

洗滌系에서 A型 Zeolite의 效果

—汚染成分과의 關係를 中心으로—

金 聲 連 · 金 天 姬

서울대학교 家政大學 衣類學科

Behavior of Zeolite Type A as a Detergent Builder

—Correlating the Characteristics of Soils—

Sung Reon Kim · Chun Hee Kim

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

(1986. 6. 25 접수)

Abstract

A study was made of the effect of zeolite in detergent on the removal of soils correlating the characteristics of soil components.

The detergency of natural soil was increased with increasing zeolite concentration but the effect on detergency was inferior to STPP.

In case of carbon black based artificial soils. The detergency of soil containing non-polar oily soil was not improved by zeolite but the detergency was increased with increasing zeolite concentration when polar oily soils were added to the soil.

In case of iron black based artificial soils. Though the detergency was better than that of carbon black based soils, the detergency was not improved by zeolite regardless of oily soil components.

The effect of zeolite on removal of oily soil was studied with tripalmitin and palmitic acid as model soils. The effect of zeolite and STPP on the removal of tripalmitin, the detergency was increased with increasing STPP concentration but not zeolite.

I. 緒 論

合成洗劑의 重要한 助劑로 使用되고 있는 트리폴리
인산나트륨(STPP)이 閉鎖性水域의 富栄養化를 일으키는
原因의 하나로 指摘되어, STPP의 使用을 規制할
必要가 생겨 이를 代替할 수 있는 助劑로 여러가지가
檢討되었으나 zeolite가 가장 適當한 것으로 評價되고
있다^{1~3)}.

洗劑의 洗滌力에 미치는 STPP와 zeolite의 效果에
대한 比較는 여러사람들에 의해 報告되었는데 zeolite
의 洗滌性이 STPP와 同等하다는 報告^{6~8)}도 있으나
大體로 zeolite의 洗滌性이 STPP에 비해 뒤지는 것
으로 되어 있다^{4,9~12)}. 이와같이 STPP와 zeolite의
洗滌性을 比較할 때 그 結果가 一與하지 않는 가장 큰
原因은 洗滌試驗에 使用된 汚染布의 特性의 差異에 있
다고 보여진다.

STPP의 境遇 天然汚染布에서는 洗劑에 添加되면

洗滌성이 向上되나 人工汚染布를 使用하였을 때에는 STPP의 效果가 뚜렷이 나타나지 않는다^{13,14}. 마찬가지로 zeolite도 天然汚染布와 人工汚染布에 대하여 洗滌效果가 다를 수 있다. 또 STPP는 水溶性鹽으로 硬水中의 Ca⁺⁺과 chelate를 形成하여 Ca⁺⁺을 封鎖하여 硬水を 軟化하는데 대하여 zeolite는 不溶性物質로서 이온交換에 의하여 硬水を 軟化함으로 그 作用機構가 다르다. 따라서 汚染成分에 따라 그 作用이 다를 수 있어 過去 STPP含有洗劑의 洗滌試驗에 適合하다고 하였든 人工汚染布가 zeolite含有洗劑의 洗滌성을 試驗하는 데에도 適合하다고 할 수 없다. 그러나 아직 zeolite의 洗滌성과 汚染의 成分과 關聯된 報告는 極히 적다.

이에 本 研究에서는 天然汚染布와 汚染의 成分과 汚染方法을 달리하는 여러 人工汚染布를 使用하여 zeolite의 洗滌學動을 檢討하여 zeolite의 洗滌作用의 特性을 찾아내어 天然汚染布와 가장 가까운 洗滌學動을 나타내는 人工汚染布를 만드는데 도움이 되는 基礎資料를 얻고져 한다.

II. 實 驗

II-1. 試 驗 布

試驗布는 日本 油化學協會 規定의 標準綿布(拔糊, 精練布)를 使用하였으며, 그 特性은 Table 1과 같다.

Table I. Characteristics of fabric

Material	cotton 100%
Weave	plain
Yarn number { warp	22.2 Ne
weft	22.4 Ne
Fabric count(ends & picks/cm)	26×24
Thickness	0.314 mm

II-2. 試 藥

Carbon black: 日本 油化學協會 規定品
 Iron oxide, black: 試藥一級(和光純藥工業株式會社)
 牛脂極度硬化油: 日本 油化學協會 規定品
 Radiotracers:

- i) glycerol tri[1-¹⁴C] palmitate specific activity: 60 mci/mmol
 radioactive concentration: 50 μCi/ml

radiochemical purity by T.L.C. on silicagel: 99%

- ii) [9.10(n)-³H] palmitic acid
 specific activity: 500 mci/mmol
 radioactive concentration: 5.0 mci/ml
 radio chemical purity by T.L.C.: 98%

2,5-Diphenyloxazole(PPO): 試藥特級(東京化成工業株式會社)

2,2'-p-phenylene-(5-phenyloxazole) (POPOP): scintillation grade(Merck)

Toluene: 試藥特級(ROTS Chemical N.V.)

Benzene: 試藥特級(ROTS Chemical N.V.)

zeolite type A: Henkel Co. 흰색 粒末로 粒子의 크기는 대략 1~5 μ이고, 結晶이 凝集되어 있는 傾向을 볼 수 있다. 1% slurry의 pH는 10.8이었다.

其他 試藥은 試藥一級을 使用하였다.

III-3. 汚 染 布

II-3-1. 顔面摩擦汚染布^{15,16)}

지름 5 cm인 圓柱의 一端에 두께 1 cm의 sponge를 附着하고, 그 위에 11×11 cm의 試驗布를 덮고 하단을 고무밴드로 固定하여 人體의 얼굴과 목部位를 문질러 汚染布를 만들어 그중에서 表面反射率이 520 nm에서 40±3%의 것을 選別하여 試驗에 使用하였다.

II-3-2. 固形汚染을 標識物質로 使用한 人工汚染布

汚染成分으로는 固形汚染으로 carbon black 또는 酸化鐵을 使用하고 脂溶性 汚染으로 非極性 汚染 單獨 또는 여기에 極性 汚染을 混合한 것等的 6가지를 使用하였으며 汚帝의 組成은 Table II와 같다.

汚染帝의 製作은 前記 脂溶性 汚染成分을 mortar에 넣고 重湯에서 加溫 融解하고 이에 固形汚染을 加하여 均一하게 混合한 後 이것을 1,1,1-trichloroethane (d=1.3376) 800 g에 分散시킨 汚染液을 vat에 넣고, 溫度를 20°C 程度로 維持하면서 10×10 cm 크기의 試驗帝를 적당히 反轉시키면서 한장씩 약 60秒 동안 浸漬하였다.

製作된 汚染帝는 通風이 잘되는 곳에서 24時間 自然 乾燒시킨 後 表面反射率이 30±2%의 것을 選別하여 20°C 無濕狀態에서 1주일동안 熟成시킨 後 냉장고에 無濕狀態로 보관하여 使用하였다.

III-3-3. 放射性 脂溶性 汚染을 標識物質로 使用한 人工汚染布

汚染 成分으로는 tripalmitin과 n-dodecane의 非極

Table II. Particulate soil based soil composition

(g)

soiled cloth soil components	I	II	III	IV	V	VI
Carbon black	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
Iron oxide, black	0	0	0	0	3.0	3.0
Tallow	1.0	1.0	0	0	0	0
Tripalmitin	0	0	3.0	3.0	3.0	3.0
Liquid paraffin	3.0	3.0	0	0	0	0
n-Dodecane	0	0	3.0	3.0	3.0	3.0
Palmitic acid	0	1.0	0	3.0	0	3.0
Cetyl alcohol	0	0.5	0	0	0	0
Cholesterol	0	0.5	0	0	0	0

1: Standard soil cloth of Jap. Oil Chem. Soc.^{32,33).}

Table III. Radiotracer based oily soil composition (g)

soiled cloth soil components	VII	VIII
Tripalmitin	0.5	0.5
n-Dodecane	0.5	0.5
Palmitic acid	0	0.5

性 脂溶性 汚染物 含有하는 것과 여기에 極性 汚染物으로 palmitic acid를 混合한 것 등의 2가지를 使用하였으며 汚染組成은 Table III와 같다.

汚染成分을 10 ml volumetric flask에 넣고, 汚染布 VIII의 境遇에는 ¹⁴C-tripalmitin을 汚染布 VII의 境遇에는 ¹⁴C-tripalmitin과 ³H-palmitic acid를 適正量¹⁾添加한 후 benzene으로 溶解하여 각각 10%(W/V)汚染液과 15%(W/V)汚染液을 만들었다.

이 汚染液을 micropipet으로 다음과 같이 準備된 試驗布 1枚當 汚染布 VII의 境遇는 75 μl, 汚染布 VIII의 境遇는 100 μl씩 均일하게 點滴하여 洗滌前汚染布 1枚의 比放射활동도는 tripalmitin의 境遇 20,000~25,000 counts per minute(c.p.m.), palmitic acid의 境遇 40,000~45,000 c.p.m.이 되도록 하였다. 製作된 汚染布는 20°C 無濕狀態에서 1주일동안 熟成시킨 後 냉장고에 無濕狀態로 보관하여 使用하였다.

試驗布는 3.5×7.5 cm 크기로 자르고 가장자리의 汚물을 洗 후 benzene:ethylalcohol(2:1)의 共沸混合物로 soxhlet 抽出器에서 8時間 抽出한 後 105±2°C oven에서 1時間 乾燥한 後 使用하였다.

II-3-4. 既成人工汚染布

美國의 Testfabrics Inc.에서 製作한 soil test cloth

中 engraved roller 法(printed)에 의해 製作된 人工汚染布(TF405)와 pad 法에 의해 製作된 人工汚染布(EMPA 101) 2가지를 使用하였으며 그 汚染組成은 Table IV와 같다.

II-4. 洗劑와 用水

II-4-1. 洗劑

洗劑는 물의 硬度를 變因으로 할 때에는 洗劑成分을 mortar에서 잘 저어 섞은 後 증발접시에 옮겨 105±2°C의 oven에서 粒末이 되도록 乾燥시킨 後 다시 mortar에서 攪拌하여 40mesh에 通過시켜 無濕狀態에서 보관하여 使用하였고 STPP와 zeolite의 濃度를 變因으로 할 때에는 LAS, zeolite 또는 STPP, Sodium sulfate 所定量을 秤量하여 120 ppm(CaCO₃) 硬水에 溶解하여 使用하였다.

II-4-2. 用水

물은 Ion 交換樹脂를 通過한 純水를 使用하였으며, 必要한 硬度는 CaCl₂를 添加하여 調節하여 使用하였다.

II-5. 洗滌方法

Terg-o-tometer를 使用하여 600 ml 洗液에 5×10 cm 또는 3.5×7.5 cm의 汚染布를 3枚 넣고, 30°C에서 10分間 120 rpm으로 洗滌하였다. 洗滌이 끝난 汚染布는 含水率 200%가 되도록 脫水한 後 같은 條件으로 純水 600 ml로 3分間 2회 헹구었다²⁾. radiotracer를 使用한 汚染布는 헹굴 때 Terg-o-tometer를 使用하지 않고 純水 600 ml에서 2번 흔들어 헹구었다. 헹구기가 끝난 汚染布는 自然乾燥시켰다.

Table IV. Composition of soil on Soiled Cloth TF 405¹⁸⁾ and ENPA 101¹⁹⁾

Soiled cloths	TF 405 (%)		EMPA 101	
Soil Composition	Ethylcellulose	1.0%	Oliveoil	100 ml
	Naphtha	14.0%	Traganthgum	50 g
	Butanol	0.5%	Pelikan black	50 g
	Lamp black	2.0%	Emulsifier	5 g
	Liquid paraffin	20.0%	Emulsifier(CIBAD)	5 g
	Na-alginate	0.8%		
	Corn starch	1.3%		
	Oleic acid	0.5%		
	Formaldehyde	0.3%		
	Vegitable oil	2.5%		
	Water	57.1%		

Table V. Detergent composition (%)

LAS	15	15	15	15	15	15	15
STPP or zeolite	0	5	10	15	20	25	30
Sodium sulfafe	85	80	75	70	65	60	55

II-6. 洗滌率 評價方法

II-6-1. 顔面摩擦汚染布, 固形汚染을 標識物質로 使用한 人工汚染布, 既成人工汚染布

色差計(Digital type Color and Color difference meter, Y-filter)로 洗滌前後의 反射率을 測定하여 Kubelka-Munk 式²⁰⁾에 따른 K/S 값으로 다음 式에 의해 洗滌率을 計算하였다¹⁵⁾.

$$\text{洗滌率} = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_I} \times 100(\%)$$

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

$$R = \text{反射率} / 100$$

- I: 原布
- W: 洗滌後 汚染布
- S: 洗滌前 汚染布

II-6-2. 放射性 脂溶性 汚染을 標識物質로 使用한 人工汚染布

洗滌된 汚染布를 20 ml counting vial의 壁에 붙여 垂直으로 세우고, 6.0 g의 PPO와 0.1 g의 POPOP를 toluene 1 l에 溶解시켜 만든 scintillation solution을 18 ml씩 넣어 室溫에서 1日 방치한 後 liquid scintillation counter(packard TRI-CARB Spectrometer)에서 2分間 1回 counting한 c.p.m.으로 다음 式에 의해 洗滌率을 計算하였다.

$$\text{洗滌率} = \frac{D_1 - D_2}{D_1} \times 100(\%)$$

- { D₁: 洗滌前 汚染布의 c.p.m.
- { D₂: 洗滌後 汚染布의 c.p.m.

III. 結果 및 考察

III-1. 天然汚染布의 洗滌性에 미치는 zeolite의 影響

Zeolite가 天然汚染布의 洗滌性에 미치는 影響을 檢討하기 爲하여 顔面摩擦汚染布의 洗滌性을 zeolite濃度變化에 따른 洗滌性을 STPP와 比較하여 Fig. 1에 表示하였다.

實驗에 使用된 洗劑의 組成은 Table V와 같으며 實驗에 使用된 洗液의 濃度는 0.133%이고 用水의 硬度는 120 ppm(CaCO₃)이었다.

이 結果에 의하면 天然汚染布의 洗滌性은 매우 優秀하여 助劑效果가 크게 나타나지 않았으나 zeolite와 STPP의 濃度가 67 ppm일 때 洗滌率이 向上되어 洗滌率이 95%以上에 到達하여 그 以上の 濃度에서는 洗滌에 미치는 影響은 判定하기가 어려웠다. 그러나 大體로 STPP가 zeolite보다 洗滌效果가 優秀하나 그 差는 크지 않다.

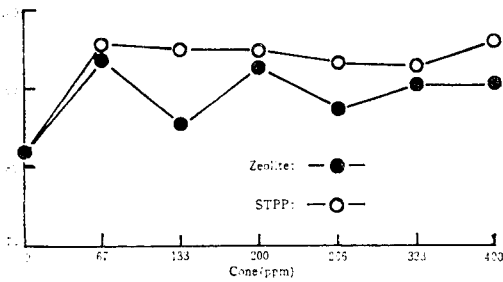


Fig. 1. Effect of zeolite and STPP concentration on the detergency of natural soil cloth

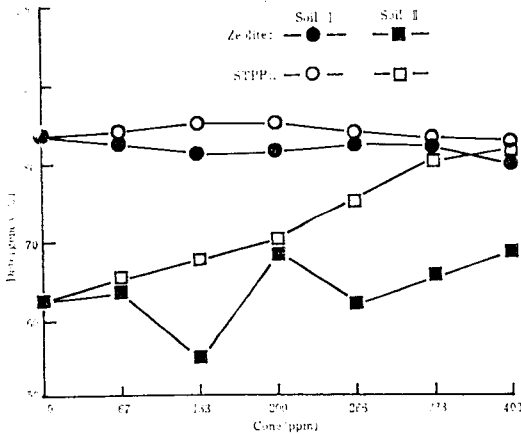


Fig. 2. Effect of zeolite and STPP concentration on the removal of carbon black from artificial soil I and II

III-2. 人工汚染布의 洗滌性에 미치는 Zeolite의 影響

Zeolite의 洗滌性이 汚染의 成分과 組成에 어떤 相關性이 있는가를 알아보기 爲하여 carbon black을 標識物質로 한 脂溶性 汚染의 組成을 달리하는 汚染布 (Table II: 汚染布 I, II)의 zeolite의 濃度變化에 따른 洗滌性을 STPP와 比較하여 實驗한 結果를 Fig. 2에 表示하였다.

이 結果에 依하면 非極性 脂溶性 汚染만을 含有하는 境遇(汚染布 I)에는 STPP와 zeolite 모두 洗滌性의 向上이 거의 나타나지 않았다. 그러나 極性 脂溶性 汚染을 添加시킨 境遇汚染布 II)에는 洗滌性이 顯著히 나빠지고 있다. 이는 汚染成分中의 palmitic acid가 硬水中의 Ca^{+2} ion과 反應하여 不溶性 金屬鹽을 形成 汚染中의 極性 脂溶性 汚染, 特히 脂肪酸의 存在와 zeolite의 洗滌學動과의 關係를 檢討하기 爲하여 汚染

Table VI. Detergent composition (%)

detergent components	Det. 1	Det. 2	Det. 3
LAS	15	15	15
STPP	0	17	0
Zeolite	0	0	17
Sodium metasilicate	0	0	0
Sodium carbonate	0	0	0
CMC	0	0	0
Sodium sulfate	balance	balance	balance

하여 織物에 沈着되면서 固形汚染을 吸着하여 再汚染을 增加시키기 때문이라고 생각된다. STPP를 添加하면 그 濃度가 增加함에 따라 洗滌性이 向上되고 400 ppm에서는 極性汚染이 添加되지 않았을 때와 같은 洗滌性을 나타낸다. 助劑의 硬水 軟化作用에 따라 palmitic acid와 反應하는 Ca^{+2} ion이 減少되면 400 ppm은 硬水를 完全히 軟化하는 濃度로서 이에 따라 洗滌性이 palmitic acid를 含有하지 않을 때와 같아진다.

III-3. Zeolite의 洗滌性에 미치는 물의 硬度的 影響

布 I, II (Table II)를 使用하고 洗劑로는 LAS와 zeolite 그리고 Na_2SO_4 를 主劑로 하는 洗劑와 以外の 比較를 爲하여 zeolite를 含有하지 않은 洗劑 그리고 zeolite를 STPP로 代替한 洗劑 (Table VI)를 使用하여 물의 硬도에 따른 洗滌性을 試驗한 結果를 Fig. 3에 表示하였다.

洗劑의 濃度は 0.133%이고 이에 따라 洗液中의 LAS 濃度は 200 ppm, STPP 또는 zeolite의 濃度は 226 ppm이었다.

이 結果에 依하면 非極性 脂溶性 汚染만을 包含하는 境遇(汚染布 I), 純水에서는 STPP 含有洗劑의 洗滌力이 가장 좋고 그 다음은 zeolite 含有洗劑, 그리고 無助劑의 順으로 나타났으며, 使用된 모든 洗劑에서 硬도가 0 ppm에서 100 ppm 또는 200 ppm으로 增加함에 따라 向上되다가 그 以上の 硬도에서 洗滌性이 서서히 低下되는 傾向을 나타내었다. 이것은 硬本中의 陽이온이 纖維와 汚染의 電氣二重層에 影響을 주기 때문이다.

脂肪酸이 添加된 脂溶性 汚染의 境遇(汚染布 II), 純水에서는 洗滌性이 非極性 汚染布에 比하여 대체로 優秀하고 助劑에 따라서는 STPP가 가장 좋고 그 다음은 zeolite, 그리고 無助劑 洗劑의 順으로 나타났다.

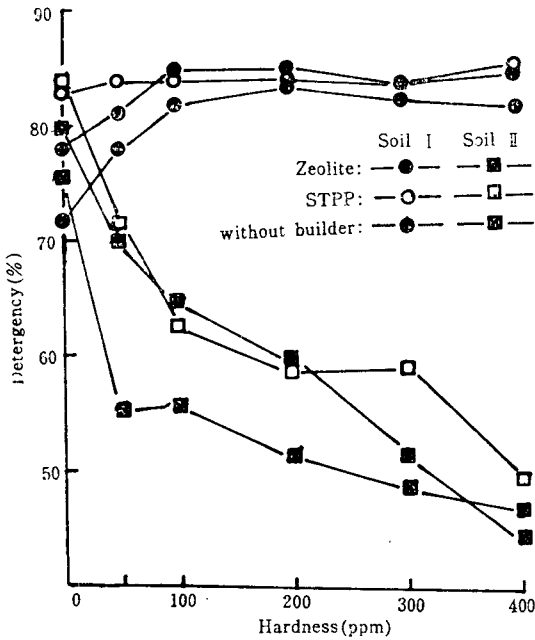


Fig. 3. Effect of water hardness on the removal of carbon black from artificial soil I and II

그러나 물의硬度가增加함에 따라 사용된 모든洗劑가洗滌率이急激히低下되고 있다. 이것은汚染中の脂肪酸과硬水中의Ca²⁺이不溶性 칼슘鹽을形成하기 때문이다. STPP와 zeolite含有洗劑의境遇 50 ppm까지는理論적으로Ca²⁺이 완전히封鎖된狀態인데도不拘하고,洗滌率의低下가크게 나타나는데 이는Na₂SO₄의Na⁺이온에 의해STPP와 zeolite의Ca²⁺封鎖能力이低下되었기 때문에 완전한Ca²⁺의封鎖에는더 많은量의助劑를必要로 하기 때문이라고 생각된다. zeolite含有洗劑는 낮은硬度에서는洗滌력이STPP含有洗劑와 비슷하나硬度가 높아짐에 따라洗滌력이STPP含有洗劑보다低下되고 있다.

天然汚染布의洗滌성은 낮은硬度에서도洗滌성이低下된다고한報告¹⁴⁾와比較할 때脂肪酸등脂溶性汚染이添加되면天然汚染布와類似한洗滌舉動을 나타내지만非極性人工汚染布는天然汚染布와는 전혀 다른舉動을 나타낼을 알 수 있다.

III-4. Zeolite의洗滌성에 미치는固形汚染의特性的影響

固形汚染의特性이 zeolite의洗滌舉動과 어떤關係가 있는가를檢討하기爲하여固形汚染으로非極性인

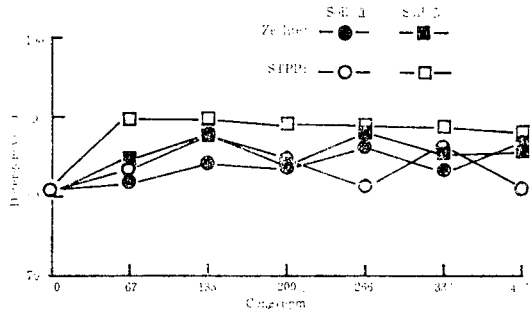


Fig. 4. Effect of zeolite and STPP concentration on the removal of Carbon black and iron oxide from artificial soil III and V

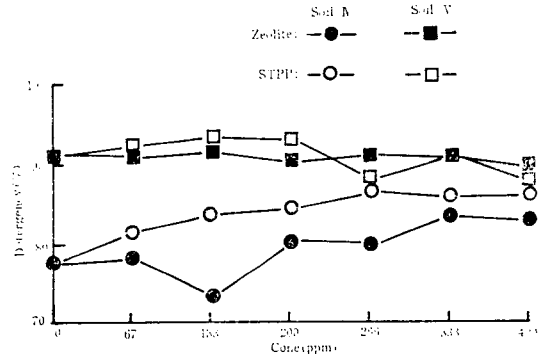


Fig. 5. Effect of zeolite and STPP concentration on the removal of carbon black and iron oxide.

carbon black과極性인酸化鐵을使用하고脂溶性汚染의組成을變化시켜汚染布를製作하여 zeolite濃度變化에 따른洗滌성을STPP와比較하여 Fig. 4, 5에表示하였다.

이結果에 의하면酸化鐵의洗滌성이carbon black보다多少優秀하다. 이는非極性인carbon black보다極性인酸化鐵이水和에 의해 물에 잘分散되기 때문이다.

Fig. 4는非極性脂溶性汚染만을使用하고固形汚染으로carbon black 또는酸化鐵을使用한境遇(汚染布 III, V)인데, carbon black(汚染布 III)과酸化鐵(汚染布 V)의境遇 모두汚染布 I (Fig. 2)과 같이STPP와 zeolite의濃度變化에 따른洗滌性的向上이 거의 나타나지 않았다.

Fig. 5은極性脂溶性汚染을添加한境遇(汚染布 IV, V)인데, 固形汚染으로carbon black을使用한境遇(汚染布 IV)에는汚染布 II (Fig. 2)와 같이STPP

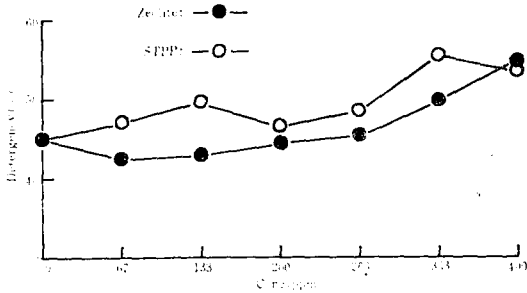


Fig. 6. Effect of zeolite and STPP concentration on the removal of tripalmitin from artificial soil VII

와 zeolite의 농도가 증가함에 따라 洗滌性이 서서히 向上된다. 또한 汚染布 III (Fig. 4)에 비해 洗滌性이 全般的으로 低下되고 있다. 그러나 固形汚染으로 酸化鐵을 使用한 境遇(汚染布 VI)에는 汚染布 V (Fig. 4)와 같이 STPP와 zeolite의 농도에 따른 洗滌性의 變化가 거의 없다. 이는 palmitic acid가 Ca^{+2} 과 反應하여 不溶性鹽을 生成하여 織物에 沈着되어, 織物에 疎水性을 附與할 때, 疎水性 carbon black은 再沈着이 일어나나 親水性 酸化鐵은 이에 影響을 받지 않기 때문이라고 생각된다.

따라서 固形汚染으로 carbon black을 使用하고, 脂溶性 汚染으로 非極性 汚染과 極性 汚染이 混合되어 있을 때 보다 天然汚染布와 類似的한 洗滌舉動을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

III-5. 脂溶性 汚染의 洗滌性에 미치는 Zeolite의 影響

Zeolite가 脂溶性 汚染의 洗滌性에 미치는 影響을 檢討하기 爲하여 組成을 달리하는 汚染布(汚染布 VIII, VII)를 使用하여 zeolite 농도變化에 따른 洗滌性을 STPP와 比較하여 Fig. 6, 7에 表示하였다.

Fig. 6은 非極性 脂溶性 汚染만 存在할 때(汚染布 VIII)의 tripalmitin 除去를 나타낸 것인데, 洗滌溫度가 30°C이므로 tripalmitin은 固體狀態로 存在한다고 생각된다. 이 結果에 의하면 zeolite와 STPP의 洗滌性에는 큰 差異가 없으며, 濃도가 增加함에 따라 洗滌性이 서서히 向上되는 傾向을 보여주는데, 이는 STPP와 zeolite의 硬水軟化作用에 依해 界面活性劑의 不溶性鹽 生成이 抑制되므로 界面活性劑가 洗滌에 有效한 作用을 하기 때문이라 생각된다.

Fig. 7은 極性 脂溶性 汚染으로 palmitic acid를

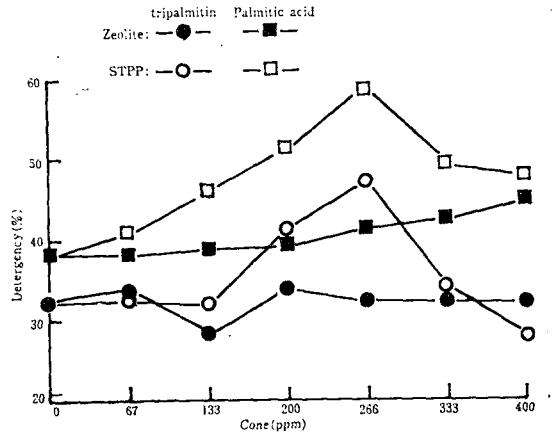


Fig. 7. Effect of zeolite and STPP concentration on the removal of triplamitin and palmitic acid from artificial soil VIII

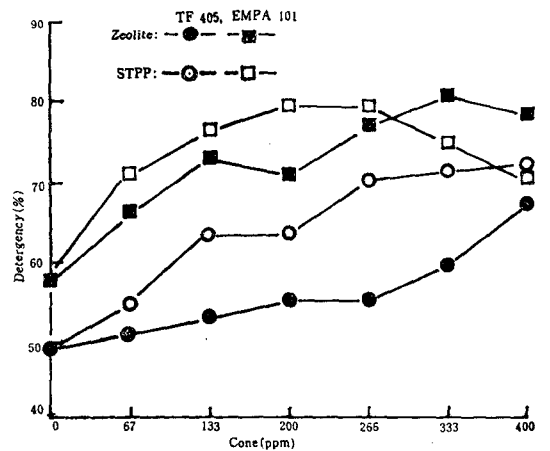


Fig. 8. Effect of zeolite and STPP on the detergency of soiled cloths, TF 405 and EMPA 101.

添加한 境遇(汚染布 VII)의 tripalmitin과 palmitic acid의 洗滌性을 따로 나타낸 것이다. 이 結果에 의하면 palmitic acid의 洗滌性이 tripalmitin보다 優秀하며, zeolite와 STPP를 比較할 때 tripalmitin과 palmitic acid 모두 STPP가 zeolite보다 洗滌效果가 優秀하다. zeolite와 STPP의 濃度變化에 따른 洗滌性을 보면, STPP에 依해서는 tripalmitin과 palmitic acid의 洗滌性에서 그 傾向이 비슷하여, 濃도가 增加함에 따라 洗滌性이 현저히 向上되어 STPP의 濃度 266 ppm에서 最大値를 나타내고, 그 以上の 濃度에서는 도리어 洗滌性이 低下되고 있다. zeolite에 의

해서도 tripalmitin과 palmitic acid의 洗滌性에서 그 傾向이 비슷하나 zeolite의 濃度變化에 따른 洗滌性的 向上이 거의 나타나지 않았다.

一般的으로 palmitic acid의 洗滌性이 tripalmitin에 비해 優秀한 것은 palmitic acid가 洗劑中の alkali에 의해 可溶性 나트륨 비누를 形成하여 쉽게 除去되고, 또 界面活性劑 水溶液에 의해 mesomorphic phase를 形成하여 쉽게 除去되기²³⁾ 때문이다.

非極性 脂溶性 汚染만 存在할 境遇(Fig. 6)의 tripalmitin 除去와 比較해 볼 때 極性汚染이 添加될 때 tripalmitin의 洗滌性이 全般的으로 낮게 나타나는 것은 汚染中の palmitic acid가 硬水中의 Ca^{+2} 과 反應하여 不溶性鹽을 生成하여 織物에 沈着되면서 織物에 疎水性을 附與하기 때문이라 생각된다.

III-6. 既成人工汚染布의 洗滌性에 미치는 Zeolite의 影響

Zeolite가 市販되고 있는 洗滌試驗用 汚染布의 洗滌性에 미치는 影響을 檢討하기 위하여 2種의 既成人工 汚染布의 zeolite의 濃度變化에 따른 洗滌性을 STPP와 比較하여 Fig. 8에 表示하였다.

洗滌의 濃도는 0.133%이고, 用水의 硬度는 120 ppm ($CaCO_3$)이었다.

이 結果에 의하면 roller 法에 의해 製作된 soil test cloth(TF 405)의 경우, STPP와 zeolite의 濃도가 增加함에 따라 洗滌性이 서서히 向上되고 있으나 STPP가 zeolite보다 優秀하여 앞에서 實驗한 極性 脂溶性 汚染을 含有하는 人工汚染布 II (Fig. 2)와 비슷하다.

Pad 法에 의해 製作된 EMPA 101의 境遇, 前記의 TF 405에 비해 全般的으로 洗滌性이 優秀하며 STPP의 濃도가 增加함에 따라 洗滌性이 서서히 向上되어 STPP의 濃도가 200~266 ppm 일 때 最大值를 보인 後 서서히 低下되며 zeolite도 대체로 비슷한 影響을 나타내나 低濃度(266 ppm 以下)에서는 STPP보다 못하나 高濃度(333 ppm 以上)에서는 STPP보다 優秀하였다.

따라서 roller 法에 의해 製作된 TF 405가 浸漬法으로 만들어진 EMPA 101보다 天然汚染布와 類似한 洗滌舉動을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

IV. 結 論

洗劑의 洗滌力을 評價함에 있어서, 汚染布의 特性이 洗滌力의 評價에 重要な 影響력을 갖고 있으므로 본

研究에서는 最近 洗劑의 助劑로 점차 널리 使用되고 있는 A型 zeolite를 含有하는 洗劑의 洗滌舉動이 汚染의 成分과 어떤 關係를 가지는가를 알아보기 爲하여 天然汚染布로 顔面摩擦汚染布와 여러 種類의 人工 汚染布를 使用하여, 汚染의 種類에 따른 zeolite와 STPP의 洗滌性을 比較檢討하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

첫째 天然汚染布의 洗滌性은 zeolite의 濃도가 67 ppm까지 向上되나 그 以上の 濃도에서는 汚染이 거의 完全히 除去되어 더 以上 zeolite의 濃도의 影響을 알아 볼 수 없었다. zeolite의 洗滌性이 STPP보다 못하나 그 差異는 그다지 크지 않았다.

둘째, carbon black과 非極性 脂溶性 汚染으로 된 汚染布의 洗滌性은 zeolite에 의해 向上되지 않아 天然 汚染布와는 다른 舉動을 나타내었으나 여기에 脂肪酸을 配合하면 zeolite의 濃도의 增加에 따라 洗滌性이 向上되었다.

셋째, 脂肪酸을 含有하는 汚染布의 carbon black의 除去는 물의 硬度가 增加함에 따라 zeolite의 存在에도 不拘하고 洗滌性이 顯著히 減少되나 非極性汚染만 含有할 때에는 硬度의 增加에 따라 洗滌性이 向上되어 電解質의 影響을 보여 주었다.

넷째, carbon black과 酸化鐵의 洗滌性을 比較한 結果酸化鐵의 洗滌性이 carbon black보다 多少 優秀하였다. zeolite의 濃度增加에 따라서 carbon black의 洗滌性은 向上되나 酸化鐵은 脂溶性汚染의 組成에 關係없이 zeolite의 濃도의 影響을 받지 않았다.

參 考 文 獻

- 1) 永山升三: 洗劑의 無リン化를 めぐる 開發의 動向, 織消誌, 21, 371, (1980)
- 2) Schweiker, G.C.: Detergent builders, J. Amer. Oil. Chem. Soc., 58, 170, (1981)
- 3) Industry news: Zeolites: Gaining ground as replacement for phosphates in detergents, ibid., 57, 228, (1980)
- 4) Savitsky, A.C., Utilization of type A Zeolite as a laundry detergent builder, Soap Cos. Chem. Spec., 53(2)29(1977)
- 5) 中澤忠久: 洗劑用ゼオライト의 開發卷이にて, 油化學, 32, 202, (1983)
- 6) 全國友의 會着用テストグループ: 石けん, 複合石けん 無リン合成洗劑을 含リン合成洗劑と使い比べた 結果

- (1981)
- 7) 荻野圭三, 林雅子, 吉永フミ, 西出伸子, 多田千代, 角田光雄, 矢部章彦, 合成洗剤中のリンの削減方法に関する研究(通産省委託研究), その1 パンルテスト, 油化学, **30**, 101, (1981)
- 8) 西尾宏, 向山恒治, 奥村 統, ゼオライトの固體粒子(土壤) 汚れ洗淨カについて, 第15回 洗淨に関するシンポジウム講演豫稿集, 117, (1983, 東京)
- 9) 荻野圭三, 皆川基, 岩崎芳枝, 代田 忠, 吉永フミ, 林雅子, 矢部章彦, 合成洗剤中のリンの削減方法に関する研究(通産省委託研究), その2 JIS テスト, *ibid*, **30**, 173, (1981)
- 10) Berth, P., Recent developomnts in the field of inorganic builders, *ibid.*, **55**, 52, (1978)
- 11) Schwuger, M.J. and Smolka, H.G., Sodium-Aluminium-silicates in the Washing process, Part I.: physico-Chemical aspects of phosphate substitution in detergents, *Colloid & polymer Sci.*, **254**, 1062, (1976)
- 12) Schwuger, M.J., and Smolka, H.G.: Sodium Aluminium-Silicates in the Washing process, port III: Ion exchange and detergency, *ibid*, **253**, 1014(1978)
- 13) 西尾宏, 向山恒治, 奥村統: ゼオライトの洗淨舉動について, 第14回洗淨に関するシンポジウム講演豫稿集, 112(1982, 神戸)
- 14) 刈米孝夫, 荒井明彦: 人工汚染布の洗淨カに及ぼすトリポリリン酸ナトリウムの効果, 油化学, **16**, 81, (1967)
- 15) 永山升三, 衣料用洗剤の洗淨力評價法I), 織消誌, **22**, 265(1981)
- 16) 藤井徹也: 汚れと天然汚染布, 織消誌, **12**, 73, (1971)
- 17) 矢部章彦, 油化学(日), **6**, 461, (1957)
- 18) Testfabric Inc.: Soap & Sanitary Chem., **28**, **33**, (1952)
- 19) Stüpel, H., Seifen Fett. U., **54**:143, (1953)
- 20) Kubelka, P. and Munk, F., *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593, (1931)
- 21) Gordon, B.E., Radiotracers in fabric-Washing Studies, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **45**, 367 (1968)
- 22) Ashcraft, E.B., Use of radioactive tracers in the Study of soil removal and detergency, *A.S.T.M. special Tech. Bulletin*, **215**, 30, (1956)
- 23) Cutler, W.G. and Davis, R.C., Detergency Theory and Test Method, part I, Surfactant Science Series Vol. V. Marcel Dekker Inc, New York, 1972.