

樹脂加工布 中에 殘存한 遊離 Formaldehyde에 關한 研究

宋 和 順·趙 升 植·金 聲 連*

淑明女子大學校 家政大學 衣類學科

The study of free formaldehyde remained in resin finished fabrics

Wha Soon Song, Seung Sik Cho and Sung Reon Kim*

Dept. of Clothing & Textiles, College of Home Economics, Sookmyung Women's University.

Abstract

This study was intended to clarify

- ① the release of free formaldehyde
- ② transfer of free formaldehyde to the contacted fabrics during storing, and
- ③ the removal effect of free formaldehyde by washing from resin finished fabrics.

The results of this study were as follow;

1. The decrease rate of free formaldehyde content in fabrics was higher during storing in open air, polybag, and glass tube in descending order and the content of free formaldehyde in fabrics was decreased in glyoxal resin finished but, increased in Melamine M-3 resin finished when the fabrics was stored in polybag and in glass tube.
2. Increased amount of formaldehyde transfer to contacted fabrics was noted with Melamine M-3 resin finished than that of glyoxal resin finished. Increased amount of formaldehyde transfer as well as more free formaldehyde were noted in cotton fabrics than in polyester/ cotton blend.
3. The effect of removing free formaldehyde from the fabrics was better in case of solid alkaline soap, synthetic alkaline powdered detergents, neutral detergents in descending order. The removal of free formaldehyde was marked after the 1st washing and almost no increase in free formaldehyde was found after three times of washing.
4. After first washing, the content of formaldehyde in Melamine M-3 resin finished fabrics increased more rapidly than that of glyoxal resin finished fabrics in condition of closed storing.

였다.

포름알데히드(formaldehyde)는 樹脂加工에 使用되는 基本物質의 하나이다. 最初로 포름알데히드含有 樹脂에 依하여 纖維를 加工하는 方法은 1927年 英國의 Tootal Broadhurst Lee社의 特許였으며 그간 40年동안 使用되어 왔다.¹⁾ 그러나 포름알데히드의 利用은 使用 初期부터 냄새와 皮膚障害를 가져 온다하여 外國에서는 오래전부터 問題視되어 왔으며 最近 日本에서도 法으로 纖維製品의 遊離포름알데히드의 含量을 規制하기

I. 緒 論

近間 纖維加工이 發達됨에 따라서 纖維製品의 easy care性이 要求되어 防皺, 防縮形, 形體固定의 目的으로 樹脂加工技術이 發達하여 오늘의 豊富하고 便利한 衣生活에 크게 貢獻하였다. 그러나 纖維加工에 使用되는 樹脂는 皮膚障害를 招來하는 原因이되어 이로 인한 公害問題가 社會的 問題로서 대두되어 檢討되기 시작하

* 서울大學校 家政大學 衣類學科
College of Home Economics, Seoul National University

에 이르러 1975年 10月 1일부터 實施段階에 들어갔다²⁾ 그러나 國內에서는 아직 遊離포름알데히드에 關하여 規制되어 있지 않으며 社會적으로도 크게 問題化 되지 않고 있다.

有害한 포름알데히드의 問題에 對備한 對策은 加工劑, 加工方法, 作業環境衛生, 賣場環境衛生 등 多方面에서 계속 研究되고 있으며 그 代表的인 것은 다음과 같다.

Hövdling³⁾은 1953~1958년까지 5年間 2,110名의 患者에서 patch-test한 結果 137名에서 포름알데히드 反應을 發見하였으며, 이중 45名은 衣服에서의 遊離포름알데히드가 原因이었다고 하였다.

Malten⁴⁾은 遊離포름알데히드에 依한 皮膚刺戟, allergy, 物理的刺戟 및 使用者의 體質등이 複合하여 接觸性皮膚炎, 기타 人體에 對한 影響을 준다고 밝히고 특히 20~50代의 女性이 比較的 이러한 影響을 받기 쉽다고 報告하였다.

松井^{5,6)}은 구리옥살 (Glyoxal) 樹脂加工에 있어서는 모노겐을 使用 70°C, 10分間 強한 條件에서 洗滌한 境遇 구리옥살 樹脂는 75μg/g 以下の 포름알데히드로 되며, 또한 加水分解性이 큰 尿素系는 抽出溫度에 따른 溶出量의 影響이 크다고 하였다.

日本化學纖維協會^{7,8)}는 포름알데히드의 移染研究結果에서 吸濕性이 큰 纖維인 綿, rayon, 또는 纖維構造에 포름알데히드와 親和性있는 官能基 —CONH₂를 가진 羊毛, nylon纖維등은 移染이 쉬운 傾向을 나타낸다고 報告하였다.

黒木⁹⁾은 1973~1975年 까지의 Cellulose系 纖維素材의 防皺, 防縮加工, Wash & wear 加工에 關한 加工技術의 動向을 報告하였다.

國內에서 포름알데히드에 關한 報告로서, 宋石圭^{10,11)}

는 포름알데히드를 樹脂加工製品으로 부터 防止한다는 것은 生産에서 最終流通段階에 이르기까지 모든 分野에서 철저히 管理하므로써 可能하다고 하였다.

金聲連¹²⁾등이 市販乳幼兒用과 成人用 衣類製品에 含有된 포름알데히드량을 報告하면서 現在 國內纖維製品에 含有된 포름알데히드含量이 過多함을 指摘하고 이에 對한 規制와 低포름알데히드化 加工의 必要性을 指摘하였다.

以上的 研究結果를 綜合하여 보면, 포름알데히드는 人體에 影響을 가져오므로 纖維製品의 低포름알데히드化의 必要性을 自覺하고 適正加工劑의 選定, 加工條件의 設定 및 工程管理面의 重要性등이 強調되고 있다.

이에 본 研究에서는 現在 市販되는 代表的 綿 및 綿/polyester, 의 樹脂加工布의 保存期間中 遊離포름알데히드含量의 經時變化, 接觸되는 他織物로의 移染過程, 그리고 洗滌에 의한 除去效果 등 樹脂加工布中의 遊離포름알데히드의 居動을 살펴 봄으로 加工直後, 縫製後 保管되었다가 消費者에게 넘겨지는 流通段階와, 消費者에 依해 使用되는 中에 害를 미치지 않는 程度의 포름알데히드의 量, 즉 纖維 1g에 含有된 포름알데히드의 量이 75μg/g을 超過하지 않는(A·A法)²⁾ 安全值를 確保할 수 있는 길을 摸索하고자 하였다.

II. 實驗

II-1. 試料

試料布는 樹脂의 種類가 다른 綿織物 2種과 綿/polyester混紡織物 2種 모두 4種을 使用하였다. 이들 試料布는 工場에서 提供받았으며, 名 試料布의 諸元은 <Table 1>과 같다

<Table 1> 試料布의 特性

試料	纖維種類	組織	樹脂成分	遊離 Formaldehyde의 含量(μg/g)
A	cotton 100%	平織	glyoxal 2%	87.27
B	cotton 100%	平織	melamine M-3 25%	995.15
C	cotton 35%+Polyester 65%	平織	glyoxal 11%	126.16
D	cotton 35%+Polyester 65%	綾織	melamine M-3 2%/glyoxal 7%	203.64

<Table 2> 洗劑의 特性

種類	活性分	P·H
alkali性 合成洗劑	陰 ion系(A. B. S)	10.3
中性 洗劑	非 ion系	6.1
alkali性 固型 비누	脂肪酸鹽	10.5

試藥으로는 formalin, acetic-acid, acetylacetone, ammonium acetate 등 모두 特級試藥을 使用하였다.

洗劑로는 代表的인 alkali性合成洗劑, 中性洗劑(日製), alkali性固型비누 3種類를 選擇하였는데, 그 組成은 <Table 2>와 같다.

II-2. 實驗方法

II-2-1. 포름알데히드의 定量

포름알데히드의 定量試驗은 acetylaceton法(A·A法)에 의하였다.

(가) 試驗液의 調製

① 纖維를 가늘게 切斷시켜 sample로 하여 試料 約 1gr을 200ml의 共栓프라스크에 正確하게 秤量하여 取하고 精製水 100ml을 正確하게 加한다음 密栓한다.

② 40°C의 恒溫槽中에서 종종 흔들면서, 1時間 抽出하고 이 液을 glass filter (1G-2)로 溫時 濾過하여 試驗液으로 한다.

(나) 試驗

① 試驗溶液 및 포름알데히드 4μg/g을 含有하는 標準液(K)을 正確히 各各 5.0ml씩 取하고 各各에 acetylaceton試藥 5.0ml을 加해 40°C의 恒溫槽에서 30分間 加溫한 後 常溫에서 30分間 放置한다.

② 精製水 5.0ml에 acetylaceton試液 5.0ml을 加하고 前記 가와 同一한 方法으로 操作한 것을 對照液으로 하여 415mμ에 있어서의 標準포름알데히드 및 抽出 試驗液의 吸光度 A 및 As을 測定한다.

③ 따로 試驗溶液 5.0ml를 取하고 acetylaceton試藥 代身 精製水 5.0ml을 加해서 同一한 方法으로 處理한 다음 精製水를 對照液으로 하여 同一한 波長에서 吸光度 Ao를 測定한 후 다음식에 따라 試料 1gr에 對한 포름알데히드 溶出量을 算出하였다.

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

II-2-2. 포름알데히드含量的 經時變化.

試料를 1gr씩 取하여 (1)空氣中에 開放한 狀態 (2) poly bag속에 넣고 密封한 狀態 (3) 유리試藥瓶에 密封한 狀態의 3가지 保管條件으로 區分하여 23°C 65R-H 狀態의 incubator中에서 保存하여 5日, 10日, 20日, 30日 經過後의 포름알데히드含量을 II-2-1.에 따라 測定하였다.

II-2-3. 포름알데히드의 他纖維物에의 移染

試料 1gr에 白綿布 1gr을 接着密封한 후 poly-bag에 넣고 密封한 후 23°C 65 R·H 狀態의 incubator中에 保存하여 5日, 10日, 20日, 30日 經過後에 다른 白綿布 및 原布中의 포름알데히드含量을 II-2-1에 依해 測定하였다.

II-2-4. 洗滌에 依한 포름알데히드의 除去效果

試料 1gr씩을 3個의 bottle에 各 所定의 0.2%의 洗劑溶液 10ml와 銅鐵 10個씩 넣고, lauder-o-meter水槽의 溫度를 40°C로 하고 40~50r. p. m의 速度로 40分間 回轉시켜 洗滌한 後 100ml의 精製水로 갈아넣고 3分間 행구기를 3回 反復하였다. 다음 이것을 空氣中에 乾燥시켜 洗劑種類와 洗滌回數에 따른 포름알데히드

含量的 變化를 II-2-1에 따라 測定하고 다음식에 따라 洗滌率을 算出하였다.

$$R = \frac{C}{C_0} \times 100\%$$

Co: 洗滌前 formaldehyde의 含量

C: 洗滌後 " "

II-2-5. 洗滌後의 포름알데히드含量的 經時變化

試料를 1回洗滌後 poly-bag에 密封한 後 5日, 10日, 20日, 30日 經過後에 따른 포름알데히드含量을 II-2-1에 依해 測定하였다.

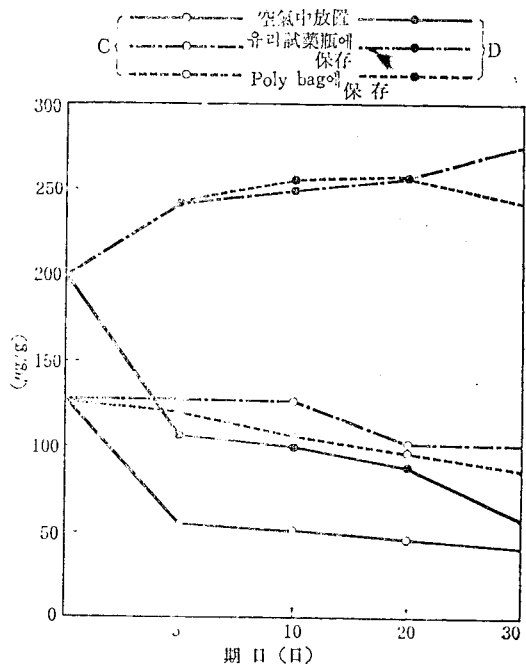
以上的 모든 實驗은 3回 測定하여 그 平均値를 算出하였다.

III. 結果 및 考察

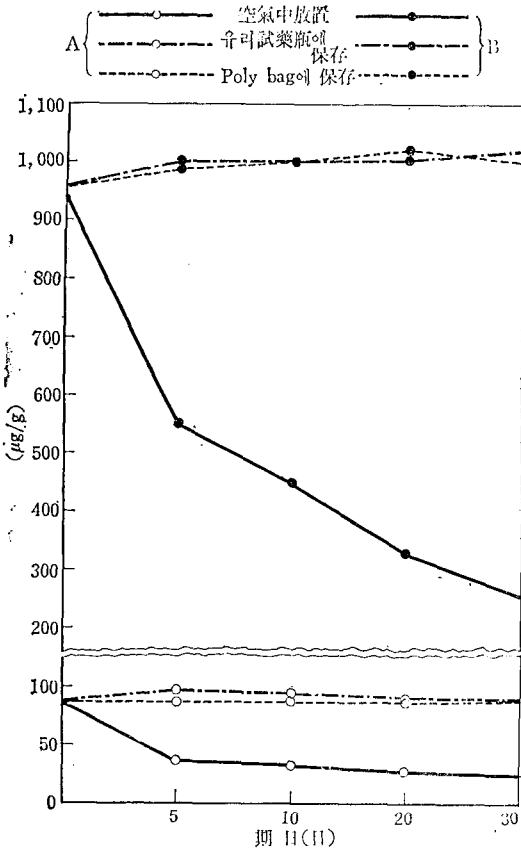
III-1. 포름알데히드含量的 經時變化

綿 및 綿/polyester 樹脂加工布의 保管中 포름알데히드含量的 經時變化는 <Fig. 1, 2>로 表示하였다.

이에 마르딘 <Fig. 1>에서 glyoxal(11%) 樹脂加工布의 撓偶 保存中 時間의 經過에 따라 漸次 減少하여 포름알데히드含量은 30日 經過後 原布 126μg/g에서 空氣中에 放置했을 때 41μg/g으로 顯著한 減少를 보였고, poly bag에서는 87μg/g, 유리 試藥瓶에서는 109μg/g로 나타나 空氣中에서 가장 많이 發散되고 poly bag, 유리



<Fig. 1> 綿/polyester 樹脂加工布의 Formaldehyde 含量的 經時變化



<Fig. 2> 綿樹脂加工布의 Formaldehyde含量的 經時變化

試藥瓶順으로 密閉의 程度에 따라 發散이 抑制되고 있다.

melamine M-3(2%)/glyoxal(7%) 樹脂加工布는 繼續減少하여 포름알데히드含量은 30日經過後 原布 204μg/g에서 空氣中에 放置했을 때, 63μg/g으로 顯著的減少를 보인 반면, poly bag에서는 오히려 增加를 보여 20日 經過後에는 264μg/g까지 增加를 보이다 그 후 漸次減少하여 30日經過後 242μg/g에 이르렀다. 한편 유리試藥瓶中에서는 繼續포름알데히드의含量이 增加를 보여 30日經過後 279μg/g까지 增加를 하였다.

<Fig. 1>에서 glyoxal(2%) 樹脂加工布의 境偶 포름알데히드含量은 30日經過後 原布 87μg/g에서 空氣中에 放置했을 때 22μg/g으로 減少를 보였으나 poly bag 및 유리試藥瓶에 保存된 試料는 保存期間中 增減을 나타내지 않았다.

Melamine M-3(25%)樹脂加工布의 포름알데히드含量은 많았으나 時間이 經過함에 따라 顯著히 減少하여 30日經過後 原布 955μg/g에서 空氣中에 放置했을 때 262μg/g까지 減少를 나타내었다. 그러나 poly bag中에서는 保存中 포름알데히드含量은 도리히 增加하여 20日

에는 1,013μg/g까지 增加를 보이다 漸次 減少되어 30日 經過後에는 1,003μg/g을 나타냈다. 한편 유리試藥瓶에서는 繼續 增加되어 1,016μg/g으로 增加를 보였다.

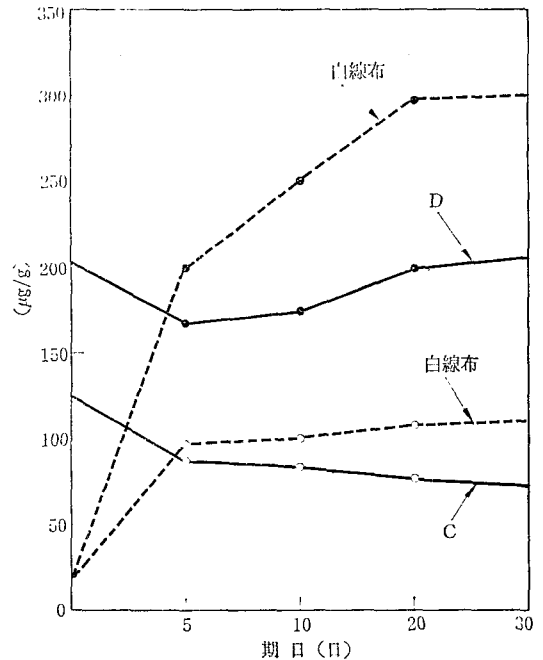
以上으로보아 全般的으로 空氣中에 放置했을 때에는 樹脂의 種類에 關係없이 포름알데히드含量이 顯著히 減少되고있으나 poly bag과 유리試藥瓶속에서는 포름알데히드의 發散이 抑制되고 있음을 볼 수 있어, glyoxal 樹脂加工布는 保存期間中 포름알데히드含量이 多少減少현상을 나타냈으나, melamine M-3樹脂가 添加된 樹脂加工布는 poly bag과 유리試藥瓶에 保存했을 때 오히려 포름알데히드含量의 增加를 나타내고있다. 이것은 加工된 樹脂中 特히 melamine系는 保存中에도 分解가 進行되어 포름알데히드가 繼續發生하고 있음을 보여 주고 있다. 이 結果로 樹脂를 적게 使用한 樹脂加工布를 空氣中에 오래 放置했을 경우 安全值 75μg/g 以下로 減少시킬 수 있다.

Ⅱ-2. 포름알데히드의 他織物에의 移染

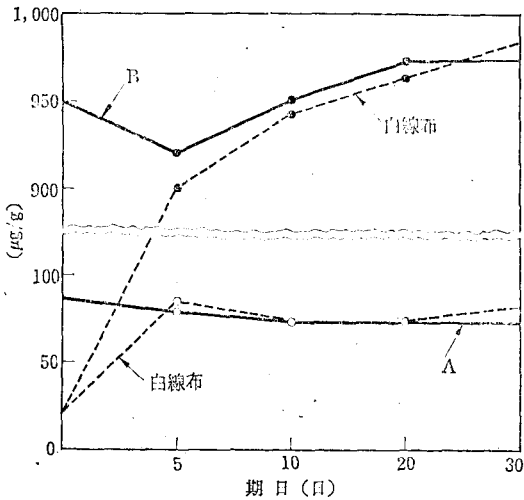
樹脂加工布가 다른 織物과 함께 保存되었을 때 포름알데히드의 他織物에의 移染에 關한 實驗結果는<Fig. 3,4>와 같다,

<Fig. 3>은 綿/polyester樹脂加工布와 白綿布의 合封後의 포름알데히드含量의 經時變化를 나타낸 것이다.

glyoxal樹脂(11%)加工布와 白綿布를 合封했을 때 5日 經過後 포름알데히드含量은 原布 126μg/g에서 85



<Fig. 3> 綿/polyester 樹脂加工布와 合封한 白綿布에의 移染



〈Fig. 4〉 綿樹脂加工布와 合封한 白綿布에의 移染 μg/g로 減少를 나타냈으나 白綿布는 19μg/g에서 99μg/g으로 原布보다 높은 포름알데히드를 含有하여 顯著한 移染을 보이고 있고 5日以上の 經過는 原布나 白綿布 모두 포름알데히드含量에 큰 變化를 보이지 않았다. melamine M-3(2%)/glyoxal(7%) 樹脂加工布와 白綿布를 合封하였을 때 5日經過後 포름알데히드含量은 原布 204μg/g에서 167μg/g로 減少를 나타냈으나 그후 증가되어 30日經過後에는 206μg/g으로 증가를 보였다. 白綿布는 19μg/g에서 206μg/g으로 移染되고 30日經過後는 301μg/g의 移染을 나타냈다.

〈Fig. 4〉는 綿樹脂加工布와 白綿布의 合封後의 포름알데히드含量의 經時變化를 表示한 것인데 glyoxal樹脂(2%) 加工布와 合封한 白綿布는 처음 5日間 顯著히 移染增加되고 그후 큰 變化없이 30日經過後 19μg/g에서 78μg/g의 移染을 보였다. 原布는 減少되어 30日經過後 87μg/g에서 70μg/g으로 減少됐다.

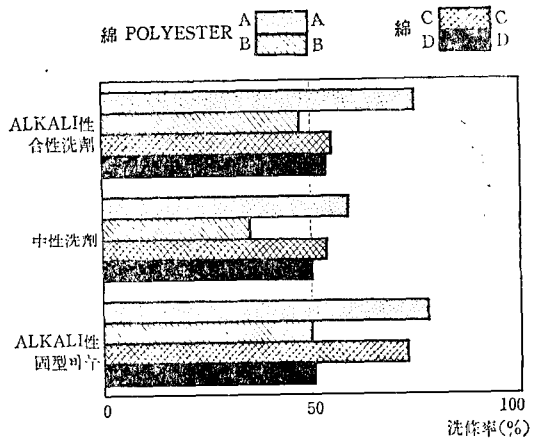
melamine M-3(25%) 樹脂加工布와 合封한 白綿布는 처음 5日間 크게 移染되어 30日經過後 포름알데히드含量은 19μg/g에서 994μg/g의 移染增加를 보였고 原布는 5日까지는 若干減少를 나타낸 후 다시 增加되어 30日經過後에는 原布와 거의 같은 포름알데히드含量을 나타냈다.

以上으로부터 melamine M-3을 使用한 樹脂加工布는 他織物에 移染을 준 後에도 保存期間中 繼續 포름알데히드含量은 增加되고 있음을 나타낸다. 이것은 前述한 바와 같이 加工된 樹脂가 分解를 繼續하여 포름알데히드를 發生하고 있음을 알 수 있다. 여기서 한가지 注目되는 것은 〈Fig. 3〉의 綿/polyester混紡加工布에 있어서는 30日經過後에는 原布보다는 合封移染된 白綿布의

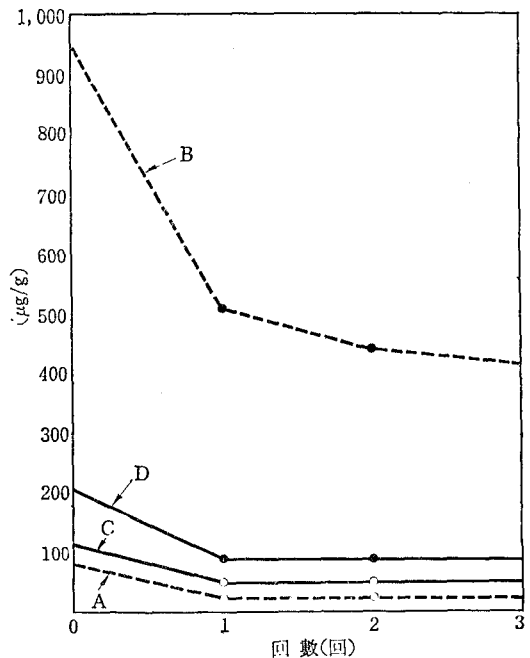
포름알데히드含量이 높아져 있으며 〈Fig. 4〉의 綿加工布에 있어서는 어느 時間(約 5日)이 經過한 後에는 原布와 白綿布中의 포름알데히드의 含量이 同一하게 平衡에 到達되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 事實은 樹脂加工布의 포름알데히드의 含量과 移染되는 量은 纖維의 種類와 纖維의 活性基에 크게 影響을 받고 있음을 볼 수 있어 polyester보다는 綿이 遊離포름알데히드를 多量含有하게 하고 또한 쉽게 多量移染되는 것을 意味한다.

Ⅲ-3. 洗滌에 依한 遊離포름알데히드의 除去效果

洗滌에 依한 포름알데히드 含量變化를 洗劑種類에



〈Fig. 5〉 洗劑種類에 따른 洗滌率



〈Fig. 6〉 洗滌回數에 依한 Formaldehyde의 含量變化

다른 洗滌性을 <Fig. 5>에, 洗滌回數에 따른 포름알데히드含量變化를 <Fig. 6>에 表示하였다.

<Fig. 5>에 依하면 樹脂種類에 關係없이 洗滌에 依해 50%內외의 포름알데히드가 除去되고 있으며 洗劑의 種類에 따른 洗滌性은 alkali性 固型비누>alkali性 合成洗劑>中性洗劑의 順으로 되어 있다.

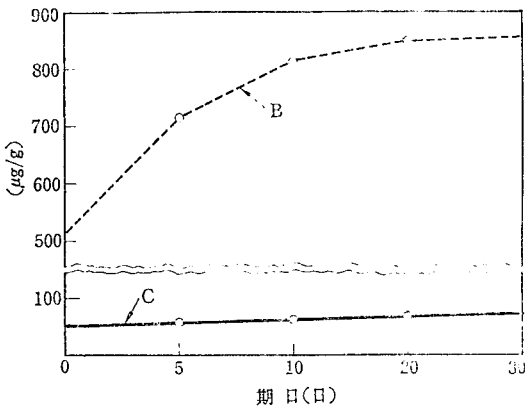
이에 따르면 대체로 alkali性이 높은 洗劑가 모든 試料에 對해 洗滌性이 優秀하며, 적절한 洗劑選擇은 포름알데히드含量의 相當量을 減少시킬 수 있음을 나타내고 있다.

<Fig. 6>은 洗劑로써 市販 alkali性 合成洗劑를 使用하여 反復洗滌할 때의 포름알데히드含量의 變化를 表示한 것으로 이 結果를 보면 原布의 纖維, 樹脂의 種類에 關係없이 3회洗滌에서 가장 많은 量이 除去되고, 3회洗滌에서 50%以下로 平衡에 到達되고 있다.

以上으로보아 적절한 洗滌은 遊離포름알데히드含量을 減少시키는데 크게 効果的임을 알 수 있다.

III-4. 洗滌後의 포름알데히드含量의 經時變化

樹脂加工布를 市販 alkali性 合成洗劑로 1회洗滌後 poly bag속에 密封후 포름알데히드含量의 經時變化를 <Fig. 7>로 表示하였다.



<Fig. 7> 1회 洗滌後 Formaldehyde의 經時變化

이에 依하면 모두 洗滌後에도 保存期間이 經過함에 따라 포름알데히드含量은 다시 增加되고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 事實은 洗滌後에도 樹脂는 分解를 繼續하고 있음을 알 수 있었고, melamine M-3을 使用한 樹脂加工布가 洗滌後 保存期間에 따른 포름알데히드含量의 增加가 glyoxal樹脂加工布보다 더욱 顯著함을 알 수 있다.

IV. 結 論

現在 市販되는 綿 및 綿/polyester 樹脂加工布의 保存期間中 遊離포름알데히드含量의 經時變化, 他織物로의 移染過程, 그리고 洗滌에 依한 除去效果 및 洗滌後의 經時變化등 樹脂加工布中の 遊離포름알데히드의 居動을 分析하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 保存期間中 遊離포름알데히드含量의 經時變化는 放置條件에 따라서 空氣中放置>poly bag에 保存> 유리試藥瓶에 保存의 順으로 포름알데히드含量이 減少되었고, 樹脂種類에 따라서, glyoxal樹脂는 保存期間中 遊離포름알데히드含量이 全般的으로 減少한데 비해, melamine M-3을 使用한 樹脂布는 poly bag과 유리試藥瓶에 保存했을 때 增加現象을 나타낸다.

2. 他織物로의 移染過程에서는 樹脂種類에 따라 glyoxal樹脂보다 melamine M-3을 使用한 樹脂布가 더욱 移染이 잘되며, 樹脂加工布의 포름알데히드含量과 移染되는 量은 綿이 綿/polyester보다 遊離포름알데히드를 多量含有하고 多量移染된다.

3. 洗滌에 依한 포름알데히드의 除去效果는 洗劑種類에 따른 洗滌性은 alkali 固型비누>alkali性 合成洗劑>中性洗劑의 順으로 나타났다. 洗滌回數에 依한 포름알데히드 含量變化는 1회洗滌에서 가장 많이 除去되고 洗滌回數가 增加함에 따라 포름알데히드의 含量은 低下되지만 3회洗滌에서 거의 平衡에 到達하였다.

4. 1日洗滌後 密封保存했을 때에는 保存期間에 따라 포름알데히드含量은 增加現象을 가져왔는데 glyoxal樹脂보다 melamine M-3을 使用한 樹脂布가 顯著的한 增加를 나타내었다.

以上的 實驗結果를 綜合하여 다음의 結論을 내리면, 流通時 樹脂加工布와 樹脂製品을 保存할 때는 poly bag 使用보다는 空氣中에 그대로 放置하는 것이 포름알데히드含量을 低下시킬 수 있는 要因이 된다.

포름알데히드는 他織物에 移染을 가져오므로 陳列配置時에는 充分한 考慮가 必要함과 徹底한 洗滌은 어느 정도 포름알데히드含量을 低下시킬 수 있다.

引 用 文 獻

1. Saddler, Hollen, *Textile*, 3rd Ed, New York, The Macmillan Co., 1968.
2. 官報第14323號, 有害物質을 含有する 家庭用品의 規制에 關する의 法律施行規則(昭 49.9.26. 厚生省令 第34號)

3. Hövding, G., Contact Eczema Due to Formaldehyde in Resin Finish_d, Textiled. *Acta Dermatoven.* (stockholm). **41**, 194, 1961.
4. Malten, K. E., Textile Finish Contact Hypersensitivity. *Archs. Derm.* **89**(2), 215, 1964.
5. 松井武夫, ホルマリン対策における 低ホルムアルデヒド およびノンホルムアルデヒド加工について(1) 繊維加工, **28**(1), 27, 1976.
6. —. ホルマリン対策における 低ホルムアルデヒド およびノンホルムアルデヒド加工について(2) 繊維加工, **28**(2), 16, 1976.
7. 日本化学繊維協會, 繊維製品のホルマリン規制について(昭 50. 4)
8. —. ホルムアルデヒド移染に関する特別研究(昭 50. 7)
9. 黒木富男, 無ホルマリン加工の動向, 繊維工學, **29**(3), 39, 1976.
10. 宋石圭, 樹脂加工과 포르마린減少對策, 織物検査. **3**(7), 27, 1975.
11. 宋石圭, 樹脂加工과 포르마린減少對策 (2), 織物検査. **3**(11), 10, 1975.
12. 金聲連外, 纖維製品에 含有된 포르마린, 中央日報. **7**, 1976.