

# Ahcovel계 비이온성 내구유연제의 제조와 유연특성 연구

신재현 · 김성계 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

## Preparation and Characteristics of Ahcovel Type Nonionic Durable Softner

Shin, Jae-Hyun · Kim, Sung-Gea · Park, Hong-Soo

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

(Received Feb., 20, 1998)

### ABSTRACT

To prepare a O/W type nonionic durable softner(ANSA), synthesized 1,3-dihexadanoyl-2,7-dioxy-6,8-di(2-hexadecanoyloxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane as the main component of softner, was blended with beef tallow, anhydrous lanolin, polyoxyethylene(20) oleyl ether, sorbitan sesquioleate, and polyoxyethylene(7) stearyl ether in various compositions. Emulsion stability of ANSA was good, and the mixed HLB value was 9.8. After the treatment of ANSA to all cotton fabrics, the physical properties such as tear strength, crease recovery, and flexing abrasion resistance were measured, respectively. As a result of the measurement, ANSA was proved to be durable softner with good softness.

### I. 서 론

천연 및 합성섬유가 등장한 이후 물리 또는 화학적인 처리방법으로 섬유표피의 제거에도 불구하고 거칠은 부분이 많아 섬유표피를 부드럽게 하고 섬유강도저하를 막아주는 소위 "섬유의 화장품"으로 불리는 유연제의 개발이 1960년대 말부터 대두되기 시작하였다. 그 이후 섬유용 유연제에 관한 연구가 많이 진행되어 분류방법도 다양해져 오늘날에는 이온별로 음이온성<sup>1,2)</sup>, 양이온성<sup>3,4)</sup>, 비이온성 유연제<sup>5,6)</sup>로 나뉘고, 섬유종류에 따라 셀룰로오스계<sup>7,8)</sup>, 아크릴 섬유용<sup>9,10)</sup>, 폴리에스테르 섬유용<sup>11)</sup>, 나일론 섬유용<sup>12)</sup> 및 혼방직물용<sup>13)</sup> 등으로 구분되는데, 본 연구에

서는 셀룰로오스계 중 면섬유용 유연제를 연구과제로 정하였다.

면섬유용 유연제는 셀룰로오스 자체내 히드록시기 많아서 유연제의 관능성기와 화학결합을 통한 내구성 유연제가 최근 개발되기 시작하였는데, 이온성별로 유연제 처리시의 장단점을 열거하면 다음과 같다.

음이온성 유연제는 유연제의 기초가 되며 형광염료와 병행한 경우 형광도를 증가하여 백도저해성이 아주 적으나 폴리에스테르 섬유에의 유연효과가 나쁜 단점을 갖고 있다. 양이온성 유연제는 섬유에 대한 친화성이 커서 저농도로 사용해도 부착량이 많고 우수한 유연효과를 발휘함으로 주로 합성섬유용에 널리 응용이 가능하나 황변성과 오염을 흡착하는 단

점을 지니고 있다. 비이온성 유연제는 수지병용성이 양호하고 황변성과 백도저하가 적어서 PP(permanent press)가공시의 촉감조정제<sup>14)</sup>로서 적합하며 오염을 흡착하는 성질이 거의 없어 SR(soil release)가공제<sup>15)</sup>로서 인기가 높다. 그러나 섬유에 대한 유연처리는 여러 가지 애로점이 많아 아직까지 면섬유용 유연제의 종류는 그다지 많지 않다. 본 연구에서는 직물에 내세탁성을 부여하고 독특한 승고성 촉감을 주는 소위 Ahcovel계<sup>16)</sup>의 지방산 폴리아미드염인 유연제 원체를 합성하고, 여기에 우지와 라놀린 및 각종 유화제를 블렌드하여 물에 안정한 비이온성 내구유연제를 제조하고서, 면직물에 유연 처리한 후의 각종 물성변화 및 내세탁성 시험을 통한 내구성 향상을 비교 검토하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시 약

Hydroxyethylethylenediamine은 Janssen Chemica사제, hexadecanoic acid는 Yakuri Pure사제, 우레아는 국산 동양화학사제 및 우지와 무수라놀린(HLB 14~16)은 Kanto Chemical사제를 각각 그대로 사용하였다. 또한 유화제는 Nikko Chemical사제로서 polyoxyethylene(POE)(20) oleyl ether[Nikkol BO-20, 담황색 paste상, HLB 17.0]와 sorbitan sesquioleate [Nikkol SO-15, 담황색 오일상 액상, HLB 3.7], 한국포리올(주)로서 POE(7) stearyl ether [Konion SA-7, 담황색 paste상, HLB 10.7]의 3종류를 사용하였다.

### 2. 지방산 폴리아미드염의 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 질소 기류관, 적하갈때기 및 온도계를 장치한 400mL 4구 플라스크에 hexadecanoic acid 184.3g(0.72mol)을 넣고 70°C로 용융한 후에 hydroxyethylethylenediamine 34.7g(0.33mol)을 30분간에 걸쳐 적가시켰다. 80°C부터 질소가스를 흡인시키고 220°C에서 3시간 반응시킨 후 산가를 측정하여 중간생성물의 반응을 종결하였다(산가 1.9).

그 다음 온도를 160°C로 조정하고서 생성된 담황색 긴사슬의 지방산 아미드인 중간생성물에 우레아

20.0g(0.33mol)을 60분간 서서히 첨가하였다. 이때 암모니아 가스가 발생하기 시작하였으며 동 온도에서 4시간 반응을 계속하여 암모니아 가스의 발생이 완전히 없어지는 때를 반응의 종말점으로 하였다.

제조된 최종 생성물을 메탄올에 용해시킨 다음 10배량의 노르말헥산에 적가시켜 침전물을 얻은 후 이 침전을 모아 50°C, 7mmHg하에서 감압건조하여 담황색 고상인 1,3-dihexadecanoyl-2,7-dioxy-6,8-(2-hexadecanoyloxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane[DHDT]을 얻었다(수득율 84%).

### 3. 기기분석

FT-IR 분광분석은 미국 Nicolet Instrument사의 Infrared spectrophotometer(Nicolet 800형)을 사용하여 분말시료를 KBr법으로 분석하였다.

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

### 4. 유연제의 제조

앞에서 합성한 DHDT 12g, 우지 6g, 무수라놀린 3g을 200mL 3구 플라스크에 가하고 80°C로 승온하여 내용물을 완전 용융시킨 후 3종류의 유화제 Nikkol BO-20 2g, Nikkol SO-15 3g 및 Konion SA-7 4g을 각각 첨가하였다. 다음 80°C의 온수 70mL를 2시간 동안 균일교반하에 서서히 가하여 O/W형으로 유화시켰고 10% 아세트산 0.1g을 가하여 pH 및 점도조절을 하여 미황색 paste상 유연제(ANSA)를 제조하였다. 제조된 ANSA의 25°C에서의 점도는 1.9poise(Viscometer B형), 1% 수용액의 pH는 6.8 및 수득률 94%이었다.

### 5. 인열강도 측정

섬유시료는 100% 면직물(60수)을 택하고, 섬유가공용 수지와 일욕법으로 처리하지 않는 유연제 단독처리시는 유연제 ANSA 1~5wt%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 2시간 열경화시켰다.

수지병용 처리시는 섬유가공용 수지로서 Sum-

itex resin 850(Sumitomo Chemical사제, 에틸렌-우레아계) 10wt%와 촉매인 Sumitex accelerator MX(Sumitomo Chemical사제, 금속염계) 1.5wt%를 각각 택하였고 열경화는 140℃에서 4분간 하였으며, 이하 모든 조작은 앞의 단독처리시와 같게 하였다.

인열강도는 Elemendorf textile tearing tester (Daiei Kagaku Seiki사제)로서 측정하였다. 세탁시험은 S. J. K. Laundry tester(Showa Juki사제)를 사용하여 marseilles soap 0.5g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.2g 및 물 100g으로 제조된 세정액 속에서 70℃에서 30초간 실시하였다.

6. 방추도 측정

방추도는 Crease recovery tester(Daiei Kagaku Seiki사제)로서 측정하였고, 배합 및 처리조건은 II.5의 수지병용 처리시와 같게 하였다.

7. 굴곡마모강도 측정

시료는 100% 면직물(40수)을 택하고, 수지병용 처리시의 조성은 ANSA 농도를 1~5wt%로 하고 수지로서 Sumitex resin 901(Sumitomo Chemical사제, 에틸렌-우레아계) 1.5wt%, Sumitex resin M-3(Sumitomo Chemical사제, 멜라민계) 0.5wt%와 촉매인 Sumitex accelerator ACX(Sumitomo Chemical사제, 아민염계) 1.5wt%를 각각 택하였다. 처리조건은 II.5와 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 90%가 되도록 하였다. 예비건조는 100℃에서 5분간, 열처리는 150℃에서 3분간 하여 경화시켰으며, Universal법(JIS 1079)으로 측정하였다.

8. 형광증백도(螢光增白度) 측정

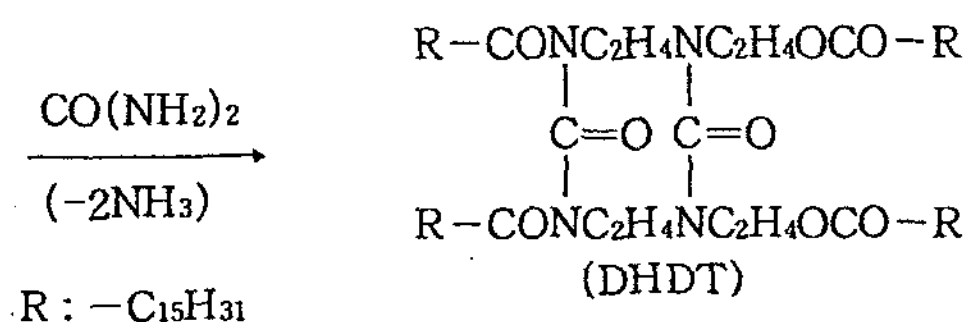
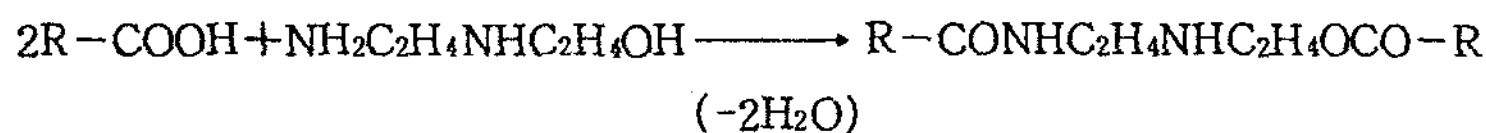
면직물에 대한 형광염색 처리는 다음과 같은 방법으로 하였다.

형광염료는 Mitsubishi Chemical사의 Mikawhite ATN과 Ciba-Geigy사의 Uvitex ERN을 각각 택하여 농도 0.05wt%와 0.1wt%로서 염욕을 제조한 후 2dip, 2nip하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였다. 다음 100℃에서 2분간 예비건조하고 160℃에서 2분간 열경화하여 thermosol 염색한 후, Ipposha Oil사제 soaping제인 Despol A-152(POE계 특수음이온) 2g/L, 액량비 30:1로 하여 70℃에서 10분간 soaping 처리를 하였다. 형광증백견뢰도(fastness of fluorescent whitened textiles)는 Color & color difference meter(HS 272A형)를 사용하여 JIS L-0806의 조건으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. DHDT의 합성확인

Miller<sup>16)</sup>는 지방산과 2,2'-diaminodiethylamine을 반응시켜 모노아미드를 얻고 이것을 우레아로서 축합시켜 fatty carbamide를 얻었다. 이러한 형의 지방산 폴리아미드염인 fatty carbamide는 이른바 Ahcovel계 섬유조제<sup>16)</sup>로써 알려져 있는데, 면직물과 친화성을 갖는 유연제 또는 발수제 등의 원체로서 주로 사용되고, 직물에 대한 백도저해성이 없으며, 특히 염료의 변색 내지는 일광견뢰도 저하를 일으키지 않는 우수한 물성을 갖고 있다. 본 실험에서는 =C=O 가교성형 여부를 밝힌 Miller의 방법을



Scheme 1. Synthesis of DHDT.

Table 1. Elemental analysis for DHDT

Type	Molecular formula	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
DHDT*	C <sub>74</sub> H <sub>140</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	73.27	73.22	11.55	11.59	4.62	4.60

\*DHDT : 1, 3-dihexadecanoyl-2,7-dioxy-6,8-di(2-hexadecanoyloxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane

기초로 하여 DHDT를 합성하였다.

DHDT의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시되고 그 합성경로를 나열하면, hexadecanoic acid와 hydroxyethylethylenediamine의 반응몰비를 2:1로 하여 긴사슬의 지방산 아미드인 중간생성물을 얻고, 다시 중간생성물과 우레아의 몰비를 같게 하여 지방산 폴리아미드염인 DHDT를 얻었다. 중간생성물에서 DHDT를 합성시에 온도를 160℃로 유지시킨 것은 우레아가 동 온도에서 자체내 분해가 일어나 cyanic acid와 암모니아 가스를 생성하기 때문이다<sup>17)</sup>. 분해된 cyanic acid가 biuret로 되기 전에 중간생성물 내의 아민 및 아미드기와 반응해서 암모니아 가스를 발생하면서 카르보닐 가교결합을 이루는 것이다.

DHDT의 원소분석의 중량비를 Table 1에 표시하였는데, 실측치와 계산치가 0.5% 범위내에서 잘 일치하고 있었다.

한편 Fig. 1에 DHDT의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈는데, 2900cm<sup>-1</sup> 부근에 지방산의 긴사슬 알킬기의 신축진동 흡수<sup>18)</sup>, 1730cm<sup>-1</sup>에 =C=O 신축진동 흡수<sup>19)</sup>와 1250cm<sup>-1</sup>에 C-O의 신축진동 흡수<sup>19)</sup> 등으로

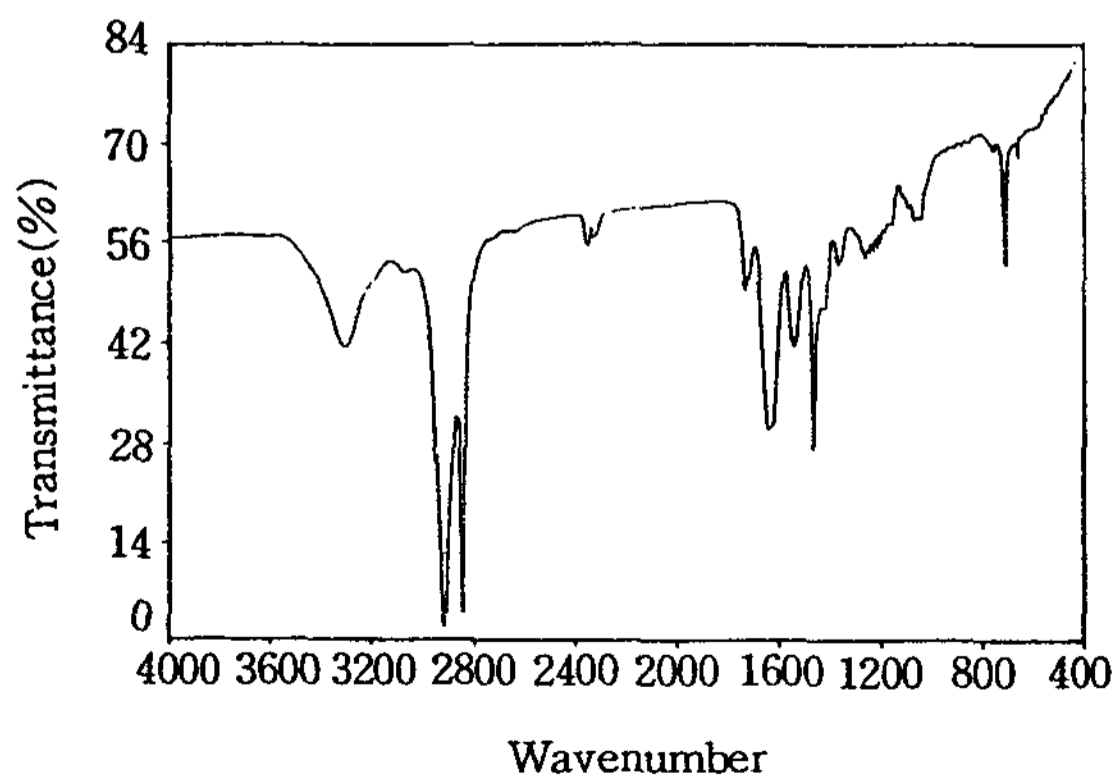


Fig. 1. FT-IR spectrum of DHDT.

에스테르기가 확인되었고, 1640cm<sup>-1</sup>에 -NH-CO-NH-를 나타내는 =C=O의 강한 신축진동 흡수대<sup>20)</sup>가 존재함을 미루어 DHDT가 순조롭게 합성되었음을 알 수 있었다.

## 2. 유연제의 유화안정성

제조된 비이온성 유연제의 조성은 대개 음이온성 유연제와 비슷하나 차이점은 주요성분의 대부분이 지방과 오일의 유화형으로 구성된다는 점이다.

앞의 II.4의 유연제 제조시에 DHDT는 유연제의 원체로서, 우지와 무수라놀린은 유연효과를 나타내는 부수약제로서 각각 첨가되었는데, 특히 DHDT는 Ahcovel형의 폴리아민계로서 이 계통은 직물에 까칠까칠한 독특한 촉감과 승고성 및 내세탁성을 부여하는 것으로 알려져 있다<sup>21)</sup>.

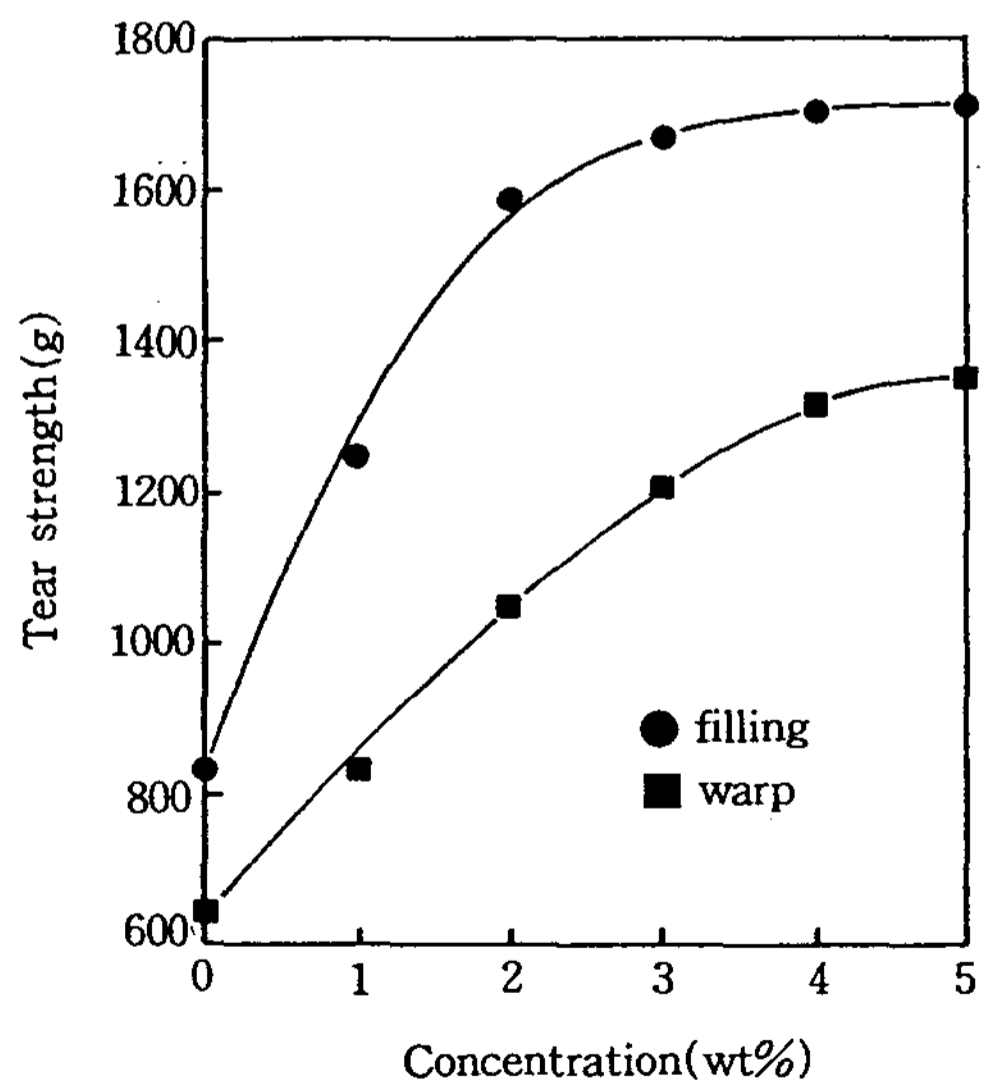


Fig. 2. Relationship between treating concentration and tear strength of ANSA in initial treatment.

Griffin식<sup>22)</sup>에 따른 3종류 유화제의 혼합 HLB값은 9.8로서 O/W형 유화작용의 적정 범위에 속하였고, 유연제 5%의 수용액으로서 80℃에서 판정여부를 판별하는 유화안정성 시험결과 오일 부유현상이 나타나지 않았으며, 또한 원심분리기(Kubota사제, KN 70형)로 2000rpm에서 10분간 2회 내용물을 고속 회전하여도 에멀전 입자의 파괴, 분리 또는 침전의 현상이 발생치 않음으로써 유화안정성이 좋음을 알았다.

3. 인열강도 및 방추도

섬유물성 중 중요시 되고 있는 인열강도와 방추도 값은 서로 반비례하나, 수지가공시에 유연제를 병용하면 인열강도의 저하를 회복시켜 줌과 동시에 방추성을 향상시키는 것으로 알려져 있다<sup>23)</sup>.

Fig. 2는 유연제 ANSA를 면직물에 단독처리시의 농도에 따른 인열강도를 나타낸 것이다. 미처리시 면직물의 경사와 위사의 인열강도 값이 각각 630g과 840g인데 비해 농도의 증가에 따라 인열강도 값이 커져서 적정 사용농도인 4wt%에서는 1360g과 1720g으로 나타나 앞의 이론과 잘 일치하는 경향을 보여 주었다.

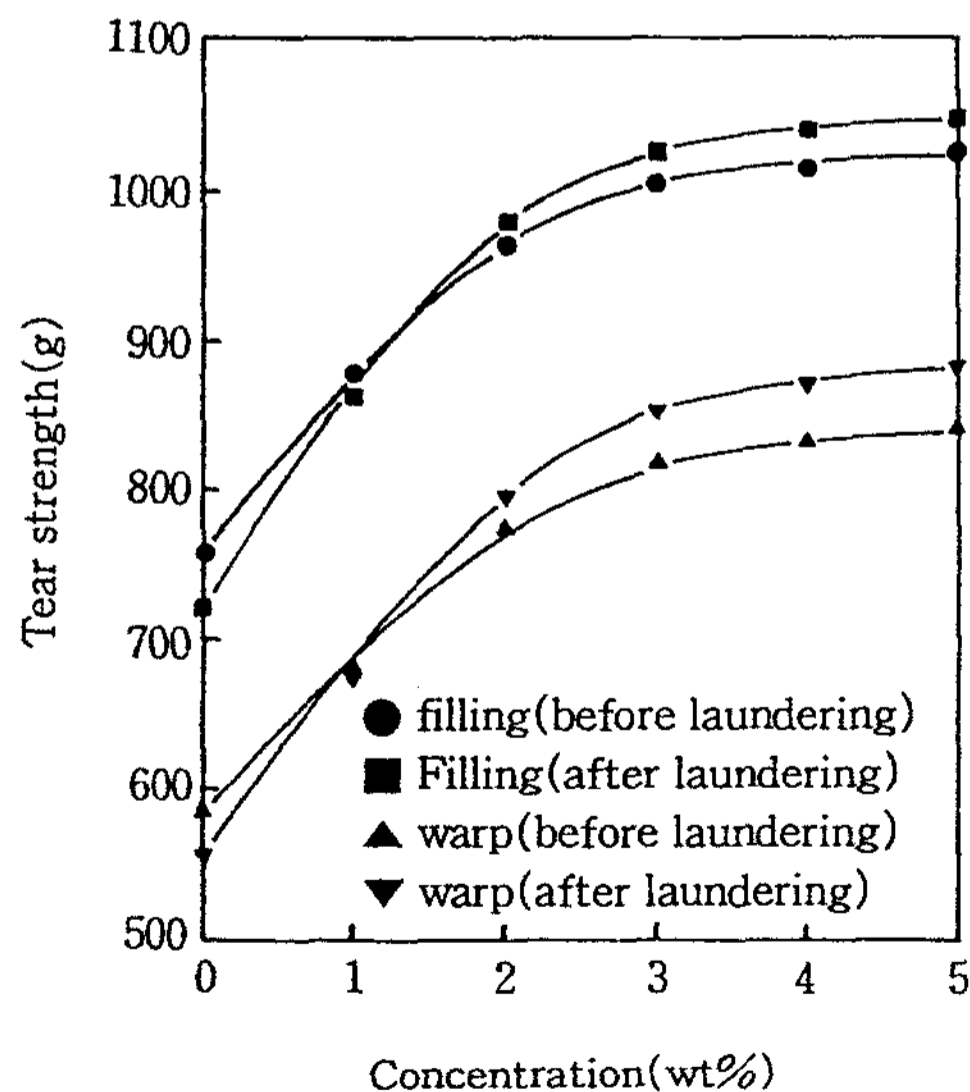


Fig. 3. Relationship between treating concentration and tear strength of ANSA in conjunct treatment.

Fig. 3은 ANSA를 수지병용 처리했을 때의 농도에 따른 인열강도를 나타낸 것인데, 유연제 농도 1wt%까지는 세탁 전의 경사와 위사의 인열강도 값이 세탁 3회 후의 값보다 높았으나 농도 2wt% 이상

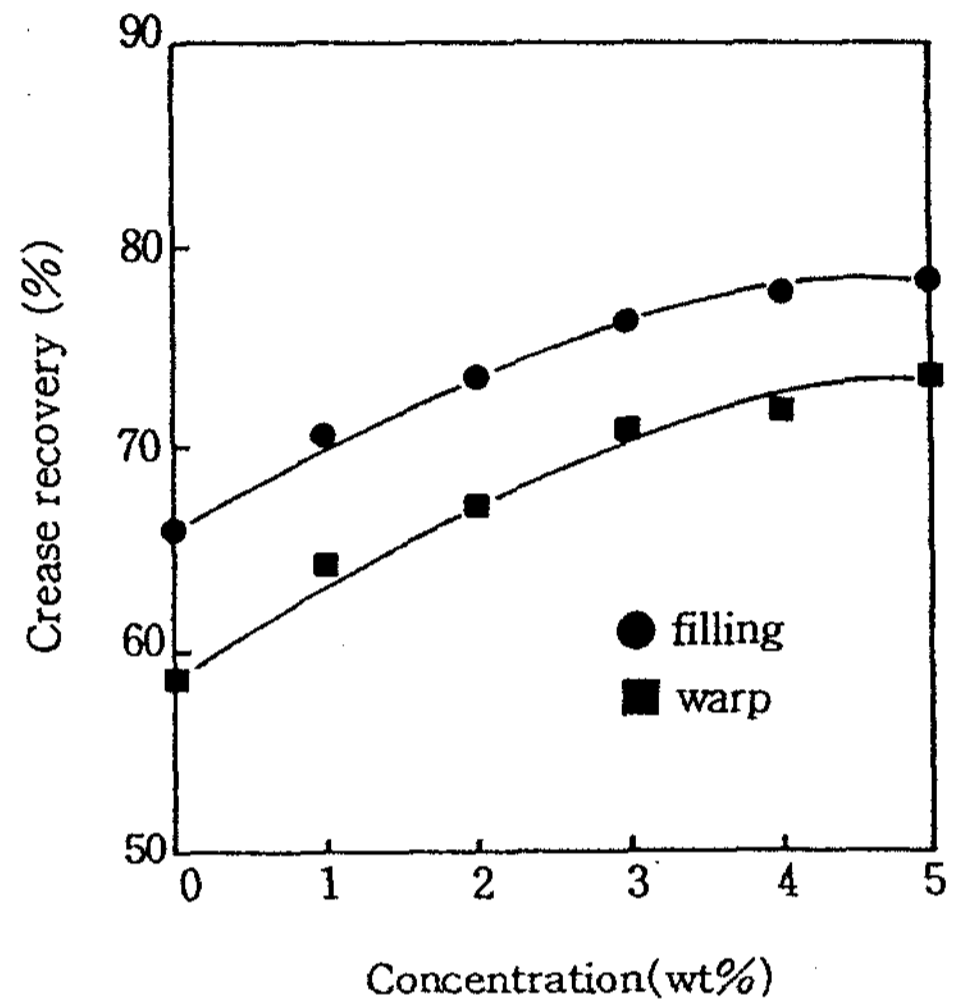


Fig. 4. Relationship between treating concentration and crease recovery of ANSA in conjunct treatment.

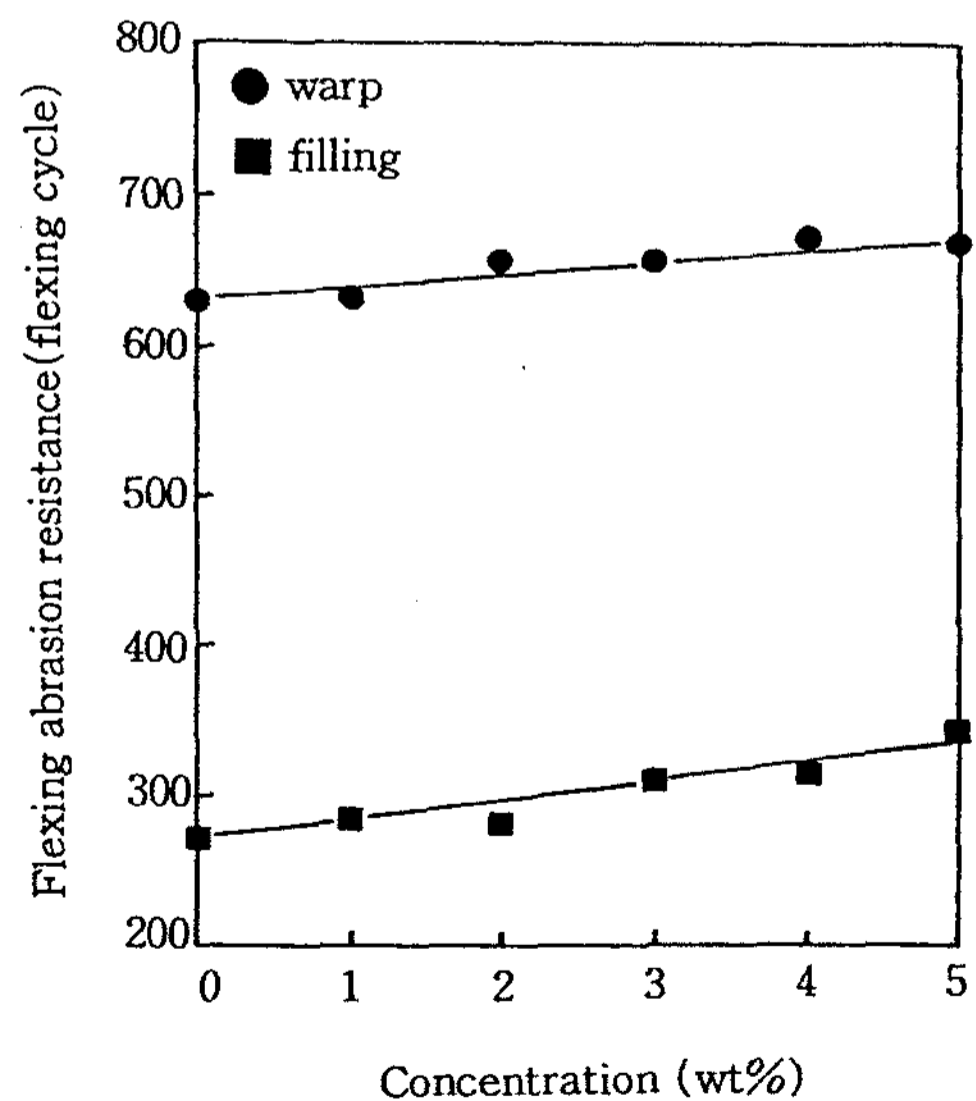


Fig. 5. Relationship between treating concentration and flexing abrasion resistance of ANSA in conjunct treatment.

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	85.0	81.3	85.9	83.1
ANSA	89.2	88.4	91.7	90.6

에서는 반대로 세탁 3회 후의 인열강도 값이 더 높은 양호한 추세를 보였다. 따라서 내구성 유연제임을 알았고, 유연제와 가공수지와와의 상용성도 대체로 좋게 나타났다.

Fig. 4는 수지병용 처리시의 ANSA 농도에 따른 방추도를 나타낸 것인데, 가공수지만 처리된 유연제 미처리시의 경우 면직물의 경사와 위사의 방추도 값이 각각 58%와 66%를 나타내었으나, 농도 증가에 따라 방추도 값이 상승되는 것으로 보아 상당한 유연효과를 지님을 알 수 있었고, 적정 사용농도는 4 wt%선이었다.

#### 4. 굴곡마모 강도

유연제 ANSA와 수지병용 처리시의 농도에 따른 굴곡마모 강도의 변화를 플롯하여 Fig. 5에 표시하였다. 대체로 ANSA 농도 증가에 따라 굴곡마모 강도 값이 조금씩 올라가는 추세를 나타내었는데, 이러한 현상은 섬유표면에 윤활성을 부여하고 국부적으로 집중되는 외력을 분산시킴으로서 인열강도와 내마모성 등의 강도저하를 방지하는 유연제의 유연효과 때문인 것이다.

#### 5. 형광증백도

형광염색된 면직물에 ANSA로서 유연처리 후의 백도저해 현상을 알아보기 위하여 II. 8과 같이 처리한 후의 결과를 Table 2에 표시하였다. Table 2에서와 같이 ANSA 처리 전보다 후의 백도 값이 높게 나타나는 것으로 보아 유연제 처리를 함으로써 백도가 향상되는 좋은 결과를 얻었다. 이는 Ahcovel계의 DHDT 성분 때문인 것으로 보여지며, DHDT에 관하여 III. 1에서 밝힌 바와 서로 잘 일치하는 것이다.

### IV. 결 론

지방산 폴리아미드염인 유연제 원체를 합성하고 여기에 우지, 무수라놀린 및 유화제들을 블렌드하여 비이온성 계면활성제인 O/W형 내구유연제를 제조한 후, 면직물에 유연처리하고서 그의 유연효과를 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

3종류 유화제의 혼합 HLB 값은 9.8이었고, 유연제(ANSA) 수용액은 물에 양호한 유화안정성을 나타내었다. 면직물에 대한 ANSA의 적정 사용농도는 4wt%선이었으며, ANSA 농도 1wt% 이상에서는 세탁 전보다 3회 세탁 후의 인열강도 값이 증가되는 것으로 미루어 ANSA가 내구성 유연제임을 알 수 있었다. 또한 인열강도, 방추도, 굴곡마모 강도 및 형광증백도 측정결과 ANSA는 좋은 유연효과를 가진 유연제임이 확인되었다.

### 감 사

본 연구는 명지대학교 부설 산업기술연구소의 '97 교내연구비 지원으로 수행된 과제로서, 연구조성비의 지원에 감사드립니다.

### 문 헌

1. Mooney, W. : *Text. Asia*, 11(12), 62(1980).
2. Carr, E. R. and Damaso, G. R. : *Cana. Patent*, 1,315,915C(1993).
3. Osburn, Q. W. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 453(1982).
4. Jeschke, R., Ploog, U., Uphues, G., Waltenberg, P. and Waltenberger P. : *U. S. Patent*, 5,296,622A(1994).
5. Czech, A. M., Fried, C. A., Kuo, A. and Sabia, A. J. : *Euro. Patent*, 577,039 A1



- (1994).
6. Salvi, A. S. : *Colourage*, 27(19), 27(1980).
  7. Berenbold, H. : *Tenside Surfactants Deterg.* 27(1), 34(1990).
  8. Brueckmann, R, and Simenc, T. : Euro. Patent, 415,279 B1(1994).
  9. Carrison, F. J. : *Bol. Intextar Inst. Invest. Text. Corp. Inc.*, 93, 71(1988).
  10. Milwisky, B. : *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, 24(9), 40(1987).
  11. Saika, S. : *Sen-I*, 32(8), 313(1980).
  12. Hochereuter, R. : U. S. Patent, 3,793,352 (1974).
  13. Miyada, K. : *Kako Gijutsu(Osaka)*, 21(7), 40 (1986).
  14. Park, C. H., Kim, S. J., Kim, Y. G. and Park, H. S. : *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 12(1), 29(1995).
  15. Foster, F. G. and Vandepas, J. C. : Euro. Patent, 504,150 B1(1993).
  16. Miller, L. M. : *Am. Dyest, Repr.*, 42, 435 (1953).
  17. Applegath, F. and Franz, R. A. : *J. Org. Chem.*, 26, 3304(1961).
  18. Bellamy, L. J. : "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" 4th ed., p. 13, John Wiley & Sons Inc., New York(1966).
  19. *Ibid.*, p. 179.
  20. *Ibid.*, p. 223.
  21. Tokiwa, F. : "Surfactant", p. 169, Kao Corporation, Tokyo(1983).
  22. Griffin, W. C. : *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1 (5), 311(1949).
  23. Hall, A. J. : "Textile Finishing", 3rd ed., p. 157, American Elsevier, New York(1966).