

## 지방산 폴리아미드계 비이온성 내구유연제의 제조와 유연효과에 관한 연구

고재용 · 전영제 · 홍의석 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

### Preparation and Softening Effect of Fatty Polyamide Type Nonionic Durable Softner

Ko, Jae-Yong · Jeon, Young-Je · Hong, Eui-Suk · Park, Hong-Soo

*Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea*

(Received Aug., 14, 1995)

#### ABSTRACT

1, 3-Di(dodecanoyl)-2, 7-dioxy-6, 8-di(2-hydroxyethyl)-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane(DDDT) and pentaerythritol monostearate(PMS) were synthesized as a main component for the softner. O/W type softner(DPSA) was prepared by blending DDDT and PMS with polyoxyethylene(10) castor oil, polyoxyethylene(20) oleyl ether, and polyoxyethylene(10) monolaurate. After treatment of DPSA to all cotton fabrics, the physical properties such as tear strength, crease recovery, and flexing abrasion resistance were measured. As a result of the measurement, DPSA was proved to be durable softner with good softness.

#### I. 서 론

흔히 “직물상품의 화장품”이라고 불리는 섬유용 유연제는 1950년 초에 우지비누의 계면활성제 형태로 개발된<sup>1)</sup> 이래, 비약적인 발전을 거듭하여 현재 그 수요량으로 볼 때 섬유가공제 중 가장 큰 비중을 차지하고 있다.

따라서 근자에는 섬유용 유연제의 종류도 많아져서 오늘날의 유연제 분류는 이온성, 화학구조별 및 제품 용도에 따른 분류법 등으로 구분되어 지고, 그 중에서도 이온성에 따른 유연제 분류법이 잘 알려져 있다.

이온성 별로 제반 유연제를 면직물에 처리시의 장단점

을 살펴 보면 다음과 같다.

음이온성 유연제<sup>2, 3)</sup>는 면직물에 처리시 백도 (whiteness)가 증가되고 양호한 유연성과 형광염료와의 병용이 가능하나 음이온계이므로 pH가 낮아 수지병용성이 곤란하다. 양이온성 유연제<sup>4~6)</sup>는 섬유에 대한 친화력이 커서 저농도로 사용해도 부착량이 많고 우수한 유연성을 발휘하는데 그 구조중에 제1급 또는 제2급 아민을 함유한 것은 내열성이 나빠서 황변현상<sup>7)</sup>을 일으키고 형광염료와의 병용이 어렵다. 비이온성 유연제<sup>8, 9)</sup>는 수지병용성이 좋고, 황변현상과 형광염료와의 병용성은 음이온계 보다는 못하나 양이온계 보다는 양호한 결과를 보이는데 치명적인 단점은 거의 없다. 이외에도 비이온성 유연제는 내약품성과 내경수성을 지

니고 인체에 대한 피부장애가 거의 없는 장점도 지니고 있다.

따라서 면직물용으로서 비이온성의 내구유연제 합성에 중점을 두었는데, 면직물에 대한 유연처리는 여러가지 애로점이 많아 아직까지 이 계통의 유연제 종류는 그다지 많지 않은 실정이다.

본 연구에서는 직물에 내세탁성을 부여하고 독특한 승고성 촉감을 부여하는 지방산 폴리아미드계의 fatty carbamide 유연제 원체와 역시 유연제 원체로서 유효력을 지닌 pentaerythritol monostearate를 각각 합성하고, 여기에 라놀린 및 각종 유효제를 블렌드시켜 물에 안정한 비이온성의 내구유연제를 제조하고서 면직물에 유연처리 후 각종 물성측정을 통하여 내구성과 유연효과를 살펴보았다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시 약

Dodecanoic acid와 octadecanoic acid는 Tokyo Kasei사제, hydroxyethylethylenediamine은 Janssen Chemica사제, pentaerythritol은 Yakuri Pure사제, 우레아는 국산 동양화학사제 및 무수라놀린 (HLB 14~16)은 Kanto Chemical사제를 각각 그대로 사용하였다. 또한 유효제는 Nikko Chemical사제인 polyoxyethylene (POE)(10) castor oil [Nikkol CO-10, 담황색 유상액체, HLB 6.5], POE(20) oleyl ether [Nikkol B0-20, 담황색 paste상, HLB 17.0] 및 POE(10) monolaurate [Nikkol MYL-10, 담황색 유상액체, HLB 12.5]의 3종류를 사용하였다.

### 2. 지방산 폴리아미드 유기산염의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하깔때기 및 온도계를 붙인 200mL 4구 플라스크에 dodecanoic acid 57.1g(0.29 mol)를 넣고 가온하여 완전 용융시킨 후 80°C에서 hydroxyethylethylenediamine 29.7g(0.29mol)를 가하고 N<sub>2</sub> 기류하에서 180°C에서 4시간 숙성하였다. 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였고 본 합성의 중간생성물로서 연담황색 고상인 dodecamidoethylethanolamine (DEE)을 얻었다.

다음 온도를 160°C로 내리고 우레아 17.1g(0.29 mol)을 30분간 서서히 첨가하였다. 이 때 NH<sub>3</sub> 가스가

발생하기 시작하였으며 160°C에서 3시간 반응을 계속하여 NH<sub>3</sub> 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하였다.

제조된 반응생성물을 메탄올에 용해시킨 다음 10배량의 노르말헥산에 적하시켜 침전물을 얻은 후 이 침전을 모아 50°C, 8mmHg하에서 감압건조하여 연노랑색 고점도 투명액상인 1,3-di(dodecanoyl)-2,7-dioxy-6,8-di(2-hydroxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane(DDDT)을 얻었다.

DEE : 수득율 84%, 산가 1.6, 녹는 점 88°C

DDDT : 수득율 78%

### 3. Pentaerythritol monostearate의 합성

II-2와 같은 200mL 4구 플라스크에 pentaerythritol 32.4g(0.24mol)과 octadecanoic acid 67.6(0.24mol)을 넣고 N<sub>2</sub> 분위기하에 150°C로 온도를 올려 촉매인 무수초산나트륨 1.0g를 가한 다음 계속 승온하여 205°C에서 160분간 에스테르화 하였다.

반응의 종말점은 역시 산가를 측정하여 결정하였으며, 얻어진 내용물을 용융시킨 다음 다량의 메탄올에 침전시키고 II. 2와 같은 방법으로 감압건조하여 연담황색 고상인 pentaerythritol monostearate (PMS)를 얻었다.

수득율 85%, 산가 0.3, 녹는 점 58°C

### 4. 기기분석

FT-IR 분광분석은 미국 Nicolet Instrument사의 Infrared spectrophotometer(Magna Series II-550형)를 사용하여 DDDT 시료인 경우는 무용제하에 window cell에 필름을 입힌 transmission법으로서, DEE와 PMS 시료는 KBr법으로 각각 분석하였다.

원소분석은 미국 Perkin Elemer사제 Elemental analysis (240 C형)를 사용하여 C, H, N 함량을 측정하였다.

### 5. 유연제의 제조

II-2와 같은 장치를 한 200mL 4구 플라스크에 DDDT 7.5g, PMS 4.0g, 라놀린 9.0g를 가하고 85°C로 온도를 올려 내용물을 완전용융시킨 후 3종류의 유효제 Nikkol CO-10 5.0g, Nikkol B0-20 4.0g 및 Nikkol MYL-10 2.0g을 각각 첨가하였다. 다음 80

°C의 온수 69mL를 2시간 동안 균일교반하에 서서히 가하여 O/W형 유화시켰고 10% NaOH 수용액 0.7g을 가하여 pH 및 점도조절을 하여 담황색 paste 상 유연제 (DPSA)를 제조하였다.

수득율: 93%, pH(1% 수용액): 7.3,

점도(25°C): 1.5poise(Viscometer B형)

### 6. 인열강도 측정

시료는 100% 면직물 (60수)를 택하고, 단독처리시는 유연제 DPSA 1~5%(wt)로 하여 30°C의 처리욕에서 1dip, 1nip padder로 2회 padding하여 90초간 침적시킨 후 wet pick-up은 75%로 하였다. 이들 처리시료는 90°C에서 5분간 예비건조하고 160°C에서 2분간 열경화시켰다.

수지병용처리시는 섬유가공용 수지로서 Sumitex resin 850(Sumitomo Chemical사제, 에틸렌-우레아계) 10%와 촉매인 Sumitex accelerator MX(Sumitomo Chemical사제, 금속염계) 1.5%를 각각 택하였고 열경화는 140°C에서 4분간 하였으며, 이하 모든 조작은 앞의 단독처리시와 같게 하였다. 인열강도는 Elemendorf textile tearing tester(Daiei Kagaku Seiki사제)로서 측정하였다.

한편 세탁시험은 S. J. K Laundry tester(Showa uki 사제)를 사용하여 marseilles soap 0.5%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.2% 및 물 100g으로 제조된 세정액 속에서 70°C에서 30초간 실시하였다.

### 7. 방추도 측정

방추도는 Crease recovery tester(Daiei Kagaku Seiki 사제)로서 측정하였고, 배합 및 처리 조건은 II. 6의 수지병용처리시와 같게 하였다.

### 8. 굴곡마모강도 측정

시료는 100% 면직물(40수)를 택하고, 수지병용처리시의 조성은 DPSA 농도를 1~5%로 하고 수지로서 Sumitex resin 901 (Sumitomo Chemical사제, 에틸렌-우레아계) 1.5%, Sumitex resin M-3(Sumitomo Chemical사제, 멜라민계) 0.5%와 촉매인 Sumitex acclerator ACX(Sumitomo Chemical사제, 아민염계) 1.5%를 각각 택하였다. 처리조건은 II. 6과 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 90%가 되도록

하였다. 예비조건은 100°C에서 5분간, 열처리하는 150°C에서 3분간 하여 경화시켰으며 Universal법 (JIS-1079)으로 측정하였다.

### 9. 형광증백도 측정

면직물에 대한 형광염색 처리조건은 다음과 같다. 형광염료는 Mitsubishi Chemical사의 Mikawhite ATN과 Ciba-Geigy사의 Uvitex ERN을 각각 택하여 농도 0.05%와 0.1%로서 염색을 제조한 후 2 dip, 2 nip하여 wet pick-up 이 60%가 되도록 하였다. 다음 100°C에서 2분간 예비건조하고서 160°C에서 2분간 열경화하여 thermosol 염색을 한 후, Ipposha Oil사제 soaping제인 Despol A-152(POE계 특수음이온) 2g/L, 액량비 30:1로 하여 70°C에서 10분간 soaping 처리를 하였다. 형광증백건뢰도(fastness of fluorescent whitened textiles)는 Color & color difference meter(HS-272A형)을 사용하여 JIS L-0806의 조건으로서 측정하였다.

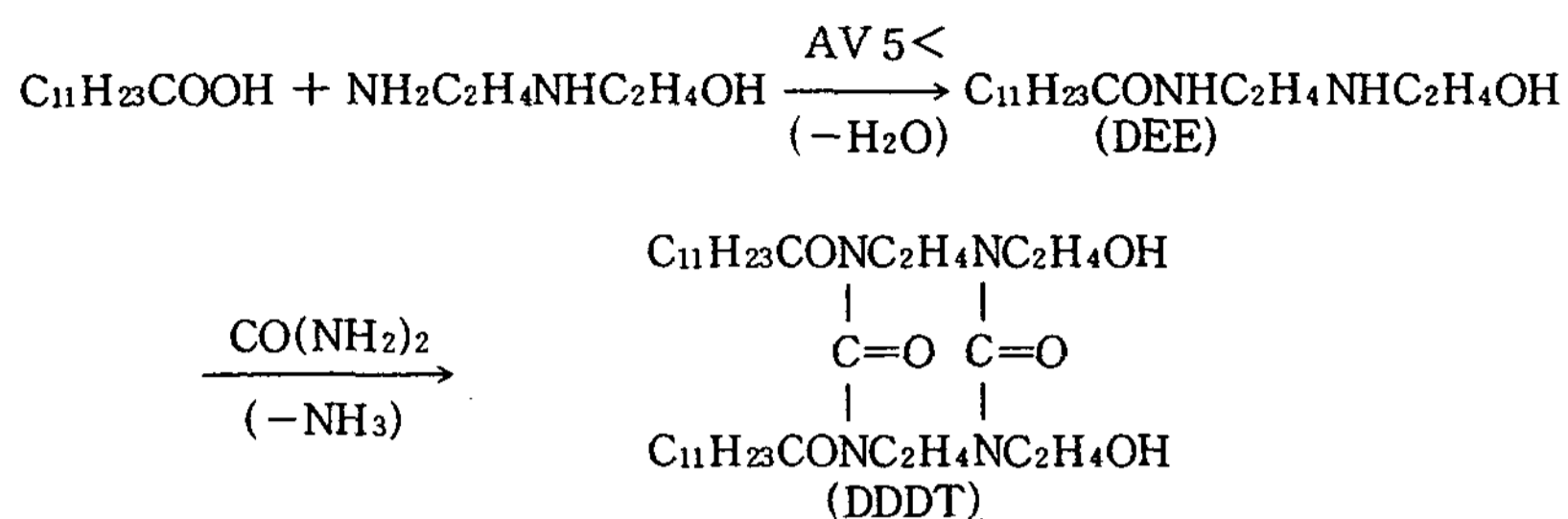
## III. 결과 및 고찰

### 1. DDDT의 합성 확인

일찍이 Baldwin 등<sup>10)</sup>은 R-O-CO-NH<sub>2</sub>형의 carbamate에 포름알데히드를 강산, 이를 태면 할로산 등의 존재하에 반응시켜서 methylene-bis-carbamate를 얻었다. 또한 Miller<sup>11)</sup>는 지방산과 2, 2'-diamino-diethylamine을 반응시켜 모노아미드올 얻고 이것을 우레아로서 축합시켜 fatty carbamide를 얻었다. 이러한 형의 fatty carbamide는 Ahcovel계 섬유조제<sup>11)</sup>로서 알려져 있는데, 면직물과 친화성을 갖는 유연제 또는 발수제 등의 원체로서 특히 염료의 변색 내지는 일광건뢰도 저하를 초래하지 않는 우수한 성질을 지니고 있다.

따라서 본 실험에서는 =C=O 가교 혹은 -CH<sub>2</sub>-가교 형성 여부를 밝힌 Baldwin 등과 Miller의 방법을 토대로 하여 DDDT를 합성하였다.

DDDT의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시되고, 그 합성경로를 살펴보면, dodecanoic acid와 hydroxyethylethylenediamine의 반응몰비를 같게 하여 중간생성물인 DEE를 얻고, 다시 DEE와 우레아의 몰비를 같게 하여 fatty carbamide인 DDDT를 얻었



Scheme 1. Syntheses of DEE and DDDT.

Table 1. Elemental analyses for DEE, DDDT and PMS

Types	Molecular formula	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
DEE <sup>a)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	67.13	67.15	11.89	11.83	9.79	9.82
DDDT <sup>b)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>64</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	65.38	65.41	10.26	10.25	8.97	8.93
PMS <sup>c)</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>5</sub>	68.66	68.55	11.44	11.49	—	—

a) DEE : dodecamidoethylethanolamine

b) DDDT : 1, 3-di(2-dodecanoyl)-2, 7-dioxy-6, 8-di(2-hydroxyethyl)-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane

c) PMS : pentaerythritol monostearate

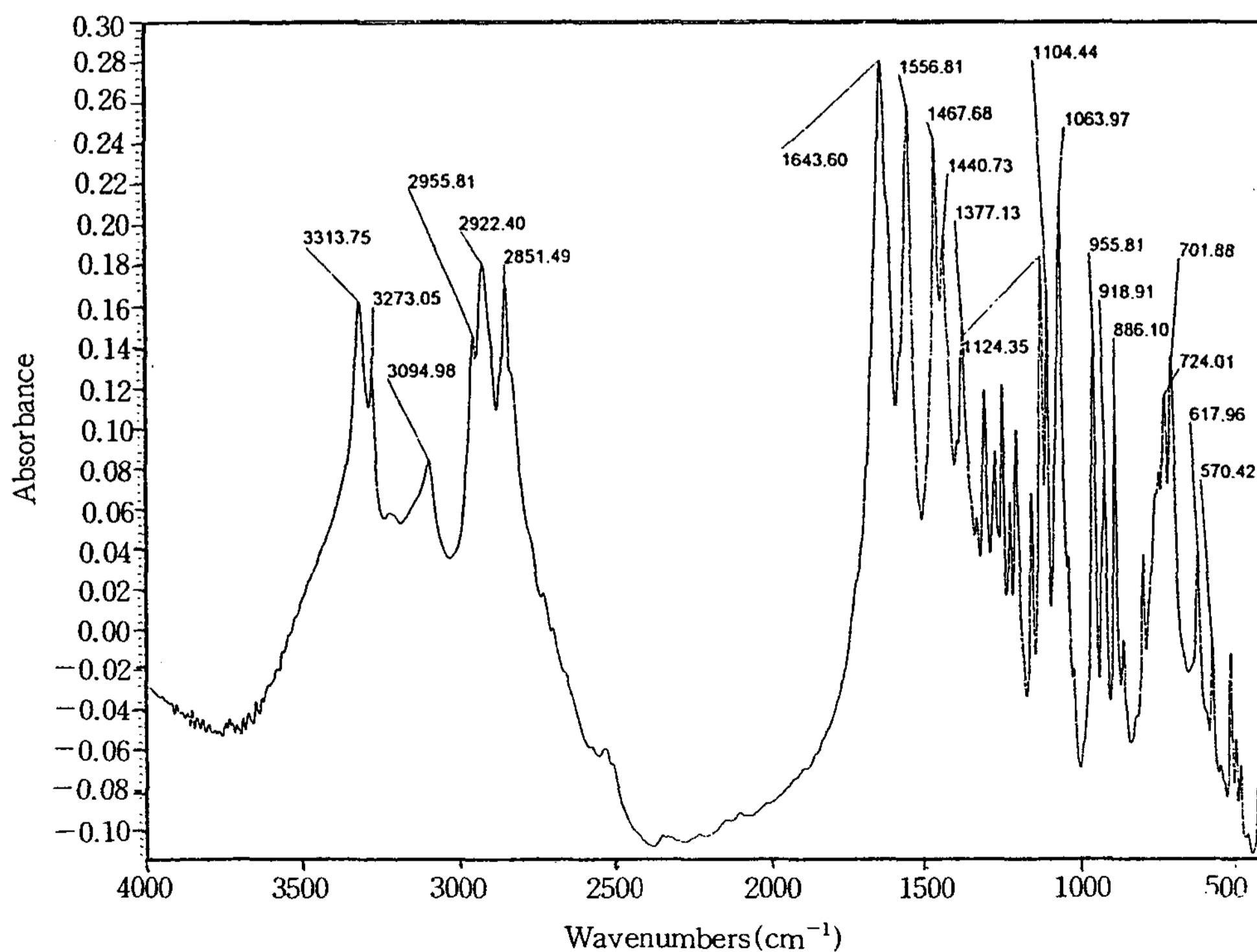


Fig. 1. FT-IR spectrum of DEE.

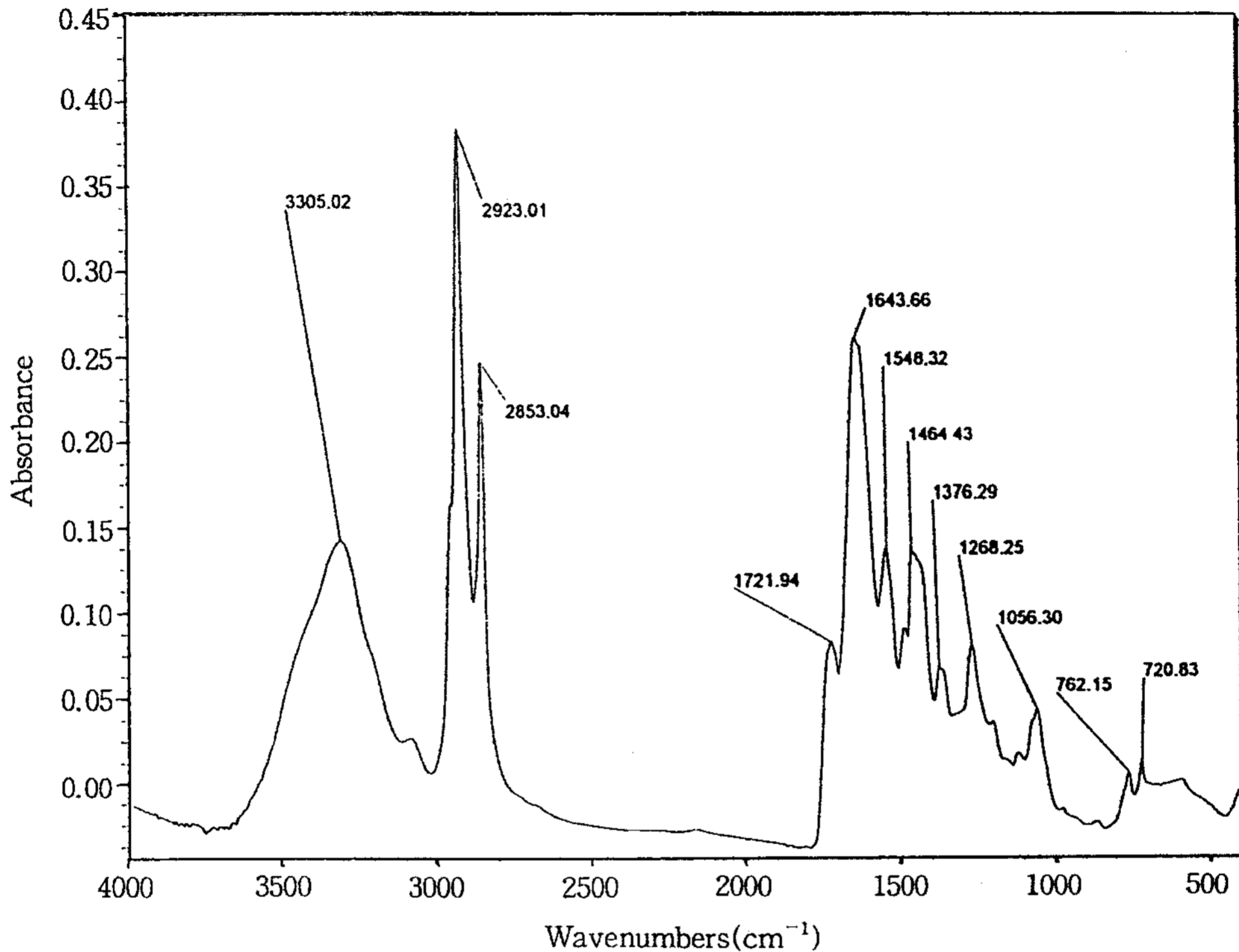


Fig. 2. FT-IR spectrum of DDDT.

다.

DEE에서 DDDT를 제조 중에 160°C의 온도를 유지시킨 것은 우레아가 동 온도에서 자체내 분해가 일어나 cyanic acid와 NH<sub>3</sub> 가스를 생성하기 때문이다.<sup>12)</sup> 분해된 cyanic acid가 biuret으로 되기 전에 DEE내의 아민 및 아미드기와 반응해서 NH<sub>3</sub> 가스를 발생하면서 카르보닐 가교결합을 형성하는 것이다.

합성된 DEE와 DDDT의 원소분석의 중량비를 Table 1에 나타냈는데, 실측치와 계산치가 0.5% 범위 내에서 잘 일치하고 있었다.

한편 Fig. 1과 Fig. 2에 DEE와 DDDT의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었는데, DEE는 3310cm<sup>-1</sup>에 N-H 신축진동 흡수,<sup>13)</sup> 1640cm<sup>-1</sup>에 C=O의 강한 신축진동 흡수,<sup>13)</sup> 1560cm<sup>-1</sup>에 C-H 신축진동 흡수<sup>13)</sup> 및 720cm<sup>-1</sup> 부근에 N-H 변각진동 흡수대 등으로 carbamide -NHCO-기가 들어있음이 확인되었고, DDDT의 경우는 1640cm<sup>-1</sup> 부근에 -NHCO-를 나타내는 C=O의 강한 신축진동 흡수대<sup>14)</sup>와 -NHCO NH-를 나타내는 C=O의 강한 신축진동 흡수대<sup>15)</sup>가

서로 중복되어 넓은 범위의 피이크를 이루고 있었다.

## 2. PMS의 합성 확인

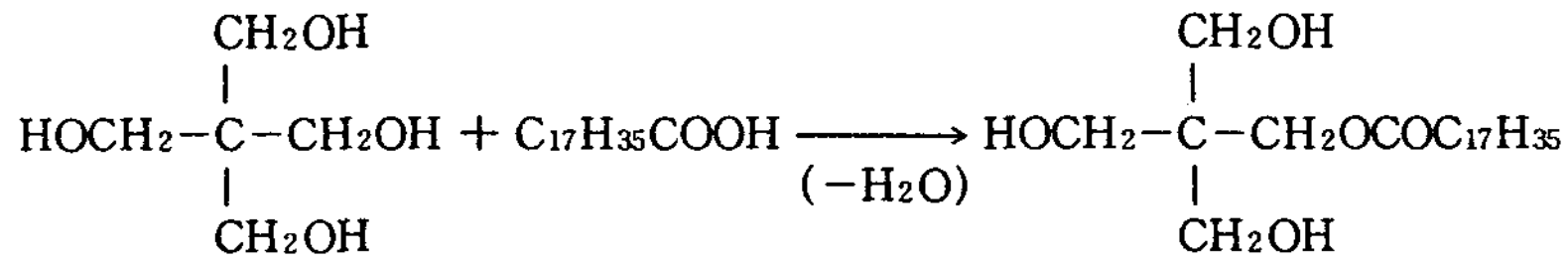
PMS는 폴리를 계면활성제 부문에 속하는데,<sup>16, 17)</sup> 이에 관한 합성법을 살펴보면 다음과 같다.

Hillyer<sup>18)</sup>는 올레산과 erythritol을 300°C에서 반응하여 erythritol monooleate를 얻었고, Gibbons 등<sup>19)</sup>은 linseed fatty acid와 pentaerythriol을 225~300°C로 반응하여 tetraester를 합성한 바 있다.

이와같이 PMS의 유사한 합성법이 이미 알려져 있기 때문에, 본 실험에서는 PMS 합성조건은 생략하고 단지 그 구조만을 FT-IR 분석과 원소분석으로 확인하였다.

Scheme 2에 PMS의 합성 구조식을, 또한 앞의 Table 1에 PMS의 원소분석 결과를 각각 나타냈는데, 원소분석에서 실측치와 계산치가 대체로 잘 일치되었다.

Fig. 3은 PMS의 FT-IR 스펙트럼인데, 1740cm<sup>-1</sup>에 C=O 신축진동 흡수,<sup>20)</sup> 1180cm<sup>-1</sup>에 C-O의 신축



Scheme 2. Synthesis of PMS.

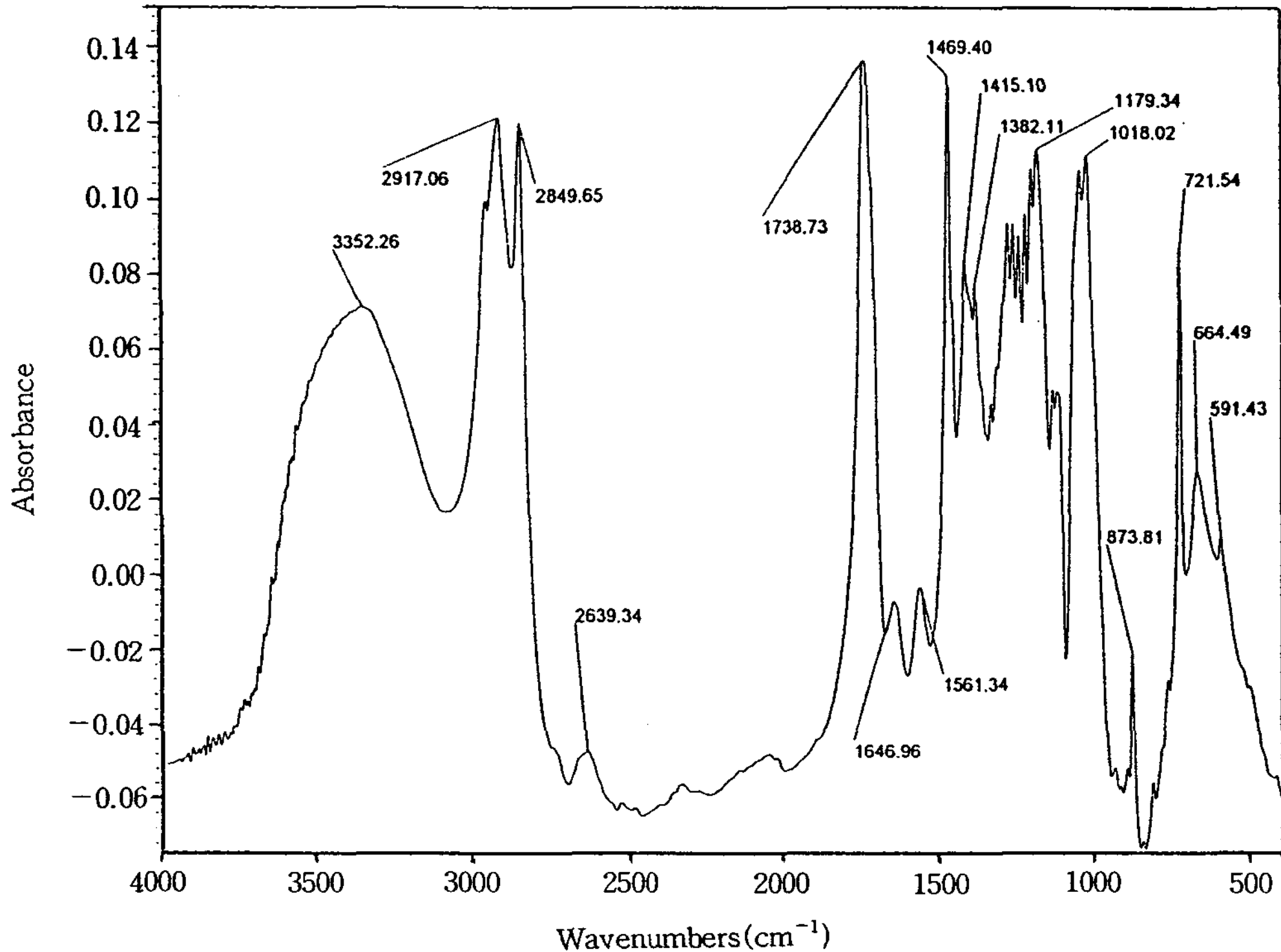


Fig. 3. FT-IR spectrum of PMS.

진동 흡수<sup>20)</sup> 등으로 에스테르기가 들어있음을 확인하였고,  $3350\text{cm}^{-1}$ 에 넓은 범위의 -OH 신축진동 흡수 및  $1380\sim 1420\text{cm}^{-1}$ 에 제1급 알코올의 C-O 신축진동 흡수<sup>21)</sup> 등으로 PMS의 구조확인이 가능하였다.

### 3. 유연제의 유화안정성

일반적으로 비이온성 유연제의 조성은 음이온성 유연제와 비슷하나 주요성분의 대부분이 지방과 오일의 유화형으로 구성되어 있다.

앞의 II. 5에서 DDDT와 PMS는 유연제 원체로서 사용되었는데, 특히 DDDT는 Ahcovel형의 폴리아민계로서 이 계통은 직물에 까칠까칠한 독특한 촉감과 승고성 및 내세탁성을 부여하는 것으로 알려져 있

다.<sup>22)</sup>

Griffin식<sup>23)</sup>에 따른 유화제의 혼합 HLB값은 11.4로서 O/W형 유화작용의 이상적인 범위에 속하였고, 유연제 5%의 수용액으로서  $80^\circ\text{C}$ 에서 안정여부를 판별하는 수용액 유화안정성 시험결과 오일 부유현상이 나타나지 않은 점으로 미루어 유화제의 사용량이 적정 선임을 알 수 있었다.

### 4. 인열강도 및 방추도

Fig. 4는 유연제 DPSA를 면직물에 단독처리할 때의 처리농도에 따른 인열강도 변화량을 나타낸 것이다. 미처리시 면직물의 경사와 위사의 인열강도 값이 각각 680g과 810g인데 비해 처리농도의 증가에 따라

인열강도가 증가하였으며, 적정 사용농도는 3wt%선이었다.

Fig. 5는 DPSA를 수지병용 처리했을 때의 농도에 따른 인열강도를 나타낸 것인데, 유연제 사용농도 1wt% 이하에서는 세탁 전의 경사와 위사의 인열강도 값이 세탁 3회 후의 값보다 높았으나 농도 2wt% 이상에서는 반대로 세탁 3회 후의 인열강도 값이 더 높은 양호한 추세를 보였다. 따라서 내구성 유연제임을 알 수 있었고, 대체적으로 유연제와 가공수지와와의 상용성도 무난하였다.

Fig. 6은 수지병용처리시의 DPSA 농도에 따른 방추도 결과를 나타낸 것인데, 가공수지만 처리된 미처리시의 경우 면직물의 경사와 위사의 방추도 값이 각각 61%와 68%를 나타내었으나, 농도 증가에 따라 방추도 값이 상승되는 점으로 미루어 상당한 유연효과를 지님을 알 수 있었고, 적정 사용농도는 3wt%선으로 나타났다.

5. 굴곡마모강도

유연제 DPSA와 수지병용처리시의 농도에 따른 굴곡마모강도의 변화를 플롯하여 Fig. 7에 표시하였다.

대체로 DPSA의 농도 증가에 따라 굴곡마모강도가

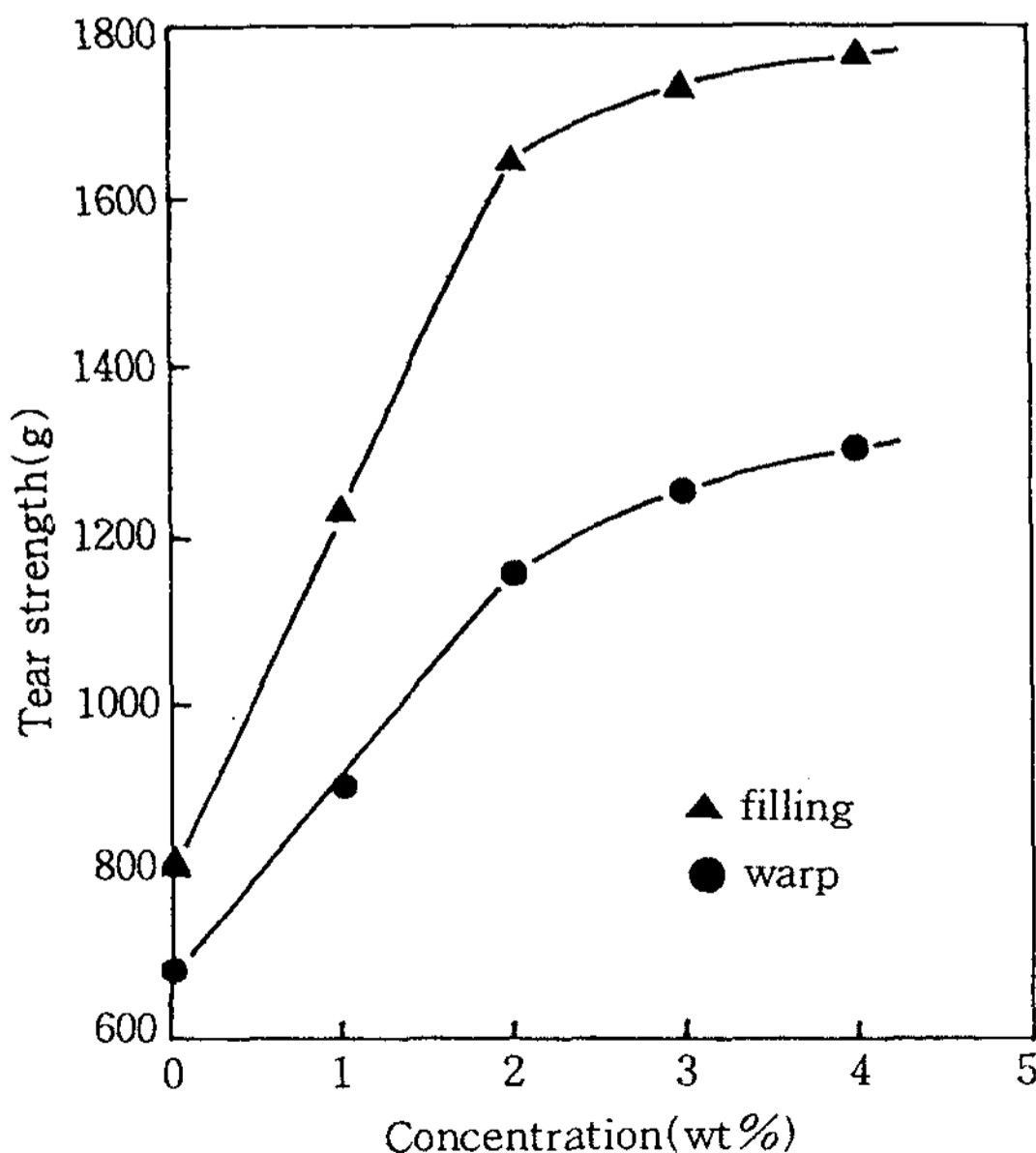


Fig. 4. Relationship between treating concentration and tear strength of DPSA in initial treatment.

떨어지지 않고 조금씩 향상되는 결과를 나타내었다.

6. 형광증백도

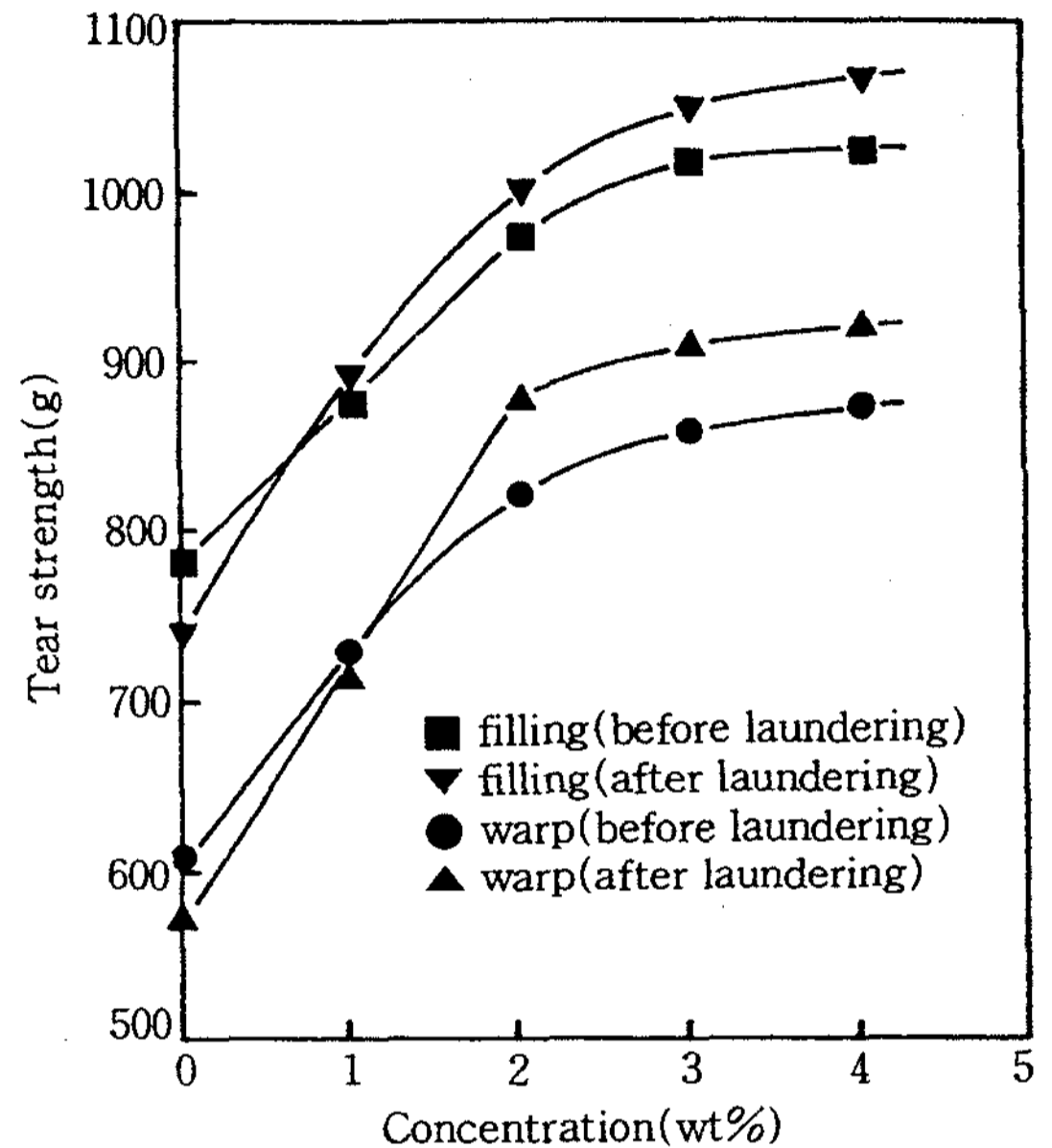


Fig. 5. Relationship between treating concentration and tear strength of DPSA in conjunct treatment.

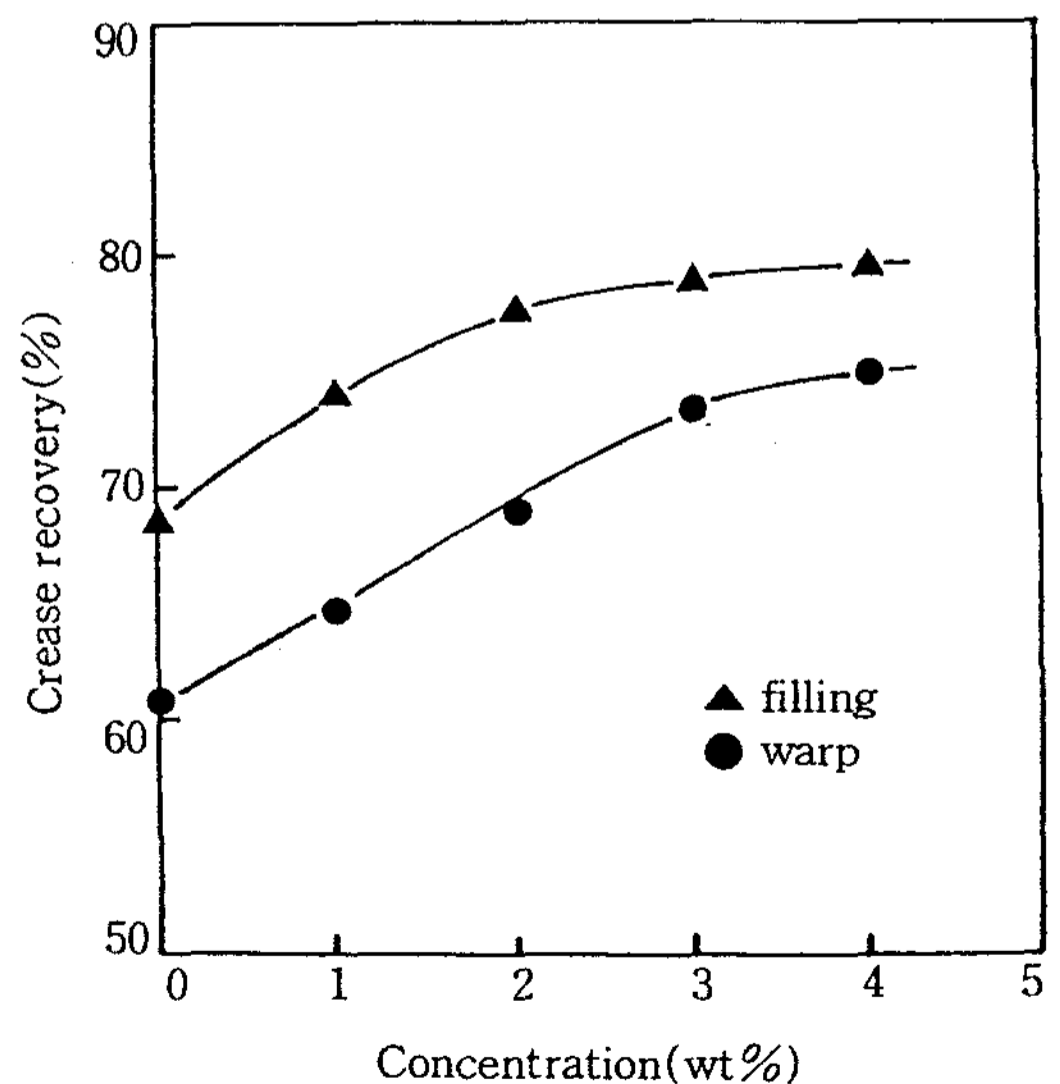


Fig. 6. Relationship between treating concentration and crease recovery of DPSA in conjunct treatment.

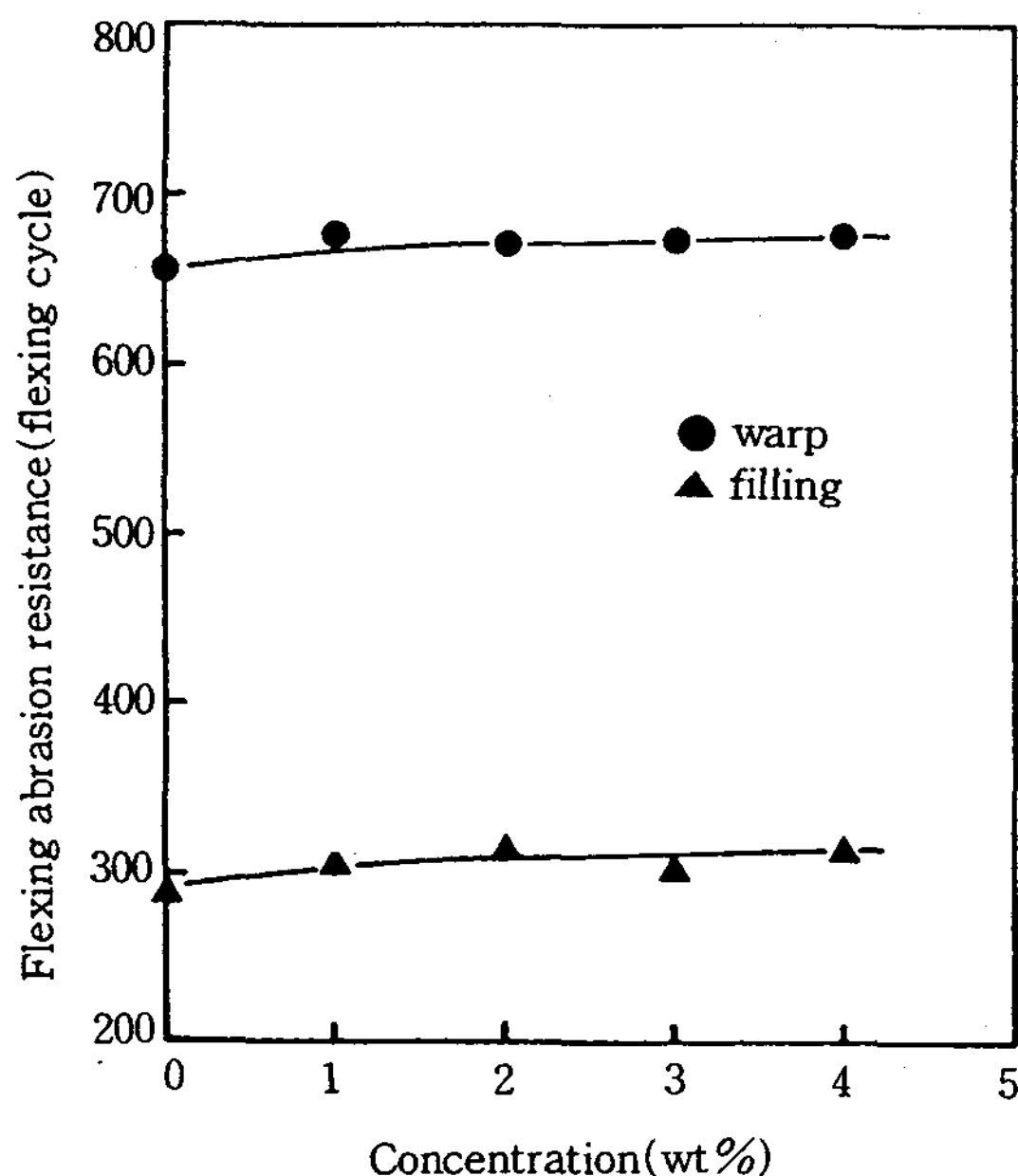


Fig. 7. Relationship between treating concentration and flexing abrasion resistance of DPSA in conjunct treatment.

Table 2. Whiteness effect of the softening treatment on the cotton fabrics dyed by fluorescent dyestuffs

Dyestuffs	Mikawhite	ATN	Uvitex	ERN
Concentration	0.05%	0.1%	0.05%	0.1%
Softners				
Blank	84.0	81.0	85.5	82.5
DPSA	89.5	88.5	91.0	90.0

형광염색된 면직물에 DPSA로서 유연처리 후의 백도 저해현상을 알아보기 위하여 II. 9와 같이 처리한 후의 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서와 같이 유연처리전 보다 DPSA 처리 후의 백도수치가 높은 것으로 보아 오히려 백도가 향상되는 좋은 결과를 나타내었다. 이는 Ahcovel계의 DDDT 성분 때문인 것으로 보여지며, DDDT에 관하여 앞에서 언급한 결과와 서로 잘 일치하는 것이다.

#### IV. 결 론

Ahcovel형의 fatty carbamide와 pentaerythritol

monostearate를 합성하여 유연제 원체로 삼고, 여기에 유화제들을 블렌드하여 O/W형 내구유연제를 제조한 후, 면직물에 유연처리하고서 유연효과를 검토해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

즉 유화제 3종류의 혼합 HLB값은 11.4였고, 유연제 DPSA 수용액은 물에 양호한 유화안정성을 나타내었다. DPSA와 섬유가공용 수지와의 상용성은 좋은편이며, 면직물에 대한 DPSA의 적정 사용농도는 3wt%선이었고, DPSA 농도 1wt% 이상에서는 세탁전보다 3회 세탁 후 인열강도 값이 오히려 증가하였는데, 이는 DPSA가 내구성 유연제임을 입증해 주는 것이다. 또한 인열강도, 방추도 및 굴곡마모강도 측정결과 DPSA는 양호한 유연성을 지닌 유연제임을 알 수 있었다.

#### 문 헌

1. McCarthy, J. P. and Drozdowski, R. E. : *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, 65(1), 33(1989).
2. Saika, S. : *Sen-I*, 32(8), 313(1980).
3. Carr, E. R. and Damaso, G. R. : *Cana. Patent*, 1,315,915c(1993).
4. Sebastian, S. A. R., Bailey, A. I., Briscoe, B. J. and Tabor, D. : *Text. Res. J.*, 56, 604(1986).
5. Milwidsky, B. : *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, 24(9), 40(1987).
6. Carrison, F. J. : *Bol. Intextar Inst. Invest. Text. Coop. Ind.* 93, 71(1988).
7. Czech, A. M., Fried, C. A., Kuo, A. and Sabia, A. J. : *Euro. Patent*, 577,039 A1(1994).
8. Salvi, A. S. : *Colourage*, 27(19), 27(1980).
9. Brock, M. and Kelkenberg, H : *Euro. Patent*, 607,529 A2(1994).
10. Baldwin, A. W. and Roger, M. A. : *Brit. Patent*, 538,846(1941).
11. Miller, L. M. : *Am. Dyest. Repr.*, 42, 435 (1953).
12. Applegath, F. and Franz, R. A. : *J. Org. Chem.*, 26, 3304(1961).
13. Hummel, D. : "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and



- Chemical Methods”, p.49, John Wiley & Sons Inc., Sydney(1962).
14. *Ibid.*, p. 98.
  15. *Ibid.*, p. 223.
  16. Schick, M. J. : “ Nonionic Surfactants”, pp. 247~299, Marcel Dekker, Inc., New York (1967).
  17. Porter, M. R. : “Handbook of Surfactants”, pp.159~168, Chapman & Hall, New York (1991).
  18. Hillyer, J. C. : U. S. Patent, 2,760,632(1956).
  19. Gibbons, J. P. and Gordon, K. M. : *Ind. Eng. Chem*, 42, 1591(1950).
  20. Bellamy, L. J. : “The Infra-red Spectra of Complex Molecules” 4th ed., p.179, John Wiley & Sons Inc., New York(1966).
  21. *Ibid.*, p. 96.
  22. Tokiwa, F. : “Surfactant”, p. 169, Kao Corporation, Tokyo(1983).
  23. Griffin, W. C. : *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1(5), 311(1949).