

## 알킬지방산 에스테르계 나일론 섬유용 내구성 유연제의 제조와 물성

김승진 · 박흥수 · 강두환\*

명지대학교 공과대학 화학공학과  
\*단국대학교 공과대학 고분자공학과

## Preparation and Properties of Fatty Alkylate Type Durable Softner for Nylon Fiber

Kim, Seung-Jin · Park, Hong-Soo · Kang, Doo-Whan\*

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea  
\*Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Seoul, Korea

(Received March 30, 1995)

### ABSTRACT

To prepare a O/W type durable softner(OESA), octadecamidoethylaminoethyl dodecate and tetra (2-dodecamidoethyl) urea synthesized as the main components of softner, were blended with polyoxyethylene(20) oleyl ether, sorbitan sesquioleate, and polyoxyethylene(7) stearyl ether in various compositions. Emulsion stability of OESA was good, and mixed HLB value was 9.7. OESA was found was to be good durable softner for nylon through the examination of softness, lubrication, antistatic property, bending resistance, and color fastness.

### I. 서 론

현대의 최신 섬유가공 기술에는 수지가공,<sup>1)</sup> wash & wear 가공,<sup>2)</sup> permanent press 가공,<sup>3)</sup> soil release 가공,<sup>4)</sup> 합성섬유의 heat set 가공,<sup>5)</sup> 및 폴리에스테르 직물의 감량가공<sup>6)</sup> 등이 속하는데, 그 중에서도 수지가공 분야가 섬유가공 기술 중 최고의 위치를 차지하여 섬유제품의 품질고급화에 크게 기여하고 있다.

그러나 수지가공 처리는 직물의 방축성과 방추성은 크게 개선시키지만 그 반면에 섬유를 취화시켜 직물의 인열강도와 내마모성을 저하시키는 결점을 지니고 있다. 따라서 이러한 결점을 최소한으로 줄이고 품질을 고급화하기 위하여 유연제를 병용처리하고 있다.

각종 유연제들은 장력저하의 방지와 태(handle)를 조절하기 위하여 사용되는데, 유연제는 주로 이온성, 화학구조별 및 용도별로 구분되어 그 종류가 다양하고 또한 섬유에의 사용량도 섬유가공약제 중 가장 많은 편이다.

이 중에서 화학구조식에 따른 섬유용 유연제를 열거하면 다음과 같다. 실리콘형 유연제<sup>7)</sup>는 종류가 다양한데 최근 일본의 Nippon Mektron사에서 불소함유 organo polysiloxane류의 유연제<sup>8~10)</sup>를 개발하였고, alkyl ketene dimer형<sup>11)</sup>과 octadecyl ethylene urea형<sup>12)</sup>의 유연제는 내구성 유연제로서 유연효과와 더불어 발수효과도 지니고 있다. 이 밖에 Hochreuter<sup>13)</sup>는 폴리아미드 유기산염형의 유연제를 셀룰로오스, 나일론 및 폴리에스테르 직물에 유연처리를 하여 인열강도

와 방추도 향상 등의 좋은 결과를 얻었고, Katsumi 등<sup>14)</sup>은 대전방지 윤활제를 함유하는 알킬이미다졸린형을, Milwidsky<sup>15)</sup>는 제4급 암모늄염의 rinse cycle 용 유연제를 각각 합성하였다.

한편 Sollenberger<sup>16)</sup>의 문헌에 의하면 양이온성 계통의 유연제를 화학구조별로 분류해서 그들의 유연효과와 평활효과를 평가한 결과 셀룰로오스 섬유는 제4급 암모늄이 특히 유효하고 소수성 섬유 즉, 합성섬유의 경우는 이미다졸린 유도체가 유효하다고 지적하고 있으며, McCarthy 등<sup>17)</sup>도 이 이론에 일치된 견해를 보이고 있다. 또한 McCarthy 등은 알킬이미다졸린형과 폴리아미드 유기산염형의 유연제는 내구성을 지니고 있음도 밝혔다.

따라서 본 연구에서는 폴리아미드 유기산염과 비슷한 알킬지방산 에스테르계의 화합물을 선정하여 유연제를 제조하고 합성섬유 중 유연처리 조건이 가장 까다로운 나일론 직물에 유연처리를 시도하였다. 즉, 알킬지방산 에스테르계 화합물을 합성해서 유연제 원재료 삼고, 여기에 유화제로서 HLB 균형을 맞추어 O/W형 내구성 유연제를 제조한 다음 나일론 섬유에 유연처리하여 유연성과 내구성을 함께 비교검토하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 약 품

Octadecanoic acid는 Hayashi Pure Chemical사제, hydroxyethylethylenediamine은 Janssen Chemical사제, dodecanoyl chlorid는 Aldrich Chemical사제, 또한 우레아, dodecanoic acid 및 2, 2'-diaminodiethylamine은 Junsei Chemical사제의 특급 또는 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다.

유화제는 Nikko Chemical사제로서 polyoxyethylene(20) oleyl ether(Nikkol BO-20), 담황색 paste상 HLB 17.0)와 sorbitan sesquioleate(Nikkol SO-15, 담황색 유상액체, HLB 3.7)를, 한국포리올사제로서 polyoxyethylene(7) stearyl ether(Konion SA-7, 담황색 paste상, HLB 10.7)를 각각 사용하였다.

### 2. Octadecamidoethylaminoethyl dodecate (OEAD)의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 붙인 200mL 4구 플라스크에 octadecanoic acid 85.2g(0.30mol)을 넣고 70°C로 가온하여 완전 용융시킨 후 80°C에서 hydroxyethylethylenediamine 31.2g(0.30mol)을 가하고 N<sub>2</sub> 기류하에서 180°C에서 4시간 내용물을 숙성시켰다. 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였고, 본 합성의 중간생성물인 octadecamidoethylethanolamine(OEE)을 얻었다.

다음 별도의 250mL 4구 플라스크에 앞에서 합성한 OEE 96.1g(0.26mol)을 넣고 110°C로 가온한 다음 N<sub>2</sub> 기류하에 밀폐된 용기속의 dodecanoyl chloride 56.8g(0.26mol)을 동 온도에서 2.5시간 동안 적하시키고 이어서 115°C에서 4시간 반응을 숙성시켰다.

제조된 반응생성물을 55°C의 에탄올에 용해시킨 다음 10배량의 물중에 적하시켜 담황색 분말상 침전을 얻었다. 이 침전을 모아 에탄올로서 3회 세척하고, 50°C, 7mmHg하에서 건조분쇄하여 담황색의 분말상 Octadecamidoethylaminoethyl dodecate(OEAD)을 얻었다.

OEE : 수득율 85%, 산가 4.1, mp 66°C,

IR(KBr peller)<sup>18)</sup> : 아미드 피이크 분석

3260cm<sup>-1</sup> [N-H(trans)],

1640cm<sup>-1</sup> (C=O), 1560cm<sup>-1</sup> (C-H),

715cm<sup>-1</sup> (C=O 밴드)

OEAD : 수득율 79%, drop point 81.6°C, mp 73°C, HLB 8.0

IR(KBr pellet) : 에스테르 피이크 분석

1740cm<sup>-1</sup> (C=O), 1200cm<sup>-1</sup> (C-O-)

아미드 피이크 분석

3300cm<sup>-1</sup> [N-H(trans)],

1650cm<sup>-1</sup> (C=O)

### 3. Tetra(2-dodecamidoethyl)urea(TDEU)의 합성

II. 2와 같은 장치를 한 500mL 4구 플라스크에 dodecanoic acid 133.3g(0.67mol)을 넣고 65°C로 가온하면서 2, 2'-diaminodiethylamine 34.3g(0.33mol)을 70°C에서 40분간 적하시켰다. 80°C부터 N<sub>2</sub>가스를 흡입시키고 190°C에서 6시간 반응시켜 2, 2'-didodecamidodiethylamine(DDD)을 합성하였는데, 반응의

종결은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다.

수득율 : 77%, drop point : 95°C, 산가 : 1.6, HLB : 9.7

IR(KBr pellet) : 3310cm<sup>-1</sup> [N-H(trans)],  
1660cm<sup>-1</sup> (-NHCONH-의 C=O)  
720cm<sup>-1</sup> (dodecyl residue 밴드)

#### 4. 유연제의 제조

II. 2와 같은 장치를 한 200mL 4구 플라스크에 OEAD 11.5g과 TDEU 2.0g을 가하여 85°C로 온도를 올려 내용물을 완전 용융시킨 후 유화제 Nikkol BO-20 4.0g, Nikkol SO-15 2.0g 및 Konion SA-7 2.0g을 각각 첨가하였다.

다음 80°C의 물 78.5g을 3시간 동안 균일 교반하에 서서히 가하여 O/W형 유화시켰고, 10% NaOH 수용액 0.9g을 가하여 pH 및 점도조절을 하여 담황색 paste상 유연제(OESA)를 제조하였다.

수득율 : 96%, pH(1% 수용액) : 7.1, 점도(25°C) : 3.5poise(점도계 B형)

#### 5. 유연성과 평활성 측정

제조된 유연제 OESA와 시판 나일론용 유연제 Bicron 131(Ipposha Oil사제, 폴리아미드계, 양이온)을 택하여 stretch nylon #100에 3%(owf), 액량비 20:1로 40°C에서 20분간 침전시키고 80°C에서 30분간 송풍건조시킨 후 Stick slip법<sup>19)</sup>으로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수  $\mu_s$ 와 섬유와 금속간의 동마찰계수  $\mu_d$ 를 측정하여 유연성과 평활성을 조사하였다.

Stick slip법은 일본 홍아상사의 Stick slip machine을 사용하여 20회 측정하여 평균값을 구한 다음 Gralen식<sup>19)</sup>에 대입하여  $\mu_s$ 와  $\mu_d$ 를 각각 구하였다.

$$\mu_s \text{ 혹은 } \mu_d = 2.303 \log \frac{T_1 - T_0}{\frac{9}{\pi}}$$

T<sub>0</sub> : Zero point

T<sub>1</sub> : 측정된 평균값

단,  $\mu_s$  값을 구할시의 T<sub>1</sub>은 20회 측정의 최대치의 평균값을,  $\mu_d$  값의 T<sub>1</sub>은 최소치의 평균값을 위의 공식에 각각 대입하여 얻었다.

측정시의 온도는 25°C, 상대습도는 75%였다.

#### 6. 대전방지성 측정

유연제 OESA와 시판의 유연제 Bicron 131의 대전방지 성능을 비교하기 위하여 nylon jersey에 3%(owf)로 40°C에서 20분간 침적시키고 80°C에서 30분간 송풍건조시킨 후 Fiber conductance tester(일본 Taiki Industrial사제, Texor 2형)로서 온도 25°C, 상대습도 75% 조건하에서 전기저항을 측정<sup>20)</sup>하였다.

#### 7. 강연도 시험

유연제 OESA를 nylon jersey에 1, 3, 5%(owf)로서 50°C에서 20분간 침적시켰다. 이 때의 액량비는 30:1, wet pick-up은 70%였고, 80°C에서 30분간 송풍건조시켰으며 판정은 Handing<sup>21)</sup>(JISL-1009)으로 하였다.

한편 세탁시험은 가정용 합성세제 2g/l를 액량비 100:1로 하여 40°C에서 15분간 세탁한 것을 세탁 1회로 정하였고 세탁기는 일반 가정용 세탁기를 사용하였다.

#### 8. 염색견뢰도 시험

OESA와 시판품인 Bicron 131을 염색된 wooly nylon sock에 II. 5와 동일한 조건으로 배합 및 가공처리를 하고서 120°C에서 1분간 steam set를 한 후 열탕에 의한 염색견뢰도 시험(JIS L-0854)<sup>22)</sup>과 세탁에 의한 염색견뢰도 시험(JIS L-0844)<sup>22)</sup>을 하였다. 열탕견뢰도 시험은 80°C에서 10분간 침적시키는 시험 종류를 택하였으며, 세탁견뢰도 시험은 Marseilles soap 0.5% 액량비 50:1, steel ball 10개 가한 상태에서 50°C에서 30분간 하였다.

단, wooly nylon sock염색은 염료로서 Suminol fast bordeaux B(Sumitomo Chemical사제, 산성염료) 2%(owf), 균염제 Hilevelon SN 2%(owf)(Ipposha Oil사제, 특수 술폰화유) 및 90% 초산 2ml/l를 택하여 액량비 30:1에서 60분간 boiling시켜 염색하였고 염색 후 탄닌고착제(tannin fixing agent)로서 고착처리를 하였다.

### III. 결과 및 고찰

Table 1. Softening and lubricating effects of the softners by the friction coefficient test

Softners	Between yarn and steel			Between each yarn		
	$\mu_s^{a)}$	$\mu_d^{b)}$	$\Delta\mu^{c)}$	$\mu_s$	$\mu_d$	$\Delta\mu$
Blank	0.7483	0.6628	0.0855	0.8221	0.5250	0.2971
OESA	0.7101	0.6141	0.0960	0.7194	0.5533	0.1661
Bicron 131	0.6957	0.6040	0.0917	0.7556	0.5992	0.1564

a)  $\mu_s$ : static friction coefficient

b)  $\mu_d$ : dynamic friction coefficient

c)  $\Delta\mu$ : difference between  $\mu_s$  and  $\mu_d$

### 1. 내구성 유연제의 유화안정성

II. 4에서 유연제 OESA를 제조시 유연제 원체로서 OEAD와 TDEU를 사용하였는데, OEAD는 분자 양 단말에 C<sub>11</sub>, C<sub>17</sub>의 서로 다른 알킬기를 가진 긴 사슬의 고급지방산 아마이드로서 나일론 섬유에 고도의 silky touch를 주고, TDEU는 소위 Ahcovel형으로서 이 부류는 합성섬유에 까칠까칠한 독특한 태와 bulky성 및 내세탁성을 부여하는 것으로 알려져 있다.<sup>23)</sup>

OEAD와 TDEU는 자체내 친유성기를 많이 보유함으로 물에 용해되지 않아 유화제 3종류를 사용하여 O/W형 유화를 시켰는데, Griffin식<sup>24)</sup>에 따른 유연제의 혼합 HLB값은 9.7로서 O/W형 유화의 적정 범위에 속하였다.

또한 유연제 5% 수용액으로서 80°C에서 안정여부를 판별하는 수용액 유화안정성 시험결과 기름이 부유하지 않은 점으로 보아 O/W 유화가 잘 되었음을 알 수 있었고, -5°C의 냉각안정성 시험결과도 양호하게 나타났다.

### 2. 유연성과 평활성 변화

Table 1은 OESA와 시판의 나일론용 유연제 Bicron 131의 유연성과 평활성 측정된 결과를 표시한 것인데 유연성은 OESA쪽이, 평활성은 Bicron 131쪽이 좋게 나타났으며 미처리시와 비교하면 우수한 유연성과 평활성을 보였다.

이러한 현상은 Röder<sup>25)</sup>의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 밝힌 유연성과 평활성의 서로 상반관계와  $\Delta\mu$ 값의 범위를 비교해 볼 때 잘 일치하였다.

### 3. 대전방지성 변화

OESA와 Bicron 131의 대전방지성을 측정된 결과

를 Table 2에 표시하였다.

Table 2. Antistatic effect on nylon jersey

Softners	Surface resistance( $\Omega$ )
Blank	$1.0 \times 10^{12}$ over
OESA	$1.7 \times 10^9$
Bicron 131	$6.5 \times 10^9$

미처리시는 표면저항치가  $1.0 \times 10^{12} \Omega$  이상이었으나 OESA와 Bicron 131이  $1.7 \times 10^9 \Omega$ ,  $6.5 \times 10^9 \Omega$ 으로 각각 나타난 것으로 보아 제조된 유연제 OESA는 약간의 대전방지 성능도 보유한 것으로 나타났다.<sup>26)</sup>

### 4. 세탁횟수에 따른 강연도 변화

Fig. 1은 유연제 OESA를 사용농도에 따른 초기와 세탁 후의 태의 변화를 나타낸 것이다.

초기의 태도 농도 3~5%에서 4~5급을, 3회와 5회 세탁 후는 3~4급을 나타내어 대체로 촉감이 양호한 편이었으며, 세탁 전후의 태의 변화가 적고 특히 3회와 5회 세탁 후 태의 변화가 거의 없는 것으로 보아 본 연구에서 제조된 OESA는 내구성 유연제임이 입증되었다.

### 5. 염색견뢰도에 미치는 영향

일반적으로 흰색이나 담색의 직물에 유연처리시의 염색견뢰도 저하는 거의 없으나 농색의 직물은 염료입자와 유연제와의 상용성이 맞지 않으면 염색견뢰도가 급격히 떨어지는 현상이 가끔 나타난다. 따라서 이러한 결점을 확인하기 위하여 OESA와 Bicron 131의 열탕과 세탁에 의한 염색견뢰도 시험결과를 Table 3에 표시하였다.

Table 3. Effect of colour fastness on the colored fabrics treated by synthesized softner

Softners	Used textiles	Fastness to hot water		Fastness to washing	
		Nylon(grade)	Cotton(grade)	Nylon(grade)	Cotton(grade)
Blank		2~3	5	4	5
OESA		2~3	5	4	5
Bicron 131		2~3	5	3~4	5

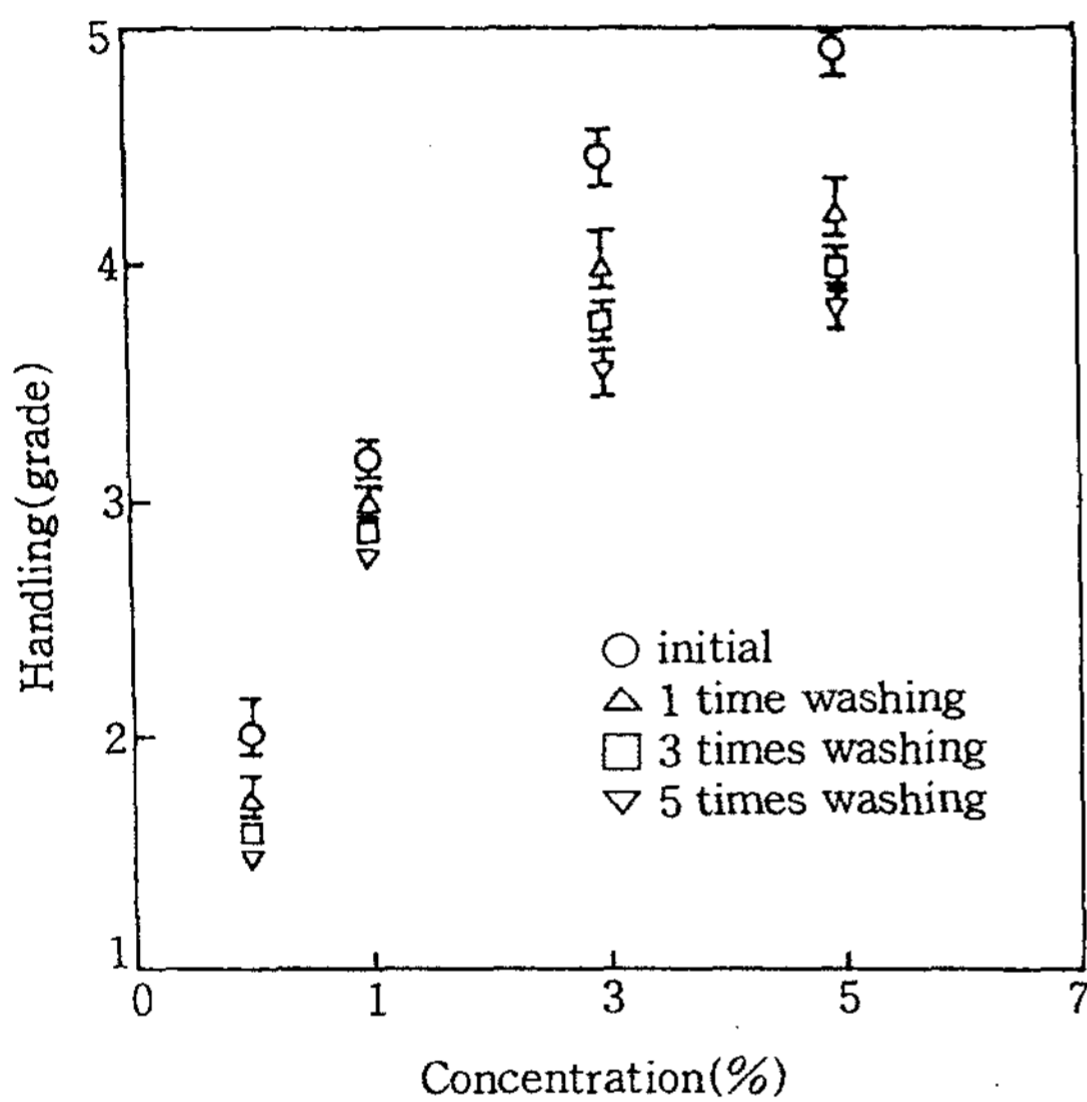


Fig. 1. Feeling change of initial and after washing according to treating concentration of OESA.

열탕견뢰도 시험에서는 OESA와 Bicron 131 모두 미처리시와 같았고, 세탁견뢰도 시험에서는 OESA는 미처리시와 동일하였으나 Bicron 131 경우 나일론 직물쪽에서 다소의 염색견뢰도 저하현상을 보였다. 이러한 결과를 미루어 OESA는 염색견뢰도를 저하시키지 않는 특성을 지녔음을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

유연제 원체인 octadecamidothylaminoethyl dodecate와 tetra(2-dodecamidoethy)urea를 합성하고 여기에 유화제 3종류를 블렌드시켜 O/W형 유연제를 제조한 후 제반 물성측정을 통하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 제조된 유연제 OESA의 혼합 HLB값은 9.7이었고 양호한 유화안정성을 나타내었다.
2. OESA는 시판의 나일론용 대표적인 유연제인 Bicron 131보다 오히려 더 좋은 유연성과 대전방지성을 나타내어 나일론용 유연제로서 기대된다.
3. 세탁 전후의 강연도 시험을 통하여 OESA는 내구성을 지니고 있음을 알았다.
4. 염색견뢰도 측정결과 OESA는 염색견뢰도 저하가 적어서 대부분의 나일론 염색물에 유연처리가 가능할 것으로 생각되어진다.

#### 문 헌

1. Tokiwa, F. : "Surfactants", pp. 174~178, Kao Corp., Tokyo(1983).
2. Goldstein, H. B. : *Text. Chem. Colorist*, 11, 148 (1979).
3. Nordan, P. T. : *Am. Dyest. Repr.*, 69, 35(1980).
4. Salsbury, J. M. and Cooke, T. F. : *Am. Dyest. Repr.*, 45, 190(1956).
5. Ghionis, C. A. : *Am. Dyest Repr.*, 27(8), 28 (1968).
6. Chun, D. W., Kim, S. J., J. H. and Park, H. S. : *J. Korean Ind & Eng. Chem.*, 5(1), 63 (1994).
7. Miyada, K. : *Kako Gijutsu*, 21(7), 40(1986).
8. Nippon Mektron KK. : Jap Patent, 89,040, 677(1989).
9. Nippon Mektron KK. : Jap Patent, 89,040, 679(1989).

10. Nippon Mektron KK. : Jap Patent, 89,040, 680(1989).
11. Sauer, J. C. : U. S. Patent, 2,268,169(1941).
12. Hoechst KK. : Brit. Patent, 795,380(1958).
13. Hochreuter, R. : U. S. Patent, 3,793,352 (1974).
14. Katsumi, M. and Kawanaka, H. : U. S. Patent, 3,522,175(1970).
15. Milwidsky, B. : *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, 24(9), 40(1987).
16. Sollenberger, W. S. : *Am. Dyest. Rept.*, 46, 41 (1957).
17. McCarthy, J. P. and Drozdowski, R. E. : *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, 65(1), 33(1989).
18. Bellamy, L. J. : "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" 4th ed., John Wiley & Sons Inc., New York(1966).
19. Gralén, N. and Oloffson, B. : *Textile Res J.*, 17, 488(1947).
20. Hayek, M. : *Am. Dyest. Rept.*, 40, 164(1951),
21. Kidou, I. H. : "Senshoku Kako Kankei JIS Kigakushu", 3rd ed., pp.402~403, Sen-I Kenkyu Co., Tokyo(1972).
22. *Ibid.* : pp. 50~55.
23. Tokiwa, F. : "Surfactant", p. 169, Kao Corp., Tokyo(1983).
24. Griffin, W. C. : *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 1(5), 311(1949).
25. Röder, H. L. : *J. Text. Inst.*, 44, T247(1953).
26. Kim, S. J., Kim, H. K., Keum, J. H. and Park, H. S. : *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 5(3), 466(1994).