

면섬유용 내구성유연제의 제조 및 유연특성

이애리 · 김성래 · 함현식 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 8월 11일 접수 ; 2003년 10월 21일 채택)

Preparation and Characterization of Durable Softener for Cotton Fiber

Ae-Ri Lee · Sung-Rae Kim · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†]

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

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received August 11, 2003 ; Accepted October 21, 2003)

Abstract : Organic acid salt of fatty polyamide (DDDT) and acrylate of fatty carbamide (DDTCA) were synthesized as a main component for the softener. O/W type non-ionic softener (NSC) was prepared by blending DDDT and DDTCA with beef tallow, lanolin anhydride, polyoxyethylene(7) stearyl ether, and polyoxyethylene(50) oleyl ether. After treatment of NSC to all cotton fabrics, the physical properties such as tear strength, crease recovery, and flexing abrasion resistance were measured. As a result of the measurement, NSC was proved to be durable non-ionic softener with good softness.

Keywords : fatty polyamide, fatty carbamide, softener, all cotton fabrics.

1. 서론

각종 직물의 방축성과 방추성을 개선하기 위해서 수지가공 공정을 거치게 되는데, 이때 직물의 인열강도 및 내마모성 등의 저하를 막기 위하여 유연제를 병용처리하게 된다.

오늘날 많은 종류의 섬유용 유연제가 개발되어 그의 분류방법도 다양해져 이온별로 음이온성[1,2], 양이온성[3,4], 비이온성 유연제[5,6]로 나뉘고, 섬유종류에 따라 폴리에스테르 섬유용[7], 아크릴 섬유용[8], 나일론 섬유용[9], 셀룰로오스계[10] 및 혼방직물용[11] 등으로 구분된다.

본 연구에서는 셀룰로오스계 중 면섬유용 유연제를 연구과제로 정하였다. 면섬유용 유연제는 셀룰로오스 자체내 히드록시기가 많아서 유

연제의 관능성기와 화학결합을 통한 내구성유연제가 최근 개발되기 시작하였는데, 이온성에 따른 유연제 처리시의 장단점을 나열하면 다음과 같다.

양이온성 유연제는 섬유에 대한 친화력이 커서 저농도로 사용해도 부착량이 많아지며 우수한 유연성을 발휘하는데 그 구조중에 제1급 또는 제2급 아민을 함유한 것은 황변현상을 일으키고 형광염료와의 병용이 어렵다. 음이온성 유연제는 면직물에 처리시 백도가 증가되고 양호한 유연성과 형광염료와의 병용이 가능하나 음이온계이므로 pH가 낮아 수지병용성이 곤란하다. 비이온성 유연제는 수지병용성이 가능하고 황변현상과 형광염료와의 병용성은 음이온계 보다는 못하나 양이온계 보다는 좋은 결과를 보이

는데, 그러나 전반적으로 치명적인 단점은 거의 없다. 그러나 섬유에 대한 유연가공은 여러 가지 애로점이 많아 아직까지 면섬유용 유연제의 종류는 그다지 많지 않다[12-14].

본 연구에서는 지방산 폴리아미드 유기산염과 지방산 카르바미드 아크릴레이트 2종을 합성하여 유연제 원체로 정하고, 여기에 유연촉감 개선제로서 우지와 무수라놀린을 가한후, 뒤이어 유화제 및 물을 첨가하여 paste상의 비이온성 내구유연제를 제조하였다. 제조된 유연제를 면직물 시료에 대한 유연가공 처리를 행한 후 제반 물성값들을 검토함으로써, 면섬유용 내구성 유연제로서의 적용 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약품

유연제 원체의 합성 원료로 dodecanoic acid (Sigma Chemical사), hydroxyethylethylenediamine (Tokyo Kasei사), urea (국산 동양화학사), acrylic acid (Hayashi Pure Chemical사), docosanoic acid (Tokyo Kasei사), 2,2'-diaminodiethylamine (Aldrich Chemical사)의 1급시약을 그대로 사용하였다. 또한 유연촉감 개선제로 우지(Tokyo Kasei사)와 무수라놀린(Kanto Chemical사)을, 유연제 원체의 유화제로 polyoxyethylene (POE)(7) stearyl ether [한국포리올(주), Konion SA-7, 담황색 paste상, HLB 10.7]와 POE(50) oleyl ether [Nikko Chemical사, Nikkol BO-50, 담황색 고체상, HLB 18.0]의 2종류 특수정제품을 각각 사용하였다.

2.2. 지방산 폴리아미드 유기산염의 합성

500mL의 4구 플라스크에 dodecanoic acid 142.9g (0.73mol)을 넣고 가온하여 완전 용융시킨 후 80°C에서 hydroxyethylethylenediamine 74.3g (0.73mol)을 가하고 N₂ 기류하에서 180°C에서 4시간 내용물을 숙성하였다. 반응의 종말점은 산가를 측정하여 정하였고, 본 합성의 중간생성물인 연담황색 고상의 dodecamidoethylethanolamine (DEE)을 얻었다. 다음 온도를 160°C로 하강하고 urea 42.9g (0.73mol)을 40분간 걸쳐 서서히 첨가하였다. 이때 NH₃ 가스가 발생하였으며, 160°C에서 3시

간 반응을 지속시켜 NH₃ 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하였다.

제조된 반응생성물을 메탄올에 용해시킨 후 10배량의 노르말핵산에 적하시켜 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 모아 50°C, 5mmHg하에서 감압건조하여 연노랑색 고점도 투명액상인 1,3-di(dodecanoyl)-2,7-dioxy-6,8-di(2-hydroxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane (DDDT)을 얻었다.

DEE : yield 87%, AV 1.7, mp 88°C

DDDT : yield 79%

2.3. 지방산 카르바미드 아크릴레이트의 합성

500ml의 4구 플라스크에 docosanoic acid 238.0g (0.70mol)을 넣고 승온하여 완전 용융시킨 후, 80°C에서 2,2'-diaminodiethylamine 72.2g (0.70mol)을 가하고 N₂ 기류하 180°C에서 150분간 내용물을 숙성시켰다. 산가 측정을 통하여 반응의 중지 여부를 결정하였으며, 연담황색 고체상인 2-docosamido-2'-aminodiethylamine [DAE]을 얻었다.

다음 온도를 160°C로 유지하면서 urea 42.0g (0.70mol)을 40분간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 이때 NH₃ 가스가 발생하였고, 160°C에서 4시간 반응을 지속하여 NH₃ 가스의 발생이 완전히 중지되는 때를 반응의 종말점으로 정하였으며, 황색 투명 반고체상인 Ahcovel계 지방산카르바미드인 1,3-di(2-docosanoyl)-2,7-dioxy-1,3,6,8-tetraazacyclodecane [DDTC]을 얻었다.

별도의 250mL 4구 플라스크에 앞에서 얻어진 중간체인 DDTC 102.0g (0.11mol)을 가하고 50°C로 승온하여 완전 용융시킨 후, 가열하여 온도를 110°C로 맞춘 다음 acrylic acid 18.0g(0.25mol)을 동 온도에서 30분간 서서히 적하시켰는데 발열반응을 보였다. 그 후 115°C에서 4시간 동안 내용물을 숙성시켜 담황색 고체상의 지방산 카르바미드 아크릴레이트[DDTCA]를 얻었다.

DAE : yield 88%, AV 1.5, mp 67°C

DDTC : yield 86%, mp 35°C

DDTCA : yield 93%, mp 54°C

2.4. 비이온성 유연제의 제조

200mL의 3구 플라스크에 DDDT 6.5g, DDTCA 3.5g, 우지 3.2g 및 무수라놀린1.8g을 가하고 80°C로 승온하여 내용물을 완전용융시킨

후 2종류 유화제 Konion SA-7 2.5g과 Nikkol BO-50 1.5g을 각각 첨가시켰다. 다음 80℃의 온수 81mL를 3시간 동안 균일 교반하에 서서히 가하여 O/W형 유화시켰으며, 담황색 paste상 비이온성 유연제(NSC)를 제조하였다.

yield : 95%, pH (1%수용액) :

7.1, 점도(25℃) :

1.6poise (Viscometer B형)

2.5. 인열강도 측정

시료는 100% 면직물(60수)을 택하고, 단독처리시는 유연제 NSC 1~5wt%로 하여 30℃의 처리욕에서 1dip, 1nip padder로 2회 padding하여 90초간 침적시킨 후 wet pick-up은 75%로 하였다. 이들 처리시료는 90℃에서 5분간 예비 건조하고 160℃에서 2분간 열경화시켰다.

수지병용처리시는 섬유가공용 수지로서 Sumitex resin 850 (Sumitomo Chemical사, 에틸렌-우레아계) 10%와 촉매인 Sumitex accelerator MX (Sumitomo Chemical사제, 금속염계) 1.5%를 각각 택하였고 열경화는 140℃에서 4분간 하였으며, 이하 모든 조작은 앞의 단독처리시와 같게 하였다. 인열강도는 Elemendorf textile tearing tester (Daiei Kagaku Deii사제)로서 측정하였다.

한편 세탁시험은 S. J. K. Laundry tester (Showa Juki사제)를 사용하여 marseilles soap 0.5%, Na₂CO₃ 0.2% 및 물 100g으로 제조된 세정액 속에서 70℃에서 30초간 실시하였다.

2.6. 방추도 측정

방추도는 Crease recovery tester (Daiei Kagaku Seiki사제)로서 측정하였고, 배합 및 처리조건은 2.5절의 수지병용처리시와 같게 하였다.

2.7. 굴곡마모강도 측정

시료는 100% 면직물(40)수를 택하고, 수지병용처리시의 조성은 NSC 농도를 1~5wt%로 하고 수지로서 Sumitex resin 901 (Sumitomo Chemical사, 에틸렌-우레아계) 1.5%, Sumitex resin M-3 (Sumitomo Chemical사제, 멜라민계) 0.5%와 촉매인 Sumitex accelerator ACX (Sumitomo Chemical사제, 아민염계) 1.5%를 각각 택하였다. 처리조건은 2.5절과 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 90%가 되도록 하였다. 예

비조건은 100℃에서 5분간, 열처리는 150℃에서 3분간 경화시켰으며 Universal 법(JIS-1079)으로 측정하였다.

2.8. 형광증백도 측정

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 비이온성 유연제의 유화안정성

일반적으로 비이온성 유연제의 조성은 음이온성 유연제와 비슷하나 주요 성분의 대부분이 지방과 오일의 유화형으로 구성되어 있다.

앞의 2.4절에서 DDDT와 DDTCA는 유연제 원체로서 사용되었는데, DDDT는 Ahcovol형의 지방산 폴리아미드 유기산염으로서 이 계통은 직물에 까칠까칠한 독특한 촉감과 승고성 및 내세탁성을 부여하는 것으로 알려져 있다[15]. 또한 DDTCA는 지방산 카르바미드 아크릴레이트로서 면섬유에 내구성의 유연성 및 평활성을 주기 위함이다[16].

Griffin식[17]에 따른 유화제의 혼합 HLB값은 13.4로서 O/W형 유화작용의 범주내에 속하였고, 유연제 5% 수용액으로서 80℃에서의 안정 여부를 판별하는 수용액 유화안정성 시험결과, 오일 부유현상이 나타나지 않는 점으로 보아 유화제의 선정 내지는 사용량이 적정하였음을 알 수 있었다.

3.2. 인열강도 및 방추도

Fig. 1은 유연제 NSC를 면직물에 단독처리할 때의 처리농도에 따른 인열강도를 플롯한 것이

다. 미처리시 면직물의 경사와 위사의 인열강도 값이 각각 720g과 860g인데 비해 처리농도의 증가에 따라 인열강도와 상승하였으며, 적정 사용농도는 3wt%선인 것으로 나타났다.

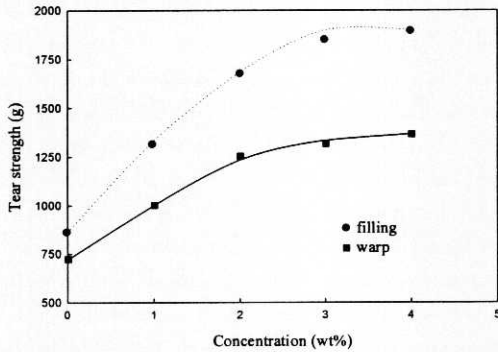


Fig. 1. Relationship between treating concentration and tear strength of NSC in initial treatment.

Fig. 2는 NSC를 수지병용처리했을 때의 농도에 따른 인열강도를 나타낸 것인데, 유연제 사용농도 1wt% 이하에서는 세탁전의 경사와 위사의 인열강도 값이 세탁 3회후의 값보다 높았으나 농도 2wt% 이상에서는 반대로 세탁 3회후의 인열강도 값이 더 높은 양호한 추세를 보여주었다. 따라서 내구성유연제임을 알 수 있었고, 대체로 유연제와 가공용 수지와와의 상용성도 좋은 것으로 나타났다.

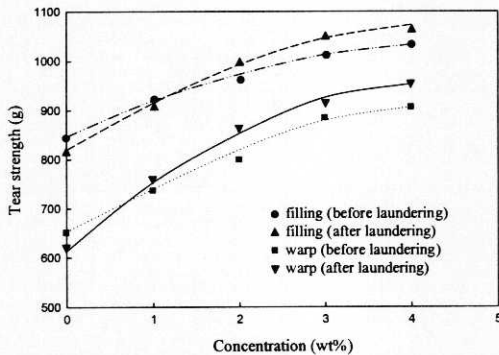


Fig. 2. Relationship between treating concentration and tear strength of NSC in conjunt treatment.

Fig. 3은 수지병용처리시의 NSC 농도에 방추

도 결과를 플롯한 것인데, 가공용 수지만 처리된 미처리시의 경우 면직물의 경사와 위사의 방추도 값이 각각 59%와 68%를 나타냈으나, 농도 증가에 따라 방추도 값이 상승되는 점으로 보아 상당한 유연성을 보유함을 알 수 있었으며, 적정 사용농도는 그림의 기울기로 보아 3wt%선인 것으로 나타났다.

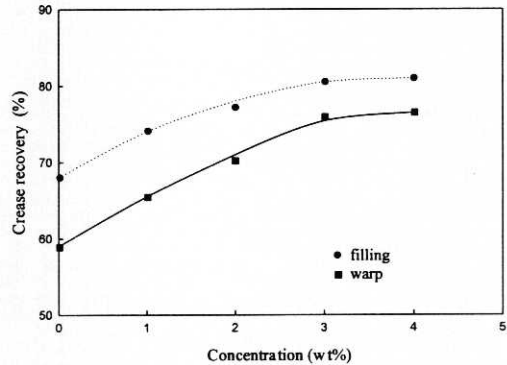


Fig. 3. Relationship between treating concentration and crease recovery of NSC in conjunt treatment.

3.3. 굴곡마모강도

유연제 NSC와 수지병용처리시의 농도에 따른 굴곡마모강도의 변화를 플롯하여 Fig. 4에 나타내었다. 대체적으로 NSC의 농도 증가에 따라 굴곡마모강도가 저하되지 않고 조금씩 향상되는 결과를 보여주었다.

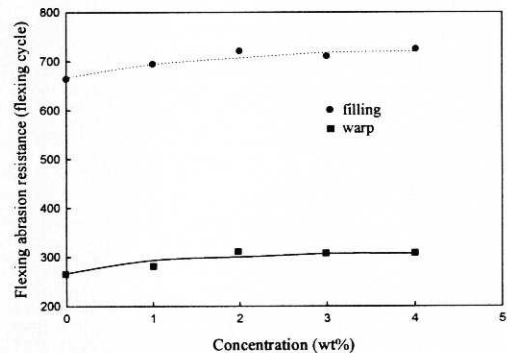


Fig. 4. Relationship between treating concentration and flexing abrasion resistance of NSC in conjunt treatment.

3.4. 형광증백도

형광염색된 면직물에 NSC로서 유연처리후의 백도 저해현상을 조사하기 위하여 2.8절에서와 같이 처리한 후의 결과를 Table 1에 표시하였다. 표에서와 같이 유연처리전 보다 NSC 처리후의 백도수치가 높은 것으로 보아 오히려 백도가 향상되는 결과를 보여주었다[18]. 이러한 현상은 Ahcovel형의 지방산 폴리아미드 유기산염인 DDDT와 지방산 카르바미드 아크릴레이트인 DDTCA 성분 때문인 것으로 보여지며, 표의 수치로 보아 이 2종의 유연제 원체에 대하여 앞에서 언급한 결과와 서로 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

Table 1. 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%
Softeners				
Blank	85.1	82.0	86.3	82.7
NSC	88.9	88.6	91.4	90.5

4. 결론

지방산 폴리아미드 유기산염과 지방산 카르바미드 아크릴레이트 2종을 합성하여 유연제 원체로 정하고 여기에 유연촉감 개선제인 우지와 무수라놀린을 가한후, 뒤이어 유화제 및 물을 첨가하여 O/W형의 비이온성 내구성유연제(NSC)를 제조하였다. 제조된 NSC로서 면직물에 유연가공한 다음 물성시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2종 유화제의 혼합 HLB 값은 13.4로 산출되었으며, NSC 수용액은 양호한 유화 안정성을 보여주었다.
2. 면직물에 대한 NSC의 적정 사용농도는 3wt%선이었으며, NSC 농도 1wt% 이상에서는 세탁전보다 3회 세탁후 인열강도 값이 오히려 증가되었다.
3. 따라서 NSC는 내구성유연제임이 입증되었으며, 각종의 물성값으로 보아 NSC는 양호한 유연성을 보유한 유연제임이 입증되었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. T. Mukai, Jpn. Patent 262489A2 (2001).
2. M. Matsumoto and I. Shimizu, Jpn. Patent 10140480A2 (1998).
3. S. Igarashi, H. Ogino, and H. Hirota, Euro. Patent 314141A2 (1989).
4. Y. Saso, T. Hashimoto, and K. Watanabe, Jpn. Patent 061081A2 (2002).
5. Y. Kawada, Jpn. Patent 10331061A2 (1998).
6. F. G. Foster, I. R. Kenyon, Euro. Patent 360392A2 (1990).
7. K. Yuki and M. Ikeda, Jpn. Patent 013026A2 (2002).
8. M. Orino, M. Shindo, and K. Kikuchi, Jpn. Patent 10251915A2 (1998).
9. T. Yoneda and S. Takei, Jpn. Patent 02047366A2 (1990).
10. Y. Kawaguchi and Y. Sekine, Jpn. Patent 178896A2 (2001).
11. Y. Chen, B. Collier, P. Hu, and D. Quebedeaux, *Text. Res. J.*, **70**, 443 (2000).
12. N. Kuwahara and S. Abe, Jpn. Patent 172860A2 (2001).
13. L. Mohan and S. Negi, *Paintindia*, **50**(10), 17 (2000).
14. E. Yoda, Jpn. Patent 10168759A2 (1998).
15. F. Tokiwa, "Surfactant", p. 169, Kao Corporation, Tokyo (1983).
16. H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **24**, 15 (1986).
17. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949).
18. M. Hirano, Jpn. Patent 47023705B4 (1972).