

## 내구성유연제에 관한 연구 (I) - 알킬이미다졸린 유도체의 합성 -

박 홍 수 · 김 영 근 · 편 무 실

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(1990년 9월 5일 접수)

## Studies on the Durable Softners (I) - Synthesis of Alkyl Imidazoline Derivatives -

Hong-Soo Park, Young-Geun Kim and Moo-Sil Pyoun

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Myong Ji University,  
Seoul 120-728, Korea  
(Received September 5, 1990)

### 요 약

이미다졸린 핵에 유연성을 부여하기 위하여 소수성기로서 behenic acid 를 선택하고 3 종류의 polyalkylene polyamine 과 반응시켜 1, 2-이치환 이미다졸린 화합물인 1-behenoyl-aminoethyl-2-heneicosylimidazoline(BHI), 1-behenoylbis(aminoethyl)-2-heneicosylimidazoline(BBI) 및 1-behenoyltris(aminoethyl)-2-heneicosylimidazoline (BTI) 을 합성하였다. 동 화합물들을 4 급화 시켜 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물인 1-behenoylaminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BHIC), 1-behenoylbis(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BBIC) 및 1-behenoyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BTIC) 를 합성하였다. BHI, BBI 및 BTI 합성의 최적조건은 210 °C 에서 8 시간이었으며 BHIC, BBIC 및 BTIC 합성에서 BHIC 는 BHI-epichlorohydrin 의 mole ratio 가 1 : 1.3, BBIC 와 BTIC 는 mole ratio 가 1 : 1.5 이상일 때 완전 4 급화가 이루어졌다. BHIC, BBIC 및 BTIC 에서 유연제 BHICS, BBICS 및 BTICS 를 제조한 후 아크릴 섬유에 유연처리를 하여 유연성을 측정 한 결과 양호한 유연제임이 밝혀졌다.

**Abstract :** 1, 2-Disubstituted imidazolines, such as 1-behenoyl-aminoethyl-2-heneicosylimidazoline(BHI), 1-behenoylbis(aminoethyl)-2-heneicosylimidazoline(BBI), and 1-behenoyltris(aminoethyl)-2-heneicosylimidazoline (BTI) were synthesized by reacting 3 kinds of polyalkylene polyamines with behenic acid to provide the softness to imidazoline ring. 1, 2-Disubstituted imidazolium chlorides, such as 1-behenoyl-aminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BHIC), 1-behenoylbis(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride (BBIC), and 1-behenoyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BTIC) were prepared by quaternizing 1, 2-disubstituted imidazoline compounds. The optimum condition for the preparation of BHI, BBI, and BTI was 8 hrs at 210 °C. In the synthesis of BHIC, the completely quaternized product was obtained

by reacting BHI-epichlorohydrin with 1 : 1.3 mole ratio, and mole ratios higher than 1 : 1.5 were required in the preparation of BBIC and BTIC. BHICS, BBICS, and BTICS softners from BHIC, BBIC, and BTIC was treated to acrylic fiber. It was found that they were good softners as the softening property was measured.

## 1. 서 론

섬유용 유연제는 1950년 초에 우지비누의 계면활성제 형태로 최초로 개발되었는데 그 성능이 우수하여 오늘날에 이르기 까지 "Sta-puf" 혹은 "Nu-soft"로서 알려져 있다[1].

섬유용 유연제는 주로 이온성에 따라 구분되는데 음이온성[2, 3], 양이온성[4~6], 양성이온성[7] 및 비이온성 유연제[8, 9] 등으로 나뉘어진다. 그 중에서 현재까지 가장 많이 개발된 유연제는 양이온성 유연제인데 이 형태의 화학구조를 살펴보면 제 4급 암모늄염 형태의 계면활성제가 가장 많이 존재한다. 최근에 개발된 제 4급 암모늄염 형태를 살펴보면, 일본의 Kao Soap 사[10]가 제 4급 암모늄염의 양이온성 유연제를 제조하여 아크릴 jersey 와 cotton towel 에 처리하였고, Milwidsky[11]는 제 4급 암모늄염의 rinse cycle 용 유연제[12]를 합성하였으며, Carrion[13]은 이 형태의 양이온성 계면활성제의 합성, 물성 및 섬유처리 효과 등을 종합적으로 다루었다.

한편 Sollenberger[14]의 문헌에 의하면 양이온성 계통의 유연제를 화학구조별로 분류해서 그들의 유연효과와 평활효과를 평가한 결과 셀룰로우스 섬유는 제 4급 암모늄염이 특히 유효하고 소수성 섬유 즉, 합성섬유의 경우는 이미다졸린 유도체가 유효하다고 지적하고 있으며, McCarthy 등[1]도 이 이론에 일치된 견해를 보이고 있다. 또한 McCarthy 등은 알킬이미다졸린 형과 폴리아미드 유기산염 형의 유연제는 내구성을 지니고 있음도 밝혔다.

따라서 본 연구에서는 알킬이미다졸린 제 4급 염화물계의 화합물을 선정하여 양이온성 유연제를 제조하여 아크릴 섬유에 유연처리 하고자 한다.

양이온성 유연제는 섬유에 대한 친화력이 커서 저농도에서도 우수한 유연효과를 발휘하고, 까칠까칠한 숭고성 촉감[15]을 부여할 뿐만 아니라 소수성 섬유인 아크릴 섬유에 적합하기 때문이다. 그러나 양이온성 유연제 구조중 제 1급, 제 2급 아민을 함유한 것은 내열성이 나빠서 황변현상[16]을 일으킬 경향이 큼

으로 내열성을 개선하기 위하여 가열반응 시켜 1, 2-이치환 이미다졸린 화합물을 만들어 제 1급과 제 2급 아민을 제거하려고 한다.

1, 2-이치환 이미다졸린 화합물은 주로 지방산과 alkylene polyamide, polyalkylene polyamine 혹은 hydroxyalkyl alkylene polyamine 등을 반응시켜 얻을 수 있는데 반응의 최적조건 및 용제 등의 선정은 잘못하면 이미다졸린 핵이 형성되지 않고 단순히 아미드 결합에 의한 긴 사슬의 지방산 아미드가 얻어진다.

따라서 본 연구에서는 내구성유연제의 공업적 응용에 앞서, 우선 알킬이미다졸린 유도체의 합성면역을 주로 다루었다.

본 실험에서는 이미다졸린 핵에 유연성을 부여하기 위하여 소수성기로서 포화지방산을 도입하였다. 즉, 긴사슬의 포화지방산을 3종류의 polyalkylene polyamine 과 반응시켜서 1, 2-이치환 이미다졸린을 얻고 이것을 다시 에피클로로히드린, 염화에틸 및 염화벤질 등으로 양이온화 해서 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물을 합성하였다. 또한 유연제 제조 후 아크릴 섬유에 유연처리하여 유연성을 비교 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 시 약

Behenic acid(BNA)는 미국 Sigma Chemical 사제, diethylenetriamine(DETA), triethylenetetramine (TETA) 및 tetraethylenepentamine(TEPA)은 일본 Junsei Chemical 사제 1급 시약을 그대로 사용하였다. 에피클로로히드린은 일본 Hayashi Pure Chemical 사제 1급 시약을 분별증류하여 bp 117~118 °C 의 유분을 얻어 사용하였다.

### 2. 2. 1, 2-이치환 이미다졸린의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하노두 및 온도계를 붙인 200 ml 4 구 플라스크에 BNA 68.0 g(0.2 mole), 크실렌 70 ml 를 넣고 65~70 °C 로 서서히 가온하면서 DETA 10.3 g(0.1 mole)을 70 °C 에서 30 분 간에 걸쳐 적하

시켰다. 80 °C 부터 질소가스를 흡입시키고 140 °C 에서 3 시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크실렌과 탈수된 물을 분리시켜 물을 회수하였으며, 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 후에 210~220 °C 에서 8 시간 반응을 숙성시켰으며, 반응의 종말은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다. 생성된 지방산 아미드에 5 배량의 벤젠을 가하고 68 °C 로 가열하여 내용물을 완전용해 시킨 후 다시 50 °C 로 냉각시켜 담황색의 1, 2-이치환 이미다졸린을 침전시켰다. 이 조작을 3 회 반복하여 55 °C, 10 mmHg 에서 건조분쇄하여 연한 담황색 분말상 1-behenoylaminoethyl-2-heneicosylimidazoline(BHI) 을 얻었다.

또한 BNA 68.0 g(0.2 mole), 크실렌 60 ml 를 넣고 65~70 °C 에서 서서히 가온하면서 TETA 14.6 g(0.1 mole) 을 70 °C 에서 30 분간 적하시켰고, 이하 모든 조작은 앞과 같이하여 담황색 분말상 1-behenoylbis(aminoethyl)-2-heneicosylimidazoline(BBI) 을 얻었다.

한편 BNA 68.0 g(0.2 mole), 크실렌 60 ml 및 TEPA 18.9 g(0.1 mole) 을 취하고 이외의 모든 방법은 앞과 같이하여 담황색 분말상 1-behenoyltris(aminoethyl)-2-heneicosylimidazoline(BTI) 을 얻었다.

### 2. 3. 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물의 합성

200 °C 4 구 플라스크에 BHI-7 36.5 g(0.05 mole) 과 벤젠 80 ml 를 넣고 70 °C 로 가온하여 내용물을 완전용해 시킨 후 같은 온도에서 에피클로로히드린 6.01 g(0.065 mole) 을 약 30 분간 적하시키고 계속해서 5 시간 반응을 숙성시켜 양이온화 하였다. 반응생성물이 물에 완전용해 되는 때를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 10 °C 로 냉각시켜서 석출된 BHIC 를 여과하였다. BHIC 속에 남은 소량의 벤젠 및 과잉의 미반응물인 에피클로로히드린을 10 mmHg 에서 감압건조하여 제거하고 담황색 분말상 1-behenoylaminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BHIC) 를 얻었다.

또한 BBI-3 38.6 g(0.05 mole) 과 BTI-2 40.8 g(0.05 mole) 을 각각 취하고 각각에 벤젠 80 ml 를 넣고 70 °C 로 가온하여 내용물을 완전용해 시킨후 같은 온도에서 에피클로로히드린 6.9 g(0.075 mole) 을 약 30 분에 걸쳐 적하하고 계속해서 6 시간 반응을 숙성시켜 양이온화 하여서 1-behenoylbis(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BBIC) 와 1-

behenoyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BTIC) 를 얻었다.

한편 BHI-7 72.9 g(0.10 mole) 씩을 각각 취하여 2 개의 반응기에 넣고 80 °C 로 가온하여 내용물을 완전용해시킨 후 염화에틸 7.7 g(0.12 mole) 과 염화벤질 16.5 g(0.13 mole) 을 각각의 반응기에 30 분간에 걸쳐 적하하였다. 이때 발열반응이므로 ice bath 로서 플라스크 내의 내용물을 계속 냉각시켰으며 90 °C 에서 30 분간 반응을 숙성시켜 양이온화 하였다. 반응생성물이 물에 완전용해 되는 때를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 냉각하여 황색 분말상 1-behenoylaminoethyl-1-ethyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BEIC) 와 1-behenoylaminoethyl-1-benzyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BCIC) 를 얻었다.

### 2. 4. 유연제의 제조

200 ml 비이커에 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4, BCIC-1 및 BBICS 20 g 씩을 각각 취하고 80~110 °C 로 가열하여 용융시킨 다음 70~80 °C 의 물 80 ml 씩을 가해서 교반하여 점도 4.2, 6.8, 5.3, 1.6, 2.1 poise(Viscotester model VT-02, 25 °C 에서 측정)의 균일한 담황색 paste 상 유연제 BHICS, BBICS, BTICS, BCICS 및 BBICS 를 각각 얻었다.

### 2. 5. 분 석

#### 2. 5. 1. 원소분석

F & M CHN analyzer(model 180) 로서 탄소, 수소, 질소를, Paar oxygen bomb calorimeter 로서 염소를 분석하였다.

#### 2. 5. 2. IR 분광분석

일본 Shimazu 사 Diffraction grating infrared spectrophotometer 를 사용하여 시료는 KBr pellet(농도 5 %)로 만들어 분석하였다.

### 2. 6. 유연성 측정

유연제 BHICS, BBICS, BTICS, BEICS 및 BCICS 를 Cashimilon non-bulky yarn 에 5%(owf) 로 50 °C 에서 20 분간 침적시키고 80 °C 에서 40 분간 송풍건조 시킨 후 Stick slip method[17] 로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수  $\mu_s$  와 동마찰계수  $\mu_d$  를 측정하여 유연성을 조사하였다.

Stick slip 법은 일본 흥아상사의 Stick slip machine 을 사용하여 20 회 측정하여 평균값을 구한 다음 Gralén 식[17] 에 대입하여  $\mu_s$  와  $\mu_d$  를 각각 구하였다.

$$\mu_s \text{ 혹은 } \mu_d = 2.303 \log \frac{T_1 - T_0}{\pi}$$

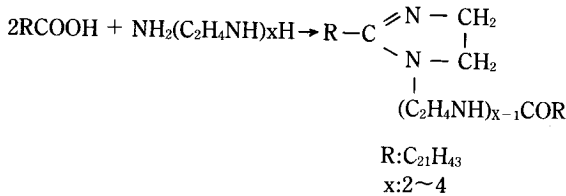
여기서  $T_0$ : zero point,  $T_1$ : 측정된 평균값 측정시의 온도는 23 °C, 상대습도는 75 % 였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. BHI, BBI, BTI 의 합성

계면활성제의 유연성을 부여하기 위해서는 소수성 기로서  $C_{12} \sim C_{20}$  범위의 포화지방산이 많이 사용되는데[18] 본 실험에서는 이보다 탄소수 1 개 더 많은  $C_{21}$  의 유연성을 기대하여  $C_{21}$  의 포화지방산인 BNA 를 택하였다.

BNA 와 각종 아민 DETA, TETA 및 TEPA 에 의한 1, 2-이치환 이미다졸린의 합성은 Scheme I 의 일반식으로 표시된다.



Scheme I. Synthesis of 1, 2-Disubstituted Imidazoline.

이들의 합성에 있어서의 반응조건, 수율 및 산가 등의 결과를 일괄해서 Table 1 에 나타내었다.

Table 1 에서와 같이 합성에는 촉매 혹은 용제를 전혀 쓰지않는 법, 촉매 혹은 용제를 단독으로 사용하는 법, 촉매와 용제를 병용하는 법 등 여러가지 방법으로 하였다. 그 결과 무촉매, 무용제하에서 반응할 때는 물 2 분자 만이 빠져서 1, 2-이치환 이미다졸린을 형성하지 않고 긴사슬의 지방산 아미드를 형성함이 밝혀졌고, 촉매로서  $H_3BO_3$  를 써도 물 3 분자가 완전 제거되지 않았으며 용제로서 크실렌을 사용할때는 크실렌량을 반응계의 70 wt % 정도 가해야 용이하게 1, 2-이치환 이미다졸린을 형성함을 알았다. 또한 1, 2-이치환 이미다졸린 합성시의 최적조건은

반응온도 210 °C 에서 8 시간 취하는 것이 가장 양호한 결과를 나타내었다.

Fig. 1 에 BHI-7, BBI-3, BTI-2 의 IR 스펙트럼을 나타냈는데,  $3300 \text{ cm}^{-1}$  부근에 secondary amide 의 강한  $\nu_{N-H}(\text{trans})$  흡수[19] 및  $1650 \text{ cm}^{-1}$  에 역시 아미드의 강한  $\nu_{C=O}$  흡수[19, 20] 가 있으므로 아미드의 구조를 확인할 수가 있었고,  $1560 \text{ cm}^{-1}$  에 이미다졸린의 핵을 나타내는 강한  $\nu_{C=N-}$  흡수[21] 가 있으므로 이미다졸린 핵이 형성되었음을 알았다. 또한  $720 \text{ cm}^{-1}$  에 heneicosyl residue 의  $-CH_2-$  골격진동[22] 과  $2930 \text{ cm}^{-1}$  에  $\nu_{C-H}$  흡수[23] 및  $1470 \text{ cm}^{-1}$  에  $\delta\text{-CH}_2-$  의 흡수[23] 가 나타나 있으므로 알킬기도 확인 되었다.

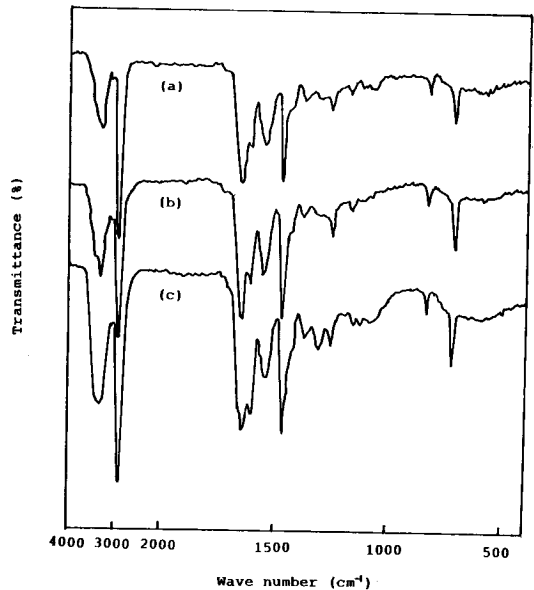


Fig. 1. IR spectra of (a) BHI-7, (b) BBI-3, and (c) BTI-2.

한편 BHI-7, BBI-3 및 BTI-2 의 원소분석 결과를 Table 2 에 표시했는데 대체적으로 실측치와 계산치가 0.1~0.3 % 범위내에서 잘 일치하고 있었다.

#### 3. 2. BHIC, BBIC, BTIC 의 합성

1, 2-이치환 이미다졸린을 에피클로로히드린에 의한 양이온화 형식은 Scheme II 의 일반식으로 표시된다.

또한 이들 화합물의 양이온화에 관한 반응온도, 반응시간 및 수율 등을 일괄해서 Table 3 에 나타내

Table 1. Synthesis of 1, 2-Disubstituted Imidazoline

Exp. No.	Products	Materials			Reactions		Yield (%)	Dehydration (ml)	Acid value
		g (mole)	g (mole)	Catalyst or Solvent	Temp (°C)	Time (hr)			
1	BHI-1	BNA	DETA	-	180	5	64.5	2.9	7.8
		68.0 (0.2)	10.3 (0.1)						
2	BHI-2	68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	-	200	10	84.9	3.2	2.6
		68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	-	210	8	83.1	3.5	2.0
4	BHI-4	68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	boric acid 0.2g	210	8	84.0	3.5	3.2
		68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	xylene 30ml	210	8	82.5	4.4	2.8
6	BHI-6	68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	xylene 70ml	230	8	87.2	5.3	1.9
		68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	xylene 70ml	210	8	85.5	5.3	1.9
8	BHI-8	68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	xylene 70ml	180	6	70.7	4.8	6.0
		68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	xylene 70ml	200	9	78.8	5.1	3.2
10	BHI-10	68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	boric acid 0.2g xylene 70ml	210	8	85.0	5.3	1.9
		68.0 (0.2)	10.3 (0.1)	-	210	8	80.3	3.5	2.9
11	BBI-1	BNA	TETA	-	210	8	80.3	3.5	2.9
		68.0 (0.2)	14.6 (0.1)						
12	BBI-2	68.0 (0.2)	14.6 (0.1)	xylene 60ml	200	8	75.0	5.0	3.4
		68.0 (0.2)	14.6 (0.1)	xylene 60ml	210	8	82.4	5.3	2.3
14	BTI-1	BNA	DETA	xylene 70ml	210	4	51.6	3.9	6.0
		68.0 (0.2)	18.9 (0.1)						
15	BTI-2	68.0 (0.2)	18.9 (0.1)	xylene 60ml	210	8	81.2	5.3	2.8
		68.0 (0.2)	18.9 (0.1)	xylene 60ml	210	12	80.8	5.3	2.8

Table 2. Elemental Analyses for BHI-7, BBI-3 and BTI-2

Type	Molecular formula	C %		H %		N %	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
BHI-7	C <sub>48</sub> H <sub>95</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	79.01	79.18	13.03	12.96	5.76	5.75
BBI-3	C <sub>50</sub> H <sub>100</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	77.72	77.50	12.95	13.28	7.25	7.23
BTI-2	C <sub>52</sub> H <sub>105</sub> N <sub>5</sub> O <sub>1</sub>	76.56	76.71	12.88	12.92	8.59	8.42

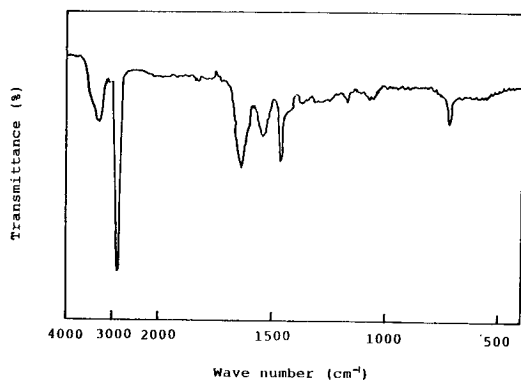
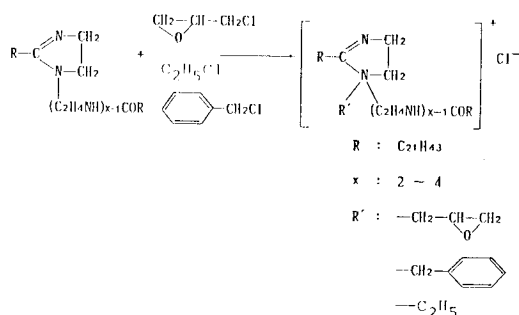


Fig. 2. IR spectrum of BHIC-2.



Scheme II. Synthesis of 1, 2-Disubstituted Imidazolium Chloride.

있다. 동 합성에 있어서 BHIC 경우는 BHI-에피클로로히드린의 몰비가 1 : 1.3, BBIC와 BTIC의 경우는 몰비가 1 : 1.5 이상일 때 각각 완전 양이온화가 이루어져 물에 완전용해가 가능하였고, 용제로서 벤젠을 사용시에는 저온에서 장시간 서서히 양이온화시켰다. 무용제하에서 합성시는 발열반응이 컸으며 90~110 °C에서 직접 에피클로로히드린을 부가해서 양이온화시켰다. 여기서 주목할 점은 용제를 사용해서 저온반응 시킬때는 뒤의 Fig. 3의 IR 스펙트럼

에서와 같이 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4의 구조상에 에폭시 고리가 존재해 있었다. 그러나 Fig. 2의 BHIC-2의 IR 스펙트럼에서와 같이 무용제하에서 반응시는 에폭시 고리가 대부분 끊어졌는데, 이 현상은 다수의 실험결과 온도 80 °C의 고온에서 fission 되어짐을 알았으며, 또한 이 결과는 Wegler 등[24]이 에폭시 수지 합성에서 밝힌 이론과도 잘 일치하였다.

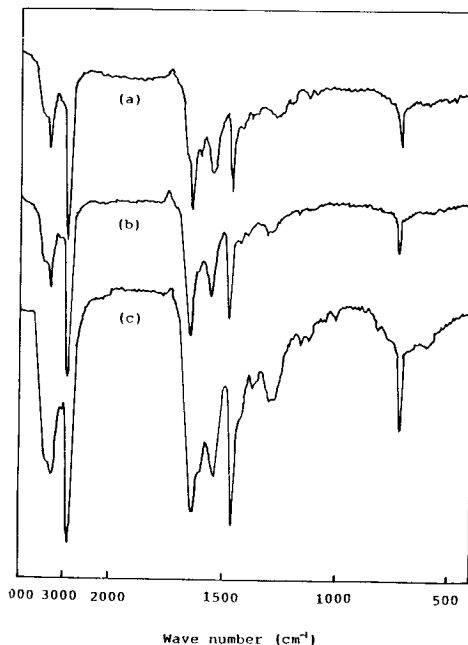


Fig. 3. IR spectra of (a) BHIC-4, (b) BBIC-4, and (c) BTIC-4.

Fig. 3에 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 앞의 Fig. 1의 BHI-7, BBI-3, BTI-2의 IR 스펙트럼과 비교해 보면 1250 cm<sup>-1</sup>에 에폭시 핵의 강한 특성흡수대[25, 26]가 나타났고 또한 830 cm<sup>-1</sup> 부근에 역시 에폭시 핵의 약한 흡수대

Table 3. Quaternization of 1, 2-Disubstituted Imidazoline with Epichlorohydrin, Ethyl Chloride and Benzyl Chloride

Exp. No.	Products	Materials			Reactions		Yield (%)	Solubility to water solution						
		g (mole)	g (mole)	Solvent (ml)	Temp (°C)	Time (hr)								
1	BHIC-1	BHI-7	epichloro hydrin	benzene	90	30	95.4	partially soluble						
		36.5 (0.05)	4.6 (0.05)	—										
		2	BHIC-2	36.5 (0.05)					6.0 (0.065)	—	90	30	92.8	completely soluble
		3	BHIC-3	36.5 (0.05)					4.6 (0.05)	80	70	300	78.2	partially soluble
		4	BHIC-4	36.5 (0.05)					6.0 (0.065)	80	70	300	81.7	completely soluble
5	BHIC-5	36.5 (0.05)	6.9 (0.075)	80	70	300	83.2	completely soluble						
6	BBIC-1	BBI-3	epichloro hydrin	benzene	110	40	95.0	partially soluble						
		38.6 (0.05)	6.0 (0.065)	—										
		7	BBIC-2	38.6 (0.05)					6.9 (0.075)	—	110	40	94.1	completely soluble
		8	BBIC-3	38.6 (0.05)					6.0 (0.065)	80	70	360	87.7	partially soluble
9	BBIC-4	38.6 (0.05)	6.9 (0.075)	80	70	360	86.5	completely soluble						
10	BTIC-1	BTI-2	epichloro hydrin	benzene	110	40	96.6	partially soluble						
		40.8 (0.05)	6.0 (0.065)	—										
		11	BTIC-2	40.8 (0.05)					6.9 (0.075)	—	110	40	94.3	completely soluble
		12	BTIC-3	40.8 (0.05)					6.0 (0.065)	80	70	360	80.4	partially soluble
13	BTIC-4	40.8 (0.05)	6.9 (0.075)	80	70	360	85.2	completely soluble						
14	BEIC-1	BHI-7	ethyl chloride	—	90	30	90.3	completely soluble						
		72.9 (0.10)	7.7 (0.12)											
15	BEIC-2	72.9 (0.10)	8.4 (0.13)	—	90	30	93.6	completely soluble						
16	BCIC-1	BHI-7	benzyl chloride	—	90	30	95.1	partially soluble						
		72.9 (0.10)	12.7 (0.10)											
17	BCIC-2	72.9 (0.10)	16.5 (0.13)	—	90	30	96.0	completely soluble						

[25, 26] 등으로 미루어 에폭시 핵이 형성되었음을 알았다.

한편 제 4 급 암모늄 형성은 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4 가 물에 완전용해 됨으로서 확인 될 수도 있었으나 계면활성제 정성분석법 중의 permanganium salt-chlo-

roform 시험[27] 에서 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4 가 클로로포름 층에서 전부 적갈색으로 착색이 됨으로서 제 4 급 암모늄염 임이 밝혀졌다.

Table 4 에 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4 의 원소분석 결과를 나타내었다.

Table 4. Elemental Analyses for BHIC-4, BBIC-4 and BTIC-4

Type	Molecular formula	C %		H %		N %		Cl %	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
BHIC-4	C <sub>51</sub> H <sub>100</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub>	74.50	73.85	12.17	12.53	5.11	5.04	4.32	4.35
BBIC-4	C <sub>53</sub> H <sub>105</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub>	73.57	74.01	12.15	12.10	6.48	6.53	4.11	4.03
BTIC-4	C <sub>55</sub> H <sub>110</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>1</sub>	72.73	73.22	12.12	12.76	7.71	7.65	3.91	3.98

Table 4 에서 BHIC-4, BBIC-4, BTIC-4 에 대한 C1 의 실측치와 계산치가 0.1 % 범위내에서 잘 일치하고 있는 것으로 미루어 본 실험에서의 합성법은 타당한 것으로 생각된다.

3. 3. BEIC, BCIC 의 합성

1, 2-이치환 이미다졸린을 염화에틸과 염화벤질에 의한 양이온화 형성은 앞의 Scheme II 의 일반식으로 주어지는데 이의 합성을 Table 3 에 나타내었다.

Table 3 에서와 같이 BEIC 의 경우는 BHI 와 염화 에틸의 몰비가 1 : 1. 2 이상, BCIC 는 BHI 와 염화벤

질의 몰비가 1 : 1. 3 이상일 때 물에 완전용해가 가능하였다. 동 합성은 무용제하, 90 °C 에서 30 분간 직접 반응시켰으며, 용제하에서는 반응시키지 않았는데 그 이유는 BEIC, BCIC 경우는 BHIC, BBIC, BTIC 처럼 그 구조내 에폭시 핵의 fission 과 같은 현상을 동반하지 않기 때문이다.

3. 4. 유연제의 제조

유연제 BHICS, BBICS, BTICS, BEICS 및 BCICS 의 제조에 있어서의 여러가지 조건을 총괄하여 Table 5 에 표시하였다.

Table 5. Preparation of Softner

Exp No.	Products	Materials		Temp (°C)	Time (min)	Viscosity at 25 (poise)	Dissolving temp.* (°C)
		g	ml				
1	BHICS	BHIC-4	water	70	40	4.2	20
		20	80				
2	BBICS	BBIC-4	water	80	50	6.8	40
		20	80				
3	BTICS	BTIC-4	water	80	50	5.3	24
		20	80				
4	BCICS	BCIC-2	water	70	30	1.6	12
		20	80				
5	BBICS	BBIC-2	water	70	30	2.1	15
		20	80				

\* dissolving temperature of 5 wt % softner water solution



이 표에서와 같이 접도는 동일조건 하에서 BBICS > BTICS > BHICS > BCICS > BEICS 의 순이었고, 수용액상에서의 용해성 및 안정성은 BEICS > BCICS > BHICS > BTICS > BBICS 의 순이었다.

따라서 물에 대한 용해성 향상을 위하여 양이온화 시킬때의 양호한 양이온화 매개체는 염화에틸 > 염화벤질 > 에피클로로히드린의 순서로 나타났다.

3. 5. 유연성 기동

유연성에 대해서는 이미 Röder[28] 가 마찰계수와 촉감에 대한 이론을 정립한 바 있다. Table 6 에 각종 유연제의 측정치를 나타냈는데 유연성의 크기는 BTICS > BBICS > BHICS > BCICS > BEICS 의 순으로 나타났다. 여기서 BHICS, BBICS, BTICS 는 양호한 유연효과를 나타내었으나 BEICS 와 BCICS 는 유연성이 불량한 점으로 보아 유연제로서는 적합치 못함을 알 수 있었다.

즉 염화에틸, 염화벤질에 의해 양이온화 시킨 유연제는 에피클로로히드린에 의한 양이온화 유연제보다 유연성이 크게 저하되었고, 3.4 의 결과와 비교해 볼 때 유연성과 물에 대한 용해성은 서로 상반관계에 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

이미다졸린 핵을 가지는 여러가지 화합물을 합성하고 이들을 양이온화 시켜 내구성 유연제를 제조한

Table 6. Softening Effects of the Softners by the Friction Coefficient Test

Frictional coefficient Softners	Between each yarn		
	$\mu_s^a)$	$\mu_d^b)$	$\Delta\mu^c)$
Blank	0.830	0.519	0.311
BHICS	0.720	0.560	0.160
BBICS	0.715	0.557	0.158
BTICS	0.701	0.545	0.156
BCICS	0.819	0.529	0.290
BBICS	0.795	0.584	0.211

- a)  $\mu_s$  : static friction coefficient
- b)  $\mu_d$  : dynamic friction coefficient
- c)  $\Delta\mu$  : difference between  $\mu_s$  and  $\mu_d$

다음, 동 유연제 용액을 아크릴 섬유에 처리한 후의 유연성 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1,2-이치환 이미다졸린 화합물인 BHI, BBI, BTI 합성의 최적조건은 210 °C 에서 8 시간이었고, 크실렌을 용제로 사용시 이미다졸린 핵이 형성되었다.
2. 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물인 BHIC, BBIC, BTIC 합성에서 BHIC 는 BHI-에피클로로히드린의 물비가 1 : 1.3, BBIC 와 BTIC 는 물비가 1 : 1.5 이상일 때 완전 양이온화가 이루어졌고, 무용제화 반응의 경우 에폭시 고리가 대부분 개환되었고 벤젠용제를 사용한 경우 에폭시 고리가 끊어지지 않았다.
3. 제조된 유연제 중 BHICS, BBICS, BTICS 는 양호한 유연성을 나타내었다.

감사의 말

본 연구는 1987 년도 문교부 자유공모과제 학술연구구조성비 지원과 관련한 연구로 이에 감사를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. J. P. McCarthy and R. E. Drozdowski, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, **65** (1), 33(1989).
2. W. Mooney, *Text. Asia*, **11** (12), 62(1980).
3. S. Saika, *Sen I*, **32** (8), 313(1980).
4. A. Hughes and R. Koch, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, **41** (12), 109(1965).
5. Y. Ogata, U.S. Patent, 3,872,138(1975).
6. J. Inokoshi, *Jap. Kokai* 88, 282,372(1988).
7. C. B. McCarthy, U.S. Patent, 3,649,569(1972).
8. A. S. Salvi, *Colourage*, **27** (19), 27(1980).
9. I. R. Kenyon and B. C. Smith, *Ger., Brit.*, 2,203,458 A(1988).
10. Kao Soap KK., U.S. Patent, 4,277,350(1981).
11. B. Milwidsky, *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, **24** (9), 40(1987).
12. A. R. Baldwin, "Second World Conference on Detergents", 1st ed., pp. 230~233, American Oil Chemists' Society, New York(1987).

13. F. J. Carrison, *Bol. Intextar Inst. Invest. Text. Coop. Ind.*, **93**, 71(1988).
14. W. S. Sollenberger, *Am. Dyest. Repr.*, **46**, 41(1957).
15. W. A. Reeves, R. M. Perkins and L. H. Chance, *Text. Res. J.*, **30**, 179(1960).
16. H. Ender and G. Pusch, *Am. Dyest. Repr.*, **49**, 25(1960).
17. N. Gralén and B. Oloffson, *Text. Res. J.*, **17**, 488 (1947).
18. Japan Oil KK., "Surfactant Handbook", 1st ed., p. 15, Kogaku Tosho Co., Tokyo(1987).
19. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface Active Agents", 1st ed., p. 49, John Wiley & Sons, Sydney(1962).
20. *Ibid.*, p. 98.
21. *Ibid.*, p. 114.
22. *Ibid.*, p. 105.
23. *Ibid.*, p. 468.
24. R. Wegler and R. Schmitz, "Preparation of Epoxy Resins from Bisphenol-A and Epichlorohydrin in One Step", *Houben-weyl*, **14**, 462(1963).
25. C. Field, R. Cole, and A. Woodford, "Infra-red Data on Epoxy Structures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 1298(1950).
26. R. Shreve, D. Heether, B. Knight, and R. Swern, *Analyt. Chem.*, **23**, 277(1951).
27. M. J. Rosen, and H. A. Goldsmith, "Systematic Analysis of Surface Active Agents", 1st ed., Interscience Publishers Ind., New York(1960).
28. H. L. Röder, *J. Text. Inst.*, **44**, T247(1953).