

유성오염의 세척성에 관한 연구(제 2 보)

— 유화와 롤링업에 의한 액체유성오염의 세척성 —

김 영 희 · 정 두 진

부산대학교 가정대학 의류학과

Studies on the Detergency of Oily Soils(Part II)

- Detergency of Liquid Oily Soils by the Emulsification and Rolling-up -

Young Hee Kim · Doo Jin Chung

Dept. of Clothing and Textiles, Pusan National University

(1994. 12. 22 접수)

Abstract

This study was made to investigate the emulsification and rolling-up between liquid oily soils and surfactant and its effect on the detergency.

Samples used were triolein as a triglyceride, oleic acid as a free fatty acid and sodium dodecyl sulfate(SDS) as a surfactant.

The results were as follows:

1. The spontaneous emulsification occurred in the system of oleic acid alone and mixture of triolein and oleic acid contacted with 0.5% SDS solution, but it did not occurred in a case of triolein alone.
2. The stability of emulsification increased with the increase of SDS concentration. And the stability of emulsification and (-) ζ value increased in the order of triolein < mixture of triolein and oleic acid < oleic acid.
3. The rolling-up mechanism of model oily soils easily occurred in the order of triolein < mixture of triolein and oleic acid < oleic acid, and facilitated with the increase of SDS concentration. On the other hand, the complex formation was already observed in the system of oleic acid and 0.5% SDS solution.
4. As compared with the detergency of triolein, the detergency of oleic acid was very high. And the detergency of mixed soil was improved with increasing ratio of oleic acid in the mixture.

I. 서 론

의복에 부착되는 오염은 그 조성이 매우 복잡, 다양

하며^{1,2)}, 이들 오염의 약 80%는 유성오염으로서 주로 인체피지로 부터 유래되고, 그 조성에 관해서는 많은 보고가 있다³⁻⁸⁾.

피지는 유리지방산, 트리글리세리드, 탄화수소(주로 스쿠알렌), 콜레스테롤 및 그 지방산에스테르와 유리 지방족알콜 등으로 이루어지는 복잡한 혼합물로서 그 중 유리지방산과 트리글리세리드가 각각 30%를 차지

본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대 육성)과제 학술 연구 조성비에 의하여 연구하였음.

하고 있다¹¹⁾.

이들 유성오염은 상온에서 고체인것과 액체인것으로 나뉘지며, 고체오염의 세척성에 관해서는 이미 보고한 바 있다⁹⁾.

계면활성제에 의한 액체유성오염의 제거기구로서는 롤링업, 유화, 가용화 및 액정형성 등의 기구를 생각할 수 있으나 가용화에 의한 오염의 제거량은 매우 적으며 액정형성에 의한 제거는 주로 극성오염에 한정된다는 점을 고려하면 액체유성오염의 제거에는 롤링업이나 유화가 크게 기여하리라고 생각된다.

Adam^{10,11)}은 현미경관찰에 의하여 섬유로부터 유성오염이 제거되는 메카니즘은 주로 롤링업임을 확인하였으며 섬유로부터 떨어진 오염은 교반에 의하여 크기가 작아지고 계면활성제에 의하여 세액 중에 분산되어 안정화된다고 하였다. Stevenson¹²⁾, Fort 등¹³⁾도 섬유로부터의 액체유성물질의 제거기구를 롤링업으로 설명하였다.

Ginn과 Jungermann¹⁴⁾과 Powe¹⁵⁾는 지방산의 제거에서 유화가 중요한 기구라고 보고하였으며 荻野¹⁶⁾과 小谷와 藤井^{17,18)}은 극성 유성오염의 존재하에서의 세척을 유화와 complex형성의 기구로 설명하였다.

본 연구에서는 액체 유성오염의 모델과 비극성의 트리올레인과 극성의 올레산을 선정하여 이들의 단독 및 혼합계의 유화와 롤링업기구의 제면화학적 작용에 대하여 살펴보고 이들 모델오염의 세척성과 관련지어 고찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시험포

전보⁹⁾와 같다.

2) 시약

모델유성오염으로는 트리글리세리드로서 트리올레인(Sigma製, 순도>98%, TO로略함), 유리지방산으로서 올레산(Sigma製, 순도>98%, OA로略함)을 사용하였으며 트리글리세리드와 유리지방산의 혼합오염으로는 트리올레인과 올레산의 1:1혼합물(TO/OA로略함)을 사용하였다.

계면활성제는 도데실황산나트륨(Fluka製, 순도>98%, SDS)을 에탄올로 2회 재결정하여 사용하였다.

헵타데칸산(半井化學藥品製)은 특급시약을 사용하였으며 기타시약은 모두 시약 1급이상을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 유화안정성과 입도분포의 측정

100 ml vial에 0.5%와 3%의 SDS 수용액 50 ml를 각각 넣은 후 모델 유성오염 5 ml를 가하여 유화혼합기로 5분간 혼합시켜 O/W형 에멀전을 만들었다. 이것을 유화 직후 및 소정시간 실온에 방치한 후 입도분포측정장치(HORIBA CAPA-700)로 480 r.p.m. 조건에서 에멀전의 입도분포와 입자수를 측정하였다. 또한 5% SDS수용액과 TO와 OA의 혼합비율을 달리한 모델오염을 위와 같은 방법으로 하여 O/W형 에멀전을 얻은 후 눈금이 새겨진 시험관에 넣고 정치하여 시간 경과에 따른 상분리현상을 관찰하였으며, (1)식과 (2)식에 의하여 유화도 및 유화안정도를 구했다.

$$\text{유화도}(\%) = \frac{\text{유화층의 체적}}{\text{혼합물의 전체적}} \times 100 \dots\dots(1)$$

$$\text{유화안정도}(\%) = \frac{t\text{시간 후의 유화도}}{\text{초기유화도}} \times 100 \dots(2)$$

2) ζ-전위의 측정

유성오염과 1% SDS수용액을 1:99의 비율로 섞어서 II-2-1) 방법으로 O/W형 에멀전을 만들어 ζ-전위 측정장치(LASER ZEE™ Model 501, PEN KEM INC., U.S.A.)로 전기영동법에 의하여 ζ-전위를 측정하였다.

3) 롤링업현상의 관찰

전보⁹⁾의 방법으로 전처리된 한 시험포의 경사를 뿔아내어, 경사 10 cm당, 에틸에테르 4 ml에 모델유성오염 1 ml를 녹인 용액 3 ml를 마이크로피펫으로 고르게 점적하고 에테르를 휘발시킨 후, 25°C의 데시케이터에서 24 hr 숙성시킨 것을 측정용 시료로 사용하였다.

롤링업현상의 관찰은 접촉각측정장치(G-I형, ERMA INC., Japan)를 사용하였다. 시료를 고정시킨 sample clip을 시료셀 속에 넣고 마이크로피펫으로 SDS수용액을 시료셀의 벽면을 따라 조심스럽게 넣은 후 오염의 롤링업에 의한 탈락과정을 관찰하였다.

4) 오염포의 제작과 세척실험

전보⁹⁾와 같다.

5) 세척물의 산출

세척한 오염포를 에틸에테르로 5시간 속슬레추출한 후, 용매를 증발, 제거하고 추출물에 내부표준으로서 헵타데칸산 일정량을 클로로포름에 용해시켜 가하였다. 그 다음 OA의 경우는 BF₃-methanol법¹⁹⁾에 의하여 메틸에스테르화 하고 GLC에 의하여 정량하였으며, TO의 경우는 0.5N 수산화칼륨-에탄올 용액으로 비누화 한 다음, 염산을 가하여 산성으로 하고 에테르 추출에 의하여 OA를 얻은 후 위의 방법에 의하여 GLC로 정량하였다.

TO/OA에서는 추출물에 내부표준으로 헵타데칸산을 가해서 균일하게 용해시킨 후, 二分하여 한쪽은 OA의 경우와 같은 방법으로 처리하여 유리올레산의 양을 구하고, 다른 한쪽은 TO단독의 경우와 같은 방법으로 처리하여 혼합물 중의 총 OA의 양을 구한 다음 총 OA의 양에서 유리올레산의 양을 빼어 TO에서 유래된 OA의 양을 구했다.

GLC의 분석조건과 세척물의 산출법은 전보⁹⁾와 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 모델 유성오염의 유화작용

0.5% SDS수용액에 유성오염을 접촉시킨 후 현미경으로 관찰하면, OA의 경우는 접촉과 동시에 계면교란이 일어나면서 油相이 분할되어 油滴이 형성되며, 이 유적이 활발한 운동을 하면서 활성제수용액 속으로 확산해 들어가는 소위 自然乳화가 진행되는 것이 관찰되었다. 이 과정을 유리접시 위에서 육안으로 관찰하면 경계면에 白濁이 생기면서 자연유화가 진행되는 것이 확인되었다. 그러나 TO의 경우는 계면에서 아무런 변화도 생기지 않았으며, TO/OA는 OA의 경우와 마찬가지로 계면에서 자연유화가 일어났다. 이는 OA와 같은 極性油와 물사이의 계면장력은 매우 낮은 값을 취하며, TO에 OA를 첨가함으로써 油/水 계면장력이 현저히 저하되어 complex형성에 의한 자연유화가 쉽게 일어나기 때문이라고 생각된다. Davies와 Riedel은²⁰⁾ 자연유화가 일어나기 위해서는 계면교란, 확산과 침투, 負의 계면장력 등의 조건이 필요하며 특히 낮은 계면장력값이 필요하다고 보고한 바 있다.

Fig. 1은 TO와 SDS수용액이 형성하는 에멀전의

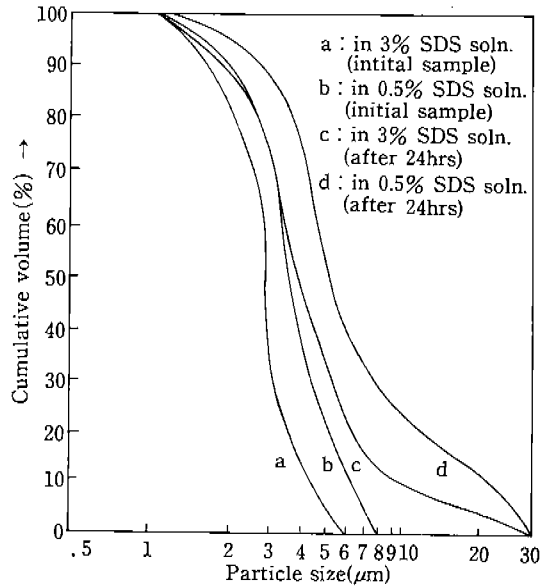


Fig. 1. Variations of particle size distribution with time and SDS concentration in the emulsion of TO in SDS solution.

SDS농도와 시간경과에 따른 입도분포곡선을 나타낸 것이다.

유화는 계면활성제분자가 油/水 계면에 배열해서 그 계면장력을 저하시켜 분산액적이 생기게 되며, 이때 물에 분산된 유적은 계면활성제의 유화력과, 유적입자의 표면에 형성된 전기이중층 등에 의하여 분산상태를 유지하려는 힘과, 물과 油滴의 비중 차에 의한 浮上分離, 브라운운동을 하고 있는 입자 상호간의 충돌에 의한 凝—등 유화를 파괴시키려는 힘과 대립한 불안정한 계이다²¹⁾. 따라서 시간경과에 따라 에멀전은 creaming → 응집 → 凝—의 3과정을 거쳐 안정성을 상실하게 되며²²⁾, 입도분포의 폭이 커지고 평균입자경도 커져, 이같은 입도분포곡선의 변화는 에멀전안정성의 척도가 된다²³⁾.

Fig. 1에서 유화직후의 입도분포는 0.5%에 비하여 3%일 때가 입도분포의 폭이 작으며 24시간이 경과한 후에는 다같이 입도의 분포폭이 커지고 입자경도 커지고 있다. 특히 유화 직후에는 없었던 10μm이상의 입자들이 생겨났으며, 분포폭은 SDS농도 3% 보다 0.5%의 경우가 변화폭이 컸다. 따라서 SDS농도가 커질수록 입도분포의 변화가 적어, 유화안정성이 커지고

있음을 알 수 있다.

각 모델유성오염과 3% SDS수용액이 형성하는 에멀전의 시간 경과에 따른 입도분포를 Fig. 2에 나타내었다.

OA와 TO/OA는 유화 직후, 거의 비슷한 입도분포를 나타내고 있으며 TO에 비하여 입도분포의 폭이 다소 좁고, 평균입경도 작다. 24시간이 경과한 후에는 TO/OA의 입도분포의 변화는 매우 적었으며, OA의 경우는 유화 직후와 거의 같은 입도분포를 나타내어, 유성오염에 OA와 같은 극성오염이 혼합되면 유화안정성이 커지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 유성오염의 에멀전을 현미경으로 관찰한 사진이다.

0.5% SDS수용액에서 유화시킨 직후엔, TO의 경우, 크고 작은 입자가 혼재하여, 입자분포가 전체적으로 균일하지 못하며, OA와 TO/OA는 TO에 비하여 비교적 입자가 작고 균일함을 알 수 있다.

한편 0.5% SDS수용액에 비하여, 3% SDS수용액으

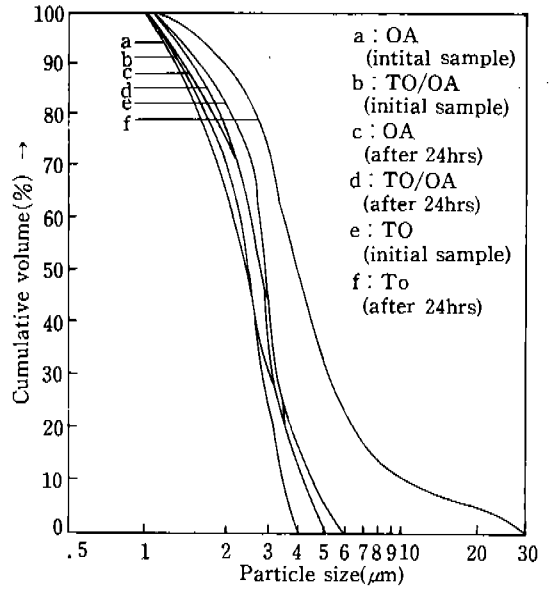


Fig. 2. Variations of particle size distribution with time in the emulsion of oily soil models in 3% SDS solution.

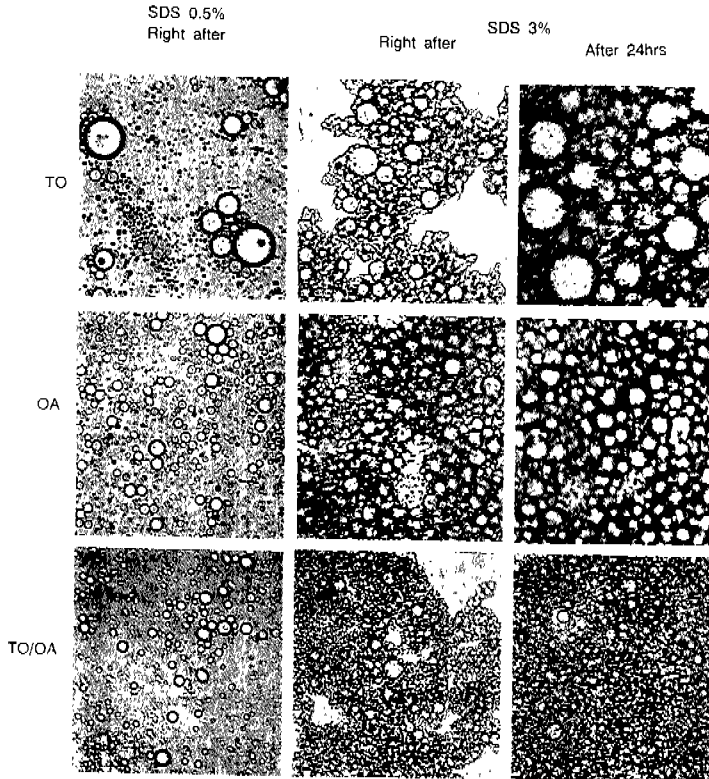


Fig. 3. Microphotographs of emulsions of oily soil models in the SDS solution ($\times 400$).

로 유화시켰을 경우, OA와 TO/OA는 시간 경과에 따른 입자크기에는 큰 변화가 없었다. 이에 비하여 TO의 경우엔 유화 직후에는 전반적으로 작은 입자들이 많았으나 시간이 경과함에 따라 입자의 Σ 에 의하여 큰 입자들이 증가하였음을 알 수 있다. 또한 시간 경과에 따른 상분리에 의하여 에멀전이 농축됨에 따라 희박한 용액상태에서 백색한 용액으로 바뀌었다. 이들의 현미경관찰결과는 정성적이기는 하나, Fig. 1, 2의 입도분포곡선과 비교적 좋은 일치율을 보이고 있다.

Fig. 4는 TO와 OA의 혼합비율을 달리 한 모델유성 오염들과 5%의 SDS수용액이 형성하는 에멀전의 시간 경과에 따른 상분리현상을 육안으로 관찰하여 에멀전의 안정성을 평가한 것이다.

여기서 TO에 대한 OA의 혼합비율이 커질수록 에멀전이 안정하여, 상분리가 늦게 일어나며 분리도도 낮음을 알 수 있다.

O/W형 에멀전에서 시간 경과에 따른 에멀전의 파괴에 기인하는 creaming현상은 油滴의 밀도에 따라 上浮 또는 沈降하여, 에멀전이 분리, 농축되는 과정이며 이때 분리속도는 입자반경에 가장 크게 영향을 받는다. 따라서 Fig. 2, 3에서 TO가 SDS수용액에서 형

성한 에멀전의 입경이 가장 크고 불안정하였으므로 상분리가 쉽게 일어난 것으로 생각된다.

입자간의 인력이 미치는 거리가 creaming보다 짧은 경우에 일어나는 것이 응집이며, 응집한 입자간의 흡착층 분자가 입자간의 압축력 등에 의하여 계면에서 이동하거나 탈착하여 입자끼리 직접 접촉하게 되면 Σ 이 일어나게 된다²⁴⁾. 이러한 유화된 액적의 응집, 합일은 전기적 반발력과 입체장애 등의 요소에 의하여 저해된다. DLVO의 이론²⁵⁾에 따르면 두 구형입자간에 작용하는 포텐셜에너지(V)는 그들의 전기이중층의 중첩에 기인하는 입자간의 전기적 반발력의 포텐셜에너지(V_R)와 London-Van der Waals의 인력(V_A)의 총합으로 나타내어진다.

이때 만약 V_A 가 V_R 보다 크다면 에멀전은 불안정하며, V_R 이 V_A 보다 크다면 에너지장벽이 입자충돌을 막으므로 안정하게 된다. 또한 입체장애에 의한 안정화는 유화제 등을 포함한 층이 유화된 액적주위에 흡착되어 가깝게 모여 서로 중첩되었을 때 발생하며, 유화입자는 활성제가 흡착된 층의 중첩에 의한 큰 반발력에 의하여 안정화된다고 한다²³⁾. 그러므로 TO에 극성물질인 OA가 첨가된 경우엔 카르복실기가 물에 끌려 계면에서 SDS분자와 함께 bulk phase를 만들어 계면장력을 저하시키며, 이것이 액적이 응집하려는 경향을 줄여주는 한편, 계면에서 전하를 띤 입자도 액적간의 반발력 때문에 응집하려는 경향이 감소되어²⁶⁾ 유화를 안정하게 해 준다고 생각된다.

Fig. 5는 SDS수용액과 TO, OA 및 TO/OA 간에 만들어진 에멀전의 ζ -전위를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

이 그림에서 (-)의 ζ -전위값은 $TO < TO/OA < OA$ 의 순이며, 이는 에멀전의 안정성의 순위와 일치하고 있어, 에멀전입자의 전기적 반발력이 에멀전의 안정화에 기여하고 있다고 생각된다. 이러한 OA의 첨가는 계면전위를 높여줄 뿐만 아니라, 액정을 형성하여 분자가 보다 가깝게 배열되어 계면점도를 상승시켜서 에멀전이 보다 안정한 구조를 취할 수 있게 해 준다고 생각된다.

Elworthy 등²⁷⁾과 Vold 등²⁸⁾도 O/W형 에멀전에 고급알콜과 같은 극성물질을 첨가하면 계면에서 complex를 형성하여 계면점도가 상승함으로써 입자의 Σ 이 저지되며, 계면에 생성된 액정에 의하여 보다

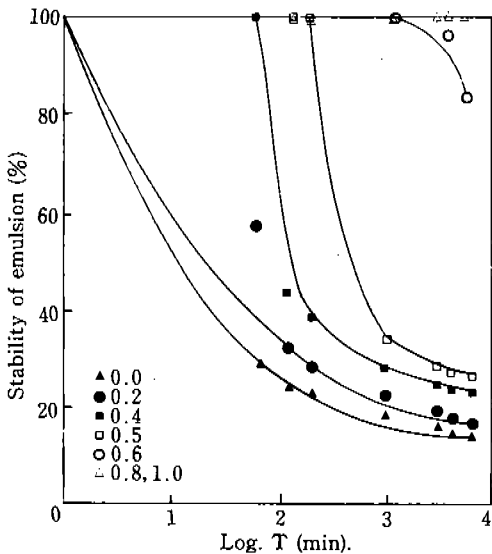


Fig. 4. The variation of emulsion stability with time in the 5% SDS solution. (Figures shown on the graph indicate ratios of oleic acid in mixed oily soils.)

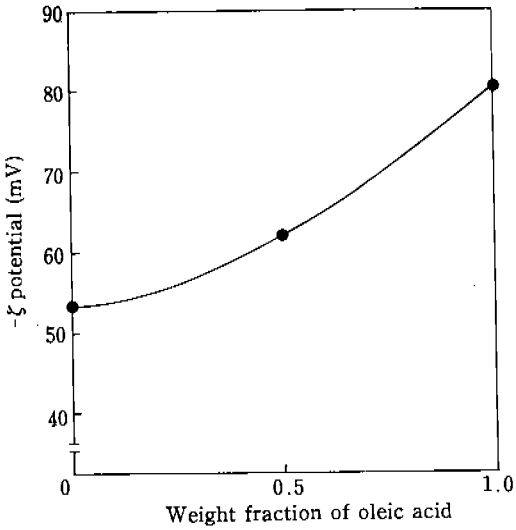


Fig. 5. ζ-Potential of the emulsion of oily soil models in 1% SDS solution.

안정한 에멀전이 형성된다고 보고한 바 있다.

2. 모델 유성오염의 롤링업

Fig. 6은 0.05% SDS수용액 중에서의 유성오염의 접촉각의 변화와 롤링업이 일어나는 과정을 관찰할 것이다.

SDS수용액중에서의 유적의 성장속도는 OA가 가장 빠르고 TO가 가장 늦었으며, 3시간이 경과하였을 때 TO의 접촉각은 약 90°에서 머물렀으나 OA는 거의 180°에 이르렀다. 따라서 OA 단독 또는 TO에 OA를 첨가하였을 때는 롤링업이 훨씬 더 빨리 일어나고 있음을 알 수 있다. 이것은 극성이 큰 유성오염일수록 유성오염/물 계면에서의 활성제분자의 흡착이 증가하여 계면장력이 저하되어 롤링업이 쉽게 일어나는 것으로 생각된다. Stevenson¹²⁾은 비극성오염의 제거에 있어서 소량의 극성오염의 첨가는 오염필름상에서 세제

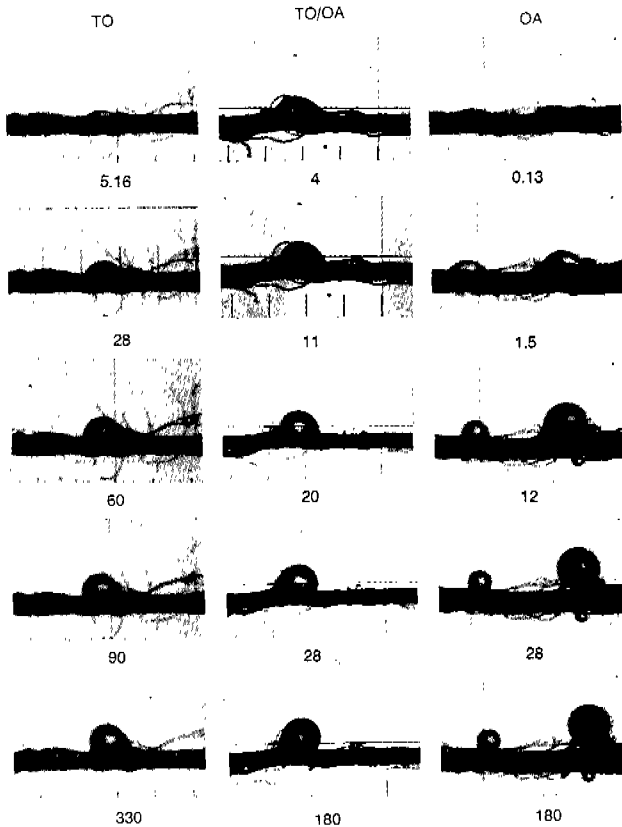


Fig. 6. Behavior of oily soil models in the 0.05% SDS solution. (Figures indicate elapsed time in minutes after immersion into the SDS solution.)

의 용해도를 증가시키며, 혼합오염의 penetration은 도와준다고 하였다. Stewart와 Whewell²⁹⁾도 비극성오염보다 극성오염의 접촉각이 크며 이에 비례하여 세척성도 높아진다고 보고하였으며 그 주된 원인을 에멀전의 안정성의 기여로 보았다.

Fig. 7은 OA가 침적된 면사를 다양한 농도의 SDS 수용액 중에 침지한 후 2분이 경과했을 때의 롤링업을 관찰한 것이다. 농도가 커짐에 따라 유적의 크기는 작아지고, 롤링업이 일어나는데 걸리는 시간이 짧으며, 경과시간이 같을 때의 잔류 유적도 적어짐을 알 수 있다.

SDS농도 0.2%에선 접촉각이 180° 보다 작은 상태에서 유적은 위로 necking되어 섬유에서 떨어져 나가고, 섬유표면에 남아있던 작은 유적은 이러한 롤링업 현상이 반복되어 점차적으로 탈락되어가는 것이 관찰되었으며, 시간이 경과됨에 따라 섬유표면에 얇고 투명한 膜狀의 complex가 형성되어 갔다.

0.5% SDS수용액에선 유적과 활성제수용액 계면에서 complex가 형성되어 유적과 함께 불완전하게 제거되어 가는 것이 관찰되었다. 15분 정도 경과후에도, 아직 섬유에서 제거되지 않고 complex에 둘러싸여 있던 유적은 시간이 경과함에 따라 complex에 녹아 들어갔다. Fig. 8은 이때의 상태를 편광판을 삽입한 현미경으로 관찰한 사진이다. 유적을 둘러싼 complex를 채취하여 편광현미경하에서 관찰한 결과 광학이방성도 관찰되었으므로 이들 complex에는 SDS/유성오염/물로 구성된 액정상도 포함된 것으로 간주된다³⁰⁻³²⁾. 荻野와 茂村³³⁾에 의하면 극성기를 가진 직쇄지방산에선 탄소수 8~9를 경계로 다른 거동을 나타내어, 탄소수 8~9 이하에서는 주로 용해 또는 가용화현상이 일어나며, 탄소수가 증가하면 SDS의 농도에 따라 롤링업현상이나 complex형성이 관찰되었다고 하였다. 이때 이들 현상이 일어나는 SDS농도는 대략 cmc를 경계로 하며, 극성유성물질이 존재할 때 cmc는 저하되고, 이 cmc를 경계로 하여 그 이하에선 롤링업, 그 이상에선

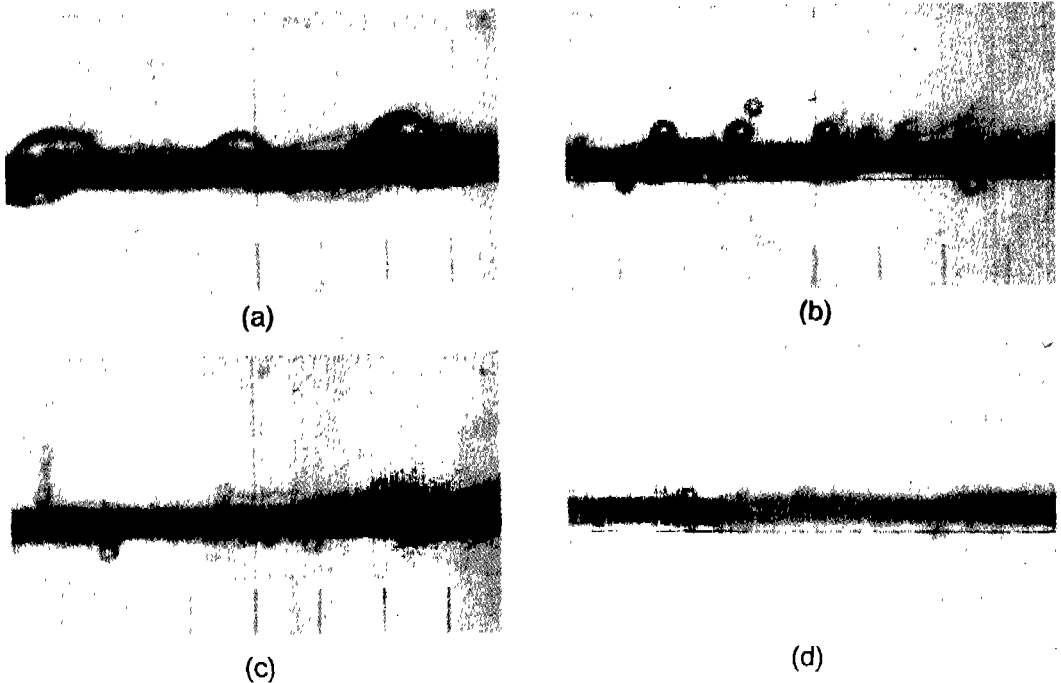


Fig. 7. Behavior of OA at various concentration of SDS solution after 2 minutes elapsed.

- (a) in 0.05% SDS solution (b) in 0.1% SDS solution
(c) in 0.2% SDS solution (d) in 0.5% SDS solution

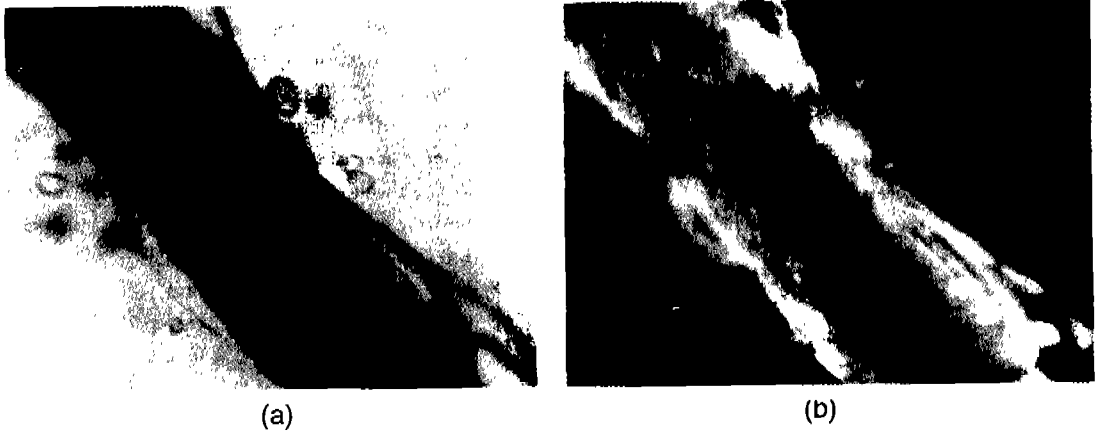


Fig. 8. Microphotographs of the complex formation of OA in 0.5% SDS solution ($\times 100$).
 (a) normal microscopic (b) crossed polarized

complex가 형성된다고 하였다. 이는 cmc 이하에선 활성제분자의 흡착이 포화에 도달하지 못하여 계면층에서의 활성제분자의 흔들림이 있는 반면, cmc 이상에선 흡착분자가 뻣뻣하게 채워져 있는 강고한 層膜으로 complex를 형성하기 때문이라고 설명하였다.

이상과 같이 극성유의 첨가는 SDS농도의 증가와 함께 油/水 계면장력을 현저히 저하시켜 비극성유의 롤링업에 의한 제거를 용이하게 할 뿐만 아니라 complex 형성 등의 다른 기구에 의한 오염 제거에도 중요한 역할을 한다고 생각된다.

3. 모델 유성오염의 세척성

혼합오염 중의 OA의 혼합비에 따른 세척성을 Fig. 9에 나타내었다.

OA단독오염시는 TO단독오염시에 비하여 세척성이 훨씬 크게 나타났다. 이는 극성이 큰 OA가 계면활성제수용액과 상호작용을 일으켜 油/水 계면장력이 현저히 저하되어 complex형성에 의한 자연유화가 용이해질 뿐만 아니라 롤링업이 촉진되며, 계면전하의 증대로 입자간의 반발력이 커짐으로서 유화안정성이 커지기 때문이라고 생각된다. 따라서 혼합오염의 경우, 오염중의 OA의 혼합비율이 커질수록 OA의 영향으로 TO의 유화 및 롤링업도 함께 촉진되어 비극성오염의 제거를 용이하게 해줌으로서 전체 세척성이 향상되었음을 알 수 있다.

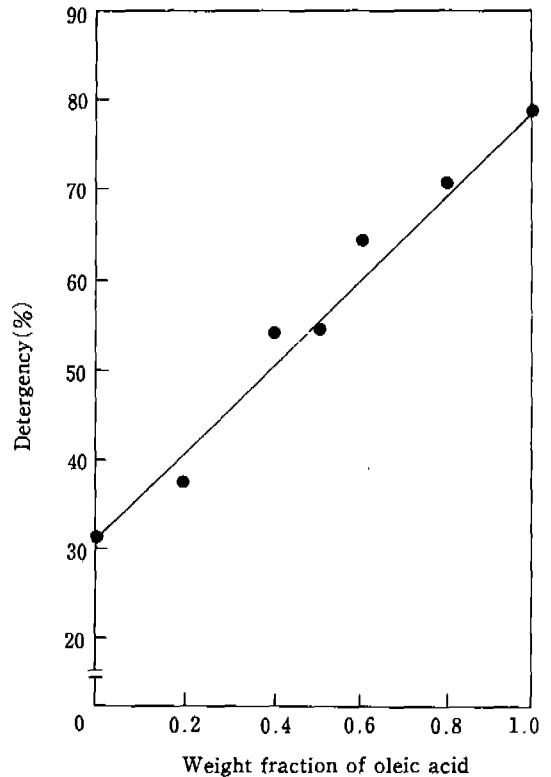


Fig. 9. The relationship between detergency and weight fraction of OA in oily soil models.

IV. 결 론

액체 유성오염의 모델로 비극성의 트리올레인(TO)과 극성의 올레산(OA)을 선정하여 이들의 단독 및 혼합물(TO/OA)의 유화와 롤링업기구의 계면화학적 작용을 살펴보고 이들 모델오염의 세척성과 관련지워 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 0.5% SDS수용액에 유성오염을 접촉시켰을 때 OA와 TO/OA에선 complex형성에 의해 자연유화가 쉽게 일어났으나 TO 단독계에서는 일어나지 않았다.

2. 유화안정성은 SDS농도가 증가할수록 커지고, 모델 유성오염의 종류에 따라선 $TO < TO/OA < OA$ 의 순으로 커졌다. 이는 TO에 극성인 OA가 첨가됨으로써 계면장력이 저하되어 액적간의 응집력을 줄여 유화를 안정하게 해주기 때문이라 생각된다. 한편 (-)의 5-전위값은 유화안정성의 순위와 일치하고 있어 에멀전입자의 전기적 반발력이 에멀전의 안정화에 기여하고 있다고 추측된다.

3. 롤링업이 일어나는 속도는 $TO < TO/OA < OA$ 의 순이며, SDS농도가 커질수록 촉진되었으며, OA의 경우 0.5% SDS수용액에서 complex가 형성되는 것이 관찰되었다.

4. OA단독 오염시는 TO단독 오염시에 비하여 훨씬 세척성이 높았으며, 혼합오염에서는 오염증의 OA의 혼합비율이 커질수록 전체세척성이 향상되었다. 이는 극성인 OA에 의해 비극성인 TO의 유화와 롤링업도 함께 촉진되었기 때문이라 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 林 信太, 井上惠雄, 天然汚こうの分析, (第1報) 人體汚こう 脂質の分離分析, 油化學, 18, 176 (1969).
- 2) 柏 一郎, 桑村秀明, 川崎征夫, 稻森正和, 西澤 均, 角田光雄, 洗滌に關する研究, (第14報) 天然汚こう 成分の季節による相違ならびに洗滌力, 起ほう力に對する影響, 油化學, 19, 1095(1970).
- 3) 米田義章, 美濃順亮, 井上惠雄, 戸武雄, 洗滌の研究, (第9報) 天然皮膚汚こうの洗滌性, 油化學, 19, 324 (1970).
- 4) C. B. Brown, Studies in Detergency, 1. The Oily Constituent in Naturally Occuring Domestic Dirt, *Research*, 1, 46 (1947).
- 5) T. Tsunoda, Analysis of Organic Soils Extracted from Naturally Soiled Cloths, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 475 (1968).
- 6) B.A. Scott, Mechanism of Fatty Soil Removal, *J. Appl. Chem.*, 13, 133 (1963).
- 7) W.C. Powe and W.L. Marple, The Fatty Acid Composition of Clothes Soil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37, 136 (1960).
- 8) K.H. Bey, Analysis of Skin Oils from Soiled Clothing, *Am. Perfume Cosmetics*, 79, 35 (1964).
- 9) 金榮熙, 鄭斗鎮, 油性汚染의 洗滌性에 關한 연구, 第1報 固體油性汚染의 洗滌性, 韓國衣類學會誌, 18, 524 (1994).
- 10) N.K. Adam, Detergent Action and its Relation to Wetting and Emulsification, *J. Soc. Dyers Col.*, 53, 121 (1937).
- 11) N.K. Adam and D.G. Stevenson, Detergency Action, *Endeavour*, 12, 25 (1953).
- 12) D.G. Stevenson, in "Surface Activity and Detergency" (edit. by K. Durham), Macmillan Co. (London), 42, T 194 (1951).
- 13) T. Fort, H.R. Billica and T.H. Grindstaff, Studies of Soiling and Detergency, Part II. Detergency Experiments with Model Fatty Soils. *Text. Res. J.*, 36, 99 (1966).
- 14) M.E. Ginn and E. Jungermann, Statistical Approach to Detergency II, Effect of Artificially Soiled Test Cloth, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 317 (1966).
- 15) W.C. Powe, Removal of Fatty Soils from Cotton in Aqueous Detergent Systems, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40, 292 (1963).
- 16) 荻野圭三, 阿部正彦, 高橋 肇, 油/水界面に於けるアニオン界面活性劑と油性物質との相互作用, 油化學, 30, 26 (1981).
- 17) 小谷利子, 藤井富美子, トリグリセリドと脂肪酸混合油脂汚れの洗滌に關する研究, (第2報) 脂肪酸汚れと界面活性劑との相互作用, 油化學, 31, 29 (1982).
- 18) 小谷利子, 藤井富美子, トリグリセリドと脂肪酸及び脂肪アルコールとの二成分混合油脂汚れの洗滌機構に關する研究, 油化學, 35, 373 (1986).
- 19) 日本油化學協會編, "基準油脂試驗分析法", 2. 4. 20. 2-77.
- 20) J.T. Davies and E.K. Riedel, in "Interfacial Phenomena", Academic Press (New York), p. 360 (1963).
- 21) 辻 薦, "新版 洗滌と洗劑", 地人書館(東京), p. 60 (1977).
- 22) F. Tokiwa, in "Surfactants, A Comprehensive

●週週

- Guide", Kao Corporation (Tokyo), p. 55 (1983).
- 23) 立松良一, 長瀬俊治, 犬飼 鑑, 含フ・素非イオン界面活性剤によるフルオロカ-ボン乳濁液の安定性, *油化学*, **33**, 46 (1984).
- 24) 北原文雄, "分散・乳化系の化学", 工学圖書(東京), p. 238 (1979).
- 25) 界面活性剤研究会編, "新界面活性剤の機能作用の解明とその応用製品の開発" 経営開発センター(大阪), p. 168 (1987).
- 26) Keneth J. Lissant, in "Demulsification, Industrial Applications", Marcel Dekker Inc. (New York), p. 3 (1974).
- 27) P.H. Elworthy, A.T. Florence and J.A. Rogers, Stabilization of Oil in Water Emulsions by Nonionic Detergents, Part VI. The Effect of a Long-Chain Alcohol on Stability, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 34 (1971).
- 28) R.D. Vold and K.L. Mittal, The Effect of Lauryl Alcohol on the Stability of Oil-Water Emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 451 (1972).
- 29) J.C. Stewart and C.S. Whewell, The Removal of Soils from Textile Materials, *Text. Res. J.*, **30**, 903 (1960).
- 30) A.S.C. Lawrence, The Mechanism of Detergency, *Nature*, **183**, 1491 (1959).
- 31) D.G. Stevenson, A Microscopic Study of Molecular Complex Formation and Soil Removal, *J. Text. Inst.*, **44**, T 12 (1953).
- 32) K. Ogion and W. Agui, A Study on the Removal of Oily Soil by Rolling up in Detergency, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1073 (1976).
- 33) 荻夜圭三, 茂村健一, 洗浄における油性汚物のRolling-upによる除去に関する研究, (第4報) 界面活性剤溶液中の低エネルギー表面上における各種液状油性物質の挙動, *油化学*, **31**, 511 (1982).