

알킬이미다졸린과 지방산 카르바미드를 이용한 내구성 유연제의 제조에 관한 연구

정 충 호 · 박 흥 수 · 김 영 근*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*국립공업기술원 요업기술원

(1992년 8월 11일 접수, 1992년 11월 9일 채택)

Studies on the Preparation of Durable Softeners using Alkyl Imidazoline and Fatty Carbamide

Choong-Ho Jung, Hong-Soo Park, and Young-Keun Kim*

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea

*Institute of Ceramic Technology, NITL, Seoul 152-023, Korea

(Received August 11, 1992, Accepted November 9, 1992)

요 약 : Dodecanoic acid와 tetraethylenepentamine을 반응시켜서 1, 2-disubstituted imidazoline을 얻었고, 이것을 양이온화시켜 유화형 1, 2-disubstituted imidazolinium salt를 합성하였다. 또한 docosanoic acid와 hydroxyethylethylenediamine을 반응시켜 중간생성물인 2-docosamido-2'-docosanoyloxydiethylamine을 얻었고, 다시 우레아와 반응시켜서 지방산 카르바미드를 얻었다. 이것을 역시 양이온화시켜 유화형 지방산카르바미드염을 합성하였다. 합성된 각종 염들을 블렌딩시켜 유연제를 제조한 후, 아크릴섬유에 유연처리를 하여 유연성, 평활성 및 대전방지성을 측정된 결과, 유연성과 평활성이 양호하였고 약간의 대전방지성도 보유하였다. 또한 강연도시험과 pH변화에 따른 촉감의 내세탁성 시험결과를 통하여 제조된 유연제가 내구성 유연제임을 입증하였으며, SEM으로 유연처리된 아크릴섬유의 표면구조를 관찰하였다.

Abstract: Some emulsified 1, 2-disubstituted imidazolinium salts were synthesized by quaternization of 1, 2-disubstituted imidazoline which had been prepared by the reaction of dodecanoic acid with tetraethylenepentamine. 2-Docosamido-2'-docosanoyloxydiethylamine was prepared by the reaction of docosanoic acid with hydroxyethylethylenediamine. Then, some emulsified fatty carbamide salts were also synthesized by quaternization of fatty carbamide which had been prepared by the reaction of urea with the 2-docosamido-2'-docosanoyloxydiethylamine. Some softeners were prepared by blending of these salts mentioned above. These softeners were treated on acrylic fiber, then several properties were measured. As the results, softening and lubricating properties are good, and a little antistatic property was observed. The synthesized softeners were also proved as a durable softener by means of the several experiments: bending resistance test and measurements of feeling change with washing according to the pH changes. The surface structure of acrylic fibers treated with the softener were characterized by SEM.

1. 서 론

섬유용 유연제는 직물이나 편물을 구성하고 있는 섬유표면에 윤활성을 부여하고 국부적으로 집중되는 외력을 분산시킴으로서 강도저하를 방지하는데 유효하게 작용된다. 섬유용 유연제를 화학구조적인 면에서 살펴보면 다음과 같다.

Alkylketene dimer형[1], octadecylethylene urea형[2] 및 폴리에틸렌에멀전형 유연제[3]가 일찌기 등장하였고, 실리콘형유연제[4]는 종류가 다양한데 최근 일본의 Nippon Mektron사에서 불소함유 유기 폴리실록산류의 유연제[5-7]를 개발하였다. 또한 제4급 암모늄염형으로 일본의 Kao Soap사가 제4급 암모늄염의 양이온성 유연제[8]를 제조하여 아크릴저지와 면타월에 처리하였고, Milwidsky[9]는 제4급 암모늄염의 rinse cycle용 유연제[10]를 합성하였으며, Carrion[11]은 이 형태의 양이온성 계면활성제의 합성, 물성 및 섬유처리 효과 등을 종합적으로 다루었다. 이밖에 Hochreuter[12]는 폴리아미드 유기산염형의 유연제를 셀룰로오스, 나일론 및 폴리에스테르 직물에 유연처리를 하여 인열강도와 방추도 향상 등의 좋은 결과를 얻었고, Katsumi[13] 및 Park 등[14-15]은 대전방지 윤활제를 함유하는 알킬이미다졸린형용, McConnell[16]은 비스-이미다졸린 화합물의 제4급 암모늄염의 유연제를 각각 합성하였다.

Sollenberger[17]의 문헌에 의하면 양이온성 계통의 유연제를 화학구조별로 분류해서 그들의 유연효과와 평활효과를 평가한 결과 셀룰로오스섬유의 경우는 제4급 암모늄염이, 소수성섬유 즉, 합성섬유의 경우는 이미다졸린 유도체가 유효하였고 특히 아크릴이나 나일론섬유 등에는 폴리아미드 유기산염이 우수한 효과를 나타낸다고 언급하였다. 또한 McCarthy 등[18]은 위의 이론에 일치된 견해를 보였을 뿐만 아니라 알킬이미다졸린형과 폴리아미드 유기산염형의 유연제는 내구성을 지니고 있음도 밝혔다.

따라서 본 연구에서는 알킬이미다졸린 제4급 암모늄염계의 화합물과 폴리아미드 유기산염 형태의 지방산 카르바미드형을 선정하였다. 본 실험에서 이미다졸린 합성은 이미다졸린 핵에 유연성을 부여하기 위하여 소수성기로서 포화지방산인 dodecanoic acid를 선택하고 이것을 tetraethylenepentamine과 반응시켜서 1, 2-이치환 이미다졸린을 얻었고, 이것을 다시 에피클로로히드린, 아세트산 등으로 양이온화해서 1,

2-이치환 이미다졸린염을 합성하였다. 지방산 카르바미드 합성은 docosanoic acid와 hydroxyethylethylenediamine로서 중간생성물 2-docosamido-2'-docosanoyloxydiethylamine을 얻었고 다시 우레아와 반응시켜서 지방산 카르바미드인 1, 3-didocosanoyl-2,7-dioxy-6,8-di(2-docosanoyloxyethyl)-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane을 얻었다.

지방산 카르바미드의 양이온화 합성은 위의 이미다졸린 합성조건과 같은 방법으로 하였다. 또한 양이온화 1, 2-이치환 이미다졸린과 지방산 카르바미드를 블렌딩시켜 유연제를 제조 후 아크릴섬유에 유연처리를 하여 유연성, 평활성 및 대전방지성 등을 측정하였고 강연도 시험 및 pH변화에 따른 촉감의 내세탁성 시험 등을 통하여 제조된 유연제가 내구성 유연제임을 입증하였으며, 아울러 주사전자현미경으로 유연처리된 아크릴섬유의 표면구조를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

Dodecanoic acid(DCA), docosanoic acid(DSA) 및 우레아는 Sigma Chemical사제 1급시약을 그대로 사용하였으며, hydroxyethylethylenediamine(HED)과 tetraethylenepentamine(TEPA)은 Aldrich Chemical사제의 1급시약에 Drierite[19]를 첨가하여 탈수후 질소분위기 하에서 감압증류하였다. 또한 epichlorohydrin(ECH)은 Hayashi Pure Chemical사제 1급시약을 분별 증류하여 bp 117~118°C의 유분을 얻어 사용하였다.

2.2. 1, 2-이치환 이미다졸린의 합성

200ml 4구 플라스크에 DCA 40.0g(0.2mol), 크실렌 50ml를 넣고 65~70°C로 서서히 가온하면서 TEPA 18.9g(0.1mol)을 70°C에서 30분간에 걸쳐 적하시켰다.

80°C부터 질소가스를 흡입시키고 140°C에서 3시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크실렌과 탈수된 물을 분리시켜 물을 회수하였으며, 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 후에 210~220°C에서 8시간 반응을 숙성시켰으며, 반응의 종말은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다. 생성된 지방산아미드를 5배량의 벤젠을 가하고 65°C로 가열하여 내용물을 완전용해 시킨 후 다시 50°C로 냉각시켜 담황색의 1,2

-이치환 이미다졸린을 침전시켰다. 이 조작을 3회 반복하여 55°C, 10mmHg에서 건조, 분쇄하여 연한 담황색 분말상 1-dodecanoyltris(aminoethyl)-2-undecyl imidazoline[DTUI]를 얻었다.

yield: 87.5%, dehydration: 3.5ml, AV: 3.1, mp: 97.0°C

IR(KBr)[20]: 3300(N-H), 1650(C=O), 1560(C=N-, imidazoline ring), 720(-CH₂-, undecyl residue)

Anal. Calcd.: C, 71.78%; H, 12.15%; N, 13.08%

Found: C, 71.74%; H, 12.17%; N, 13.07%

2. 3. 1,2-이치환 이미다졸린염의 합성

2. 3. 1. 1-Dodecanoyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-undecyl imidazolium chloride(DTUIE)의 합성

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 1 참조). 200ml 4구 플라스크에 DTUI 26.8g(0.05mol)과 벤젠 60ml를 넣고 70°C로 가온하여 내용물을 완전용해 시킨 후 같은 온도에서 ECH 6.0g(0.065mol)을 약 30분간 적하시키고 계속해서 5시간 반응을 숙성시켜 양이온화하였다. 반응생성물이 물에 완전유화되는 때를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 12°C로 냉각시켜서 석출된 DTUIE를 여과하였다. DTUIE속에 남은 소량의 벤젠 및 미반응물인 ECH를 10mmHg에서 감압건조하여 제거하고 담황색 분말상 DTUIE를 얻었다.

IR(KBr)[21, 22]: 1250(epoxy ring), 830(epoxy ring)

Anal. Calcd.: C, 78.50%; H, 13.08%; N, 13.08%; Cl, 6.73%

Found: C, 78.44%; H, 13.05%; N, 13.09%; Cl, 6.72%

2. 3. 2. 1-Dodecyltris(aminoethyl)-2-undecyl imidazolium acetate(DTUIA)의 합성

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 1 참조). 4구 플라스크에 DTUI 26.8g(0.05mol)을 넣고 80°C로 가온하여 내용물을 완전용해시킨 후 아세트산 3.3g(0.055mol)을 30분간 걸쳐 적하하였다. 이때 발열반응이므로 ice bath로서 플라스크내의 내용물을 계속 냉각시켰으며, 아세트산 전부를 적하한 후 90°C에서 30분간 반응을 숙성시켜 양이온화하였다.

반응생성물이 물에 완전유화되는 때를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 냉각하여 황색 분말상 DTUIA를 얻었다.

IR(KBr)[23]: 1600(-C=O anti-sym), 610(COO⁻ rocking)

Anal. Calcd.: C, 68.57%; H, 11.60%; N, 11.76%

Found: C, 68.55%; H, 11.64%; N, 11.77%

2. 4. 지방산 카르바미드의 합성

4구 플라스크에 DSA 68.0g(0.2mol)을 넣고 65~70°C로 서서히 가온하면서 HED 10.4g(0.1mol)을 70~75°C에서 30분간 걸쳐 적하시켰다. 80°C부터 질소가스를 흡인시키고 200°C에서 4시간 반응시켜서 연담황색의 지방산 카르바미드 중간체인 2-docosamido-2'-docosanoyloxydiethylamine(DDD)을 얻었다. 동 반응의 종결은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다. 다음 온도를 160°C로 조정하고서 생성된 DDD에 우레아 6.6g(0.11mol)을 30분간 서서히 첨가하였다. 이때 암모니아 가스가 발생하기 시작하였으며, 160°C에서 4시간 반응을 계속하여 암모니아 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하였다. 제조된 반응생성물을 메탄올 1ℓ 속에 가하여 28°C에서 1시간 균일교반한 후 여과하여 미반응물질인 우레아와 HED 등을 제거하였다. 석출된 내용물에 벤젠 1ℓ를 가하여 30~32°C에서 1시간 교반, 여과하여 DSA를 제거한후 40°C, 10mmHg에서 건조분쇄하여 지방산 폴리아미드 유기산염 형태 즉, 지방산 카르바미드인 1,3-didocosanoyl-2, 7-dioxy-6, 8-di(2-docosanoyloxyethyl)-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane(DDTC)를 얻었다.

yield: 86.0%, AV: 0.9, mp: 79.2°C

IR(KBr)[20]: 1660(C=O, -NHCONH-), 3300(N-H)

Anal. Calcd.: C, 75.97; H, 12.14; N, 3.62

Found: C, 75.93; H, 12.13; N, 3.62

2. 5. 지방산 카르바미드염의 합성

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 2 참조). 4구 플라스크에 DDTC 51.1g(0.033mol)과 벤젠 110ml를 넣고 70°C로 가온하여 내용물을 완전용해시킨 후 같은 온도에서 ECH 13.4g(0.073mol)을 약 30분간 적하시키고 계속해서 7시간 반응을 숙성시켜 양이온화하였다. 반응생성물이 물에 완전유화되는 때

를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 10°C로 냉각시켜서 석출된 DDTC의 염화물(DDTCE)를 여과하였다. DDTCE속에 남은 소량의 벤젠 및 미반응물인 ECH를 10mmHg에서 감압건조하여 제거하고 연담황색 분말상 DDTCE를 얻었다.

IR(KBr)[22, 24] : 830(epoxy ring), 1390(ammonium salt)

Anal. Calcd. : C, 72.01; H, 11.43; N, 3.23; Cl, 4.10

Found: C, 71.98; H, 11.40; N, 3.25; Cl, 4.09

한편 DDTC의 아세트화물(DDTCA)의 합성은 다음과 같다. DDTC 77.4g(0.05mol)을 넣고 75°C로 가온하여 내용물을 완전용융시킨후 아세트산 7.2g(0.12mol)을 30분간 걸쳐 적하하였다. 이하 모든 조작은 시험 2.3.2와 같이 하여 DDTCA를 합성하였다.

IR(KBr)[24] : 1550(-COO⁻), 1390(ammonium salt)

Anal. Calcd. : C, 72.56; H, 12.10; N, 3.46

Found: C, 75.53; H, 12.14; N, 3.48

2. 6. 유연제 제조

200ml 비이커에 DTUIE-2, DTUIA-3, DDTCE-4 및 DDTCA-3을 교대로 각각 10g씩을 취하고 80°C로 가열하여 용융시킨 다음, 80°C의 물 80ml을 맹렬히 교반하에 서서히 가해서 점도 3.8~6.5 poise (Viscotester model VT-02, 25°C에서 측정)의 균일한 연담황색 paste상 유연제 AIFC-1, -2, -3, -4의 4종류를 얻었다.

2. 7. 분 석

녹는점은 스위스의 Mettler Instrument AG사제로서 Central Processor는 Mettler FP 80, Printer는 Mettler FP 44 및 MBC cell은 Mettler FP 81을 각각 사용하여 녹는점을 3회 반복 측정하여 그 평균치를 취하였다. 원소분석은 F & M CHM analyzer(model 180)로서 탄소, 수소, 질소를, Paar oxygen bomb calorimeter로서 염소를 분석하였다. 또한 IR 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 JASCO-810형 Infrared spectrophotometer를 사용하여, 시료를 KBr pellet로 만들어 분석하였다.

2. 8. 성능시험

2. 8. 1. 유연성과 평활성 측정

유연제 AIFC-1, -2, -3, -4의 4종류를 Cashimilon non-bulky yarn에 5%(on the weight of fiber : owf)로 50°C에서 20분간 침적시키고 80°C에서 40분간 송풍건조시킨후 Stick slip method[25]로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수 μ_s 와 동마찰계수 μ_d , 또한 섬유와 금속간의 μ_s 와 μ_d 를 각각 측정하여 유연성과 평활성을 측정하였다. Stick slip법은 일본 홍아상사의 Stick slip machine을 사용하여 20회 측정하여 평균값을 구한 다음 Gralén식[25]에 대입하여 μ_s 와 μ_d 를 각각 구하였다. 측정시의 실내온도는 25°C, 상대습도는 75%였다.

2. 8. 2. 대전방지성 측정

유연제 AIFC-1, -2, -3, -4를 Exlan non-bulky yarn에 3%(owf)로 40°C에서 20분간 침적시키고 75°C에서 40분간 송풍건조시킨후 Fibre conductance tester(일본 대기공업사제, model Texor-23)로서 실내온도 30°C, 상대습도 50% 조건하에서 전기저항을 측정[26]하였다.

2. 8. 3. 강연도 시험

유연제 4종류를 Cashimilon저지(high bulky형)와 Exlan저지(high bulky형)에 2%(owf), 4%(owf)로서 60°C에서 20분간 침적시켰다. 이때의 욱비는 1:30, wet pick-up은 40%였고 80°C에서 30분간 송풍건조시켰으며, 판정은 Handling법[27](JIS L-1009)으로 하였다.

2. 8. 4. pH변화에 따른 촉감의 내세탁성 시험과 세탁 시험

유연제 AIFC-1과 -3을 2.8.3과 같은 편직물에 4%(owf)로서 40°C에서 20분간 침적시켰다. 이때의 욱비는 1:30, wet pick-up 50%였고 80°C에서 30분간 송풍건조시켰다. pH변화는 산성에서는 아세트산을, 알칼리성에서는 가성소다를 각각 사용하였다.

세탁시험은 Marseilles soap 0.5g, 탄산나트륨 0.2g 및 물 100g으로 이루어진 세정액을 사용하여 70±2°C에서 40분간 S. J. K laundry tester(일본 소화중기사제)로서 세탁한 것을 세탁 1회로 하였다.

2.8.5. 전자현미경에 의한 관찰

AIFC-1을 3, 5, 10g씩 취하고 물을 넣어 전체를 100g으로 만들었다. 섬유는 Exlan non-bulky yarn을 택하였고, 처리조건은 2.8.1과 같이하여 Exlan yarn의 표면구조를 일본 ISI사의 Ion coater(Eiko IB-3)를 사용하여 금피막을 입힌뒤 ISI사의 SX-30E로 관찰하였으며 주사시간은 85초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DTUIE와 DTUIA의 합성확인

1,2-이치환 이미다졸린을 ECH와 아세트산에 의한 양이온화의 반응조건[14], 녹는점 및 수득량등을 일괄해서 Table 1에 나타내었다. 동 합성에 있어서 DTUIE경우는 $[ECH]/[DTUI]$ 몰농도비가 1.3, DTUIA경우는 $[AcOH]/[DTUI]$ 비가 1.1 이상일 때 각각 완전 양이온화가 이루어져 물에 완전히 유화되었다. 따라서 DTUIE-2와 DTUIA-3의 합성조건이

가장 적당하였다. 제4급 암모늄염 형성은 IR, 원소분석 및 물에 완전유화 등으로 확인할 수도 있었으나, 계면활성제 정성분석법 중의 permanganium salt-chloroform시험[28]에서 DTUIE-2와 DTUIA-3이 클로로포름 층에서 전부 갈색으로 착색이 됨으로서 제4급 암모늄염임이 밝혀졌다.

3.2. DDTCE와 DDTCA의 합성확인

DDTC는 지방산 카르바미드형이므로 그 구조중에 친유성기가 많아서 물에 유화분산이 안되기 때문에 DDTC를 양이온화시켜 DDTCE 혹은 DDTCA가 됨으로써 물에 유화분산이 된다. DDTC의 중간생성물인 DDD 및 DBTC, 또한 DDTC의 양이온화물인 DDTCE와 DDTCA합성과정을 Scheme 1, 2에 각각 나타내었다.

이들 화합물의 양이온화에 관한 반응조건 및 녹는점 등을 일괄해서 Table 2에 나타내었다. Table 2에서와 같이 DDTCE경우는 $[ECH]/[DDTC]$ 의 몰농도

Table 1. Quaternization of 1,2-Disubstituted Imidazoline with Epichlorohydrin and Acetic Acid

Products	$\frac{[ECH]^*}{[DTUI]}$	$\frac{[AcOH]^*}{[DTUI]}$	Benzene (ml)	Temp (°C)	Time (hr)	Yield (%)	mp (°C)	Stability in Water
DTUIE-1	1.0	—	60	70	5	76.3	96.6	partially emulsified
DTUIE-2	1.3	—	60	70	5	90.1	96.5	completely emulsified
DTUIE-3	1.5	—	60	70	5	89.6	96.5	completely emulsified
DTUIA-1	—	0.8	—	90	0.5	75.8	96.4	partially separated
DTUIA-2	—	1.0	—	90	0.5	88.0	96.2	partially emulsified
DTUIA-3	—	1.1	—	90	0.5	94.1	96.1	completely emulsified
DTUIA-4	—	1.3	—	90	0.5	90.7	96.2	completely emulsified

* Ratio of molar concentration

DTUI : 1-Dodecanoyltris(aminoethyl)-2-undecyl imidazoline

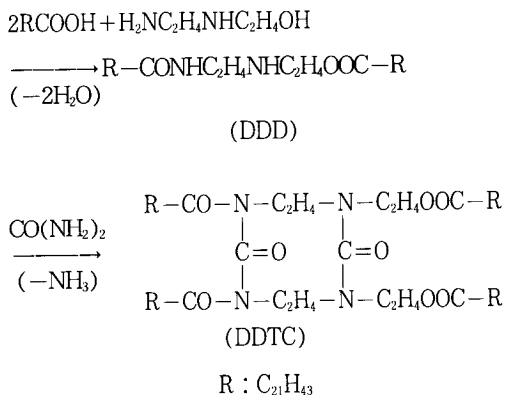
ECH : Epichlorohydrin

Table 2. Quaternization of Fatty Carbamide with Epichlorohydrin and Acetic Acid

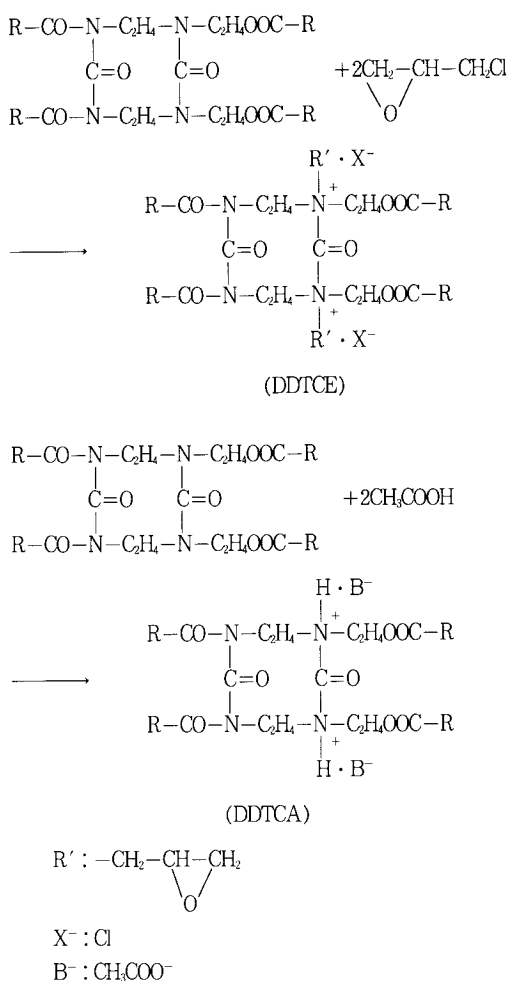
Products	$\frac{[ECH]^*}{[DDTC]}$	$\frac{[AcOH]^*}{[DDTC]}$	Benzene (ml)	Temp (°C)	Time (hr)	Yield (%)	mp (°C)	Stability in Water
DDTCE-1	1.0	—	110	70	7	70.4	78.8	partially separated
DDTCE-2	1.5	—	110	70	7	78.3	78.8	partially emulsified
DDTCE-3	2.0	—	110	70	7	80.9	78.5	partially emulsified
DDTCE-4	2.2	—	110	70	7	83.0	78.7	completely emulsified
DDTCE-5	2.5	—	110	70	7	83.1	78.7	completely emulsified
DDTCA-1	—	2.0	—	90	0.5	70.7	79.2	partially emulsified
DDTCA-2	—	2.2	—	90	0.5	83.8	79.2	partially emulsified
DDTCA-3	—	2.4	—	90	0.5	85.0	79.1	completely emulsified
DDTCA-4	—	2.6	—	90	0.5	85.0	79.1	completely emulsified

* DDTC : 1,3-Didocosanoyl-2,7-dioxy-6,8-di(2-docosanoyloxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane

ECH : Epichlorohydrin



Scheme 1. Syntheses of DDD and DDTC.



Scheme 2. Syntheses of DDTCE and DDTCA.

비가 2.2, DDTCA경우는 (AcOH)/DDTC)의 비가 2.4 이상일 때 각각 완전 양이온화가 이루어져 물에 완전히 유화분산이 되었다. 따라서 DDTCE-4와 DDTCA-3의 합성조건이 좋았다.

한편 제4급 암모늄염 형성은 IR, 원소분석 및 물에 완전유화되는 점과, 또한 3.1의 정성분석법과 같은 방법으로 실시한 바, 적갈색으로 착색이 되는 점으로 미루어 지방산 카르바미드 아세테이트가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

3.3. 유연제의 제조

알킬이미다졸린염인 DTUIE-2와 DTUIA-3을 유연제의 원료로 선택한 것은 알킬이미다졸린형이 합성섬유에 양호한 내구성의 유연효과와 대전방지 효과를 부여하기 때문이고, 지방족탄화수소 중 C₁₂지방산을 택한 것은 dodecyl기는 섬유에 우아한 부드러운 촉감을 주기 때문이다[29]. 또한 지방산카르바미드염인 DDTCE-4와 DDTCA-3을 택한 것은 이 부류의 화합물이 나일론이나 아크릴섬유에 내구성의 유연성과 평활성을 주기 때문이고, 그 중 C₂₁ 지방산을 택한 것은 docosyl기가 합성섬유에 처리될때 독특한 까칠까칠한 촉감과 아울러 특히 내세탁성이 우수하기 때문이다[30].

유연제 AIFC-1에서 -4까지의 제조에 있어서의 제반조건을 Table 3에 표시하였다. Table 3에서와 같이 내용물의 점도는 AIFC-1이 가장 높았고, 물에 대한 유화안정성은 AIFC-3이 가장 좋았으나 다른 유연제들도 대체로 양호한 편이었다. 대체적으로 아세트산에 의한 염보다 ECH에 의한 염형태가 높은 점도를 주며, 물에 대한 유화속도가 느림을 알 수 있었다.

3.4. 유연성과 평활성 거동

유연성과 평활성에 대해서는 이미 Röder[31]가 마찰계수와 촉감에 대한 이론을 정립한 바 있다. Table 4에 각종 유연제의 유연성과 평활성 측정치를 나타냈는데, 유연성은 AIFC-1 > AIFC-4 > AIFC-2 > AIFC-3 순으로, 평활성은 AIFC-3 > AIFC-2 > AIFC-4 > AIFC-1 순으로 각각 나타났다.

위의 결과로부터 유연성과 평활성은 서로 상반관계에 있음을 알았는데, 이러한 현상은 Röder의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 밝힌 유연성과 평활성의 서로 상반관계와 Δμ값의 범위를 볼때 잘 일치하였다.

Table 3. Preparation of Softners

Products	Materials				Blending Conditions		Viscosity at 25 °C (poise)	Emulsifying* Temp. (°C)
	g		ml		Temp. (°C)	Time (min)		
AIFC-1	DTUIE-2	10	water	80	80	50	6.5	42
	DDTCE-4	10						
AIFC-2	DTUIE-2	10	water	80	80	50	4.7	38
	DDTCA-3	10						
AIFC-3	DTUIA-3	10	water	80	80	50	3.8	28
	DDTCA-3	10						
AIFC-4	DTUIA-3	10	water	80	80	50	5.1	35
	DDTCE-4	10						

* Emulsifying temperature of 5wt% softner water solution

Table 4. Softening and Lubricating Effects of the Softners by the Friction Coefficient Test

Frictional Coefficient Softners	Between Yarn and Steel			Between each Yarn		
	$\mu_s^a)$	$\mu_d^b)$	$\Delta\mu^c)$	μ_s	μ_d	$\Delta\mu$
Blank	0.747	0.655	0.092	0.830	0.519	0.311
AIFC-1	0.743	0.636	0.107	0.705	0.546	0.159
AIFC-2	0.681	0.561	0.120	0.721	0.560	0.161
AIFC-3	0.689	0.558	0.131	0.812	0.525	0.287
AIFC-4	0.689	0.571	0.118	0.178	0.558	0.160

a) μ_s : Static friction coefficient

b) μ_d : Dynamic friction coefficient

c) $\Delta\mu$: Difference between μ_s and μ_d

3. 5. 대전방지성 거동

유연제 4종류의 대전방지 성능을 조사하기 위하여 폴리아크릴계 Exlan non-bulky yarn에 단독으로 유연처리한 후의 대전방지 성능 시험결과를 Table 5에 나타내었다.

표에서와 같이 공시험때의 표면 전기저항값이 $1.0 \times 10^{12}\Omega$ 이상에서, 유연제 처리시에는 $2.1 \times 10^9 \sim 3.3$

Table 5. Antistatic Effect on Exlan Non-Bulky Yarn

Softners	Surface Electrical Resistivity(Ω)
Blank	1.0×10^{12} over
AIFC-1	2.1×10^9
AIFC-2	3.7×10^9
AIFC-3	3.3×10^{10}
AIFC-4	6.0×10^9

$\times 10^{10}\Omega$ 인 점으로 미루어 제조된 유연제는 약간의 대전방지 성능을 보유하고 있음을 알았다.

3. 6. 강연도 거동

유연제 4종류를 Cashimilon저지와 Exlan저지에 2% owf와 4% owf로 처리시의 초기와 3회 세탁 후의 촉감의 시험결과를 Table 6, 7에 각각 나타내었다. 표 6, 7에서 아크릴저지에 대한 초기 촉감은 유연제 모두 우수하였고, 3회 세탁후 유연 효과가 다소 저하되었으나 대체적으로 3~4급 정도로 나타나 양호한 촉감이 밝혀졌고, 내구성도 지니고 있음을 알았다.

3. 7. pH 변화에 따른 촉감의 내세탁성 효과

유연제를 직물 또는 편물에 처리시 단독처리뿐만 아니라 수지병용처리[32] 혹은 염색육병용처리[33] 등 다양한 방법으로 유연처리를 행한다. 수지병용처리시는 물론이고 특히 염색육병용처리시에는 염색과

Table 6. Washing Effect on the Feeling of Cashimilon Jersey treated by Synthesized Softners

Treating Condition Concentration (owf) Softners	Initial		After 1 Time of Washing		After 3 Times of Washing	
	2%	4%	2%	4%	2%	4%
Blank	—	—	—	—	—	—
AIFC-1	4~5	5	4~5	5	4	4~5
AIFC-2	4~5	5	4	4~5	3	4
AIFC-3	4	5	4	4~5	3	4
AIFC-4	4~5	5	4~5	4~5	3~4	4~5

Table 7. Washing Effect on the Feeling of Exlan Jersey treated by Synthesized Softners

Treating Condition	Initial		After 1 Time of Washing		After 3 Times of Washing	
	2%	4%	2%	4%	2%	4%
Concentration (owf)						
Softners						
Blank	-	-	-	-	-	-
AIFC-1	4~5	5	4~5	4~5	3~4	4
AIFC-2	4	5	4	4	3	3~4
AIFC-3	4	5	3~4	4	3	3~4
AIFC-4	4~5	5	4	4~5	3~4	4

동시에 유연처리를 함으로써 염색시의 pH저하 조건에 따른 유연제의 안정성 문제가 대두되는 것이다. 또한 유연제 처리후 강산과 강염기성하에서는 세탁횟수에 따른 촉감 저하 현상이 급격히 일어나는 경향도 있다.

Fig. 1과 2는 유연제 AIFC-1과 -3로서 Cashimilon저지에 처리후의 pH변화에 따른 초기, 1회 세탁 및 3회 세탁 후의 촉감의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 AIFC-1은 초기, 1회 및 3회 세탁 후 모두 pH 2~13 범위에 걸쳐 양호한 촉감을 유지하고 있으나, AIFC-3은 3회 세탁후 pH 1~3과 pH 12 이상에서 촉감이 다소 저하되었다. 일반적으로 가정의 세탁은 강산과 강염기하에서 시행되지 않으므

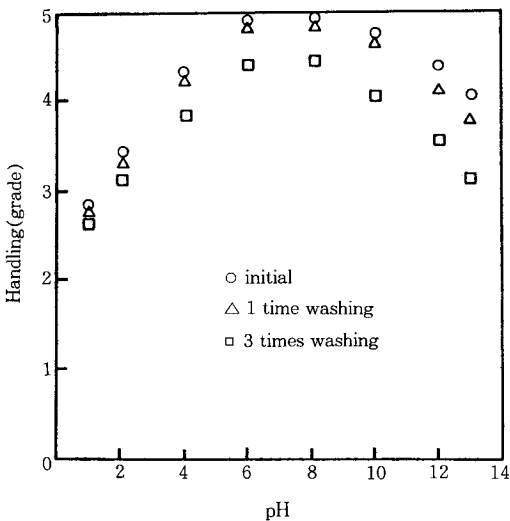


Fig. 1. Washing change of feeling according to pH of AIFC-1.

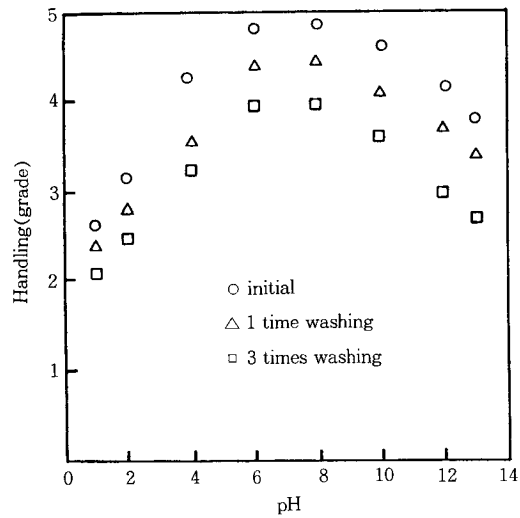


Fig. 2. Washing change of feeling according to pH of AIFC-3.

로, 본 실험결과를 미루어 유연제 처리후 내세탁성엔 큰 문제점은 없을 것으로 사료된다.

3. 8. 전자현미경적 고찰

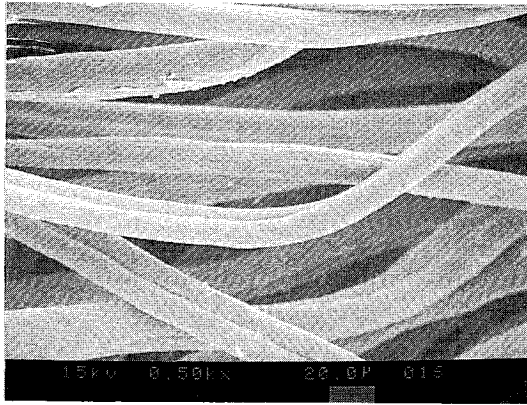
Fig. 3은 유연제 AIFC-1을 3, 5, 10%용액으로 처리한 Exlan non-bulky yarn과 미처리된 yarn의 표면상태를 SEM사진으로 각각 나타낸 것이다. 그림에서 미처리된 섬유의 표면은 평활한데 비해 유연제 농도가 증가할수록 단섬유사이에 유연제가 충전되어서 단섬유를 밀집시키는 현상을 나타내었다.

4. 결 론

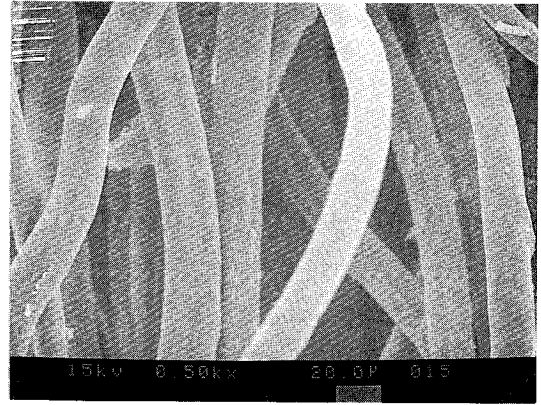
1,2-이치환 이미다졸린과 지방산 카르바미드를 합성하고 에피클로로히드린(ECH)과 아세트산(AcOH)으로 각각 양이온화시킨 후, 이들을 블렌딩시켜 내구성유연제를 제조한 다음, 유연제 용액을 아크릴섬유에 처리한 후의 각종 물성 측정을 통하여 내구성 유연효과를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1,2-이치환 이미다졸린(DTUI)의 양이온화 합성에서 [ECH]/[DTUI] 몰농도비가 1.3, [AcOH]/[DTUI]비는 1.1 이상일때 각각 완전 양이온화가 이루어졌다.

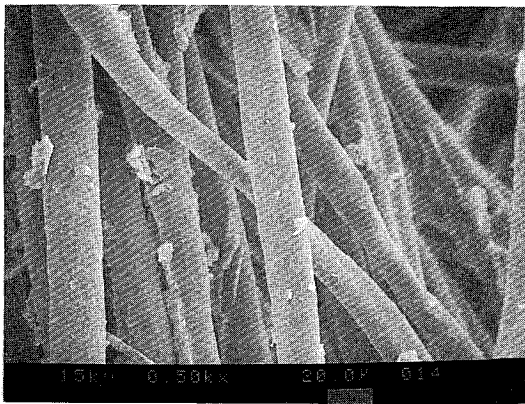
2. 지방산 카르바미드(DDTC)의 양이온화에서 [ECH]/[DDTC] 몰농도비가 2.2, [AcOH]/[DDTC]



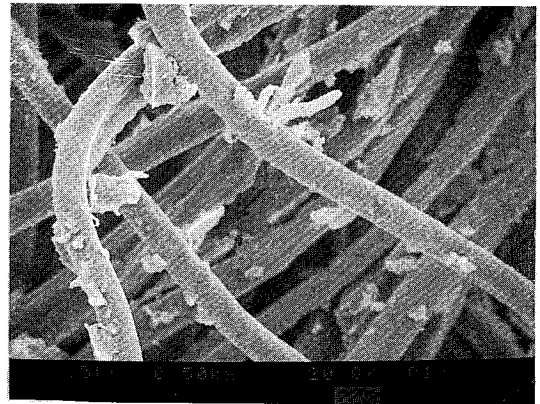
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of the surface of acrylic fiber treated with various concentration of AIFC -1 (a) 0% ($\times 500$), (b) 3% ($\times 500$), (c) 5% ($\times 500$), (d) 10% ($\times 500$).

비가 2.4일때 완전 양이온화가 이루어져 물에 유화되었다.

3. 제조된 유연제(AIFC)는 유연성과 평활성이 우수하였고, 약간의 대전방지성도 보유하였다.

4. AIFC-1로서 유연처리한 초기강연도는 5급, 3회 세탁후는 4~5급으로 나타나 내구성을 지닌 양호한 유연효과를 나타내었다.

참고문헌

1. J. C. Sauer, U. S. Patent, 2, 268, 169(1941).
2. Hoechst KK., Brit. Patent, 795, 380(1958).
3. R. Rosenbaum, *Am. Dyest. Repr.*, **48**, 46(1959).
4. K. Miyada, *Kako Gijutsu*, **21**, 40(1986).
5. Nippon Mektron KK., *Jap. Kokai* 89, 40, 677 (1989).
6. Nippon Mektron KK., *Jap. Kokai* 89, 40, 679 (1989).
7. Nippon Mektron KK., *Jap. Kokai* 89, 40, 680 (1989).
8. Kao Soap KK., U. S. Patent, 4, 277, 350(1981).
9. B. Milwidsky, *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, **24**, 40(1987).
10. A. R. Baldwin, "Second World Conference on Detergents", 1st ed., 230-233, American Oil Chemists' Society, New York(1987).

11. F. J. Carrison, *Bol. Intextar Invest. Text. Coop. Ind.*, **93**, 71(1988).
12. R. Hochreuter, U. S. Patent, 3, 793, 352(1974).
13. M. Katsumi and H. Kawanaka, U. S. Patent, 3, 522, 175(1970).
14. H. S. Park, Y. G. Kim, and M. S. Pyoun, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **1**, 197(1990).
15. Y. G. Kim, H. S. Park, and K. J. Song, *J. Korean Ind. and Eng. Che.*, **1**, 168(1990).
16. R. B. McConnell, U. S. Patent, 3, 887, 476 (1975).
17. W. S. Sollenberger, *Am. Dyest. Repr.*, **46**, 41 (1957).
18. J. P. McCarthy and R. E. Drozdowski, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, **65**, 33(1989).
19. E. Ikada, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **45**, 352(1967).
20. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface Active Agents", 1st ed., 49-468, John Wiley and Sons Inc., Sydney(1962).
21. C. Field, R. Cole, and A. Woodford, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1298(1950).
22. R. Shreve, D. Heether, B. Knight, and R. Swern, *Analyt. Chem.*, **23**, 277(1951).
23. J. B. Lambert, "Organic Structural Analysis", 1st ed., 239-246, Macmillan Publishing Co. Inc., New York(1976).
24. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., 162-344, Methuen and Co. Ltd., London(1966).
25. N. Gralén and B. Oloffson, *Text. Res. J.*, **17**, 488 (1947).
26. M. Hayek, *Am. Dyest. Repr.*, **40**, 164(1951).
27. I. H. Kindou, "Senshoku Kako Kankei JIS Kigakushu", 3rd ed., 402-403, Sen-I Kenkyu Co., Tokyo(1972).
28. M. J. Rosen and H. A. Goldsmith, "Systematic Analysis of Surface Active Agents", Interscience Publishers Inc., New York(1960).
29. H. S. Park, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **5**, 63 (1988).
30. H. S. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **24**, 15(1986).
31. H. L. Röder, *J. Text. Inst.*, **44**, T247(1953).
32. B. G. Simpon, *Am. Dyest. Repr.*, **46**, 991(1957).
33. O. C. Bacon, J. E. Smith, and L. E. Hughes, *Am. Dyest. Repr.*, **47**, 259(1958).