

지방산 폴리아미드계 내구성 유연제의 제조와 나일론 섬유에의 응용

홍의석 · 고재용 · 전영제 · 박홍수 · 안종일*

명지대학교 공과대학 화학공학과
*국립공업기술원

Preparation of Fatty Polyamide Type Durable Softner and Its Application to Nylon Fiber

Hong, Eui-Suk · Ko, Jae-Yong · Jeon, Young-Je
Park, Hong-Soo · Ahn, Chong-li*

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea
**National Industrial Technology Institute, Seoul, Korea*

(Received March, 29, 1995)

ABSTRACT

An O/W type softner(NDSA) was prepared by blending of three kinds of emulsifiers, polyoxyethylene(10) castor oil, polyoxyethylene(20) oleyl ether, polyoxyethylene(30) mono laurate, with 2, 2'-didocosamidodiethylamine and tetra(2-docosamidoethyl) urea which were synthesized as the main component of a softner. Emulsion stability of NDSA was good, and mixed HLB value was 9.2. NDSA was found to be a good durable softner for nylon through the measurement of softness, lubrication, antistatic property, bending resistance, and color fastness.

I. 서 론

오늘날 섬유제품의 품질고급화 방법의 최고봉의 지위를 확보하고 있는 수지가공¹⁻²⁾ 기술은 면직물 뿐만 아니라 각종 합섬직물과 혼방직물에도 널리 이용되고 있다. Wash and wear(W & W)성과 permanent press(PP)성으로 대표되는 수지가공 처리는 직물의 방축성과 방추성을 개선하고 부드러운 촉감을 얻는 것이 주 목적인데, 한편으로는 섬유를 취화시켜 직물의 인열강도와 내마모성을 저하시키고 염소가스 흡착, 포르말린 냄새 발생 등의 제반 문제점을 야기시킨다.

이러한 수지가공시의 단점을 최소한으로 줄이고 섬유의 품질을 고급화시킬 목적으로 각종 유연제가 사용되는데 주로 수지와 일육으로 섬유에 처리된다. 유연제는 직물이나 편물을 구성하고 있는 섬유표면에 윤활성을 부여하고 국부적으로 집중되는 외력을 분산시킴으로서 강도저하를 방지하는데 유효하게 적용된다.

유연제의 분류법으로는 이온성, 화학구조별 및 제품 용도에 따르는 법 등이 있는데 학술적인 면에서 볼 때 제품용도에 따르는 분류법은 극히 특물다.

셀룰로오스계 유연제³⁻⁵⁾는 셀룰로오스 자체내 히드록시기의 수가 많아서 유연제의 관능성기와 화학결합을 통한 내구성 유연제가 최근에 많이 등장하며 종류 또한

다양하다.

합성섬유 중 아크릴 섬유용 유연제⁶⁻⁸⁾의 종류는 다양하며 주로 Hank 형태로 유연사상되고 있기 때문에 욕비가 크고 어느 정도의 흡수성이 필요하며 좋은 촉감을 얻기 위하여 약한 양이온계 유연제가 많이 사용되며 최근 내구성을 많이 요구한다. 폴리에스테르 및 나일론 섬유용 유연제⁹⁻¹⁰⁾의 종류는 극히 적은데, 폴리에스테르 섬유는 분자밀도가 밀집하고 자체내 관능성기가 없기 때문에 이 계통의 내구성 유연제는 거의 없으며, 주로 표면처리에 의해 촉감을 조정함으로써 강도저하가 큰 문제점으로 지적되고 있다.

특히, 나일론 섬유용 유연제는 bulky¹¹⁾을 지닌 유연성을 필요로 하고, 형광표백의 저해¹²⁾없이 열에 의한 황변현상¹³⁾과 염색견뢰도의 영향¹⁴⁾ 등이 없어야 하며, 또한 내약품성과 내경수성 등도 고려해야 할 사항이다. 따라서 나일론 섬유용 유연제의 합성조건은 까다로와 실제 공업적 응용이 어려워져서 유연제 종류가 극히 적고 내구성 유연제의 종류는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 합성섬유 중 나일론이나 아세테이트 섬유에 독특한 유연성을 부여하며 내구성을 지닌 것으로 알려진 지방산 폴리아미드계 화합물¹¹⁾을 합성해서 유연제 원체로 삼고, 여기에 유화제 3종류로서 HLB 균형을 맞추어 O/W형 내구성 유연제를 제조하고, 나일론 섬유에 처리한 후 각종 물성측정을 통하여 그 공업적 응용면을 다루었다.

II. 재료 및 방법

1. 약 품

Docosanoic acid는 Tokyo Kasei사제, 우레아는 동양화학사제 국산품을 각각 사용하였고, 2,2'-diaminodiethylamine은 Aldrich Chemical 사제의 1급시약에 Drierite¹⁵⁾를 첨가하여 탈수후 N₂기류하에서 감압증류하였다.

유화제는 Nikko Chemical사제인 polyoxyethylene(10) castor oil[Nikkol CO-10, 담황색 유상액체, HLB 6.5], polyoxyethylene(20) oleyl ether[Nikkol BO-20, 담황색 paste상, HLB 17.0] 및 polyoxyethylene(30) mono laurate[Nikkol MYL-30, 담황색 고체, HLB 18.0]를 각각 그대로 사용하

였다.

2. 2,2'-Diaminodiethylamine의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및 온도계를 붙인 250ml의 4구 플라스크에 docosanoic acid 153.7g(0.45mol)을 넣고 80°C로 서서히 가온하여 용융시킨 후 2,2'-diaminodiethylamine 24.4g(0.24mol)을 85~90°C에서 40분간 적하시켰다. 80°C부터 N₂ 가스를 흡입시키고 210°C에서 5시간 반응시켜 황색고체상 물질을 얻었는데, 반응의 종결은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다.

합성된 물질을 35°C에서 10배량의 크실렌에 적하시켜 미반응 물질을 제거하고 담황색 분말상 침전을 얻었다. 이 침전을 모아 40°C, 10mmHg에서 건조분쇄하여 긴사슬의 지방산 아미드인 2,2'-didocosamidodiethylamine(DDA)을 얻었다.

yield : 84%, drop point : 97°C, HLB : 5.11, AV : 1.9

IR(KBr pellet) : 3290cm⁻¹[N-H(trans)str.]

1640cm⁻¹(C=O str.)

720cm⁻¹(docosyl residue band)

3. Tetra(2-docosamidoethyl) urea의 합성

II. 2와 같은 장치를 한 500ml의 4구 플라스크에 docosanoic acid 153.7g(0.45mol)을 넣고 80°C로 가온하여 용융시킨 후 2,2'-diaminodiethylamine 24.4g(0.24mol)을 85~90°C에서 30분간 적하시켰다. 80°C부터 N₂ 가스를 흡입시키고 210°C에서 5시간 반응시켰는데 반응의 종결은 역시 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다.

다음 온도를 160°C로 조정하고 생성된 담황색의 긴사슬의 지방산 아미드에 우레아 6.8g(0.11mol)을 30분간 서서히 첨가하였다. 이때 NH₃ 가스가 발생하기 시작하였으며, 160°C에서 4시간 반응을 계속하여 NH₃ 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하였다.

합성된 황색 고체상의 물질을 30°C에서 10배량의 메탄올과 35°C에서 5배량의 벤젠에 각각 적하시켜 미반응 물질을 제거하고 담황색의 분말상 침전을 얻었다. 이 침전을 모아 40°C, 10mmHg에서 건조분쇄하여 tetra(2-docosamidoethyl) urea[TDEU]를 얻었

다.

yield ; 77%, drop point ; 98.5°C, HLB ; 5.5, AV ; 2.1
 IR (KBr pellet) ; 3300cm⁻¹ [N-H(trans)str.]
 1660cm⁻¹ (C=O of -NHCONH- str.)¹⁶⁾
 720cm⁻¹ (docosyl residue band)

4. 유연제의 제조

II. 2와 같은 장치를 한 200mL의 4구 플라스크에 DDA 2.5g과 TDEU 10.0g을 가하여 85°C로 온도를 올려 내용물을 완전용융시킨 후 유화제 Nikkol CO-10 1.5g, Nikkol MYL-30 4.0g 및 Nikkol BO-20 4.0g을 각각 첨가하였다.

다음 70°C의 증류수 77ml를 3시간 동안 균일 교반 하에 서서히 가하여 O/W형 유화시켰고, 10% NaOH 수용액 0.8g을 가하여 pH 및 점도조절을 하여 담황색 paste상 유연제(NDSA)를 제조하였다.

yield ; 95%, pH(1% soln) ; 7.3, viscosity(at C) ; 3.6poise

5. 유연성과 평활성 측정

제조된 유연제 NDSA와 시판 나일론 유연제 Bicron 131(Ipposha Oil사제, 폴리아미드계, 약 카티온)을 택하여 Stretch nylon #100에 3%(owf), 액량비 20:1로 40°C에서 20분간 침적시키고 80°C에서 30분간 송풍건조시킨 후 Stick slip법¹⁷⁾으로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수 μ_s 와 섬유와 금속간의 동마찰계수 μ_d 를 측정하여 유연성과 평활성을 조사하였다.

Stick slip법은 일본 홍아상사의 Stick slip machine을 사용하여 20회 측정하여 평균값을 구한 다음 Gralén 식¹⁷⁾에 대입하여 μ_s 와 μ_d 를 각각 구하였다.

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

T_0 : zero point

T_1 : 측정된 평균값

단 μ_s 값을 구할시의 T_1 은 20회 측정의 최대치의 평균값을, μ_d 값의 T_1 은 최소치의 평균값을 위의 공식에 각각 대입하여 얻었다.

측정시의 온도는 25°C, 상습습도는 75%였다.

6. 대전방지성 측정

유연제 NDSA와 시판의 유연제 Bicron 131의 대전 방지 성능을 비교하기 위하여 nylon jersey에 3%(owf)로 40°C에서 20분간 침적시키고 80°C에서 30분간 송풍건조시킨 후 Fiber conductance tester(일본 Taiki Industrial사제, Texor-23형)로서 온도 25°C, 상대습도 75% 조건하에서 전기저항을 측정¹⁸⁾하였다.

7. 강연도 시험

유연제 NDSA를 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 Handling법¹⁹⁾(JIS L-1009)으로 하였다.

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

8. 염색견뢰도 시험

NDSA와 Bicron 131을 염색된 wooly nylon sock에 II. 5와 같은 조건으로 배합 및 가공처리를 하고서 120°C에서 1분간 steam set를 한 후 열량에 의한 염색견뢰도 시험²⁰⁾(JIS L-0845)과 세탁에 의한 염색견뢰도 시험²⁰⁾(JIS L-0844)을 하였다. 열량견뢰도 시험은 80°C에서 10분간 침적시키는 시험 종류를 택하였으며, 세탁견뢰도 시험은 Marseilles soap 0.5, 액량비 5:1, steel ball 10개를 가한 상태에서 50°C에서 30분간 하였다.

단, wooly nylon sock 염색은 염료로서 Suminol fask bordeaux B(Sumitomo Chemical사제, 산성염료) 2%(owf), 균염제 Hilevelon SN 2%(owf)(Ipposha Oil사제, 특수 술폰화유) 및 90% 아세트산 2ml/1를 택하여 액량비 30:1에서 60분간 끓여서 염색하였고 염색 후 탄닌고착제로서 고착(fixing)처리를 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유연제의 유화안정성

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

Softners	Frictional coefficient		Between yarn and steel		Between each yarn	
	$\mu_s^a)$	$\mu_d^b)$	$\Delta\mu^c)$	μ_s	μ_d	$\Delta\mu$
Blank	0.7477	0.6615	0.0862	0.820	0.519	0.301
NDSA	0.7082	0.6144	0.0938	0.722	0.551	0.171
Bicron 131	0.6960	0.6052	0.0908	0.751	0.573	0.178

a) μ_s : static friction coefficientb) μ_d : dynamic friction coefficientc) $\Delta\mu$: difference between μ_s and μ_d

앞의 II. 4에서 유연제인 NDSA 제조시 유연제 원체로서 DDA와 TDEU를 사용했는데, DDA는 긴 사슬의 지방산 아미드로서 나일론 섬유에 silky touch를 주고, TDEU는 소위 Ahcovel 형으로서 이 부류는 합성섬유에 까칠까칠한 독특한 촉감과 bulky성 및 내세탁성을 부여하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

DDA와 TDEU는 자체내 친유성기를 많이 보유함으로 물에 용해되지 않아 유화제 3종류를 사용하여 O/W형 유화를 시켰는데, Griffin 식²¹⁾에 따른 유연제의 혼합 HLB 값은 9.9로서 O/W형 유화작용의 범위에 속하였다.

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

2. 유연성과 평활성

Table 1은 NDSA와 시판의 나일론용 유연제 Bicron 131의 유연성과 평활성을 측정한 결과를 표시한 것인데 유연성은 NDSA쪽이, 평활성은 Bicron 131쪽이 좋게 나타났으며, 미처리시와 비교하면 우수한 유연성과 평활성을 보였다.

이러한 현상은 Röder²²⁾의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 밝힌 유연성과 평활성의 서로 상반관계와 $\Delta\mu$ 값의 범위를 비교해 볼 때 잘 일치하였다.

3. 대전방지성

NDSA와 Bicron 131의 대전방지성을 측정한 결과를 Table 2에 표시하였다.

미처리시는 표면저항값이 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 이상 이었으나 NDSA와 Bicron 131이 $1.2 \times 10^9 \Omega$, $6.4 \times 10^9 \Omega$ 으로

Table 2. Antistatic effects on nylon jersey

Softners	Surface resistance(Ω)
Blank	1.0×10^{12} over
NDSA	1.2×10^9
Bicron 131	6.4×10^9

각각 나타난 것으로 보아²³⁾ 제조된 유연제 NDSA는 약간의 대전방지 성능도 보유한 것으로 나타났다.

4. 강연도

Fig. 1은 유연제 NDSA를 사용농도에 따른 초기와 세탁 후의 촉감변화를 플롯한 것이다.

초기촉감은 농도 3~5%에서 4~5급을, 1~5회 세탁 후는 3~4급을 나타내어 대체로 촉감이 양호한 편

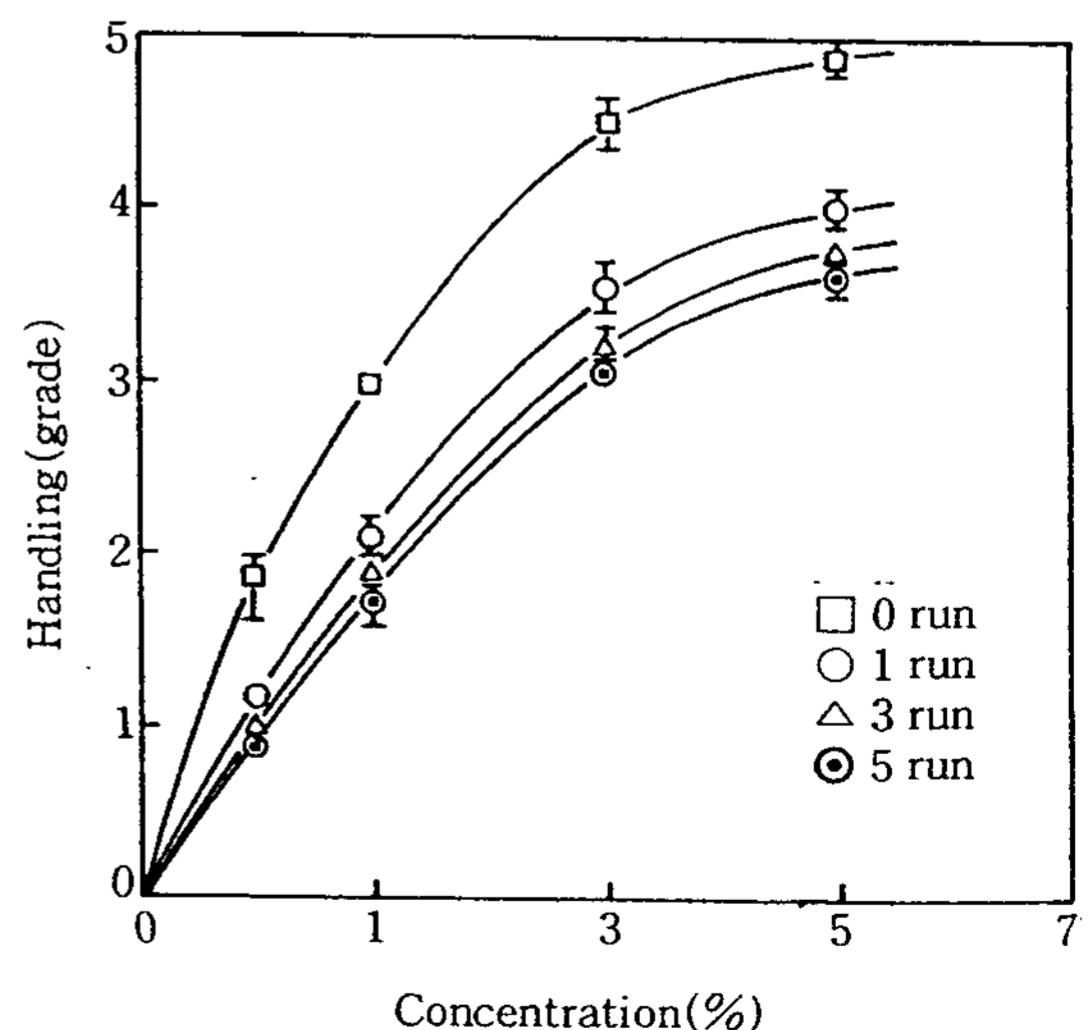


Fig. 1. Relationship between feeling change and treating concentration of NDSA according to washing run.

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

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

이었으며,²⁴⁾ 세탁전 후의 촉감변화가 적어 특히 3~5 회 세탁 후 촉감변화가 거의 없는 것으로 보아 본 연구에서 제조된 NDSA는 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 NDSA와 Bicron 131의 열탕과 세탁에 의한 염색견뢰도 시험결과를 Table 3에 표시하였다.

열탕견뢰도 시험에서는 NDSA와 Bicron 131 모두 미처리시와 같았고, 세탁견뢰도 시험에서는 NDSA는 미처리시와 동일하였으나 Bicron 131 경우 나일론 직물 쪽에서 다소의 염색견뢰도 저하를 나타내었다.

이러한 결과를 미루어 보아 NDSA는 염색견뢰도를 저하시키지 않는 특성을 지녔음을 알 수 있었다.

IV. 결 론

유연제 원제 2, 2'-didocosamidodiethylamine 과 tetra(2-docosamidoethyl) urea를 합성하고 여기에 유화제 3종류를 블렌드시켜 O/W형 유연제를 제조한 후 제반 물성측정을 통하여 다음의 결론을 얻었다.

제조된 유연제 NDSA의 혼합 HLB값은 9.2였고 좋은 유화안정성을 나타내었으며, NDSA는 시판의 나일론용 유연제인 Bicron 131 보다 오히려 양호한 유연성과 대전방지성을 나타내어 나일론용 유연제로서 앞으로 기대된다. 또한 세탁전 후의 강연도 측정을 통하여 NDSA는 약간의 내구성을 지니고 있음을 알았으며, 염색견뢰도 측정결과 NDSA는 염색견뢰도 저하가 적어서 대부분의 나일론 염색물에 유연처리가 가능할 것

으로 사료된다.

문 헌

1. Sakagami, S. : "Yearbook of Dyeing and Finishing", p. 609, Sen-I Sha, Osaka(1980).
2. Kariyone, T. : "Properties and Applications of Surfactants", p. 120, Saiwai Shobo, Tokyo (1980).
3. Hughes, A. and Koch, R. : *Soap Cosmet Chem. Spec.*, 41(12), 109(1965).
4. Sundby, B., Kenney, E. J. and Wixon, H. E. : U. S. Patent, 3,700,607(1972).
5. Arai, S., Inouye, M., Ogata, Y. and Nishimoto, U. : U. S. Patent, 3,666,661(1972).
6. Carrison, F. J. : *Bol. Intextar Inst. Invest. Text. Coop. Inc.*, 93, 71(1988).
7. Milwisky, B. : *Happi Household Pers. Prod. Ind.*, 24(9), 40(1987).
8. Jung, C. H., Pank, H. S. and Kim, Y. K. : *J. Koeran Ind & Eng. Chem.*, 4(1), 54(1993).
9. Saika, S. : *Sen-I*, 32(8), 313(1980).
10. Hochereuter, R. : U. S. patent, 3,793,352 (1974).
11. Tokiwa, F. : "Surfactant", p. 169, Kao Corporation, Tokyo(1983).
12. Bacon, O. C., Smith, J. E. and Hughes, L. E. : *Amer. Dyest. Repr.*, 47, 259(1958).
13. Enders, H. and Pusch, G. : *Amer. Dyest. Repr.*, 49, 25(1960).
14. Masuda, T. R. and Shiozawa, K. O. : "Shinhan Sen-I Kako Kishuju", p. 212, Jijin Shogan Co., Tokyo(1985).

15. Ikada, E : *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 45, 352(1967).
16. Bellamy, L. J. : "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4rd ed., p. 223, John Wiley & Sons Inc., New York(1966).
17. Gralén, N. and Oloffson, B. : *Textile Res. J.*, 17, 488(1947).
18. Hayek, M. : *Amer. Dyest. Repr.*, 40, 164(1951).
19. Kindou, I. H. et al. : "Senshoku Kako Kan-kei JIS Kigakushu", 3rd ed., pp. 402~403, Sen-I Kenkyu Co., Tokyo(1972).
20. *Ibid.* : pp. 50~55.
21. Griffin, W. C. : *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1(5), 311(1949).
22. Röder, H. L. : *J. Text. Inst.*, 44, T247(1953).
23. Kim, S. J., Kim, H. K., Keun, J. H. and Park, H. S. : *J. Korean Ind & Eng. Chem.*, 5(3), 466(1994).
24. Kim, Y. G., Park, H. S. and Song, K. J. : *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, 1(2), 168(1990).