

PP가공용 실리콘 유연제의 제조 및 유연최적화

유혁재 · 정동진 · 정충호 · 김명수 · 함현식 · 박홍수[†] · 김태욱

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 3월 30일 접수 ; 2004년 7월 30일 채택)

Preparation and Optimization of Silicone Softener for PP Finish

Hyuk-Jae You · Dong-Jin Chung · Choong-Ho Jung · Myung-Soo Kim ·
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†] · Tae-Ok Kim

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received March 30, 2004 ; Accepted July 30, 2004)

Abstract : An emulsion of octadecamidoethylaminoethyl dodecate (which provides softness) and an emulsion silicone oil KF-96 (which provides lubricity) were separately synthesized. Then PP finishing softeners (SSA-7) was prepared by blending of the synthesized emulsions with beef tallow hardened oil (a softness improving agent). PP finishing treatment was carried out with the prepared SSA-7 and PP finishing resin by a one bath method, and several physical properties were tested. As a result, crease recovery, tear strength, softness, lubricity, and bending resistance were all good, indicating that the prepared SSA-7 is a good PP finishing softener.

Keywords : PP finishing softener, one bath method, emulsion.

1. 서론

PP (permanent press) 가공은 섬유를 수지에 의해 고정화시키는 공정을 말하는데, 초기에는 주로 섬유소 섬유를 대상으로 사용했으나 수지가공에 의한 섬유물성 저하로 거의 사양화 되었다가, 근간에는 합성섬유(합섬)의 heat-set성[1]을 이용한 합섬혼방직물에 많이 응용하고 있다. 그러나 PP가공의 2대 공정상 즉, post cure법에서는 150~180°C pre cure법에서는 200~240°C의 고온에서 열경화 시킴으로써 합섬혼방직물인 경우에도 물성저하는 피할 수 없는 상황인 것이다.

따라서 PP가공시의 사용수지는 염료에 미치는 영향이 적고, 염소로 인한 상해가 발생치 않으며, 냄새가 별로 나지 않는 타입을 사용해야 한다. 또한 위에서 거론한 물성저하 보완책인 PP가공용 유연제는 소위 특수유연제로서 첫째로 냄새가 적고 봉제시 문제가 없을것, 둘째로 평활성이 우수하고 인열강도 저하 및 내마모강도 저하 방지능을 가질것, 셋째로 황변성[2] 및 백도저해[3]가 없을것, 넷째로 염색물에 대한 영향 즉, 변색 또는 견뢰도 저하현상이 수반되지 않을것 등의 제반조건들을 만족시켜야만 하는 것이다.

따라서 선진국의 관련업계에서는 최근까지 PP가공용 특수유연제 개발에 많은 투자와 지속

적인 연구를 수행해 왔으나, 위에서 언급한 모든 조건들을 두루 충족시킬만한 유연제 개발품들이 등장하지는 못하였으며, 현재까지 PP가공용 유연제들의 개발현황은 미미한 실정이다 [4,5].

본 연구에서는 유연성분 모체로서 알킬지방산 에스테르인 octadecamidoethylaminoethyl dodecate (OEED)를 합성하고, OEED를 유화제 2종류로 유화시켜 OEED 에멀전을 얻은 후, 별도로 평활성분 모체인 실리콘 오일 KF-96 (KF-96)를 유화제 3종류로 유화시켜 KF-96 에멀전을 조제하였다. 다음 조제된 OEED 및 KF-96 에멀전을 유연성 증진제인 우지경화유와 블렌드하여 PP가공용 실리콘 유연제를 제조하였다.

제조된 유연제를 PP가공용 수지와 1육법으로 각종 직물에 PP가공 처리를 한 후, 방추도와 인열강도 및 유연·평활성의 측정과 강연도 시험을 행하여 제조된 실리콘 유연제의 PP가공용 유연제로서의 사용여부를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Hydroxyethylethylenediamine은 Janssen Chemical사제, octadecanoic acid는 Hayashi Pure Chemical사제, dodecanoyl chloride는 Aldrich Chemical사제, 우지경화유는 천일곡산사제(mp 53°C) 및 실리콘 오일 KF-96은 한국신에츠실리콘사제(무색투명 점조액상, sp. gr. 0.960~0.970, dimethyl polysiloxane) 1급시약 또는 정제품을 그대로 사용하였다.

유화제는 Nikko Chemical사제로서 polyoxyethylene (POE)(20) oleyl ether (Nikkol BO-20, 담황색 paste상, HLB 17.0), sorbitan sesquioleate (Nikkol SO-15, 담황색 오일상 액체, HLB 3.7) 및 POE(20) hardened castor oil (Nikkol HCO-20, 담황색 오일상 액체, HLB 10.5)의 3종류를, 한국포리올사제로서 POE(11) oleylcetyl ether (Konion EA-11, 담황색 paste상, HLB 13.0)와 POE(7) stearyl ether (Konion SA-7, 담황색 paste상, HLB 10.7)의 2종류를 각각 사용하였다.

2.2. Octadecamidoethylaminoethyl dodecate의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 붙인 250mL 4구 플라스크에 octadecanoic acid 99.4g(0.35mol)을 넣고 70°C로 가온하여 완전 용융시킨 후 80°C에서 hydroxyethylethylenediamine 36.4g(0.35mol)을 가하고 N₂ 기류하에서 180°C에서 4시간 내용물을 숙성시켰다. 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였고, 본 합성의 중간생성물인 octadecamidoethylethanolamine(OEA)을 얻었다.

다음 별도의 250mL 4구 플라스크에 앞에서 합성한 OEA 110.9g (0.30mol)을 넣고 110°C로 가온한 다음 N₂ 기류하에 밀폐된 용기속의 dodecanoyl chloride 65.5g (0.30mol)을 동 온도에서 3시간 동안 적하시키고 이어서 120°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, 5mmHg하에서 건조분쇄하여 담황색의 분말상 octadecamidoethylaminoethyl dodecate(OEED)을 얻었다.

OEA : 수득율 87%, 산가 3.5, mp 66°C,

IR (KBr pellet)[6] : 아미드 피크 분석
3260cm⁻¹ [N-H(trans)], 1640cm⁻¹
(C=O), 1560cm⁻¹ (C-H), 715cm⁻¹
(C=O band)

OEED : 수득율 81%, drop point 81.4°C, mp 73°C, HLB 8.0

IR (KBr pellet) : 에스테르 피크 분석
1740cm⁻¹ (C=O), 1200cm⁻¹ (C-O-),
: 아미드 피크 분석
3300cm⁻¹ [N-H(trans)], 1650cm⁻¹ (C=O)

2.3. 기기분석

IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서 측정하였다. 용점 측정은 Central Processor로 Mettler FP-80을, Printer는 Mettler FP-44 및 MBC cell은 Mettler FP-81을 각각 사용하였으며, 점도는 Viscotester 중 회전점도계(VT-02형)를 사용하여 25°C에서 측정하였다.

2.4. 실리콘 유연제의 제조

200mL의 3구 플라스크에 앞에서 합성된 OEED 7.2g과 유화제인 Nikkol BO-20 4.8g 및 Nikkol SO-15 2.3g을 가하고 95℃로 승온하여 내용물을 완전 용융시킨 후, 70℃의 온수 15mL를 균일 교반하에 서서히 가하여 OEED를 유화시켰다. 또한 별도의 200mL 3구 플라스크에 KF-96 6.5g과 실리콘 오일의 유화제인 Konion EA-11 2.7g, Konion SA-7 2.0g 및 Nikkol HCO-20 1.8g을 넣고 온도를 60℃로 고정시킨 후 60℃의 온수 14mL를 맹렬히 교반하에 서서히 가하여 KF-96을 유화시켰다.

다음 250mL의 3구 플라스크에 우지경화유 5.5g을 넣고서 용융시킨 후, 앞에서 각각 유화시킨 OEED 에멀전 29g과 KF-96 에멀전 27g을 넣고서 50℃의 온수 44mL를 교반하에 60분간 서서히 가하고 계속하여 90분간 균일 교반하여 백색 paste상의 실리콘 유연제(SSA-7) 96g을 얻었다[수득율 96%, 점도 6.3ps, pH(meter) 6.75].

2.5. 직물 시료의 처리조건 및 측정기기

직물시료는 정련된 rayon yarn (100%, 21D), polyester/cotton (P/C) gingham 및 cotton broad cloth (60수)의 3종류를 선정하였으며, 유연제를 PP가공 처리하는 공정은 다음과 같다. P/C gingham과 cotton broad cloth 시료는 padding법[7] 즉, 유연제와 PP가공용 수지를 1 욕법으로 하여 30℃의 처리욕에서 2dip, 2nip padder로 2회 패딩하여 2분간 침적시킨 후, wet pick-up[8]은 P/C gingham 75%, cotton broad cloth 70%로 하였고, rayon yarn 시료는 침적법으로서, 액량비 30:1로 하여 50℃의 처리욕에 시료를 20분간 침적시켰다. 다음 침적된 시료를 80℃에서 5분간 예비건조시킨 후 155℃에서 10분간 열경화하여 물성 측정 시료로 사용하였다.

PP가공용 유연제로 처리된 시료의 방추도(KS K 0550)와 인열강도(KS K 0535)는 일본 Daiei Kagaku Seiki사제 Crease Recovery Tester와 Elemendorf Textile Tearing Tester로 각각 측정하였고, 유연·평활성은 Stick Slip법[9]으로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수 μ_s , 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[9]에 대입하여 μ_s 와 μ_d 를 각각 구하였는데, 측정시의 실내온도는 25℃, 상대습도는 70% 였다. 또한 강연도 시험은 Handing법[10] (JIS L-1009)으로 판정하였다.

2.6. 성능 시험

2.6.1. 방추도와 인열강도 측정

PP가공에 있어서 시료는 cotton broad cloth와 P/C gingham 2종류를, 유연제는 앞에서 제조한 SSA-7과 시판용 PP가공용 유연제 Eponol T(일본 Ipposha Oil사제, 폴리에틸렌 에멀전, 비이온성)를 각각 선정하고 2.5절에서와 같은 측정조건 및 가공조건과 기기를 사용하여 유연치를 하였다.

배합량을 살펴보면, 유연제 각 3g과 PP가공용 수지로서 일본 Sumitomo Chemical사제인 Sumitex Resin 901(에틸렌 우레아계, base resin) 8g, Sumitex Resin M-3(멜라민계, control resin) 3g 및 촉매인 Sumitex Accelerator MX(무기 금속염계) 1g을 취하고 물 85mL를 혼합하여 시료의 처리용액으로 제조 사용하였다.

2.6.2. 유연·평활성 측정

시료는 rayon yarn을, 유연제는 SSA-7과 시판용 Eponol T 및 Bicron 88(일본 Ipposha Oil사제, 알킬 폴리아미드계, 양이온성)을 각각 선정하고 기타 처리조건과 방법을 2.5절과 같이 하였으며, 유연제와 수지의 배합량은 2.6.1과 같은 조건으로 하였다.

2.6.3. 강연도 시험

시료 유연제 및 수지 종류와 PP가공 조건 등은 모두 2.6.1과 동일한 방법으로 하여 표준상태에서 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리콘 유연제의 배합 조건

알킬지방산 에스테르계의 화합물인 OEED의 합성에 대해서는 Kim 등[11]의 합성법이 알려져 있기에 그의 상세한 반응조건과 구조분석 등은 생략하였다.

또한 실리콘 유연제의 제조에 있어서 유연성

분 모체인 OEED의 에멀전은 유화제인 Nikkol BO-20과 Nikkol SO-15의 혼합 HLB값[12]을 12.7에 맞추고, 평활성분 모체인 KF-96의 에멀전을 유화제인 Konion EA-11, Konion SA-7 및 Nikkol HCO-20의 혼합 HLB값 11.6에 맞추어 각각 O/W형 유화를 시켜 얻었는데, 원심분리기(일본 Kubota사제, KN-70형)로 2000rpm에서 10분간 2회 내용물을 고속 회전하여도 에멀전 입자의 파괴, 분리 또는 침전 등의 현상이 발생치 않아서 대체로 양호한 유화안정성을 유지함이 밝혀졌다.

한편 PP가공법은 두꺼운 직물에 알맞는 post cure법과 얇은 직물에 적당한 pre cure법으로 구분되는데, 본 실험에서는 실험실적 방법을 택하여 2.5절에서와 같은 조작으로 하여 PP가공을 수행하였다.

3.2. 방추도 및 인열강도

제조된 유연제와 시판용 유연제로서 PP가공 처리한 P/C gingham과 cotton broad cloth로 방추도와 인열강도를 측정된 결과를 Table 1에 표시하였다. 2종류 시료의 경·위사 각각의 측정치를 비교해 볼 때 방추도는 시판의 Eponol T가 제조된 SSA-7보다 양호하게, 인열강도는 반대로 SSA-7이 Eponol T보다 더 좋게 나타났으며, 방추도와 인열강도의 값이 서로 반비례함을 알았다.

Rosenbaum[13]의 보고에 의하면 폴리에틸렌 에멀전을 열경화성 수지와 병용하여 방추가공, 방축가공 및 광택가공시에 방추도, 방축도, 광택도의 효능이 뛰어난 것을 밝혔고, 그 반면 내세탁성은 저하된다고 하였다. 따라서 Table 1에서 폴리에틸렌 에멀전을 주성분으로 한 Eponol T의 방추도가 크게 증가됨을 볼 때, 위의 이론과 잘 일치함을 알 수 있었고, 그 반대로 SSA-7은 촉감을 좋게하는 유연·평활성 성분이 많이 함유된 때문에 인열강도가 급격히 향상되었다고 생각된다.

대체적으로 SSA-7로서 PP가공한 시료의 방추도와 인열강도 값이 원시료인 B-10과 PP가공용 수지만을 사용한 B-11과 비교하여 많이 향상되었음을 알 수 있었다.

3.3. 유연·평활성

Oh[14]는 유연·평활성을 실리콘 유연제가 가장 많이 보유함을 밝혔으며, 또한 Röder[15]은 유연·평활성에 대한 마찰계수와 촉감에 대한 이론을 정립한 바 있다. Table 2에 rayon yarn을 시료로 한 각종 유연제의 유연·평활성 측정값을 나타냈는데, 유연성은 Bicron 88 > SSA-7 > Eponol T 순으로, 평활성은 SSA-7 > Bicron 88 > Eponol T 순으로 각각 나타났다.

유연성 면에서 볼 때 Bicron 88이 가장 좋게

Table 1. Crease Recovery and Tear Strength of Two Fabrics Treated by Prepared Softener

Fabrics Test	P/C gingham				Cotton broad cloth ([†] 60)			
	crease recovery(%)		tear strength(g)		crease recovery(%)		tear strength(g)	
	W ^a	F ^a	W	F	W	F ^a	W	F
B-10 ^b	76.1	76.0	1410	1350	64.1	75.3	1050	940
B-11 ^c	84.8	82.7	1350	1220	80.3	80.7	930	790
SSA-7 ^d	85.0	75.9	1700	1800	82.6	71.2	1260	1150
Eponol T ^e	87.3	82.5	1680	1640	82.9	82.3	1310	820

^aW and F refer to warp and filling, respectively

^bOriginal fiber not treated with softener and resin

^cFiber treated with resin only

^dPrepared silicone softener

^eEmulsified polyethylene softener

Table 2. Softening and Lubrication Effects of the Softeners by the Friction Coefficient Test

Frictional coefficient	Between yarn and steel			Between each yarn		
	μ_s^a	μ_d^b	$\Delta\mu^c$	μ_s	μ_d	$\Delta\mu$
Blank	0.7503	0.6607	0.0896	0.8272	0.6577	0.1695
SSA-7	0.6896	0.5459	0.1437	0.7103	0.5510	0.1593
Eponol T	0.7205	0.6038	0.1167	0.7844	0.6208	0.1636
Bicron 88 ^d	0.6880	0.5612	0.1268	0.7059	0.5660	0.1399

^a μ_s : Static friction coefficient, ^b μ_d : Dynamic friction coefficient,

^c $\Delta\mu$: Difference between μ_s and μ_d , ^dBicron 88 : Cationic softener

나타났는데, 이는 Bicron 88이 양이온계 유연제이기 때문에 양이온계의 독특한 강력 유연효과로 인하여 SSA-7보다 유연성이 신장되었다고 생각되며, 평활성은 실리콘계인 SSA-7이 가장 좋게 나타났다.

한편 위의 결과로부터 유연성과 평활성은 서로 상관관계에 있음을 알았는데, 이러한 현상은 Röder의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 밝힌 유연성과 평활성의 서로 상관관계와 $\Delta\mu$ 값의 범위를 볼 때 잘 일치하였다.

3.4. 강연도

직물의 태(hand)는 인간이 입고 있는 의복의 복합적인 변형거동이나 드레이프성 등과 관련된 종합적인 가치평가의 일부로 연구되고 있다. 직물의 태에 대하여 아직도 연구되고 있는 것은 그 자체의 물리적인 특성과 역학적인 특성이 관능적인 요소에 어떻게 영향을 미치고 관여하는

것에 관한 체계와 분석이 미비하기 때문이다. 따라서 태의 평가는 인간의 감각에 의해 사물의 평가 및 검사를 행하는 전문가에 의한 관능검사법(sensory test)이 의외로 가장 정확한 것이다 [16,17].

Table 3은 관능검사법으로 태에 관한 강연도 시험결과를 나타낸 것이다. 표에서 SSA-7은 2종류 직물 모두가 유연제 처리농도 1%에서 3~4급, 농도 3%에서 5급으로 판정이 내려져 SSA-7에 의한 촉감은 상당히 좋은 것으로 평가받았다.

4. 결 론

유연성분 모체인 octadecamidoethylaminoethyl dodecate의 에멀전과 평활성분 모체인 실리콘 오일 KF-96의 에멀전을 각각 합성하

Table 3. Effects on the Feeling of Two Fabrics Treated by Prepared Silicone Softener

Fabrics	P/C		gingham		Cotton broad cloth (*60)	
	1%	3%	1%	3%	1%	3%
B-10	—	—	—	—	—	—
B-11	1~2	1~2	1~2	1~2	2~3	2~3
SSA-7	3	5	3~4	5	3~4	5
Eponol T	2~3	3~4	2~3	3~4	2~3	3~4

고, 이들에 유연성 증진제인 우지경화유를 혼합하여 PP가공용 실리콘 유연제(SSA-7)를 제조하였다. 제조된 SSA-7을 PP가공용 수지와 함께 1욕법으로 PP가공 처리를 한 후, 제반 물성 측정을 통하여 SSA-7의 성능을 시험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. SSA-7로서 PP가공한 시료의 방추도와 인열강도 값이 원시료 또는 PP가공용 수지만을 처리한 시료의 값보다 월등하게 나타났다.
2. 유연·평활성 측정을 통하여 SSA-7의 물성값들이 좋게 나타나, PP가공용 유연제로서의 사용 가능성이 입증되었다.
3. 강연도 시험에서 SSA-7의 농도 3%로 처리한 2종류 직물시료 모두 5급으로 판정되어 양호한 태의 촉감을 평가받았다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. V. B. Gupta, The Nature of Coupling between the Crystalline and Amorphous Phases and Its Effect on the Properties of Heat-Set Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Textile Institute*, 86(2), 299 (1995).
2. A. K. Sen, "Coated Textiles : Principles and Applications", p. 118, Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster (2001).
3. J. N. Im, E. S. Lee, and S. W. Ko, Durable Press Finish of Polyester/Cotton Fabrics with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, *J. Kor. Fiber Soc.*, 34, 517 (1997).
4. F. L. Cook, W. W. Carr, L. L. LeBoeuf, Jr., and W. C. Tincher, "Application of Permanent Softeners and Durable Press Resins via Solid-on-Solid (SOS) Electrostatic Deposition", *Book of Papers-International Conference &*

- Exhibition, AATCC*, pp. 186-203 (1991).
5. G. A. Andrews, J. Peterson, and W. Hough, U. S. Patent 5707404A (1998).
6. Sadtler Research Lab., "The Infrared Spectra Atlas of Surface Active Agents", Sadtler, Philadelphia (1982).
7. T. Mori and M. Yamaguchi, *Jpn. Patent* 073268A2 (2001).
8. M. Nakakawa, *Jpn. Patent* 10088450A2 (1998).
9. J. Gao, W. D. Luedtke, and U. Landman, Friction Control in Thin Film Lubrication, *J. Physical Chemistry B*, 102(26), 5033 (1998).
10. H. Hirakawa, *Jpn. Patent* 055677A2 (2002).
11. S. J. Kim, H. S. Park, and D. W. Kang, Preparation and Properties of Fatty Alkylate Type Durable Softener for Nylon Fiber, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 12, 87 (1995).
12. Y. Ito, Y. Kaga, and T. Saji, Kinetics of Electroless Formation of Copper Phthalocyanine Thin Films Using Surfactants with an Azobenzene Group, *Shikizai Kyokaishi*, 76(9), 331 (2003).
13. R. Rosenbaum, Use of Polyethylene Emulsions in Textile Applications, *Am. Dyestuff Repr.*, 48(10), 46 (1959).
14. K. W. Oh, Effects of Silicone Softeners on the Performance of the In-Situ Polymerization and Crosslinking Treated Cotton Fabrics, *J. Kor. Fiber Soc.*, 33, 761 (1996).
15. H. L. Röder, Measurements of the Influence of Finishing Agents on the Friction of Fibers, *J. Textile Institute*, 44, T247 (1953).
16. A. S. W. Wong, Y. Li, and K. W. Yeung, Performances of Artificial Intelligence Hybrid Models' in Prediction of Clothing Comfort from Fabric Physical Properties, *Seni Gakkaishi*, 59(11), 429 (2003).
17. S. Kawabata, "The Hand Evaluation and Standardization Committee", *The Text. Mach. Soc.*, Kyoto (1982).