

## 綿織物의 低·Formaldehyde D.P. 加工

金 聲 連·柳 孝 仙·盧 瑩 銀

서울대학교 家政大學 衣類學科

### Low Formaldehyde Release D.P. Finish on Cotton Fabrics

Kim, Sung Reon, Ryu, Hyo Seon and Noh, Hyung Eun

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Seoul National University

(1986. 9. 23 접수)

#### Abstract

In order to control the formaldehyde release from D.P. finished fabric, cotton fabric was padded in DMDHEU resin bath containing either  $Zn(NO_3)_2$  or  $MgCl_2$  catalyst and a formaldehyde scavenger like Glycerol, Sorbitol, Formamide, Polyvinyl alcohol (PVA,  $n=2000$ ) or diols, then dried and cured.

The results are as follows:

1. When Lewis acid catalyst like  $Zn(NO_3)_2$  or  $MgCl_2$  was added in pad bath, the fabric finished with  $Zn(NO_3)_2$  catalyst released the lower formaldehyde than with  $MgCl_2$ .

2. When the effect of pad bath pH was examined with varying the kinds of catalyst and the scavenger, it was found that the pad bath pH influenced on the amount of formaldehyde release and the optimum pad bath pH is at 4.3.

Especially, in case of finishing at pad bath pH 4.3 with adding Formamide, the amount of formaldehyde release was decreased by about 45~35% with  $Zn(NO_3)_2$ , while by about 20~45% with  $MgCl_2$  catalyst.

In case of varying the concentration of a scavenger (Formamide), 1% concentration of a scavenger was found to be the optimum level and the higher the curing temperature up to 180°C, the lesser the amount of formaldehyde release were observed.

3. When the diol was used as scavenger, the amount of formaldehyde release was decreased by about 40~50%, but the longer the intramolecular length between OH groups, the lesser the amount of decrease of formaldehyde release were observed.

4. When the mixture of scavengers (Formamide and Glycerol) was added in the pad bath, synergistic effect on formaldehyde release between the two scavengers wasn't observed.

5. The tensile strength of the resin finished fabric was reduced with increasing the pad bath pH and was influenced by the kind of scavengers, and the tensile strength was severely reduced when scavengers, especially Formamide, was added.

The wrinkle recovery property is generally improved by resin finish on cotton fabric. When Formamide was added, the wrinkle recovery property is slightly decreased compared with that of the fabrics resin finished without a scavenger, and when polyol was added, the wrinkle recovery property showed almost no change.

## I. 緒 論

셀룰로오스 纖維는 셀룰로오스 分子間의 OH 基 사이에 水素結合을 이루면서 纖維가 形成되어 있으며, 이 結合은 비교적 弱해서 外部의 힘에 依해 쉽게 끊어진다. 따라서 纖維에 屈曲이나 壓縮이 加해지면 分子間의 水素結合이 끊어지며 分子와 分子가 미끌어지고, 이 미끌어져 變形된 狀態에서 새 水素結合이 形成되면서 固定되어 이것이 구김으로 나타나게 된다. 이러한 水素結合 등으로 이루어진 纖維分子間의 結合을 分子間架橋라고 하며, 적당히 分布되어 있으면 彈性이 좋고 구김살이 잘 생기지 않는 등, 좋은 性質을 나타내게 된다.<sup>1~4)</sup>

셀룰로오스 纖維의 防皺加工에는 樹脂를 使用하며, 現在 使用되는 樹脂의 대부분은 N-methylol 系 化合物로 amino 化合物과 formaldehyde 를 알칼리 觸媒下에서 反應시켜 dimethylol 化合物을 만든 다음, 다시 酸性觸媒의 混合溶液에 셀룰로오스 纖維를 浸漬시켜 乾燥, 熱處理하게 되는데, 이때 熱處理단계에서 共有結合에 依한 分子間架橋가 이루어지게 된다.<sup>5~7)</sup>

樹脂加工을 하면 防皺성은 향상되나 加工纖維의 강도, 흡습성, 염색성, 촉감, 일광견뢰도 등의 物性이 저하되며 trimethylamine 에 依한 생선비린내와 염소상해를 일으키는 단점이 있다.

Formaldehyde 는 가공제가 산성조건에서 amine 類와 反應할 때, formaldehyde 가 未反應狀態로 樹脂에 남아있을 때, 樹脂가 自己縮合할 때, 熱處理 불충분으로 未反應樹脂의 methylol 基가 加水分解할 경우에 방출되는 것으로 알려져 있다.

Formaldehyde 방출을 감소시키기 위한 方法으로는,

1) 적절한 樹脂와 觸媒를 선택하고, 熱處理조건을 檢討하여 樹脂의 反應率을 높여주고,<sup>8)</sup>

2) 加工 後에 bath steaming 을 行하거나,<sup>8)</sup>

3) 加工 後, soaping 을 強化하여 유리 formaldehyde 및 未反應樹脂를 제거하고,<sup>8,9)</sup>

4) Formaldehyde 를 捕捉하기 위한 捕捉劑를 使用하는 것들이 있다.<sup>2,3,8~13)</sup>

Formaldehyde 捕捉劑는 pad bath 에 첨가되어 유리 formaldehyde 와 反應하여 방출하는 formaldehyde 量을 감소시키지만, 이때 D.P. 性は 低下되는 것으로 보고 되었다.<sup>2,9)</sup>

使用되는 捕捉劑로는, 脂肪族 alcohol<sup>9)</sup>, phenol 化合物,<sup>9,14)</sup> amides 와 hydrazides, active methylene 化合物<sup>9)</sup> 등이 있으며 捕捉劑로서의 效果를 나타내기 위해서는 水溶性이어야 하며 纖維内部의 reaction site

에 들어갈 수 있어야 한다. 또한, 비휘발성 물질로 熱處理時 휘발되지 않아야 하며 강한 鹽基性이나 酸性이던 안된다.<sup>9)</sup>

本 연구에서는 DMDHEU 樹脂를 使用하고 酸性범위 내에서 pH 를 3단계로 나누어 pH 의 影響을 알아보도록 하였으며, 捕捉劑는 NH<sub>2</sub> 基를 가진 formamide 와 OH 基를 가진 polyol 類를 使用하였다. 또한, 捕捉劑를 混合하여 그 效能을 檢討하여 보았다. 유리 formaldehyde 定量은 acetylacetone 法<sup>15)</sup>을 使用하였고, evolved formaldehyde 는 AATCC 試驗法<sup>16)</sup>을 使用하였다. 가공포의 物性變化는 引張強度, 防皺度 등을 測定하였다.

## II. 實 驗

### 1. 試 料

#### 1) 試驗布

衣類試驗檢査所에서 製織한 纖維類 製品의 染色堅牢度試驗用 첨부白布를 다시 발호·精練하여 使用하였고 그 特性은 Table 1과 같다.

<Table 1> Characteristics of Fabric.

Material	cotton 100%
Thickness	0.285mm
Yarn number	warp 30 Ne weft 36 Ne
Sample weight	9.450g/30cm×30cm
Fabric count	141×135 yarns/5cm×5cm
Tensile strength	21.125kg
Crease recovery	45.23%

#### 2) 試 藥

樹脂: Dimethyl dihydroxy ethylene urea (DMDHEU) (BASF 製, Fixapret CPN, 40% Solid)

<Table 2> Resin Specification

Viscosity	3.515cp
Total formaldehyde	22.12%
Free formaldehyde	10.69%
Methylolated formaldehyde	11.16%
N-content	17.36%
Solid content	39.50%

Acetylacetone 試藥: ammonium acetate 15g, acetic acid 0.3ml, acetylacetone 0.2ml 를 증류수를 첨가하여 全量을 100ml 로 하고, 사용직전에 調整하

<Table 3> Resin Finish Formulation

Chemicals	Conc.(owb)	Description
Resin	12%	DMDHEU(40% solid content)
Catalyst	2%	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
Scavenger	1% or variable	formamide ethyleneglycol glycerol 1,3-propandiol d-sorbitol 1,4-butandiol poyvinyl- 1,5-pentandiol alcohol 1,6-hexandiol (n=2000) xyleneglycol

<Table 4> Finishing Procedure and Conditions

Procedure	Conditions
Padding	85±2% wet pick up
Drying temperature time	horizontal state, pin frame 60°C 60min.
Curing temperature time	vertical state, pin frame 160°C 5min.

었다.<sup>17)</sup>

試藥은 모두 G.R 級을 使用하였다.

2. 實驗方法

1) 樹脂의 分析

가) 粘度 : Glycerol 50% 표준수용액과 樹脂의 flow time 을 測定하고, 관계점으로 부터 계산하였다.

나) 樹脂 中の 질소含量 : kjeldahl 法을 使用하였다.

다) 樹脂 中の 유리 formaldehyde 定量<sup>18)</sup>: cold sodium sulfite 法을 使用하여 0.1N HCl 로 적정하였다.

라) 樹脂 中の total formaldehyde: Iodometry 法에 의하였다.

마) 樹脂 中の methylol formaldehyde: total formaldehyde 量에서 유리 formaldehyde 量을 除하였다.

바) 樹脂 中の 固形成分 : 40°C 진공 oven 에서 恒량 건조후 계산하였다.

樹脂 分析의 結果는 Table 2 와 같다.

2) 樹脂加工

樹脂의 固形成分을 12%로 조절하여 使用하였으며,

pad bath 의 pH 는 acetic acid 와 ammonia 水를 使用하여 조절하였다. 加工 bath 의 組成은 Table 3, 加工 조건은 Table 4 와 같다.

加工布는 기름종이에 싸서 polyethylene bag 에 넣어 보관하였다.<sup>18,19,20)</sup>

3) formaldehyde 定量

가) 加工布 中の 유리 formaldehyde 定量.

日本抽出法<sup>15)</sup>과 Cold Sodium Sulfite 法<sup>16)</sup>을 使用하였다.

나) 加工布로 부터 발산되는 formaldehyde 定量.

AATCC 試驗法<sup>16)</sup>을 使用하였다.

다) 加工布 中の total formaldehyde 定量.

Chromotropic acid 法<sup>18)</sup>을 使用하였다.

라) 加工布 中の 未反應 N-methylol 基의 定量.

KCN 法<sup>21)</sup>을 使用하였다.

4) 加工布의 物理的 性質

加工布는 표준상태에서 24時間이상 보존한 후 使用하였다.

가) 引張強度 : KSK 0520에 依해 測定하였다.

나) 防皺度 : KSK 0550에 依해 Monsanto wrinkle recovery tester 를 使用해 測定하였다.

III. 結果 및 考察

1. DMDHEU 加工布의 formaldehyde 發生.

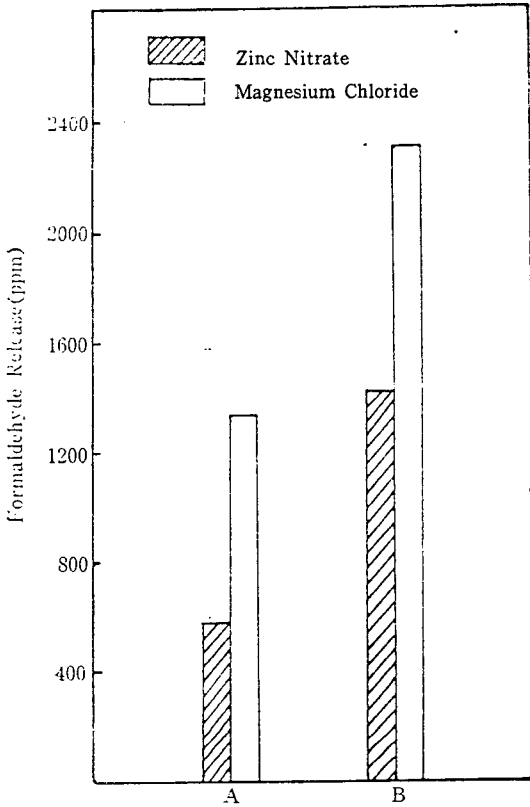
1) 觸媒의 種類의 영향

Lewis acid 觸媒인 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 MgCl<sub>2</sub> 를 使用한 결과, formaldehyde 發生抑制에 있어서 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 의 觸媒效果가 MgCl<sub>2</sub> 보다 좋았다.<Fig. 1>

2) pad bath 의 pH 의 영향

Pad bath 의 pH 는 3.3, 4.3, 5.3 으로 조절하였으며 pH 와 觸媒의 變化에 따른 formaldehyde 發生量의 結果는 <Fig. 2>에 提示하였다. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 경우엔 pH 4.3을 기준으로 하여 formaldehyde 發生量이 증가하였다가 감소하는 경향을 나타내며, MgCl<sub>2</sub>는 pH 가 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내고 있다. pH 의 變化에 따라 유리 formaldehyde 量은 큰 變化를 보이지 않으나, evolved formaldehyde 量은 큰 變化를 나타내었다.

일반적으로, 樹脂加工은 pad bath 의 pH 가 4.2~5.2인 조건에서 行해지는 데, pad bath 가 酸性일 수록 formaldehyde 發生量이 감소된다고 보고되었으며,<sup>22)</sup> pH 가 증가함에 따라 formaldehyde 發生量도 증가된다고 하였는데, 이것은 MgCl<sub>2</sub> 를 使用했을 경우엔 일



[Fig. 1] Effect of Catalyst on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabric.  
A: free formaldehyde  
B: evolved formaldehyde

치하였으나,  $Zn(NO_3)_2$ 의 경우엔 반드시 일치하지는 않았다.

2. Formaldehyde 捕捉劑 첨가 後의 DMDHEU 加工布의 formaldehyde 發生.

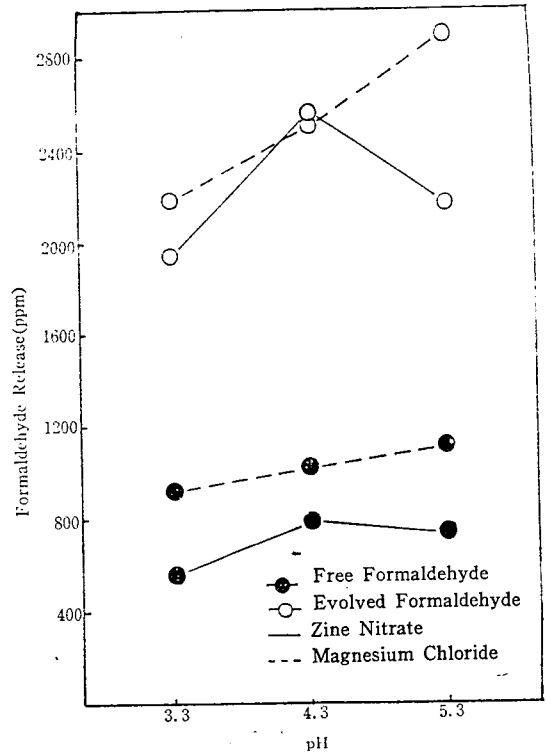
1) pad bath pH 및 捕捉劑의 종류에 따른 變化.

捕捉劑는  $NH_2$  基를 가진 formamide 와, OH 基를 가진 polyol 類의 glycerol, d-sorbitol, polyvinylalcohol (PVA, n=2000)을 使用하였다.

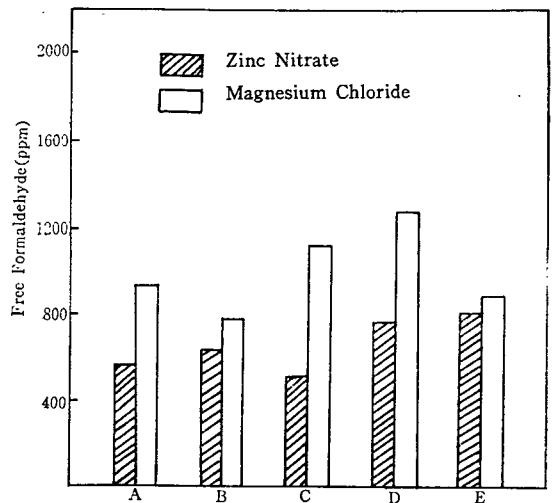
1) pH 3.3

<Fig. 3>에서 볼 수 있듯이, glycerol 捕捉劑와  $Zn(NO_3)_2$  觸媒를 使用했을 때만 유리 formaldehyde 발생이 약간 감소하였다.  $MgCl_2$  觸媒를 使用했을 때는 formaldehyde 발생이 증가되는 경향이 나타났다. 捕捉劑에 依한 加工布의 formaldehyde 발생억제 효과는 전반적으로 나타나지 않았음을 알 수 있다.

<Fig. 4>에서 볼 수 있듯이 evolved formaldehyde

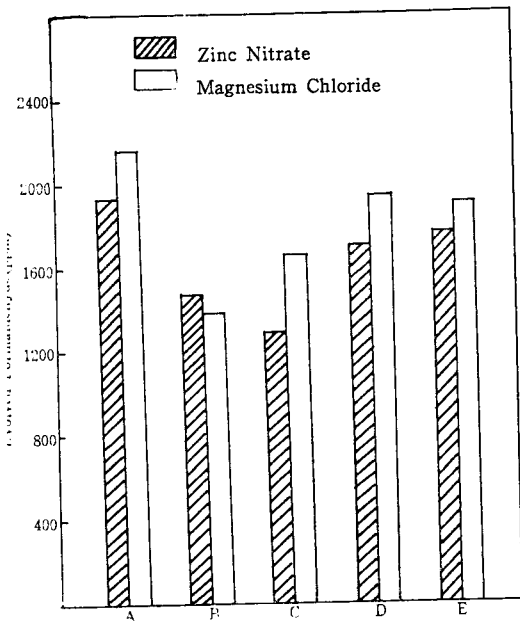


[Fig. 2] Effect of pad bath pH on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabric

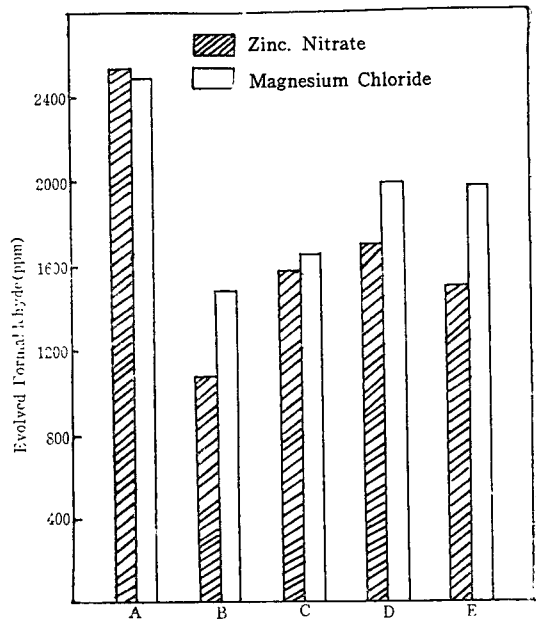


[Fig. 3] Effect of Scavengers on Free Formaldehyde in Resin Finished Fabric at pH 3.3

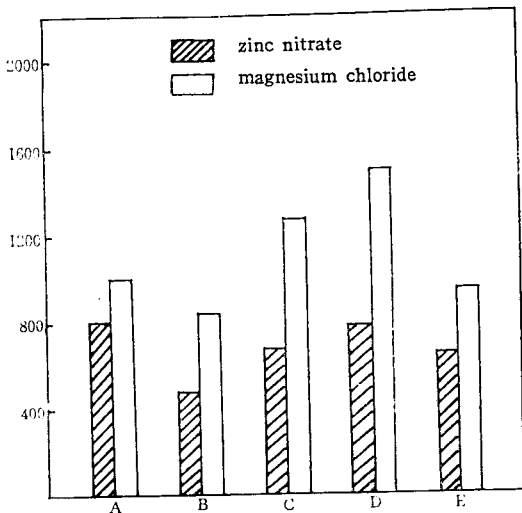
A: control bath                      D: sorbitol  
B: formamide                          E: PVA  
C: glycerol



[Fig. 4] Effect of Scavengers on Evolved Formaldehyde from Resin Finished Fabric at pH 3.3  
 A: control bath                      D: sorbitol  
 B: formamide                          E: PVA  
 C: glycerol



[Fig. 6] Effect of Scavengers on Evolved Formaldehyde from Resin Finished Fabric at pH 4.3  
 A: control bath                      D: sorbitol  
 B: formamide                          E: PVA  
 C: glycerol



[Fig. 5] Effect of Scavengers on Free Formaldehyde in Resin Finished Fabric at pH 4.3  
 A: control bath                      D: sorbitol  
 B: formamide                          E: PVA  
 C: glycerol

발생은 4種의 捕捉劑에 의해 약간 감소되었음을 알 수 있다. 捕捉劑의 formaldehyde 발생억제효과는 glycerol

과 formamide가 우수한 것으로 나타났다.

2) pH 4.3

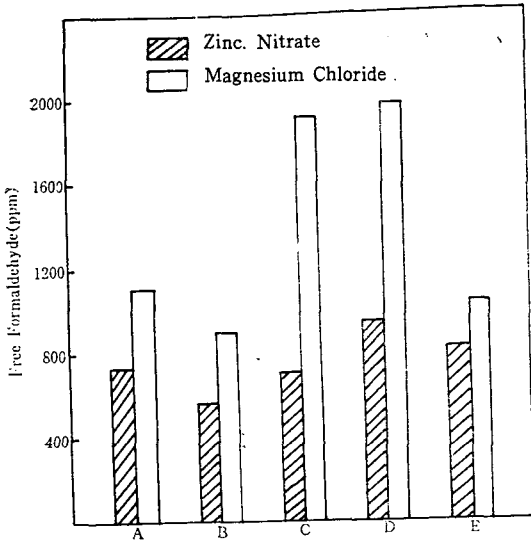
유리 formaldehyde량은 <Fig. 5>에, evolved formaldehyde량은 <Fig. 6>에 提示하였다. 유리 formaldehyde 발생억제효과는 formamide>PVA>glycerol >sorbitol의 순으로 나타났으며, MgCl<sub>2</sub>축매 사용時는 formamide만이 효과를 나타내고, glycerol과 sorbitol은 역영향을 나타내었다. <Fig. 6>에서 볼 수 있듯이, evolved formaldehyde 발생억제효과는 모든 조건에서 나타났으며 捕捉劑의 效果는 formamide>glycerol>PVA>sorbitol의 순으로 나타났다.

3) pH 5.3

<Fig. 7>에서 볼 수 있듯이, 유리 formaldehyde 발생억제효과는 formamide만 약간의 효과가 있었다.

<Fig. 8>에서는 모든 조건에서 evolved formaldehyde 발생억제효과가 나타나고 있음을 볼 수 있다.

pH를 3.3, 4.3, 5.3으로 변화시켜서 formamide, glycerol, sorbitol, PVA의 4種의 捕捉劑를 使用하여 본 결과, formaldehyde 발생억제는 유리 formaldehyde의 경우, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 축매 사용時 pH 3.3에서는 glycerol이, pH 5.3에서는 formamide가 捕捉효과를



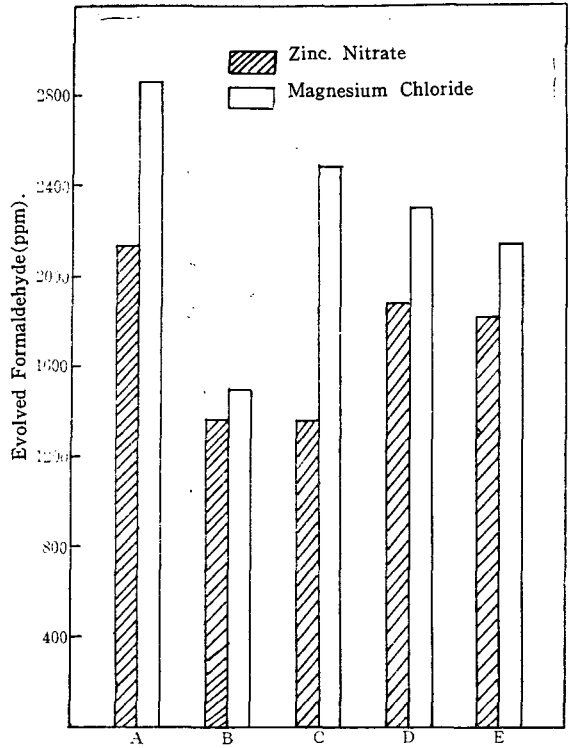
[Fig. 7] Effect of Scavengers on Free Formaldehyde in Resin Finished Fabric at pH 5.3  
 A: control bath                      D: sorbitol  
 B: formamide                          E: PVA  
 C: glycerol

약간 나타내었고, pH 4.3에서는 사용한 4種의 捕捉劑 모두 효과를 나타내었으며, formamide는 formaldehyde 발생을 45% 정도 감소시켰다. MgCl<sub>2</sub> 촉매를 사용하면 pH 3.3, 4.3, 5.3의 경우 formamide와 PVA 만 억제효과를 나타내고, glycerol과 sorbitol은 유리 formaldehyde 양이 오히려 증가되는 역영향을 나타내었다. evolved formaldehyde는 觸媒捕捉劑의 종류에 관계없이 pH 3.3, 4.3, 5.3에서 모두 억제되었다.

2) diol類의 -OH基 間의 (-CH<sub>2</sub>-)基의 數에 따른 變化.

Diol(polyol)인 ethyleneglycol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexanediol 및 xyleneglycol을 formaldehyde 捕捉劑로 사용하고 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 觸媒使用時 pad bath pH 4.3에서 加工한 후 formaldehyde 발생량을 조사하여 그 결과를 <Fig. 9>와 <Fig. 10>에 제시하였다. diol의 添加로 인해 evolved formaldehyde의 발생은 현저히 감소하였으나 free formaldehyde의 경우는 뚜렷한 發生抑制效果가 나타나지 않았다.

捕捉劑의 濃度を pad bath의 1%로 調製하였을 때 evolved formaldehyde의 發生은 -OH基間의 鎖長이 길어질수록 增加하고 있으며 free formaldehyde의 發生은 -OH基間의 鎖長에 따른 變化가 나타나지



[Fig. 8] Effect of Scavengers on Evolved Formaldehyde from Resin Finished Fabric at pH 5.3  
 A: control bath                      D: sorbitol  
 B: formamide                          E: PVA  
 C: glycerol

않았다.

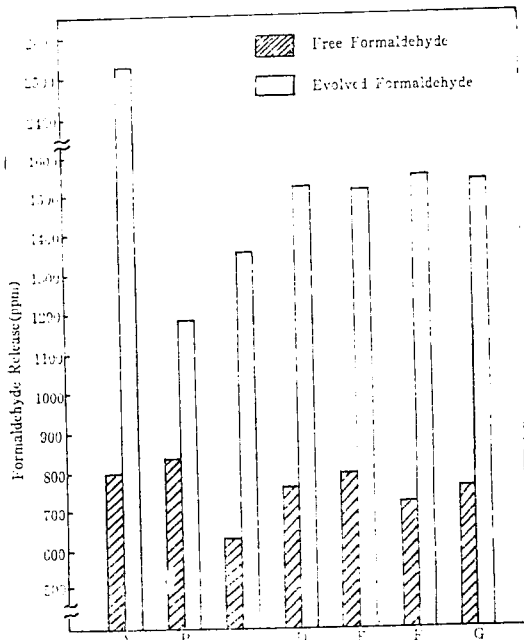
捕捉劑의 濃度を 0.05M로 調製하였을 때 evolved formaldehyde 발생이 -OH基間의 鎖長이 길어질수록 增加하는 傾向을 보이며, 또한, diol의 炭素數가 奇數인가 偶數인가에 따라 약간의 增減을 나타내고 있으나 free formaldehyde의 발생은 이러한 抑制效果가 나타나지 않고 있다.

Diol 捕捉劑에 의한 이상의 結果를 解釋하기 위하여 加工布의 total formaldehyde, 未反應 N-methylol 및 유리 formaldehyde를 測定하여 Table 5에 提示하였다. 捕捉劑를 添加하지 않고 加工한 경우 加工布의 total formaldehyde가 가장 적게 나타났을 뿐, 捕捉劑의 有·無, 捕捉劑의 種類 및 捕捉劑의 濃도에 따른 total formaldehyde, 未反應 N-methylol基 및 유리 formaldehyde 量의 變化가 나타나지 않았다.

捕捉劑 없이 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 觸媒만 使用하여 pH 4.3에서 加工했을 때 formaldehyde 발생이 增加하는 傾向을 나타내었다.

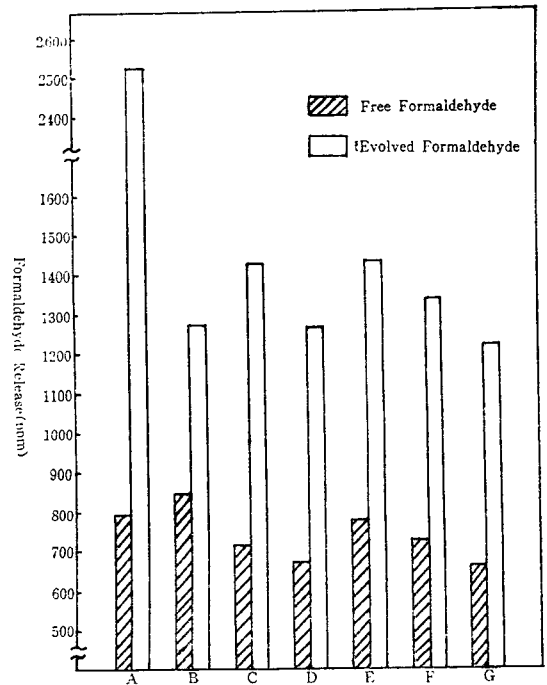
<Table 5> Amount of Total Formaldehyde, Unreacted N-methylolgroup & Free Formaldehyde on Resin Finished Fabrics (%)

Scavenger conc.	Total HCHO		Unreacted N-methylol group		Free HCHO	
	1%(owb)	0.05M	1%(owb)	0.05M	1%(owb)	0.05M
control	1.69		0.48		0.03	
ethylene glycol	1.94	2.01	0.44	0.48	0.04	0.04
1,3 propandiol	2.15	2.13	0.42	0.36	0.03	0.04
1,4 butandiol	2.34	2.03	0.33	0.33	0.02	0.02
1,5 pentandiol	2.30	2.12	0.39	0.33	0.04	0.03
1,6 hexandiol	2.10	1.94	0.48	0.42	0.03	0.03
xylene glycol	2.13	1.93	0.42	0.44	0.03	0.04



[Fig. 9] Effect of Intramolecular Length between -OH groups of Diol Scavengers on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabrics at 1% (owb) conc. of the Scavengers.

A: control bath      B: ethyleneglycol  
 C: 1,3 propandiol    D: 1,4 butandiol  
 E: 1,5 pentandiol    F: 1,6 hexandiol  
 G: xyleneglycol  
 Catalyst: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    pH: 4.3



[Fig. 10] Effect of Intramolecular Length between-OH groups of Diol Scavengers on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabrics at 0.05M conc. of the Scavengers.

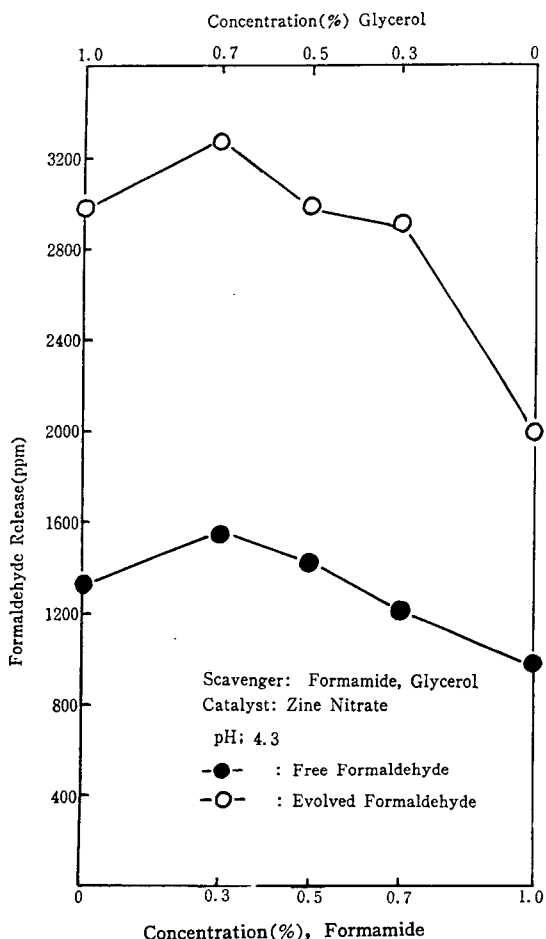
A: control bath      B: ethyleneglycol  
 C: 1,3 propandiol    D: 1,4 butandiol  
 E: 1,5 pentandiol    F: 1,6 hexandiol  
 G: xyleneglycol  
 Catalyst: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>    pH: 4.3

타내었는데, 捕捉劑를 사용하면 pH 3.3, 5.3에서 보다 formaldehyde 발생 억제효과가 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Pad bath 의 pH 가 낮아지면 bath stability 가 낮아

지나 加工布의 formaldehyde 발생은 더 감소된다고 하였다.<sup>9)</sup>

本實驗에서는 使用된 捕捉劑의 종류에 따라 pH 의



[Fig. 11] Effect of Mixture of Scavengers on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabrics.

영향을 받는 것을 알 수 있다.

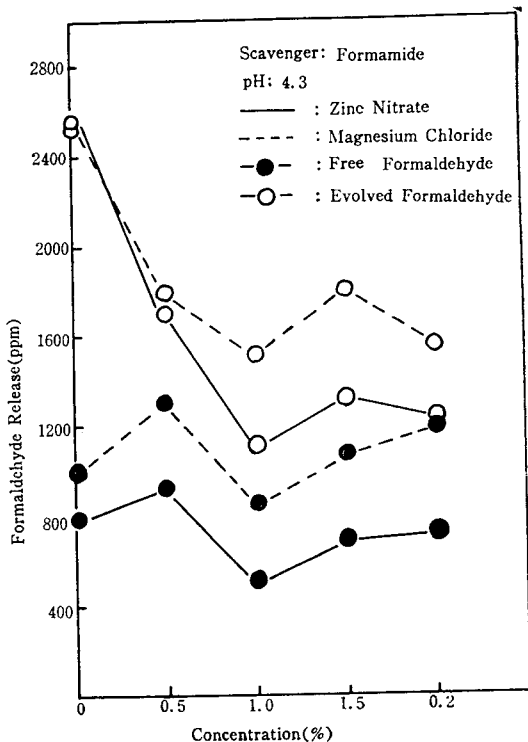
3) 捕捉劑 混合의 效果

<Fig. 11>은 formaldehyde 발생 억제 효과가 좋았던 formamide와 glycerol의 比率를 달리하여 混合시켜 1%(owb)가 되도록하여, pH 4.3에 加工한 結果이다. pH 4.3에서는 formamide가 glycerol보다 formaldehyde 발생 억제 효과가 좋았으며, 混合時 formamide의 比率이 높을 수록 formaldehyde 발생량은 감소됨을 알 수 있었다.

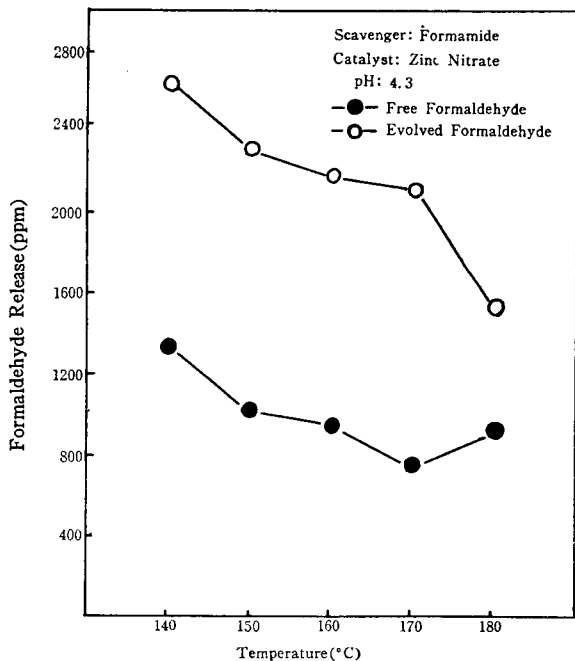
따라서, formamide와 glycerol을 混合시켜 使用했을 때, 두 捕捉劑 間의 상승효과는 나타나지 않았음을 알 수 있었다.

4) 捕捉劑 濃度의 變化

捕捉劑 中 效果가 좋았던 formamide의 濃度를 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%(owb)로 變化시켜 pH4.3에서 가



[Fig. 12] Effect of Concentration of Scavenger on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabric.



[Fig. 13] Effect of Curing Temperature of Scavenger on Formaldehyde Release from Resin Finished Fabric.



<Table 6> Tensile Strength of Resin Finished Fabrics with Varying Pad Bath pH, Catalyst & Scavengers. (kg)

Scavenger	pH		3.3	4.3	5.3
	cat.				
Control	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		5.60	6.37	4.73
	MgCl <sub>2</sub>		5.65	6.06	8.45
Formamide	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		3.98	4.90	4.91
	MgCl <sub>2</sub>		4.90	4.92	4.94
Glycerol	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		4.88	4.33	4.76
	MgCl <sub>2</sub>		5.35	6.05	5.40
Sorbitol	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		5.41	4.20	4.90
	MgCl <sub>2</sub>		6.70	6.0	6.45
PVA	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		5.98	5.81	6.05
	MgCl <sub>2</sub>		6.26	8.70	8.80
Unfinished fabric	21.13				

<Table 7> Tensile Strength of Resin Finished Fabrics with Diol scavengers (kg)

Scavenger	Scavenger conc.	
	1% (owb)	0.05M
Control	6.37	
Ethylene glycol	5.41	6.26
1,3 propandiol	6.60	6.53
1,4 butandiol	6.45	6.80
1,5 pentandiol	7.21	6.80
1,6 hexandiol	7.23	7.13
xylene glycol	7.16	7.53
unfinished fabric	21.13	

[Table 8] Wrinkle Recovery of Resin Finished Fabrics with Varying Pad Bath pH, Catalyst, & Scavengers. (%)

Scavenger	pH		3.3	4.3	5.3
	cat.				
Control	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		84.44	85.73	83.23
	MgCl <sub>2</sub>		87.34	85.51	84.90
Formamide	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		80.73	77.58	69.19
	MgCl <sub>2</sub>		81.93	78.88	79.34
Glycerol	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		84.21	84.30	84.16
	MgCl <sub>2</sub>		83.88	86.32	83.60
Sorbitol	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		84.16	86.47	87.67
	MgCl <sub>2</sub>		84.25	84.81	83.60
PVA	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		86.75	86.33	87.11
	MgCl <sub>2</sub>		84.25	82.40	80.64
Unfinished fabric	45.23				

<Table 9> Wrinkle Recovery of Resin Finished Fabrics with Diol Scavengers. (%)

Scavenger	Scavenger conc.	
	1% (owb)	0.05M
Control	85.73	
Ethylene glycol	86.24	86.47
1,3 propandiol	86.24	85.64
1,4 butandiol	86.54	86.93
1,5 pentandiol	86.84	84.99
1,6 hexandiol	87.66	83.33
xylene glycol	86.10	84.44
Unfinished fabric	45.23	

공한 결과를 <Fig. 12>에提示하였는데, formamide 1.0%(owb)에서 formaldehyde 발생억제효과가 좋았다

5) 捕捉劑 使用時 熱處理 온도에 따른 formaldehyde 발생

pH 4.3에서 formamide 와 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 사용하여 熱處理 온도를 변화시켜 加工한 결과를 <Fig. 13>에提示하였다. 熱處理 온도가 증가할 수록 formaldehyde 발생량은 대개 감소하는 경향을 나타내었으나, 加工布의 변색이 심해지는 것으로 나타났다.

3. 加工布의 物性 變化

1) 引張強度

Pad bath pH, 觸媒 및 捕捉劑의 종류를 변화시켜 加工한 樹脂加工布의 引張強度는 Table 6에, diol 捕捉劑의 -OH 基間の 鎖長을 變化시켜 加工한 樹脂加工布의 引張強度는 Table 7에提示하였다.

Table 6에 따르면 捕捉劑를 添加하지 않은 경우, 인장강도는 60~75%정도 감소되었으며, 捕捉劑를 添加하면 引張強度는 더욱 감소됨을 볼 수 있다.

Table 7에 따르면, diol捕捉劑의 添加時 -OH基間의 鎖長이 길수록 引張強度가 向上되었다. 또한 diol捕捉劑의 添加가 mole比로 調製되었을 때 diol의 濃도가 pad bath의 百分率로 調製되었을 때 보다 引張強度의 向上을 보여주고 있다.

## 2) 防皺度

Pad bath pH, 觸媒 및 捕捉劑를 變化시켜 樹脂加工한 加工布의 防皺도는 Table 8에, 그리고 diol捕捉劑의 -OH基間의 鎖長을 變化시켜 加工한 樹脂加工布의 防皺도는 Table 9에 提示하였다.

加工布의 防皺도는 原布보다 25~43%정도 증가하였다. 그러나, formamide捕捉劑 添加時에는 樹脂加工原布보다 약간의 低下를 나타내었고, polyol類의 捕捉劑 添加時에는 거의 變化가 없었다.

## IV. 結 論

DMDHEU 樹脂와, 觸媒로는  $Zn(NO_3)_2$  와  $MgCl_2$ , 捕捉劑로 formamide, glycerol, sorbitol, PVA(n=2000) 및 diol類를 使用하여 綿織物을 樹脂加工 하여 본 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Lewis acid 觸媒인  $Zn(NO_3)_2$  와  $MgCl_2$  를 使用하여 본 結果, formaldehyde發生억제효과는  $Zn(NO_3)_2$  가 더 좋았다.

2. Pad bath의 pH와 formamide, glycerol, sorbitol, PVA(n=2000) 등의 捕捉劑의 變化에 의한 formaldehyde捕捉效果는 모두 pH의 영향을 받으며, 적절한 pad bath의 pH는 4.3으로 나타났다. Formamide의 濃도는 1%(owb)에서 formaldehyde 발생억제효과가 가장 좋았으며, 온도가 증가할 수록 formaldehyde 발생량은 감소되었다.

3. Diol類의 첨가로 인해 加工布로 부터 發生되는 formaldehyde의 발생은 40~50% 감소하였으나 -OH基間의  $-CH_2-$ 鎖長이 길어질수록 그 效果는 減少하였다.

4. Formamide와 glycerol의 捕捉劑를 混合하여 pH 4.3에서 加工하여 본 結果, formaldehyde 발생억제에 대한 두 捕捉劑 間의 상승효과는 나타나지 않았다.

5. 樹脂加工布의 引張強度는 pad bath의 酸도가 증가할 수록 低下되었으며, 捕捉劑의 種類에 따라 영향을 받았다.

捕捉劑 첨가 時가 첨가하지 않았을 때보다 引張強度가 더욱 감소되었으며, 특히, formamide첨가 時에 引張強度의 감소가 현저하였다.

防皺도는 樹脂加工에 依해 전반적으로 향상되었으며

formamide를 첨가하면, 樹脂加工된 原布보다 防皺도가 약간 低下되었으며, polyol類 捕捉劑 첨가時엔 거의 變化가 없었다.

## 참 고 문 헌

- 1) 金聲連, 被服材料學, 敎文社(1983)
- 2) S.B. Sello; Certain Aspects of Cellulose Crosslinking. *Textile Chemist & Colorist*, 14, 222 (1982)
- 3) T.F. Cooke & H.D. Weigman; The Chemistry of Formaldehyde Release from D.P. Fabric(I) *Textile Chemist & Colorist*, 14, 100(1982)
- 4) H. John; U.S. Pat. 1,335,834(1920); Br. Pat. 151,016 (1922) Ger. Pat. 392,183(1921); Austrian Pat. 78,251(1919)
- 5) G.L. Madan; Disposition of Crosslinking Agents on Cellulose. *Textile Research Journal*, 44, 946(1974)
- 6) S.A. Heap, R.E. Hunt, P.A. Rennison & R. Tattersall; Urea Formaldehyde in Treatment of Textiles, Chemical After Treatment of Textiles. (Mark, N.S. Wooking & S.M. Atlas ed.)
- 7) J.D. Reid, J.G. Frick, R.M. Reinhardt & R.L. Arceneaux; Imparting Wrinkle Resistance to Cotton Fabric with Triazone Derivatives. *American Dyestuff Repoter*, 48, 81(1959)
- 8) 李義昭; 섬유제품에 있어서 Formaldehyde 발생에 관한 연구, 섬유기술, 4, p.20 (1975)
- 9) C. Tomasino & M.B. Taylor; Evaluation of Formaldehyde Scavengers. *Textile Chemist & Colorist*, 16, 259(1984)
- 10) R.S. Perri, Chia-Hsiang Tsou & Choon See Lee; A Search for Potential Formaldehyde Acceptors. *Textile Chemist & Colorist*, 12, 311(1980)
- 11) S.L. Vail & G.B. Verburg; Chemical & Physical Properties of Cotton Modified by N-Methylol Agents (II) *Textile Research Journal*, 42, 367 (1972)
- 12) Northern Piedmont Section; Carbohydrazides found to be an Effective Scavenger for Reducing Free Formaldehyde. *Textile Chemist & Colorist*, 13, 29(1981)

- 13) R.M. Reinhard & D.J. Daigle; Scavengers and pH control in Aftertreatment for Reducing Formaldehyde Release from Durable Press Cottons. *Textile Research Journal*, 54, 100 (1984)
- 14) U. Meyer, K. Müller & H. Zollinger; The Mechanism of Catalysis in the Crosslinking of Cotton with Formaldehyde. *Textile Research Journal*, 46, 756(1976)
- 15) Law for Control of Household Goods Containing Harmful Substances, Law No. 112 of 1973. Welfare Ministry Ordinance, Japan, No. 34, (1974)
- 16) AATCC Test Manual(1978): Formaldehyde Odour in Resin treated Fabric Determination of Sealed Jar Method. AATCC Test Method 112, 1978.
- 17) T. Nash; The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by means of the Hantzsh Reaction. *Biochemistry Journal*, 55, 416(1953)
- 18) Soon H.Yoon; Determination of Formaldehyde, Analytical Method for a Textile Laboratory. (J. William Weaver ed.) 3rd., p.299, AATCC, Research Triangle Park, N.C. (1984)
- 19) Palmetto Section; The Relationship between selected Fabric Residues and Formaldehyde Release. *Textile Chemist & Colorist*, 16, 249 (1984)
- 20) Palmetto Section; Low and Non Formaldehyde Alternative to Conventional D.P. Finishes. *Textile Chemist and Colorist*, 14, 29(1981)
- 21) H. Petersen; Interaction of Crosslinking Agent and Catalysts in High Grade Finishing. *Melliand Textilberichte* (Eng. ed.) June, 514, (1973)