

汚染中の 遊離脂肪酸이 洗滌性에 미치는 影響

第二報 固型汚染의 洗滌性

金 殷 玉*·金 聲 連

서울大學校 家政大學 衣類學科

Studies on the Detergency Characteristics of Free Fatty Acid in Oily Soil

(Part II. Detergency of Particulate Soil)

Eun Ok Kim and Sung Reon Kim

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Seoul National University.

Abstract

The effect of free fatty acid in fatty soil on the detergency of particulate soil was investigated. Cotton lawn fabric was soiled with the mixture of palmitic acid, hydrogenated fat, paraffin oil and iron oxide black altering the contents of palmitic acid and was laundered with different surfactants under various temperature and alkalinity.

The rate of soil removal was estimated by means of the spectoometric analysis of iron on the fabric before and after washing. The results of detergency were compared those obtained by reflectance and K/S value from Kubelka-Munk equation which were derived from reflectance measurements.

I. 緒 論

被服汚染의 成分에 관한 報告를 살펴보면 脂溶性成分의 30% 以上이 遊離脂肪酸으로 構成되어 있으며¹⁾ 또 反復 洗濯後의 被服에 殘存되어 있는 汚染의 20.0% 以上이 汚染중의 遊離脂肪酸과 關係를 갖고 있다.²⁾ 그런데 脂肪酸은 알칼리와는 鹽을 만들어 溶解될 뿐 아니라 洗濯機構도 非極性 化合物과는 다르다. 따라서 汚染中の 脂肪酸의 存在와 洗濯에서의 變動은 洗濯機構의 解析을 위해서는 重要하다고 하겠다.

지금까지 行해진 遊離脂肪酸의 洗滌性에 관한 研究로는 Wagg³⁾, Fort^{4,5)}, Gorden⁶⁾, Stevenson⁷⁾, Huisman⁸⁾, Scott⁹⁾ 등을 비롯해서 많은 報告가 있으나 遊離脂肪酸의 存在量과 洗滌性과의 關係를 定量的으로 檢討한 報告는 적다.

前報¹⁰⁾에서 綿織物에 palmitic acid를 單獨汚染시켰을 때의 洗滌性을 조사한 결과 脂肪酸의 洗滌性은 비누水溶液에서 가장 優秀하였고 Alkalic 첨가시에는 그 效果가 向上되고 界面活性劑의 分散力은 脂肪酸의 洗滌性和 밀접한 關係를 가진다는 것을 指摘하였다. 그러나 汚染중의 脂肪酸의 存在와 그 含量에 따른 洗滌樣相 및 脂肪酸의 存在量이 다른 共存汚染의 洗滌性에 미치는 影響에 관해서는 檢討되지 않았다.

本報에서는 混合汚染中の 脂肪酸의 含量의 變化에 따른 洗滌性을 檢討하고 그 結果를 통해 脂肪酸의 洗滌에 있어서의 役割을 淸明하고저 하였다.

脂溶性汚染의 洗滌性은 固型汚染의 그것과 매우 類似하다고 보고³⁾ 있으므로 本 實驗에서는 洗滌性을 固型汚染의 除去效果로 評價하였다.

汚染에 있어 脂肪酸으로서의 汚染중 가장 널리 存在하는 palmitic acid를 使用하였고, 洗滌性은 評價할 固

* 現, 崇田大學校講師

型汚染으로서는 黑色으로서 表面反射率과 定量分析이 동시에 可能한 四三酸化鐵을 사용하고 洗滌率은 洗滌前後의 試驗布中の 四三酸化鐵의 定量에 依하였다.

鐵의 定量 分析은 orthophenanthroline의 發色에 依한 分光分析法를 使用하였다. 그리고 上記 定量分析에서 얻은 洗滌率을 洗滌評價에 널리 쓰이고 있는 表面反射率에 依한 方法과 Kubelka Munk式에 依해 K/S價로 얻은 結果와도 비교 검토하였다.

II. 實 驗

II-1. 試驗布 및 試藥

II-1-1. 試驗布

試驗布는 市販 綿 lawn을 Na₂CO₃ 10%(o.w.f.) 液比 30:1로 100°C에서 3시간 精練한 다음 Soxilhet 抽出器를 使用하여 benzene-ethyl alcohol (2:1) 共沸混合物로 8시간 抽出한 後 使用하였다. 試驗布의 特性은 Table I 과 같다.

Table I. Characteristics of fabric

Material	cotton 100%	
Weave	plain	
Thickness	0.182mm	
Yarn number	warp	60's
	weft	60's
Fabric count (ends 8 picks/5cm)	204×176	

II-1-2. 試 藥

Palmitic acid(P.A.): 試藥用一級

硬化油: 市販 shortening

Paraffin oil: 試藥用一級

비누: 市販 Ivory(비누분 99.4%, 水分 10.8%)

Orthophenanthroline: GR級

Sodium dodecylbenzene sulfonate (D.B.S.): 工場에서 提供받은 것을 n-butyl alcohol로 再結晶하고 眞空 oven에서 乾燥한 것.

Sodium lauryl sulfate (S.L.S.): 試藥用一級

其他試藥: 試藥用一級

洗滌用水: 이온交換樹脂法으로 얻는 純水

II-2. 汚染布의 準備

汚染은 脂溶性汚染으로서 palmitic acid 硬化油 paraffin oil과 Fe₃O₄을 汚染組成에 따라 일정량씩 取해 mortar에서 잘 混合하여 使用하였다.

試驗布의 製作은 試料布, 汚染 그리고 汚染布製作에 쓰인 hot plate, roller를 모두 65°C로 維持하고 더워진

汚染液은 주사기로 0.3ml씩 取해 hot plate 위에 取한 後 roller에 均一하게 묻혀 準備된 10×10cm² 試驗布위에 飽充(saturation)하였다. 얻어진 汚染布는 表面反射率 29±1%, 鐵의 汚染量은 2.6±0.1%로 調整하고 1週間 常溫에서 熟成한 後 試驗때까지 冷蔵 保存하였다.

II-3. 汚染布의 分析

汚染布中の 汚染量과 汚染組成을 確認하기 爲하여 準備된 汚染布는 soxilhet 抽出器로 benzene-ethanol 共沸混合物로 8시간 抽出한 後 다음과 같이 分析하였다. 抽出한 液은 一定한 濃도로 농축시킨 다음 秤量병에 옮겨 나머지 유기용매를 水浴에서 증발시키고 105°C에서 乾燥시킨 後 무게를 測定하여 全 脂溶性汚染의 量을 求하고 그 抽出分은 ethyl alcohol에 溶解하여 標準 NaOH로 적정하여 palmitic acid의 量을 求하였다. 적정이 끝난 溶液을 濃縮하여 鹼化하여 鹼化價로 油脂의 量을 求하였다. 그리고 全體 脂溶性汚染量으로부터 palmitic acid와 油脂의 量을 減한 나머지를 paraffin의 量으로 決定하였다. 抽出布에 남아있는 Fe₃O₄는 HCl에 溶解한 後 orthophenanthroline을 使用하여 分光分析하였다.

II-4. 洗滌試驗

洗滌試驗은 세척병에 洗劑液 100ml를 넣어 豫熱한 後 5×10cm 汚染布 2枚를 汚染되지 않은 쪽을 맞부쳐 縫合한 汚染布와 steel ball 10개를 넣고 Launder-Cmeter (Toyo Rika Instrument Inc. 製作)에서 規定溫度(25°C, 40°C, 60°C, 80°C)에서 30분간 洗滌하였고, 3분씩 3번 평균다음 공기건조 시켰다.

II-5. 洗滌의 評價

固型汚染의 評價는 세척후 洗滌液중에 脫落된 Fe₃O₄의 量(W_w)과 試驗布에 남아 있는 Fe₃O₄量(W_s)을 別度로 II-3의 方法으로 分析하여 全 汚染量과 洗滌率(D)을 다음 式에 따라 計算하였다.

$$D = \frac{W_w}{W_s + W_w} \times 100(\%)$$

그리고 이와같은 化學分析의 結果를 세척평가에서 널리 使用되는 表面反射率에 依한 洗滌率(D')

$$D' = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100(\%)$$

여기서 R_o: 원포의 표면반사율

R_s: 오염포의 표면반사율

R_w: 세척포의 표면반사율

과 染色化學에서 사용되는 K/S값에 依한 洗滌率(D'')

$$D'' = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \times 100(\%)$$

(K/S)_w: 세척포의 K/S

(K/S)_s: 오염포의 K/S

(K/S)_o: 원포의 K/S

과 比較 檢討하였다.

III. 結果 및 考察

III-1. 汚染布중의 汚染組成

汚染은 Fe_3O_4 5g, paraffin 10g을 基劑로 하고 여기에 脂肪酸(F.A.)과 油脂(F.T.)를 Table II와 같은 比로 混合하여 四種을 만들었다.

Table II. Composition of soil

I.	F.A. : F.T. = 5g : 15g
II.	F.A. : F.T. = 10g : 10g
III.	F.A. : F.T. = 15g : 5g
IV.	F.A. : F.T. = 0g : 20g

이렇게 만들어진 汚染液을 II-2와 같이 製作하고 II-3에 따라 分析한 汚染布의 汚染組成은 Table III와 같다.

Table III. Composition of soil on soiled cloth (mg/100cm²)

Sample	I	II	III	IV
汚染 Model				
Fe_3O_4	3.8	4.6	4.5	3.1
F. A.	4.3	7.9	12.5	None
F. T.	9.0	7.1	4.0	18.6
Paraffin	9.8	12.1	9.9	5.1

Table III에서 보는 바와 같이 汚染布의 汚染組成은 대체로 汚染에 使用한 汚染液의 組成과 비슷하였다.

III-2. 洗滌性

III-2-1. 界面活性劑의 影響

汚染中의 脂肪酸의 含量의 變化에 따른 洗滌性和 洗劑와의 關係를 알아보기 爲하여 陰 이온계 계면활성제인 DBS, SLS, 비누를 擇해 界面活性劑 濃度 0.25%, 洗滌溫度 40°C에서 洗滌한 結果는 Fig. I과 같다.

Fig. 1에 依하면 汚染中에 遊離脂肪酸이 存在하면 洗滌性이 顯著하게 向上된다. 그러나 界面活性劑의 種類에 따라 그 비누가 가장 影響이 크고 DBS가 가장 影響이 적다.

單純히 脂肪酸이 存在할 때의 洗滌性이 脂肪酸이 存在하지 않을 때의 그것 보다 向上되는 事實은 기존 報告^{8,9,11}에서도 볼 수 있다.

한편 脂肪酸의 含量에 따른 影響을 보면 脂肪酸이 全 脂溶性汚染의 1M%까지는 顯著히 洗滌性이 向上되나

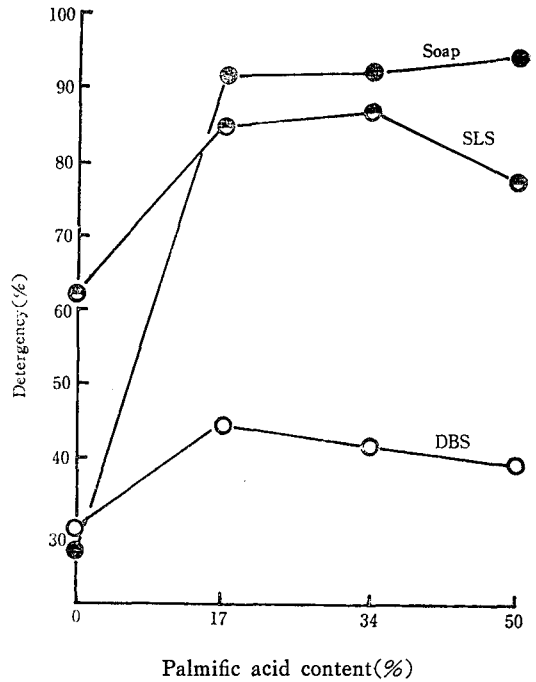


Fig. 1. Detergency v.s palmitic acid content in fatty soil as a function of surfactants.

脂肪酸의 含量이 그 以上이 되어도 洗滌性的 向上的 적거나 도리어 減少하였다.

반면 脂肪酸이 存在하지 않을때의 洗滌性은 SLS가 가장 우수하며 비누는 가장 나쁜 것으로 나타났다.

皮脂의 除去는 rolling up과 penetration 依한 可溶化와 乳化^{7,12,13,14,15}로 進行된다고 보는데 40°C에서 遊離脂肪酸이 包含되지 않았을 때에는 非極性이고 液體이므로 洗滌機構는 rolling up과 乳化分散이 主가 되어 乳化力 좋은 SLS가 洗滌性이 優秀하나 脂肪酸이 添加되어 汚染이 固體이고 極性이 되면 penetration에 依한 可溶化가 主된 洗滌機構가 되어 可溶化能과 分散力이 큰¹⁰ 비누가 가장 洗滌力이 좋게 나타나는 것으로 생각된다.

III-2-2. 洗滌溫度的 影響

汚染中의 脂肪酸의 存在에 따른 洗滌性和 洗滌溫度와의 關係를 알아보기 爲하여 DBS 0.25% 水溶液을 使用하여 溫度별화에 따른 洗滌性을 檢討하여 보았다. Fig. II는 溫度상승에 따라 洗滌率이 向上됨을 보여주며 脂肪酸의 存在와 2含量에 따라 각기 다른 洗滌樣相을 나타내고 있다.

脂肪酸을 含有하지 않을 때에는 40°C 까지는 溫度上昇에 따라 洗滌性이 向上되나 그 以上 溫度가 上昇하여

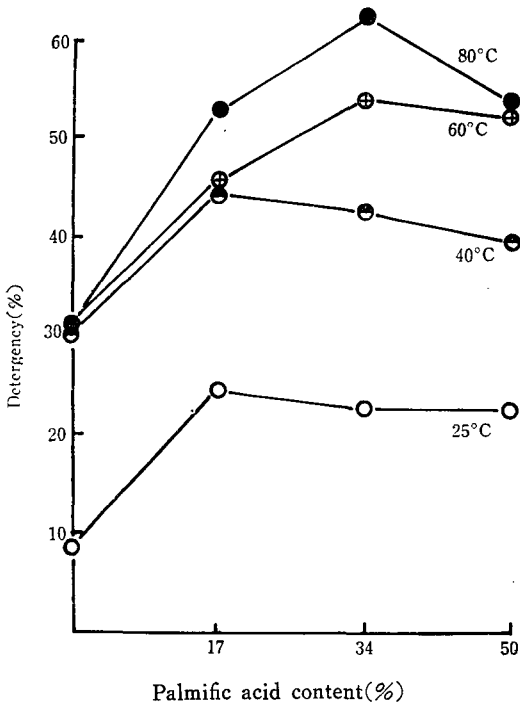


Fig. 2. Detergency vs. palwtic aciel content in fatty soil at various temperature.

도 洗滌性에는 影響이 없다. 그러나 脂肪酸이 添加되고 또 그 含量이 增加하면 溫度上昇에 따라 洗滌性이 向上되고 있다.

本 實驗에서 脂肪酸이 存在하지 않을때 나타난 溫度 상승에 따른 洗滌性의 變化는 機構가 現時 分산에서 rolling up으로 變하면서 나타나는 結果라고 생각된다. 따라서 脂溶性汚染이 液化가 된 40°C 以上에서는 溫度上昇이 洗滌性을 別로 向上시키지 못하였다. 그러나 脂肪酸이 含有되면 溫度上昇에 따라 洗滌性이 계속 向上되는 것은 rolling up와 함께 極性이 脂肪酸이 添加되면 汚染이 極性을 가지게 되어 penetration에 依한 洗滌性이 나타나고 이 penetration이 溫度上昇과 함께 促進되기 때문이라고 생각된다.

以上에서 보는 바와 같이 脂肪酸의 存在는 洗滌性을 向上시키지만 脂肪酸의 濃도에 따라 最大의 洗滌性을 나타내는 特定한 脂肪酸의 濃도가 存在하며 이 溫度는 脂肪酸의 濃도가 높을수록 높아지고 있다.

III-2-3. Alkali 添加의 影響

Alkali가 洗滌性에 미치는 影響을 알아보기 위해 D BS의 critical washing concentration¹⁰⁾인 0.25%를 擇해서 40°C에서 NaOH 添加에 따른 洗滌性을 검토하여 보았다. Fig. III는 Alkali를 添加했을 때의 洗滌性에

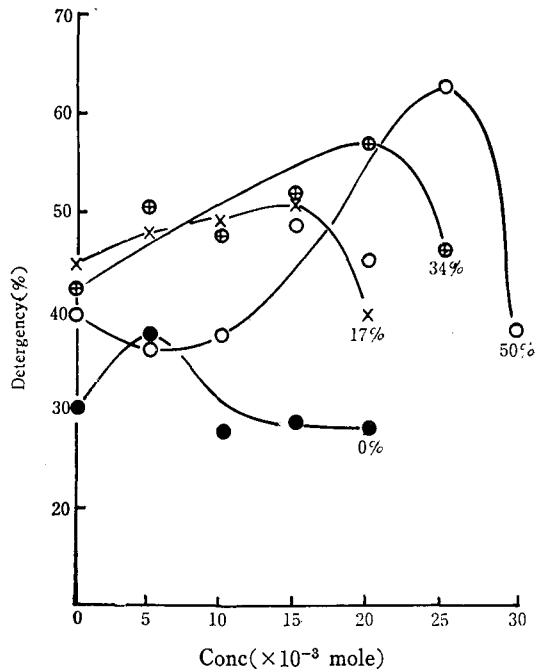


Fig. 3. Detergency vs. NaOH concentration in detergent solution as a function of palmitic acid content in soil.

添加하지 않았을 때 보다는 向上되나 alkali가 特定한 濃度以上이 되면 洗滌性이 도리어 減少함을 나타내고 있다.

Vandegrift¹⁶⁾는 界面活性劑 水溶液에 alkali 存在는 界面活性劑의 surface tension을 減少시켜 洗滌性을 向上시킨다고 하였고, Redell¹⁷⁾은 비누 水溶液에 NaOH 添加時에는 oil의 乳化力이 커져 洗滌性이 向上되지만 多量存在時에는 도리어 減少한다고 報告하였다. 또한 Rhodes & Bascom¹⁸⁾은 界面活性劑 水溶液에 alkali 添加時의 洗滌性은 特定한 pH에서 最大의 效果를 보이고 그 以上에서는 도리어 減少한다고 報告한 바 있고 前報¹⁰⁾에서도 過多한 알칼리는 脂肪酸의 除去에 效果의 이 못됨을 指摘하였다.

本 實驗에서는 最大의 洗滌性을 보이는 alkali 濃도는 脂肪酸의 含量에 따라 각각 달라 脂肪酸이 15%로 存在할 때는 15 x 10⁻³N, 30%로 存在할 때는 20 x 10⁻³N, 50%일 때는 25 x 10⁻³N에서 나타났으며, 이 濃度들은 添加된 alkali의 量이 汚染中の 脂肪酸의 當量보다 약간 많을 때였다. 즉 水溶液에 alkali가 存在할 때 脂肪酸은 쉽게 비누를 形成하여 섬유로부터 除去되기 때문에 界面活性劑 單獨 存在時의 溶滌性보다 向上되는 것이라

생각된다.

또한 脂肪酸이 存在하지 않을 때의 alkali에 의한 影響은 NaOH濃도가 $5 \times 10^{-2}N$ 에서 洗滌성이 向上되고 그 以上の 濃度에서는 도리어 減少하는데 이와같은 事實은 소량 添加된 alkali는 脂溶性汚染의 乳化力 增大 및 界面張力を 減少시켜 洗滌성이 向上되나¹⁶⁾ 過多한 alkali의 存在는 나트륨 陽이온이 洗滌을 妨害하는 것으로 보여진다.

III-3. 洗滌評價法の 比較

本 實試의 評價法으로 使用된 化學分材에 의한 洗滌率의 評價方法과 表面反射率에 의한 評價法과 K/S式에 의한 評價法과를 比較檢討하였다.

Fig. IV는 3式 모두 全體의인 洗滌傾向은 같으나 洗滌率은 크게 差異가 있음을 보여주며, 表面反射率에 의한 評價보다는 K/S式에 의한 評價가 化學分析에 接近하고 있음을 보여주고 있다.

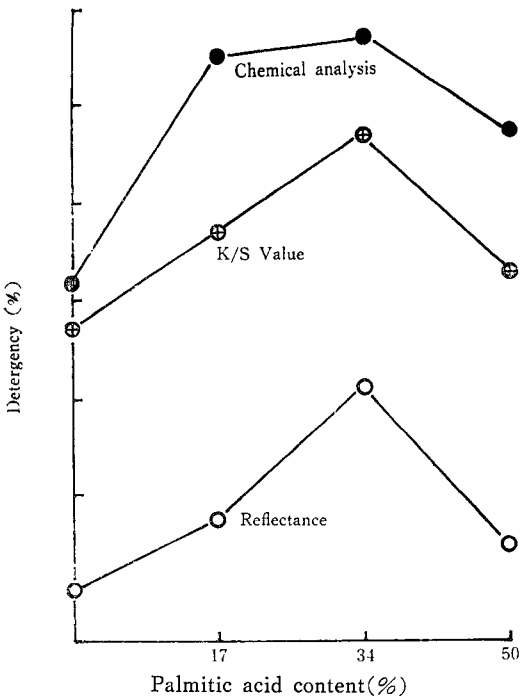


Fig. 4. Detergency v.s. palmitic acid content by various evaluation methods.

IV. 結 論

脂溶性汚染中 30% 以上을 차지하는 遊離脂肪酸의 存在가 固型汚染의 洗滌성에 미치는 影響을 調査하여 보았다. 綿 lawn에 脂肪酸 組成比를 變化시켜 가면서 脂

肪酸 脂肪 Fe_3O_4 그리고 paraffin oil로된 混合汚染을 汚染한 汚染布로 界面活性劑의 種類 洗滌溫度, alkali 첨가에 따른 洗滌성을 鐵의 分光定量分析에 의해 檢討하였으며, 이 化學分析에 의한 結果를 表面反射率法과 K/S값에 의한 結果와도 比較, 檢討하였다.

實驗結果는 다음과 같이 要約된다.

1. 界面活性劑의 種類에 따른 洗滌성은 palmitic acid의 存在, 含量에 따라 각각 다른 樣相을 보인다. 脂肪酸 存在시의 洗滌성은 비누가 가장 優秀하고 脂肪酸이 存在하지 않을 때의 洗滌성은 sodium lauryl sulfate가 가장 優秀하다. 또한 비누는 脂肪酸의 量이 증가함에 따라 洗滌率이 向上되나 sodium lauryl sulfate와 sodium dodecylbenzene-sulfonate는 脂肪酸이 特定한 濃度, 즉 sodium lauryl sulfate는 脂肪酸이 脂肪의 17%일때, sodium dodecylbenzene sulfonate는 脂肪酸과 脂肪이 같은 比率로 存在할 때 最大의 洗滌效果를 나타냈다.

2. 溫度變化에 따른 洗滌성은 汚染중의 脂肪酸이 存在할 때는 $80^{\circ}C$ 까지 계속 向上되나 脂肪酸이 存在하지 않을 때는 $40^{\circ}C$ 以上에서 溫度의 影響은 크게 나타나지 않았다.

3. 界面活性劑 水溶液에 NaOH를 添加했을때의 洗滌성은 汚染중의 脂肪酸 含量에 따라 最適의 alkali 濃도가 存在하며, 이것은 脂肪酸의 當量點보다는 약간 높은 濃度에서 나타났다.

4. 洗滌評價法으로 가장 많이 使用되는 表面反射率法에 의한 評價보다는 染色化學에서 쓰이는 K/S값에 의한 評價가 信賴性이 크다.

引 用 文 獻

1. Brown C.B.; Studies in Detergency I. The Oily Constituent in Naturally Occurring Domestic Dirt, *Research*, 1, 46 (1947).
2. Powe W. C.; Marple W.L.; The Fatty Acid Composition of Clothes Soil, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, 37, 136(1960).
3. Wagg R.E., Britt C.S.; Detergency Studies using a Radioactive Tracer, *J. Textile Inst.*, 53, T205 (1962).
4. Fort T. Billica H.R. and Grindstaff T.H.; Studies of Soiling and Detergency Part II: Detergency Experiments with Model Fatty Soil, *Textile Res. J.*, 36, 99(1966).
5. Fort T., Billica H.R. and Grindstaff T.H.;

- Studies of Soiling and Detergency, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **45**, 354(1968).
6. Gordon B.E. Rodewig J. and Shebs W.T.; A Double Lobel Radiotracer Approach to Detergency Studies, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **44**, 289(1967).
 7. Stevenson, D.G.: Mechanisms of Detergency, *Study of Cosmetic Chemists*, **11**, 353(1961).
 8. Huisman M.A., Morris M.A.; A Study of the Removal of Synthetic Sebum from Durable-Press Fabrics Using a Liquid Scintillation Technique, *Textile Res J.*, **41**, 657(1971).
 9. Scott, B.A.; Mechanism of Fatty Soil Removal, *J. Appl. Chem.*, **13**, 133(1963).
 10. 鄭惠嫻, 金聲連; 汚染중의 遊離脂肪酸이 洗滌에 미치는 影響(第一報), 韓國衣類學會誌, **1**, 31(1977).
 11. Ginn M.E., DAVIS G.A. and Jungermann E; Statistical Approach to Detergency II. Effect of Artificially Soiled Test Cloth, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **43**, 317(1966).
 12. Ginn H.E., Harris J.C.; Correlation between Critical Micelle Concentration, Fatty Soil Removal and Solubilization, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **3**, 605(1961).
 13. Powe W.C.; Removal of Fatty Soils from Cotton in Aqueous Detergent Systems, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **40**, 292(1963).
 14. Stevenson D.G.; Surface Activity and Detergency, K. Durban, editor, Macmillan and Company, London, **42**, T194(1951).
 15. Lawrence A.S.C.; Surface Activity and Detergency, K. Durham Editor, Macmillan and Company, London, (1961).
 16. Vandgrift A.E.; The Correlation of Washability with the Rate of Surfactant Adsorption, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **14**, 107(1967).
 17. Rideal E.K.; An Introduction to Surface Chemistry, Cambridge Uni. Pres., New York, 1930.
 18. Rhodes F.H., Bascom C.H.; Effect of pH. Upon the Detergent Action of Soap, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, (1931).