

지방산 폴리아미드 및 알킬이미다졸린을 이용한 나일론 섬유용 내구성 유연제의 제조

정충호* · 김성래 · 박형진 · 함현식 · 김태옥 · 박홍수†

*요업기술원

명지대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 7월 22일 접수 ; 2002년 9월 30일 채택)

Preparation of Durable Softeners for Nylon Fiber Using Fatty Polyamide and Alkyl Imidazoline

Choong-Ho Jung* · Sung-Rae Kim · Hyong-Jin Park · Hyun-Sik Hahm · Tae-Ok
Kim · Hong-Soo Park†

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea
Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

†e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received July 22, 2002 ; Accepted September 30, 2002)

Abstract : Fatty polyamide that gives softness, lubrication and bulky property and alkyl imidazoline that gives durable softness and antistatic property were synthesized. then, an O/W-type durable softener (DSN) was prepared by the emulsion of the synthesized fatty polyamide and alkyl imidazoline. Emulsion stability of the DSN was good, and the mixed HLB value was 11.2. From the measurement of softness, lubrication, antistatic property, bending resistance, and color fastness, it was proved that the prepared DSN was a good durable softener for nylon.

Keywords : durable softener, fatty polyamide, alkyl imidazoline, softness, lubrication, bulky property.

1. 서 론

나일론 섬유용 유연제의 가공공정은 침지(dipping)법, 패드(pad)법 및 특수처리법의 3종류로 구분된다[1]. 이들 중 침지법과 패드법이 주로 사용되는데, 침지법에서는 knit나 jersey 등을, 패드법에서는 tricot나 pile 등의 직물을 유연처리하고 있다.

나일론 섬유용 유연제가 꼭 보유해야 할 기능으로는, 첫째로 승고성(bulky감)이 풍부한 유연성을 지닐것, 둘째로 형광표백에의 저해가 없고 열에 의한 황변성이 생기지 않을것, 셋째로 염색견뢰도의 영향이 거의 없을것, 넷째로 내약품성 및 내경수성이 우수할것, 다섯째로 수지가공병용성이 좋을것 등을 들 수 있다. 따라서 타의 유연제에 비해 나일론 섬유용 유연제의 제조

공정이 까다로울 뿐만아니라, 실제 위에서 언급한 모든 조건들을 만족시키기가 극히 어려운 실정이다.

비교적 최근까지 알려진 나일론 섬유용 유연제의 연구동향을 살펴보면, Higuchi 등[2]은 나일론 tight직물에 양이온성 아크릴 바인더, 실리카 및 유연제를 혼합 병용처리하여 그 유연효과를 조사하였고, Yoneda 등[3]은 나일론 66 섬유에 N-alkoxylated caprolactam을 주성분으로 하는 유연제를 처리하여 양호한 유연성과 방오성의 효능을 얻었으며, Enokida 등[4]은 나일론 직물에 fluoro siloxane계, 소위 불소-실리콘 유연제를 제조함과 동시에 유연가공을 행하여 양호한 유연성과 방오성의 물성 향상을 도모하였음을 보고하였다. 그러나 이들의 거의 대다수 유연제가 범용 유연제에 속하며, 나일론 섬유용 내구성 유연제의 종류는 거의 없는 상황에 처해 있다.

본 연구에서는 합성섬유 중 나일론이나 아세테이트 섬유에 독특한 유연성, 평활성 및 송고성을 부여하는 지방산 폴리아미드와 양호한 내구성의 유연효과와 대전방지 효과를 부여하는 알킬이미다졸린계 화합물을 각각 합성해서 유연제 모체로 삼고, 여기에 지방산 폴리아미드 유화제 3종류와 알킬이미다졸린의 양이온화 약제인 에피클로로히드린을 사용하여 각각의 모체들을 유화시켜 O/W형 내구성 유연제를 제조하였다. 제조된 유연제로서 나일론 섬유에 유연처리를 행한 후 각종 물성측정을 통하여 나일론 섬유용 내구성 유연제로서의 효능을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Octadecanoic acid와 우레아는 Hayashi Pure Chemical사, docosanoic acid와 epichlorohydrin은 Tokyo Kasei사, 2, 2'-diaminodiethylamine은 Aldrich Chemical사의 1급시약을 각각 사용하였다. 유화제는 Nikko Chemical사의 polyoxyethylene(POE)(20) oleyl ether [Nikkol BO-20, 담황색 paste상, HLB 17.0]와 POE(10) castor oil [Nikkol CO-10, 담황색 오일상 액체, HLB 6.5]의 2종류를, 한국포리올사의 POE(7) stearyl ether [Konion SA-7,

담황색 paste상, HLB 10.7] 1종류를 그대로 사용하였다.

2.2. 알킬이미다졸린의 합성

200mL의 4구 플라스크에 octadecanoic acid 60.9g(0.2mol), 크실렌 50mL를 넣고 65~70°C로 서서히 가온하면서 2,2'-diaminodiethylamine 10.9g(0.1mol)을 70°C에서 40분간 서서히 적하시켰다. 80°C부터 질소 기류를 통해 주고 140°C에서 3시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크실렌과 탈수된 물을 분리시켜 물을 회수하였고 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 후 210~220°C에서 7시간 반응을 숙성시켰으며, 반응의 종말점은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다. 생성된 1,2-이치환 이미다졸린 화합물을 5배량의 벤젠을 가하고 65°C로 가열하여 내용물을 완전 용해시킨 다음, 다시 50°C로 냉각시켜 담황색의 침전을 얻었다. 이 조작을 3회 반복하여 50°C, 7mmHg에서 건조, 분쇄하여 연한 담황색 분말상의 1-(2-stearoylaminoethyl)-2-heptadecyl imidazoline [SHI]을 얻었다.

yield : 89%, dehydration : 5.2mL, AV : 2.9

IR(KBr)[5] : 3310(N-H), 1660(C=O), 1560 (C=N-, imidazoline ring), 720(-CH₂-, heptadecyl residue).

2.3. 알킬이미다졸린염의 합성

1,2-이치환 이미다졸린인 SHI의 염으로의 합성은 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 200mL의 4구 플라스크에 SHI 37.0g(0.06mol)과 벤젠 70mL를 넣고 70°C로 가온하여 내용물을 완전 용해시킨 후 동온도에서 epichlorohydrin 6.5g(0.07mol)을 20분간 서서히 적하시키고 계속해서 4시간 반응을 숙성시켜 양이온화 하였다. 반응생성물이 물에 완전히 유화되는 시점을 반응종말점으로 하여 반응을 중지시킨 후, 생성물속에 들어있는 벤젠과 소량의 미반응 물질인 epichlorohydrin을 10mmHg에서 감압건조하여 제거하여 담황색 분말상인 1-(2-stearoylaminoethyl)-1-glycidyl-2-heptadecyl imidazolium chloride (SHIC)를 얻었다.

IR(KBr) : 250(epoxy ring), 820(epoxy ring)

2.4. 지방산 폴리아미드의 합성

250mL의 4구 플라스크에 docosanoic acid 136.0g(0.4mol)을 넣고 80°C로 서서히 가온하여

용융시킨 후 2,2'-diaminodiethylamine 20.6g (0.2mol)을 90℃에서 40분간 적하시켰다. 80℃부터 질소 기류를 통과시키고 210℃에서 5시간 반응을 숙성시켜 황색고체상 물질인 2,2'-didocosamidodiethylamine(DDA)을 얻었는데, 반응의 종결은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다(AV 2.3). 다음 온도를 160℃로 조정하고 생성된 DDA에 우레아 6.0g(0.1mol)을 30분간 서서히 첨가하였다. 이때 암모니아 가스가 발생하기 시작하였으며, 160℃에서 4시간 반응을 계속하여 암모니아 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하였다. 합성된 황색고체상의 물질을 30℃에서 10배량의 메탄올과 35℃에서 5배량의 벤젠에 각각 침전시켜 미반응 물질을 제거하고 담황색의 분말상 침전을 얻었다. 이 침전을 모아 40℃, 5mmHg에서 건조하여 지방산 폴리아미드인 tetra(2-docosamidoethyl)urea [TDU]를 얻었다.

yield : 81%, HLB : 5.5, AV : 2.6
 IR(KBr): 3300cm⁻¹[N-H(trans) str.], 1660cm⁻¹
 (C=O of -NHCONH- str.), 720cm⁻¹
 (docosyl residue)

2.5. 내구성 유연제의 제조

200mL의 3구 플라스크에 앞에서 합성된 지방산 폴리아미드인 TDU 10.5g과 알킬이미다졸린 염인 SHIC 5.5g을 넣고서 85℃로 승온하여 내용물을 완전 용융화 하였다. 그 후 유화제인 Nikkol BO-20 1.0g, Nikkol CO-10 1.0g 및 Konion SA-7 2.0g을 각각 가한 후, 75℃인 물 80mL를 2시간 동안 균일 교반하에 서서히 가하여 O/W형 유화시켜 담황색 paste상 내구성 유연제(DSN)를 제조하였다.

yield : 96%, pH(1% soln) : 7.4, viscosity(at 25℃) : 3.5 poise.

2.6. 유연성 및 팽활성 측정

본 연구에서 제조된 유연제 DSN과 시판용 나일론 유연제인 Bicon 131(Ipposha Oil사, 폴리아미드계, 약한 양이온 형)을 택하고 직물은 stretch nylon("100)을 선정하였다. 가공처리 조건은 농도 3%(owf), 액량비 20:1로 하여 40℃에서 20분간 침적시키고 80℃에서 30분간 송풍 건조시킨 후, Stick slip법[6]으로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수 μ_s 와 섬유와 금속간의 동마찰계수 μ_d 를 측정하여 유연성과 팽활성을 조사하였

다.

Stick slip법은 Stick slip machine (일본 홍아상사)을 사용하여 20회 측정하여 평균값을 구한 다음 Gralén식[6]에 대입하여 μ_s 와 μ_d 를 각각 산출하였다.

$$\mu_s \text{ 혹은 } \mu_d = 2.303 \log \frac{T_i - T_o}{\frac{9}{\pi}}$$

To : zero point

T_i : 측정된 평균값

단 μ_s 값을 계산시의 T_i는 20회 측정의 최대치의 평균값을, μ_d 값의 T_i는 최소치의 평균값을 위의 공식에 각각 대입하여 얻었으며, 측정온도는 25℃, 상대습도는 75% 이었다.

2.7. 정전기방지성 측정

유연제 DSN과 시판용 유연제 Bicon 131의 정전기방지 성능을 비교하기 위하여 nylon jersey에 3%(owf)로 40℃에서 20분간 침적시키고 80℃에서 30분간 송풍 건조시킨 후, Fiber conductance tester(일본 Taiki Industrial사, Texor-23형)로서 온도 25℃, 상대습도 75% 조건하에서 전기저항을 측정[7]하였다.

2.8. 강연도 시험

유연제 DSN을 nylon jersey에 농도 1, 3, 5%(owf)로 50℃에서 20분간 침적시켰다. 이때의 액량비는 30:1, wet pick-up은 70%였고, 80℃에서 30분간 송풍 건조시켰으며 판정은 Handing법[8](JIS-L-1009)으로 하였다. 한편 세탁시험은 가정용 합성세제 2g/L를 액량비 100:1로 하여 40℃에서 15분간 세탁한 것을 세탁 1회로 정하였고 세탁기는 일반 가정용세탁기를 사용하였다.

2.9. 열색견뢰도 시험

유연제인 DSN과 Bicon 131을 염색된 wooly nylon sock에 2.6절과 같은 조건으로 배합 및 가공처리를 하고서 120℃에서 1분간 steam set를 한 후, 열량에 의한 열색견뢰도 시험[9] (JIS L-0845)과 세탁에 의한 열색견뢰도 시험[9]을 하였다. 열광견뢰도 시험은 80℃에서 10분간 침적시키는 시험 방법을 선택하였으며, 세탁견뢰도 시험은 Marseilles soap 0.5g, 액량비 5:1, steel ball 10개를 가한 상태에서 50℃에서 30분간 행하였다.

단, wooly nylon sock의 염색은 염료로서 Suminol fast bordeaux B(Sumitomo Chemical 사, 산성염료) 2%(owf), 균염제 Hilevelon SN 2%(owf) (Ipposha Oil사, 특수 숄폰화유) 및 90% 아세트산 2mL/L를 택하고 액량비 30:1에서 60분간 끓여서 염색하였으며, 염색후 탄닌계 고착제로서 고착(fixing) 처리를 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내구성 유연제의 유화안정성

내구성 유연제의 제조시 유연성분의 모체로서 지방산 폴리아미드인 TDU와 알킬 이미다졸린 염인 SHIC를 사용했는데, TDU는 나일론 섬유에 유연성 및 평활성을 주기 위함이고, 그 중 C₂₁ 지방산을 택한 것은 docosyl기가 합성섬유에 처리될 때 독특한 까칠까칠한 촉감과 아울러 특히 내세탁성이 우수하기 때문이다[10]. 또한 SHIC는 합성섬유에 양호한 내구성의 유연효과와 대전방지 효과를 부여하기 때문에 사용하였으며, C₁₈ 지방산을 택한 것은 octadecyl기가 섬유에 우아한 부드러운 촉감을 주기 때문이다[11].

일반적으로 유연제를 제조시에는 유연제 용액이 물에 용해 내지는 유화되어야 그 효능을 발휘할 수 있는데, SHIC 경우는 알킬이미다졸린인 SHI를 epichlorohydrin으로 양이온화시켜 염의 형태로 변형시켰기에 물에 유화가 가능하였다. 그러나 TDU는 자체내 친유성기를 많이 보

유함으로 물에 용해되지 않아 유화제 3종류로서 O/W형 유화를 시켰는데, Griffin식[12]에 따른 유연제의 혼합 HLB값[13]은 11.2로서 O/W형 유화작용의 범주에 속함을 알았다.

한편 내구성 유연제인 DSN의 유화안정성 시험을 위하여, 농도 5% 수용액으로서 80℃에서 유화안정 여부를 판별하는 수용액 유화안정성 시험결과 기름이 표면에 부유하지 않는 점으로 보아 O/W형 유화가 잘 이루어 졌음을 알았으며, -5℃에서 판별하는 수용액 냉각안정성 시험 결과도 양호하게 나타났다.

3.2. 유연성 및 평활성

제조된 유연제인 DSN과 시판용 나일론 섬유 유연제인 Bicron 131과의 유연성과 평활성을 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. 표에서 유연성은 DSN쪽이, 평활성은 Bicron 131쪽이 각각 양호하게 나타났으며, 미처리시와 비교하면 우수한 유연성 및 평활성을 보여주었다.

이러한 현상은 Röder[14]의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 밝힌 유연성과 평활성의 서로 상반관계와 Δμ 값의 범위를 비교해 볼 때 잘 일치하였다.

3.3. 정전기방지성

Table 2는 DSN과 Bicron 131과의 정전기방지성을 측정한 결과이다. 미처리시는 표면저항값이 1.0×10¹²Ω 이상이었으나, DSN과 Bicron 131은 1.3×10⁹, 5.8×10⁹Ω 으로 각각 나타나 [15], 제조된 유연제 DSN은 약간의 정전기방지 능도 보유한 것으로 나타났다.

Table 1. Softening and Lubricating Effects of the Softeners by the Friction Coefficient Test

Softeners	Frictional Coefficient	Between yarn and steel			Between each yarn		
		μ _s ^a	μ _d ^b	Δμ ^c	μ _s	μ _d	Δμ
Blank		0.7468	0.6634	0.0834	0.8100	0.5788	0.2312
DSN		0.7053	0.6212	0.0841	0.7235	0.5609	0.1626
Bicron 131		0.7109	0.6108	0.1001	0.7628	0.5911	0.1717

^aμ_s : static friction coefficient, ^bμ_d : dynamic friction coefficient,

^cΔμ : difference between μ_s and μ_d

Table 2. Antistatic Effects on Nylon Jersey

Softeners	Surface resistance(Ω)
Blank	1.0×10^{12} over
DSN	1.3×10^9
Bicron 131	5.8×10^9

3.4. 감연도

Fig. 1은 유연제 DSN을 사용농도에 따른 초기와 세탁후의 촉감 변화를 플롯한 것이다. 초기촉감은 농도 3~5%에서 4~5급을, 1~5회 세탁 후는 3~4급을 나타내어 대체로 촉감이 좋은 편이었으며[16], 세탁전 후의 촉감변화가 적어, 특히 3~5회 세탁후 촉감변화를 나타내는 기울기가 거의 완만한 경사를 보임으로써 DSN 유연제는 내세탁성, 즉 내구성 유연제임이 판명되었다.

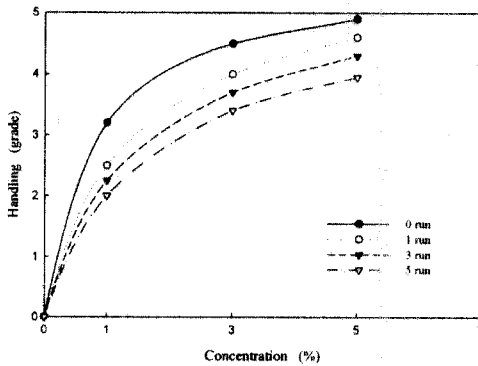


Fig. 1. Relationship between feeling change and treating concentration of DSN according to washing run.

3.5. 염색견뢰도 거동

일반적으로 흰색이나 옅은색(담색)의 직물에 유연처리시는 염색견뢰도 저하가 거의 발생치 않으나, 진한색(농색)의 직물은 염료의 입자와 유연제와의 상용성이 서로 맞지 않으면 유연제 처리후의 염색견뢰도가 현저히 저하되는 경향이 종종 나타나는 것이다[17]. 따라서 이러한 현상의 발생 유무를 확인하기 위하여 DSN과 Bicron 131의 열탕 및 세탁에 의한 염색견뢰도 시험결과를 Table 3에 나타내었다.

열탕견뢰도 시험에서는 DSN과 Bicron 131, 모두 미처리시와 같게 나타났고, 세탁견뢰도 시험에서는 DSN과 미처리가 같았으나 Bicron 131의 경우는 나일론 직물쪽에서 염색견뢰도 수치가 다소 낮게 나타남을 인지하였다. 이러한 결과로서 DSN 유연제는 농색 직물에서도 염색견뢰도 저하를 일으키지 않는 특성을 보여주었다.

4. 결론

합성섬유에 독특한 유연성, 평활성, 및 승고성을 부여하는 지방산 폴리아미드와 양호한 내구성의 유연 및 정전기방지 효과를 부여하는 알킬이미다졸린계 화합물을 각각 합성하여 유연제 모체로 삼고, 여기에 지방산 폴리아미드용 유화제 3종류와 알킬이미다졸린의 양이온화 약제인 에피클로로하이드린을 사용하여 각각의 모체들을 유화시켜 O/W형 내구성 유연제를 제조하였다. 제조된 유연제로서 각종 물성을 측정해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Table 3. Effect of Colour Fastness on the Colored Fabrics Treated by Synthesized Softener

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

제조된 유연제(DSN)는 양호한 유화안정성을 보였으며, DSN은 시판용 나일론 유연제인 Bicon 131보다 양호한 유연성과 정전기방지성을 나타내었다. 또한 세탁전 후의 강연도 측정을 통하여 DSN은 내구성의 유연제임을 확인하였으며, 염색견뢰도 측정결과 DSN은 염색견뢰도 저하가 적어서 대부분의 나일론 염색물에 애로점 없이 유연가공이 가능하리라고 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. K. Sen, "Coated Textiles : Principles and Applications", Technomic Pub. Co. Inc., Lancaster (2001).
2. R. Higuchi, N. Kitamura, S. Hirose, H. Sukeda, S. Suzuki, and K. Anno, Jpn. Patent 013071A2 (2002).
3. T. Yoneda and S. Takei, Jpn. Patent 02047366A2 (1990).
4. T. Enokida, S. Kumamoto, and T. Mizuno, Jpn. Patent 01040677A2 (1989).
5. Sadtler Research Lab., "The Infrared Spectra Atlas of Surface Active Agents", Sadtler, Philadelphia (1982).
6. N. Gralén and B. Oloffson, *Textile Res. J.*, **17**, 488 (1947).
7. M. Hayek, *Am. Dyest. Repr.*, **40**, 164 (1951).
8. Y. Deguchi and F. Matsuoka, Jpn. Patent 154429A2 (2000).
9. I. H. Kindou, *et al.*, "Senshoku Kako Kan-Kei JIS Kigakushu", 3rd ed., pp. 50-55, Sen-I Kenkyu Co., Tokyo (1972).
10. H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **24**, 15 (1986).
11. H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **5**, 63 (1988).
12. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949).
13. J. V. Kloet and L. L. Schramm, *J. Surfactants and Detergents*, **5**, 19 (2002).
14. H. L. Röder, *J. Text. Inst.*, **44**, T247 (1953).
15. S. J. Oh, H. S. Park, and J. S. Bae, *J. Kor. Fiber Soc.*, **29**, 429 (1992).
16. H. Hirakawa, Jpn. Patent 055677A2 (2002).
17. H. Kato, T. Hata, A. Shirata, T. Tsukamoto, H. Yasui, S. Hayasaka, and A. Kojima, *Nippon Sanshigaku Zasshi*, **66**, 489 (1997).