

## 온도가 세척계의 표면장력에 미치는 영향(제1보)

—세액의 표면장력 성분변화를 중심으로—

朴 貞 姬 · 金 聲 連

서울대학교 가정대학 의류학과

### Effect of Temperature on the Surface Tensions in the Detergency System(I)

—Change of Surface Tension Components of Washing Liquids—

Chung-Hee Chae · Sung-Reon Kim

Seoul National University, Department of Clothing and Textiles

(1993. 1. 29 접수)

#### Abstract

Changes of the surface and interface tension with temperature for washing liquids and alkanes were measured by FACE surface tensiometer. Using the extended Fowkes' equation, the dispersion and polar force components of the surface tension were estimated.

The results were as follows :

1. The surface tensions of washing liquids and alkanes decreased almost linearly with the increase of temperature.
2. The interface tensions of 0.25% DBS/alkane increased slowly with the increase of temperature. In the case of nonionic surfactant solutions, however, the interface tensions with alkanes varied with the number of hydrophilic ethylene oxide(EO) groups.
3. Of the surface tension of water at 20°C, the dispersion force component was 25.3 dyn/cm and the polar force component was 47.8 dyn/cm. As the temperature increased, both the polar and dispersion force components decreased in a similar fashion.
4. The dispersion force component of surface tension of 0.25% DBS solution was 30.0 dyn/cm, and the polar force component was 2.2 dyn/cm at 20°C. The two components decreased with the increase of temperature.
5. As the temperature increased, the dispersion force component of surface tension decreased and the polar force component increased significantly for 0.25% NPPG-7.5EO solution. In the case of 0.25% NPPG-10EO, both the dispersion and polar force components decreased slowly, but the polar force component is expected to increase from 60°C. However, the polar force component of surface tension decreased with the increase of temperature for 0.25% NPPG-15EO solution, and at the temperature higher than 60°C the surface tension is expected to be composed of only dispersion force component.

---

\* 이 논문은 1992년도 한국과학재단의 국내 Post-Doc. 연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

## I. 서 론

세척이란 오염이 기질표면에서 세액중으로 분리되어 나가는 과정을 말하며, 일반적으로 기질/오염, 세액/오염, 기질/세액의 3가지 계면을 포함하게 된다. 이들 3상의 표면장력 및 표면장력의 극성성분과 비극성성분을 알면, 세척과정중의 세척일(work of detergency,  $W_D$ )을 구할 수 있고 따라서 세척성을 예측할 수 있게 된다.<sup>1)</sup> 2) 오염이 기질표면으로부터 세액중으로 제거되는 과정은 기질/오염 계면을 기질/세액과 세액/오염의 계면으로 변화시키는 과정이다. 따라서 세척에서 각 계면은 중요한 역할을 하며, 세액/오염, 기질/세액, 기질/오염 사이의 계면장력은 확장Fowkes식(geometric mean approximation)에 의해 각 상의 표면장력 및 표면장력의 비극성성분( $\gamma^d$ )과 극성성분( $\gamma^p$ )으로부터 계산될 수 있다.<sup>3)</sup> 또는 계면장력과 표면장력을 실험에 의해 측정하여, 각 표면장력중 비극성성분과 극성성분을 계산할 수 있다. 그리고 Wu<sup>4), 5)</sup>는 harmonic mean approximation이라고 하는 실험식을 제안하였는데, 이는 플라스틱 표면에 놓인 유기용매에 특히 적합하다고 보고하였다.

고체나 액체의 표면장력을 분자간 인력과 관련지어 연구된 보고는 많이 있으며, 세척에 있어서도 오염-기질-세액 3상간의 표면 및 계면장력은 세척효과를 이해하는데 중요한 역할을 한다. M.Saito<sup>6)-9)</sup> 등은 기질의 종류와 세액, 그리고 오염의 성분별로 표면장력의 비극성성분 및 극성성분을 표면장력과 접촉각의 실험치로부터 계산하였으며, 세척일을 구하여 이를 실제의 세척성과 비교 검토하였다. 이들에 의하면 확장Fowkes식<sup>3)</sup>과 Wu의 식<sup>4), 5)</sup>을 사용하여 구한 표면장력의 크기는 서로 잘 일치하였으며 표면장력이 같은 경우에도 분자의 구조뿐만 아니라 물질의 상태(고체 또는 액체)에 따라 표면에서 분자의 배열상태가 변화하므로 비극성성분과 극성성분의 비율이 달라진다고 보고하였다. 온도가 상승함에 따라 기질표면, 세액, 오염등의 분자운동이 활발해지면서 표면장력의 비극성성분과 극성성분이 변화할 것으로 기대되나, 대부분의 접촉각과 표면장력에 관한 보고가 실온에서만 수행되어 왔다. 따라서 세척 효과에 중요한 영향을 미치는 세척 조건중의 하나인 온도를 변화시킴에 따라 기질-오염-세액 3상에서 각 상의 표면장력과 그 비극성, 극성성분 및 세척일의 변

화를 조사하고자 하였다. 그 첫번째 단계로서 본 연구에서는 온도가 상승함에 따라 계면활성제의 종류에 따른 세액의 표면장력 및 유성오염과의 계면장력을 측정하고, 확장Fowkes식을 이용하여 표면장력의 비극성 및 극성성분을 계산함으로써 온도변화에 따른 세척현상을 이해하는데 도움이 되고자 하였다.

## II. 실 험

### 1. 계면활성제 및 시약

음이온 계면활성제로는 sodium dodecylbenzene sulfonate(DBS: 東京化成工業株式會社)를 사용하였으며, 비이온 계면활성제로는 polyethylene glycol monno-p-non-yl-phenyl ether(NPPG-nEO, n=7.5, 10, 15: 東京化成工業株式會社)를 사용하였다. 또한 비극성 유기용매로는 n-heptane(Junsei Chemical Co., Ltd.), n-octane(Jansen Chemical), cyclohexane(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)을 사용하였으며, 시약특급을 사용하였다.

### 2. 실험방법

액체의 표면장력 및 계면장력을 측정하기 위해서는 FACE표면장력계(MODEL CBVP-A3, Kyowa Kaimenkagaku Co., Ltd.)를 사용하였다.

계면활성제 분자는 표면이나 계면에서 흡착평형을 이루는데 4-5시간이 필요하므로 계면활성제 용액의 표면 또는 계면장력의 측정을 위해서는 표면이나 계면이 형성된지 최소한 5시간이 지난 후에 측정하였다. 또한 표면이나 계면장력은 한 sample당 최소한 10회 이상 측정하여 그 평균값으로 결정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 온도의 변화에 따른 물의 표면장력성분

Fig. 1은 온도의 상승에 따른 물의 표면장력의 변화를 FACE표면장력계로 측정한 결과를 문헌<sup>10)</sup>에 보고되어 있는 data와 비교한 것이다. 실온에서는 문헌치와 아주 잘 일치하였으나 온도가 증가함에 따라 물의 증발이나 분자운동이 활발해지면서 문헌치보다 조금씩 높은 값을 보였다. 따라서 고온에서는 오차가 클 것으로 기대되므로 본 실험에서는 20°C에서 60°C까지로 온도를 변화시켰다.

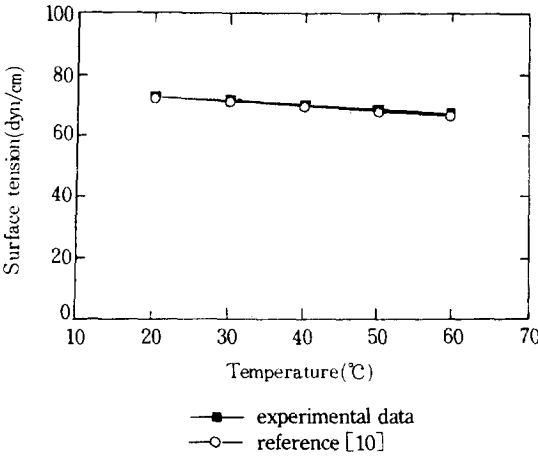


Fig. 1 Effect of temperature on the surface tension of water.

$$\gamma_{WD} = \gamma_w + \gamma_D - 2\sqrt{\gamma_w^w \gamma_D^b} - 2\sqrt{\gamma_w^b \gamma_D^w} \quad (1)$$

단,  $\gamma_{WD}$ : 세액 / 오염의 계면장력

$\gamma_w, \gamma_D$ : 세액, 오염의 표면장력

또는 본 연구에서와 같이 세액의 표면장력, 오염의 표면장력, 그리고 세액 / 오염 간의 계면장력으로부터 식 (1)을 이용하여 표면장력의 극성성분과 비극성성분을 구할 수 있다. 오염으로 비극성성분만을 가진 alkane을 사용하면  $\gamma_D^b = 0$ 가 되므로 식(1)은 다음과 같이 간단하게 표현된다.

$$\gamma_{WD} = \gamma_w + \gamma_D - 2\sqrt{\gamma_w^w \gamma_D^b} \quad (2)$$

또는

$$\gamma_w^w = \frac{\left[ \frac{1}{2} (\gamma_w + \gamma_D - \gamma_{WD}) \right]^2}{\gamma_D^b}$$

단,  $\gamma_D = \gamma_D^b$

세액의 표면장력 중 극성성분은 표면장력과 윗 식(2)에서 구한 비극성성분의 차로부터 구할 수 있다.

$$\gamma_w^b = \gamma_w - \gamma_w^w \quad (3)$$

Fig. 1, 2, 3의 data를 식(2),(3)에 대입하여 물의 표면장력 중 비극성성분과 극성성분을 계산하여 그 평균치를 각 온도별로 나타낸 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면 20°C에서 물의 표면장력 중 약 25.4dyn/cm(35%)는 비극성성분에 의한 것이고 나머지 47.8dyn/cm(65%)는 극성성분인 것을 알 수 있다. 온도의 상승에 따라 비극성성분과 극성성분도 거의 같은 비율로 감소하는 것으로 보여진다.

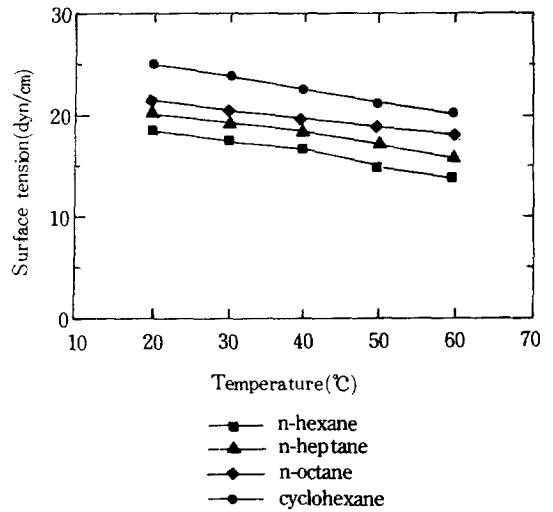


Fig. 2 Effect of temperature on the surface tension of alkanes.

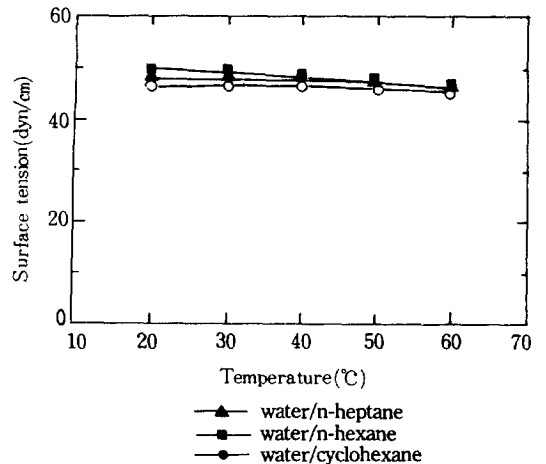


Fig. 3 Effect of temperature on the interface tension between water and alkane.

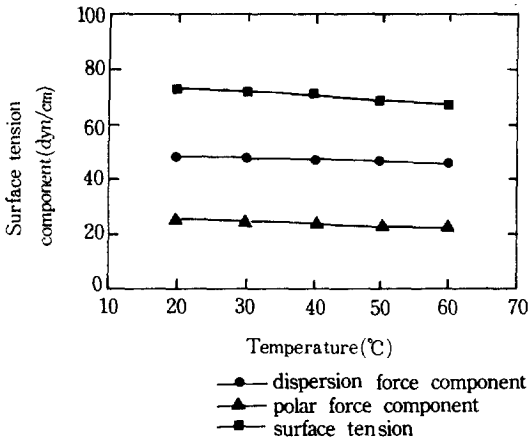


Fig. 4 Effect of temperature on the surface tension components of water.

## 2. 온도변화에 따른 DBS용액의 표면장력 성분

Fig. 5는 음이온 계면활성제 DBS 0.25%용액과 alkane과의 계면장력을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 계면장력이 조금씩 증가하는 경향이 있으며 물에서와는 달리 cyclohexane과의 계면장력이 n-heptane과의 계면장력보다 작은 것으로 나타났다. Fig. 5의 결과와 0.25% DBS용액의 표면장력으로부터 0.25% DBS용액 표면장력의 비극성성분과 극성성분을 구한 결과는 Fig. 6에 나타나 있다. 20°C에서 0.25% DBS용액의 표면장력은 32.2dyn/cm로 물의 표면장력의 반이하로 감소하였으며, 이 중 31.0dyn/cm(93%)가 비극성성분이고 2.2dyn/cm(7%)가 극성성분으로 나타났다. 물에 비해 비극성성분은 증가하였고 극성성분은 크게 감소하였다. 따라서 표면장력이 비교적 큰 cyclohexane과도 친화력이 좋아 계면장력이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 온도의 상승에 따라 비극성성분과 극성성분은 같은 비율로 감소하는 것을 알 수 있다.

## 3. 온도변화에 따른 NPPG용액의 표면장력 성분

Fig. 7은 비이온 계면활성제인 NPPG 0.25%용액의 표면장력을 나타낸 것이다. 친수기인 ethylene oxide(EO)의 부가수가 7.5, 10, 15인 3가지 계면활성제를 사용하였는데, 같은 온도에서는 EO의 부가수가 클수록 표면장력이

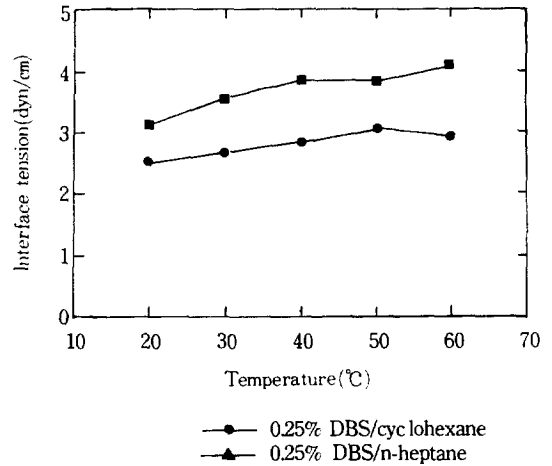


Fig. 5 Effect of temperature on the interface tension between 0.25% DBS solution and alkane.

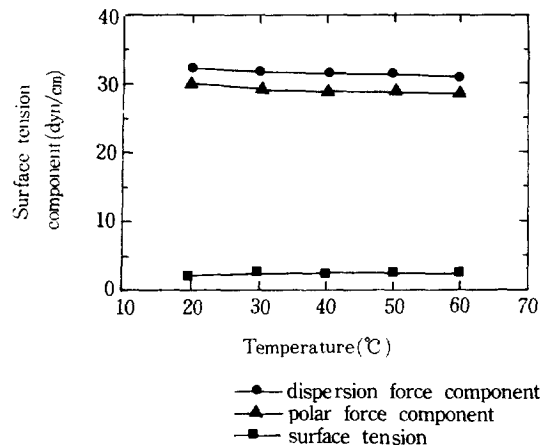


Fig. 6 Effect of temperature on the surface tension components of 0.25% DBS solution.

큰 것을 알 수 있다. 이는 계면활성제의 EO쇄가 짧을수록 물분자와 EO쇄간의 수소결합에 의한 수화현상은 감소하고, 친유기간의 화합되려는 힘이 커지기 때문으로 생각된다.<sup>11)-13)</sup>

Fig. 8-10에서는 EO의 부가수가 다른 0.25% NPPG 용액/alkane의 계면장력을 측정된 결과를 나타낸 것이다. EO의 부가수가 가장 적은 NPPG-7.5EO의 경우 온도가 상승함에 따라 alkane과의 계면장력은 증가하며, EO의 부가수가 가장 큰 NPPG-15EO에 있어서는 온도의 상승에 따라 alkane과의 계면장력이 감소함을 알 수

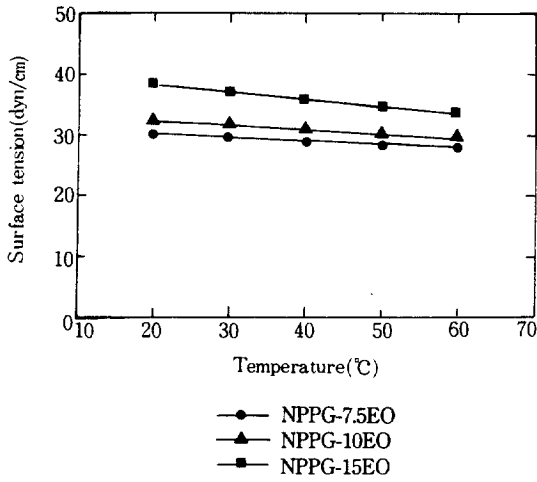


Fig. 7 Effect of temperature on the surface tension of 0.25% NPPG solution.

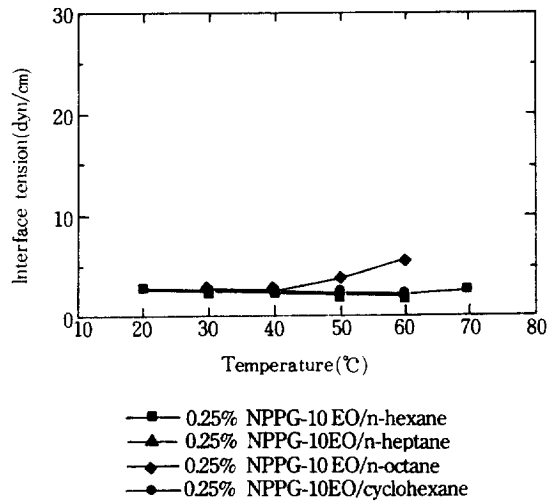


Fig. 9 Effect of temperature on the interface tension of 0.25 % NPPG-10EO/alkane.

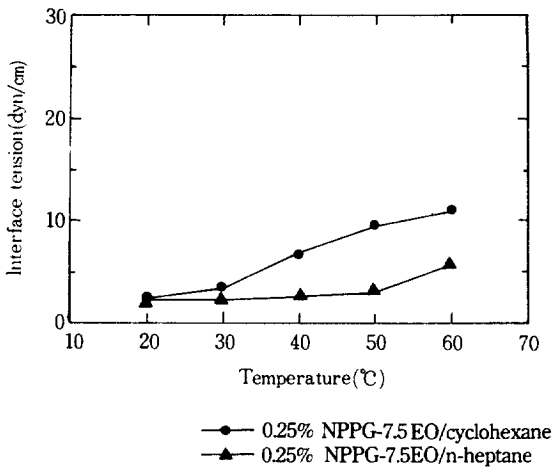


Fig. 8 Effect of temperature on the interface tension of 0.25 % NPPG-7.5EO/alkane.

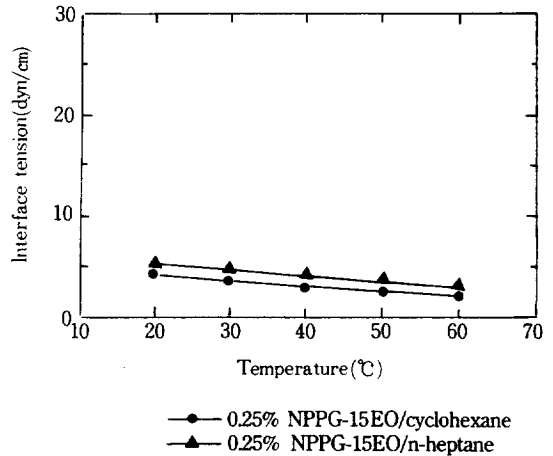


Fig. 10 Effect of temperature on the interface tension of 0.25% NPPG-15EO/alkane.

있다. 그러나 NPPG-10EO에 있어서는 계면장력이 온도 상승에 따라 감소하다가 어느 온도이상에서는 증가하는 독특한 경향을 보였다. 이러한 현상은 비이온 계면활성제가 가지는 고유의 성질인 담점과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉 담점이상에서는 비이온계 계면활성제 용액이 백탁되다가 계면활성제와 물이 분리되려는 경향이 있고, EO chain이 길수록 물과 수소결합할 수 있는 능력이 크므로 높은 온도에서도 물에 녹을 수 있게 되어

담점이 높아진다. NPPG-15EO는 담점이 95°C이상이므로 높은 온도에서도 물에 녹을 수 있게 되어, 온도가 상승함에 따라 alkane과의 계면장력이 감소하는 반면, NPPG-7.5EO는 담점이 5°C이하이므로 온도가 실온으로부터 상승함에 따라 물과의 수소결합에 의해 수화할 수 있는 능력이 저하되면서 alkane과의 계면장력이 증가하는 것으로 생각된다. 이는 NPPG-10EO의 경우에서도 볼 수 있는데, NPPG-10EO는 담점이 60°C로서 n-alkane

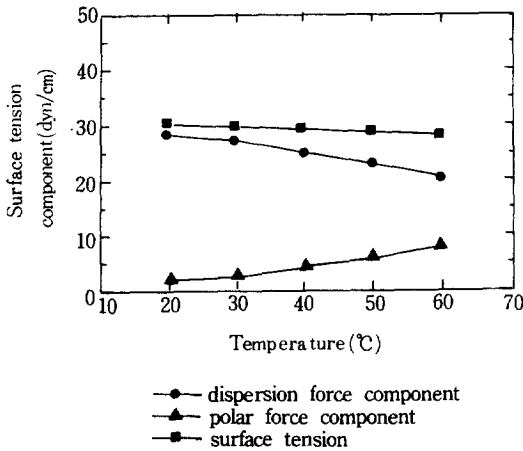


Fig. 11 Effect of temperature on the surface tension components of 0.25% NPPG-7.5EO solution.

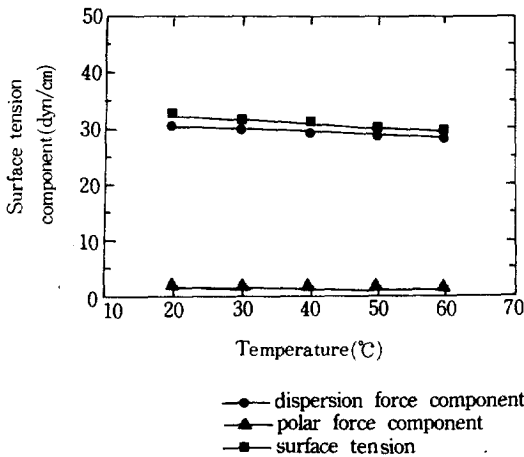


Fig. 12 Effect of temperature on the surface tension components of 0.25% NPPG-10EO solution.

과의 계면장력이 60°C까지는 감소하다가 그 이상의 온도에서는 증가함을 볼 수 있다. cycloalkane은 비교적 표면장력이 크므로 담점이 되기전에 이미 계면에서 계면활성제 분자와 cycloalkane간의 회합력이 감소하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 7과 Fig. 8-10의 값으로부터 식(2), (3)을 이용하여 0.25% NPPG용액의 표면장력 성분을 계산한 결과를 Fig. 11-13에 나타내었다. NPPG-7.5EO의 경우 20°C에서  $\gamma^d$ 는 28.4dyn/cm(94%),  $\gamma^p$ 는 1.9dyn/cm(6%)였으며(Fig. 11), NPPG-10EO는 20°C에서  $\gamma^d$ 가 30.7dyn/cm(94%),  $\gamma^p$ 는

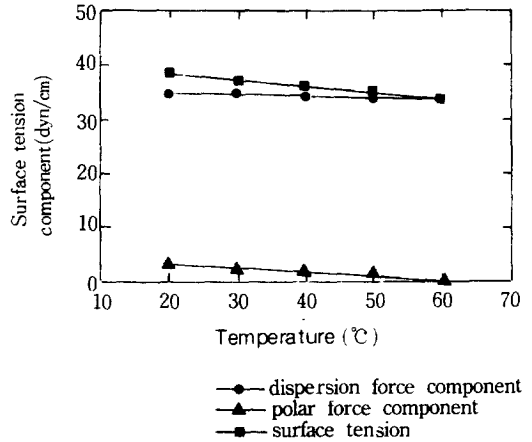


Fig. 13 Effect of temperature on the surface tension components of 0.25% NPPG-15EO solution.

1.8dyn/cm(6%)(Fig. 12), NPPG-15EO는  $\gamma^d$ 가 34.9dyn/cm(91%),  $\gamma^p$ 는 3.3dyn/cm(9%)로 나타났다.(Fig. 13) NPPG-15EO는 NPPG-10EO나 NPPG-7.5EO보다 표면장력 성분 중 비극성성분의 비율이 작고, 극성성분의 비율이 큰 것을 알 수 있으며, 이는 친수기인 EO의 부가수가 크기 때문으로 생각된다.

Fig. 11에서는 온도가 상승함에 따라 0.25% NPPG-7.5EO 용액의 표면장력 성분중 비극성성분은 뚜렷이 감소하고, 극성성분은 증가하는 현상을 볼 수 있다. NPPG-7.5EO는 담점이 5°C이하이므로 본 실험의 온도범위에서는 계면활성제와 물이 조금씩 분리되기 시작하였다고 볼 수 있다. 온도가 상승함에 따라 EO층 사이에 끼인 물분자의 양이 증가함으로써 극성성분이 크게 작용하는 것으로 사료된다. 한편, Fig. 13에 의하면 0.25% NPPG-15EO 용액의  $\gamma^d$ 는 온도의 상승에 따라 거의 변하지 않으나,  $\gamma^p$ 는 감소하여 60°C이상의 고온에서는 표면장력이 완전히 비극성성분에 기인할 것으로 추정된다. 친수기의 수가 큰 NPPG-15EO는 분자내 EO와 물분자 사이에 수소결합을 할 수 있는 능력이 크므로 20°C에서는 비교적 큰 극성성분을 나타냈으나, 온도의 상승에 따라 물분자와의 수소결합력이 감소하므로 극성성분이 감소하는 것으로 생각되며, 이러한 현상은 담점(95°C)까지 계속될 것으로 예측된다. 담점이 60°C인 NPPG-10EO는 Fig. 12에서와 같이 20-60°C의 범위에서  $\gamma^d$ 와  $\gamma^p$ 가 같은 비율로 감소함을 알 수 있다. 그러나 60°C이상에서 al-

kane과의 계면장력이 다시 증가하는 것으로 보아(Fig. 9) 담점을 지나면서 극성성분이 증가할 것으로 예상된다.

이상과 같이 비이온 계면활성제의 경우 친수기EO의 부가수가 클수록 극성성분의 비율이 증가하였으며, 담점보다 낮은 온도에서는 온도상승에 따라 극성성분이 감소하고, 담점을 지나면 온도가 상승함에 따라 극성성분이 증가하는 것을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

FACE표면장력계를 사용하여 온도변화에 따른 세액과 alkane의 표면장력 및 세액 / alkane의 계면장력을 측정하였다. 확장Fowkes식을 이용하여 표면장력 중의 비극성성분 및 극성성분을 계산하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 20°C에서 물의 표면장력중 비극성성분은 25.4dyn/cm(35%), 극성성분은 47.8dyn/cm(65%)로 나타났으며, 온도가 상승함에 따라 비극성성분과 극성성분 모두 같은 비율로 감소하였다.

2) 20°C에서 0.25% DBS 용액의 표면장력중 비극성성분은 30.0dyn/cm(93%), 극성성분은 2.2dyn/cm(7%)로 나타났으며, 역시 온도의 상승에 따라 두성분 모두 같은 비율로 감소하였다.

3) 20°C에서 0.25% NPPG-7.5EO 용액의 표면장력중 비극성성분은 28.4dyn/cm(94%), 극성성분은 1.9dyn/cm(6%)였으며, 0.25% NPPG-10EO 용액의 비극성성분은 30.7dyn/cm(94%), 극성성분은 2.3dyn/cm(6%), 0.25% NPPG-15EO 용액은 비극성성분이 35.0dyn/cm(91%), 극성성분은 3.3dyn/cm(9%)로 나타났다. 온도의 상승에 따라 NPPG-7.5EO 용액의 표면장력중 비극성성분은 현저히 감소하고, 극성성분은 현저히 증가하였다. NPPG-10EO 용액은 비극성성분과 극성성분이 같은 비율로 조금씩 감소하였으며, 60°C이상에서는 극성성분이 증가할 것으로 기대된다. 그러나 NPPG-15EO 용액의 비극성성분은 온도의 영향을 받지 않으며 온도가 상승함에 따라 극성성분은 감소하여 표면장력이 비극성성분의 변화에만 의존할 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 김성련, 세제와 세탁의 과학, 교문사, pp. 122-125(1987).
- 2) W. G. Cutler and R. C. Davis, Surfactant Science Series Vol. 5, Detergency Theory and Test Methods, Part I, pp. 123-125, Marcel Dekker(1972).
- 3) F. M. Fowkes, Indian Eng. Chem., 56, 40(1964).
- 4) S. Wu, Surface and Interfacial Tensions of Polymer Melts, *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 153(1969).
- 5) S. Wu, Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems, *J. Polym. Sci., Part C* 34, 19(1971).
- 6) M. Saito and A. Yabe, Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Some Polymer Films, *Textile Res. J.*, 53, 54(1983).
- 7) M. Saito and Y. Yabe, Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Oily Soils, *Textile Res. J.*, 54, 18(1984).
- 8) M. Saito, M. Otani, and A. Yabe, Work of Adhesion of Oily Dirt and Correlation with Washability, *Textile Res. J.*, 55, 157(1985).
- 9) M. Otani, M. Saito, and A. Yabe, Surface Energy Analysis of the Detergency Process-Surface Tension Components of Binary Mixtures of Organic Liquids and Aqueous Solutions of Surfactants, *Textile Res. J.*, 55, 582(1985).
- 10) Lange, Handbook of Chemistry, 10th ed., McGraw-Hill Book Co., p. 1663(1967).
- 11) M. J. Schick, Surface Films of Nonionic Detergents 1. Surface Tension Study, *J. Colloid Sci.*, 17, 801(1962).
- 12) M. J. Schick, S. M. Atlas, and F. R. Eirich, Micellar Structure of Non-Ionic Detergents, *J. Phys. Chem.*, 66, 1326(1962).
- 13) P. Becher, Nonionic Surface-Active Compounds, IV. Micelle Formation by Polyoxyethylene Alkanols and Alkylphenols in Aqueous Solution, *J. Colloid Sci.*, 16, 49(1961).