

무용제형 저기포성 정련제의 제조에 관한 연구

근 장 현 · 김 승 진 · 함 현 식 · 박 흥 수

· 명지대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 6월 1일 접수, 1993년 7월 26일 채택)

A Study on the Preparation of Solvent-Free Low Foaming Scouring Agents

Jang-Hyoun Keun, Seung-Jin Kim, Hyun-Sik Hahm, and Hong-Soo Park

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Yongin, Kyonggi 449-728, Korea

(Received June 1, 1993, Accepted July 26, 1993)

요 약 : Polyoxyethylene(30) octadecylbenzylammonium chloride(POAC), propylene oxide와 ethylene oxide의 블록 공중합체[p(PO-b-EO)glycol], Sedlan FF-200(FF-200) 및 polyoxyethylene(10) nonylphenyl ether의 술폰산-아민축합물(PSAC) 등을 블렌딩하여 무용제형 저기포성 정련제(LFSA)를 제조하였다. LFSA로서 여러 가지 물성시험을 해 본 결과, FF-200/POAC/p(PO-b-EO) glycol/PSAC/water(20g/10g/5g/5g/60g) 혼합물(LFSA-5)은 세정력, 침투력, 유화력, 알칼리 안정성 등이 양호하였으며, 수질오염에 대한 영향이 크지 않았다. LFSA-5의 정련효과는 정련전 후의 염색온도에 따른 염착률의 변화로서 확인하였는데, 정련전 PET 직물인 경우는 70℃에서 4.5%의 염착률을 나타내며 반하여, LFSA-5로서 정련된 직물은 1.3%의 염착률을 나타냄으로써 LFSA-5의 정련효과가 양호함을 알 수 있었다. 또한 LFSA-5는 Ross and Miles법에 의한 거품 생성 직후의 기포력이 포고 6mm로 나타났고, Ross and Clark법에 의한 기포력이 30℃에서는 포고 300mm 이하로, 80℃에서는 20mm를 각각 나타내어 양호한 저기포성 정련제임이 입증되었다.

Abstract: Solvent-free low foaming scouring agents(LFSA) were prepared by blending of polyoxyethylene(30) octadecylbenzylammonium chloride(POAC), block copolymer of propylene oxide-ethylene oxide[p(PO-b-EO) glycol], Sedlan FF-200(FF-200) and sulfonic acid-amine condensate of polyoxyethylene(10) nonylphenyl ether(PSAC). In consequence of several tests, FF-200/POAC/p(PO-b-EO) glycol/PSAC/water(20g/10g/5g/5g/60g) mixture(LFSA-5) showed good cleaning power, penetrating ability, emulsifiability and stability to alkali, and gave less problem in water pollution. Scouring effect of LFSA-5 was investigated by the change of percentage of exhaustion before and after scouring at various dyeing temperatures. The percentage of exhaustion of the unscoured PET fabric was 4.5% at 70℃, while that scoured with LFSA-5 was 1.3% at the same temperature, which proved LFSA-5 to be a good scouring agent. Moreover, the foaming power of LFSA-5 measured by Ross and Miles method was 6mm foam height immediately after foaming, and that measured by Ross and Clark method was less than 300mm foam height at 30℃, and 20mm at 80℃. As a result, LFSA-5 proved a good low foaming scouring agent.

1. 서 론

일반적으로 전처리 전의 섬유에 함유되어 있는 불순물에는 지방질, 단백질 등의 천연의 것과 방적, 편

직 등의 작업중에 부착되는 것의 2종류가 있는데, 이들은 수용성의 것도 있으나 대부분 물에 불용성의 유지 혹은 남 성분으로 구성되어 염색시에 염료용액 등의 섬유에의 침투를 방해해서 염색가공시 큰 장애요

인이 되는 것이다. 따라서 정련과정 중에 이러한 불순물을 분해, 비누화, 유화 및 산화작용 등에 의하여 제거하게 된다.

정련제의 원료로는 주로 계면활성제가 많이 사용되는데, 양적으로는 음이온성 정련제[1]가 많으나 최근에는 비이온성 정련제[2-6] 개발에 주력하고 있다.

그러나 최근의 섬유공업은 장치의 고속화 내지 제직, 제편시의 고속화로 다량의 유제가 사용됨으로써 종래의 범용정련제로는 충분한 정련이 안되어 염색시의 애로점과 정련시의 많은 기포발생으로 문제점이 생기게 되었다. 따라서 최근에는 정련제의 특징인 정련력, 세정력, 침투력, 습윤력 이외에 정련처리시 단독 혹은 NaOH나 Na_2CO_3 등의 알칼리 병용시에 저기포성을 나타내며, 또한 내알칼리성을 지닌 강력한 저기포성 정련제의 개발이 대두되었다.

가장 최근의 새로운 정련제 제조의 예로서는, Ba-teup 등[7]의 양모용 정련제, Drozd 등[8]의 α -sulfomethyl ester계 정련제 및 Rappe 등[9]의 polychlorinated dioxins와 dibenzo furans계 정련제 등이 등장하고 있으며, 또한 저자들은 전보[10]에서 용제형 저기포성 정련제를 제조하여 배합조건과 그에 따른 물성시험을 다룬 바 있다. 그러나 무용제형 저기포성 정련제의 제조에 관한 기록 내지 문헌 등이 아직까지 알려지지 않은 실정이다.

본 연구에서는 정련성, 가용화성 및 방오성[11]을 겸비한 polyoxyethylene[POE](30)octadecylbenzylammonium chloride와 소포성, 침투성 및 분산성을 지닌 propylene oxide와 ethylene oxide의 블럭공중합체[poly(PO-b-EO) glycol]를 직접 합성하고, 이들에 강력한 세정성과 소포성을 지닌 Sedlan FF-200과 저자 등[12]이 이미 합성한 습윤성과 유화성을 지닌 POE(10)nonylphenyl ether의 술폰산-아민 축합물 등을 혼합하여 수용성의 저기포성 정련제를 제조하였다.

본 연구에서 제조된 정련제의 정련효과, 세정력, 기포력, 침투력, 유화력, 알칼리 안정성 및 제품의 공해성시험 등 제반 성능 비교시험을 거쳐, 강력한 저기포성의 정련제로서의 거동여부를 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Konion SM-30(SM-30)은 한국포리올사제[POE

(30)octadecylamine ether, 구름점(cloud point) 84~92°C, HLB 16.6], ethylene oxide(EO)는 호남석유사제, Konix PP-2000(PP-2000)은 한국포리올사제[poly(PO) glycol, 평균분자량 2000, OH가 54~58, AV 0.03 이하] 및 세정성과 소포성을 지닌 Sedlan FF-200(FF-200)은 Sanyo Kasei사제(special POE alkyl ether derivative, 구름점 40~48°C) 정제품을 각각 그대로 사용하였다. 기타 일반시약은 Tokyo Kasei Kogyo 및 Sigma Chemical사제 1급 내지 특급시약을 그대로 사용하였으며, 양이온 염료는 일본 Mitsubishi Chemical사제 Diacryl Red Violet RL-F(C. I. Basic Violet 20)를 사용하였다. IR 분광분석은 JASCO A-100형, NMR 분광분석은 Varian Gemini 300형(300MHz)을 사용하여 각각 분석하였고, 세정력시험의 오염판의 반사율은 광전관 비색계 AKA형으로서, 정련시험시의 흡광도 측정은 Hitachi Seisaku Sho계 Spectrophotometer 124형을 각각 사용하였다.

2.2. POE(30) octadecylbenzylammonium chloride의 합성

200ml의 4구 플라스크에 SM-30 95.3g(0.06mol)을 넣고 benzyl chloride 8.9g(0.07mol)을 90°C에서 4시간 동안 서서히 적하시켰다. 이때 발열반응을 하였으며, 그 후 95°C에서 2시간 숙성시켜 반응을 완결하였다. 합성된 내용물을 소량의 아세톤에 녹인 후 다시 증류수에 가하여 미반응물질인 benzyl chloride를 제거한 다음 50°C, 3mmHg하에서 48시간 감압 건조시켜 황색 점조액상인 POE(30) octadecylbenzylammonium chloride(POAC)를 얻었다.

POAC : 수득량 88.3%

IR ν_{\max} (KBr, cm^{-1}) [13, 14] : 1120(C-O-C), 962(C-N of NR_4), 760(benzyl residue)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm) : 2.6(s, 4H, $-\text{CH}_2\text{N}$), 3.7~4.2(m, 26H, $\rightarrow\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$), 7.4~7.9(m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)

2.3. Poly(PO-b-EO) glycol의 합성

200ml의 4구 플라스크에 PP-2000 60.0g(0.03mol)을 넣고 질소분위기 하에 온도를 150°C로 올린 후 촉매인 KOH 0.02g을 가하고, 질소 투입을 중지하고서 EO 52.8g(1.2mol)을 200°C에서 4시간 동안 서서히 첨가하여 블럭공중합을 시켰다. 다음 다시

질소분위기 하에 200℃에서 80℃까지 내용물을 서서히 냉각시켜서 배출하였다.

얻어진 내용물을 소량의 메탄올에 용해시킨 후 증류수에 가하여 미반응물질인 PP-2000을 제거한 다음 55℃, 3mmHg 하에서 48시간 감압건조시켜 담황색 고상인 불력공중합체 poly(PO-b-EO) glycol을 얻었다.

p(PO-b-EO): 수득량 90.5%, 평균분자량 3800, 구름점 116℃, mp 58.3℃

IR ν_{\max} (KBr, cm^{-1}) [13, 14]: 1110(C-O-C), 1290(sec. C-O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 1.3(s, 1H, CH_3 C-O), 3.6~4.3(m, 7H, \rightarrow C- CH_2 -O)

2. 4. 수용성 정련제의 제조

대표적인 제조법은 다음과 같다.

200ml의 3구 플라스크에 FF-200 20g, POAC 10g, p(PO-b-EO) glycol 5g 및 POE(10)-nonyl-phenyl ether의 술폰산-아민 축합물(PSAC) 5g의 순서로 넣고, 70℃로 온도를 올려 혼합교반하면서 증류수 60g을 가하여 40분간 혼합시킨 후 25℃로 냉각시켜서 수용성 정련제(LFSA-5)를 제조하였다[12].

2. 5. 성능시험

2. 5. 1. 정련효과

시료직물은 polyethylene terephthalate(PET) 가공사 생지(grey)를 사용하였으며, 정련시험 조건은 다음과 같다.

액량비 1:50에서 80℃의 온수로 15초간 세척한 후에, 정련은 제조된 정련제 1.5g/l와 NaOH 4g/l를 취해 액량비 1:50에서 90℃에서 15초간 2회 반복처리 하였고, 그 후 상온에서 15초간 수세한 다음 건조시켰다.

다음 정련이 끝난 직물을 저온에서 양이온 염료로서 염색시킬 때의 양이온 염료에 대한 염착성을 조사하였는데, 염색조건은 Diacryl Red Violet RL-F 0.5g/l와 아세트산 0.1g/l를 취하고 액량비 1:100, 승온속도 1℃/min의 조건으로 30~70℃에서 초기단계의 염색을 하였는데, 염착률은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

염색시간 10분 간격으로 잔욕(시료)를 떠서 1ml씩 취하고 여기에 증류수 25ml씩 가하여 묽은 용액으로 만든 다음, 분광광도계로 흡광도를 측정하였다.

흡광도 범위는 0.5~0.8, λ_{\max} 은 541nm였으며, 이 값으로부터 염착률을 계산하였다.

$$\text{염착률}(\%) = 100 - \left(\frac{b}{a} \times 100\right)$$

단, a: 공시료의 흡광도

b: 시료의 흡광도

2. 5. 2. 세정력시험

표준오염판 제작은 연마세정시킨 냉연강판을 카본블랙 0.3wt%, 스펀들유(#60) 2.5wt%, 올레산 0.5wt% 및 사염화탄소 96.7wt%의 조성으로 된 침적액에 침적시킨 후 빼내어 사염화탄소를 증발시켜서 만듦이었다.

시험방법은 표준오염판을 각 농도의 정련제 용액중에 교반하지 않고서 일정시간 침적 후, 20℃의 정지 물 중에서 10초간 수세하여 건조시켰다. 다음 이 세정된 강판에 셀로판테이프를 붙여서 박리하면 오염판에 잔존하는 오염물이 테이프에 붙게 되는데, 이 테이프를 흰종이에 붙여, 오염판의 반사율을 광전관 비색계로 측정해서 아래식으로부터 세정률을 계산하였다[15].

$$\text{세정률}(\%) = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

단, R_o : 처음 흰종이의 표면반사율

R_s : 오염종이의 표면반사율

R_w : 세정 후 종이의 표면반사율

2. 5. 3. 기포력시험

기포력시험은 Ross and Miles법과 Ross and Clark법으로 측정하였다[16, 17]. Ross and Miles법은 1wt%의 정련제 수용액 250ml를 aspirator를 사용하여 250ml의 별도 용기에 가득 채운 후 이 용기를 거꾸로 하여 온도 30℃로 유지시킨 주칼럼의 상부에 얹어 놓은 후 위에서 250ml의 수용액을 흘러내려서 생기는 거품의 높이 즉, 포고(foam height)를 측정하는 방법인데, 정련제 수용액 전부가 칼럼의 하부에 도달 직후 및 1분 간격으로 기포력을 측정하였다.

Ross and Clark법은 시험용 수용액 200ml를 내경 5cm, 높이 100cm의 원통에 넣고 세공지름 40~50 μm 의 유리격막에 의해 공기를 연속적으로 보통 300~600cc/min의 속도로 흡인시킬 때의 그 포고를 측정하는 방법인데, 시험조건은 정련제 1wt% 수용액 단독 혹은 정련제 1wt%와 NaOH수용액 2wt%를

병용시켜서 각각 측정하였으며, 공기량은 400cc/min, 측정시간 1~10분 간격 및 측정온도는 30℃와 80℃를 각각 택하였다.

2.5.4. 침투력시험

Draves법[18]으로서, 정련제 1~10g/l과 정련제 각각에 대응하여 NaOH 5g/l로 고정시킨 혼합수용액을 각각 200ml씩 취하고 측정수온 30℃에서 수용액의 표면 위에 1cm×1cm의 면직물을 올려 놓고서 면직물이 수용액에 침투되어 가라앉을 때까지의 시간을 측정하였는데 10회 평균값으로 하였다.

2.5.5. 알칼리 안정성시험

정련제 2g/l과 NaOH 5~60g/l를 각각 혼합시킨 용액을 상온에서 24시간 방치 후의 내용물의 안정성을 육안으로 조사하였다.

2.5.6. 유화력시험

정련제 2g/l과 NaOH 2g/l의 혼합수용액을 500ml 취하고 온도를 80℃로 올린 후, 여기에 올리브유 0.5~3g씩을 각각 적하시켰을 때, 유화한계점의 올리브유 양을 측정해서 유화력을 평가하였다.

2.5.7. 공해성시험

제조된 정련제의 수질오염에 대한 공해성을 조사하기 위하여 정련제 1000ppm에 대한 BOD₅와 COD_{Mn} 양 측정[19] (KS M 0111)과 노르말렉산 추출물[20] (KS M 0111) 함유량을 각각 측정하였다.

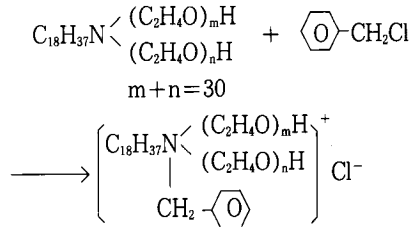
3. 결과 및 고찰

3.1. 무용제형 정련제의 제조

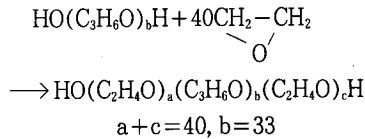
정련 혹은 세정이론에는 피정련물 내부에 정련용액이 침투하는 과정과, 오염을 고체면에서 분리하고 오염물을 분산시켜 보호하는 과정 및 오염물을 제거하는 과정의 3단계의 모형이 알려져 있는데, 침투 및 분리작용에는 습윤력과 침투력이, 오염물의 보호 및 제거작용에는 분산력, 유화력, 가용화력, 방오력 등이 좌우하게 된다[21].

앞의 2.2와 2.3에서 합성한 POAC와 p(PO-b-EO) glycol의 화학구조식을 Scheme 1, 2에 각각 나타내었다.

POAC는 이와 유사한 Chiddix 등[22]의 합성예를



Scheme 1. Synthesis of POAC.



Scheme 2. Synthesis of poly(PO-b-EO) glycol.

기초로 하여 제조하였으며, p(PO-b-EO) glycol은 일찍이 Jackson 등[23]이 밝힌 블럭공중합체인 R(C₂H₄O)_n(C₃H₆O)_mH 형태의 소위 RPE 비이온의 이론을 근거로 하여 제조하였다. 여기서 RPE 비이온의 R은 1관능성 개시제, P는 poly(PO) 사슬 및 E는 poly(EO) 사슬을 뜻한다.

본 실험에서 FF-200은 제정성과 소포성[12]을, POAC는 정련성, 가용화성 및 방오성[11]을, p(PO-b-EO) glycol은 소포성, 분산성 및 침투성[24]을, 또한 PSAC는 습윤성과 유화성[25]을 각각 지니고 있기 때문에 택하였으며, 모든 약제들이 물에 녹으며 내용물의 용해상태가 비교적 양호하였기 때문에 분산제는 별도로 가하지 않았다.

Table 1에 정련제 LFSA 제조시의 제반조건을 열거하였는데, 각종 약제들의 배합조건을 달리하였으나 LFSA-1에서 -12의 내용물 상태가 비교적 안정하였으며, 혼합온도 내지 시간은 제조공정상 큰 영향을 끼치지 않았다.

3.2. 정련효과 확인

정련효과시험은 정련 전후의 PET 가공사 생지에 염착속도가 빠른 염료에 의한 염착성을 조사하여 오염도를 판정하였는데, 정련이 잘되어 있으면 염색물에 의한 재오염이 잘 안되므로 결국 염착률이 작으면 정련효과가 좋다는 것을 뜻하는 것이다.

원래 PET 섬유 염색시는 분산염료를 택하여 보통 130℃에서 60분간의 고온고압염색 혹은 carrier(팽

Table 1. Preparation of Low Foaming Scouring Agent

Products	Blending materials				Blending conditions		
	FF-200 ^{a)} (g)	POAC ^{b)} (g)	p(PO-b-EO) ^{c)} (g)	PSAC ^{d)} (g)	Water (g)	Temp. (°C)	Time (min)
LFSA-1	—	10	5	5	80	60	40
LFSA-2	20	—	5	5	70	70	40
LFSA-3	20	10	—	5	65	70	40
LFSA-4	20	10	5	—	65	70	40
LFSA-5	20	10	5	5	60	70	40
LFSA-6	25	5	5	5	60	70	40
LFSA-7	15	15	5	5	60	70	40
LFSA-8	15	5	10	10	60	80	40
LFSA-9	20	10	10	—	60	80	40
LFSA-10	20	10	—	10	60	70	40
LFSA-11	25	10	5	5	55	75	40
LFSA-12	20	15	5	5	55	75	40

- a) FF-200 : Special POE alkyl ether derivative
 b) POAC : POE(30)octadecylbenzylammonium chloride
 c) p(PO-b-EO) glycol : Nonionic block copolymer of PO and EO
 d) PSAC : Sulfonic acid-amine condensate of POE (10) nonylphenyl ether

윤제) 보조약제의 도움 하에 100°C에서 60분간의 carrier 염색을 주로 하는데, PET섬유의 높은 결정성 및 배열도로 인하여 섬유가 치밀하여 염료의 침입을 방해하기 때문에 염착속도가 느리다[26]. 따라서 염착속도가 빠른 염료를 택해야 오염여부를 빨리 확인할 수 있기 때문에 2.5.1에서와 같이 염료 중 염착속도가 가장 빠른 아크릴 염료[27] 즉, Diacryl Red Violet RL-F를 택하였다. Diacryl염료 중 F형은 아크릴 염료 중에서도 가장 염착속도가 빠른 것으로 알려져 있다.

그러나 PET 직물에 아크릴 염료로서 염색하는 조건이 적합하지 않기 때문에, 일부러 강산을 사용하여 pH를 낮추어 염색성시험[28] 즉, 염색물의 오염도를 살펴본 것이다.

Fig. 1은 정련하지 않은 PET 직물과 LFSA-2와 -5로서 정련한 PET 직물에 대해서 염색온도에 따른 염착률의 변화를 나타낸 것인데, 정련전의 생지인 경우는 70°C에서 4.5%의 염착률을 나타내는데 반하여, LFSA-2와 -5의 경우는 2.2%와 1.3%로서 각각 나타났다. 따라서 LFSA-5로 정련된 직물의 정련효과

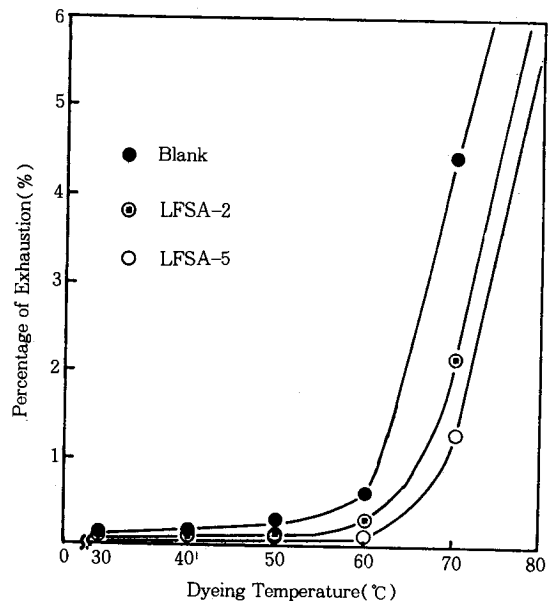


Fig. 1. Relationship between dyeing temperature and percentage of exhaustion of PET grey fabric before and after scouring. Dyeing condition : Diacryl Red Violet RL-F 0.5g/l, AcOH 0.1g/l, bath ratio 1 : 100

가 가장 양호함을 알 수 있었으며, LFSA-2의 정련 효과가 저하된 것은 LFSA-2에 정련성분인 POAC가 들어 있지 않은 결과로 판단된다.

3.3. 세정성

세정력시험에는 인공오염법(JIS K 3371)과 천연오염법(JIS K 3371)의 2가지 시험법이 있는데, 본 실험에서는 인공오염법을 택하였다. 인공오염법의 이론에 대하여는 일찍이 Snell[29]이 표면반사율과 카본블랙의 부착량과의 관계를 정립하였고, Utermohlen 등[30]은 오염직물의 잔존 카본블랙 양을 정량하여 정확한 카본블랙 제거율을 환산하였다.

Fig. 2는 LFSA 농도에 따른 세정력을 플롯한 것인데, 세정력은 LFSA-5, -11, -12는 좋게, LFSA-1, -7, -8은 나쁘게 나타났다. 우선 LFSA-5를 기준으로 잡았을 때 Table 1에서와 같이 LFSA-11은 LFSA-5와 비교하여 세정성분인 FF-200의 함유량이 많았으나 세정력은 LFSA-5와 거의 비슷하게 나타났고, LFSA-12는 정련성분인 POAC 함유량이 많았으나 LFSA-5보다 세정력이 저하됨을 알 수 있었다.

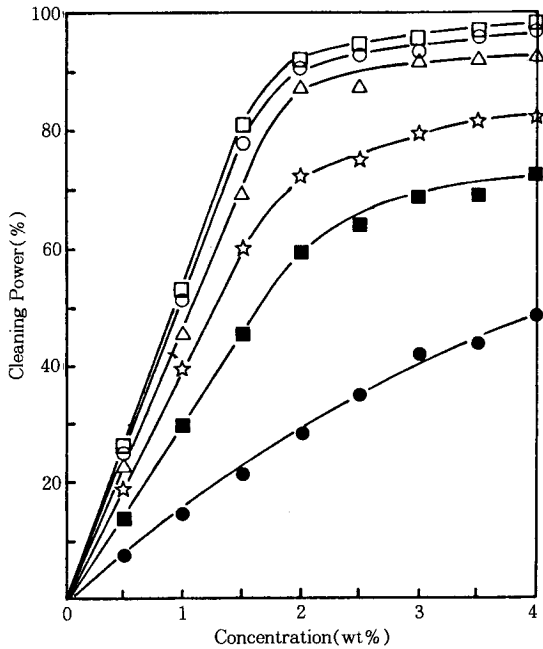


Fig. 2. Relationship between concentration of scouring agent and cleaning power at 40°C for 10 seconds cleaning. Scouring agents : LFSA-11(□), LFSA-5(○), LFSA-12(△), LFSA-7(☆), LFSA-8(■), LFSA-1(●).

이러한 현상은 3.1에서 지적한 바와 같이 정련제가 갖추어야 할 습윤침투력, 유화분산력 및 소포력 등이 LFSA-5에서 가장 잘 균형을 이루어[21] 세정력 상승작용을 일으킨 것으로 추측된다.

한편, FF-200 투입량이 다소 적은 LFSA-7, -8과 FF-200을 전혀 가지 않은 LFSA-1은 세정력이 현저히 떨어졌는데, 여기서 LFSA-1은 FF-200이 전혀 들어가지 않았음에도 불구하고 일부 세정력을 보유한 것은 LFSA-1 내에 p(PO-b-EO) glycol의 침투성분과 POAC 정련성분이 들어 있어서 세정효과를 약간 나타낸다고 생각된다.

LFSA-5와 -11은 처리농도 2wt%에서 91%와 92%의 세정률을 각각 나타냄으로써 양호한 세정력을 지님을 알았다.

3.4. 소포성

저기포성을 요구하는 분야는 펄프와 종이공업, 페인트 및 라텍스공업, 코팅공정, 비료, 섬유, 발효, 금

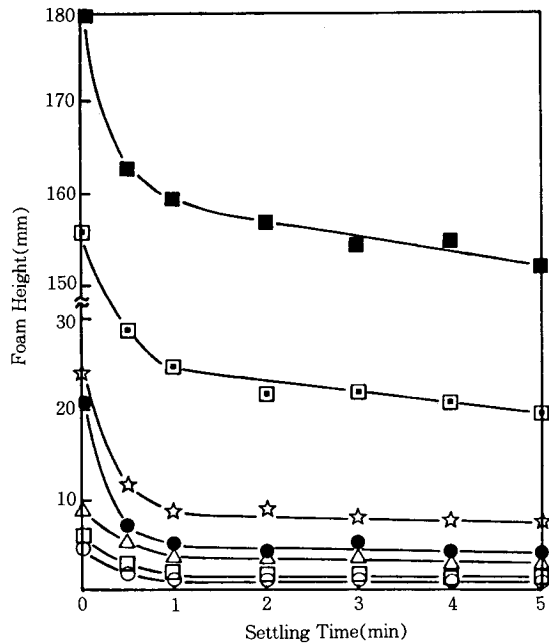


Fig. 3. Relationship between settling time and foaming power at 30°C by the ross and miles method. Scouring agents : Despol 300 Conc (■), LFSA-1 (□), LFSA-8(☆), 2-Ethyl hexanol(●), LFSA-12(△), LFSA-5(○), LFSA-11(○).

속표면처리, 접착제공업 및 염색공업 등 광범위한데, 여기서의 저기포성은 주로 소포성을 뜻하며 이에 관한 내용은 소포성 이론에서 취급하고 있다.

소포의 이론에는 파포기구[31]와 역포기구[32]가 있으며, 기포성시험에는 Ross and Miles법의 소포성능시험과 Ross and Clark법의 역포성능시험을 주로 많이 한다.

Fig. 3은 제조된 정련제 LFSA류, 소포성과 침투성을 지닌 유기용제인 2-에틸헥산을 및 시판용 범용정련제인 Despol 300 Conc(일본 Ipposha Oil Ind. 사제, 비이온계)를 택하여 Ross and Miles법에 의한 정치 시간에 따른 기포력을 플랫폼한 것인데, 조작 직후 포고가 Despol 300 Conc는 180mm, 2-에틸헥산올은 21mm인데 반하여, LFSA-11, -5, -12는 5mm, 6mm, 9mm의 값을 각각 나타냄으로써 3가지 모두 양호한 소포성을 나타내었다. 그러나 LFSA-8과 -1은 각각 24mm, 156mm로 2-에틸헥산올 보다도 높은

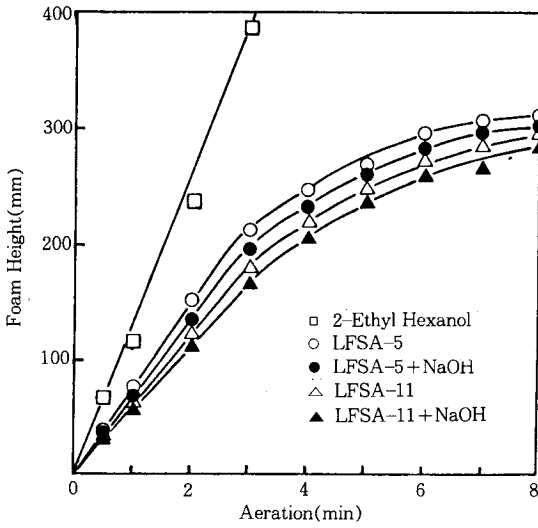


Fig. 4. Relationship between aeration time and foaming power at 30°C.

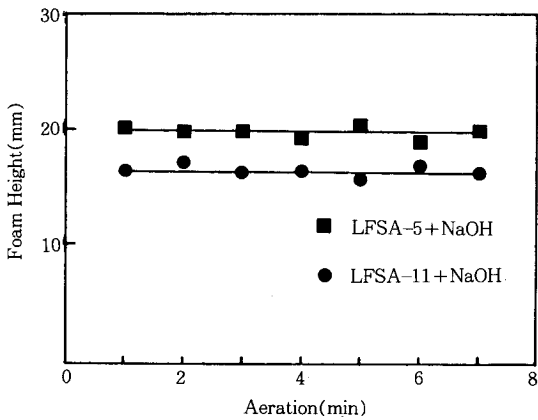


Fig. 5. Relationship between aeration time and foaming power at 80°C.

기포성을 보였는데, LFSA-8은 소포성을 지닌 FF-200의 부족으로, 또한 LFSA-1은 FF-200 성분은 전연 들어있지 않았으나 일부 소포성을 지닌 p(PO-b-EO) glycol의 첨가로 인하여 약간의 저기포성을 나타내어 Despol 300 Conc보다는 낮은 소포성을 나타낼 수 있었다.

Fig. 4~5는 Ross and Clark법에 의한 공기도입시간에 따른 기포력을 각각 나타낸 것인데, Fig. 4는 30°C의 저온에서 2-에틸헥산올과 LFSA-5, -11 단독 혹은 NaOH와의 병용처리했을 때의 결과로서, 2-

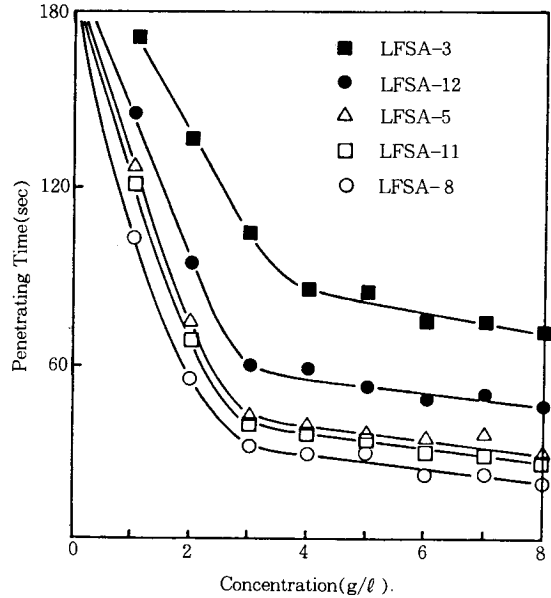


Fig. 6. Relationship between concentration of scouring agents and penetrating time at 30°C. Concentration of NaOH was fixed at 5g/l for all experiments.

에틸헥산올은 공기도입시간 3분에서 이미 포고 390mm에 도달하여 소포효과가 적었으나, LFSA-5와 -11은 1~4분까지는 급격한 포고현상을 보였으나 5분 이후부터는 다소 완만한 곡선을 나타내었으며, NaOH를 병용시는 단독처리시보다 포고가 조금씩 저하되었다.

여기서 정련제를 알칼리와 병용해서 기포력을 측정 한 것은 실제 정련제를 공업적으로 처리시 주로 단독보다는 알칼리와 병용해서 정련효과를 얻기 때문이다.

Fig. 5는 80°C의 고온에서 처리한 것인데, 저온과 고온을 구별해서 처리한 것은 공장 조업조건에서 정련시 상온보다는 80°C 정도의 고온에서 많이 처리하기 때문이며, 고온에서 처리하는 대개 알칼리와 병용처리를 많이 한다.

일찍이 Fineman 등[33]은 비이온성 활성제의 기포력과 온도와의 관계를 설정한 바 있는데, 비이온성 활성제는 구름점 이상부터 급격한 포고저하현상이 있음을 입증하였고, 또한 일반적으로 온도가 상승시 기포력이 저하된다고 밝힌 바 있다.

Fig. 5에서 LFSA-5, 11 모두 NaOH와 병용처리시 공기도입시간에 따른 포고값은 20mm와 16mm로서 위의 Fineman 등의 이론과 같이 고온에서 포고값

이 상당히 저하되었다.

따라서 Fig. 4~5의 결과를 미루어 LFSA-5, -11은 저온 및 고온의 소포와 역포성능시험에서 상당한 저기포성을 나타냄을 알았다.

3.5. 침투성

정련제는 반드시 침투력을 지녀야 하는데, 계면활성제 중 음이온과 비이온성 활성제가 주로 강한 침투력을 지니고 있다[24].

Fig. 6은 NaOH 5g/ℓ 로 고정시키고 정련제 농도에 따른 침투력의 변화를 플롯한 것인데, 정련제의 침투력의 세기는 LFSA-8 > LFSA-11 > LFSA-5 > LFSA-12 > LFSA-3의 순서로 나타났다.

이러한 현상은 정련제 제조시의 배합비에 관련된 것인데, 대체적으로 p(PO-b-EO)glycol 양의 많고 적음에 따라 침투력의 세기가 좌우되었고, LFSA-3의 경우는 p(PO-b-EO) glycol이 함유되지 않았음에도 불구하고 일부 침투력을 보유한 것은 세정성의 FF-200과 정련성의 POAC가 들어간 때문인 것으로 추측된다. 이는 세정성과 정련성의 성질 속에는 침투성이 공존하기 때문이다[34].

일반적으로 정련제의 사용량은 2g/ℓ 정도이고 처리시에 정련제와 NaOH 5g/ℓ 정도를 병용처리함으로써, 이 조건하의 LFSA-8, -11, -5의 침투력은 56sec, 70sec, 74sec로 각각 나타나 침투효과가 양호함을 알 수 있었다.

3.6. 내알칼리성과 유화안정성

제조된 정련제들의 NaOH에 대한 안정성을 Table 2에, 유화안정성을 Table 3에 각각 나타내었다.

Table 2에서 LFSA-5와 -8은 NaOH농도 50~60g/ℓ까지는 안정하여 양호한 알칼리 안정성을 보여주었고, LFSA-3, -11, -12는 나쁘게 나타났다. LFSA-3이 가장 나쁘게 나타난 것은 침투 분산성의 성분인 p(PO-b-EO)glycol이 들어있지 않기 때문이고, LFSA-5가 가장 좋게 나타난 것은 3.1에서 밝힌 정련제의 각종 물성성분들이 LFSA-5에서 가장 잘 균형을 이루어 내용물의 안정성을 가져온 때문인 것으로 판단된다.

한편 Table 3에서 LFSA-5와 -8의 유화안정성은 대체로 양호하였으나 LFSA-4, -11은 나쁘게 나타났다. LFSA-5가 가장 좋은 것은 위의 내알칼리성에서와 같은 이므로 추정할 수 있었고, LFSA-4와 -11

Table 2. Stability of Scouring Agents in NaOH Solutions

Scouring agents	NaOH concentration(g/ℓ)							
	5	10	20	30	40	50	60	70
LFSA-3	○	○	○	○	×	×	×	×
LFSA-5	○	○	○	○	○	○	○	×
LFSA-8	○	○	○	○	○	○	×	×
LFSA-11	○	○	○	○	○	×	×	×
LFSA-12	○	○	○	○	○	×	×	×

○ : Stable × : Unstable

Table 3. Emulsifying Stability of Scouring Agents

Scouring agents	Amounts of Olive oil(g)					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
LFSA-4	○	○	×	×	×	×
LFSA-5	○	○	○	○	○	×
LFSA-8	○	○	○	○	×	×
LFSA-11	○	○	×	×	×	×
LFSA-12	○	○	○	×	×	×

○ : Emulsified × : Separated

의 유화안정성이 불량인 것은 LFSA-4의 경우는 유화성분의 PSAC가 미함유된 때문에, 또한 LFSA-11은 혼합시에 FF-200의 과잉으로 인한 내용물의 불균형으로 각각 이러한 결과를 나타내었다고 추측되어진다.

3.7. 공해성

제조된 LFSA-5의 정련제를 선택하여 수질오염에 대한 공해성을 측정해 본 결과 LFSA-5 1000ppm에 대한 BOD₅는 125ppm, COD_{Mn}은 353ppm, 노르말렉산 추출물 26ppm 등으로 나타났다.

현재 우리나라는 각 제품 품목별의 기준치 혹은 규제치가 규정되어 있지 않으나, 위의 규격에 의한 선진국 예로 볼 때 BOD₅ 150ppm, COD_{Mn} 500ppm, 노르말렉산 추출물 40ppm 이내[20]에 들므로써, 앞으로 LFSA-5를 처리시에 수질오염에 대한 큰 문제점은 없는 것으로 사료된다.

3.8. 정련제의 성능 비교

지금까지 정련제의 각종 물성시험을 해 본 결과를 나열해 보면 다음과 같다.

LFSA-1은 세정력과 기포력, LFSA-2는 정련효과, LFSA-3은 침투력과 알칼리 안정성 및 LFSA-4

는 유화력이 각각 나쁘게 나타났다. LFSA-5는 정련 효과, 기포력, 알칼리 안정성 및 유화력 등이 양호하였으며, 세정력과 침투력도 대체로 좋게 나타났다. LFSA-8은 -5와 비교하여 FF-200과 POAC양은 적게, p(PO-b-EO) glycol과 PSAC양은 많이 취했는데 침투력, 알칼리 안정성 및 유화력은 좋게 나타났으나 그 반면 정련효과, 세정력 및 기포력 등이 결여되었다. LFSA-11과 -12는 -5와 비교하여 FF-200과 POAC를 과잉으로 취한 것인데 내용물의 불균형으로 인하여 세정력은 좋았으나 기타 여러 물성 등이 불량하였다.

따라서 본 연구에서 가장 적정한 저기포성 정련제는 LFSA-5 이었고, 2-에틸헥산올이나 시판용정련제보다 월등한 저기포성을 나타내었으며, 또한 여러 가지 물성치 결과를 미루어 앞으로의 공업적 응용이 기대된다. 그러나 앞으로의 연구에서 앞의 3.1에서 열거한 정련제의 기초물성인 침투성, 세정성 및 기포성 등의 배합에 따른 과학적인 이론정립이 더 규명되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

정련성, 가용화성 및 방오성을 겸비한 POE(30) octadecylbenzylammonium chloride와 소포성, 침투성 및 분산성을 지닌 poly(PO-b-EO)glycol을 직접 합성하고, 이들에 강력한 세정성과 소포성을 지닌 Sedlan FF-200과 POE(10) nonylphenyl ether의 슬론산-아민 축합물을 혼합하여 무용제형 저기포성 정련제(LFSA)를 제조하였다.

제조된 정련제로서 각종 물성시험을 해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 제조된 정련제 중 LFSA-5는 세정력, 침투력, 소포력, 알칼리 안정성 및 유화력 등이 비교적 좋았고, 재오염시험에서 PET 직물에 대해 1.3%의 극히 낮은 염착률을 보임으로써 양호한 정련효과를 나타내었다.

2. LFSA-5는 Ross and Miles법에 의한 조작 직후 기포력이 포고 6mm로 나타났고, Ross and Clark법에 의한 기포력이 30℃에서는 포고 300mm 이하로, 80℃에서는 20mm를 각각 나타내어 양호한 저기포성 정련제임을 알았다.

3. LFSA-5는 1000ppm에 대한 BOD₅ 125ppm, COD_{Mn} 353ppm 및 노르말헥산 추출물 26ppm 등의 값을 나타내어 저공해성 정련제임이 입증되었다.

참고문헌

1. M. E. Trounson, J. R. Mclaughlin, and P. W. Robinson, *Text. Res. J.*, **58**, 455 (1988).
2. A. J. Sabia, *Text. Chem. Colorist*, **12**, 178 (1980).
3. G. P. Sheridan, *Dyer*, **164**, 28 (1980).
4. A. J. Sabia, *Am. Dyest. Repr.*, **71**, 45 (1982).
5. S. M. Gawish, *Am. Dyest. Repr.*, **73**, 38 (1984).
6. G. A. Ayala, S. Kamat, E. J. Beckman, and A. J. Russell, *Biotechnol. Bioeng.*, **39**, 806 (1992).
7. B. O. Bateup and J. J. Warner, *Text. Res. J.*, **58**, 707 (1988).
8. J. C. Drozd and D. D. Desai, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 59 (1991).
9. C. Rappe, R. Andersson, K. Lundstroem, and K. Wiberg, *Chemosphere*, **21**, 43 (1990).
10. E. K. Park, H. S. Park, and Y. K. Kim, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **4**, 358 (1993).
11. W. Kling, *Melliand Textilber*, **44**, 954 (1965).
12. E. K. Park and H. S. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 232 (1993).
13. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface-active Agents by Infrared and Chemical Methods", John Wiley and Sons Inc., Sydney (1962).
14. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 4th ed., Methuen and Co. Ltd., London (1966).
15. Jpn. Oil Chemists' Asso., "Fats and Oil Handbook", P. 720, Maruzen, Tokyo (1971).
16. A. N. Wrigley, F. D. Smith, and A. J. Stirton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 39 (1957).
17. L. Osipow, F. D. Snell, and A. Finehler, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1454 (1956).
18. J. K. Weil, R. E. Koos, W. M. Linfield, and N. Parris, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 874 (1979).
19. V. P. Schoberl and K. J. Bock, *Tenside*, **17**, 262 (1980).
20. H. S. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **15**, 32 (1978).
21. J. G. Stewart and C. S. Whell, *Text. Res. J.*, **30**, 903 (1953).
22. M. E. Chiddix and R. L. Sundberg, U. S. Patent

- 2,759,975 (1956).
23. D. R. Jackson and L. G. Lundsted, U. S. Patent 2,677,700 (1954).
24. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", pp. 216~225, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
25. Jpn. Oil and Fats Co., *Ibid.*, 237(1987).
26. J. Crank and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 10 (1951).
27. P. L. Meunier, *Am. Dyest. Repr.*, **40**, 1 (1951).
28. B. Kramrish, *J. Soc. Dyers and Cols.*, **G3**, 83 (1957).
29. F. D. Snell, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **27**, 63 (1950).
30. W. P. Utermohlen and M. E. Ryan, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2882 (1949).
31. J. H. Schulman and T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1337 (1938).
32. L. O. Gunderson, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1343 (1948).
33. M. N. Fineman, G. L. Brown, and R. J. Myers, *J. Phys. Chem.*, **56**, 963 (1952).
34. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", pp. 285~287, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).