

DP 가공된 레이온 직물의 포름알데하이드 방출에 관한 연구

여 숙 영 · 김 은 애

연세대학교 가정대학 의생활학과

A Study on the Formaldehyde Release from Durable Press Finished Rayon Fabrics

Sook-Young Yeo · Eun-Ae Kim

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

(1988. 10. 18 접수)

Abstract

This paper is concerned with formaldehyde release from durable press finished rayon fabrics. 100% rayon fabrics were treated with 3 kinds of commercial N-methylol crosslinking agents using a pad-dry cure technique. Aqueous extractions of fabric samples were carried out at 40°C under pH's of 4, 7, 10. Formaldehyde release was evaluated for the types of resins, catalyst concentrations and extraction conditions.

Results indicated that the higher concentration of catalyst leads to the more fixation of resin on the fabric. Total formaldehyde released to the extract was decreased as the catalyst concentration increased.

For the resin types, the amount of formaldehyde released was in the order of DMU > MDMDHEU > DMDHEU.

Free formaldehyde content in the extract was in the order of pH10 > pH4 > pH7. This result proved that resins are least resistant to alkaline hydrolysis and the N-C bond cleavage under alkaline condition. Under acidic condition, however, N-methylol formaldehyde was accumulated before the release of free formaldehyde. This suggested the C-O bond cleavage to form carbonium-immonium intermediate.

I. 서 론

섬유소 섬유의 형체안정성 및 방추성을 부여하고자 하

는 Durable Press (DP) 가공은, 오랜시간 연구되어 왔음에도 불구하고, 강도저하, Handle 손상, 황변 및 내염소성 등의 문제점들에 대한 근본적인 해결점을 찾지

못한 채 상품화는 되고 있으나 개발과 개선을 꾀으로 하고 있다. 지난 20여년간 또 하나의 문제로 대두 것은 가공제로 처리된 직물로부터 방출되는 포름알데하이드이다. 현재 사용되고 있는 대부분의 DP가공제는 포름알데하이드를 내포하고 있는 N-methyol계 화합물이며, 이 N-methyol계 화합물은 직물의 가공시 또는 착용조건에서 쉽게 포름알데하이드를 방출할 수 있다. 이 포름알데하이드는 일정농도 이상에서는 알레르기성을 나타낼 뿐만 아니라 발암물질로 지적이 되어 아직도 이를 확인하는 단계로 연구가 진행되면서 그의 사용에도 제한이 가해지고 있다. 따라서 포름알데하이드를 포함하지 않는 DP가공제도 연구되고는 있으나¹⁾ 우선 가공목적인 구김방지나 형체안정성을 충분히 부여하지 못하고 가격 한 차이가 있기 때문에 상품화되지 못하고 있음을 실정 . 따라서 포름알데하이드 방출을 비롯한 물성변화등 문제점들을 극복하기 위한 방법으로 직물처리의 최적 조건을 찾는 노력이 계속되고 있다. 그러나 이러한 연구는 모두 100% 면이나 면/폴리에스터의 혼방에 국한되어 있었으며 DP가공된 레이온의 물성변화와 포름알데하이드 방출에 관한 연구는 그다지 많지 않은 실정이다. 이는 지금까지 레이온의 용도가 고급의 상보다는 안감에 많이 사용되어 왔으므로 형태의 안정성이나 구김방지에는 관심이 적었기 때문이다. 그러나 천연섬유인 면섬유의 생산제한 및 가격상승을 고려할 때 면섬유 대용으로 레이온을 사용할 수 있으며, 이미 레이온/폴리에스터가 전보다 많이 고급 의상으로 사용되고 있음을 국내외 시장조사를 통하여 알 수 있다. 또한 레이온은 장성이 낮고 비결정영역이 많으므로 화학물질의 침투가 쉬워 가공제의 거동을 이해하는데 도움이 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 레이온 직물에 N-methyol계 화합물로 DP가공을 한 후 실제 사용조건과 유사한 조건에서의 포름알데하이드 방출량을 정량분석하고 사용조건에 따른 방출메카니즘을 검토하고자 한다.

II. 실 험

1. 시료

1. 직물

시료직물은 한국의류시험검사소에서 제작한 염색견뢰도 시험용 100% 레이온 백포를 사용하였으며 그 특성은

Table 1. Characteristics of fabric

Material	100% Rayon, Filament
Weave	Plain
Yarn Number	120d X 120d/Filament
Fabric Count	175 X 109/5Cm X 5Cm
Weight	75g/m ²

Table 2. Resin finish formulation

Chemicals	Concentration (%)
Resin	15.0
Catalyst ($MgCl_2$)	1.0, 1.5, 2.0, 2.5
Silicone Softener	2.0
Polyacrylate Softener	2.0
Wetting Agent	0.5
Water	balance

Table 1과 같다.

2) 시 약

실험에 사용된 수지는 BASF사 제품의 Dimethylolurea (DMU: 상품명 Kaurit S), Dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU: 상품명 Fixapret CPN), Methylated Dimethyloldihydroxyethyleneurea (MDMDHEU: 상품명 Fixapret COC)의 3가지를 사용하였다. 유연제로는 같은 BASF사 제품으로 silicone을 주성분으로 하는 Siligen SIP와 Acryl계 통의 Texapret AM을 사용하였다. 촉매로는 $MgCl_2$ 를 사용하였으며 습윤제로는 Triton X-100을, 기타 시약은 시약일급을 사용하였다.

2. 수지처리

15"×20" 크기의 시료직물을 1% NaOH용액에 30분간 침지하여 팽윤시켜 중류수에 헹군 다음 1% CH_3COOH 용액에 10분간 넣고 중화시킨 후 다시 깨끗이 헹구었다. 이렇게 preswelling 한 직물을 Table 2와 같은 조성의 수지, 촉매, 유연제, 습윤제를 혼합한 용액에서 10분간 침지시킨 후 padder (Yamaguchi YN-450)를 사용하여 wet-pick-up¹⁾ 85%정도 되도록 2-dips & 2-nips 방법으로 padding시켰다. Padding된 직물은 pin tenter type 열처리기(Daiei Kakakuseiki 사 Model DK-5E)의 pin frame에 걸어 105°C에서 5분간 건조시켰다. 건조된 직물은 175°C에서 1분 30초간 열처

리한 후 공기중에서 수분평형이 이루어지도록 하였다. 처리된 직물은 처리직후 P_2O_5 를 넣은 데시케이터속에 보관하였다.

3. 포름알데하이드의 정량분석

1) 수지처리된 직물의 total 포름알데하이드 측정

수지처리된 직물의 total 포름알데하이드를 측정하기 위하여 Roff²⁾의 가수분해법에 따라 건조된 시료 0.02 g를 12N 황산 50 ml에서 24시간 방치하였다. 가수분해 후 여과액을 chromotropic acid 방법^{3,4)}으로 발색시켜 spectrophotometer (Spectronic 20, Bausch & Lomb)를 사용하여 흡광도를 측정하여 검량선에 따라 포름알데하이드 함량을 산출하였다.

2) 추출후 포름알데하이드의 분석

(1) 포름알데하이드 추출

가공된 직물의 실제사용조건에서의 가수분해에 대한 안정성을 알아보기 위해 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 pH4, pH7, pH10 수용액중에 1시간 동안 직물을 침지시켜 교반 추출하였다. 이때 pH를 조절하기 위하여 Lange⁵⁾의 완충용액을 제조하여 사용하고 완충용액의 성분은 Table 3과 같다.

(2) Total, N-methylol 및 Free 포름알데하이드 측정

용액중에 추출된 total 포름알데하이드는 chromotropic acid 방법에 따라 측정하였으며 추출시킨 후 직물에 잔존하는 total 포름알데하이드는 Roff²⁾의 방법에 의하

여 가수분해시킨 후 chromotropic acid 법으로 측정하였다.

N-methylol 포름알데하이드의 분석은 Peterson⁶⁾의 KCN법을 사용하여 아래와 같은 공식에 의하여 산출하였다.

N-methylol HCHO

$$\frac{(\text{blank} - \text{sample}) \text{ ml of } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{N of } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2}{\text{sample Weight(g)} \times 10^3 \text{ ml}} \\ \times \frac{2 \text{ mol KCN}}{1 \text{ mol } \text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{30 \text{ g } \text{CH}_2\text{O}}{1 \text{ mol KCN}}$$

Free 포름알데하이드는 de Jong & de Jonge의 cold sodium sulfite법⁷⁾을 사용하였으며 다음과 같이 산출하였다.

$$\text{free HCHO} = \frac{3 \times \text{ml of 1N I}_2 \text{ solution}}{200 \times \text{g fabric}} \times 10^6$$

Table 3. Buffer formulation

pH 4 buffer			
[180 ml of 0.2 M CH_3COONa			
[820 ml of 0.2 M CH_3COOH			
pH 7 buffer			
[1 liter of 0.05 M KH_2PO_4			
[1 liter of 0.05 M Na_2HPO_4			
pH 10 buffer			
[1 liter of 0.05 M NaHCO_3			
[1 liter of 0.05 M Na_2CO_3			

Table 4. Total formaldehyde content of resin treated fabrics before and after extraction ($\mu\text{g/g fabric}$)

Extraction		Catalyst (%)	1.0	1.5	2.0	2.5
DMU	Control	22,033	22,393	22,642	21,157	
	pH 4	10,905 (49.5)	8,973 (40.1)	14,699 (64.9)	12,347 (58.4)	
	pH 7	18,990 (86.2)	18,393 (82.1)	20,235 (89.4)	20,018 (94.6)	
	pH 10	18,568 (84.3)	18,024 (80.5)	19,638 (86.7)	19,207 (90.8)	
DMDHEU	Control	6,667	6,936	6,509	6,376	
	pH 4	5,487 (82.3)	5,845 (84.3)	6,180 (94.9)	5,413 (84.9)	
	pH 7	5,202 (78.0)	5,768 (83.2)	5,374 (82.6)	5,556 (87.1)	
	pH 10	5,126 (76.9)	5,390 (77.7)	4,906 (75.4)	5,113 (80.2)	
MDMDHEU	Control	6,273	6,300	6,465	5,999	
	pH 4	4,465 (71.2)	5,338 (84.7)	5,828 (90.1)	4,917 (82.0)	
	pH 7	4,409 (70.3)	4,908 (77.9)	4,990 (77.2)	4,479 (74.7)	
	pH 10	4,199 (66.9)	4,135 (65.6)	4,955 (76.6)	3,822 (63.7)	

* Values in parentheses are percent of control.

III. 결과 및 고찰

1. 가공된 직물의 total 포름알데하이드의 양

수지의 종류 및 촉매농도에 따른 수지가공된 직물의 추출전 total 포름알데하이드의 양은 Table 4의 control값과 같다.

수지의 종류에 따른 평균 total 포름알데하이드 함량은 DMU>DMDHEU>MDMDHEU의 순으로 나타났다. 또 각 수지내의 촉매농도에 따른 total 포름알데하이드는 값이 거의 비슷하였으나 촉매농도가 증가함에 따라 포름알데하이드 양이 약간의 감소를 보였다. 이것은 촉매존재하에서 수지들간에 중합이 일어나 자체 축합됨으로써 포름알데하이드로 분해되지 않은데 그 원인이 있다고 생각된다.

2. 가공된 직물의 추출후 포름알데하이드 분석

1) Total 포름알데하이드

완충용액의 pH를 변화시켜 직물로부터 포름알데하이드를 추출한 후 촉매농도에 따라 직물에 잔존하는 수지의 종류별 total 포름알데하이드의 함량을 조사한 결과 역시 Table 4와 같다. 이 Table에서 pH4, pH7, pH10은 각 pH에서 추출후 직물에 잔존하는 total 포름알데하이드를 나타내며 팔호안은 control에 대한 추출후 total 포름알데하이드의 %값이다.

DMU로 처리된 직물을 완충용액에서 추출한 후의 total 포름알데하이드는 촉매의 농도에 관계없이 pH7>pH10>pH 4의 순으로 포름알데하이드가 잔존함을 볼 수 있다. 이것은 DMU가 알칼리 촉매하에서 제조되었기 때문에 산에 의해 쉽게 가수분해된 것으로 해석된다. 또 중성과 알칼리성간에는 잔존하는 포름알데하이드 양에 큰 차는 없었으나 중성의 경우가 전체적으로 약간 높음을 알 수 있다. 그러나 DMDHEU와 MDMDHEU로 처리된 직물의 경우, pH4>pH7>pH10의 순서로 포름알데하이드가 잔존하는 것으로 나타났다. 이것은 DMDHEU나 MDMDHEU가 산성조건에서 더 안정하고 알칼리에서 더 많은 가수분해가 일어났음을 의미한다.

촉매농도에 따른 변화를 보면, DMU나 DMDHEU로 처리된 직물은 촉매농도가 증가할수록 직물에 더 높은 비율로 포름알데하이드가 잔존함을 볼 수 있는데 이것은

수지와 섬유간의 가교형성시 촉매농도가 증가하면 가교가 더 많이 형성되기 때문이라 생각된다^{8,9)}. MDMDHEU로 처리된 직물에서는 촉매농도가 2%까지는 잔존하는 포름알데하이드 양이 증가하다가 2.5%에서는 도리어 감소하였다. 이것은 실험의 오차인지 또는 촉매가 가교형성에 어떤 영향을 미쳤는지 좀더 검토가 필요하다.

세가지 수지로 처리된 직물에 잔존하는 양을 상대적으로 비교하기 위하여 추출후 직물에 잔존하는 total 포름알데하이드의 추출전 total 포름알데하이드에 대한 %값을 계산하여 Table 4의 팔호안에 나타내었다. 우선 DMU를 DMDHEU 및 MDMDHEU와 비교하면 DMU는 다른 수지들에 비해 산성조건에서는 더 많은 포름알데하이드가 제거되었으나 알칼리조건에서는 더 적게 제거되었다. Vail¹⁰⁾의 reactivity-hydrolysis relationship에 의하면 DMU는 반응성이 큰 '수지이므로 많은 포름알데하이드의 방출이 기대된다. 그러나 중성 및 알칼리조건하에서의 잔존량을 비교해보면 다른 수지에 비해 적은 양이 방출되었다. 이것은 DMU가 다른 수지들보다 중합이 많이 일어나 주어진 실험조건에서 덜 가수분해 되었기 때문으로 볼 수 있다. DMDHEU와 MDMDHEU를 살펴보면 촉매농도에 관계없이 DMDHEU에 더 많은 포름알데하이드가 남아 있었다. 그러나 Reeves 등¹¹⁾에 의하면 부분적으로 혹은 완전히 methylate된 DMDHEU는 보통 DMDHEU보다 50% 혹은 그 이상 포름알데하이드의 방출량이 적다고 하였다. 그러므로 본 실험은 MDMDHEU보다 DMDHEU에서 DP가공이 더 잘 처리되어졌음을 의미하는 것으로 반응성이 낮은 MDMDHEU의 경우 처리 조건이 부적합하였기 때문에 초래된 결과가 아닌가 추측된다.

전체적으로 직물에 잔존하는 포름알데하이드가 추출조건에 따라 90% 이상일 때도 있지만 40~60%로 매우 많은 양이 가수분해되어 추출되었음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 실험조건에 다소 차이는 있었지만 면에 대한 실험^{1,12)}과 비교하였을 때 현저한 차이를 나타내고 있다. Kim¹³⁾은 면에 Trimethylol urea (TMU)를 처리하였을 경우 97~98%, DMDHEU의 경우 84~94%, MDMDHEU의 경우는 79~92%의 포름알데하이드가 잔존한다고 보고하였다. 이러한 사실은 레이온의 내부구조가 면에 비해 배향성이나 결정성이 적어 수지의 침투가 용이하고 가수분해 역시 쉽게 일어나기 때문으로 추측된다.

Table 5. N-methylol formaldehyde content before and after extraction ($\mu\text{g/g}$ fabric)

Resins Extraction	DMU	DMDHEU	MDMDHEU
Control	14,835	7,798	4,866
pH 4	13,886	6,653	2,969
pH 7	9,969	5,874	2,545
pH 10	12,105	5,634	2,105

Catalyst concentration : 2.0% OWB

Table 6. Total formaldehyde in the extract ($\mu\text{g/g}$ fabric)

Catalyst (%) Extraction	1.0	1.5	2.0	2.5
DMU				
pH 4	9,863	11,121	5,804	7,954
pH 7	2,218	2,321	1,548	1,800
pH 10	2,071	2,121	1,845	1,136
DMDHEU				
pH 4	540	440	384	283
pH 7	541	473	464	279
pH 10	894	737	696	683
MDMDHEU				
pH 4	930	401	371	260
pH 7	922	370	384	246
pH 10	868	591	716	304

따라서 레이온의 수지처리 조건은 좀더 검토해 볼 필요가 있다.

2) N-methylol 포름알데하이드

직물에 존재하는 N-methylol 포름알데하이드는 수지의 한쪽만이 섬유나 다른 수지분자에 연결된 것으로 포름알데하이드가 방출되는 중요한 요인인 된다.

촉매농도 2.0%일 때의 각 수지별 N-methylol 포름알데하이드 양은 Table 5와 같다. N-methylol 포름알데하이드는 세가지 수지 모두에서 알칼리성조건보다 산성조건에서 더 많이 남아 있었는데 이것은 산성조건에서는 N-methylol 중간 생성물이 많이 형성된다는 Peterson¹³⁾의 견해와 일치하였다. DMDHEU나 MDMDHEU로 처리한 경우에는 pH4>pH7>pH10의 순서로, DMU로 처리된 경우의 pH4>pH10>pH7의 결과와는 차이가 있었다. 이것은 역시 알칼리 촉매하에서 제조된 DMU가 다른 수지들에 비해 알칼리조건에 안정하기 때-

문으로 이해된다.

본 실험의 결과에 의하면 N-methylol 함량은 세가지 수지 모두 추출전에 비해 추출후 N-methylol의 양이 감소하고 있다. Kim¹¹⁾의 실험결과인 면직물의 경우 3개의 N-methylol group을 가진 TMU는 제3의 N-methylol이 제거되어 N-methylol 포름알데하이드가 감소하나 DMDHEU나 MDMDHEU는 가수분해 과정에서 N-methylol이 중간 생성물로 형성되어 오히려 추출전보다 증가한 것으로 분석하였다. 그러나 본 실험의 경우 레이온 자체의 내부구조 즉 배향성, 결정성등이 낮아 반응속도가 빠르기 때문에 분해도 쉽게 일어나 세가지 수지 모두 N-methylol이 많이 제거되어 추출전보다 감소하였다고 생각된다.

3. 추출액중의 포름알데하이드

1) Total 포름알데하이드

Table 6에 나타난 추출액중의 total 포름알데하이드는 촉매농도에 관계없이 DMU>DMDHEU>MDMDHEU의 순서로 나타났다. 대체로 DMU는 다른 수지들에 비해 포름알데하이드 함유율이 높으며 직물에 잔존하는 양도 많으나 반응성이 크기 때문에 많은 포름알데하이드가 방출된 것을 알 수 있다. 반면 DMDHEU나 MDMDHEU는 DMU에 비해 반응성이 적고 비교적 안정하므로 포름알데하이드 방출도 적다.

이러한 차이는 앞서 언급된 Vail¹⁰⁾의 reactivity-hydrolysis relationship에 따라 수지제조시 N-methylol의 생성속도로 설명을 할 수 있다. 즉, 첫째는 DMDHEU나 MDMDHEU의 경우 포름알데하이드에 글리وك실을 침가하여 환상구조를 형성하게 되면 탄소원자가 질소와 같은 평면에 있지 못하며 따라서 최대 공명구조를 갖지 못하여 질소원자의 전자밀도가 urea에 비하여 현저히 떨어져서 메틸화 속도가 훨씬 떨어지게 된다. 둘째는 4, 5 탄소에 연결되어 있는 하이드록실기가 carbonium-immonium 공명구조를 형성하기 때문에 역시 질소의 전자밀도가 감소하여 메틸화가 느려지게 된다. 이러한 두가지 원인으로 생성속도가 느리므로 포름알데하이드 반응속도 역시 느린 것으로 해석된다. 또 DMDHEU를 methylate시킨 MDMDHEU는 DMDHEU보다 좀 더 안정된 상태의 수지이다.

추출조건에 따른 결과를 보면 DMU는 산성조건일때 더 많은 포름알데하이드가 방출되었으며 이는 DMU가

다른 수지보다 산성조건에 대해 불안정하기 때문이다. 반면 DMDHEU와 MDMDHEU는 촉매농도 1.0%를 제외하고 알칼리에서 더 많은 포름알데하이드가 방출되어 알칼리에서 더 많은 가수분해가 일어났음을 보여주고 있다.

Table 7. Free formaldehyde in the extract
(ug/g fabric)

Catalyst (%) Extraction	1.0	1.5	2.0	2.5
DMU				
pH 4	4,259	2,924	1,742	3,541
pH 7	2,377	2,463	1,224	2,202
pH 10	2,414	2,604	1,339	2,358
DMDHEU				
pH 4	443	338	774	236
pH 7	517	373	848	290
pH 10	968	597	1,971	525
MDMDHEU				
pH 4	393	298	245	147
pH 7	476	316	260	184
pH 10	615	573	632	287

촉매농도 따른 변화를 1.0 및 1.5%와 2.0 및 2.5%의 범주로 나누어보면 촉매농도가 높은 경우에 방출이 적음을 알 수 있다. 이러한 사실은 앞에서 설명한 촉매농도의 증가에 따라 가교형성이 증가됨과 수지자체의 중합으로 설명될 수 있다.

2) Free 포름알데하이드

Table 7은 추출액으로 방출된 free 포름알데하이드를 나타낸 것인데 수지별로 보면 DMU>DMDHEU>MDMDHEU의 순으로 많았다. 또 DMU에서는 pH가 증가함에 따라 free 포름알데하이드가 감소하는 반면 DMDHEU와 MDMDHEU에서는 증가하는 현상을 보였다. 이것은 DMU는 다른 수지들보다 산성조건에서 더 많은 포름알데하이드가 방출되기 때문이며 또 DMDHEU와 MDMDHEU는 알칼리조건에서 많은 가수분해가 일어났기 때문이다. 촉매농도에 따른 변화를 보면 DMU의 경우 일관성이 없었으나 다른 수지들의 경우 일반적으로 촉매농도가 증가할수록 free 포름알데하이드 양이 감소함을 보여주고 있다.

3) 추출조건에 따른 포름알데하이드 방출 메카니즘

Fig. 1은 방출된 total 포름알데하이드를 free 및

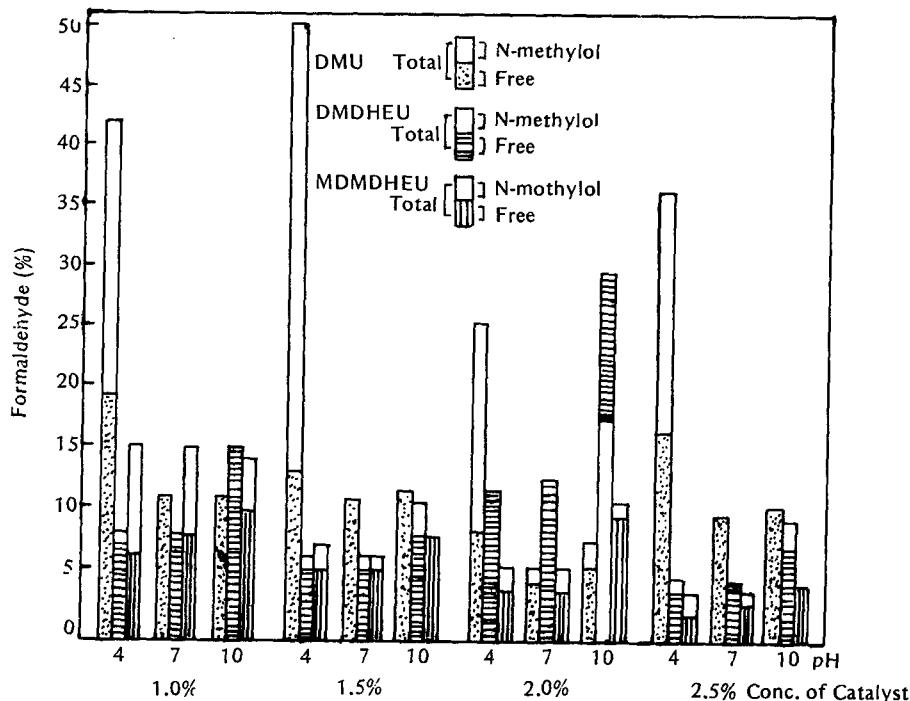
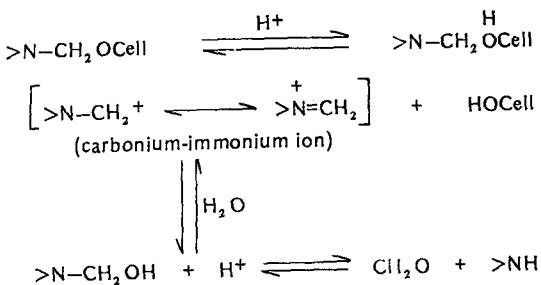


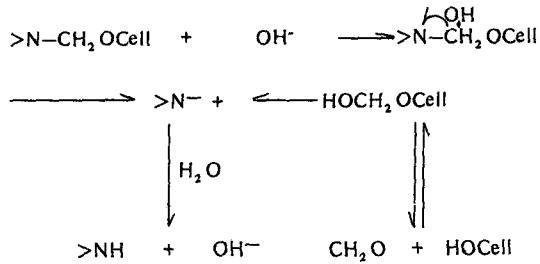
Fig. 1. Total, free and N-methylol formaldehyde in the extracts. (% of total formaldehyde before extraction)

N-methylol 포름알데하이드로 분류한 그래프이다. DMU의 경우 산성조건에서 N-methylol 포름알데하이드가 free 포름알데하이드보다 많은 것을 볼 수 있다. 그러나 중성이나 알칼리성조건에서는 free 포름알데하이드가 대부분이었다. MDMDHEU의 경우에도 산성조건에서 가장 N-methylol 포름알데하이드가 많았으며 DMDHEU의 경우에는 약간의 실험오차가 있어 N-methylol의 양은 극히 적었으나 산성에서는 N-methylol, 알칼리성에서는 free 포름알데하이드의 방출비율이 많았다. 이러한 결과는 산성조건에서는 N-methylol이 중간 생성물을 거쳐 포름알데하이드가 방출되며 알칼리조건하에서는 N-methylol 중간 생성물의 형성없이 직접 free 포름알데하이드가 생성되는 것으로 해석된다. 이것은 Andrews¹⁴⁾와 Peterson¹⁵⁾의 가수분해 메카니즘과 일치하는 결과로 볼 수 있다. 즉 산성조건하에서 섬유소 수지간의 가교결합이 가수분해되는 경우 H⁺는 에테르 결합에서 산소를 양자화시킨다. 그 결과



C-O 결합이 끊어지면서 섬유소가 분리되고 carbonium-immonium 이온이 형성된다. 여기에 물분자가 첨가되면 N-methylol이 형성되며 이로부터 포름알데하이드가 방출된다. 이 반응은 두 단계로 나누어 설명할 수 있는데 첫 단계에서는 빠른 속도로 N-methylol 중간 생성물이 형성되며 두 번째 단계에서는 N-methylol로 부터 free 포름알데하이드가 느린 속도로 방출된다. 따라서 free 포름알데하이드보다 N-methylol 포름알데하이드가 많이 축적된다.

알칼리 존재하에서의 수지의 가수분해는 산성조건에 서보다 더 빨리 진행되며 반응기구도 산에 의한 가수분해와 다르다. Andrews¹⁴⁾는 OH⁻이온이 직접 N-C bond를 공격해서 free 포름알데하이드를 형성하며 N-methylol 중간 생성물을 형성하지 않는다고 하였다. 따라서 N-methylol보다 free 포름알데하이드가 많아지



게 된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 수지가공된 레이온 직물로부터 방출되는 포름알데하이드는 선행연구¹¹⁾인 면직물로부터 방출되는 포름알데하이드와 같은 메카니즘으로 방출됨을 알 수 있다. 그러나 면직물에 비하여 전체적으로 방출량이 많은 것으로 나타났다.

IV. 결론 및 제언

레이온 직물에 DP가공을 한 경우 실제 사용조건에 따른 농도와 포름알데하이드 방출량과 방출기구를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수지종류별로 직물에 잔존하는 total 포름알데하이드는 DMU>DMDHEU>MDMDHEU의 순이었다. 포름알데하이드가 방출된 양은 DMU>MDMDHEU>DMDHEU의 순이었으며 MDMDHEU가 DMDHEU 보다 포름알데하이드는 방출량이 많은 것은 반응성이 적은 MDMDHEU의 처리조건에 대한 연구를 요한다.

2. DMU로 처리된 직물에 추출후 잔존하는 total 포름알데하이드는 pH7>pH10>pH4의 순서로 많아 가수분해에 대한 안정성이 산성조건에서보다 알칼리성 조건에서 더 큰 것으로 나타났다. DMDHEU와 MDMDHEU로 처리된 직물에 잔존하는 total 포름알데하이드는 pH4>pH7>pH10의 순으로 산성조건에서 가수분해에 대한 안정성이 큰 것으로 나타났다.

3. 촉매농도의 증가에 따라 추출후 직물에 잔존하는 total 포름알데하이드는 증가하였으며 추출액으로 방출된 포름알데하이드는 감소하는 경향으로 나타났다.

4. 산성조건에서는 N-methylol의 방출이 많았고 알칼리성 조건에서는 free 포름알데하이드의 방출이 많았다. 이것은 산성조건하에서의 가수분해시에는 C-O bond가 먼저 끊어지면서 N-methylol 중간 생성물이 빠른 속도로 형성된 후 포름알데하이드가 느린 속도로 방

출되어 N-methylol 포름알데하이드가 많이 축적되었으며 알칼리성 조건에서의 가수분해시에는 N-C bond가 분해되면서 free 포름알데하이드가 직접 방출되었기 때문이다.

감사의 말씀 : 본 연구는 한국과학재단의 1985년도와 1986년도 후반기 일부의 지원에 의하여 이루어진 것으로 한국과학재단에 깊은 감사를 드리는 바입니다.

참 고 문 헌

- 1) Kim, E.A., Formaldehyde release from cotton and P/C fabrics treated with commercial durable press resins, Unpublished doctoral dissertation, Univ. of Maryland (1984)
- 2) Roff, W.J., *Journal of Textile Institute*, **47**, pp. T309 -T318 (1956)
- 3) Bricker, C.E. and Johnson, H.R., Spectrophotometric method for determining formaldehyde, *Anal. Chem.*, **7**(6), pp. 400-402, (1945)
- 4) Grad, P.P. and Dunn, R.J., Determination of mole ratio of urea to formaldehyde, *Anal. Chem.*, **25**(8), pp. 1211-1214 (1953)
- 5) Lange, N.A., *Lange's Handbook of Chemistry* (12th ed.), Dean, J.A., Ed., McGraw Hill Book Co: N.Y., pp. 5/69-5/82 (1979)
- 6) Peterson, H., *Melliand Textilber*, (English ed.), pp. 323-325, pp. 418-420, pp 514-517 (1981)
- 7) Bille, H. and Perterson, H., *Melliand Textilber*, **57**, pp. 155-156 (1976)
- 8) North, B.F., Formaldehyde release in textiles finishes, *Textile Chemists and Colorists*, **9**(9), pp 223-225 (1977)
- 9) Wayland, R.L. Jr., Smith, L.W. and Hoffman, J.H., Low formaldehyde finishing in production, *Textile Research Journal*, **51**(4), pp. 302-309 (1981)
- 10) Vail, S.L., The reactivity-hydrolysis relationship in chemical finishing of cotton, *Textile Research Journal*, **39**, pp. 774-780 (1969)
- 11) Reeves, W.A. and Salleh, N.M., Magnesium chloride/aluminum dichlorhydroxide mixed catalyst for low energy curing of durable press fabrics with low formaldehyde release, *Textile Research Journal*, **54**(7), pp. 463-470 (1984)
- 12) Beck, N.R. and Pasad, D.M., The effect of pad-bath pH and storage period on thy hydrolysis of DMDHEU, *Textile Research Journal*, **52**, pp. 269-274 (1982)
- 13) Peterson, H., Paper presented at the multinational symposium on finishing of cotton, Honolulu, Hawaii, April (1979)
- 14) Andrews, B.A.K. and Harper, R.J. Jr., Lowering formaldehyde release with polyols, *Textile Chemists and Colorists*, **12**(11), pp. 287-291 (1980)