

## 도데실기를 함유한 제4급 암모늄염의 합성과 감량촉진제로서의 응용

박진우 · 함현식 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

## Syntheses of Quaternary Ammonium Salts Containing Dodecyl Group and Theirs Applications as Weight Loss Accelerating Agents

Park, Jin-Woo · Hahm, Hyun-Sik · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received March 30, 1995)

### ABSTRACT

Some weight loss accelerating agents, dodecyltrimethylammonium chloride(DTAC), dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB), dodecyldimethylammonium chloride(DDBAC), polyoxyethylene(2) dodecylbenzylammonium chloride(PDBAC), and 1-(2-hydroxyethyl)-1-benzyl-2-undecylimidazolium chloride(AEUIC), were synthesized.

As a result of weight loss treatment of the weight loss accelerating agents with NaOH to PET fiber, the increase of weight loss was the order of PDBAC > DDBAC > DTAC > DTAB > AEUIC. Among the weight loss accelerating agents, AEUIC hardly showed weight loss effect, and it was separated into two layer in the NaOH solution at the treatment concentration above 6g/L, but POBAC showed good weight loss effect of 21% that approach almost to a theoretical weight loss, 21.6%, at the concentration above 8g/L.

### I. 서 론

의류 생활수준이 향상됨에 따라 옷에 대한 착용감, 외관, 색상 등 다방면에 걸쳐 관심이 고조되고 있다. 특히, poly(ethylene terephthalate)(PET) 섬유는 표피의 강인성<sup>1, 2)</sup> 때문에 촉감이 현저히 저하되는데, 직물의 표면외각을 제거해서 견에 유사한 좋은 촉감을 얻는 것은 필수적이다.

PET 섬유의 촉감개선에 대한 감량가공은 일찍이 영국의 Hall 등<sup>3)</sup>에 의해 거론되었고, 그 후 Du Pont

사<sup>4)</sup> 및 ICI사 등<sup>5)</sup>에서 많은 연구가 진행되었는데, 특히 ICI사는 알칼리 감량가공에 제4급 암모늄염을 알칼리와 병용처리하여 견과 비슷한 촉감을 얻고 가수분해 속도를 촉진시킬 수 있었다.

PET 섬유에 대한 감량은 주로 알칼리를 단독처리해서 소기의 목적을 달성하였으나<sup>6, 7)</sup> 견과 비슷한 촉감을 얻기 위해서는 높은 감량률이 요구되어, 결국 고농도의 NaOH가 필요하고 또한 가수분해 속도를 높혀 단시간 내에 감량이 될 수 있도록 하기 위해서 감량촉진제가 필요하게 되었다. 물론 알칼리와 감량촉진제를 병용처리시 섬유질이 약해지거나 직물내부에 균일하

게 빠른 속도로 침투가 어려운 단점 등이 있으나 근간에 이르러 액류염색기와 연속염색기 사용으로 거의 해결되고 있다.

감량촉진제는 직물내부에의 짧은 시간내 침투속도가 알칼리 단독처리 보다는 못하지만, 감량가공시 수용액 중의 수산이온의 구핵반응성을 현저히 증가시켜서 가수분해 속도를 촉진시키는 역할을 하며, 이에 관한 연구도 국내외적으로 많이 보고되고 있다.<sup>8~11)</sup> 그러나 감량촉진제 합성에 관한 총체적인 보고는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 dodecyltrimethylammonium chloride, dodecyltrimethylammonium bromide, dodecyltrimethylbenzylammonium chloride, polyoxyethylene(2) dodecylbenzylammonium chloride 및 1-(2-hydroxyethyl)-1-benzyl-2-undecylimidazolium chloride를 각각 합성하여 PET 이형단면사 직물에 알칼리와 함께 병용처리한 후, 그들의 감량률을 측정하여 고급알킬 제4급 암모늄염 형과 고급알킬 이미 다졸린염 형의 감량효과를 총체적으로 비교검토하였으며 감량촉진제로서의 공업적 응용도 알아보았다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시 약

Polyoxyethylene(2) dodecylamine은 일본 Kao Soap사의 정제품 Amiet-102를 그대로 사용하였고 methyl chloride, methyl bromide, benzyl chloride, dimethyldodecylamine, n-dodecanoic acid, hydroxyethylethylenediamine 등은 Junsei Chemical사제, Tokyo Kasei Kogyo사제 및 Fluka Chemie 사제의 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다.

### 2. Dodecyltrimethylammonium Halide의 합성

교반기, 온도계, 환류냉각기 및 적하깔대기를 장치한 200mL의 4구 플라스크에 dimethyldodecylamine 21.3g(0.1mol)을 넣고 60°C에서 40분간 methylchloride 5.1g(0.1mol)을 서서히 적하시켰다. 이때 격렬한 발열반응을 하였으며 계속 온도를 올려 90°C에서 4시간 내용물을 숙성시켜서 dimethyldodecylamine을 4급 암모늄화 시켰다. 물에 완전히 용해되는 것을 반응종말점으로 하여 무색투명 액상의 4급화물인

dodecyltrimethylammonium chloride(DTAC)를 얻었고, DTAC에 증류수 74mL를 가하여 균일교반하여 건조기 내에서 보관하였다(yield 87.5%).

또한 dimethyldodecylamine 17.8g(0.084mol)에 methyl bromide 8.0g(0.084mol)을 적하시키고 이하 모든 조작은 위와 같이하여 제4급 암모늄화물인 dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB)을 얻었고, 증류수 74mL를 가하여 건조기 내에서 보관하였다(yield 85.2%).

### 3. Dodecyltrimethylbenzylammonium chloride의 합성

4구 플라스크에 dimethyldodecylamine 15.7g(0.074mol)을 넣고 증류수 70mL 및 내용물의 투명도 조절을 위하여 sec-BuOH 5.0mL를 가한 후 70°C에서 50분간 benzyl chloride 9.4g(0.074mol)을 서서히 적하시켰다. 이때 발열반응을 하였으며 계속 온도를 올려 95°C에서 5시간 내용물을 숙성시켜서 무색투명 액상의 제4급 암모늄화물인 dodecyltrimethylbenzylammonium chloride(DDBAC)를 얻었다(yield 90.3%).

### 4. Polyoxyethylene(2) dodecylbenzylammonium chloride의 합성

4구 플라스크에 Amiet-102 17.1g(0.063mol)을 취하여 N<sub>2</sub> 분위기하에 가온하여 내용물을 완전 용융시킨 후, benzyl chloride 8.0g(0.063mol)을 90°C에서 3시간 적하시켰다.

다음 95°C에서 2시간 내용물을 숙성시켜 polyoxyethylene(2) dodecylbenzylammonium chloride(PDBAC)를 얻었으며, 냉각 후 증류수 75mL를 가하여 보관하였다(yield 81.9%).

### 5. 1-(2-Hydroxyethyl)-1-benzyl-2-undecylimidazolium chloride의 합성

4구 플라스크에 n-dodecanoic acid 50.0g(0.25mol)와 크셀렌 50mL를 넣고 60°C로 서서히 가온하면서 hydroxyethylethylenediamine 26.0g(0.25mol)를 65°C에서 40분간에 걸쳐 적하시켰다. 80°C부터 N<sub>2</sub>가스를 흡인시키고 140°C에서 3시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크셀렌과 탈수된 물을 분리

시켜 물을 회수하였고, 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 후에 190°C에서 5시간 내용물을 숙성시켰으며, 반응의 종결은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다. 생성된 담황색의 1-(2-hydroxyethyl)-2-undecylimidazoline(AEUI)을 55°C로 가온하여 이소프로필 알코올에 녹인 다음 다량의 아세톤에 적하하여 침전시켜 미반응 물질을 제거하였다(yield 82.1%, AV 2.6, dehydration 8.8mL(Calcd. 9mL)).

다음 AEUI를 제4급 암모늄화시키기 위하여 AEUI 17.0g(0.063mol)을 취하여 N<sub>2</sub> 분위기하에 가온하여 내용물을 완전 용융시킨 후, benzyl chloride 8.0g(0.063mol)을 90°C에서 4시간 적하시켰다. 95°C에서 3시간 내용물을 숙성시켜 1-(2-hydroxyethyl)-1-benzyl-2-undecylimidazolium chloride(AEUI-C)을 얻었고, 90°C의 증류수 75mL를 교반하에 서서히 가하여 paste상 물건을 얻었다(yield 89.5%, mp 74°C).

## 6. PET 섬유에의 감량가공

### 1) 시료 및 처리조건

시료는 100% PET 이형단면사 직물로서 호발, 정련한 것을 사용하였으며, 처리조건은 다음과 같다.

감량촉진제로서는 앞에서 합성한 DTAC, DTAB, DDBAC, PDBAC 및 AEUIC를, 알칼리 약제는 NaOH를 사용하였으며, 처리방법은 침적법<sup>12)</sup>으로 하였다.

감량 후 은수세정은 90°C에서 10분간, soaping은 marseilles soap 2g/L로서 90°C에서 30분간 하였다. 그 후 물로 세정한 뒤, 아세트산(90%) 수용액 3mL/L를 사용하여 60°C에서 20분간 산 세정을 하여 중화시켰다.

### 2) 감량률의 측정

NaOH와 감량촉진제 처리전의 시료와 처리후의 시료는 각각 50°C로 조절된 진공건조기 내에서 3시간 건조시킨 후 데시케이터 중에 방치하고서 시료의 중량을 측정하여 다음식에 의해 실제 감량률을 계산하였다.

$$\text{실제 감량률(\%)} = \frac{\text{처리전의 중량} - \text{처리후의 중량}}{\text{처리전의 중량}} \times 100$$

한편 이론 감량률<sup>13)</sup>은 사용된 NaOH 전체량이

PET를 가수분해 하는데 전부 소비되었다고 생각했을 때의 감량률로 다음식으로 표시된다.

$$\text{이론 감량률(\%)} = \frac{192 \times \text{NaOH 사용 \% (owf)}}{80}$$

단, owf는 "on the weight of fiber"를, 192는 PET 구조단위의 분자량을, 또한 80은 NaOH 2몰의 분자량을 각각 나타내었다.

## III. 결과 및 고찰

앞의 실험항에서 각각 합성한 화합물들은 모두 유기 계면활성제에 속하는데, DTAC와 DTAB 합성은 Shapiro 등<sup>14)</sup>의 제2급 아민과 methyl chloride를 alkaline scavenger의 존재하에 dialkyl dimethylammonium chloride를 제조한 예를 기초로 하여, DDBAC 합성은 Wakeman 등<sup>15)</sup>이 benzalkonium chloride를 제조한 예로서, PDBAC 합성은 Park<sup>16)</sup>의 polyethoxylated octadecylbenzylammonium halide의 제조 예로서, 또한 AEUIC 합성은 Park 등<sup>17)</sup>의 1-behenoyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride의 제조 예를 각각 기초로 하여 제조하였다.

위에서 거론한 바와 같이 본 실험에서 제조한 각종 합성물의 합성 공정과 유사한 공정이 대부분 이미 알려져 있기 때문에 동 합성물들의 물성 특성 및 구조 확인 등은 생략하였다.

### 1. 적정 처리농도

Farrow 등<sup>18)</sup>은 NaOH로 섬유표면을 처리하면 장력저하가 일어나고, NH<sub>3</sub> 혹은 methylamine 등의 유기염으로서 PET 섬유에 처리하면 처음에는 섬유의 비결정성 영역을 통하여 침투되어 들어가 에스테르 결합을 분해시키고 나중에는 결국 물성이 저하된다고 발표하였다. 그러나 한편으로는 이러한 감량가공을 통하여 PET 섬유의 표피를 제거해 견과 같은 수준의 촉감을 얻을 수 있는 장점도 언급하였다.

본 실험에서는 감량가공시에 NaOH와 감량촉진제를 병용시켰는데, NaOH의 사용량은 9%(owf)로 고정시키고 액량비 50:1, 처리조건은 100°C에서 60분간 하였는데 기타 처리조건은 II. 6과 같은 방법으로 하

였다.

이 조건하에 이론감량률은 21.6%였으며, 감량촉진제들의 처리농도에 따른 감량률 변화를 살펴보았다.

Fig. 1은 DTAC, DTAB, DDBAC, PDBAC 및 AEUIC의 처리농도에 따른 감량률을 플롯한 것인데, 감량효과가 좋은 PDBAC와 DDBAC의 경우 처리농도 6g/L 이하에서는 심한 감량률 변화를 나타내었고 9g/L 이상의 농도에서는 감량률에 큰 차이가 없으므로 미루어 적정 처리농도는 8~9g/L 선이었다.

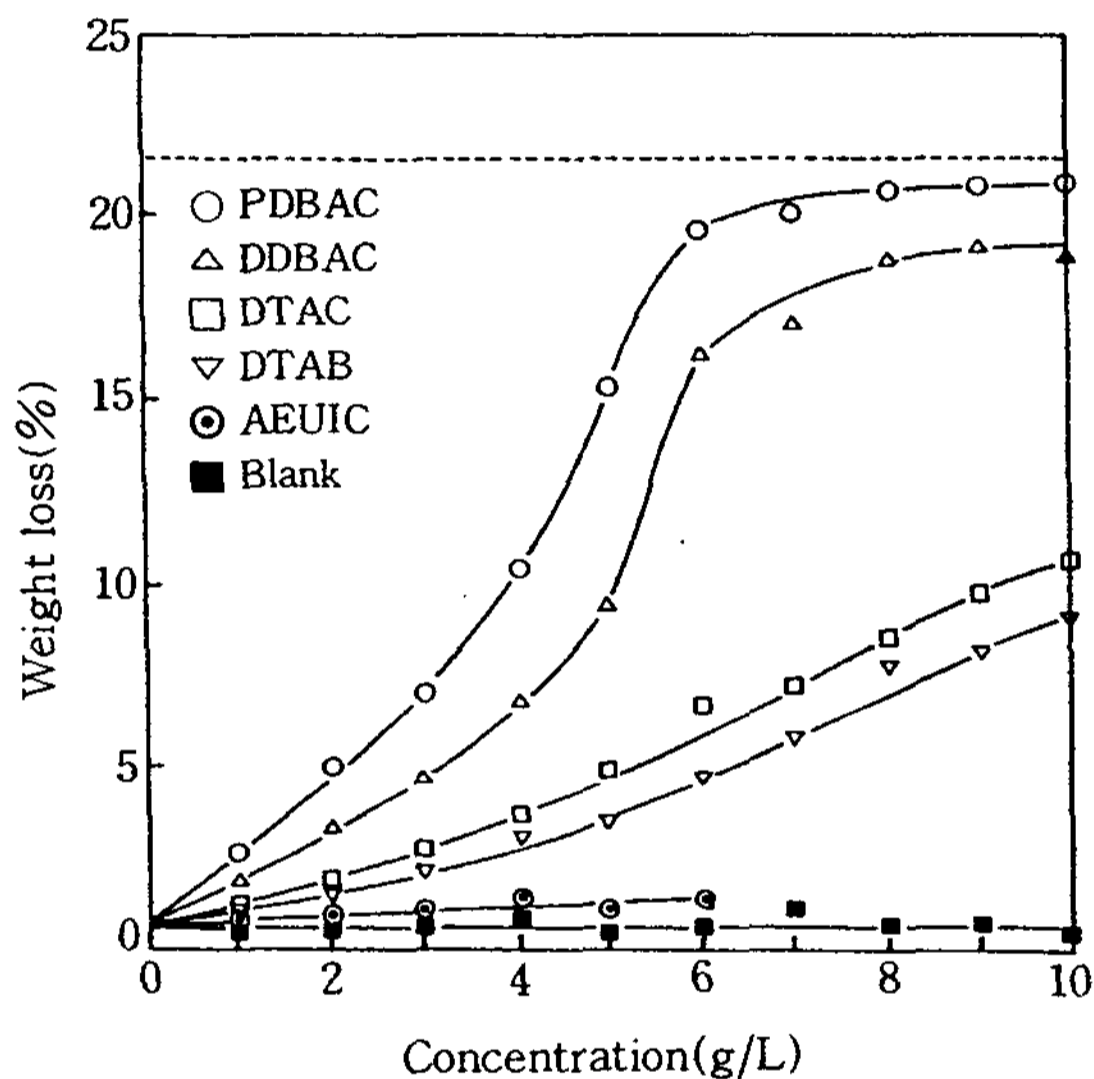


Fig. 1. Relationship between weight loss and concentration of accelerating weight loss agents in NaOH solution at 100°C for 60 minutes(dotted line : theoretical weight loss of 9%(owf) NaOH solution).

### 2. 제4급 암모늄염과 이미다졸린염 형의 감량률 비교검토

앞의 Fig. 1에서와 같이 감량률 증가는 PDBAC > DDBAC > DTAC > DTAB > AEUIC의 순서로서 PDBAC 즉, ethylene oxide 2몰 부가 암모늄염의 감량효과가 가장 좋아서 처리농도 8g/L 이상에서는 감량률이 21%로서 이론감량률 21.6%선에 육박하고 있었다.

또한 같은 구조의 화합물을 제4급 암모늄화시킬 때 methyl halide 보다 benzyl chloride로서 양이온화시킨 쪽이 감량효과가 훨씬 우수하였으며, methyl hal-

ide 중에서도 methyl bromide 보다는 methyl chloride 쪽의 감량효과가 다소 좋게 나타났다.

한편 알킬이미다졸린 형 즉, AEUIC의 경우는 감량효과가 거의 없었고, 특히 농도 6g/L 이상에서는 내용물의 분리현상을 보여서 감량률 측정이 불가능하였다. 이는 NaOH와 AEUIC 간의 상용성 결여로 수용액상에서 내용물이 불안정하여 결국 AEUIC가 강알칼리속에서 응결되어 2층으로 분리됨으로써 직물에 처리가 불가능하기 때문이었다.

### 3. 처리온도 및 시간에 따른 감량효과

감량촉진제인 DTAC, DTAB, DDBAC 및 PDBAC의 양은 8g/L로 고정시키고 기타 처리조건은 II. 6 혹은 III. 1과 같게하여 처리온도 및 시간에 따른 감량률을 비교검토하였다.

Fig. 2는 감량촉진제의 처리온도에 따른 감량률 나타낸 것인데, 100°C 이하 저온에서는 감량률 변화가 심하게 나타났으나 100°C 이상에서는 감량률 변화가 거의 없었다. 따라서 100°C 부근이 적정 처리온도임을 알았다.

Fig. 3은 처리시간에 따른 감량률을 플롯한 것인데,

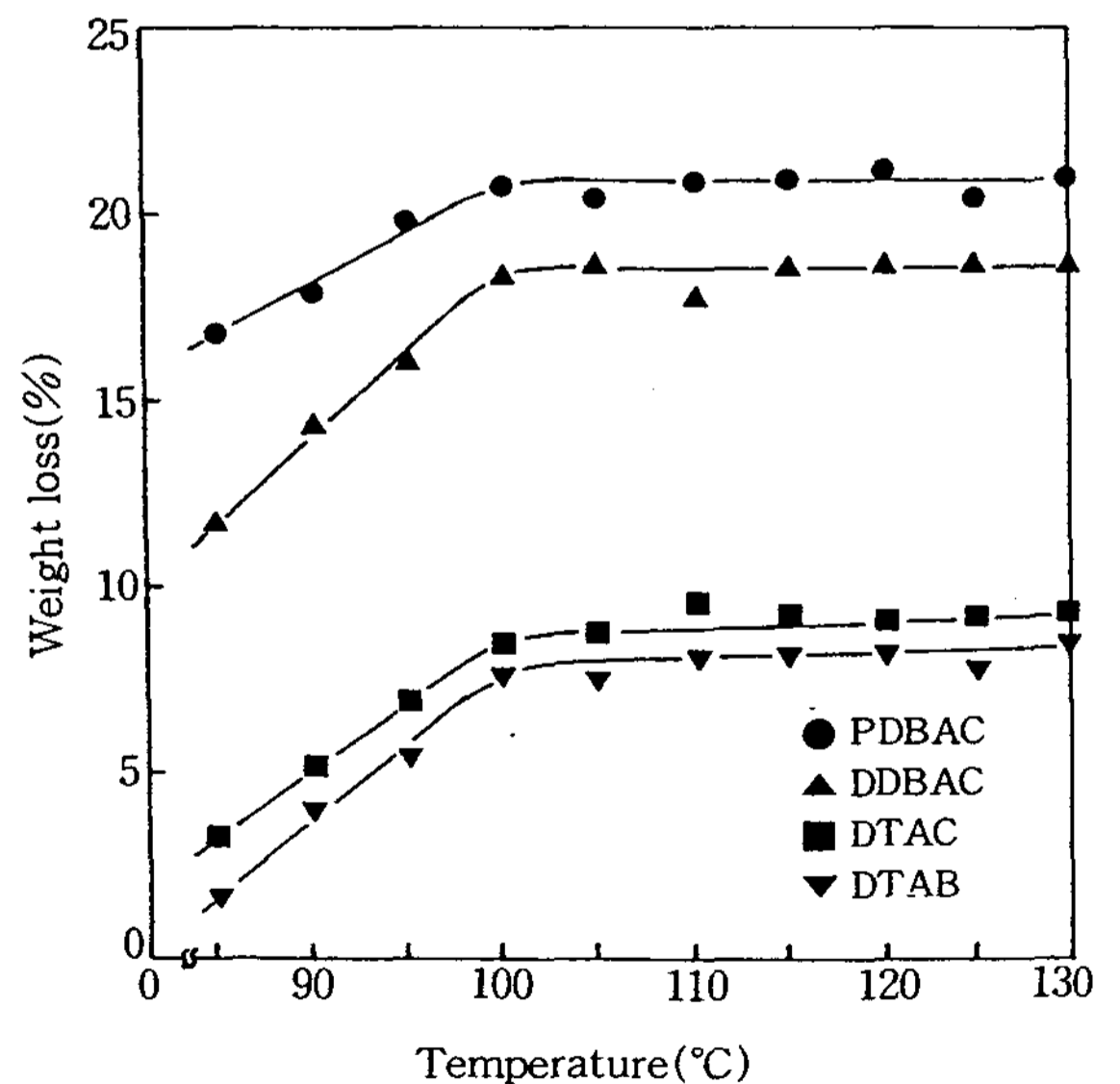


Fig. 2. Relationship between weight loss and treating temperature of accelerating weight loss agents in NaOH solution: bath ratio, 50:1; treating time 60 minutes.

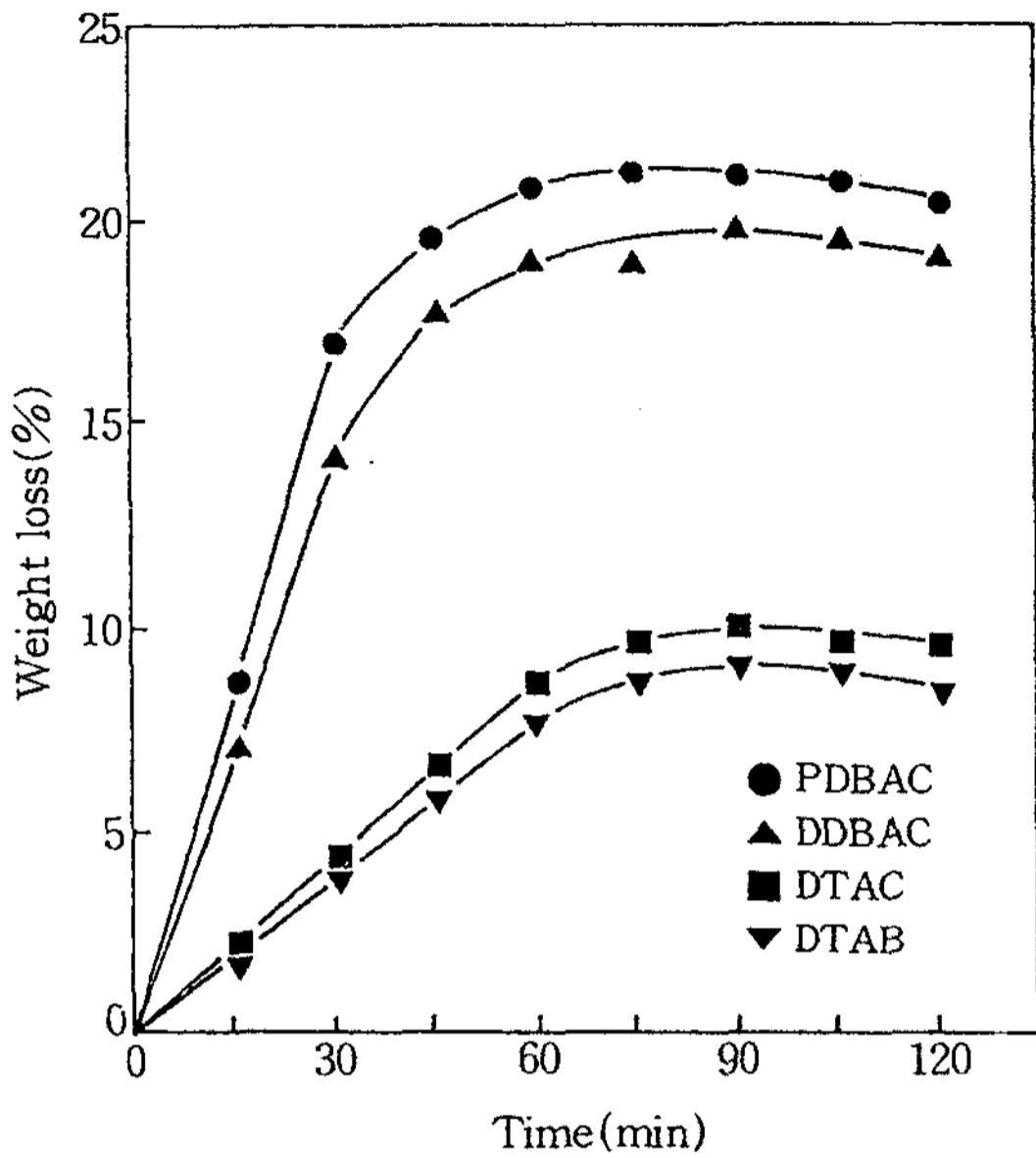


Fig. 3. Relationship between weight loss and treating time of accelerating weight loss agents in NaOH solution: bath ratio, 50:1; treating temperature 100°C.

감량촉진제 모두 60~90분이 적정 처리시간이었고 그 중 90분에서 최고의 감량률을 나타냈으며, 120분 이상에서는 오히려 감량률이 조금씩 저하되었다. 이러한 현상은 장시간 감량가공을 행하면 PET 섬유에 가수분해로 떨어져 나온 ethylene glycol, sodium terephthalate 혹은 oligomer 등이 PET 섬유에 재오염<sup>19)</sup> 되어 감량률을 저하시키는 것으로 사료되어진다.

#### IV. 결 론

PET 섬유에 대한 감량촉진제를 제조하기 위하여 dodecyltrimethylammonium chloride(DTAC), dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB), dodecyltrimethylammonium chloride(DDBAC), polyoxyethylene(2) dodecylbenzylammonium chloride(PDBAC) 및 1-(2-hydroxyethyl)-1-benzyl-2-undecylimidazolium chloride(AEUIC)를 합성하였다.

동 화합물을 NaOH와 병용으로 PET 섬유에 감량가공 처리를 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 감량률 증가는 PDBAC > DDBAC > DTAC >

DTAB > AEUIC의 순서로서, 이중에서 PDBAC는 처리농도 8g/L 이상에서는 감량률이 약 21%로서 이론감량률 21.6%에 거의 도달하였다.

2. 같은 구조의 화합물을 제4급 암모늄화 시킬 때 methyl halide 보다 benzyl chloride로서 양이온화시킨 쪽이 감량효과가 훨씬 우수하였고, methyl halide 중에서도 methyl bromide 보다 methyl chloride 쪽의 감량효과가 다소 양호하게 나타났다.

3. AEUIC는 감량효과가 거의 없었고, 농도 6g/L 이상에서는 NaOH 수용액내에서 2층으로 분리되는 현상을 보였다.

#### 문 헌

1. Davis, G. W., Everage, A. E. and Talbot, J. R. : *Fiber Producer*, 12, 1(1984).
2. Ziabicki, A. and Kawai, H. : "High-Speed Fiber Spinning", Wiley-Interscience, New York(1984).
3. Hall, J. D. and Winfield, J. R. : Brit. Patent, 652, 948(1949).
4. Du Pont Co. : U. S. Patent, 2, 828, 528(1958).
5. ICI Co. : U. S. Patent, 3, 135, 577(1964).
6. Toda, T. : *Jap. Res. Assn. Text. End-Uses*, 21, 473(1980).
7. Sanders, E. M. and Zeronian, S. H. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4477(1982).
8. Shenal, V. A. and Nayak, N. K. : *Text. Dyer Printer*, 15, 25(1981).
9. Yamamoto, Y., Sangen, O. and Hakano, H. : *J. Soc. Fiber Sci. Technol. (Japan)*, 40, T122 (1984).
10. Kim, A. S. and Kim, G. J. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 27, 23(1990).
11. Chun, D. W., Kim, S. J., Keun, J. H. and Park, H. S. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 5, 63 (1994).
12. Jung, C. H., Park, H. S. and Kim, Y. K. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 4, 54(1993).
13. Tanaka, H. : *Senshoku Kokyo(Japan)*, 25(7), 350(1977).

14. Shapiro, S. H. and Chefalo, T. : U. S. Patent, 3, 175, 008(1965).
15. Wakeman, R. L. and Tesoro, G. C. : U. S. Patent, 2, 676, 986(1954).
16. Park, H. S. : *J. Ind. Technol. Inst(Myong Ji Univ.)*, 11, 81(1992).
17. Park, H. S., Kim, Y. G. and Pyoun, M. S. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 1, 197(1990).
18. Farrow G., et al. : *Polymer*, 3, 17(1962).
19. Masuda, T. R. and Shiozawa, K. O. : "Shinhan Sen-I Kako Kishuju", P. 310, Jijin Shogan C., Tokyo(1985).