

洗滌條件이 織物에의 Calcium沈着에 미치는 영향

文 英 愛·姜 蕙 遠·金 聲 連*

延世大學校 家政大學 衣生活科

The Effects of Laundering Conditions on Calcium Deposition on the Fabric

Young Ae Moon, He Won Kahng, and Sung Reon Kim*

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

Abstract

The influence of laundering conditions on calcium deposition on the fabric was studied by repeated laundering the cotton fabric with soap in the hard water of 200 P.P.M. CaCO_3 .

The experimental variables were:

- 1) soap concentrations (0.06%, 0.13%, 0.25%),
- 2) water contents in the fabric after hydroextraction. (65%, 150%, 315%),
- 3) builders (Na-EDTA, sodium carbonate, sodium metasilicate),
- 4) washing cycle (5, 10, 15, 20 cycles).

The fabric was washed for 15 minutes at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ in a washing machine (Model; Gold Star Wp-2005) under the similar conditions with those of home laundering, and rinsed 5 times for 5 minutes.

The amount of calcium deposits on the fabric was determined by the EDTA-Back titration method described by Wasserman and Basch.

Results of this study were follows:

- 1) The amount of calcium deposits on the fabric increased with increasing wash cycles.
- 2) During the rinsing process, residual calcium content on the fabric increased with water content in the fabric after hydroextraction.
- 3) The amount of calcium deposits on the fabric decreased with the increasing soap concentration above the equivalent amount of calcium ion content in the water.
- 4) Sequestering agents and alkaline builders influenced the amount of calcium deposits on the fabric. The amount of calcium deposits on the fabric was in the order of sodium metasilicate, sodium carbonate, nonbuilder, and EDTA.

I. 緒 論

洗滌이 되풀이되는 중에 織物에는 calcium이 沈着하

게 된다. 이와같은 織物에의 calcium 沈着의 원인에는 硬水中 Ca^{++} , Mg^{++} 등의 금속이온이 함유가 가지고 있는 酸性基와의 ion교환과 洗劑와 結合하여 不溶性 沈澱을 形成하고 이 沈澱이 織物上에 沈着되는 두가지

* 서울大學校 家政大學
College of Home Economics, Seoul National University.

경우를 생각할 수 있다.²⁾ 이러한 織物에의 calcium 沈着은 洗滌效果를 감소시키며,¹¹⁾³⁾⁸⁾ 織物의 특수 加工效果에 손상을 준다는 여러가지 報告가 있다.^{4)~12)}

비누는 硬水中의 calcium, magnesium 등의 금속이온과 反應하여 不溶性 금속비누를 만들어 洗滌에 있어서 비누를 낭비할 뿐만 아니라 生成된 不溶性 금속비누 沈澱이 織物에 附着되어 洗滌效果를 떨어뜨리고, 洗滌이 되풀이되는 동안 不溶性 금속비누가 織物에 蓄積되어 洗滌物이 黃變하고 광택이 없어지며 촉감이 거칠어지고 不快한 냄새가 생기는 원인이 되기도 한다.¹¹⁾ 그리고, 不溶性 금속비누 沈澱은 織物에 沈着되면서 洗滌液中の 汚染을 吸着하여 再汚染을 增加시키므로써 洗滌效果를 감소시킬 수 있다.

Deffosse와 Carfagno⁸⁾는 硬水로 洗滌할때 洗滌條件이 織物의 防燃性에 미치는 영향에 관한 研究에서 一般적으로 nonphosphate carbonate detergent가 硬水中의 금속이온과 結合하여 生成된 carbonate salts 沈澱物은 織物의 촉감을 거칠게하고 變色시키는 원인중의 하나가 되며, 비누와 硬水中의 calcium ion과 結合하여 生成된 calcium soap 역시 織物을 變色시키며, 織物에 남아있어 기름과 같은 촉감을 주고, 洗濯機의 쉽게 고칠수 없는 부분에 沈着되어 洗濯機의 수명을 단축시킨다고 하였다.

이와같이 織物에의 calcium 沈着은 洗滌效果를 감소시키며, 최근 防燃加工 織物의 防燃性 喪失 및 durable-press加工 織物의 edge abrasion (collar와 cuffs같은 가장자리 부분의 마모)과 밀접한 관계가 있음이 여러 연구자들^{4)~12)}에 의하여 報告되었다.

Martin과 Miller⁴⁾는 織物의 防燃작용에 calcium salts가 미치는 영향에 대한 研究에서 洗滌을 되풀이하는 동안 비누를 使用하여 洗滌한 織物이 carbonate가 주성분인 nonphosphate detergent로 洗滌한 織物보다 防燃性 喪失이 더 컸는데, 이는 硬水에서 비누로 反復洗滌하는 동안 織物에 可燃性 calcium stearate가 沈着되었기 때문이었고, 한편 carbonate가 주성분인 nonphosphate detergent로 洗滌할 경우에는 calcium carbonate의 형태로 織物에 calcium salts가 沈着된다고 報告하였다.

Morris와 Parto⁶⁾는 durable-press 加工한 織物을 carbonate detergent, phosphate detergent 그리고 carbonate와 phosphate 助劑만으로 硬水로 洗滌할때 織物의 edge abrasion을 研究한 結果 edge abrasion은 carbonate detergent로 洗滌하였을때 가장 심하고, 그 다음이 carbonate builder, phosphate detergent, 그리고 phosphate builder의 순서로 덜하였으므로 이러한 edge

abrasion은 洗滌할때 硬水中의 calcium ion과 結合하여 生成된 calcium soap의 織物에의 沈着과 직접적인 관계가 있음을 報告하였다.

근래에, 硬水軟化劑로 몇가지 化合物들이 개발되었다. 이들 硬水軟化劑는 硬水中의 금속이온과 結合하여 可溶性 착염을 生成하여 硬水を 軟化한다. 一般적으로 널리 알려져 있는 금속이온 封鎖劑로는 sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), sodium nitrilotriacetate (Na-NTA), sodium ethylenediaminetetraacetic acid (Na-EDTA)가 있다. 이외에 洗劑의 助劑로 많이 使用되고 있는 sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium metasilicate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)와 같은 알칼리鹽이 magnesium 또는 calcium과 反應하여 CaCO_3 , CaSiO_3 , MgCO_3 , MgSiO_3 와 같은 不溶性염을 生成하므로써 硬水を 軟化할 수 있다. 硬水軟化劑로 금속이온 封鎖劑를 使用하였을 경우에는 沈澱을 生成하지 않으나 알칼리鹽을 使用하였을 때에는 沈澱이 生成되어 洗液을 흐리게하고, 洗濯을 되풀이하는 동안 織物에 沈澱物이 축적되기도 한다.¹⁾³⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾

김¹⁾은 一般洗滌에서 洗滌이 끝난 後 洗滌物로 부터 洗液을 가능한 한 짜버리는 것이 効果的인 헝구기 방법이라고 하였다. 이것은 헝구기 과정에서는 洗劑의 濃도가 낮아서 汚染을 乳化, 分散할 능력이 없기 때문에 洗液과 함께 헝구기로 넘어온 汚染은 洗滌物에 다시 附着될 가능성이 크기 때문이다. 따라서 헝구기 과정에서 洗滌物의 脫水 정도는 硬水洗滌時 織物에의 calcium 침착에도 영향을 미칠 것이다.

이상의 文獻에서 살펴 본 바와 같이, 洗滌할때 不溶性 금속비누의 生成 및 織物에의 沈着을 방지 또는 감소시키는 것은 効果的인 洗滌과 織物의 特性 및 加工效果의 保存을 위하여 중요하다고 생각된다. 그리고, 硬水로 洗滌할때 비누의 使用이 不溶性 금속비누의 織物에의 沈着에 큰 영향을 준다고 생각할 때 비누에 alkali 助劑 및 금속이온 封鎖劑의 添加는 不溶性 금속비누의 織物에의 沈着에 영향을 미칠 것으로 생각된다

本 研究의 目的은 硬水로 洗滌할때 洗滌條件 즉 洗滌回數, 헝구기 과정에서 脫水 후의 洗液含水量, 添加 助劑의 종류 및 비누의 농도를 달리할 때 이들 變因이 織物에의 calcium 沈着에 미치는 영향을 검토하는데 있다.

洗滌할때 織物에 沈着된 calcium의 定量 방법에는 radio isotope를 이용한 radio tracer方法²⁾과 질산과 같은 酸을 이용한 acid extraction⁵⁾도 있으나 本研究에서는 織物上의 calcium 定量절차가 간편하고 精確한

EDTA-Back titration 方法을 使用하였으며, 그 滴定 終차는 Wasserman과 Basch²¹⁾의 研究에서 報告된 方法이 準하였다.

II. 實 驗

II-1. 試驗布 및 試藥

II-1-1. 試驗布

試驗布는 市販되고 있는 綿당목을 Na₂CO₃ 10% (o.w.f.), 液比 30:1로 100°C에서 3時間 精練한 後 공기중에서 自然乾燥시켜 使用하였다. 試驗布로 使用한 綿당목의 特性은 <Table 1>과 같다.

II-1-2. 試 藥

- 1) Disodium salt of ethylenediaminetetraacetic 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 島久藥品株式會社)
- 3) 비누: 市販 Ivory(水分 12.8%, 비누分 99.4%)
- 4) Sodium metasilicate: 試藥一級(日本 kishida 化學株式會社)
- 5) Sodium carbonate: 試藥一級(日本 和光純藥工業株式會社)
- 6) 기타試藥: 試藥一級을 그대로 使用하였다.

II-3. 實驗方法

II-2-1. 洗 滌

- 1) 洗滌기구: 洗滌에는 一般家庭用 半自動 渦流式 洗濯機(Model: 金星 WP-2005)를 使用하였다.
- 2) 洗滌水: 硬度 200ppm(CaCO₃)의 硬水를 만들기 위하여 수도물(50ppm, CaCO₃) 6l를 洗濯槽에 넣고 CaCl₂ 溶液(1M)을 所定量 加한 後 1분동안 稼動시켜 잘 混合한 것을 洗滌水로 使用하였다.
- 3) 洗滌方法: ①먼저 洗濯槽에 所定 硬度的의 수도물 6l(液比 30:1, 溫度 23±1°C)를 넣은 後, 指定量의 助劑를 添加하고 1분동안 稼動시켜 잘 溶解시켰다. ②여기서 所定量의 비누를 넣어 다시 약 2분동안 稼動하여

비누를 溶解시킨 後 液比를 맞추기 위한 綿布(dummy load)에 試驗布를 附着시킨 것을 넣어 洗滌하였다. ③洗滌時間은 15분동안 實施한 後 指定된 含水量까지 洗滌物의 洗液을 除去한 다음 洗滌時와 같은 硬度的의 硬水로 5분씩 5회헝구고 遠心脫水장치로 5분동안 脫水(洗滌物의 含水率: 65%)한 後 공기중에서 自然乾燥시켰다. ④헝구기 과정에서 每회 헝글때마다 洗液을 指定된 含水量까지 除去하였다.

II-2-2. 織物에 沈着된 Calcium(Ca⁺⁺)의 定量

1) 定量方法: 織物에 沈着된 calcium의 定量은 EDTA-Back titration法²¹⁾에 의하여 다음과 같은 과정에 따라 分析하였다.

- ①洗滌이 끝난 試驗布를 0.4~0.5g을 취하여 精確하게 秤量한 다음 이를 잘게 잘라 100ml-erlenmeyer flask에 넣는다. ②여기에 0.01M-EDTA 溶液을 正確하게 5ml 또는 10ml를 添加하고, 증류수 15~20ml를 넣은 다음 buffer solution(pH=10)을 少量 加하여 10~15분동안 끓인다. ③그後 溶液만 decantation으로 glass filter (1G-2)를 통하여 여과하고 다시 뜨거운 물을 시료가 담긴 각각의 flask에 15~20ml넣어 5분동안 끓인다. ④溶液과 시료를 定量的으로 glass filter에 옮겨 여과하고 少量의 뜨거운 물로 3~4번 織物을 水洗하여 여과한다. ⑤여과 終차가 끝난 溶液에 buffer solution pH=10(Mg-EDTA 포함)을 0.5ml정도 加하여 pH=10을 맞추고 指示藥 Eriochrome-Black T를 少量 加하여 sky blue가 되게 한다음 0.01M-CaCl₂로 5ml microburet을 使用하여 滴定하였다. ⑥滿定の end point는 sky blue가 violet으로 變色되는 점으로 하였다.

2) 계산방법: 織物에 存在하는 calcium의 量(ppm. CaCO₃)은 다음 式에 따라 계산하였다.

$$CaCO_3 \text{ (p.p.m.)} = \frac{[(B-A) \times f] \times 1}{W} \times 10^3$$

- A: 0.01M-CaCl₂의 量(ml)
- B: blank test에 所要된 CaCl₂의 量(ml)
- f: 滿定에 使用된 0.01M-CaCl₂의 factor
- W: 織物의 무게(g)

Table I. Characteristics of fabric

Material	cotton
Weave construction	plain
Fabric count (ends & picks/5cm)	80×80
Thickness	0.34mm
Calcium contents	315 P.P.M (CaCO ₃)
Yarn number {warp weft}	9.6 tex 11.8 tex

III. 結果 및 考察

III-1. 洗滌回數가 織物에의 calcium 沈着에 미치는 영향

反復洗滌이 織物에의 calcium 沈着에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 비누의 濃度를 硬水中의 calcium과 當量이 되는 0.06%로 하여 5회, 10회, 15회, 20회의 洗滌을 施行한 後의 織物에의 calcium沈着量을 調査한

(1 2)

結果는 <Fig. I>과 같다. 洗滌이 反復됨에 따라 織物(加工이 되지 않은 精練綿布)에의 calcium沈着量은 초기 5회 洗滌에서 급격히 增加하였으나, 그 이후 부터는 calcium沈着量이 완만하게 增加하였다. 이는, 洗滌이 되풀이되는 동안 비누의 硬水中의 calcium ion이 結合하여 生成된 calcium 비누가 織物에 축적되었기 때문이다. 이 結果는 先行研究^{5) 6) 7) 8) 12)}에서 防燃加工한 綿織物과 durablepress加工 織物을 硬水로 反復洗滌할 경우 織物에의 calcium沈着量이 洗滌回數가 늘어남에 따라 增加한 結果와 비슷하다.

II-2. 洗滌後의 脫水率이 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향

洗滌後 헝구기 과정에서 織物의 洗液含水量이 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향을 檢討하기 위하여 脫水後 洗滌物에 남아있는 洗液量을 65%, 150%, 315%로 하여 洗滌하였다. 그 結果는 <Fig. II>와 같이 織物의 洗液含水量이 적을수록 calcium沈着量은 감소하였으며, 洗液含水量이 315%일 경우 織物에의 calcium沈着量이 422ppm (CaCO₃)으로 가장 높았고 65%와 150%일때에는 calcium沈着量이 314ppm과 334ppm으로 거의 같았다. 이는 헝구기前 織物로 부터 洗液을 완전히 除去함으로써 洗液中에 남아있는 calcium 비누가 헝구기로 移行되어 다시 織物에 附着되는 것을 줄일 수 있기 때문이다.

III-3. 비누의 濃度가 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향

비누의 濃度가 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향을 알아보기 위하여 비누의 濃度에 따른 20회 洗滌後의 calcium의 沈着量을 檢討하였다. 이때, 織物의 洗液含水量은 315%로 하였으며, 그 結果는 <Fig. III>과 같다. 이에 따르면 비누의 濃度가 0.06%일 때 沈着量이 최고가 되고 비누의 濃度가 그 이상으로 增加할수록 織物에의 calcium沈着量이 감소하였다. 이는 비누의 濃度가 0.06%인 경우에는 비누의 濃度가 2.15mm/mole이고 洗滌水의 Ca⁺⁺ ion의 濃度가 2mm/mole이므로 當量에 해당되어 硬水中의 calcium과 비누가 모두 結合하여 calcium 비누를 形成하므로 生成된 calcium 비누를 分散시키는데 기여할 비누가 存在하지 않게되며 따라서 織物에의 calcium沈着量은 가장 높게된다. 그리고, 비누의 濃度가 0.06%보다 높은 경우에는 硬水中의 calcium과 結合하여 calcium 비누를 形成하고 남은 여분의 비누가 이들 calcium 비누를 分散시켰기 때문이라고 생각된다.

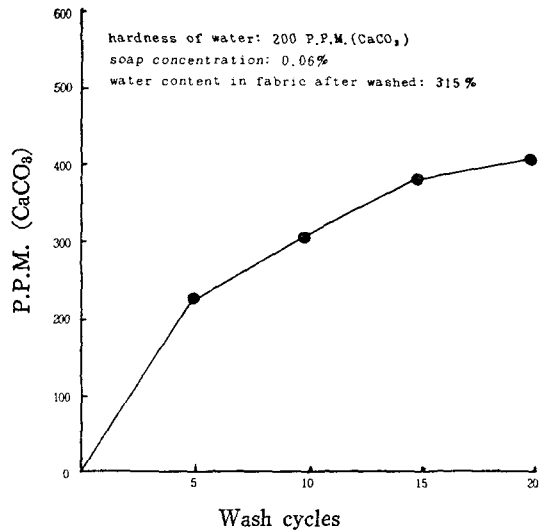


Fig. I. Effect of wash cycles on calcium deposition

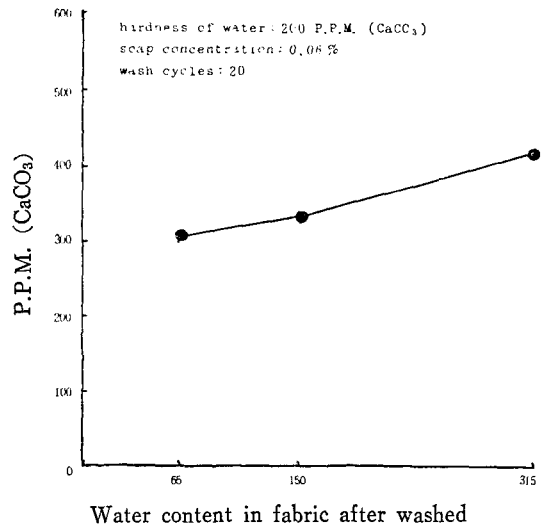


Fig. II. Effect of wash water content in fabric on calcium deposition

III-4. 助劑의 濃度가 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향

비누에 Na-EDTA, sodium metasilicate, sodium carbonate 등의 助劑를 添加할 때 助劑의 添加가 洗滌時 織物에의 calcium沈着에 미치는 영향을 살펴보았다. 비누의 濃度는 硬水中의 금속이온과 當量인 0.06%를 使用하였으며, 각 助劑의 濃度는 硬水中에 포함된 calcium과의 結合에 필요한 當量을 취하여 EDTA는 0.07%, sodium metasilicate 및 sodium carbonate는 0.02%로 하였고, 洗滌後 織物의 洗液含水量은 315%

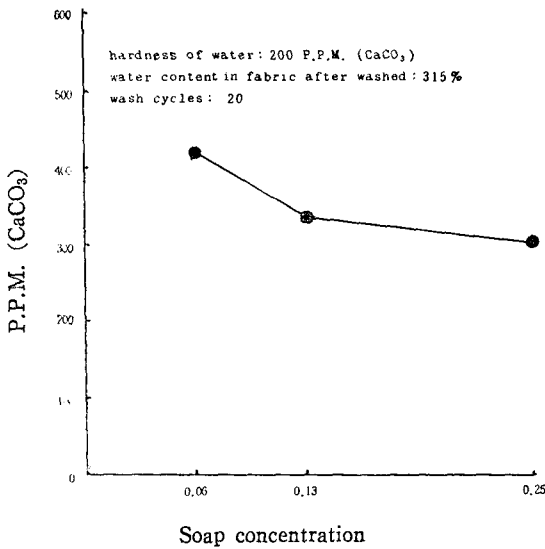


Fig. III. Effect of soap concentration on calcium deposition

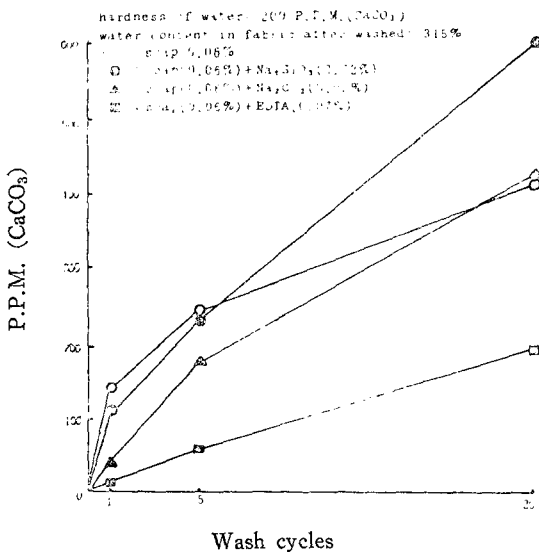


Fig. IV. Effect of builders on calcium deposition

로 하였다.

實驗結果는 <Fig. IV>와 같이 금속이온 封鎖劑인 EDTA를 添加한 경우 calcium 沈着量이 가장 낮았고, sodium carbonate를 添加하였을 경우에는 비누만으로 洗滌하였을 경우와 calcium 沈着量이 거의 비슷하였다 이들 助劑들이 calcium 沈着量에 미치는 영향이 서로 다른 이유는 EDTA의 경우 硬水中의 calcium ion과 結合하여 生成된 錯化合物은 물에 溶解되나, sodium carbonate와 sodium metasilicate는 calcium ion과 結合

하여 不溶性 沈澱을 形成하므로 洗滌中 이들 沈澱物들이 織物에 沈着되는 것으로 생각된다.

IV. 結 論

本研究의 結果는 다음과 같이 要約된다.

1) 洗滌回數가 增加함에 따라 織物에 沈着되는 calcium의 量은 增加하였다. 이는 洗滌이 되풀이되는 동안 不溶性 금속비누인 calcium 비누가 織物에 축적된 것을 의미한다.

2) 洗滌後 헹구기 과정에서 洗滌物에 含有된 洗液의 殘量이 많을수록 織物에의 calcium 沈着量도 增加하였다. 따라서 效果의인 洗滌을 위하여 洗滌後 洗滌物의 洗液을 완전히 除去하고 헹구기 과정으로 들어가는 것이 바람직하다.

3) 비누의 濃도가 硬水中의 Ca⁺⁺ ion의 當量이상으로 增加함에 따라 織物에의 calcium 沈着量이 감소하였다. 이는 비누의 濃도가 높을 경우 硬水中의 calcium과 結合하여 calcium 비누를 形成하고 남은 餘분의 비누가 이들 calcium 비누를 分散시켰기 때문이라고 생각된다.

4) 금속이온 封鎖劑 및 alkali 助劑의 種類에 따라 織物에의 calcium 沈着量에 큰 差異가 있었으며 助劑의 種類에 따른 織物에의 calcium 沈着量은 sodium metasilicate > sodium carbonate > 無助劑 > EDTA의 順이었다. 이는 硬水의 軟化작용에서 EDTA는 硬水中의 calcium ion과 結合하여 生成된 錯化合物은 물에 용해되나 sodium carbonate와 sodium metasilicate는 calcium ion과 結合하여 不溶性 沈澱을 形成하여 洗滌中 이들 沈澱들이 織物에 沈着되기 때문이라고 생각된다.

參 考 文 獻

- 1) 김성린, 이순원 共著; 被服管理學, 서울, 교문사, 1979.
- 2) Lambert, J.H.; Cationic Adsorption and Exchange as shown by Radiocalcium Tracer Studies, *Ind. Eng. Chem.* 42, pp.1394-1397, 1950.
- 3) Schwartz, A.M.; *Surface Active Agents and Detergents*, part II, New York, Interscience Publishers Inc., pp.510-512, 1958.
- 4) Martin, J.R. and Miller, B.; Effect of Calcium Salts on the Flammability Behavior of Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, 9, pp.20-24,

- 1977.
- 5) Le Blanc, R.B. and Le Blanc, D.A.; Flammability of Sleepwear Fabrics Laundered with Various Detergents, *American Dyestuff Reporter*, **62**, pp. 28-30, 1973.
 - 6) 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**, pp. 395-401, 1975.
 - 7) Adler, A. and Stensby, P.; Factors Influencing Flammability of Flame Retardant Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, **7**, pp. 15-18, 1975.
 - 8) Deffosse, T.C. and Carfagno, P.P.; The Effect of Laundering Practices on the Flame Retardance of Fabrics, *Textile Chemists and Colorists*, **6**, pp. 25-29, 1974.
 - 9) Le Blanc, R. and Le Blanc, D.A.; Effect of Calcium Deposits on Fire Retardant Cotton, *American Dyestuff Reporter*, **62**, p. 58 1973.
 - 10) Gulf Coast Section; How Impurities Affect Flame Retardancy, *Textile Chemists and Colorists*, **7**, pp. 28-44, 1975.
 - 11) Mohn, V.B.; *Flammability of Apparel*, Progress in Fire Retardancy Series, **7**, New York, Technomic Publishing Co. Inc., pp. 196-346, 1975.
 - 12) Brysson, R.J., Piccolo, B. and Walker, A.M.; Calcium Phosphorus Deposition During Home Laundering, *Textile Res. J.*, **41**, pp. 86-87, 1971.
 - 13) Cohen, H. and Linton, G.E.; Chemistry and Textile for the Laundry Industry, Textile Book Publishers Inc., 1961
 - 14) Downey, A.; Organic Chelation Agents, *Soap Chemical Specialties*, **42**, pp. 52-55, 1966.
 - 15) Warren, A.; Soluble Silicates as Detergent, *Soap and Chemical Specialties*, **39**, pp. 50-53, 1963.
 - 16) Vanwazer, J.R. and Tuvell, M.E.; Builders and Other Detergent Adjuvants for Water Washes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, pp. 552-557, 1958.
 - 17) Cutler, W.C. and Davis, R.C.; Surfactant Science Series 5, Detergency Theory and Test Methods, Part II, New York, Dekker Inc., pp. 453-502, 1972.
 - 18) 이길상 ; 무기定量分析化學의 理論과 應用 pp. 269-293, 서울, 동명사, 1975.
 - 19) Ringbon, A.; Complexation in Analytical Chemistry, *Chemical Analysis* **12**, pp. 75-140. New York, Interscience Publishers, 1963.
 - 20) Earland, C. and Raven, D.J.; Experiments in Textile and Fiber Chemistry, Part I, Analytical Methods, pp. 6-8, Butterworths, 1971.
 - 21) Wasserman, T. and Basch, A.; Determination of (Ca+Mg) in Flameproofed Cotton Fabrics by EDTA-Back Titration, *Textile Res. J.*, **43**, pp. 83-85, 1973.