농도가 3%일 때 처리방법에 따른 차이가 가장 크게 나타났다.

4. 방추도는 glycerol 의 농도가 커질에 따라 조금씩 감소하는 경향을 보였으며 urea 수지의 감소정도가 melamine 수지보다 크고, 後處理法이 同時處理法에 비해 그 변화가 완만한 것으로 나타났다.

5. 파단강력은 glycerol 용액의 농도가 커질수록 점차 증대되었으며 이러한 경향은 同時處理時에 보다 뚜렷하였다.

REFERENCES

- 1) 松井 武夫: 纖維加工(日), 28:27(1967)
- 2) R.M. Reinhardt, B.A. Kottes Andrews, and R.J. Harper, Jr.: Text. Res. J., 51:263(1981)
- 3) H. Peterson: Text. Res. J., 51:282(1981)
- 4) R.M. Reinhardt: Text. Res. J., 53:493(1983)
- 5) J.D. Reid, R.L. Arceneaux, R.M. Reinhardt and J.A. Harris: Am. Dyestuff Rep., 49:490

- (1960)
- 6) J.D. Reid, R.M.H. Kullman and R.M. Reinhardt: *Am. Dyestuff Rep.*, **59**:26(1970)
 - 7) 増田俊郎, 鹽漏和男: 新版 纖維加工技術(地人書館, 1976) p130~137
 - 8) 安村友秀: 纖維學會誌, **20**:5(1973)
 - 9) J.D. Reid, R.M. Reinhardt, T.W. Fenner and J.A. Harris: *Am. Dyestuff Rep.*, **51**:150(1962)
 - 10) 李貞姬, 李順媛, 金聲連: 韓國衣類學會誌, **3**:29(1979)
 - 11) 佐佐木 幸彌, 關口敬昭, 小林 かほる: 纖維加工, **29**:15(1977)
 - 12) 崔錫哲: 부산대학교 공과대학 연구보고 20집 p243(1981)
 - 13) 姜仁淑: Resorcinol 後處理에 依한 N-methylol 수지가공포의 formaldehyde 발생억제, 서울대학원, 의류학 석사논문(1979)
 - 14) J.J. Willard, R. Turner, and R.F. Schmenker, Jr.: *Text. Res. J.*, **36**:1051(1966)
 - 15) S.H. Foster: *Text. Res. J.*, **26**:149(1956)
 - 16) H. Mark, N.S. Wooding, S.M. Atlas: *Chemical Aftertreatment of Textiles* (Wiley-Interscience, New York, 1971) p337~353, 319~328
 - 17) De Jonge: *Rec. Trav. Chem.* **71**, 643(1952)
 - 18) Zigeuner, G. Knierzinger, W. Voglar, K.E. Wiesenberger and Sobotka: *Monatsh*, **82**:175(1951)
 - 19) 李稔外:ホルムアルデヒド(朝倉書店, 1971) p18~19, 40
 - 20) T.F. Cooke, J.H. Dusenbury, R.H. Kienle and E.E. Lineken: *Text. Res. J.*, **24**:1015(1954)
 - 21) A.R. Smith: *Text. Res. J.*, **26**:836(1956)
 - 22) J.G. Frick, Jr., B.A. KottesAndrews, and J.D. Reid: *Text. Res. J.*, **30**:485(1960)
 - 23) R.S. Parikh: *Text. Res. J.*, **37**:538(1967)