

# Polyester 직물에의 Hematite 입자의 부착과 제거에 관한 계면전기적 고찰(제1보)

- 기질과 입자간의 상호작용에너지 -

강 인 숙 · 김 성 련\*

창원대학교 의류학과 · \*서울대학교 의류학과

## Interfacial Electrical Studies on Adhesion of Hematite Particle to Polyester Fabric and its Removal from the Fabric(Part I)

- The interaction energy between particle and fabric -

In-Sook Kang · Sung-Reon Kim\*

Dept. of Clothing & Textiles, Chang-Won National University

Dept. of Clothing & Textiles, Seoul National University\*

(1993. 2. 5 접수)

### Abstract

Effect of interfacial electrical conditions on adhesion of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles to PET fabric and the removal of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles from PET fabric, were investigated as functions of pH, electrolyte and ionic strength. The  $\zeta$  potential of PET fiber and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles in the electrolyte solution were measured by streaming potential and microelectrophoresis methods respectively. The potential energy of interaction between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles and PET fabric were calculated by using the heterocoagulation theory for a sphere-plate model.

The negative  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fiber increased with pH, and then decreased certain pH and isoelectric points of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles and PET fiber were pH 6.5 and pH 3.5, respectively.

The negative  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fiber affected by electrolytes, were relatively high with polyanion electrolytes in solutions and were low with neutral salts.

However, at surfactant solution,  $\zeta$  potential was levelled off. The influence of the ionic strength on the  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle was small but the negative  $\zeta$  potential of PET fiber increased with the ionic strength.

In the presence of anionic surfactant, the  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fiber increased regardless of solution conditions.

The interaction energy between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fabric increased with pH.

The interaction energy was relatively high with polyanion electrolytes in solution, and the influence of ionic strength on the interaction energy was small, and the effective thickness of electrical double layer increased with decreasing the ionic strength.

\* 이 논문은 1991년도 교육부지원 한국 학술진흥재단의 자유공모(지방대 육성)과제 학술 연구조성비에 의하여 연구하였음.

I. 서 론

일반적으로 세척용액에서 기질과 고형입자는 이온화, 이온흡착, 이온용해 현상에 의해 표면전하가 생긴다.<sup>1)</sup>

Jacobasch등<sup>2)-5)</sup>은 고형 오염입자의 섬유표면에의 부착력을  $\zeta$  potential과 관련시켜 연구한 결과, 오염입자의 부착은 섬유표면의 전기이중층과 분산력에 의해 주로 영향을 받는다고 하였다.

이에 따라 세척과정에서 van der Waals력에 의한 인력과 전기이중층에 의한 반발력이 함께 작용한다는 사실로 입자와 기질사이의 거리함수로서 potential energy개념을 도입하게 되었다. 이것은 Derjaguin & Landau,<sup>6)</sup> Verwey & Overbeek<sup>7)</sup>에 의해 연구된 소수성 층의 안정성 이론(DLVO이론)과 매우 유사하다.

그러나 세척계에 있어선 기질과 입자의 형태가 다르기 때문에 고전적인 DLVO이론을 그대로 적용하기에 많은 무리가 따르게 되어 수정, 보완된 여러가지 이론이 제시되었다. 이 이론들 중에서 평행무한평판상의 상호작용 에너지를 kT단위로 취급하고 있는 Hogg<sup>8)</sup>식을 세척과정에 알맞게 변환시킨 Imamura<sup>9)</sup>의 구-평판(sphere-plate)모델의 헤테로 응집이론이 세척연구에 광범위하게 사용되고 있다.

고형입자의 세척거동을 계면전기적 측면에서 검토한 연구들은 세척과정의 한 단면이 독립적으로 파악된 것이 많고 또한 이들 연구의 대부분이 입자의 형태와 크기의 불균일성을 무시하고 동일크기의 구형으로 가정하여 구-평판 모델 적용에 많은 문제점을 안고 있다. 그리하여 본 연구는 고형입자로는 입자의 크기와 형태의 불균일성에 따른 구-평판 모델적용에 야기될 문제 등을 고려하여 비교적 균일하고 구형에 가까운  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 제조하였고, 기질로는 비교적 표면이 평활하고 균일한 PET직물을 택하였다.

용액조건으로 pH, 전해질의 종류, 이온 강도등에 변화를 주어  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의  $\zeta$  potential은 현미경 전기영동법으로, PET섬유의  $\zeta$  potential은 유도전위법으로 측정하고 그것을 표면전위로 가정하고, 구-평판 모델의 헤테로 응집이론을 적용하여  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자와 PET직물간의 거리의 함수로서 상호작용에너지를 검토하였다.

II. 실 험

1. 시료 및 시약

1) 시료

한국 의류 시험 검사소에서 제작한 섬유류제품의 염색견뢰도 시험용 폴리에스테르 침부백포(오염포 KS K 0905)를 아염소산 나트륨 0.2%, 포름산 0.2%, 질산 0.1%의 60°C용액에서 60분간 처리하고, 암모니아수로 중화·건조한 후, benzene : ethanol(2 : 1)의 공비 혼합물로 8시간 속슬레추출기로 추출한 후 자연 건조시켜 사용하였으며 그 특성은 Table 1.과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

material	polyester 100%
yarn number(d)	75×75
weave	plain
fabric count(ends×picks/5cm)	210×191
thickness(mm)	0.107

2) 시약

시약은 1급 이상을 사용하였고 실험에 사용된 물은 증류수를 이온교환 수지로 탈이온화하여 사용하였다.

2. 실험방법

1)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 제조<sup>10)</sup>

5×10<sup>-3</sup>mol/l HCl를 함유한 3.15×10<sup>-2</sup>mol/l FeCl<sub>3</sub>용액(pH3)을 밀폐하여 100°C 항온조에서 14일간 숙성시켜,

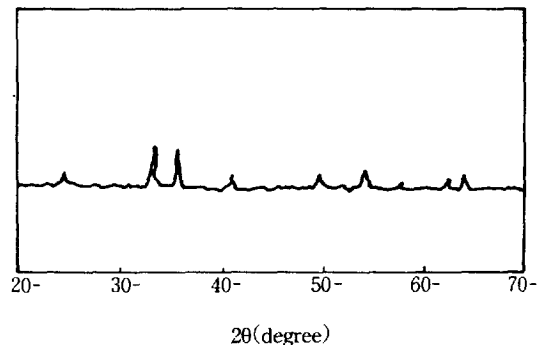


Fig. 1 X-ray diffraction diagram of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle.

원심분리한 후 수세과정을 반복하여 과잉의 Fe<sup>3+</sup>와 Cl<sup>-</sup>를 제거하였고, 침전물을 80℃에서 12시간 건조한 후, 다시 300℃에서 1시간 열처리하였다.

2) X-선 회절 분석

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 확인을 위하여 X-Ray Diffraction (D/MAX II A : RIGAKU Ni-filtered Cu Kα)를 사용하여 얻은 X-선 회절곡선은 Fig. 1과 같다.

3) SEM에 의한 형태 관찰

주사형 전자현미경(Model SX-40 Akashi Co.)을 사용하여 PET직물에 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자가 부착된 형태를 관찰한 결과 Fig. 2와 같다.

이에 의하면 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 형태는 거의 구형에 가깝고 입자크기도 균일하였으며 평균지름은 0.5μm였다.

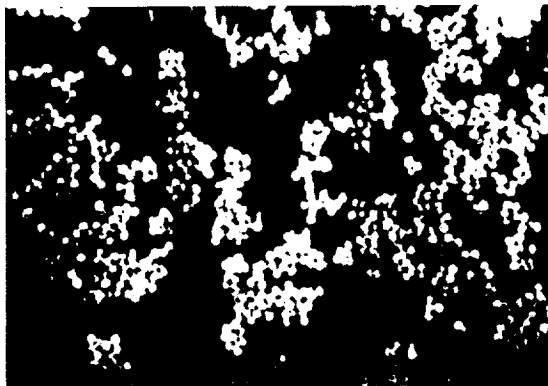


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the adhesion of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles to the PET fabric by shaking method.

4) ζ potential의 측정

(1) PET섬유(유동전위법)

먼저 규정 조건 용액 속에 단단하게 코일모양으로 감은 직물(0.5×140cm)을 24시간 침지한 후, 유동전위 측정 장치(Shimadzu type ZP-10B) cell내의 시료 충전부에 시료를 넣고 질소가스의 압력(P)을 조절하여 실험용액을 흐르게 하면 유동전위(E)가 발생한다.

별도로 여과액의 저항값(Rs)도 Conductivity cell로 측정하여 Helmholtz-Smoluchowski식에 의해 ζ potential을 구하였다.

$$\zeta = 1.15 \times 10^{10} \frac{\eta K}{\epsilon R_s} \frac{E}{P}$$

E : 유동전위 P : 유동액을 흐르게 한 압력  
 η : 용액의 점성계수 ε : 유전상수  
 Rs : 실험액의 저항치 K : Cell의 상수

(2) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자(현미경 전기영동법)

규정 조건 용액 100mℓ에 0.001g α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자를 넣고, 10분간 초음파를 쪼여 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자를 충분히 분산시키고 24시간 정지한 후, Zeta-Meter(Zeta-Meter Inc.)를 사용하여 규정거리를 이동하는데 걸리는 시간을 측정하여 Helmholtz-Smoluchowski식으로 ζ potential을 구하였다.

$$\zeta = \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \frac{L}{t} \cdot \frac{I}{X}$$

η : 용액의 점성계수 ε : 유전상수  
 L : 입자의 영동거리  
 t : 입자가 L거리 만큼 이동하는데 요하는 시간  
 X : 전장강도 I : 전류

5) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자와 PET직물간의 상호작용에너지

구-평판(sphere-plate)모델의 헤테로 응집이론에 기초를 두어 Imamura<sup>9)</sup>에 의해 유도된 식으로 구하였다.

Van der Waals인력에 의한 상호작용에너지(V<sub>A</sub>)

$$V_A = - \frac{A_{123}}{6} \left[ \frac{2a(H+a)}{H(H+2a)} - \ln \left( \frac{H+2a}{H} \right) \right] \dots (1)$$

$$A_{123} = (A_{113} \cdot A_{223})^{1/2}$$

A<sub>123</sub> : 수중에서 기질과 입자의 Hamaker상수  
 A<sub>113</sub> : 수중에서 입자간의 Hamaker상수  
 A<sub>223</sub> : 수중에서 기질간의 Hamaker상수  
 a : 입자의 반경 H : 입자와 기질간의 거리

전기이중층에 의한 상호작용에너지(V<sub>Z</sub>)

$$V_E = \frac{ae}{4} \left[ (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \left( \frac{\exp(2\kappa H) - 1}{\exp(2\kappa H)} \right) \right]$$

$$+ 2\psi_1 \psi_2 \ln\left(\frac{\exp(2\kappa H) + 1}{\exp(2\kappa H) - 1}\right) \dots\dots (2)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{1000\epsilon KT}} \sqrt{I}$$

$\epsilon$  : 용액의 유전상수  
 $\psi_1, \psi_2$  : 입자와 기질의 표면전하  
 $\kappa$  : Debye-Hückel 상수

$e$  : 전자전하                     $N$  : Avogadro수  
 $k$  : Boltzmann상수             $T$  : 절대온도  
 $I$  : 이온강도

전 상호작용에너지( $V_T$ )

$$V_T = V_A + V_E \dots\dots\dots (3)$$

### III. 결과 및 고찰

#### 1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 $\zeta$ potential

##### 1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 $\zeta$ potential

##### (1) pH의 영향

HCl과 NaOH용액으로 pH에 변화를 주어 SDS(Sodium dodecyl sulfate)의 존재 유무에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의  $\zeta$  potential을 현미경 전기영동법으로 측정된 결과는 Fig. 3 과 같다.

이에 의하면 SDS가 첨가되지 않았을 때  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의  $\zeta$  potential은 pH가 증가할수록 (-)값이 증가하지만 pH 10이상에선 오히려 감소하는데,  $\zeta$  potential의 등전점은 pH 6.5부근이었다. 이러한 결과는 Matijevic<sup>11)</sup>의 결과와 경향은 같으나 크기, 등전점은 다르다.

pH가 증가하면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의 (-) $\zeta$  potential이 증가하는 것은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자 표면에 음이온의 흡착 가능성이 많아지기 때문이다.

한편 음이온계 계면활성제 SDS가 0.1% 첨가되면 SDS가 존재하지 않을 때보다 pH에 관계없이 전반적으로 (-) $\zeta$  potential값이 증가하고 있다. 이는 계면활성제의 음이온이 흡착되므로  $\zeta$  potential의 (-)값이 상승되기 때문으로 이미 보고된 연구<sup>12)</sup>와 일치한다.

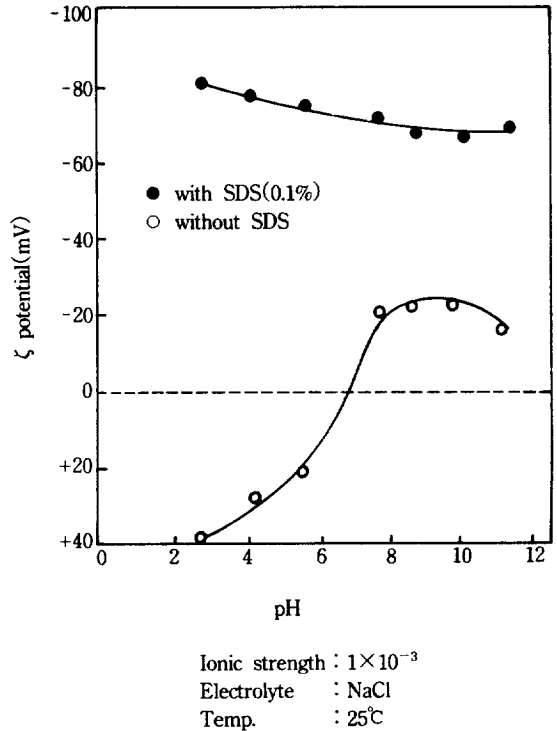


Fig. 3  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles as a function of pH.

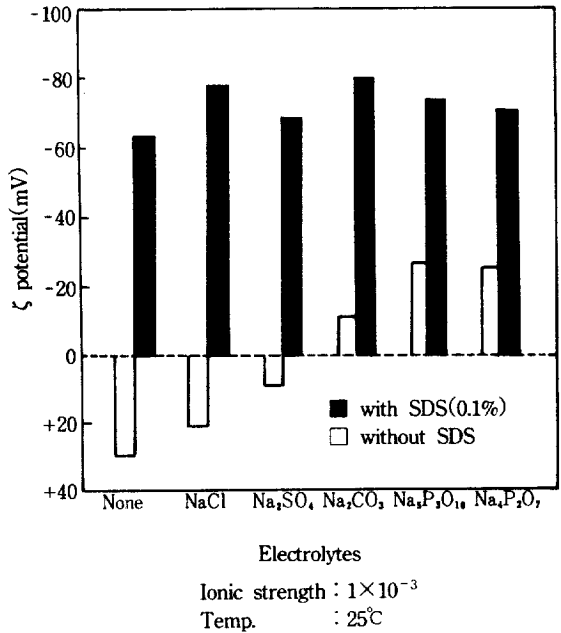


Fig. 4 Effects of electrolytes on the  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles.

그러나 계면활성제 SDS가 존재하면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential에 미치는 pH영향은 많이 감소하여 pH에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential에 거의 변화가 없다.

이는 용액의 pH에 관계없이 음이온 계면활성제에 의하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 표면에 음이온의 포화흡착이 일어났기 때문이라 생각된다.

### (2) 전해질 종류의 영향

전해질 종류에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential을 측정한 결과는 Fig. 4와 같다.

이에 의하면 SDS의 존재 유무에 상관없이 전해질이 첨가되면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 (-)  $\zeta$  potential이 증가한다.

이는 전해질이 첨가되면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자표면에 음이온 흡착이 용이해지기 때문이라 생각된다.

SDS가 들어가지 않은 경우, 전해질 종류에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential은 차이가 많이나서 중성인 NaCl(pH 5.5),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 5.5)인 경우  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential 값은 (+)로 되나 전해질이 알칼리성인,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (pH 11.2),  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (pH 9.7),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH 10.3) 등은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential은 (-)값으로 된다.

이는 등전점 pH 6.5의 영향으로 그보다 pH가 낮은 전해질의 경우는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential이 (+)값으로, 높은 경우는 (-)값을 나타내고 있어 전해질의 pH가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential에 많은 영향을 주고 있다. 그러나 pH가 낮더라도 수용액에서 다가음이온을 내고 있는  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  용액에서 pH가 높은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에 비해 오히려  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential의 (-)값이 큰 것으로 볼때, 전해질이온의 하전수도  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential에 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다.

한편 SDS가 존재하는 경우, SDS가 존재하지 않을 때와 비교했을 때 전해질 종류에 관계없이  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential의 (-)값이 현저히 증가하고 전해질 종류에 따른 변화량도 크지 않고 전해질의 종류에 따른  $\zeta$  potential의 변화 경향이 달라진다.

이는 SDS의 음이온이 우선적으로  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자에 흡착되어 전해질의 영향력이 줄어들고 전해질 종류에 따라 계면활성제의 흡착량이 달라지기 때문이라 생각된다.

### (3) 이온강도의 영향

이온강도에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential을 측정한 결과는 Fig. 5와 같다.

0.1% SDS가 첨가될 때 이온 강도의 변화는 cmc(0.66%)이하의 농도를 사용하였기 때문에 전량이 해리한

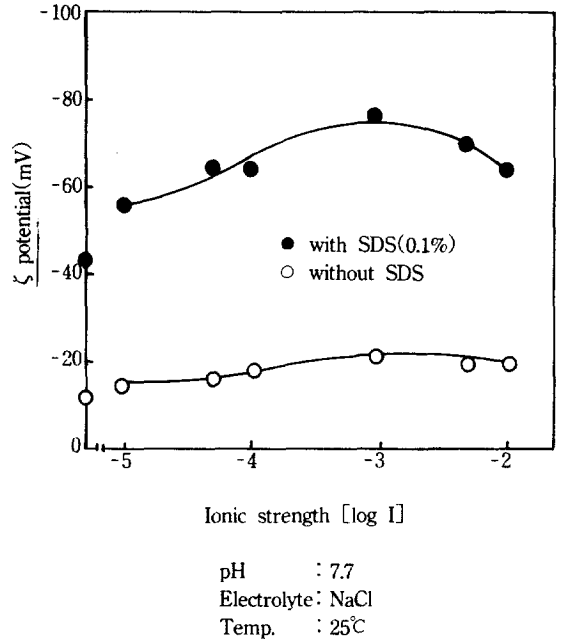


Fig. 5  $\zeta$  potential of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles as a function of ionic strength.

것으로 계산하였다.

Fig. 5에 의하면 이온강도가 증가할수록  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 (-)  $\zeta$  potential값은 증가하여 이온강도  $1 \times 10^{-3}$ 에서 최대치를 나타내고 그이상의 이온강도에서 오히려 감소하는 경향을 보이고 있으나 이온강도에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential의 변화량은 크지 않다.

그러나 SDS가 첨가되면 SDS가 첨가되지 않았을 때보다  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 (-)  $\zeta$  potential이 커진다.

이온강도가 증가할수록  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 (-)  $\zeta$  potential은 증가하여 이온강도  $1 \times 10^{-3}$ 에서 최대치를 나타내고 그 이상 이온강도에서 오히려 감소하는 경향을 보이고 있으며 이온강도에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의  $\zeta$  potential의 변화폭도 커진다. 이는 이온강도에 따른 계면활성제의 흡착량의 변화<sup>13)</sup>요인이 첨가되었기 때문에 나타난 결과라 생각된다.

이는 1:1 전해질용액에서 이온강도가  $1 \times 10^{-3}$ 이하인 경우 이온강도가 증가할수록  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 (-)  $\zeta$  potential이 증가하는 것은 이온강도가 증가할수록  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 표면에 음이온 계면활성제의 흡착량이 증가하기 때문이라 생각되며, 이온강도가  $1 \times 10^{-3}$ 이상에서 이온강도가 증가할수록  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 (-)  $\zeta$  potential이 감

소하는 것은 높은 전해질 농도에선 전기이중층이 압축되었기 때문이다.<sup>14)</sup>

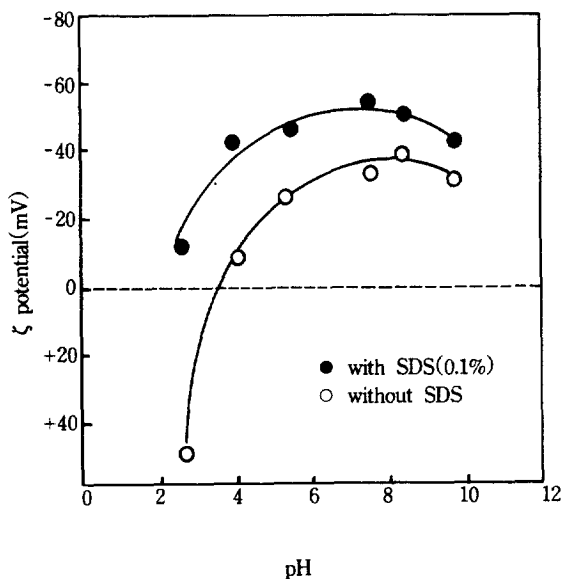
**2) PET섬유의 ζ potential**

**(1) pH의 영향**

pH에 변화를 주어 SDS의 존재 유무에 따른 PET섬유의 ζ potential을 유동전위법으로 측정한 결과는 Fig. 6과 같다.

이에 의하면 PET섬유의 ζ potential은 pH가 증가할수록 (-)ζ potential값이 증가하나 극대치, pH 8부근을 지나면 (-)ζ potential값은 감소하는데, 등전점은 pH 3.5 부근이었다.

수용액내에서의 ζ potential의 등전점이 존재하는 것은 pH에 따라 PET섬유의 수산기와 카르복실기의 해리상태가 변하고 그것에 따라 전위가 (+)에서 (-)로 변하기 때문이며 넓은 pH영역에서 ζ potential값이 (-)로 하전되는 것은 일반적으로 양이온이 음이온보다 수화되기 쉬우므로 물인 매질속에 더 많이 존재하게 되고 수화도가 작고 반지름이 작은 음이온이 표면에 흡착되는 경향이 크기 때문이다.<sup>15)</sup>



Ionic strength :  $1 \times 10^{-3}$   
 Electrolyte : NaCl  
 Temp. : 25°C

Fig. 6 ζ potential of PET fiber as a function of pH.

SDS가 존재하면 PET섬유의 (-)ζ potential값이 증가하나 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자와는 달리 pH변화에 따른 PET섬유의 ζ potential은 SDS가 존재하지 않을 때와 동일한 경향이다.

이는 SDS가 존재하는 경우 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자는 우선적으로 계면활성제의 음이온을 흡착하여 흡착평형에 도달하여 pH에 따른 ζ potential의 변화폭이 크지 않지만, PET섬유는 일정량의 계면활성제 이온만을 흡착하여 pH에 따른 ζ potential의 변화경향이 SDS가 존재하지 않을 때와 동일한 것으로 생각된다.

**(2) 전해질 종류의 영향**

전해질의 종류와 SDS존재 유무에 따라 PET섬유의 ζ potential을 측정 한 결과는 Fig. 7과 같다.

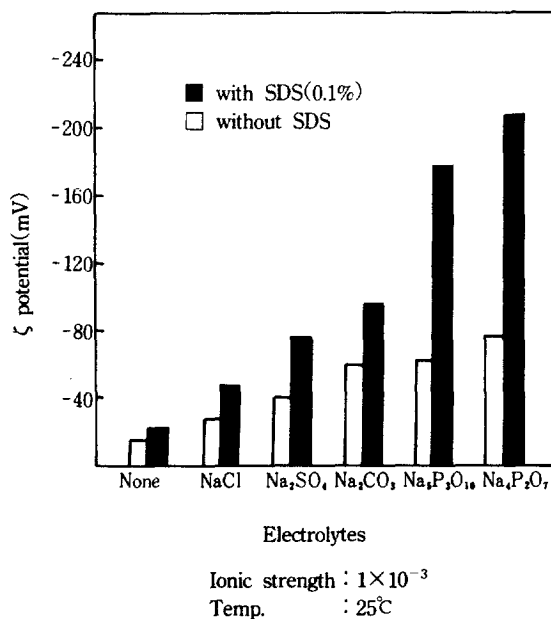


Fig. 7 Effects of electrolytes on the ζ potential of PET fiber.

이에 의하면 SDS존재 유무에 관계없이 전해질이 첨가되면 (-)ζ potential값이 증가하였다. 이는 전해질이 첨가되면 PET섬유 표면에 음이온의 흡착이 용이해지기 때문이라 생각된다.

전해질 종류에 관계없이 PET섬유의 ζ potential은 모두 (-)값이 되어 있는데 이는 모든 전해질이 등전점(pH 3.5)보다 높은 pH를 갖기 때문이다.

수용액에서 중성인 전해질보다는 수용액에서 알칼리

성이면서 다가음이온을 낼 수 있는 전해질인 경우가 (-)ζ potential값이 크다.

SDS가 첨가되면 PET섬유의 (-)ζ potential은 현저히 증가하며 전해질의 종류에 따른 영향도 커지는데, 특히 수용액에서 다가음이온인  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  용액에서 PET섬유의 (-)ζ potential값이 현저하게 커진다. 이는 SDS가 첨가되면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  경우는 오히려 전해질 종류에 따른 영향이 없는 것과 대조가 된다.

(3) 이온강도의 영향

이온강도에 따른 PET섬유의 ζ potential을 측정한 결과는 Fig. 8과 같다.

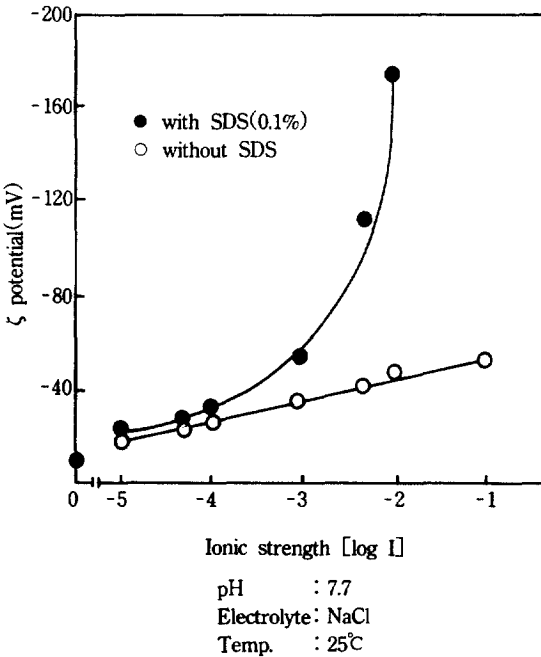


Fig. 8 ζ potential of PET fiber as a function of ionic strength.

이에 의하면 이온강도가 증가하면 PET섬유의 (-)ζ potential이 서서히 증가하고 있다. 그러나 SDS가 첨가되면 이온강도가 낮은 경우 변화가 크지 않았으나 이온강도가 높아지면 PET섬유의 (-)ζ potential값이 현저히 증가한다. 이는 이온강도에 따라 계면활성제 SDS의 흡착량이 증가되면 비극성 고체표면에서 Langmuir형 흡착<sup>16)</sup>이 일어나기 때문이라 생각된다. 이온강도에 따른 PET섬유의 ζ potential의 변화는 이온강도에 따라 ζ potential에 최대치를 가지는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와는 다른 결과이다.

이는 이온강도에 따른 ζ potential의 변화는 pH, 전해질의 종류,<sup>17), 18)</sup> 물질의 특성<sup>19)</sup>에 따라 그 변화거동이 아주 다르기 때문에  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자 및 PET섬유의 이온강도에 따른 ζ potential의 변화경향에 차이가 있는 것으로 생각된다.

2.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET 직물간의 상호작용 에너지

1) van der Waals 인력에 의한 상호작용 에너지

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET 직물간의 van der Waals 인력에 의한 상호작용 에너지,  $V_A$ 를 구-평판(sphere-plate)모델의 헤테로 응집이론에 기초를 두어 Imamura<sup>9)</sup>에 의해 유도된 (1)식으로 계산하여 거리 H의 함수로 나타낸 결과는 Fig. 9와 같다.

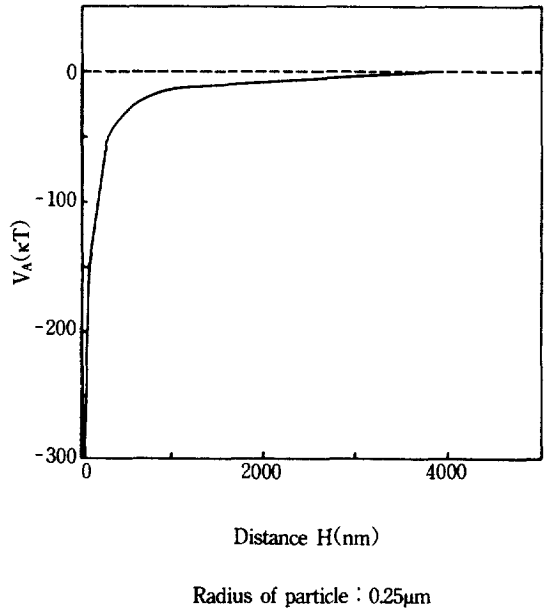


Fig. 9 The potential energy due to the interaction of the van der Waals forces between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fabric as a function of distance H.

이때 수중에서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의 Hamaker 상수는  $4.5 \times 10^{13}$  erg, PET 직물의 Hamaker 상수는  $5 \times 10^{-14}$  erg, 그 결과 수중에 있어서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자 및 PET 직물의 Hamaker 상수는  $1.5 \times 10^{-13}$  erg가 되는 Imamura<sup>20)</sup> 결과를 사용하였고,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의 반경은  $0.25 \mu\text{m}$ 로 하였다.

van der Waals 인력은 용액의 조건에 따라 미소한 차

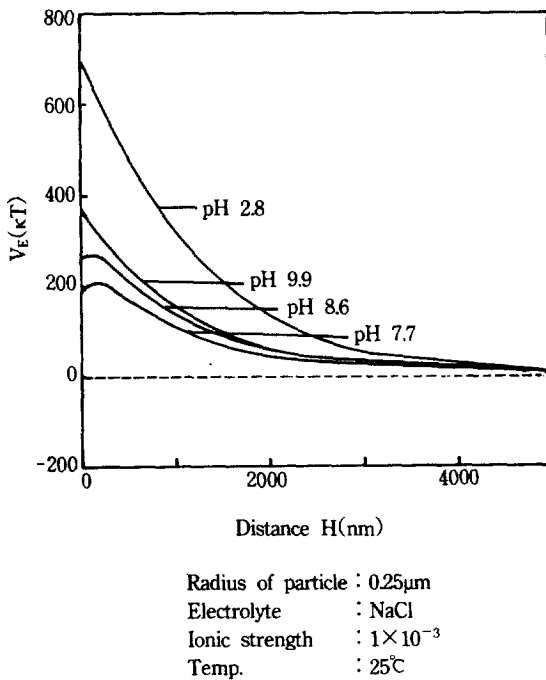
이를 보이고 있으나<sup>20)</sup> 본 실험에서는 순수로 계산하고 모든 용액조건에 동일하게 적용하였다.

Fig. 9에 의하면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물간의 van der Waals력에 의한 상호작용 에너지는 전거리에서 인력으로 작용하는데 거리가 멀어짐에 따라 인력은 급격히 감소되어 3000nm에서 거의 0에 가깝게 된다.

**2) 전기이중층에 의한 상호작용 에너지**

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물의 전기이중층의 상호작용 에너지,  $V_E$ 를, 구-평판(sphere-plate)모델 헤테로 응집이론에 기초를 두어 Imamura<sup>9)</sup>에 의해 유도된 (2)식으로 구하였다.

식 (2)에 의하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물간의 상호작용 에너지를 계산하여 거리 H의 함수로 나타낸 결과는 Fig. 10과 같다.



**Fig. 10** The potential energy due to the interaction of electrical double layers between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fabric as a function of distance H in various pH solutions.

실제로 기질과 입자의 표면전위  $\psi_1, \psi_2$ 를 구할 수 없기 때문에  $\zeta$  potential로 대신하였다. 여기에서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의  $\psi_1$ 와  $\psi_2$ 의 부호가 다른 경우 (2)식에서

제1항의  $\ln[\exp(2\kappa H) - 1/\exp(2\kappa H)]$ 는 전거리에서 (-)로 되고 제2항의  $\ln[\exp(\kappa H) + 1/\exp(\kappa H) - 1]$ 는 (+)로 되어  $\psi_1$ 와  $\psi_2$ 의 부호가 상반되는 경우  $V_E$ 의 값이 음으로 되기 때문에 그런 경우는 반발력이 되지 않고 인력으로 되어 제외하고  $\psi_1, \psi_2$  부호가 같은 pH영역에서  $V_E$ 를 구하였다.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의  $\psi_1$ 와  $\psi_2$ 의 부호가 같은 경우라도 (2)식에 제1항과 제2항의 합에 의해  $V_E$ 의 부호가 결정되기 때문에  $\zeta$  potential의 크기가 다른 기질과 입자간의 전기이중층간의 상호작용 에너지는 어떤 거리에서 최대의 반발력을 가지지만 어떤 거리에서는 인력으로 작용하는 경우도 있을 수 있다.

$\psi_1$ 와  $\psi_2$ 가 동부호인 경우 헤테로 전기이중층간의 상호작용 에너지의 극대위치는  $\psi_1$ 이 일정할 때  $\psi_2$ 가 증가할수록 상호작용 에너지의 극대치가 증가하고 극대치가 나타나는 거리도 증가한다.<sup>20)</sup> Fig. 10을 보면  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물의 헤테로 전기이중층간의 상호작용은 전거리에서 반발력으로 된다.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물의 거리가 가까워지면 직물과 입자간의 반발력은 커지고 거리가 멀어짐에 따라 반발력은 급속히 떨어져 0에 가까워지지만 반발력에 의한 상호작용 에너지는 인력에 의한 상호작용 에너지보다 큰 편이고 작용범위도 넓다.

pH 2.8경우  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물간의 전기이중층에 의한 반발에너지는 큰 편인데 이는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 (+) $\zeta$  potential값이 크기 때문이다.

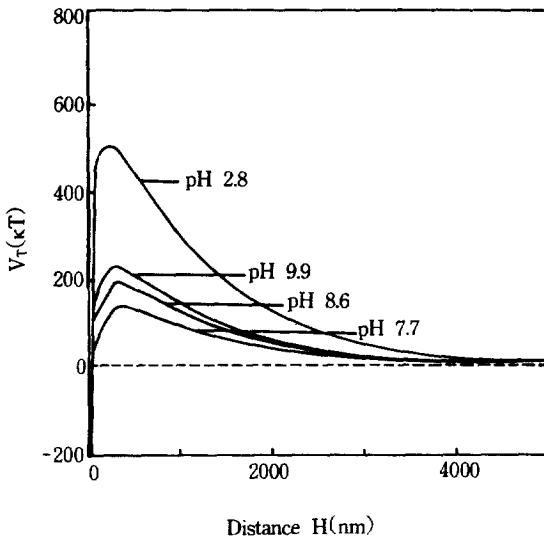
그러나  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의  $\zeta$  potential이 (-)인 경우 일반적으로 pH가 증가할수록  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물간의 전기이중층에 의한 상호작용 에너지의 극대치가 커지고 극대치가 나타나는 거리 H도 증가하고 있다. 이는  $\psi_1/\psi_2$ 의 비가 증가하기 때문이라 생각된다. pH가 증가할수록 입자와 기질의 전기이중층간의 상호작용 에너지의 극대치가 증가하는 것은 보고된<sup>21), 22)</sup> 결과들과 일치한다.

**3) 전 상호작용 에너지**

**(1) pH의 영향**

pH가 전 상호작용 에너지에 미치는 영향을 검토하기 위하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET직물간의 전 상호작용 에너지를 van der Waals인력에 의한 상호작용 에너지와 전기이중층간의 상호작용 에너지를 합한 식(3)로 구한 결과는 Fig. 11과 같다.





Radius of particle :  $0.25\mu\text{m}$   
 Electrolyte : NaCl  
 Ionic strength :  $1 \times 10^{-3}$   
 Temp. :  $25^\circ\text{C}$

Fig. 11 Total potential energy between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fabric as a function of distance H in various pH solutions.

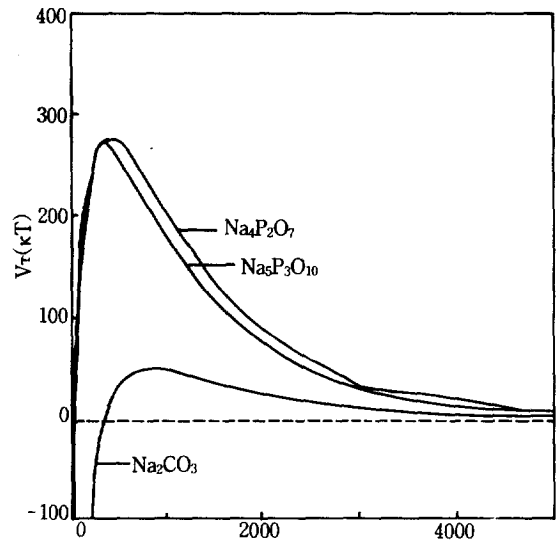
van der Waals인력에 의한 상호작용 에너지는 용액의 조건에 관계없이 동일한 값으로 계산했기 때문에  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자 및 PET직물간의 전 상호작용 에너지는 전기이중층에 의한 반발력의 경향을 따르게 된다.

이에 의하면 PET직물과  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자간의 전 거리에 있어 상호작용 에너지는 반발력으로 되며 일반적으로 pH가 증가하면 전 상호작용 에너지의 극대치는 증가한다.

그러나 pH 2.8인 경우  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET직물 모두 표면전위가 (+)로서 크기 때문에 전기이중층에 의한 반발력이 크게 나타났다.

(2) 전해질 종류의 영향

전해질 종류에 따라  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET섬유의  $\zeta$  potential을 측정할 결과 NaCl과  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 인 경우  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자의 표면전위가 (+)이고 PET섬유의 표면전위는 (-)이기 때문에 전기이중층에 의한 상호작용 에너지는 인력으로 되어 제외하고,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET섬유의 표면전위의 부호가 같아서 전기이중층에 의한 상호작용 에너지가 반발력으로 되는 전해질의 경우에 한하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와



Radius of particle :  $0.25\mu\text{m}$   
 Ionic strength :  $1 \times 10^{-3}$   
 Temp. :  $25^\circ\text{C}$

Fig. 12 Total potential energy between  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particle and PET fabric as a function of distance H in various electrolytes solution.

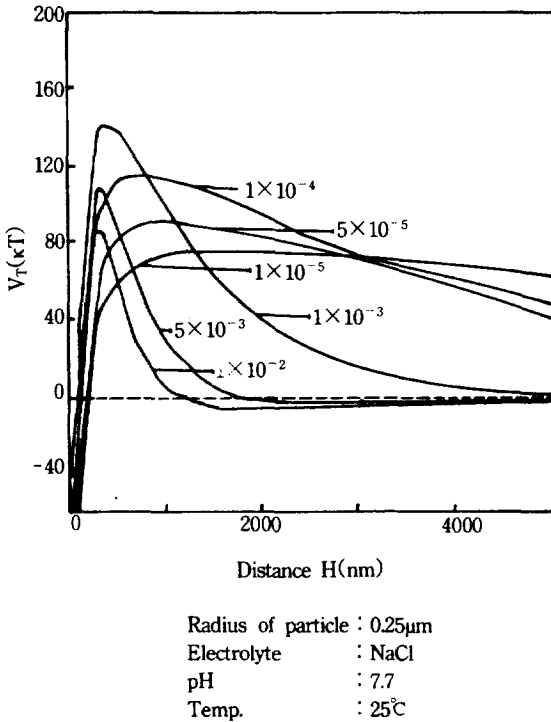
PET직물간의 전 상호작용 에너지를 구한 결과는 Fig. 12와 같다.

이에 의하면  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 에 비하여  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 경우  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET직물간의 상호작용 에너지가 높게 나타났는데 이것은 수용액에서 이들 전해질이 다가음이온을 내고 있기 때문이다. 그러나 4가인  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 이 5가인  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 와 상호작용 에너지가 비슷한 것은  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 이  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ 보다 pH가 높기 때문이라고 생각된다.

(3) 이온강도의 영향

이온강도에 따른  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET직물간의 전 상호작용 에너지 변화를 검토하기 위하여  $\zeta$  potential의 측정이 가능한 이온강도 범위내에서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET직물의  $\zeta$  potential을 측정하여 그것으로 전 상호작용 에너지를 계산하여 Fig. 13과 같은 결과를 얻었다.

이온강도에 변화를 준 용액조건을  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET섬유의 등전점보다 높은 pH 7.7이기 때문에  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자와 PET직물간의 전기이중층에 의한 작용에너지는 모두 반발력으로 된다.



**Fig. 13** Total potential energy between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle and PET fabric as a function of distance H in various ionic strength solution.

Fig. 13을 보면 이온강도가 높은 경우  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자와 PET직물간의 전 상호작용은 일부 영역에선 반발력 아닌 인력으로 되고 이온강도가 낮아지면 전 거리영역에서 입자와 기질간의 상호작용 에너지는 반발력으로 된다.

이온강도에 따른 최대 상호작용 에너지는 차이가 크지 않으나, 기질과 입자간의 상호작용범위는 많이 달라서 이온강도가 낮을수록 상호작용 범위가 넓다.

전기이중층에 의한 반발에너지는 전기이중층의 두께 정도의 거리에서 입자와 기질간의 거리의 지수함수이기 때문에 반발력의 작용범위가 넓은 것은 전기이중층의 유효두께가 크기 때문이다.<sup>23)</sup> 즉 이온강도가 낮을수록 전기이중층의 유효두께가 큰데 이 결과는 기존보고<sup>19)</sup>와 계산된 Debye-Hückel상수와 잘 일치한다.

#### IV. 결 론

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 PET직물에의 부착과 제거의 거동을 계면 전기적 측면에서 고찰하기 위하여  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자와 polyester섬유의  $\zeta$  potential과 상호작용에너지를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의  $\zeta$  potential은 pH가 증가하면 (-) 값이 증가하지만 pH 10이상에선 오히려 감소하고 등전점은 pH 6.5부근이었다. 전해질은 수용액에서 다가음이온일수록 (-) $\zeta$  potential이 높았고, 이온강도에 따른  $\zeta$  potential의 변화 폭은 크지 않았다. 용액에 SDS가 첨가되면 용액의 조건에 관계없이  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자의 (-) $\zeta$  potential값이 증가하였다.

2) PET섬유의  $\zeta$  potential은 pH가 증가하면 (-)값이 커지지만 pH 8이상에선 감소하고 등전점은 pH 3.5부근이었다. 이온강도가 높을수록 PET섬유의 (-) $\zeta$  potential이 커지고 수용액에서 알칼리성이면서 다가음이온을 낼 수 있는 전해질일수록 (-) $\zeta$  potential이 크다.

SDS가 첨가되면 각 용액 조건에 따른 PET섬유의  $\zeta$  potential값은 SDS가 존재하지 않을 때와 동일 경향이지만 값이 커지고 변화폭이 컸다.

3) PET직물과  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자간의 상호작용 에너지는 pH가 높고 전해질이 수용액에서 다가음이온일수록 높았다. 이온강도에 따른 최대 상호작용 에너지는 별 차이가 없었고 이온강도가 증가할수록 전기이중층의 유효두께는 작아진다.

#### 참 고 문 헌

- 1) D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, p. 133(1970)
- 2) H. J. Jacobasch, Physical-Chemical basis of Soiling and Adhesion Behavior of Fibrous Material, Textilveredlung, 5, 385(1970)
- 3) W. Bobeth and H. J. Jacobasch, Zur Bedeutung der physikalisch-chemischen Oberflächenparameter von Chemiefaserstoffen für deren Farbe, Veredlungsund Gebrauchseigenschaften, Melliand Textilber, 55, 268(1974)
- 4) H. J. Jacobasch, Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, Vol. 2, Plenum, New York, p. 637(1981)

- 5) H. J. Jacobasch, Tests on the Mechanism of Soil Adhesion and Soil Removal in Textile Fabrics, *Tenside*, **17**, 113 (1980)
- 6) B. V. Derjagain, Repulsive Forces between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobic Sols., *Soc.*, **36**, 203(1940)
- 7) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, p. 66 (1948)
- 8) R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Ferstenau, Mutual Coagulation of Colloidal Dispersion, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638(1966)
- 9) T. Imamura and F. Tokiwa, The Effect on the Deposition of Ferric Oxide Particles onto Various Fabrics, *Nippon Kagaku Kaishi*, No.4, 648(1973)
- 10) E. Matijevic, P. Scheiner, Ferric Hydrous Oxide Sols, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**(3), 509(1978)
- 11) J. D. Nelligan, N. Kallay and E. Matijevic, Particle Adhesion and Removal in Model Systems-Interpretation of the Kinetics of Particle Detachment, *J. of Colloid and Interface Science*, **89**, 9(1982)
- 12) G. L. Madan and S. K. Shrivastava, Electrokinetic Studies of Cotton, Part IV : Role of Water in Influencing Surface Charge Density of Cotton in Electrolyte Solution, *Colloid Polymer Sci.*, **255**, 169(1977)
- 13) W. G. Cutler and R. C. Davis, Detergency Theory and Test Methods, Part II, *Surfactant Science Series*, Vol. 5, Dekker p. 96(1975)
- 14) A. J. Rutgers and M. De Smet, Researches on Electroendosmosis, *Trans Faraday Soc.*, **41**, 758(1945)
- 15) D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butter-worths, p. 134(1970)
- 16) M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley Interscience, New York, p. 36-38(1978)
- 17) J. H. Modi and D. W. Fuerstenau, Streaming Potential Studies on Corundum in Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes, *J. Phys. Chem.*, **61**, 640(1957)
- 18) D. W. Fuerstenau and H. J. Modi, Streaming Potential of Corundum in Ag. Org. Electrolyte Solution. *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 336(1959)
- 19) A. Kitahara and A. Watanabe, *Electrical Phenomena at Interfaces*, *Surfactant Science Series*, Vol. 15, Dekker, New York, p. 261(1984)
- 20) T. Imamura and F. Tokiwa, Relations between Deposition of Ferric Oxide onto Various Fabrics and Their Potential Energies in Aqueous Solutions of Sodium Tripolyphosphate and Sodium Chloride, *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 11, 2177(1972)
- 21) C. Tamura, M. Sato and M. Minagawa, Studies on the Removal of Particulate Soil. I. Effect of pH on the Coagulation of Iron(III) Oxide and the Deposition onto Fabric, *J. Jpn. Oil. Chem. Soc.*, **33**(9), 618(1984)
- 22) M. Tagawa, Detergency of Clothing from the Viewpoint of Electrical Surface Phenomena, *J. Jap. Oil Chem., Soc.*, **33**(8), 485(1984)
- 23) D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butter-worths, p. 163(1970)