

## 아크릴 섬유용 내구성 유연제의 제조 및 유연특성

함현식<sup>†</sup> · 김영국 · 정동진 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2002년 9월 9일 접수 ; 2002년 12월 18일 채택)

### Preparation and Characterization of Durable Softeners for Acrylic Fiber

Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup> · Young-Kook Kim · Dong-Jin Chung · Hong-Soo Park

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

<sup>†</sup>e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received September 9, 2002 ; Accepted December 18, 2002)

**Abstract** : In order to prepare a softener, alkyl imidazoline salt, fatty carbamide salt, and fatty polyamide salt were synthesized first, and then the synthesized salts were blended. The prepared softeners were applied to acrylic fibers, and then several properties were tested. As a result, the prepared softeners show good softening and lubricating properties, and they also show a little antistatic property. Through bending resistance tests and measurements of feeling change of acrylic fibers treated with the softeners, it was proved that the prepared softeners are durable softeners.

**Keywords** : durable softeners, acrylic fiber, physical properties.

### 1. 서 론

직물의 방축성과 방추성을 개선하기 위하여 수지가공 공정을 거치게 되는데, 이때 직물의 조직이 취화되어 인열강도 및 내마모성 등의 물성을 저하시키는 요인이 발생케된다. 따라서 이러한 결점을 최소화 하며, 한편으로는 직물의 품질을 고급화할 목적으로 유연가공을 수지가공 시와 동시에 실시하게 되는 것이다.

유연가공시 사용제는 유연제는 각종 직물, 예를들면 나일론, 면, 아크릴, 폴리에스테르 및 기타 혼방제품에 따라 사용되는 그 종류가 달라지게 되기 때문에, 그 숫자가 다양하여 오늘날에는 화학구조, 이온성 및 용도별로 구분되어진다.

최근 섬유용 유연제는 주로 이온성에 따라 구

분하는 경향이 많은데 음이온성[1,2], 양이온성[3,4], 양성이온성[5] 및 비이온성 유연제[6,7] 등으로 나뉘어진다. 그 중에서 현재까지 가장 많이 개발된 유연제는 양이온성 유연제인데, 이러한 구조의 이온성 유연제 중 가장 많은 부분이 아크릴 섬유용의 용도로 쓰이고 있다. 아크릴 섬유용 유연제의 종류는 다양하여 그 숫자가 각종 섬유용 유연제 중 가장 많은 편에 속한다 [8-11].

한편 Sollenberger[12]의 문헌에 의하면 양이온성 계통의 유연제를 화학구조별로 분류해서 그들의 유연효과와 평활효과를 평가한 결과 셀룰로오스 섬유의 경우는 제4급 암모늄이, 합성 섬유의 경우는 이미다졸린 유도체가 각각 양호하게 나타났고, 특히 아크릴이나 나일론 섬유

등에는 폴리아미드 유기산염이 우수한 효과를 나타낸다고 발표하였다. 또한 McCarthy 등[13]은 위의 이론에 일치된 견해를 나타냈을 뿐만 아니라 알킬이미다졸린형과 폴리아미드 유기산염 형의 유연제는 강한 내구성을 갖는다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 아크릴 섬유용 내구성 유연제를 제조할 목적으로, 양호한 내구성의 유연 또는 대전방지 효능을 발휘하는 알킬이미다졸린 형, 아크릴 섬유에 내구성의 유연성과 평활성을 부여하는 소위 "Ahcovel형"[14]인 지방산 카르바미드 형 및 특히 내구성이 강하다고 알려진 지방산 폴리아미드 형의 3종류 유연제 모체들을 각각 합성한 후, 이들로서 내구성 유연제를 제조하였다. 제조된 유연제로서 아크릴 섬유에 유연가공을 실시하여 그의 유연 물성값들의 결과를 비교 검토함으로써, 제조된 유연제의 내구성 유연제로서의 유무 및 아크릴 섬유에의 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Hexadecanoic acid, octadecanoic acid, docosanoic acid는 Tokyo Kasei사, 2,2'-diaminodiethylamine은 Sigma Chemical사, 우레아는 국산 동양화학사 및 epichlorohydrin은 Aldrich Chemical사의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

### 2.2. 알킬이미다졸린의 합성

250ml의 4구 플라스크에 hexadecanoic acid 85.3g(0.33mol)과 크실렌 72ml를 넣고 70℃로 서서히 승온하면서 2,2'-diaminodiethylamine 17.2g(0.17mol)을 동 온도에서 30분간에 걸쳐 적하시켰다. 80℃부터 N<sub>2</sub> 가스를 흡입시키고 140℃에서 3시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크실렌과 탈수된 물을 분리시켜 회수하였고, 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 다음 200℃에서 6시간 반응을 숙성시켰으며, 반응의 종말은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다. 생성된 알킬이미다졸린에 5배량의 벤젠을 가하고 65℃로 가열하여 내용물을 완전 용해시킨 후 다시 50℃로 냉각시켜 담황색의 1,2-이치환 이미다졸린을 얻었다. 이 조작을 3회 반복한 다음

50℃, 4mmHg에서 건조하고 분쇄하여 연한 담황색 분말상인 1-(2-palmitoylaminoethyl)-2-pentadecyl imidazoline[PPI]을 얻었다.

yield : 85.3%, dehydration : 8.9ml, AV : 2.4  
IR(KBr)[15] : 1650(C=O),  
1560(C=N-, imidazoline ring),  
3400(N-H),  
720(-CH<sub>2</sub>-, pentadecyl residue).

### 2.3. 알킬이미다졸린염의 합성

200ml의 4구 플라스크에 PPI 28.1g(0.05mol)과 벤젠 65ml를 넣고 70℃로 가온하여 내용물을 완전 용해시킨 다음, 동 온도에서 epichlorohydrin 6.5g(0.07mol)을 약 30분간 적하시키고 계속해서 4시간 반응을 숙성시켜 양이온화하였다. 반응생성물이 물에 완전유화되는 때를 반응종말점으로 정하여 반응을 중지시키고 12℃로 냉각시켜 석출된 알킬이미다졸린염을 여과하였다. 최종 생성물 속에 남아있는 소량의 벤젠과 미반응물질인 epichlorohydrin을 8mmHg에서 감압건조하여 제거하고 담황색 분말상인 1-(2-palmitoylaminoethyl)-1-glycidyl-2-pentadecyl imidazolium chloride[PPIC]를 얻었다.

IR(KBr) : 830(epoxy ring),  
1250(epoxy ring).

### 2.4. 지방산 카르바미드의 합성

250ml의 4구 플라스크에 octadecanoic acid 32.3g(0.11mol)을 넣고 가온하여 완전용융시킨 후, 80℃에서 2,2'-diaminodiethylamine 11.3g(0.11mol)을 가하고 N<sub>2</sub> 가스하에서 180℃에서 4시간 반응을 숙성하였다. 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다(산가 1.6). 다음 온도를 160℃로 유지하면서 우레아 6.6g(0.11mol)을 30분간 서서히 첨가시켰다. 이때 NH<sub>3</sub> 가스가 분출하기 시작하였으며, 160℃에서 3시간 반응을 지속하여 NH<sub>3</sub> 가스의 검출이 없을때까지 반응을 숙성시켰다. 제조된 생성물의 정제는 메탄올 및 벤젠용매로 재결정법에 의거하여 실시한 후 50℃, 10mmHg에서 건조한 다음, 분쇄하여 지방산 카르바미드인 1,3-di(2-stearoylaminoethyl)-2,7-dioxy-1,3,6,8-tetraaza-cyclodecane[DDTC]을 얻었다.

yield : 79.1%, dehydration : 1.9ml, AV : 1.4  
IR(KBr) : 3330(N-H),

1660(C=O of -NHCONH-),  
720(-CH<sub>2</sub>-, octadecyl residue).

1360(ammonium salt).

## 2.5. 지방산 카르바미드염의 합성

200ml의 4구 플라스크에 DDTC 49.4g(0.06mol)과 벤젠 100ml를 넣고 70°C로 가온하여 내용물을 완전 용해시킨 후, 같은 온도에서 epichlorohydrin 13.9g(0.15mol)을 약 30분간 적하시키고 계속해서 6시간 반응을 숙성시켜 양이온화 하였다. 반응생성물이 물에 완전유화되는 때를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 10°C로 냉각시켜서 석출된 DDTC의 염화물(DDTCC)을 여과하였다. DDTCC속에 남은 소량의 벤젠 및 미반응물질인 epichlorohydrin을 10mmHg에서 감압건조하여 제거하고 연한 담황색 분말상인 DDTCC를 얻었다.

IR(KBr) : 830(epoxy ring),  
1380(ammonium salt).

## 2.6. 지방산 폴리아미드의 합성

250ml의 4구 플라스크에 docosanoic acid 113.3g(0.33mol)과 크실렌 60ml를 가하고 70°C로 서서히 승온하면서 2,2'-diaminodiethylamine 11.4g(0.11mol)을 같은 온도에서 30분에 걸쳐 적하하였다. 80°C부터 N<sub>2</sub> 가스를 흡입시키고, 140°C에서 3시간 내용물을 환류시킨 후 수분정량기로 크실렌과 탈수된 물을 분리시켜 회수하였고, 점차 가온하여 크실렌을 전부 회수한 다음 160°C에서 4시간 반응을 숙성시켰으며, 산가측정으로 반응종말점을 정하였다. 생성물의 정제는 메탄올과 벤젠 용매로서 재결정법으로 행하였고, 정제된 내용물을 50°C, 10mmHg에서 건조, 분해과정을 거쳐 담황색 고체 분말상인 N-docosanoyl-N,N-bis(2-docosamidoethyl)amine[DSA]을 얻었다.

yield : 84.9%, dehydration : 5.8ml, AV : 3.7  
IR(KBr) : 1680(C=O of sec. amide),  
1570(N-H of sec. amine).

## 2.7. 지방산 폴리아미드염의 합성

250ml의 4구 플라스크에 DSA 53.5g(0.05mol), 벤젠 120ml 및 epichlorohydrin 5.6g(0.06mol)을 취하는 것 이외의 모든 반응조작과 정제과정을 2.5절에서와 같게 하여 담황색 분말상인 DSA의 양이온화물인 DSAC를 얻었다.

IR(KBr) : 830(epoxy ring),

## 2.8. 유연제의 제조

200ml의 비이커에 PPIC 5.5g, DDTCC 6.8g, DSAC 4.5g을 가하고 80°C로 가열하여 내용물을 완전 용융시킨다음, 80°C의 물 83ml를 맹렬히 교반하에 서서히 가해서 점도 4.5 poise (Viscotester, model VT-02형, 25°C에서 측정)의 균일한 형광백색의 paste상 유연제인 PDDS를 얻었다.

## 2.9. 유연성과 팽활성 측정

제조된 유연제 PDDS를 Cashimilon non-bulky yarn에 5%(owf)로 50°C에서 20분간 침적시키고 80°C에서 40분간 송풍건조시킨 후 Stick slip법[16]로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수  $\mu_s$ 와 동마찰계수  $\mu_d$ , 또한 섬유와 금속간의  $\mu_s$ 와  $\mu_d$ 를 각각 측정하여 유연성과 팽활성을 산출하였다. Stick slip법은 Stick slip machine (일본 홍아상사)을 사용하여 20회 측정하여 평균값을 산출한 다음 Gralen 식[16]에 대입하여  $\mu_s$ 와  $\mu_d$ 를 각각 계산하였다. 측정시의 실내온도는 25°C, 상대습도는 75%였다.

## 2.10. 대전방지성 측정

유연제 PDDS를 Exlan non-bulky yarn에 3%(owf)로 40°C에서 20분간 침적시키고 75°C에서 40분간 송풍건조시킨 후 Fibre conductance tester(일본 대기공업사, Texor 23형)로서 실내온도 30°C, 상대습도 50% 조건하에서 전기저항을 측정[17]하였다.

## 2.11. 강연도 시험

PDDS 유연제를 Cashimilon jersey(high bulky형)와 Exlan jersey(high bulky형)에 2%(owf) 및 4%(owf)로 60°C에서 20분간 침적시켰다. 이때의 욱비는 1:30, wet pick-up은 40%였고, 80°C에서 30분간 송풍건조시켰으며, 판정은 Handling법[18](JIS L-1009)으로 평가하였다.

## 2.12. pH변화에 의한 촉감의 내세탁성 및 세탁시험

PDDS 유연제를 2.11절에서와 동일한 편직물에 4%(owf)로 40°C에서 20분간 침적시켰다. 이

때의 욕비는 1:30, wet pick-up 50%였고, 80°C에서 30분간 송풍건조시켰다. pH변화는 산성에서는 아세트산을, 알칼리성에서는 수산화나트륨을 각각 사용하였다. 세탁시험은 Marseilles soap 0.5g, 탄산나트륨 0.2g 및 물 100g으로 이루어진 세정액을 사용하여 70±2°C에서 40분간 S. J. K. laundry tester(일본 소화중기사)로서 세탁한 것을 세탁 1회로 정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유연제의 배합조건

알킬이미다졸린염인 PPIC를 유연제의 원제로서 선택한 것은, 동 화합물이 합성섬유에 양호한 내구성의 유연 및 대전방지 효과를 부여하기 때문이고, 지방족 탄화수소 중 C<sub>16</sub>지방산을 택한 것은 섬유에 우아한 부드러운 촉감을 주기 때문이다[19]. 지방산 카르바미드염인 DDTCC를 선택한 것은 이 계통의 화합물이 나일론이나 아크릴 섬유에 내구성의 유연성과 평활성을 주기 때문이다[20]. 또한 지방산 폴리아미드염인 DSAC를 선택한 것은 C<sub>22</sub>지방산의 docosyl기가 합성섬유에 처리될 때 독특한 까칠까칠한 촉감과 함께 특히 내구성 즉, 내세탁성이 우수하기 때문이었다[21].

#### 3.2. 유연성과 평활성 거동

유연성과 평활성에 관해서는 이미 Röder[22]가 마찰계수와 촉감에 대한 이론을 정립한 바 있다. Table 1은 제조된 유연제 PDDS와 시판용의 아크릴 유연제인 Bicron 88T(일본 Ipposha Oil사, 폴리아미드계, 약한 양이온성)의

유연성과 평활성의 측정값을 표시한 것인데, 유연성은 PDDS>Bicron 88T>Blank 순으로, 평활성은 Bicron 88T>PDDS>Blank 순으로 각각 나타났다.

위의 결과로부터 유연성과 평활성은 서로 상관관계에 있음을 알았는데, 이러한 현상은 Röder의 마찰계수와 촉감에 대한 이론에서 밝힌 유연성과 평활성의 서로 상관관계와 Δμ값의 범위를 볼 때 잘 일치하였다.

#### 3.3. 대전방지성 거동

유연제 2종류의 대전방지 성능을 조사하기 위하여 폴리아크릴계 Exlan non-bulky yarn에 단독 유연처리한 후의 대전방지성능 시험결과를 Table 2에 표시하였다. 표에서와 같이 공시험때의 표면 전기저항값이 1.0×10<sup>12</sup>Ω이상에서, 유연제 처리시에는 3.1×10<sup>9</sup>~3.7×10<sup>9</sup>Ω인 점으로 보아 제조 및 시판용 유연제는 약간의 대전방지 효능을 갖고 있음을 알았으며, 2종류 유연제들의 대전방지 성능은 서로 비슷한 수준인 것으로 나타났다.

Table 2. Antistatic Effect on Exlan Non-Bulky Yarn

Softeners	Surface electrical resistivity (Ω)
Blank	1.0×10 <sup>12</sup> over
Bicron 88T	3.7×10 <sup>9</sup>
PDDS	3.1×10 <sup>9</sup>

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

Softeners	Frictional Coefficient	Between yarn and steal			Between each yarn		
		μs <sup>a</sup>	μd <sup>b</sup>	Δμ <sup>c</sup>	μs	μd	Δμ
Blank		0.748	0.655	0.093	0.831	0.517	0.314
Bicron 88T		0.679	0.560	0.119	0.726	0.517	0.209
PDDS		0.685	0.581	0.104	0.742	0.558	0.184

<sup>a</sup>μs : Static friction coefficient

<sup>b</sup>μd : Dynamic friction coefficient

<sup>c</sup>Δμ : Difference between μs and μd

**3.4. 강연도 거동**

2종류의 유연제를 Cashimilon jersey와 Exlan jersey에 2%(owf)와 4%(owf)로 처리시의 초기와 3회 세탁후의 촉감의 시험결과를 Table 3, 4에 각각 나타내었다. 표 6,7에서 아크릴 jersey에 대한 초기촉감은 유연제 모두 우수하였고, 3회 세탁후 유연효과가 다소 저하되었으나 대체로 3~4급 정도로서 양호한 촉감을 유지함이 밝혀졌으며, 내구성도 갖고 있음을 알 수 있었다. 또한 시판용 유연제인 Bicron 88T보다 제조된 PDDS 유연제의 내구성이 좀 더 좋은 것으로 나타났다.

**3.5. pH변화에 의한 촉감의 내세탁성 효과**

유연제를 직물 또는 편물에 처리시 단독처리뿐만 아니라 수지병용처리[23] 혹은 염색욕병용처리[24] 등 다양한 방법으로 유연처리를 하게

된다. 수지병용처리시는 물론이고 특히 염색욕 병용처리시에는 염색과 동시에 유연처리를 함으로써 염색시의 pH저하 조건에 따른 유연제의 안정성 문제가 대두되는 것이다. 또한 유연제 처리후 강산과 강염기성 하에서는 세탁횟수에 따른 촉감저하 현상이 급격히 일어나는 경향도 있다.

Fig. 1, 2는 유연제 2종류로서 Cashimilon jersey에 처리후의 pH변화에 따른 초기, 1회 세탁 및 3회 세탁후의 촉감의 변화를 플랫폼한 것이다. 그림에서와 같이 PDDS는 초기, 1회 및 3회 세탁후 모두 pH 2~12 범위에 걸쳐 3급 이상의 양호한 촉감을 유지하고 있으나, Bicron 88T는 pH 2의 강산하에서 2~3급의 낮은 촉감을 나타내어 pH변화에 따른 촉감의 안정성 결여가 일부 나타남을 알 수 있었다.

Table 3. Washing Effect on the Feeling of Cashimilon Jersey Treated by Synthesized Softeners

Concentration (owf)	Treating condition		After 1 time of washing		After 3 times of washing	
	Initial					
Softeners	2%	4%	2%	4%	2%	4%
Blank	-	-	-	-	-	-
Bicron 88T	4~5	5	4	4~5	3	4
PDDS	4~5	5	4	4~5	4	4~5

Table 4. Washing Effect on the Feeling of Exlan Jersey Treated by Synthesized Softeners

Concentration (owf)	Treating condition		After 1 time of washing		After 3 times of washing	
	Initial					
Softeners	2%	4%	2%	4%	2%	4%
Blank	-	-	-	-	-	-
Bicron 88T	4~5	5	3~4	4~5	3	4
PDDS	4~5	5	4	4~5	3~4	4

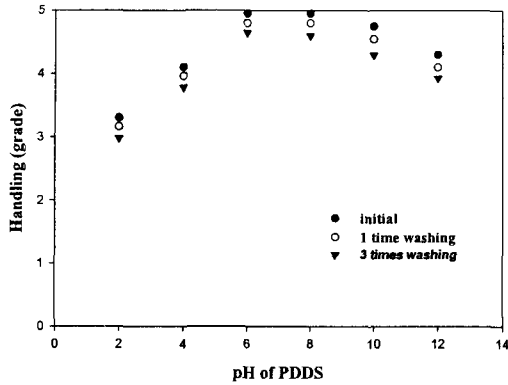


Fig. 1. Feeling change of acrylic fiber treated with PDDS with washing.

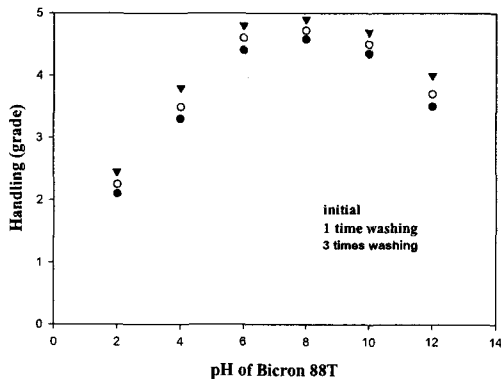


Fig. 2. Feeling change of acrylic fiber treated with Bicon 88T with washing.

#### 4. 결론

유연제 모체로서 알킬이미다졸린 형, 지방산 카르바미드 형 및 지방산 폴리아미드 형의 3종류 화합물을 합성한 후, 이들로서 내구성 유연제를 제조하여 아크릴 섬유들에 유연가공을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 유연제(PDDS)는 유연성과 평활성이 양호하였으며, 일부의 대전방지 성능도 보유함을 알았다.
2. PDDS로서 유연가공한 초기강연도는 5급, 3회 세탁후는 4급으로 나타나 내구성을 가진 유연제임이 입증되었다.

3. PDDS는 초기, 1회 및 3회 세탁후 모두 pH 2~12 범위에 걸쳐 3급 이상의 양호한 촉감을 유지함이 밝혀졌다.

#### 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. E. Van Loo, J. Lugtenburg, and J. Cornelisse, *Eur. J. Org. Chem.*, 5, 713 (2000).
3. S. M. Niemiec, Y. S. Yei, R. Galler, and K. L. Ho, Jpn. Patent 002535A2 (2001).
4. A. Hokimoto, I. Inoue, K. Hirakawa, H. Nakatsuka, and K. Tanaka, Jpn. Patent 226724A2 (2000).
5. K. Shirato, T. Oochi, and K. Ide, Jpn. Patent 06184934A2 (1994).
6. T. Sakaki, T. Harada, Y. Kawahara, and S. Shinkai, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 17, 377 (1994).
7. P. P. Singh, *J. Sci. Ind. Res.*, 42, 140 (1983).
8. N. Egawa, K. Sumita, and H. Miyasaka, Jpn. Patent 181970A2 (2001).
9. A. Maruyama and S. Sato, Euro. Patent 728862A2 (1996).
10. Y. Yoshida and K. Chikasawa, Jpn. Patent 06116864A2 (1994).
11. M. Yamamura, Jpn. Patent 05230764A2 (1993).
12. W. S. Sollenberger, *Am. Dyest. Repr.*, 46, 41 (1957).
13. J. P. McCarthy and R. E. Drozdowski, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, 65, 33 (1989).
14. L. M. Miller, *Am. Dyest. Repr.*, 42, 435 (1953).

15. Sadtler Research Lab., "The Infrared Spectra Atlas of Surface Active Agents", Sadtler, Philadelphia (1982).
16. N. Gralen and B. Oloffson, *Text. Res. J.*, **17**, 488 (1947).
17. M. Hayek, *Am. Dyest. Repr.*, **40**, 164 (1951).
18. H. Hirakawa, Jpn. Patent 055677A2 (2002).
19. H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **5**, 63 (1988).
20. J. Y. Ko, Y. J. Jeon, E. S. Hong, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **12**, 65 (1995).
21. H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **24**, 15 (1986).
22. H. L. Röder, *J. Text. Inst.*, **44**, T247 (1953).
23. M. Pittroff and K. H. Gregor, *Melliand Textilber*, **73**, E244-E245, 526 (1992).
24. M. S. Carlough, L. A. Mezzaros, U. S. Patent 4801303A (1989).