

Formaldehyde 의 發生과 그 減少方案

A Study on Generation and Decreasement of Formaldehyde

中央大 師大 家政教育學科

부교수 남 상 우

Dep. Home Economics Education, Chung Ang Univ.

Associated Prof.; **Sang Woo Nam**

<目 次>

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| I. 緒 論 | IV. Formaldehyde 放出의 減少方案 |
| II. Formaldehyde 反應性 樹脂의 種類 | V. 結 論 |
| III. Fomaldehyde 放出의 메카니즘 | 參考文獻 |

<Abstract>

Since the 1930's, a rapid development of resin processing has contributed to making our clothing life convenient and rich.

Wrinkle considered as the largest defect of cellulose fiber is generated from fixation of molecules which are divided by compression or crookedness. It can be protected by building a bridge between the molecules the joint combination of the inside of the fiber.

The formaldehyde reactive resin which is used in processing resin is a chemical compound with more than 2 N-methylol or N-alkoxymethylol group and a chemical compound with N-methylol shows the property of W.W and D.P through the very complex bridge-bonding reaction under the OH group of cellulose and acid catalyst.

However, if the processing is excessively carried out, resin-processed textile emits the formddehyde when the bridge bonding agent reacts to amine type under the acid condition or the formaldehyde remains in the condition of non-reaction or the resin combinates by itself, or the methylol group of non-reactive resin is hydrolyzed due to the insufficient themomagnetic treatment.

The emitted formaldehyde not only is easily infected to other textile or the skin, but also leads to dermatitis or causes the harmful reaction to human body such as sight hindrance, mucous membrane hindrance, allergy, asthma and headache.

Therefore, the emission of the formaldehyde in the resin processing can be decreased by selecting the processing resin and catalyst, and examining the condition of the themomagnetic treatment moderately in order to increase the reactivity of the

resin. And the emission of the formaldehyde can be also decreased by bath steaming after the processing or intensifying the soaping so as to remove the free formaldehyde and non-reactive resin or by the use of capturing agent to get the formaldehyde.

I. 緒 論

最近 纖維加工技術이 發達함에 따라 天然 셀룰로오즈계 織物의 큰 결점인 구김현상을 改善하기 爲한 easy-care 性的 要求는 織物의 handle 改善과 防皺, 防縮, 形態安定 등의 wash-and-wear 性과 durable-press 性 등을 目的으로 한 樹脂加工이 發達하게 된 直接的인 계기가 되었다.

1926年 英國의 Foulds, Marsh, Wood 등은 urea- 또는 phenol-formaldehyde 의 水溶液을 rayon 에 處理하여 치수안정(dimensional stability)과 防皺性을 向上시킬 수 있는 樹脂加工을 開發하였고, Tootal Broadhurst Lee Co. Ltd.는 綿, 麻 viscose rayon 및 그 混紡織物에 대해 世界最初의 特許를 얻은 이래로 樹脂加工에는 많은 發展이 있었다¹⁾.

셀룰로오즈纖維는 分子間의 OH基 사이에 水素結合을 이루면서 形成되며, 이 結合은 壓縮이나 屈曲 등의 힘에 의해 끊어지고 이 때 끊어진 分子들 사이에는 變形된 狀態 그대로의 水素結合이 形成되고 固定되어 구김으로 나타난다. 이러한 纖維 分子間의 結合 즉 分子間架橋가 적당히 分布되면 織物은 彈性이 좋고 구김이 잘 생기지 않는 등 바람직한 性質을 나타내게 된다^{2),3)}.

셀룰로오즈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으로써 amine 化合物과 formaldehyde 의 反應物은 여러 工程을 거쳐 熱處理되는 段階에서 共有結合에 의한 分子間架橋를 形成한다^{4),5)}.

이러한 加工에 의해 織物은 形態安定性이 생기고, 防縮 및 防皺의 效果를 동시에 얻을 수 있고, 건조가 빠르고 구김이 덜 가기 때문에 다리미질을 必要로 하지 않는다⁶⁾. 그러나 加工이 지나치면 引張, 引裂強度 및 내마모성, 吸濕性, 染色性 등의 物性이 低下되며^{7),8)} 加工工程時 生成되는 trimethylamine 에 의한 善선비린내⁹⁾와 열소상해¹⁰⁾ 등

의 단점이 있다.

樹脂加工된 織物은 가교제가 酸性條件下에서 amine 類와 反應할 때, formaldehyde 가 未反應 狀態로 樹脂에 남아 있을 때, 樹脂가 自己縮合할 때, 熱處理 不充分으로 未反應樹脂의 methylol 基가 加水分解될 경우 등에 formaldehyde 가 放出되는 것으로 알려져 있다^{11),12)}.

이러한 樹脂加工製品은 着用時 인접한 織物이나 皮膚로 formaldehyde 가 移染될 수 있는데¹³⁾ formaldehyde 는 皮膚刺戟, allergy, 物理的 刺戟, 使用者의 體質 등이 복합되어 接觸性 皮膚炎을 誘發하며 기타 시력장애, 結막장애, 乾식, 두통 등 人體에 有害한 影響을 주는 것으로 報告되었다^{14), 15),16)}. 美國 CIIT(the Chemical Industry Institute of Toxicology)의 研究에 의하면¹⁷⁾, 15 ppm 의 formaldehyde 를 24 개월동안 쥐에게 露出시킨 結果 鼻癌이 誘發되었으며 6 ppm 을 露出시켰을 때에는 鼻癌을 誘發하는 發癌物質이 檢出되었다고 報告되었다.

또한 NCI(National Cancer Institute)에 의하면 formaldehyde 에 露出된 勞動者들은 露出되지 않은 다른 동료에 비해 백혈병이나 신장, 뇌 그리고 중추신경계의 發癌으로 인한 死亡率이 다소 增加하였고, 皮鼻癌에 의한 死亡率은 뚜렷이 增加하였다고 하였다.

따라서 이상의 formaldehyde 는 纖維製品의 加工工程에서 부터 消費者에 이르기까지 安全性에 많은 問題를 제기하고 있다. 외국에서는 오래 전부터 이에 대한 研究가 활발히 進行되었는데 특히 日本에서는 法으로 纖維製品의 formaldehyde 含量을 規制하기에 이르렀다.

本考에서는 formaldehyde 가 人體에 有害하다는 觀點에서 formaldehyde 反應性樹脂의 種類와 放出의 메카니즘, formaldehyde 放出의 減少方案을 살펴보고자 한다.

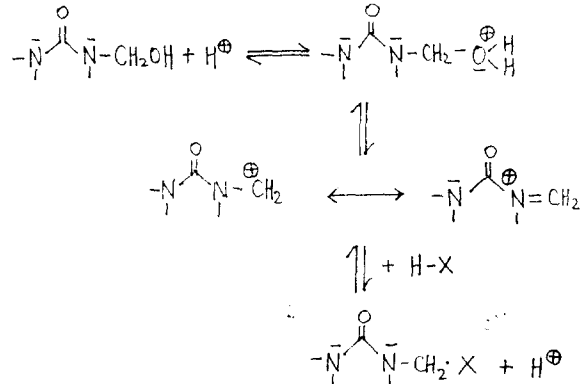


Fig. 2. Acid-catalyzed reactions of N-methylol and N-alkoxymethyl compounds with cellulose.

II. Formaldehyde 反應性 樹脂 의 種類

Formaldehyde 反應性 樹脂는 모두 관능기(functional group)인 N-methylol 또는 N-alkoxymethyl 基를 2개 이상 갖는 化合物로써 크게 Urea-formaldehyde(a), Melamine(Triazine)-formaldehyde(b~d), Uron-formaldehyde(e), Triazone-formaldehyde(f), Cyclic urea-formaldehyde(g~j) Methylol carbamate(k)로 分類된다.^{11,15)}(Fig. 1).

綿織物에 DP 性을 부여하기 위해서는 셀룰로오스 纖維에 架橋結合을 形成시켜야 한다.¹²⁾ N-methylol 化合物과 OH 基를 갖는 셀룰로오스와의 架橋結合反應은 매우 복잡하며 酸性觸媒作用에 의한 다(Fig. 2).

즉 methyl 基의 protonisation 과 물의 탈락에 의해 ureidomethyl-immonium ion 을 形成하고, 셀룰로오스의 親核性 OH 基와 親電子性 치환반응을 함으로써 架橋結合이 이루어진다.¹⁵⁾

Fig. 3.에서 (a)는 셀룰로오스와 가장 바람직한 架橋結合의 形成을 보여주며 (b)는 free formaldehyde 에 의한 methylene 架橋의 形成, (c)는 N-methylol group 의 한 쪽단이 셀룰로오스와 反應한 것이고 (d)는 free amino group 의 autocrosslinking 에 의한 高分子物이 셀룰로오스와 架橋結合한 것을 보여준다.¹⁵⁾

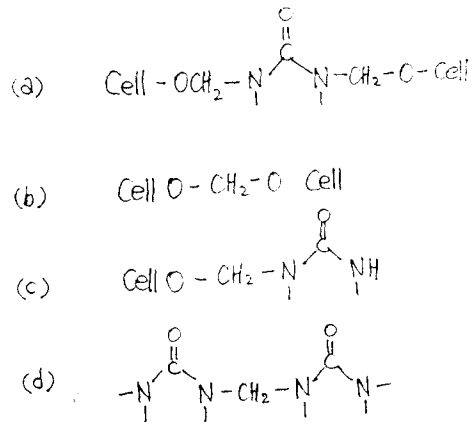


Fig. 3. Crosslinking possibilities in finishing with N-hydroxymethyl compounds.

III. Formaldehyde 放出의 메카니즘

織物 加工時 가장 많이 使用되는 N-methylol 化合物은 셀룰로오스와 架橋結合을 할뿐 아니라 formaldehyde 를 形成하도록 分解된다.¹¹⁾ 이러한 化合物은 化學적으로 反應基가 비슷한 加工의 段階를 거쳐 反應하며, 이 反應은 서로 交換될 수 있고, 그 交換反應은 觸媒에 의해 가속된다.¹³⁾

일반적으로 加工織物에서 formaldehyde 를 生成하는 것은 free formaldehyde >NCH₂OH 그룹, >NCH₂OR 그룹(R=alkyl 또는 cellulose 基), >NCH₂N< 그룹 그리고 >NCH₂O-Cell 그룹 등

이다.

Free formaldehyde란 질소와 化學的인 結合을 하지 않는 抽出 可能한 formaldehyde로써 處理 溶液(treating solution)내에 存在하기도 하고 또는 處理工程 中の formaldehyde 反應基로부터 分解되기도 한다.¹³⁾ 또한 formaldehyde는 未反應한 DMDHEU로부터 >NCH₂OH 그룹을 加水分解함으로써 生成되기도 하고 또는 唯一하게 >N-CH₂OH 그룹을 통해 Cellulose와 反應하는 DMDHEU分子에 부속된 >NCH₂OH로부터 生成되기도 한다(Fig. 4(3)). 따라서 DMDHEU와 Cellulose의 結合은 >NCH₂OH 그룹을 加水分解하여 C-O 結合을 分解함으로써 formaldehyde가 放出된다.¹⁵⁾

>NCH₂OH 그룹은 熱 또는 加水分解에 의해 formaldehyde가 放出되는 安定한 化合物로써 건조 순환 상태에서 N-methylol 成分은 냄새가 거의 없다.

>NCH₂OR 그룹은 放出된 formaldehyde의 냄새가 없으며 >NCH₂OH로 加水分解하면 formaldehyde를 放出시킨다. >NCH₂O-Cell 그룹은 셀룰로오스가 alkyl 化시키는 agent라는 것이 의에는 >NCH₂OR과 化學的으로 비슷하다. 또한 加工時 가장 많이 使用되는 >NCH₂N< 그룹은 加水分解되지는 않으나 일부 상황에서 加水 分解되어 formaldehyde를 放出한다.¹³⁾

N-methylol 化合物은 셀룰로오즈 分子와 바람직

한 架橋結合을 形成하는데(Fig. 4(1)) 또는 N-methylol 化合物끼리 自己縮合을 일으키기도 하며(Fig. 4(2)), formaldehyde를 放出하도록 分解되기도 한다.(Fig. 4(3)과 (4))¹¹⁾

N-methylol 또는 N-alkoxymethyl 化合物을 使用하여 加工할 경우 加工 中이나 加工後 formaldehyde의 放出에 影響을 미치는 要因에는 여러 가지가 있다. 즉 架橋劑溶液이나 padding 浴 內의 free formaldehyde 含量, methylol과 methylol ether 化合物의 加水分解 程度, 加工狀態와 加工 工程, 架橋劑의 濃度, 加工된 織物의 溫度와 水分 含量, 加工된 織物 內 methylol 化合物의 架橋結合의 程度, 그리고 觸媒의 種類와 使用量 등에 따라 formaldehyde의 放出量은 影響을 받는다.¹¹⁾

또한 formaldehyde의 放出量은 C-O 結合과 C-N 結合의 安定度에 따라서도 影響을 받는데 C-O 結合의 分解速度는 C-N 結合의 分解速度보다 더욱 빠르며 C-N 結合의 세가 formaldehyde의 放出量을 決定한다.¹⁵⁾

Peterson¹⁶⁾은 C-O 結合의 分解速度는 C-N 結合보다 酸性狀態일 때 훨씬 빠르다고 하였고 Reinhardt 등¹²⁾은 buffer의 pH를 變化시킴으로써 formaldehyde의 放出量이 달라졌다고 報告하였는데 즉 pH 5~7 일 때 formaldehyde의 放出이 가장 적다고 하였다.

TRI(Textile Research Institute)의 研究에 의하면 DMDHEU로 處理한 셀룰로오즈 織物에서

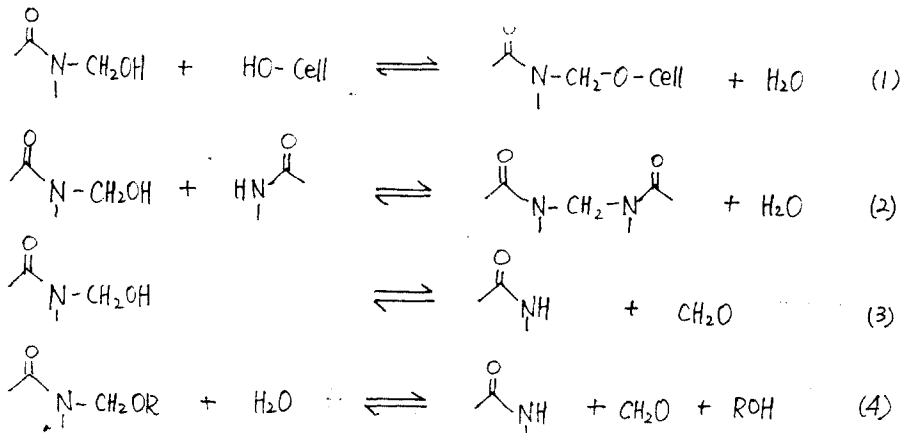


Fig. 4. Reactions of N-methylol compounds.

C-O 결합과 C-N 결합의 分解速度를 測定한 結果, C-O 결합의 分解速度는 酸性狀態에서 높고 中性과 alkali 狀態에서는 매우 낮았다. 反面에 C-N 결합의 分解速度는 酸性 또는 中性狀態에서 상대적으로 낮고 alkali 狀態에서는 높았다. C-N 결합은 alkali 狀態에서 잘 分解되므로 alkali 狀態에서 DMDHEU 로 處理한 織物을 afterwash 하면 $>NCH_2OH$ 그룹이 加水分解되므로 加工된 織物로부터 formaldehyde 의 發生이 줄어든다.

IV. Formaldehyde 放出의 減少方案

Formaldehyde 는 加工樹脂, 加工工程, 後處理劑 그리고 formaldehyde 포착제 등을 달리함으로써 그 發生을 減少시킬 수 있다.

1. 加工樹脂 및 加工工程

셀룰로오스와 樹脂의 反應速度는 이들 樹脂의 加水分解 용이성과 比例關係가 있고 따라서 反應性이 높으면 formaldehyde 의 發生도 크다.

North¹⁹⁾는 100% 綿織物과 50/50 polyester/cotton 織物에 대해 formaldehyde 放出量을 조사하였는데 일반적으로 處理時間, 處理溫度, 樹脂의 濃도가 增加할수록 formaldehyde 의 放出量이 增加하였고, 觸媒의 濃도가 減少할수록 放出量이 增加하였다고 報告하였다. 또한 樹脂 中 DMDHEU 反應基는 formaldehyde 의 放出이 가장 적고, Triazone 反應基도 예상했던 것보다는 formaldehyde 의 放出이 적었고, urea formaldehyde 와 melamine formaldehyde, 그리고 carbamate 는 가장 많은 量의 formaldehyde 를 放出한다고 하였다.

이에 反해 Reeves²⁰⁾는 gaseous 工程에 의해 formaldehyde 加工處理한 織物이 실제로는 DMDHEU 로 加工處理한 織物보다 formaldehyde 를 적게 放出한다고 報告하여 North 의 研究와는 相反되었다.

Reid 등²¹⁾은 加工布를 스팀處理하였는데 alkali 세척만큼 formaldehyde 의 發生量을 줄일 수는 없으나 세척과 乾燥工程을 거치지 않으므로 경제적이며 특히 delayed cure 法에 알맞는 處理法이라

고 報告하였다.

宋和順 등¹⁴⁾은 他織物로의 移染程度를 樹脂種類에 따라 研究하였는데, glyoxal 樹脂보다 melanine M-3 을 使用한 樹脂布가 더욱 移染이 잘 되며, 樹脂加工布의 formaldehyde 含量과 移染되는 量은 綿이 綿/polyester 보다 free formaldehyde 를 多量 含有하고 多量 移染된다고 하였다.

趙淳彰 등²²⁾은 urea formaldehyde 樹脂加工時 일반적인 條件으로 加工할 때의 時間과 溫度에 따른 free formaldehyde 의 抽出 메카니즘을 제시하였다.

Petersen¹⁾은 樹脂를 反應速度와 加水分解安定性에 따라 3 그룹으로 나누고, 反應性이 낮고 加水分解 安定性이 좋은 그룹 3.의 樹脂들은 C-O 결합과 C-N 결합의 加水分解에 대한 저항성이 커서 加工織物 上에서의 formaldehyde 發生量이 낮다고 하였다.

2. 後處理劑 및 觸媒

李貞姬 등²³⁾은 樹脂加工布를 urea 溶液으로 浸漬 再熱處理함으로써 加工布 中의 free formaldehyde 量을 약 1/4 로 줄일 수 있었고 後處理液의 觸媒 초산나트륨의 濃도가 增加함에 따라 後處理布의 free formaldehyde 發生量이 減少되었다고 하였다.

Reeves 등¹⁾은 樹脂로 DMDHEU 를 使用하고 여러가지 觸媒로 實驗해 본 結果, 0.4% aluminium dichlorohydroxide 와 1.0% magnesium chloride 의 混合觸媒를 使用할 때 DP 性이 양호하고 formaldehyde 의 發生이 적었다고 報告하였다.

崔錫哲 등²⁴⁾은 glycerol 後處理劑를 使用하여 formaldehyde 의 放出量을 測定한 結果 glycerol 의 濃도가 增加할수록 free formaldehyde 의 溶出量은 현저히 減少하였다.

Bacon 과 Parker 등²⁵⁾은 dimethylol ethylene urea 로 加工한 綿織物에서 發生되는 formaldehyde 를 定量한 結果 樹脂加工布를 alkali 세척에 의해 酸性觸媒를 中和시키므로써 觸媒로서는 amine hydrochloride 보다 염화마그네슘을 使用했을 때 formaldehyde 의 發生이 적었다고 하였다.

3. 捕捉劑

Formaldehyde捕捉劑는 pad bath에 첨가되어 free formaldehyde와反應하여放出하는 formaldehyde量을減少시키지만 이때 DP는低下되는 것으로報告되었다.¹⁵⁾

使用되는捕捉劑로는脂肪族 alcohol, phenol化合物, amides와 hydrazides, active methylene化合物 등이 있으며捕捉劑로서의效果를 나타내기 위해서는水溶性이어야 하며纖維內部的 reaction site에 들어갈 수 있어야 한다. 또한 비휘발성 물질로熱處理時 휘발되지 않아야 하며 강한鹽基性이나酸性이던 안된다.²⁶⁾

李忠市 등²⁷⁾은 non-aromatic amide 및 heterocyclic compound를 중점적으로實驗한結果 일반處理過程에서 900ppm 이상의有害限界에서 Zinc Nitrate의 적정조건 및 적정 scavenger를 사용하여 400 ppm 이하로減少시켰다. 박영환²⁸⁾은 DMDHEU反應基를 가진加工에서 ethyleneurea가 가장效果의인捕捉劑라고報告하였다.

기타 Reinhardt 등¹²⁾은 buffer의 pH가 formaldehyde의放出에影響을 미친다고 하였는데 pH 3~7일 때放出量가 가장 낮았고 pH가 낮을수록放出値는 높아지며 중간정도의 pH에서는放出値도 중간 정도였다고報告하였다.

V. 結 論

Formaldehyde를 포함한反應基를 가지고加工處理하면織物の防皺, 防縮, 形態安定의 wash-and-wear性과 durable press性 등이向上된다. 그러나加工이 지나치면加工織物の強度, 吸濕性, 染色性 등物理的의性能이低下되며 동시에織物에殘存한 formaldehyde는人體에視力障害, 기관지障害, 후각障害, 皮膚障害 등有害한生理的反應을 일으키게 된다.

따라서有害한 formaldehyde를減少시키기 위해서는 우선 적절한樹脂와觸媒를選擇하고熱處理條件을檢討하여樹脂의反應性を 높여주고 또加工後에 bath steaming을行하거나加工後 soaping을強化하여 free formaldehyde 및未反

應樹脂를 제거하고 또는 formaldehyde를捕捉하기 위한捕捉劑를使用하는方法 등이 있다.

國內의 경우는纖維에使用하는 formaldehyde에 대해規制法이나 허용기준이 정해져 있지 않으므로幼兒衣類를 비롯한加工製品에서 그問題가 심각하다고 본다. 이에 따라纖維에含有된 formaldehyde의減少를 위한 끊임없는研究가 계속進行되어야 할 것이며 동시에정부차원에서는 우리나라의 실정에 맞는規制가 이루어져야 할 것이라 본다.

參 考 文 獻

1. 李義昭·高錫元, DP 가공과 포름알데히드의 발생, 韓國纖維工學會誌 22권 3호(1985)
2. 金聲連, 被服材料學, 敎文社(1983)
3. S.B. Sello, Certain Aspects of Cellulose Crosslinking, *Textile Chemist & Colorist*, 14, 222 (1982)
4. G.L. Madan, Disposition of Crosslinking Agents on Cellulose, *Textile Research Journal*, 44, 946(1974)
5. J.D. Reid, J.G. Frick, R.M. Reinhardt & R.L. Arcenceaux, Imparting Wrinkle Resistance to Cotton Fabric with Triazone Derivatives, *American Dyestuff Reporter*, 48, 81 (1959)
6. 張智慧, 被服管理學, 修學社, (1984), pp.168 ~169
7. R. Steel, The Tear Strength of Fabric, *American Dyestuff Reporter*, 46, 329(1957)
8. R. Rosenbaum, Use of Polyethylene Emulsion in Textile Application, *American Dyestuff Reporter*, 48, 46(1959)
9. A.C. Nuessle, E.O.J. Heigcs, Amine Odor in Resin Treated Fabric *Textile Research Journal* 29, 41(1959)
10. H. Enders and G. Pusch, Synthetic Resins for Chlorine-Fast "Wash-and Wear" Finishes, *American Dyestuff Reporter*, 49, 25 (1960)

11. H. Peterson, Reagents for Low-Formaldehyde Finishing of Textiles, *Textile Research Journal*, 51, 282(1981)
12. R.M. Reinhardt, B.A. Kottes Andrews, and R.J. Harper, J.R., Influence of pH in Washing on the Formaldehyde-Release Properties of Durable-Press Cotton, *Textile Research Journal*, 51, 263(1981)
13. S.L. Vail, R.M. Reinhardt, What Do Formaldehyde Tests Measure? *Textile Chemist & Colorist*, 13, 131(1981)
14. 宋和順·趙升植·金聲連, 樹脂加工布中에 殘存한 遊離 Formaldehyde 에 관한 研究, 韓國衣類學會誌 2권 1호, (1978)
15. T.F. Cooke and H.D. Weigmann, The Chemistry of Formaldehyde Release from Durable Press Fabrics, *Textile Chemist & Colorist*, 14, 5(1982)
16. L.A. Goodson JR. Dan River Inc., Danville, Va, Formaldehyde and the Textile Industry, *Textile Chemist and Colorist*, 16, 1984
17. M.R. James, Formaldehyde: Challenge and Opportunities, *Textile Chemist and Colorist*, 13, 164(1981)
18. H. Peterson, Reaction Mechanisms, Structure, and Properties of Methylol Compounds in Crosslinking Cotton, *Textile Research Journal*, 38, 156(1968)
19. B.F. North, Formaldehyde Release in Textile Finishing *Textile Chemist and Colorist*, 9, 223, (1977)
20. W.A. Reeves, M.O. Day, K.R. Mclellan, and T.L. Vigo, Formaldehyde Release in Formaldehyde-and Resin-Finished Fabrics, *Textile Research Journal*, 51, 481(1981)
21. J.D. Reid, R.M.H. Kullman, and R.M. Reinhardt, A Method for Removal of Free Formaldehyde from Carbamate-Sensitized Fabrics, *Textile Chemist and Colorist*, 3, 72, (1971)
22. 조순채 外 3人, 樹脂加工布의 遊離 Formaldehyde 에 관한 研究, 韓國衣類學會誌 5권 1호 (1981)
23. 李貞姬·李順媛·金聲連, 樹脂加工布의 遊離 Formaldehyde 發生抑制(I), 韓國衣類學會誌 3, 29, (1979)
24. 崔錫哲, 金湖靜, Glycerol 後處理에 依한 Free-Formaldehyde 발생억제효과, 韓國衣類學會誌, 10, 59, (1986)
25. O.C. Bacon, M.F. Parker, and L.F. Horn, Formaldehyde Evolution from Textiles, *American Dyestuff Reporter*, 46, 933(1957)
26. C. Tomasino & M.B. Taylor, Evaluation of Formaldehyde Scavengers, *Textile Chemist & Colorist*, 16, 259(1984)
27. 李忠市·許泳祐·R.S. Perry, 적정 Formaldehyde 의 수용체에 관한 연구, 韓國纖維工學會誌, 19권 2호(1982)
28. 朴영환, 수지가공면직물의 포름알데히드 함량 감소를 위한 포착제 처리, 韓國纖維工學會誌, 23권 3호(1986)