

Alkyl Polyglucoside 계면활성제의 물리적 거동에 관한 연구(II) -접촉각을 이용한 세정성 연구-

윤여경·최규석*

*한양대학교 공과대학 공업화학과

(주)럭키 생활용품연구소

(1994년 2월 3일 접수, 1994년 4월 21일 채택)

Studies on Physical Behavior of Alkyl Polyglucosides(II) -Detergency Using Contact Angle-

Yeo-Kyung Yoon and Kyu-Suk Choi*

*Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

Lucky Ltd., Household Goods Res. Inst., Cheong-ju 360-290, Korea

(Received February 3, 1994, Accepted April 21, 1994)

요 약 : 계면활성제 수용액과 액체오염간의 계면장력을 계산치와 실측치로 구분할 수 있다. 계산치로 구한 부착일(Wac)과 세정력과의 상관계수(r)는 계면활성제 수용액의 농도가 낮은 0.04%에서는 0.93으로 밀접한 연관성을 나타내었으나 높은 농도인 0.1%에서는 0.37로 상호관련이 없음을 나타내었다. 실측치로 구한 부착일(Wae)과 세정력과의 상관계수는 저농도(0.04%)에서 0.95이고, 고농도(0.1%)에서도 0.84로 세정력과 부착일과의 깊은 연관성이 있음을 나타내었다. 따라서 저농도에서는 어느 경우나 부착일과 세정력과의 상관관계가 크나, 고농도에서 계산치로 구한 부착일과 세정력과의 상관관계는 거의 없고 실측값은 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Interfacial tension between liquid soil and aqueous solution of surfactant can be obtained from theoretical and/or experimental data. A correlation factor(r) between adhesional work(Wac) from theoretical interfacial tension and detergency was 0.93 at lower concentration(0.04%) and 0.37 at higher concentration(0.1%) but a correlation factor(r) from experimental data(Wae) was 0.95 and 0.84, respectively. There were, therefore, good correlation between adhesional work and detergency at lower concentration but large deviation between them from theoretical and experimental one at higher concentration.

1. 서 론

계면활성제의 세정작용은 흡착, 계면장력 저하능, 습윤, 유화 및 분산성이 복합적으로 작용하여 나타나 는 것이며[1], 세정과정은 다양한 종류의 오염(soil)이 불규칙적으로 부착되어 있는 기질로부터 이것을

제거하기 위한 모든 과정을 포함한다[2, 3].

오염의 종류는 크게 수용성 오염, 유용성 오염 및 고체입자(solid particles) 오염으로 구분할 수 있으며 이에 따른 세정 메카니즘도 또한 각각 다르다[4, 5, 6, 7].

본 실험에서는 유성 오염과 고체입자 오염이 혼합

된 지방산 오염(oleic : palmitic acid=9 : 1)이 유리 기질로부터 제거되는 세정과정에 대하여 접촉각을 이용하여 부착일(Wa)을 구하였다[8].

부착일은 오염된 기질로부터 제거하는 데 필요한 일이며, 이것을 열역학적으로 접근하면 오염 제거 전의 Gibbs 에너지 변화(ΔG)로 볼 수 있다.

유성 오염이나 계면활성제 수용액의 분산력 성분과 극성성분은 파라핀과의 접촉각을 이용하여 구하고, 파라핀의 표면장력(분산력 성분만 있음)은 n-alkane 류를 이용한다. 기질인 유리의 표면장력과 그의 구성 성분은 표면장력 구성성분을 알고 있는 2종의 액체를 이용하여 접촉각을 측정하고 이들의 표면장력 구성 성분값을 Fowkes식에 대입하여 유리의 표면장력과 그의 구성 성분을 구하고 이것으로부터 부착일을 구할 수 있다.

본 보에서는 APG 2종과 일반계면활성제 5종에 대하여 접촉각과 계면장력, 계면장력과 부착일, 부착일과 세정력 관계를 연계시켜, 접촉각과 계면장력으로부터 구한 이론(계산)값과 Terg-o-Tometer를 이용하여 구한 실제 세정력값의 상관관계를 고찰하여 보았다.

2. 세정의 열역학

세정은 고체 기질로부터 오염(soil)을 제거하는 것으로 Fig. 1에 나타난 것처럼 State 1에서 State 2로 바뀌는 현상이다.

이 과정에서 침적 → 흡수, 흡착 → 탈리 과정을 거치게 되는데 중간과정이 어떻게 변하든지 간에 오염을 탈리시키는데 필요한 일 즉 부착일은 State 2- State 1이 될 것이다.

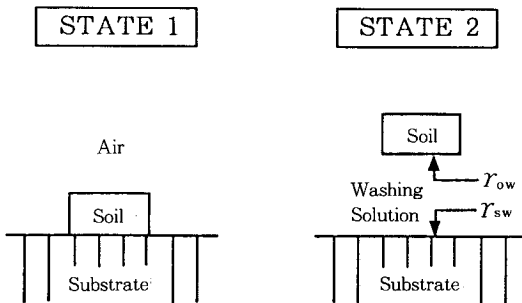


Fig. 1. Representation of the free-energy change process for soil removal.

이것을 자유에너지로 나타내게 되면, G₂(State 2에서 자유에너지)-G₁(State 1에서 자유에너지)이다[8].

State 1에서 계면 자유에너지의 합 G₁은 일정한 온도와 폐쇄계에 대하여 다음과 같이 주어진다.

$$G_1 = A_{so}\gamma_{so} + A_{oa}\gamma_{oa} \tag{1}$$

(S : substrate, O : soil, a : air)

A_{so} : 기질과 오염의 접촉면적

A_{oa} : 오염과 공기의 접촉면적

γ_{so} : 기질과 오염의 계면장력

γ_{oa} : 오염과 공기의 계면장력

여기서 공기와 오염간의 계면장력은 무시할 수 있으므로 식(1)은 다음과 같이 정리된다.

$$G_1 = A_{so}\gamma_{so} \tag{2}$$

오염 제거 후(state 2)

계면 자유에너지 G₂의 합은 다음과 같다.

$$G_2 = A_{so}\gamma_{sw} + A_{so}\gamma_{ow} \tag{3}$$

γ_{sw} : 기질과 계면활성제 수용액간의 계면장력

γ_{ow} : 오염과 계면활성제 수용액간의 계면장력

우리가 구하고자 하는 부착일(W_a)은 (ΔG(G₂-G₁))이므로

$$W_a = \Delta G = A_{so}(\gamma_{sw} + \gamma_{ow} - \gamma_{so}) \tag{4}$$

여기서 오염의 크기를 단위면적으로 보면

$$W_a = \Delta G = \gamma_{sw} + \gamma_{ow} - \gamma_{so} \tag{5}$$

이다.

액체오염과 계면활성제 수용액과의 계면장력(γ_{ow})은 직접 측정이 가능하나, 기질과 수용액(γ_{sw}), 기질과 soil(γ_{so})의 계면장력은 직접 측정이 불가능하므로 Fowkes식을 이용하여 고체 표면 위에 위치한 액체성분과의 접촉각으로 계면장력을 측정할 수 있다.

Fowkes식에서는 분자간에 작용하는 제3의 성분은 무시하고 분산력 성분과 극성 성분의 합을 표면장력으로 나타내고 있다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

γ₁, γ₂의 표면장력을 가지는 2개의 물질간의 계면장력(γ₁₂)은 일반적으로 다음과 같이 나타낸다.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sum \gamma_1 \cdot \gamma_2$$

(∑γ₁ · γ₂ : 물질 1, 2간의 유인력 합)

이것을 Fowkes식으로 나타내면

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

물질 1, 2가 비극성이라면($\gamma^p=0$)

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{\frac{1}{2}}$$

이것을 고체와 액체 사이라고 가정하면

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

고체 표면 위에 액체 물방울이 접촉각 θ 를 가지고 평형을 이루고 있다면, Young-Dupre식에 의해

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (8)$$

식 (8)을 (7)에 대입하면

$$W_s = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

(부착 습윤에 있어서 $\gamma(1 + \cos \theta) = W_s$ 이다)

$$\cos \theta = 2(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} (\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \gamma_L^{-1} - 1 \quad (10)$$

고체와 액체의 접촉각(θ)과 액체의 표면장력을 그래프 그리면, 기울기로부터 비극성 고체의 분산력 성분(γ_s^d)을 구할 수가 있다. 분산력 성분과 극성 성분을 동시에 고려한 식(11)을 Extended Fowkes식이라 한다.

$$\gamma_{LS} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \theta) = [2(\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}] + [2(\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}] \quad (12)$$

$$\frac{W_A}{2} = (\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$D = \left[\begin{array}{l} |(\sqrt{\gamma_L^p})(\sqrt{\gamma_s^p}) - (\sqrt{\gamma_L^d})(\sqrt{\gamma_s^d})| \\ \left| \left(\frac{W_A}{2} \right)_i (\sqrt{\gamma_L^d})_i - \left(\frac{W_A}{2} \right)_i (\sqrt{\gamma_s^d})_i \right|^2 \\ \left| \left(\frac{W_A}{2} \right)_i (\sqrt{\gamma_L^p})_i - \left(\frac{W_A}{2} \right)_i (\sqrt{\gamma_s^p})_i \right|^2 \end{array} \right] \quad (14)$$

고체상에 위치한 표면장력과 그 구성 성분을 알고 있는 2종류의 액체(i, j)와 기질과의 접촉각을 측정하여 식(14)에 대입, 고체의 분산력 성분과 극성 성분을 얻을 수 있다.

이와 같이 오염 성분, 기질, 계면활성제 수용액에 대해 접촉각을 이용하여 각각의 표면장력과 이것의 구성 성분을 구한 후 오염/기질, 오염/계면활성제 수

용액 및 기질/계면활성제 수용액 사이에 작용하는 계면장력을 산출하여 세정에 필요한 자유에너지 즉 부착에 필요한 일을 구할 수 있으므로 동일한 오염과 기질을 이용할 경우 계면활성제의 종류에 따른 세정력 차이를 비교할 수 있다.

3. 실험

3.1. 원료 및 시약

3.1.1. 시약

비극성 용매로 사용한 n-dodecane, n-tetradecane 과 오염성분으로 사용한 palmitic, oleic acid는 Aldrich사 특급시약을, 동남화성의 고형 파라핀은 55°C 항온조에서 표면으로 스며 나오는 저급 탄화수소를 제거시킨 후 사용하였으며, 고체 성분의 표면장력을 측정하기 위하여 사용한 ethylene glycol(이하 EG), polyethylene glycol(평균 분자량 400; 이하 PEG-400)은 Junsei Chemical사 1급 시약을 사용하였다.

3.1.2. 계면활성제

APG 이외에 본 실험에 사용된 5종의 계면활성제로는 polyoxyethylene(7mole) lauryl ether(LA-7), polyoxyethylene(12mole) nonyl phenyl ether(NP-12), linear alkylbenzene sulfonate(LAS), sodium polyoxyethylene(3mole) lauryl ether sulfate(SLES), sodium lauryl sulfate(SLS) 등이며, 이는 공업적으로 제조된 것으로 알코올 가용분법으로 정제하여 사용하였고, 이들의 분자량, 순도 등은 Table 1과 같다.

3.2. 실험장치 및 기기

표면장력 측정은 Tensiometer(Kruss Co. Proces-

Table 1. Molecular Weight and Active Content of Surfactants

Surfactant	Molecular Weight	Active Content	Maker
APG 0814	440.6	>70%	Lucky Co.
APG 1214	464.4	>70%	Lucky Co.
LA-7	502.4	>98%	Korea Polyol
NP-12	734.1	>98%	Nihon Emulsion
LAS	344.2	>96%	Lucky Co.
SLES	420.4	30±2%	Sun Jin
SLS	288.4	>90%	Sun JIN

sor K-12), 계면장력은 Spinning Drop Interfacial Tensiometer(Kruss Co.), 접촉각은 Sessile Drop을 측정하는 Contact Angle Goniometer(Kruss Co. Type G-1)와 Dynamic Contact Angle을 측정하는 Wilhelmy Method(Kruss Co. K-12)를 이용하였고 세정력 시험은 Terg-o-Tometer(U. S Testing Co.)로, 세정력 평가는 UV/VIS spectro photometer를 사용하였다.

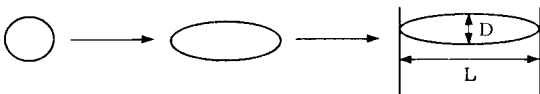
3.3. 실험방법

3.3.1. 계면장력 측정

7종의 계면활성제 수용액 농도별(0.04%,0.1%) 유성오염인 oleic acid에 대한 계면장력은 spinning drop method를 이용하여 측정하였고, 이때 측정 조건은 25°C의 계면활성제 수용액이 들어 있는 capillary tube에 microsyringe를 이용하여 oleic acid 투입량을 일정하게 하여 가능한 oil drop size가 일정하게 한다. oil drop이 capillary tube 중앙에 오도록 조절한 다음 capillary tube의 회전속도를 서서히 증가시켜 장축길이(L)가 단축길이(D)의 4배 이상 (L/D >4)이 될 때까지 회전수를 증가시킨다. 이때 drop의 직경(D)과 회전수(rpm)를 아래식에 대입하여 계면장력을 구하였고, 이것을 3회 반복하여 평균값을 취하였다.

$$\gamma = E(VD)^2 N^2 \Delta\rho \tag{15}$$

E : 확장계수(3.427 × 10 E-7) D : Diameter
 V : Lenz 배율(0.31) N : 회전수(rpm)
 Δρ : 비중차(oil과 surfactant sol'n 간의 비중차, 25°C)



<회전수 증가에 따른 oily soil의 형태>

이때 사용된 두 가지 농도에서 저농도(0.04%)는 실제 제품 사용시 농도에 가깝고, 고농도(0.1%)는 cmc 값이 가장 큰 LAS(0.07%)를 기준으로 설정하였다.

3.3.2. 접촉각 측정

접촉각을 측정하는 방법에는 plate를 이용한 dynamic contact angle과 정지되어 있는 droplet을 측정하는 sessile drop method가 있다.

본 실험에서는 후자를 주로 사용하였으며, sessile

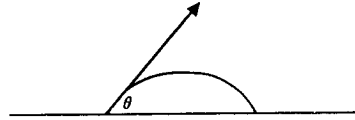


Fig. 2. Contact angle of sessile drop.

drop method는 micro syringe를 이용하여 액상인 oil이나 계면활성제 수용액 적정량(1-6ml)을 평평한 기질(substrate) 위에 떨어뜨려 droplet을 만들고 Contact Angle Goniometer를 이용하여 아래의 Fig. 2와 같이 접촉각을 구한다.

3.3.3. 세정력 시험

세정력 시험은 한국공업규격의 주방용세제 세정력 평가방법인 KS M-2716[9, 10]을 일부 변경한 리나츠 개량 세정력 시험기의 회전 장치 대신 Terg-o-Tometer를 이용하였으며, 오염 유리시편 제작은 동일하게 행하였다.

Palmitic acid와 oleic acid를 1:9의 비율로 혼합한 것에 착색제인 oil red(Sudan III; CI26100)를 혼합하고 이것을 클로로포름에 녹여 오염물을 제조, 유리시편에 균일하게 도포·건조시킨 후 세정력 시험을 행하였다. 이때 조성은 다음과 같다.

Palmitic acid 2g, oleic acid 18g, 착색제(Sudan III) 0.1g, 클로로포름 60ml, 사용한 물의 경도는 50ppm, 시험의 조작은 400, 1000ppm의 계면활성제 수용액을 각 세척조에 1ℓ 씩 넣고, 오염유리시편을 4배 1조로 하여 Terg-o-Tometer를 이용하여 25±1°C, 100±2rpm으로 3분간 세정한 후 12시간 항온항습실(RH=60%, T=25°C)에서 건조시켰다.

세정력 평가는 유리시편에 잔류된 오염을 각각 tetrahydro ethylene 100ml에 녹여 오염의 착색제로 사용된 oil red(sudan III)의 양을 UV/VIS spectrophotometer의 흡광도로 계산하였다. 이때 oil red의 점량선을 이용함으로써 oil red의 잔류량을 알 수 있고, 이로부터 세정력을 산출하였다.

$$\text{세정력}(\%) = \frac{\text{도포된 oil red의 양} - \text{잔류량}}{\text{도포된 oil red의 양}} \times 100$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 계면장력

Oleic acid와 7종의 음, 비이온 계면활성제 0.04%,

0.1% 수용액에 대한 계면 장력은 3.3.1 방법인 Spinning drop method로 측정하였다. 이때 사용된 두 가지 농도(0.04, 0.1%)에서 저농도는 주방용 세제 제품 실제 사용시 계면활성제 농도가 대략 400ppm 부근이기 때문에 선택하였으며, 고농도는 cmc 농도가 가장 높은 LAS(0.065%)를 기준으로 0.1%로 하였다.

APG grade 중에서 표면, 계면장력 저하능이 우수한 APG 0814, APG 1214와 일반적으로 많이 사용되는 음,비이온 계면활성제 몇 종에 대하여 oleic acid에 대한 계면장력을 측정한 결과는 Table 2와 같이 나타났다. cmc가 낮은 비이온 계면활성제는 농도 변화(0.04%→0.1%)에 따른 계면장력 감소가 작지만, cmc 농도가 높은 음이온 계면활성제에서는 대체로 크게 나타났다. 그리고 음이온보다는 비이온계면활성제에서 낮은 계면장력을 나타내었고, 0.1% 이상의 농도에서는 계면장력 변화가 매우 적었다.

4.2. 접촉각을 이용한 표면장력 계산

4.2.1. 파라핀의 표면장력 측정

고체의 표면장력은 직접 측정할 수는 없으므로 표면장력을 알고 있는 액체와의 접촉각으로부터 간접적으로 산출하였다.

액체의 표면장력과 그 구성성분을 구하기 위해서는 지표물질로 사용할 고히 파라핀의 표면장력을 알아야 하는데, 고히 파라핀의 표면장력을 알기 위해서 비극성 용매인 n-alkane류인 dodecane과 tetradecane을 사용하여 접촉각을 구하고 식(10)을 이용하여 고히 파라핀의 표면장력을 구하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 2. Interfacial Tension of Oleic Acid by Surfactants (25°C, dyne/cm)

Surf Conc.	APG0814	APG1214	LA-7	NP-12	SLES	SLS	LAS
0.04%	0.57	0.61	2.92	2.95	4.05	5.23	4.44
0.1%	0.63	0.63	1.35	1.72	0.92	1.56	2.92

Table 3. Surface Tension of Paraffin (T=25°C)

n-alkanes	Contact Angle(degree)	γ_s^d (dyne/cm)
Dodecane	25.3	24.7
Tetradecane	26.3	25.4
Average	-	25.1

비극성 물질인 고히 파라핀의 분산력 성분값(γ_s^d)이 표면장력 값이기 때문에 고히 파라핀의 표면장력(γ_s)은 25.1 dyne/cm가 되며 이 값은 Fowkes[11], Owens[12, 13]의 보고와 비슷하다.

4.2.2. 액체시료 표면장력 측정

Sessile drop method에 의해 고히 파라핀과 액체 시료와의 접촉각을 측정하여 식(9)를 변형한 식(16)에 의해 액체의 분산력 성분값(γ_s^d)을 구할 수 있고, 이것들의 구성성분 값을 Table 4에 나타내었다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} \tag{9}$$

$$\gamma_L^d = [\gamma_L(1 + \cos\theta)]^2 / 4\gamma_s^d \tag{16}$$

W_a : 부착에 필요한 일 γ_s^d : 파라핀의 분산력 성분

γ_L : 액체시료의 표면장력 θ : 접촉각

γ_L^d : 액체시료 표면장력의 분산력 성분

접촉각이 클수록 표면장력(γ)값은 증가하고, 비이온에 비해 음이온 계면활성제의 접촉각과 극성 성분 값은 크나, 분산력 성분은 작게 나타났다.

4.2.3. 고체시료 표면장력 측정

Palmitic acid의 평활면은 고히 파라핀과 같은 방법으로 얻었고, 유리시편은 Slide cover glass(1.8×18.1×0.15mm)를 사용하였다.

표준액체 시료로서 물-EG, 물-PEG 400과 EG-oleic acid, PEG 400-oleic acid를 이용하여 접촉각을 구하고 식(13), (14)를 이용하여 고체시료의 표면장력 및 그 구성성분을 산출하였다. 그리고 그 값은 Table 5에 나타내었다.

4.2.4. 계면장력과 부착일 산출

세정액/유리시편, 세정액/오염, 오염/유리시편의 계면장력은 액체 및 고체시료의 표면장력(γ)과 그 구성성분 값(γ^d, γ^p)을 식(11)에 대입하여 구하고, 이들을 식(5)에 대입하여 부착일(W_a) 즉 오염의 제거에 필요한 일을 산출하고 이 값을 W_{ac} (Work of Adhesion-Calculation)로 표기하며 Table 6에 나타냈다.

여기서 세정액/오염의 계면장력(γ_{ow})은 상기와 같이 식(11)에 의하여 구하는 방법과 Spinning Drop Method(단원 3.3.1 참조)로 측정하는 방법이 있는

Table 4. Surface Tension and Its Component of Liquid

(25°C, dyne/cm)

	Liquid	Contact Angle		γ_l^d		γ_l^p		γ_l	
		0.04%	0.1%	0.04%	0.1%	0.04%	0.1%	0.04%	0.1%
계 면 활 성 제	APG 0814	50.8	49.6	21.9	22.0	6.8	6.5	28.7	28.5
	APG 1214	52.1	48.8	21.9	22.3	6.8	6.2	28.7	28.5
	LA-7	53.7	44.5	21.0	24.2	7.8	4.6	28.8	28.8
	NP-12	60.1	58.9	25.3	25.9	8.3	7.7	33.6	33.6
	SLES	68.8	67.4	19.5	19.8	13.0	12.4	32.5	32.2
	SLS	79.4	59.4	14.4	23.5	17.7	8.7	32.1	32.2
	LAS	71.1	62.1	18.8	22.4	14.0	9.9	32.8	32.3
용 매	EG	86.9		25.0		22.5		47.5	
	PEG	77.7		30.5		15.1		45.6	
	Water	108.3		24.6		47.9		72.5	
Soil	Oleic acid	29.0		28.4		0.1		28.5	

Table 5. Surface Tension and Its Components of Solid

(dyne/cm)

Solid	Liquid	Contact Angle (degree)		γ_s^d	γ_s^p	γ_s
Palmitic	Water-EG	37.5	43.3	62.5	0.2	62.7
	Water-PGE 400	37.5	48.7	50.5	0.002	50.5
	Average	—	—	56.5	0.1	56.6
Glass	EG-oleic acid	43.3	39.8	20.2	15.4	35.6
	PEG 400-oleic acid	48.7	39.8	20.5	11.0	31.5
	Average	—	—	20.4	13.2	33.6

Table 6. Work of Adhesion of Oily Soil on Glass(calc' d)

(dyne/cm)

Oil	Surfactant	γ_{ow}		γ_{sw}		γ_{so}	Wac	
		0.04%	0.1%	0.04%	0.1%		0.04%	0.1%
Oleic Acid	APG 0814	5.7	5.4	1.1	1.2	11.7	-4.9	-5.1
	APG 1214	5.7	5.1	1.1	1.3	11.7	-4.9	-5.3
	LA-7	6.7	3.5	0.7	2.4	11.7	-4.3	-5.8
	NP-12	6.7	6.1	0.8	1.1	11.7	-4.2	-4.5
	SLES	11.7	11.0	0.01	0.02	11.7	0.01	-0.7
	SLS	17.5	7.2	0.9	0.6	11.7	6.7	-3.9
	LAS	12.7	8.4	0.04	0.3	11.7	1.0	-3.0
Palmitic Acid	APG 0814	13.3	13.0	1.1	1.2	20.0	-5.6	-5.8
	PAG 1214	13.3	12.5	1.1	1.3	20.0	-5.6	-6.2
	LA-7	14.7	10.1	0.7	2.4	20.0	-4.6	-7.5
	NP-12	12.8	11.9	0.8	1.1	20.0	-6.4	-7.0
	SLES	20.4	19.7	0.01	0.02	20.0	0.4	-0.3
	SLS	29.0	14.1	0.9	0.6	20.0	9.9	-5.3
	LAS	21.9	15.8	0.04	0.3	20.0	1.9	-3.9

대 직접 측정된 계면장력 Data를 식(5)에 대입하여 부착일을 산출하고 이 값을 Wae(Work of Adhesion-Experiment)로 표시하며 Table 7에 나타냈다.

계면활성제 수용액의 점착각이 작을수록 오염에 대한 계면장력이 감소하며 이에 따라 부착일도 감소하였고 부착일이 작을수록 세정은 쉬워짐을 알 수 있었다.

4. 3. 세정력 Test

지방산 오염에 대한 APG와 타계면활성제와의 세정력을 3.3.3의 방법을 이용하여 비교하였다.

APG grade 중 세정력이 우수한 APG 0814, APG 1214 2종과 범용 계면활성제 5종과의 부착일과 세정력 관계를 Table 8에, 세정력 비교 Test한 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

Table 7. Work of Adhesion of Oleic Acid on Glass(Experimented)

Surfactant	(25°C, dyne/cm)							
	γ_{ow}		γ_{sw}		γ_{so}	Wae		
	0.04%	0.1%	0.04%	0.1%		0.04%	0.1%	
APG0814	0.57	0.63	1.1	1.1	11.7	-10.0	-10.0	
APG1214	0.61	0.63	1.1	1.1	11.7	-10.0	-10.0	
LA-7	2.92	1.35	0.72	0.71	11.7	-8.1	-9.6	
NP-12	2.95	1.72	0.80	0.80	11.7	-8.0	-9.2	
SLES	4.05	0.92	0.01	0.01	11.7	-7.6	-10.8	
SLS	5.23	1.96	0.04	0.9	11.7	-6.4	-8.8	
LAS	4.44	2.92	0.02	0.04	11.7	-7.2	-8.7	

Table 8. Detergency and Work of Adhesion with Oily Components on Glass at 0.04, 0.1% Surfactant Solution (Oleic acid : Palmitic acid=9 : 1wt.%)

Surfactant	(25°C, dyne/cm)					
	Wac(calc'd)		Wae(Experimented)		Detergency(%)	
	0.04%	0.1%	0.04%	0.1%	0.04%	0.1%
APG 0814	-5.0	-5.2	-9.6	-9.6	90	93
APG 1214	-5.0	-5.4	-9.6	-9.6	87	90
LA-7	-4.3	-6.0	-7.8	-9.4	83	87
NP-12	-4.4	-4.8	-7.8	-9.0	83	85
SLES	0.05	-0.7	-6.8	-9.8	70	87
SLS	7.0	-4.0	-4.8	-8.5	65	84
LAS	1.2	-3.1	-6.3	-8.2	70	80

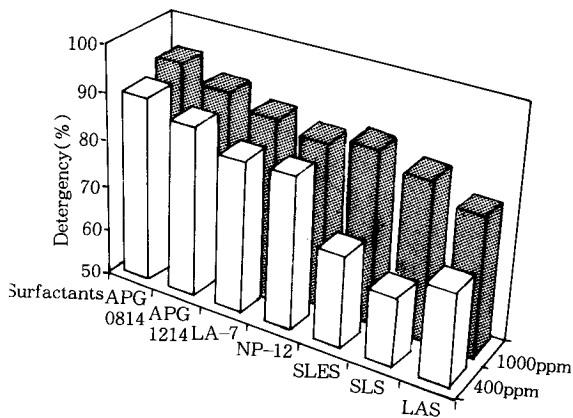


Fig. 3. Detergency for fatty acid soil by surfactants.

이 그림을 보면 0.1% 농도에서 Sample간에 세정력 차이는 작지만 APG, SLES, LA-7 등이 우수하게 나타났고, 낮은 농도(0.04%)에서의 세정력은 APG 0814=APG 1214>LA-7>NP-12>SLES>LAS>SLS 순으로 나타났다.

그러면 세정력과 부착일과의 관계를 고찰해 보자. Oil과 세정액간의 계면장력 (γ_{ow})을 점착각을 이용하여 식(11)에 의해 구한 값과 Spinning Drop Method를 이용하여 실측한 계면장력값으로 구한 부착일들(Wa)이 농도에 따라 큰 차이가 있다.

그러면, 먼저 계면활성제 농도별 세정력 측정값과 부착일과의 상관계수는 Table 8의 data를 이용하여 계산하였으며 Table 9에 나타냈다.

먼저 저농도(0.04%)에서 계면장력의 계산값으로 구한 부착일(Wac)과 실측값으로 구한 부착일(Wae)이 실제 세정력 측정값과 아주 밀접한 연관성이 있음을 Table 9, Fig. 4를 통하여 알 수 있고, 이때 상관계수 r는 각각 0.93, 0.95이다. 단, Wac 값이 Wae 값보다 작으며, SLS sample에서 deviation이 크게 나타난 것이 특징이다.

고농도(0.1%)에서 실제 세정력값과 부착일과의 관계는 Table 9, Fig. 5에 나타난 바와 같이 Wae 값은 실제 세정력값과의 상관계수(r)가 0.84로 높은 연관

성을 보이나, Wac는 상관계수(r)가 0.37로 연관성이 거의 없음을 알 수 있다.

저농도에서는 어느 경우나 부착일과 세정력과의 관계가 서로 비례적으로 잘 들어 맞으나, 고농도에서는 큰 차이가 있다.

그리고, 모든 농도에서 계산값에서 구한 부착일(Wac)보다 실측값으로 구한 부착일(Wae)과 세정력의 관계가 더 밀접한 연관성이 있으므로(Table 9 참조) 유성오염과 세정액간의 계면장력을 반드시 측정하여 부착일(Wae)을 구함으로써 세정력을 정확히 예측할 수 있음을 알 수 있다.

비이온 계면활성제 용액에서는 농도변화(0.04% → 0.1%)에 대한 부착일이 약간 감소하는 추세이나, 음이온의 경우는 크게 감소하는 경향을 나타낸다.

이것은 비이온과 음이온의 cmc 농도 차이에 따른 결과이다. 세정력은 오염 성분과 세정제의 분자구조에 따른 친화도가 서로 다르기 때문에 오염 성분, 세정제 및 기질 종류별로 많은 실험이 요구된다.

Table 9. Correlation Factor between Detergency and Work of Adhesion(Wa) at 0.04, 0.1% Surfactant Solution Respectively.

Work of Adhesion (Wa)	Correlation Factor(r)	
	0.04% Conc.	0.1% Conc.
Wac	0.93	0.37
Wae	0.95	0.84

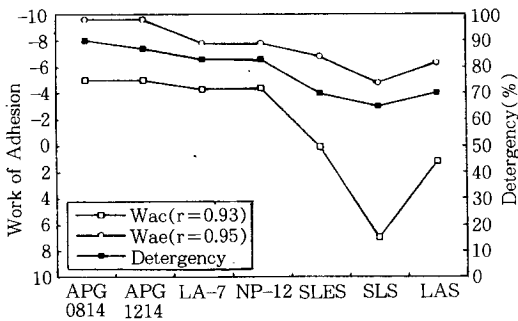


Fig. 4. Correlation between detergency and work of adhesion for fatty acid soil at 0.04% surfactant solution.

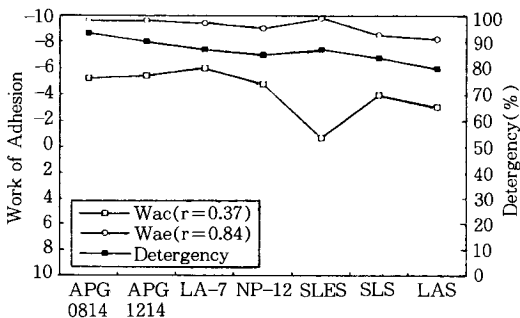


Fig. 5. Correlation between detergency and work of adhesion for fatty acid soil at 0.1% surfactant solution.

5. 결 론

APG grade 중 세정력이 양호한 APG 0814, APG 1214와 5종의 범용 계면활성제의 세정력과 접촉각을 이용하여 구한 부착일과의 관계를 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 고농도(0.1%)에서는 세정력 차이가 작으나, APG > SLES = LA-7 등이 우수한 세정력을 보였으며, 저농도(0.04%)에서는 APG 0814 = APG 1214 > LA-7 ≥ NP-12 > SLES ≥ LAS > SLS 순으로 나타났다.

2. 계면활성제 수용액의 접촉각이 작을수록 계면장력 및 부착일이 감소하고 부착일과 세정력은 상호 밀접한 연관성을 보였다. 즉, 부착일이 작을수록 세정력은 우수하게 나타났고 0.1%에서 보다는 0.04%에서 더 밀접한 연관성을 나타내었다.

3. 액체오염과 계면활성제 수용액간의 계면장력(γ_{ow}) 값은 접촉각으로부터 계산된 부착일(Wac)과 계면장력 측정치로부터 구한 부착일(Wae)이 있다.

이 두 경우와 실제 세정력 Test한 값과의 상관관계를 보면 저농도(0.04%) 계면활성제 수용액에서는 상관계수(r)가 각각 0.93, 0.95로 아주 밀접한 연관성을 나타내지만, 고농도(0.1%)에서의 상관계수(r)는 각각 0.37, 0.84로 저농도보다 비례관계가 적음을 알 수 있다.

특히 고농도에서 Wac값과 세정력과의 상호연관성은 없고, 모든 농도에서 Wae값이 세정력과 더 밀접한 연관성이 있으므로 계면활성제 수용액과 유성오염과의 계면장력 실험치로 부착일을 산출하는 것이 타당하다.

참고 문헌

1. 南基大, “界面活性劑(1) -基礎的 物性-”, 193, 修書院(1991).
2. 鷹野圭三, 第16回 洗淨に 關する Symposium (1984).
3. A. M. Schwartz, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **48**, 566 (1971).
4. W. Gale Cutler and Erik Kissa, “Detergency theory and Technology” 493, Marcel Dekker, Inc., New York(1972).
5. 北原文雄, 第2回 洗淨に 關する Symposium (1970).
6. 美濃順亮, 第11回 洗淨に 關する Symposium (1979).
7. 白井進之助, 第9回 洗淨に 關する Symposium (1977).
8. 奥山春彦, 皆川基, “洗劑, 洗淨의 事典”, 254 朝倉書店(1990).
9. 한국공업규격: 주방용 합성세제, KS M-2716-1980.
10. 日本工業規格: 台所用 合成洗劑, JIS K 3370-1979.
13. Fowkes, “Chemistry and Physics of Interface”, *Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1107(1965).
14. D. K Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polm. Sci.*, **13**, 1741(1969).
15. D. K Owens, *J. Appl. Polm. Sci.*, **14**, 1725(1971).