

Polyethylene terephthalate 필름의 表面에너지 變化에 따른 洗滌性(第二報)

MAA 그라프트 PET 필름에서 triolein의 洗滌일과 洗滌性

鄭 惠 嫻·金 聲 連

仁荷大學校 家政大學 衣類學科 · 서울大學校 家政大學 衣類學科

Detergency of PET Film Having Various Surface Free Energy : Part II The Work of Detergency and the Washability of Triolein from MAA Grafted PET Film

Hae-Won Chung · Sung-Reon Kim

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

(1988.5.9. 접수)

Abstract

The effects of surface free energy of substrates on the soiling and on the detergency of the oily soil were studied.

The surface tension consisted of dispersion force and polar force components of substrate, oily soil and surfactant solutions were calculated by extended Fowkes' equation. From these values, work of adhesion(W_a), work of detergency(W_D), and residual work of detergency($W_{D,R}$) were calculated. The correlations between these theoretical values of the works and detergency were discussed.

MAA grafted PET film was used as substrate, triolein as oily soil and nonylphenol polyoxyethylene ether(NPE) having various mole numbers of oxyethylene adducts and dodecylbenzene sulfonate(DBS) as surfactants.

Detergency was estimated by means of radioactive tracer method using C^{14} -triolein.

The results showed that W_a was decreased with the increase of surface free energy of substrate.

In water, W_D and $W_{D,R}$ were decreased and detergency of triolein was increased with the increase of surface free energy of substrate.

In surfactant solutions, the lower the surface free energy of substrate and the lower oxyethylene adducts of NPE were the more effective on detergency. The detergency of DBS solution was the lowest in the case of ungrafted PET film, but even small increase in surface free energy by grafting showed much increase in detergency.

I. 緒 論

洗滌過程中 液狀 脂溶性汚染이 附着한 基質을 洗液에 담구있을때 汚染이 떨어져 나오는 過程을 界面化學의 으로 보면 基質/汚染의 界面이 基質/洗液과 汚染/洗液으로 置換되는 過程이다.

$$SL + W = SW + LW$$

여기서 S : 基質

L : 脂溶性 液體汚染

W : 洗液

그러므로 洗液 內에서 汚染을 除去하기 위해 必要한 일, 즉 洗滌일(work of detergency)은 Dupre式에 依해 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$W_D = \gamma_{SW} + \gamma_{WL} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

여기서 W_D : 洗滌일

γ_{SW} : 基質/洗液의 界面張力

γ_{WL} : 汚染/洗液의 界面張力

γ_{SL} : 基質/汚染의 界面張力

따라서 洗滌일을 求하기 爲해서는 界面張力 γ_{SW} , γ_{WL} , γ_{SL} 을 求하여야 하는데 이것은 直接 測定하는 것은 不可能하지만 擴張 Fowkes式¹⁻³⁾을 利用하여 間接的으로 다음과 같이 求할 수 있다.

$$\gamma_{SW} = \gamma_S + \gamma_W - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_W^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_W^p} \quad (2)$$

$$\gamma_{WL} = \gamma_W + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_W^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_W^p \gamma_L^p} \quad (3)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (4)$$

여기서 γ_S : 基質의 表面張力

γ_S^d, γ_S^p : 基質의 表面張力의 非極性 成分과 極性成分

γ_W : 洗液의 表面張力

γ_W^d, γ_W^p : 洗液의 表面張力의 非極性 成分과 極性成分

γ_L : 汚染의 表面張力

γ_L^d, γ_L^p : 汚染의 表面張力의 非極性 成分과 極性成分

以上과 같이 各各의 界面張力을 求하여 洗液 內에서 基質/汚染의 洗滌일을 計算하는 方法외에 Kling과 Lange⁴⁾는 殘餘洗滌일(residual work of detergency)을 提案하였다.

一般的인 洗滌條件에서 機械的인 힘의 作用이 無인 界面活性劑의 作用만으로는 液狀 脂溶性汚染의 接觸角이 180°가 되어 自然히 rolling-up되는 경우가 적으므로, 平衡狀態에서 汚染의 接觸角을 180°가 되도록 하는데 必要한 일을 殘餘洗滌일로 定義하고, 汚染의 接

觸角이 커질수록 基質과 汚染의 接觸面積이 적어지므로 殘餘洗滌일은 汚染의 부피함수(V)로 다음과 같이 나타내었다.

$$W_{D.R} = \pi(3V/\pi)^{2/3} [4^{1/3} - (2-3\cos\theta + \cos^3\theta)^{1/3}] \gamma_{WL} \quad (5)$$

여기서 $W_{D.R}$: 殘餘洗滌일

V : 液體汚染의 부피

計算을 간단히 하기 爲해 $V=1/3\sqrt{\pi}$ 이 되도록 하면 係數가 1이 되어 殘餘洗滌일은

$$W_{D.R} = [4^{1/3} - (2-3\cos\theta + \cos^3\theta)^{1/3}] \gamma_{WL} \quad (6)$$

과 같이 된다. 그러므로 洗液內에서 基質에 附着한 汚染의 接觸角과 汚染/洗液의 界面張力을 測定하면 殘餘洗滌일을 求할 수 있으며, 이에 依해 基質, 汚染 그리고 洗液의 特性和 洗滌過程을 에너지로 해석할 수 있다.

그러므로 本 研究에서는 基質의 表面에너지가 液狀 脂溶性汚染의 除去에 미치는 影響을 界面化學의 側面에서 檢討하기 爲하여 表面에너지가 다른 基質로부터 汚染의 洗滌일과 殘餘洗滌일을 計算하고 이 結果와 實際 洗滌성과의 關係를 살펴보았다. 또한 空氣中에서 汚染과 基質의 附着일을 計算하여 汚染性도 보았다.

基質로는 methacrylic acid의 그라프트率을 달리하여 表面에너지가 다른 PET 필름을 만들어 使用하였고, 汚染으로는 洗滌時 除去되기 어려운 triglyceride中에서 常溫에서 液體인 triolein을, 洗液으로는 물과 非이온界面活性劑인 nonylphenol polyoxyethylene ether의 oxyethylene 附加 物數가 다른 4種類와 陰이온界面活性劑인 sodium dodecyl benzene sulfonate를 使用하였다.

汚染과 基質間의 附着일과 洗液中에서의 洗滌일은 Young-Dupre式과 擴張 Fowkes式을 使用하였고, 殘餘洗滌일은 Kling과 Lange式에 依해 計算하였다.

洗滌實驗은 C¹⁴로 標識된 triolein을 使用하여 tergo-tometer로 洗滌하고, 洗滌前後의 triolein의 量을 liquid scintillation counter로 radio activity를 測定하여 洗滌率을 決定하였다.

II. 實 驗

II-1. 試 料

2軸 延伸 PET 필름을 前報⁵⁾와 同一하게 處理하여 使用하였다.

II-2. 試 藥

Radio tracer인 glycerol tri(1-C¹⁴)oleate (Radio

chemical purity by TLC on silicagel >99%, radio chemical center, Amersham)

界面活性劑인 nonylphenol polyoxyethylene ether (NPE)의 oxyethylene附加 몰數 7.5, 10, 15, 18과 sodium dodecyl benzene sulfonate(DBS) (試藥一級, 東京化成)

Scintillation溶液의 2,5-diphenyl oxazol (PPO), 2-2'-p-phenylene bis(5-phenyl oxazol) (popop)와 toluene (scintillation grade, Merck)

그외는 前報의 試藥과 同一

II-3. 洗液中에서의 接觸角測定

洗液中에서의 接觸角을 測定하기 爲해서는 슬라이드 글라스에 兩面테이프를 固定시킨 基質을 25mm×25mm×25mm의 顯微鏡用 슬라이드글라스로 만든 유리容器에 넣고 汚染을 附着시킨 後 洗液을 주사기로 容器的 벽을 통해 천천히 注射한 뒤 前報의 接觸角 測定方法과 동일한 方法으로 測定하였다.

II-4. 洗滌

II-4-1. 汚染布

洗滌試驗에 使用한 汚染은 triolein을 chloroform에 10%(W/V)가 되도록 溶解하고, 여기에 C¹⁴로 label된 triolein을 50 μ l當 radio activity가 0.02 μ ci, specific radio activity가 20,000~25,000 counts per minute (c.p.m.)가 되도록 配合하였다. 上記 汚染液을 8cm×4cm 필름 一枚에 50 μ l씩 micropipet으로 均一하게 點滴하여 4°C에서 하룻동안 保管한 後 洗滌에 使用하였다.

II-5-2. 洗滌

洗滌은 terg-o-tometer(Yasuda Seiki, 463)를 使用하여 洗滌플라스크의 벽에 3枚의 필름을 兩面테이프를 固定시킨 後 洗液 800ml를 넣고 35rpm으로 22°C에서 5分間 洗滌하고 물로 헹구어 空氣中에서 自然乾燥시켰다. 洗滌한 필름은 20ml scintillation vial에 수직으로 세우고 여기에 6.0g의 ppo와 0.1g의 popop를 1,000 ml toluene에 溶解시켜 만든 scintillation溶液 18ml를 넣어 liquid scintillation counter (packard MINAXI β , Tricarb 4,000 series)로 2分間 測定한 counts per minute (c.p.m.)로 다음과 같이 洗滌率을 計算하였다.

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

여기서 D_1 : 洗滌前 필름의 c.p.m.

D_2 : 洗滌後 필름의 c.p.m.

Table 1. Surface tension and its components of triolein

contact angle on paraffin (degree)		30.3
γ_L	(dyne/cm)	27.0
γ_L^d	(dyne/cm)	25.1
γ_L^s	(dyne/cm)	1.9

Table 2. Contact angles of triolein on the grafted PET film

Grafting(%)	Surface tension (dyne/cm)	Contact angle (degree)
0	41.4	5.5
1.0	43.3	8.3
7.0	47.7	13.4
19.1	47.1	21.8
26.2	53.5	19.5

III. 結果 및 考察

III-1. MAA 그래프트 PET 필름과 triolein의 附着일

表面張力を 求한 MAA 그래프트 PET 필름과 triolein의 附着일을 計算하기 爲하여 固體 paraffin에서 triolein의 接觸角을 測定하고 이로부터 triolein의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 計算한 結果는 Table 1과 같다.

Triolein의 表面張力は table 1과 같은데 Saito⁶⁾는 triolein과 炭素數가 같은 固體 tristerain의 表面張力を 測定한 結果 γ^d 21.7dyne/cm, γ^s 0.1dyne/cm 總 表面張力 21.8dyne/cm로 γ^d/γ 99.5%라고 하였다. 따라서 2重結合을 하나 包含하는 液體 triolein은 常溫에서 固體인 tristearin보다 表面張력이 크며 極性成分기 여도도 크다.

Dupre式에 依해 附着일을 計算하기 爲하여 그래프트 PET 필름에서 triolein의 接觸角을 測定한 結果는 table 2와 같다.

Table 2에 依하면 triolein은 基質인 그래프트 PET 필름보다 表面張력이 작으나 PET 필름에서 퍼짐이 일어나지 않고 限定된 값의 接觸角을 나타내며 特히 基質의 表面張력이 增加되면 液體의 接觸角은 점차 커지고 있다. Zisman 等⁷⁾은 100erg/cm² 以下の 低에너지를 갖는 基質의 表面에너지와 여기에 附着한 液體의 接觸角에 關한 研究에서 液體의 表面張력이 基質의

臨界表面張力보다 작으면接觸角이 0° 가 되어 퍼짐이 일어나나, 基質의 臨界表面張力보다 큰 表面張력을 갖는 液體는 限定된 接觸角을 가지며, 表面에너지가 다른 基質에서 한 液體가 이루는 接觸角은 基質의 臨界表面張력이 클수록 작아진다는 理論과는 다른 結果를 보이고 있다. 그러나 米田等⁹⁾은 cellulose와 polyester 필름에서 여러가지 脂溶性汚染의 接觸角을 測定한 結果 tetradecane과 liquid paraffin은 cellulose 필름보다 polyester 필름에서의 接觸角이 더 크나, squalene, olive oil, triolein, oleic acid는 cellulose 필름에서의 接觸角이 더 크다. Triolein의 接觸角은 cellulose 필름보다 polyester 필름에서 $13\sim 14^\circ$ 정도 작아 本實驗 結果와 같다. 이와같은 事實은 基質에서 液體의 接觸角은 基質과 液體의 表面張力 外에 基質表面의 여러 物理的인 要因과 크게 關係된 것 같다.

MAA 그래프트 PET 필름의 表面張력과 triolein의 表面張力으로부터 求한 附着일 즉 擴張 Fowkes式과 Dupre式에 依해 計算한 結果와 그래프트 PET 필름에서의 triolein의 接觸角을 測定하여 求한 附着일 즉 Young式과 Dupre式에 依해 計算한 結果를 Fig. 1에 提示하였다.

Fig. 1에 依하면 擴張 Fowkes-Dupre式에 依해 計算한 附着일은 그래프트율의 增加에 따라 γ_s 와 γ_{SL} 이 모두 增加하나 γ_{SL} 의 增加率이 더욱 커서 결국 附着일은 減少하는 傾向을 보이고 있다.

Young-Dupre式에 依한 附着일은 擴張 Fowkes-Dupre式에 依한 값보다 작으며, Young-Dupre式에 依한 附着일도 그래프트率의 增加 즉 表面에너지의 增加에 따라 減少하는 傾向을 보인다. Young-Dupre式이나 擴張 Fowkes-Dupre式에 依한 두 경우 모두 그래프트率 19.1%에서 最少의 附着일을 나타내는데 이는 여기서 基質의 表面張力の 減少가 나타나기 때문이다.

Young-Dupre式에 依하면 $W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta)$ 로 $W_a \leq 2\gamma_L$ 이지만 本實驗에서 擴張 Fowkes-Dupre式으로부터 求한 附着일은 어느 경우나 $2\gamma_L$ 보다 큰데 이것은 擴張 Fowkes-Dupre式을 使用하여 脂肪酸, 高級 alcohol과 triglyceride의 液體 脂溶性汚染의 附着일을 計算한 Saito⁹⁾의 結果도 $W_a > 2\gamma_L$ 로 報告되었는데 이것은 表面이 平滑하지 않을 때, 겉보기 表面積에 對한 實際表面積의 比를 r (roughness factor)이라고 하였을 때의 附着일 $W_a' = \gamma_L(1 + r\cos\theta)$ ¹⁰⁾로 여기서 $r \geq 1$ 이 되므로 W_a' 는 $2\gamma_L$ 보다 커질 수 있으므로 表面이 거칠어진 것이 이와같은 結果를 가져온 하나의 理由로 생각된다.

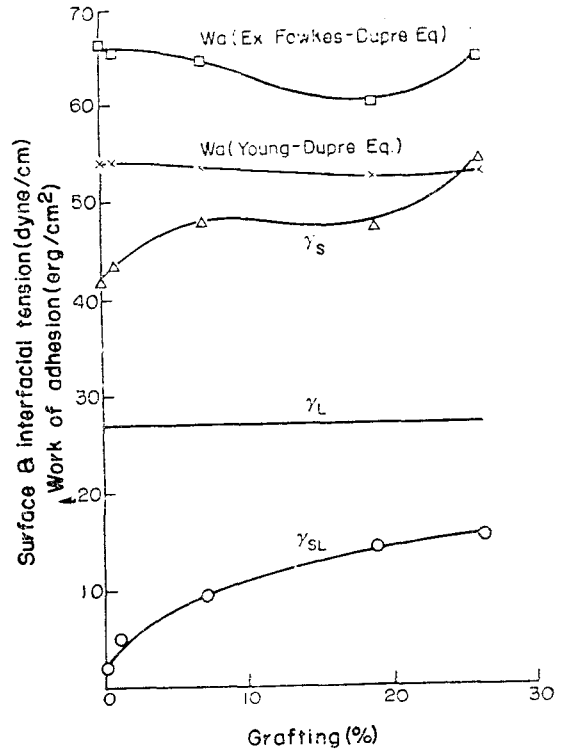


Fig. 1. Effect of grafting on the work of adhesion of triolein for the grafted PET film.

Berch等¹¹⁾은 높은 表面에너지를 갖는 纖維일수록 空氣中에서 脂溶性物質의 汚染성은 커지며, 汚染의 除去는 어렵다고 하였다. 즉, viscose rayon이나 綿은 polyester보다 表面에너지가 높아 附着일이 크다고 하였다. 그러나 本 研究에서는 Fig. 1에서의 같이 基質의 表面에너지가 커질수록 triolein의 附着일은 減少하였다. 이와같은 事實은 Saito等⁹⁾이 polyester, 아세테이트와 셀룰로오스 필름에서 脂肪酸, 高級 alcohol과 triglyceride의 附着일을 計算한 경우에도 大部分 表面張력이 커짐에 따라 附着일도 커지고 있다. 그러므로 汚染과 基質間의 附着일도 表面張力뿐 아니라 基質과 汚染의 物理的인 狀態도 考慮되어야 할 것이다.

Ⅲ-2. MAA 그래프트 PET 필름으로부터 triolein의 洗滌일

PET 필름에 MAA 그래프트重合이 洗滌성에 미치는 影響을 검토하기 위하여 여러가지 界面活性劑 溶液中에서 그래프트 PET 필름으로부터 triolein의 洗滌일을 擴

Table 3. Contact angles of surfactant solutions on paraffin and their surface tension

Surfactant Solution	Contact angle (degrees)	Surface tension (dyne/cm)			
		γ_L	γ_L^s	γ_L^p	γ_L^s/γ_L
Water	108.1	75.8	25.0	47.8	65.7
NPE-7.5	42.8	29.9	26.7	3.2	10.7
NPE-10	51.3	32.3	27.3	5.0	15.5
NPE-15	62.4	36.7	28.6	8.1	22.1
NPE-18	62.2	35.9	27.5	8.4	23.4
DBS	58.7	35.9	29.5	6.4	17.8

surfactant conc. 0.1%, temp. 22±2°C

張 Fowkes式과 Dupre式에 의해 計算하였다. 이때 사용된 界面活性劑로는 oxyethylene의 附加 物數가 7, 5, 10, 15, 18인 非이온界面活性劑 NPE와 陰이온界面活性劑 DBS로 농도는 0.1%로 하였다. 上記 界面活性劑溶液 中에서 그라프트 PET 필름의 洗滌일을 計算하기 爲하여 paraffin에서 界面活性劑溶液의 接觸角을 測定하고 이로부터 界面活性劑溶液의 表面張力の 極性成分과 非極性成分을 計算하였으며 그 結果는 table 3과 같다.

Table 3에 의하면 NPE溶液의 경우에 oxyethylene 附加物數에 따른 表面張力은 대체로 oxyethylene의 附加 物數의 增加에 따라 커지나, NPE-15에서 最大값을 나타내고 NPE-18에서는 表面張力이 減少되나 極性成分은 增加하므로 親水性이 커졌음을 보여준다.

Triolein, 그라프트 PET 필름과 界面活性劑溶液의 表面張力の 極性成分値와 非極性成分値로부터 擴張 Fowkes式을 利用하여 計算한 γ_{sw} , γ_{wl} , γ_{sl} 로부터 求한 洗滌일 W_D 와 그라프트率과의 關係를 Fig. 2~Fig. 7에 나타내었다.

이 結果에 依하면 그라프트率이 增加함에 따라 그라프트 PET 필름의 表面에너지가 높아지나, 이에 反하여 물속에서는 그라프트率이 增加할수록 表面張力이 낮아지는데 이것은 基質의 極性이 커지면 基質과 물간의 界面에서 基質의 極性基가 많아져서 界面에서 물分子와 더욱 強力히 結合하여 물끼리의 凝集을 견제하므로 물과의 相互作用이 空氣中에서보다 물속에서 基質表面의 自由에너지를 낮추기 때문이다.¹³⁾ 이와같은 作用은 基質의 極性이 커져서 表面에너지가 커질수록 增加하므로 基質과 물간의 表面張力은 極性이 가장 큰 基質에서 가장 낮다. 또한 이것은 Young式($\gamma_s = \gamma_{sw} + \gamma_w \cos\theta$)에서 γ_s 와 $\gamma_w \cos\theta$ 는 基質의 極性이 增加時에 增加하며 $\gamma_w \cos\theta$ 의 값은 γ_s 에 비해 增加率이 크므로 γ_{sw}

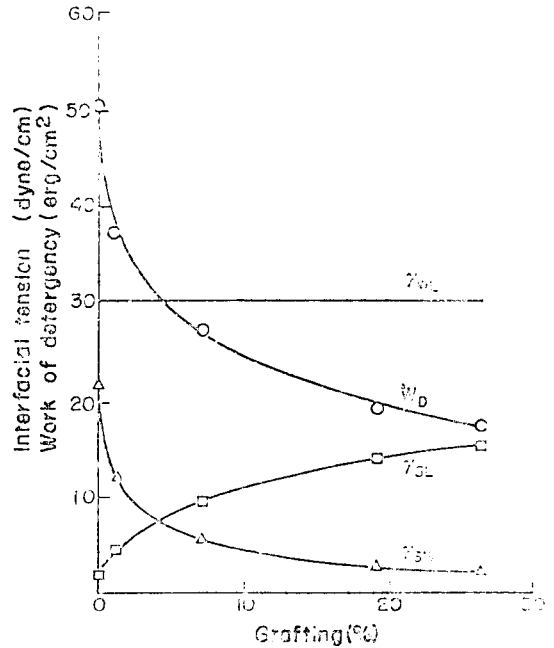


Fig. 2. Effect of grafting on the work of detergency of triolein for the grafted PET film in water.

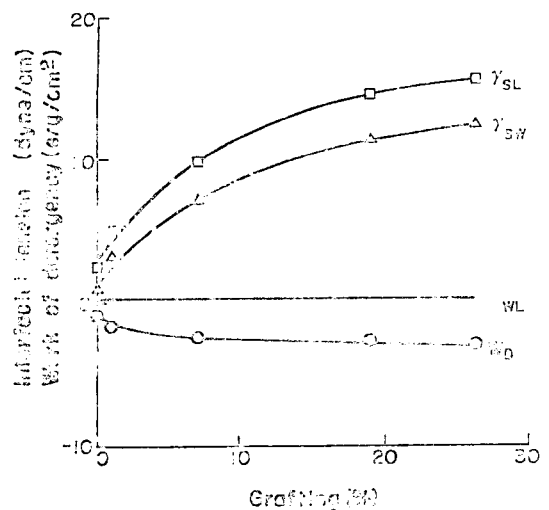


Fig. 3. Effect of grafting on the work of detergency of triolein for the grafted PET film in NPE-7.5 solution.

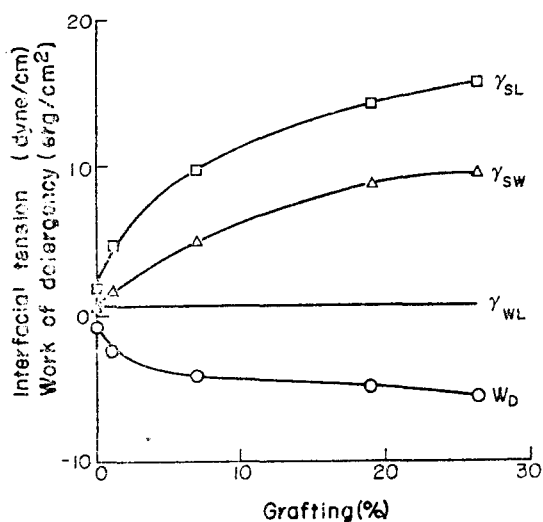


Fig. 4. Effect of grafting on the work of detergency of triolein for the grafted PET film in NPE-10 solution.

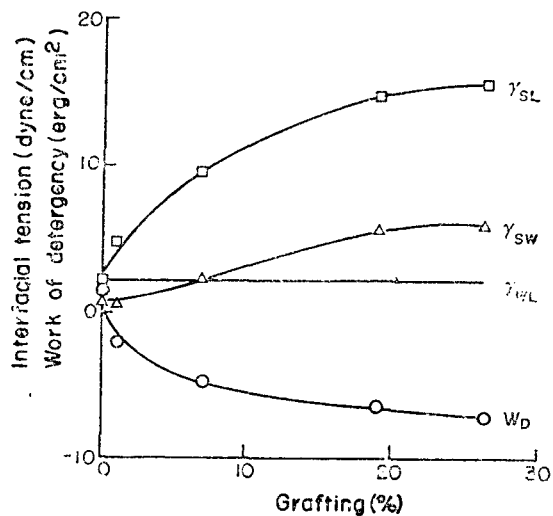


Fig. 6. Effect of grafting on the work of detergency of triolein for the grafted PET film in NPE-18 solution.

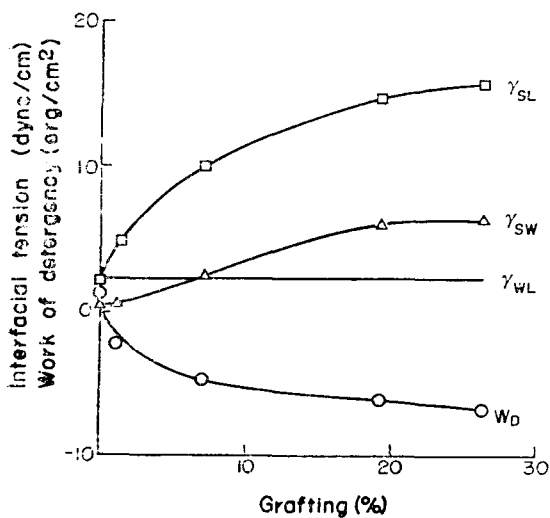


Fig. 5. Effect of grafting on the work of detergency of triolein for the grafted PET film in NPE-15 solution.

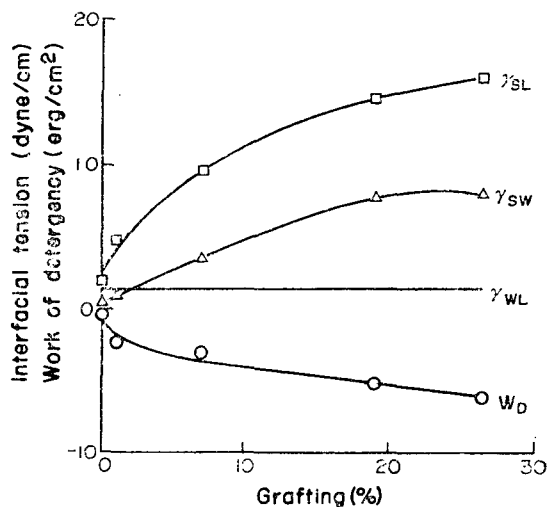


Fig. 7. Effect of grafting on the work of detergency of triolein for the grafted PET film in DBS solution.

는 減少한다. 이와 같은 현상은 空氣中에서 基質의 表面에너지가 洗液보다 낮은 경우에 限한다. 물에서와 달리 基質의 表面張力보다 작은 表面張力을 갖는 界面活性劑溶液 中에서는 그라프트率의 增加에 따라 基質과 溶液間의 界面張力이 增加하는데 이는 Young式에서 基質에서의 界面活性劑溶液의 接觸角이 0° 가 되므로 γ_{sw} 는 γ_s 의 增加에 따라 增加하기 때문이다.

Fig. 1과 Fig. 2로부터 triolein과 MAA그라프트 PET 필름의 空氣中에서의 附着일을 물에서의 洗滌일과 비교해보면, 물에서의 洗滌일이 매우 작으므로 空氣中에서보다 물에서의 除去가 쉬워진다. 또한 基質의 表面에너지가 增加함에 따라 triolein의 附着일이 減少되는 程度가 물에서 한결 크므로 PET의 親水化加工은 空氣中에서 脂溶性物質의 汚染性的 低下보다는 물에서 洗滌性的 向上이 클 것으로 예상된다.

Fig. 3~Fig. 7의 界面活性劑溶液 中에서는 NPE 및 DBS溶液에서 MAA그라프트 PET 필름으로부터 triolein의 洗滌일은 計算上 大部分 負값을 보여 쉽게 除去될 것임을 나타내며, 基質의 表面에너지의 增加에 따라 洗滌일이 最少값을 나타내는 界面活性劑의 種類가 달라서, NPE溶液에서는 그라프트率이 커질수록 oxyethylene의 附加 物數가 큰 것의 洗滌일이 작다.陰이온인 DBS溶液에서의 洗滌일은 非이온인 NPE-10과 NPE-15 溶液의 中間程度의 洗滌일에 해당한다.

III-3. MAA그라프트 PET 필름으로부터 triolein의 殘餘洗滌일

洗滌성을 豫測하기 爲해서는 洗滌일과 함께 殘餘洗滌일이 쓰이고 있다.¹²⁾ 그러므로 洗液中에서 PET 필름으로부터 triolein의 殘餘洗滌일을 Kling과 Lange⁹⁾의 式(6)에 따라 計算하기 爲하여 물과 界面活性劑溶液 中에서 基質에 附着한 triolein의 接觸角을 測定한 結果는 table 4와 같으며 triolein과 界面活性劑溶液間의 界面張力을 表面張力計를 使用하여 直接 測定한 結果는 table 5와 같다. NPE-7.5水溶液은 常溫에서 溶解度가 낮아 透明한 溶液을 얻을 수가 없어서 接觸角을 測定할 수 없었다.

Table 4에 의하면 PET 필름에 MAA그라프트率이 增加함에 따라 물과 界面活性劑溶液 中에서 接觸角이 크게 增加하며 특히 DBS溶液에서 原 PET 필름에 對한 接觸角은 NPE溶液에서보다 작으나, MAA가 7.0%以上 그라프트된 PET 필름에서는 바로 rolling-up이 일어났다. 一般적으로 接觸角이 90° 以上이 되면 작은 物理的인 힘에 의해서도 rolling-up이 일어날 수 있으며

Table 4. Contact angles of triolein on the grafted PET film in surfactant solutions (degree)

Grafting (%)	Water	NPE -7.5	NPE -10	NPE -15	NPE -18	DBS
0	9.0	—	55.1	37.2	35.3	20.7
1.0	57.3	—	118.0	91.8	88.7	115.5
7.0	78.5	—	145.8	151.8	155.2	180
19.1	96.3	—	145.5	154.5	166.0	180
26.2	100.6	—	156.8	158.9	161.8	180

surfactant conc. 0.1%, temp. $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Table 5. Interfacial tensions between triolein and surfactant solutions (dyne/cm)

Surfactant solution	Interfacial tension (calculated by ex. Fowkes Eq)	
Water	23.3	(30.6)
NPE-7.5	2.7	(0.2)
NPE-10	2.5	(0.7)
NPE-15	3.1	(2.3)
NPE-18	3.3	(2.4)
DBS	4.2	(1.5)

surfactant conc. 0.1%, temp $22 \pm 2^\circ\text{C}$

로¹³⁾ 그라프트 PET 필름에서 triolein은 一般 洗滌條件에서 rolling-up에 의해 쉽게 除去되리라 예측된다.

Table 5에 의하면 triolein과 界面活性劑溶液 間의 界面張力은 NPE의 oxyethylene 附加 物數가 增加할수록 약간의 增加를 보이며, NPE-18과 DBS水溶液의 表面張力은 35.9dyne/cm로 같으나 triolein과의 界面張力은 다르며, 測定值은 DBS가 크나 擴張 Fowkes式에 의한 값은 NPE-18이 더 크다.

測定한 接觸角과 界面張力으로부터 式(6)에 의해 洗液內에서 PET 필름으로부터 triolein의 殘餘洗滌일(residual work of detergency, $W_{D.R}$)을 計算한 結果는 table 6과 같다.

물에서의 殘餘洗滌일은 PET 필름의 表面에너지가 增加할수록 크게 減少하고 있으며, 界面活性劑溶液에서는 原 PET 필름에서도 殘餘洗滌일은 작은 값을 보이나 DBS는 NPE보다 비교적 크다. MAA가 그라프트됨에 따라 PET 필름의 殘餘洗滌일은 매우 작아져서 7%以上의 그라프트率에서는 그 값이 거의 0에 가까워지나 이때에는 DBS가 NPE보다 殘餘洗滌일의 減少效果가 더 크다. 그러므로 triolein의 洗滌效果에 있어서 基質의 表面에너지가 낮을 때에는 非이온界面活性劑가 效果的

Table 6. Residual work of detergency of triolein for the grafted PET film in surfactant solutions (erg/cm²)

Grafting (%)	Water	NPE -7.5	NPE -10	NPE -15	NPE -18	DBS
0	35.20	—	2.02	3.41	3.73	5.70
1.0	18.05	—	0.24	0.95	1.13	0.47
7.0	10.86	—	0.03	0.02	0.01	0
19.1	6.11	—	0.03	0.01	0.00	0
26.2	5.17	—	0.01	0.01	0.00	0

surfactant conc 0.1%, temp. 22±2°C

Table 7. Detergency of triolein from the grafted PET film in surfactant solutions (%)

Grafting (%)	Water	NPE -7.5	NPE -10	NPE -15	NPE -18	DBS
0	18.7	73.0	87.0	42.3	33.6	19.9
1.0	26.8	88.7	94.9	96.8	97.6	97.6
7.0	53.8	96.4	98.2	98.4	99.5	99.1
19.1	86.8	96.9	98.5	99.5	99.5	98.6
26.2	88.5	97.7	98.2	98.9	98.9	98.6

surfactant conc. 0.1% temp 22±2°C; time 5min. 35 r.p.m.

이나 表面에너지가 높아지면 陰이온界面活性劑가 더욱 效果的일 것으로 推定된다. 非이온界面活性劑에 있어서는 基質의 表面에너지가 낮을 때에는 oxyethylene의 附加 物數가 적은것(NPE-10)이 殘餘洗滌일이 적으므로 洗滌에 效果的이나, 基質의 表面에너지가 增加함에 따라 oxyethylene의 附加 物數가 큰것(NPE-18)의 殘餘洗滌일이 더 적어져서 洗滌성이 보다 좋으리라 기대된다.

III-4. MAA그래프트 PET 필름으로부터 triolein의 洗滌性

表面에너지가 다른 MAA그래프트 PET 필름에 triolein을 汚染시키고 여러가지 界面活性劑溶液으로 洗滌하여 그 結果를 table 7에 表示하고, 이 結果와 앞에서 理論적으로 計算한 洗滌일과 殘餘洗滌일이 洗滌性과 어떠한 相關性을 가지는가를 알아보기 爲하여 Fig. 8~Fig. 13에 함께 나타내었다.

Table 7에 의하면 물에서의 洗滌성은 MAA그래프트率의 增加 즉 表面에너지의 增加에 比例하여 增加하나 그래프트率 19.1%에서 평형에 도달되어 그 이상 그래프트率이 增加하여도 洗滌성이 크게 增加하지 않았

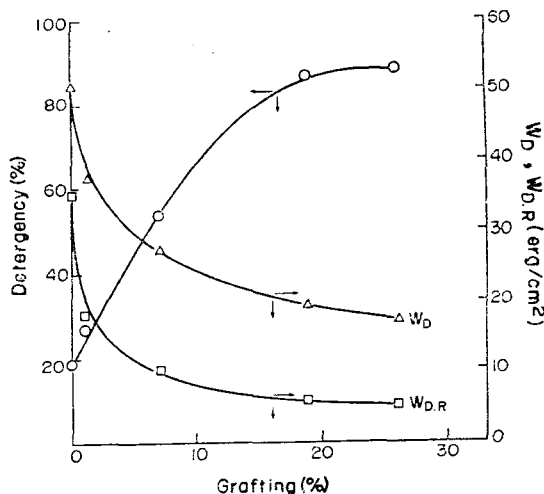


Fig. 8. Effect of grafting on detergency, work of detergency(W_D) residual work of detergency(W_{DR}) in water.

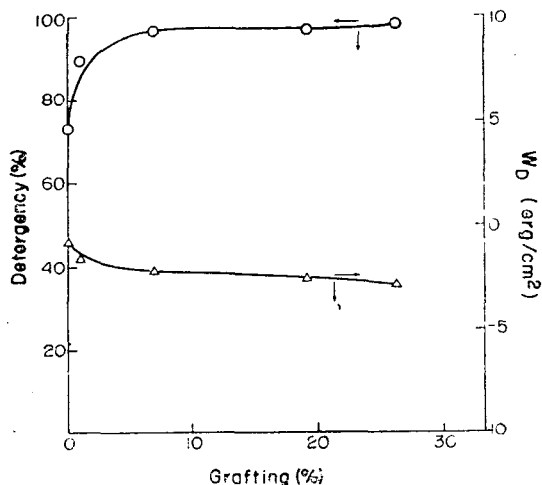


Fig. 9. Effect of grafting on detergency, work of detergency(W_D) in NPE-7.5 solution.

다.

界面活性劑의 種類에 따른 原PET 필름의 洗滌성을 보면 陰이온界面活性劑 DBS가 非이온界面活性劑 NPE보다 나쁘며, NPE에 있어서는oxyethylene의 附加 物數의 增加時 附加 物數 10까지는 洗滌성이 向上되나 그 이상 附加 物數가 增加하면 洗滌성은 오히려 減少하고 있다. 그러나 MAA가 그래프트되어 PET 필름의 表面

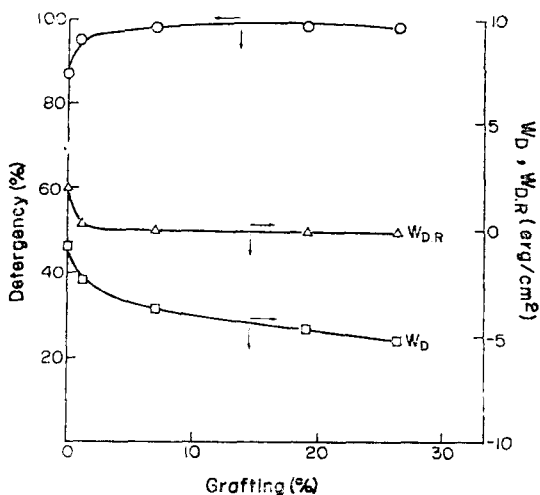


Fig. 10. Effect of grafting on detergency, work of detergency(W_D) and residual work of detergency($W_{D,R}$) in NPE-10 solution.

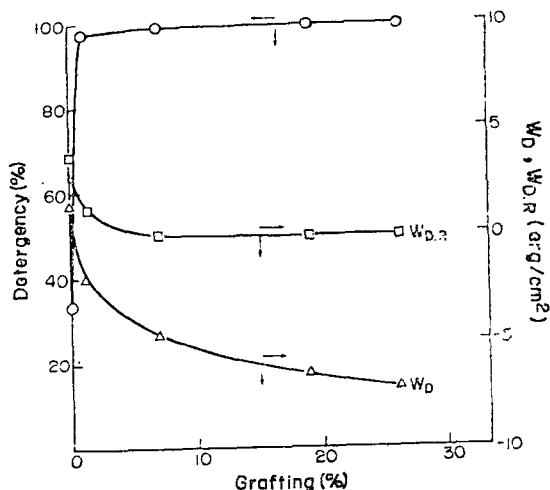


Fig. 12. Effect of grafting on detergency, work of detergency(W_D) and residual work of detergency($W_{D,R}$) in NPE-18 solution.

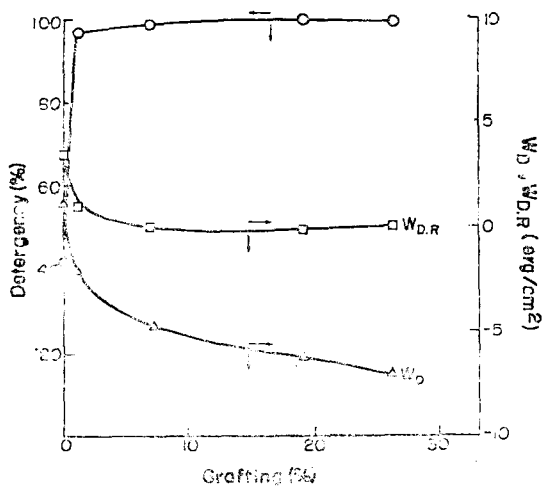


Fig. 11. Effect of grafting on detergency, work of detergency(W_D) and residual work of detergency($W_{D,R}$) in NPE-15 solution.

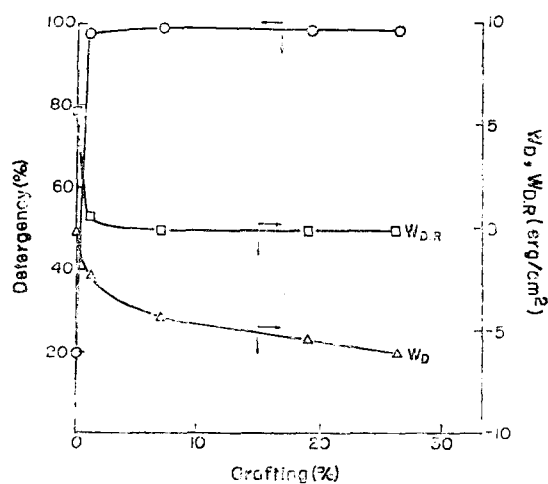


Fig. 13. Effect of grafting on detergency, work of detergency(W_D) and residual work of detergency($W_{D,R}$) in DBS solution.

에너지가 증가하면 위의 事項은 反轉하여 그라프트率 1%에서 NPE의 oxyethylene附加물數의 增加에 比例하여 洗滌性이 向上되고, 原PET 필름에서 洗滌性이 가장 나쁜 DBS가 NPE中에서 가장 좋은 NPE-18과 同等한 洗滌性을 나타내었다.

한편 그라프트率의 增加 즉 PET 필름의 表面에너지

增加에 따른 洗滌性을 보면 모든 界面活性劑에서 MA-A 그라프트率이 增加하면 洗滌性은 현저하게 增加하여 그라프트率 7%에서 最高의 洗滌率에 도달하여 triolein 이 거의 完全히 除去되어 그以上の 그라프트率의 增加가 洗滌性에 미치는 影響은 알아볼 수 없었다.

Fig. 8~Fig. 13에 依하여 그라프트 PET 필름의 洗

滌성과 앞에서 理論的으로 計算한 洗滌일과 殘餘洗滌일과의 關係를 檢討하여 보면 triolein의 洗滌일과 殘餘洗滌일은 낮은 그래프트率에서 거의 平衡에 到達하고있어 洗滌성과 그 경향이 잘 一致한다. 그러나 洗滌성의 豫測에 보다 效果의인 것은 殘餘洗滌일이라 할수 있는데 이는 洗滌일은 間接的인 計算에 依한것이나 殘餘洗滌일은 洗液中에서 直接 測定되었기때문일 것이다.

基質과 界面活性劑溶液이 各各 다를 때에는 理論上的 殘餘洗滌일이 비슷한 경우라도 洗滌성은 크게 다를 수 있다. 즉 DBS용액에서 原 PET필름의 殘餘洗滌일은 5.70erg/cm^2 이고, 물에서 그래프트率 26.2%의 殘餘洗滌일은 5.17erg/cm^2 (table 5)로 비슷하지만 洗滌率은 前者가 19.9%, 後者가 88.5% (table 6)로 큰 差異가 있다. 그러므로 理論的인 洗滌일이나 殘餘洗滌일의 값이 基質의 洗滌성을 評價하는데 絶對적인 意味를 갖는다고보다 各 條件에서의 相對的인 評價에 利用하는 것이 타당하리라 생각된다.

IV. 結 論

表面에너지가 다른 基質에서 液狀 脂溶性物質의 汚染성과 洗液中에서의 洗滌성을 界面化學的으로 解析하기 爲하여 基質은 表面張力を 測定한 MAA그래프트 필름을 사용하고, 汚染과 洗液의 表面張力の 極性成分과 非極性成分으로부터 附着일을 計算하고, 洗液中에서의 洗滌일과 殘餘洗滌일을 求하여 이들 값이 基質의 表面에너지와 界面活性劑의 特性 및 洗滌성과의 關係를 檢討하여 보았다.

標本汚染으로는 triolein을 界面活性劑로는 nonyl phenol polyoxyethylene ether(NPE)의 oxyethylene 附加 物數가 7.5, 10, 15, 18인 것과 sodium dodecyl benzene sulfonate(DBS)를 使用하고 洗滌성은 C^{14} 로 標識된 triolein을 使用하여 放射分析法으로 評價하였다.

實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

첫째 : 附着일은 基質의 表面에너지가 增加함에 따라 減少하였는데 이것은 基質의 表面에너지외에도 物理的인 狀態가 附着일에 크게 影響을 주고있음을 意味한다.

둘째 : 基質의 表面에너지의 增加에 比例하여 triolein의 물에서의 洗滌일과 殘餘洗滌일은 減少하였으며, 界面活性劑溶液 中에서는 낮은 그래프트率에서도 洗滌일과 殘餘洗滌일은 顯著히 減少하였다. 界面活性劑의 特性과의 關係에 있어서 原PET필름에서는 NPE의 oxyethylene 附加 物數가 增加하면 洗滌일과 殘餘洗滌일

은 增加하며 DBS는 NPE보다 殘餘洗滌일에서 큰값을 보이나, 基質의 表面에너지가 增加하면 oxyethylene의 附加物數의 增加에 따라 洗滌일과 殘餘洗滌일이 減少하고 DBS는 NPE보다 殘餘洗滌일이 작은값을 보였다.

셋째 : 물에서 triolein의 洗滌성은 基質의 表面에너지의 增加에 따라 增加하였다. 界面活性劑溶液에서는 基質의 表面에너지가 낮은 原 PET 필름에서는 DBS가 가장 나쁘고, NPE에서는 oxyethylene의 數가 10에서 最高의 洗滌성을 보이며 그以上 oxyethylene의 數가 增加하면 오히려 洗滌성이 떨어지나, 表面에너지가 增加하면 oxyethylene의 數가 큰 것이 洗滌성이 좋고 DBS는 基質의 表面에너지가 조금만 커져도 가장 큰 洗滌성을 보였다.

以上과 같이 洗滌성은 理論的으로 計算한 洗滌일 殘餘洗滌일과 좋은 相關關係를 보이나 殘餘洗滌일이 基質의 表面에너지의 變化에 따른 洗滌성을 豫測하는데보다 正確한 方法임을 보여주었다.

參 考 文 獻

- 1) D.K. Owens, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 1741(1969).
- 2) D.K. Owens, Some Thermodynamic Aspects of Polymer Adhesion, J. Appl. Polymer sci., **14**, 1725(1970).
- 3) D.H. Kaelble, Physical Chemistry of Adhesion, p.158, Wiley Interscience (1971).
- 4) W. Kling and H. Lange, Zur Energetik des Waschvorganges bei Öligen Anschmutzungen, Kolloid-Z., **142**, 1(1955).
- 5) 鄭惠顯·金聲達, Polyethylene terephthalate 필름의 表面에너지變化에 따른 洗滌성(第一報); Methacrylic acid 그래프트 PET 필름의 表面張力.
- 6) M. Saito and A. Yabe, Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Oily Soils, Textile Res. J., **54**, 18(1984).
- 7) W.A. Zisman and H.W. Fox, The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. Polytetrafluoroethylene, J. Colloid Sci., **5**, 514(1950).
- 8) 米田義章·美濃順亮, 洗淨の研究(第12報), 油性汚染の洗淨性に及ぼす接觸角, 粘度, 界面張力の影

- 響, 油化學(日) **19**, 420(1970).
- 9) M. Saito, M. Otani, and A. Yabe, Work of Adhesion of Oily Dirt and Correlation with Washability, *Textile Res. J.*, **55**, 157(1985).
 - 10) W.G. Cutler and R.C. Davis, *Surfactant Science Series Vol. 5, Detergency Theory and Test Methods, Part I*, p.108, Marcel Dekker (1972).
 - 11) J. Berch, H. Peper and G.L. Drake, *Wet Soiling of Cotton. Part IV: Surface Energies of Cotton Finishing Materials*, *Textile Res. J.*, **35**, 252(1965).
 - 12) W.G. Cutler and R.C. Davis ed., *Surfactant Science Series Vol. 5, Detergency Theory and Test Methods, Part I*, p.123~125, Marcel Dekker (1972).
 - 13) Matijevic Ed., *Surface and Colloid Science Vol. 5*, P.212, Wiley (1972).