

트리에탄올아민형 양이온 계면활성제의 안정성 및 특성 연구

김병조 · 김형규 · 이종기 · 문석식*.[†]

애경정밀화학(주), *공주대학교 화학과
(2008년 11월 17일 접수, 2009년 2월 18일 채택)

Stability and Characterization of Triethanolamine Type Cation Surfactants

Byeong-Jo Kim, Hyung-Gyu Kim, Jong-Ki Lee, and Surk-Sik Moon*.[†]

Aekyung Specialty Chemicals Co., Ltd., Daejeon 305-345, Korea

*Department of Chemistry, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

(Received November 17, 2008; accepted February 18, 2009)

본 연구는 트리에탄올아민형 양이온 계면활성제(TEA-EQ)의 합성과 그 응용에 관한 것으로, 지방산과 트리에탄올아민의 특정 몰비와 반응온도에 따라 트리에탄올형 양이온 계면활성제의 mono, di, tri 구조가 다르게 합성되는 것을 알 수 있었고, 분석은 NMR로 해석하였다. 안정성은 섬유유연제에 적용한 후, 각각 45 °C에서 4개월간 상안정성을 육안으로 확인하였다. 장기안정성은 Tri-TEA-EQ 함량이 증가할수록 감소하였고 Mono-TEA-EQ 함량이 많을수록 증가하였다. 또한 지방산의 종류에 따른 유연력 및 흡수력을 평가하였는데, 포화지방산이 증가할수록 유연력이 증가하고, 불포화지방산이 많을수록 흡수력이 증가하는 현상을 보였다. 유연력 평가는 일반 가정용 수건의 터치감을 이용한 관능평가로 실시하였으며 흡수력은 유연제 처리 후 흡수되는 물의 높이로 측정하였다.

Triethanolamine-type cationic surfactants were synthesized and their applications were established. The production of mono-, di-, and tri-TEA-EQ (triethanol-amine-esterquater) were dependent on the molar ratio of fatty acid and triethanolamine under the controlled reaction temperature. The structures were elucidated by H^1 NMR. Long-term stability was dependent on the amount of mono- and tri-TEA-EQ. When the amount of mono-TEA-EQ was increased, long-term stability was increased. However, the more tri-TEA-EQ made long-term stability decreased. Softening was dependent on the amount of saturated fatty acid, and re-wettability was counted on the amount of unsaturated fatty acid. Softening was measured by the method of sense estimation e.g. touching to home-towel. Absorption was determined to calculate the height of water on a towel after treatment.

Keywords: cation surfactant, triethanolamine, fabric softener

1. 서 론

세탁과정 중 섬유는 그 표면이 음으로 하전 되며, 이로 인해 세탁 후 섬유가 거칠어지고 정전기가 발생한다. 세탁 후 섬유유연제를 사용하면 주성분인 양이온 계면활성제가 음으로 하전 된 섬유표면을 전기적으로 중화 시켜 정전기를 감소 시켜주며, 나타난 섬유에 흡착된 양이온 계면활성제의 긴 탄소 사슬이 섬유의 바깥으로 배양해 섬유의 촉감을 부드럽게 해준다고 알려져 있다(Figure 1).

섬유유연제는 탄소 수 12~20개 정도의 alkyl chain을 분자 내에 하나 혹은 두 개를 가진 4급 암모늄염의 형태로 이루어져 있다. 초기의 섬유유연제인 DDAC (Dialkyl dimethyl ammonium chloride)는 우수한 유연력을 가진 원료로 인정 받았으나, 환경문제가 거론되면서 점차 생분해성이[1-4] 향상된 IMQ (Imidazoline quarternary)와 AAQ (Amidoamine Quarternary)로 대체 되었다. IMQ와 AAQ의 도입은 DDAC의 단점인 흡수력과 정전기 방지력의 향상을 가져올 수 있었으나, 유연력은 다소 열세한 것으로 평가 받아 DDAC를 완전 대체하지는 못하였다.

이후 TEA-EQ (triethanolamine esterquater)의 등장은 양이온 계면활성제 시장의 판도를 바꾸어 놓았다. TEA-EQ는 생분해성, 유연력, 흡수력, 정전기 방지력[5-7] 등 거의 모든 면에서 우수한 성능을 나타내었고, 가격이 저렴하고 제조공법이 비교적 쉬워 가정용 섬유유연제 시장에 TEA-EQ가 90% 이상 차지한다[8,9](Table 1). 이러한 양이온 계면활성제의 연구 및 개발은, 비단 원료 업체에만 국한된 것이 아니라 P&G, Unilever, Kao 등 완제품을 만드는 다국적 기업도 독자의 원료를 개발하여 섬유유연제의 품질을 차별화 하거나 특허를 통해 관련된 행사를 진행하고 있다.

본 연구에서는 Triethanolamine의 양이온 계면활성제의 합성과 그 응용방법에 관한 연구로서, 지방산과 Triethanolamine의 특정 몰비에 따라 Triethanolamine 양이온 계면활성제의 mono, di, tri 함량이 다르게 나오는 것을 NMR 분석을 통하여 알아냈다. 4급 암모늄 양이온 계면활성제로의 합성은 DMS로 진행하였고, 안정성 평가는 섬유유연제에 적용 후 안정성을 각각 45 °C 4개월간 상안정성을 육안으로 관찰하였다. 장기 안정성은 Tri-TEA-EQ 함량이 증가할수록 감소하였고 Mono-TEA-EQ함량이 많을수록 증가하였다. 또한, 지방산의

[†] 교신저자 (e-mail: ssmoon@kongju.ac.kr)

Table 1. Performance of Cation Surfactant (using softener)

	DDAC	AAQ	IMQ	TEA-EQ
Structure				
Softening	++++	+++	+++	++++
Rewettability	+	++++	++++	++++
Antistatic power	+++	+++	++++	++++

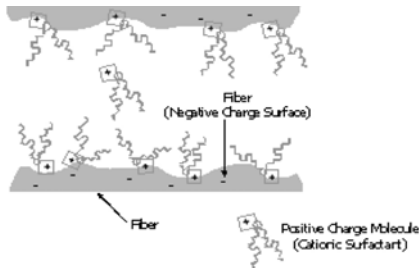


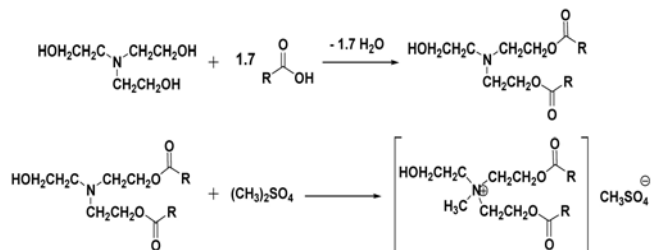
Figure 1. The effect mechanism of cation surfactant.

종류에 따라 유연력 및 흡수력을 평가하였고, 공업적으로 생산에 적합한 방법을 결정하고 제품의 안정성과 성능에 대한 평가를 기술하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 분석 기기

본 실험에 사용된 시약 TEA (Triethanolamine)는 Aldrich사에서 구입해 정제 없이 사용하였고, 지방산 Oleic acid, Stearic acid는 Clariant Industries Ltd, Korea에서 구입해 정제없이 사용하였다. 촉매는 *p*-Toluenesulfonic acid와 인산계 촉매를 Junsei Chemical사에서 구입해 그대로 사용하였다. 4급화 진행을 위해 사용된 DMS (Dimethyl sulfate)는 TCI사에서 구입해 정제 없이 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 IPA (Isopropyl alcohol)는 SK Chemical에서 구입 후 정제하여 사용하였다. 수소이온농도는 Thermo Orion사의 Expandable Ion analyzer EA940를 사용하였고, 수분은 Mettler사의 Toledo DL31로 측정하였으며, Color는 60 °C Heating Oven에서 2 h 보관 후, Dr. Lange사의 Lico-300을 사용하여 측정하였다. Acid Value와 Total amine value는 정제 IPA에 녹여서 Metrohm사의 DMP Titrimol을 사용하여 측정하였다. ¹H-NMR 스펙트럼은 JEOL JNM-ECP 500 MHz를 사용하여 측정하였고, 용매는 CDCl₃를 사용하였다. 지방산의 조성은 Shimadzu사의 Gas chromatog-



Scheme 1. Synthesis of esterquater (EQ).

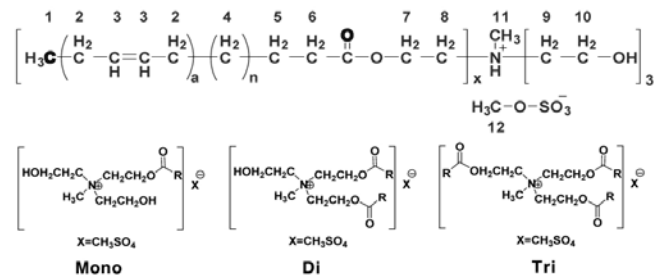


Figure 2. The chemical structures of esterquaters.

raphy 2010과 DB-WAX Column을 사용하여 H₂, He, Air 기류 하에서 측정하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Esterquater (EQ) 합성

1000 mL 5구 둥근 바닥 플라스크에 triethanolamine (187.11 g, 1.254 mol)와 oleic acid (149.98 g, 0.535 mol), stearic acid (277.49 g, 1.035 mol)를 넣고 촉매 *p*-toluenesulfonic acid (0.06 g, 0.00035 mol)를 투입 후 140 °C에서 3 h 교반하면서 1차 축합 반응을 시킨다. 그 다음 145 °C에서 12 h 교반하면서 2차 탈수반응을 진행시킨다. 80 °C에서 IPA (149.2 g)을 투입하여 55 °C까지 냉각 하고, 4급화 반응은 Dimethyl sulfate (145.65 g, 1.15 mol)를 5 mL/min의 속도로 천천히 투입하면서 반응 온도는 60 °C를 유지하면서 6 h 동안 교반하여 반응시킨다. 합성의 종결점은 Acid value는 1.0 mgKOH/g, Total amine value는 2.0 mgKOH/g 미만이고 수소이온농도값은 5.5~6.5이며 수분 함량이 0.1% 미만 일 때 반응을 종결시켜 고형분 함량이 90%인 옅은 노란색 고체 형태의 생성물(yield: 98%)을 얻었다.

2.3. 평가

2.3.1. NMR 구조 분석

Esterquater의 화학구조는 Figure 2에 나타내었다. 이것은 부분적으로 4급화 된 triethanolamine ester구조를 가진다. 4급화는 DMS를 사용하였다. 그리고 구조에 해당하는 Chemical shift는 Table 2에 나타냈으며 이것은 이론적으로 ¹H-NMR을 기본으로 하여 다른 상수 값을 결정하는 것을 가능케 한다.

그리고 Esterquater의 NMR spectrum을 Figure 3에 나타냈다. 최종적으로 Spectrum의 3.1~3.5 ppm 사이에 나오는 triplet peak을 분석하여 mono, di, tri 함량을 분석한다.

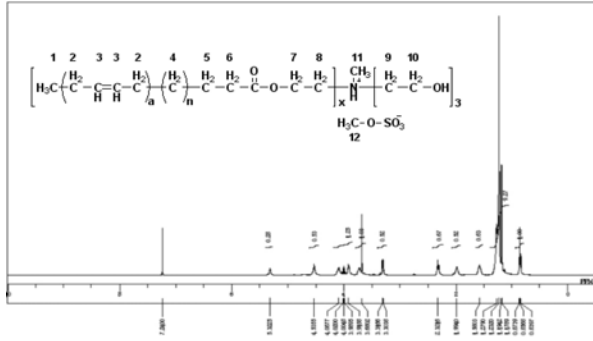


Figure 3. The NMR spectrum of esterquaters.

Table 2. The Proton NMR Peak Attribution for Esterquater Raw Material

¹ H Identification	δ (ppm)	Integration
1	0.88	3x H
2	2.02	4ax H
3	5.34	2ax H
4	1.26	2nx H
5	1.60	2x H
6	2.34	2x H
7	4.56 and 4.3	
8	3.94	I7 + I8 + I9 + I10 = 12H
9	3.75	
10	4.12	
11m	3.32	I11m + I11d + I11t = 3bH
11d	3.34	
11t	3.38	
12	3.7	

a : the average unsaturation per chain, x : the number of ester chain per N
 m, d, t : the H of the C11's methyl group, H : the sum of C7~10's proton
 integration/12

I : the integration of the protons

2.3.2. 흡수력 평가

세탁물을 유연처리 했을 때 나타나는 현상 중 흡수력 저하는 세안 후 물기를 닦을 때 물기가 잘 닦이지 않는다. 내의류 흡수력 저하는 땀 흡수가 떨어지고 미생물 증식 등 위생에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 흡수력 테스트는 100% 면포를 가로 2.5 cm, 세로 20 cm로 동일제품의 분말세제로 전처리한다. 잘라진 시험포의 길이 방향 하단 1 cm 위치를 선으로 그어 표시한 후 mono-type EQ, di-type EQ, tri-type EQ 유연제로 처리하고 탈수, 자연건조 시킨다. 건조된 시험의 상부는 고정시키고, 하단 표시선까지 색소를 1% 첨가한 물에 담근 후 3 min 간 상승한 물의 높이를 육안으로 측정하였다. 각각의 유연제에 3번의 테스트 결과를 평균하여 그 값을 얻었다.

2.3.3. 안정성 평가

안정성 평가는 제품 자체의 안정성과 섬유유연제에 적용 후, 안정성을 각각 45 °C에서 4개월간 상안정성을 육안으로 관찰하였다.

Table 3. The Variation of Reaction Conditions (Esterification, 1st reaction)

Condition	Reaction Flow (left to right)		
	온도 조절, 시간	압력 (mmHg)	냉각방식(질소purge)
1	110 → 160 °C : 3 h, 180 °C : 5h	550~650	급냉(0.5 L/min)
2	110 → 180 °C : 4 h, 직접 승온	710	급냉(1.0 L/min)
3	110 → 160 °C : 6 h, 직접 승온	690	급냉(0.5 L/min)
4	110 → 160 °C : 6 h, 직접 승온	600	급냉(0.25 L/min)
5	110 → 145 °C : 2 h, 160 °C : 4 h	600	급냉(0.25 L/min)
6	110 → 220 °C : 4 h, 직접 승온	710	급냉(1.0 L/min)
7	110 → 145 °C : 5 h, 180 °C : 5 h	650	급냉(1.0 L/min)

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 조건 및 결과

TEA와 지방산의 몰비는 1 : 1.7로 고정하였고 온도를 증점적으로 변화시켜 반응을 진행하였다. 반응 조건은 Table 3에 나타내었다. 그리고 4급화제는 DMS (dimethyl sulfate)를 사용하였다.

조건에 따라 TEA-EQ를 최종 합성한 후에 여러 항목에 대해 분석을 하였고 기존의 목표 제품 ('H' 사)과 NMR 분석을 통해 구조를 비교하였다. 결과는 Table 4에 나타내었다.

3.2. NMR 구조 분석

Figure 2에 나타난 구조로부터 C7, C8, C9, C10의 proton이 NMR Spectrum의 4.56, 4.3, 4.12, 3.94, 3.75 ppm에 나타난다는 것을 알 수 있으며, 면적의 합은 12 protons에 의한다. 이것을 통하여 상수 H 값을 구하고 Table 2에 나와 있는 다른 상수 값도 계산할 수 있다.

Figure 4의 NMR data에서 11 m, 11 d, 11 t의 Peak에 대한 integration 값을 이용하여 TEA-EQ의 tri, di, mono의 함량을 분석하였다.

3.3. TEA-EQ의 mono, di, tri type에 따른 유연력 및 안정성 테스트

TEA-EQ는 TEA와 지방산의 축합 반응 온도에 따라 mono, di, tri-type의 EQ를 제조할 수 있다. mono type EQ는 합성온도 145 °C 제조 하였고, di type EQ는 170 °C에서, tri type EQ는 200 °C 고온에서 각각 합성하였다. 섬유유연제 제조시 상안정성은 Table 4에서 보면 tri type EQ 함량이 가장 많은 condition 4가 가장 불안정한데, 이는 alkyl chain의 bulky한 구조 때문에 장기 저장시 상이 분리되는 현상이 나타나지만 유연력은 alkyl chain이 부족한 mono type EQ의 함량이 가장 많은 condition 1이 가장 떨어진다. 장기안정성과 유연력이 최적화된 조성은 mono type EQ 35% 정도, tri type EQ 13~16% 존재하며 di type EQ는 49~52% 존재하는 범위에서 가장 우수하였다. 또한 지방산의 종류에 따른 제품 자체의 안정성은 불포화지방산의 함량이 증가할수록 녹는점이 내려가서 안정성이 떨어지고 포화지방산의 함량이 증가할수록 녹는점이 높아져서 안정성은 증가한다[10-12].

섬유유연제의 제조 후 안정성은 불포화지방산의 함량이 많을수록

Table 4. The Results of Reactions

Condition	NVM ¹ (%)	pH	TAV ² (mgKOH/g)	AV ³ (mgKOH/g)	Color (G)	EQ 구조(NMR 분석)		
						Mono	Di	Tri
Con. 1	84.03	3.19	4.41	9.98	0.4	35.1	47.0	17.8
Con. 2	85.94	3.03	4.61	9.97	0.7	34.6	43.8	21.6
Con. 3	83.04	3.27	4.04	9.90	0.9	38.0	48.0	14.0
Con. 4	84.10	3.10	4.36	11.80	1.2	35.3	48.3	16.4
Con. 5	83.52	3.59	4.38	14.76	4.5	38.1	46.6	15.3
Con. 6	84.95	3.19	4.85	9.89	0.8	34.0	43.1	22.9
Con. 7	84.15	3.25	4.46	9.79	0.6	35.8	53.0	11.2
H 사	-	-	-	-	-	35.7	47.4	16.9
Spec.	83~88	2.9~3.5	8 Max.	10 Max.	3 Max.	-	-	-

1 : non volatile material, 2 : total amine value, 3 : acid value.

Table 5. The Performance of Cation Surfactants (using softener)

	DDAC ¹		TEA-EQ	
	C16 : 55%	C18 : 45%	C16 : 30%	C18 : 40%
Alkyl Composition	C18 : 45%	C18-1 : -	C18 : 10%	C18 : 25%
Softening	+++++	+++++	++++	++++
Rewettability	+	+++++	++++	++++
Antistatic Power	+++	++++	++++	++++

1 : Dialkyl dimethyl ammonium chloride.

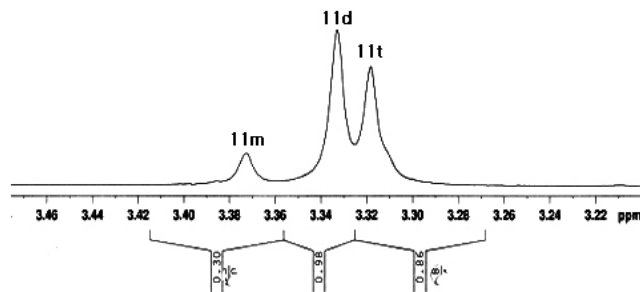


Figure 4. The proton NMR spectrum of the esterquater raw material.



Condition 4 Condition 1

Figure 5. The stability of condition 1 (mono type EQ) and condition 4 (tri type EQ) at 60 °C for 4 month.

증가하고 포화지방산이 증가할수록 안정성이 떨어짐을 확인하였다.

3.4. TEA-EQ의 mono, di, tri-type에 따른 흡수력 테스트

mono, di, tri 조성에 따른 흡수력의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 흡수력은 양이온 계면활성제의 구조적인 측면과 지방산의 분포가 영향을 주는 것으로 예상하였다. 포화 지방산인 Stearic acid가 많을 경우 소수성이 많이 증가하면서 흡수력이 급감하였으며, 불포화 지방산인 Oleic acid의 함량이 증가하면 흡수력이 점차 증가함을 확인하였다.

3.5. 시험 결과

3.5.1. Alkyl chain 함량에 따른 유연력, 흡수력, 대전방지력 결과
Alkyl chain의 함량이 다른 TEA-EQ를 합성하고 섬유유연제를 제조하여 유연력, 흡수력, 대전방지력을 측정하였고 DDAC와 비교하였다.

결과는 Table 5에 나타내었다. 전체적으로 흡수력과 대전방지력은 DDAC보다 우수하였다.

3.5.2. 재질에 따른 TEA-EQ 성능 평가 결과

TEA-EQ의 alkyl chain composition이 [C₁₆ = 34%, C₁₈ = 16%, C_{18-1&2} = 40%]인 것을 사용하여 섬유유연제를 제조하였다. 그 후에 3종류의 재질에 대해서 흡수력, 유연력, 대전방지력을 측정하였다. 결과는 Table 6에 나타내었다. 3종류 재질에 처리하였을 때 흡수력, 유연력, 대전방지력 모두 상승하였다.

3.5.3. TEA-EQ의 생분해도 결과

환경 문제와 관련하여 OECD시험법으로 생분해성 실험을 실시하였고 기존의 섬유유연제 원료와 결과를 비교하였다. 결과는 Table 7에

Table 6. Performance Results

	100% Cotton			100% Polyester			65/35% Cotton/Polyester		
	무처리	5%	25%	무처리	5%	25%	무처리	5%	25%
Rewettability	3	2.2	1.5	3.5	2.5	2.0	5.5	4.6	3.7
Softening	0	2	4	0	2	3	0	1	3
Antistatic Power	138	99.6	50.3	107.2	100.2	61.3	118.2	106	71.4

Table 7. The Biodegradability of Cation Surfactants

	DDAC ¹	DEQ ²	ADMBAC ³	TEA-EQ
Alkyl chain	R = Di-tallow	R = C16~18 Mix.	R = C12~14 Mix.	R = C16~18 Mix.
생분해도 시험법		OECD Guideline 301D, Closed bottle test, 28 Days		
생분해도	68%	85%	8%	92%

1 : dialkyl dimethyl ammonium chloride, 2 : diesterquarts, 3 : C12 alkyl dimethyl-benzyl ammonium chloride.

나타내었고 비교 물질보다 생분해도 결과가 좋게 나왔다.

4. 결 론

생분해성과 유연력, 흡수력, 정전기 방지력 등 모든 면에서 우수한 성능을 가진 TEA-EQ를 합성하는 데 있어서 1차 축합 반응의 조건을 변화함으로써 mono, di, tri-EQ의 함량을 조절하고 각 함량을 NMR로 정량 분석하였다. FT-IR 및 원소분석으로 구조를 확인하였다. condition 7과 같이 Tri-EQ 함량이 적은 것과 condition 6과 같이 Tri-EQ 함량이 높은 것을 제조한 후 장기안정성을 본 결과, Tri-EQ 함량에 따라 장기 안정성에서 차이가 나는 것을 알 수 있었다.

섬유유연제에서 장기안정성은 제품의 수명과 직결되는 아주 중요한 항목이기 때문에 상당히 중요한 평가 항목이다. 이렇게 제조된 TEA-EQ를 다른 여러 가지 양이온 계면활성제와 성능(유연력, 흡수력, 대전방지력) 및 생분해도를 비교해 볼 때 DDAC, AAQ, IMQ, DEQ 등 다른 종류의 양이온 계면활성제보다 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 2001 신기술동향조사보고서, *정밀화학원재*, 특허청 (2001).
- 제3회 계면활성제 관련기술 세미나, 한국 계면활성제, 접착제공업 협동조합 (2001).
- 계면활성제/접착제 **22**, 2 (2005).
- 계면활성제/접착제 **23**, 2 (2006).
- K.-Y. Lai, *Liquid Detergents*, 2nd ed, Taylor & Francis, Boca Raton (2006).
- M. Schowell, *Handbook of detergents*, Part D: formulation, Taylor & Francis, Boca Raton (2005).
- K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey (2002).
- J. Waters, *et al.*, *Tenside Surfactants Detergents*, **28**, 460 (1991)
- A. Crutzen, *Liquid Detergents*, 2nd ed, ed, Kuo-Yann Lai, 504, Taylor & Francis, Boca Raton (2006).
- R. B. McConnell, *Inform*, **5**, 76 (1994).
- Korea Patent, 10-0462336 (2004).
- M. I. Levinson, *Journal of Surfactant and Detergent*, **2**, 223 (1999).