

혼합 계면활성제용액에서 Triolein의 세척성

정 혜 원

인하대학교 가정대학 의류학과

Detergency of Triolein in Mixed Surfactant Solutions

Hae Won Chung

Dept. of Clothing and Textiles, Inha University
(1995. 9. 7 접수)

Abstract

The effects of the mixture of surfactants on the removal of triolein applied to cotton and polyester fabrics were studied. The surfactants which were usually formulated to the laundry detergents, such as sodium dodecyl sulfonate (LAS), sodium lauryl sulfate (AS), α -olefin sulfonate (AOS, C=14), sodium laurethoxy sulfate (AES, EO=3) and lauryl ethoxylate (AE, EO=7) were used. Washing was done at 40°C, 60°C, 80°C and the surfactant concentration was 0.05%. Backscattered electron imaging was made to study the location of triolein in the yarns.

Triolein was removed easily from polyester than cotton fabrics. Oleic acid added triolein was removed greater than triolein only, except in AE solutions. In AE solutions, the removal of triolein was increased as the temperature went higher and the increasing rate of the removal of triolein only was greater than that of oleic acid added triolein. In the result, more triolein was removed from triolein only than from oleic acid added triolein at 80°C. When the other surfactant was added to LAS, AES was the best to cotton fabrics, AOS was to polyester fabrics.

Triolein was located in the lumen and grooves of the fibers and the deeper interfiber spaces. Triolein did not make thin film around the cotton fiber in the surface, but polyester fibers. These are the main reason why the removal of triolein was difficult from cotton fabrics.

I. 서 론

우리가 세탁에 사용하는 세제는 그 주성분이 음이온

*본 연구는 인하대학교 1993년도 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

계와 비이온 계면활성제이다. 시판 합성세제에 사용되는 계면활성제는 가격이 싸며, 세척성이 좋고, 생분해성이 좋아 환경오염의 문제가 적은 것을 고려한 음이온계의 sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS), alcohol ethoxy sulfate (AES)와 비이온계인 alcohol ethoxlate (AE)이다. 그 외에 methyl ester sulfonate

(MES)에 관한 관심이 높아지고 있으나 계면활성제가 색상을 가지며 세제에 첨가시의 안정성 및 caking에 대한 해결하여야 할 문제가 남아있다. 대부분의 세제는 음이온과 비이온계면활성제가 혼합되어 있는데 비이온계면활성제는 cmc가 낮아 가용화가 잘 일어나서 지용성 오염의 제거에 효과적이기 때문이며, 음이온계면활성제와 비이온계면활성제의 비율은 80 : 20-90 : 10로 되어 있다²⁾.

두 종류 이상의 계면활성제가 혼합되었을 때의 여러 가지 성질은 계면활성제의 분자간 인력이 달라지게 되어 각각 단독 계면활성제의 성질과는 다르게 된다²⁾. 계면활성제가 혼합되었을 때의 성질에 관한 연구는 보고된 것들이 있으나³⁻⁶⁾, 각 계면활성제의 혼합에 따른 세탁성에 관한 보고로는 Suri등⁷⁾이 있을 뿐이다. 그러나 세척성이 향상된 세제의 개발을 위해서도 세제에 주로 이용되는 계면활성제의 혼합에 따른 세척성에 대한 연구가 반드시 이루어져야 한다.

그러므로 본 연구에서 汚垢로는 지용성汚垢 중 제거가 어려운 triglyceride에서 액체인 triolein의 단독 성분과, 극성성분인 oleic acid가 첨가되었을 때의 triolein을 사용하고, 온도는 40°C, 60°C와 80°C이며, 혼합 비율이 다른 음이온 계면활성제 LAS, AS, AOS, AES와 비이온계면활성제 AE 용액으로 면직물과 폴리에스테르직물에서의 세척성을 조사하여 보고자 하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

사용한 시료의 특성은 Table 1과 같다.

시료는 사용전에 액비 30 : 1로 면직물은 10% 탄산나트륨용액에서 3시간 끓이며, 폴리에스테르직물은

0.2% sodium lauryl sulfate와 0.2% 포름산 용액으로 80°C에서 30분간 처리 후 수세하였다. 건조한 시험포는 3.5 cm×8.5 cm로 잘라 벤젠 : 에탄올=2 : 1의 용액으로 8시간 속스레 추출을 하였다.

계면활성제는 시판세제에 주로 사용되는 것으로 sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS, 65% 東京化成), Sodium lauryl sulfate (AS, 95%, Sigma), α -olefin sulfonate, C=14(AOS, 37.5%, 제일제당), Sodium laurethoxy sulfate, EO=3(AES, 미원상사), Lauryl ethoxylate, EO=7(AE, 99.5%, 동남합성)을 사용하였다.

汚垢로는 triolein (95%, Sigma), oleic acid (95%, Sigma)와 triolein의 표지를 위하여서는 glycerol tri(1-¹⁴C) oleate (Radio chemical center, Amersham)을 사용하였다.

Scintillation 용액은 2, 5-diphenyl oxazol(ppo, Merk), 2-2'-phenylene bis(5-phenyl oxazol)(popop, Merk)과 toluene (scintillation grade, Merk)을 사용하였으며, 그 외의 시약은 일급을 사용하였다.

2. 세 척

1) 오염

Triolein 단독 汚垢는 triolein을 10% (W/V)가 되도록, oleic acid와의 혼합汚垢는 triolein과 oleic acid가 각각 5% (W/V)가 되도록 toluene에 용해하고, 이 오염액에 100 ul의 방사도가 0.02 uCi가 되도록 ¹⁴C-triolein을 가하였다. 이와 같은 오염액을 시험포에 100 ul씩 micropipet으로 균일하게 點滴하고 냉장고에 24 시간 보관 후 세척에 사용하였다.

SEM 관찰을 위한 오염포는 上記 오염액 40 ul를 시험포의 중간에 오염시켰다.

2) 세 척

세척은 Terg-O-Tometer (Yasuda Seiki, Japan)을 사용하여, 한 개의 세척 비이커에 순 계면활성제의 총 농도가 0.05%인 세액 600 ml와 오염포 4 매를 넣고 40°C, 60°C, 80°C에서 80 rpm으로 20분간 세척한 후에 동일 온도에서 2분씩 2회 행구고 자연건조하였다. 단독 계면활성제 용액 뿐 아니라 두 계면활성제를 부피에 대한 혼합 비율을 달리하여 세액으로 사용하였다. 세척한 시험포는 6.0 g의 ppo와 0.1 g의 popop를 1000 ml의 toluene에 용해하여 만든 scintillation 용액 18 ml와

Table 1. Characteristics of Fabrics

Material	Cotton 100%	Polyster 100% (staple)
Weave	Plain	Plain
Fabric count (ends×picks/5 cm)	167×152	100×110
Weight (g/m ²)	124	123
Thickness (mm)	0.260	0.325

함께 scintillation vial에 넣어 liquid scintillation counter (Beckman LS 5000TD, USA)로 triolein의 cpm을 측정하고 다음 식에 따라 세척율을 계산하였다.

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

여기서 D_1 = 세척전 시험포의 cpm

D_2 = 세척후 시험포의 cpm

3) SEM 관찰

시험포의 중앙에서 경사를 취하여 유리 vial 속의 2% (W/V) osmium tetroxide 수용액위에 고정시켜 8 시간 이상 반응시킨후 수세하고 자연건조하였다. 시료는 SEM (JSM-820, JEOL)으로 가속전압 4 kV에서 backscattered electron image를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 면직물에서 triolein 단독 汚垢의 세척성

면직물에 triolein 단독 汚垢를 40°C에서 LAS-AOS, LAS-AE와 AS-AES, AS-AE의 혼합비율을 다르게 하여 세척한 결과는 Fig. 1과 같다.

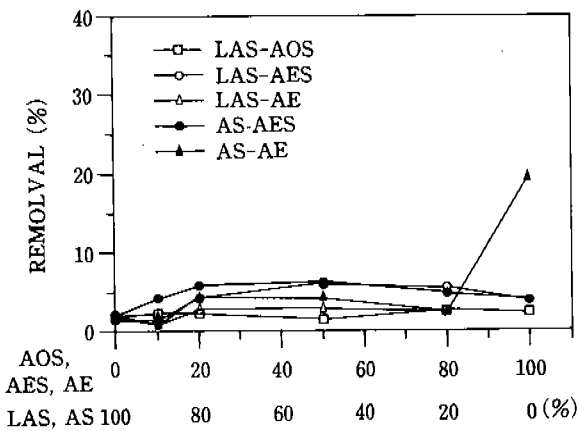


Fig. 1. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from cotton fabric at 40°C.

40°C에서 triolein의 세척성을 계면활성제 간에 비교하여 보면 LAS=AS<AOS<AES<AE이다. 본 실험에서 계면활성제의 농도를 0.05%로 한 것은 농축세제로 세탁시의 계면활성제의 농도와 거의 같은 조건에서 계면활성제의 역할을 알아보기 위한 것으로, LAS를 기준으로 $cmc(1.19 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ 이상의 농도이다.

그러나 계면활성제 용액에 직물 및 汚垢 등의 이물질이 들어가면 계면흡착에 의하여 용액 중의 계면활성제의 농도가 낮아지게 될 것이므로, 비이온계인 AE를 제외한 각 계면활성제 용액에서 triolein의 세척성은 매우 낮다. 이는 角田등³⁾에 의하면 LAS 0.1% 용액에서는 polyethylene으로부터 triolein의 rolling-up과 용해가 일어나지 않으며 인산염이 첨가된 알칼리용액에서 rolling-up과 부분 용해가 일어난다고 하였는데, 본 실험에서도 비이온 계면활성제로 cmc가 낮은 AE용액에서만 가용화가 일어나며 그 외의 용액에서는 角田등³⁾의 보고로부터 알 수 있듯이 rolling-up의 조건도 충분치 못하기 때문인 것으로 생각된다.

계면활성제의 혼합비율에 따른 triolein 단독 汚垢의 세척성은 LAS에 AOS, AES, AE를 혼합하였을 때에 세척율의 변화가 눈에 띄지 않는데, Suri등⁷⁾은 인공오

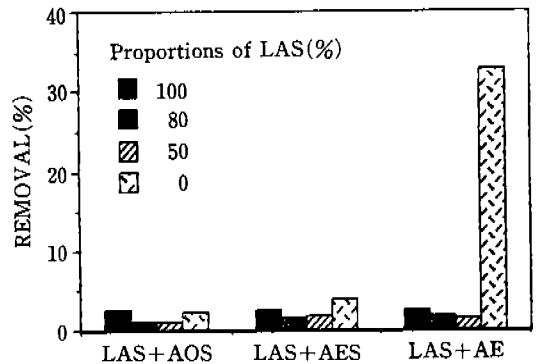


Fig. 2. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from cotton fabric at 60°C.

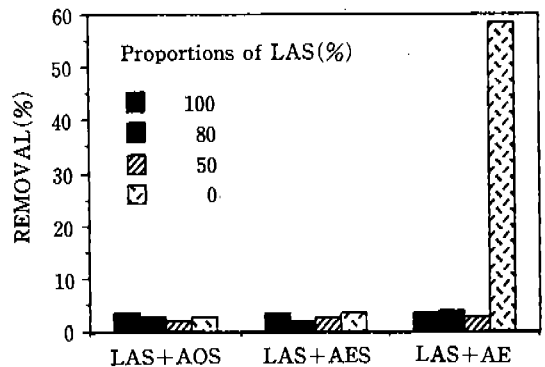


Fig. 3. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from cotton fabric at 80°C.

염포를 사용하여 경수에서 LAS에 AOS를 20% 첨가하여 세척하였을 때 세척성이 증가하여 synergism이 나타난다고 하였으나, 본 실험에서는 세척성이 낮아서 별 차이를 보이지 않는다. AES는 LAS와 AS에 첨가시 LAS와 AS 단독보다는 세척성이 증가하는 경향을 보인다. 그러나 AE 단독용액은 세척성이 높으나, AE가 다량인 80%가 LAS와 AS에 첨가 되어도 세척성이 매우 낮아, AE의 첨가효과는 나타나지 않는다.

Triolein 단독 汚垢를 LAS-AOS, LAS-AES와 LAS-AE로 60°C와 80°C에서 세척한 결과는 Fig. 2, Fig. 3과 같다.

Triolein 단독 汚垢를 LAS, AOS, AES를 단독으로 또한 혼합하여 60°C와 80°C에서 세척하여도 40°C에 비하여 세척성이 증가하지 않아 온도효과가 나타나지 않는다. 이는 triolein이 상온에서도 액체이므로 온도가 높아져도 상변화가 없기 때문일 것이다. 본 실험에 사용한 AE의 變點은 56°C이지만 AE 단독용액은 온도증가에 따라 80°C까지 세척성이 증가하나, LAS-AE의 혼합시에는 온도가 높아져도 세척성이 증가하지 않고 있다.

2. 면직물에서 oleic acid 첨가시 triolein의 세척성

면직물에서 triolein과 oleic acid의 혼합 汚垢를 LAS-AES, LAS-AE와 AS-AES, AS-AE의 혼합비율을 다르게하여 40°C 세척하였을 때에 triolein의 세척성

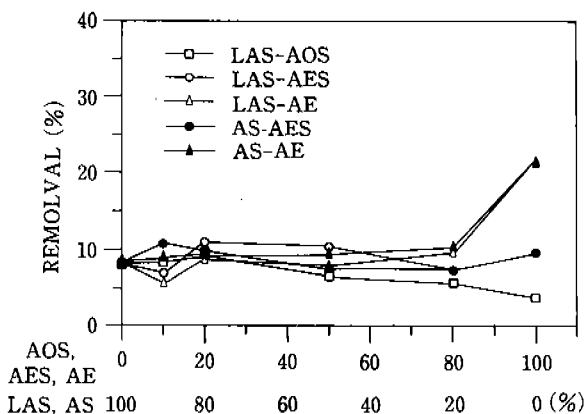


Fig. 4. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from cotton fabric at 40°C. Soil : triolein 50% oleic acid 50%

은 Fig. 4와 같다.

Triolein에 극성성분인 oleic acid가 첨가되면 triolein 단독 汚垢보다는 세척성이 향상하는 경향을 보인다. 이는 oleic acid에 의하여 극성성분이 증가하여 계면활성제 용액에서 rolling-up이 일어날 수 있게되며 liquid crystal의 형성과 가용화가 가능하게 되기 때문이다.

각 계면활성제 용액에서 oleic acid가 혼합되었을 때의 triolein의 세척성은 40°C에서 AOS<LAS=AS<AES<<AE의 순서이다. AOS는 매우 낮은 세척성을 보이는데 出根⁹⁾에 의하면 다른 계면활성제에 비하여 AOS의 세척성이 높다고 하였지만 본 실험에서는 사용

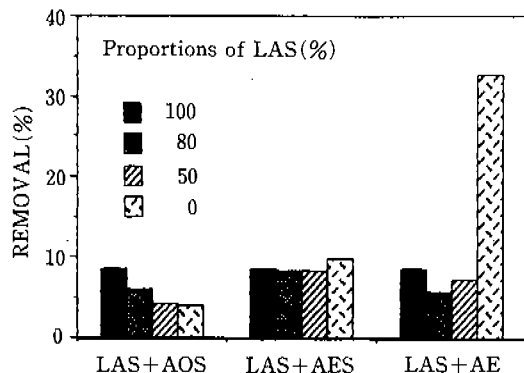


Fig. 5. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from cotton fabric at 60°C. Soil : triolein 50% oleic acid 50%

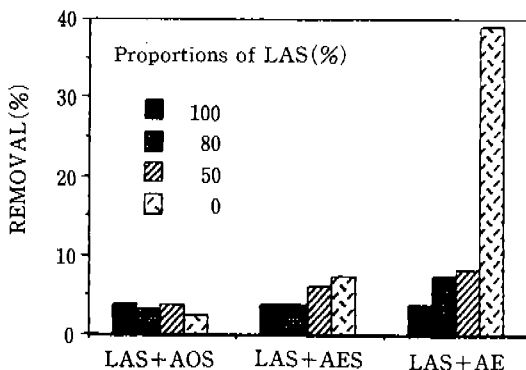


Fig. 6. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from cotton fabric at 80°C. Soil : triolein 50% oleic acid 50%

한 AOS의 농도가 낮으며, 기질, 汚垢 및 세척조건인 세척온도 등에 따라 세척효과가 달라지는 것으로 생각된다.

LAS-AOS, LAS-AES, LAS-AE의 혼합 비율을 달리하여 60°C와 80°C에서 세척한 결과는 Fig. 5, Fig. 6과 같다.

Oleic acid가 혼합된 triolein을 AE로 세척하면 온도가 40°C에서 60°C와 80°C로 높아질수록 세척성은 향상되었으나, 세척성의 증가정도는 triolein 단독 汚垢를 사용했을 때보다 적어서 40°C에서는 oleic acid가 첨가된 triolein의 세척성이 크나 60°C에서는 거의 같으며 80°C에서는 오히려 triolein 단독 汚垢의 세척성이 더 크다. LAS, AOS와 AES단독, 그리고 모든 혼합 조건에서는 온도가 높아지면 오히려 세척성의 저하를 보이는 경향이 있다.

면직물에서 oleic acid가 혼합된 triolein의 세척성은 혼합계면활성제에서는 40°C와 60°C는 LAS-AES가 우수하며 80°C에서는 LAS-AE가 우수한데 일반적으로 비이온계면활성제는 온도에 민감하기 때문에 높은 온도에서 세척성이 좋은 것으로 생각된다.

3. 폴리에스테르직물에서 triolein 단독 汚垢의 세척성

폴리에스테르직물에서 triolein 단독 汚垢를 각 계면활성제와 LAS-AOS, LAS-AES, LAS-AE의 80 : 20과 50 : 50으로 혼합하여 40°C에서 세척한 결과는 Fig. 7, 60°C는 Fig. 8, 80°C는 Fig. 9와 같다.

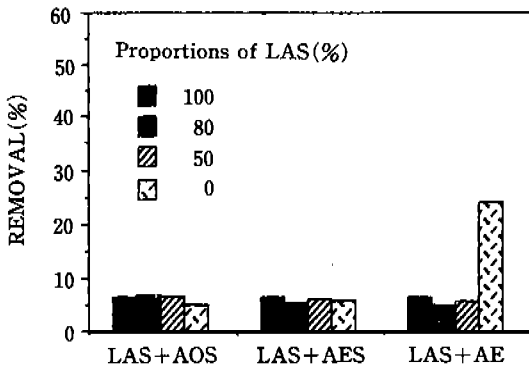


Fig. 7. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from polyester fabric at 40°C.

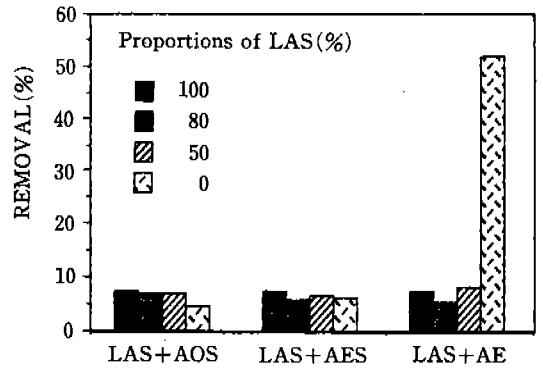


Fig. 8. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from polyester fabric at 60°C.

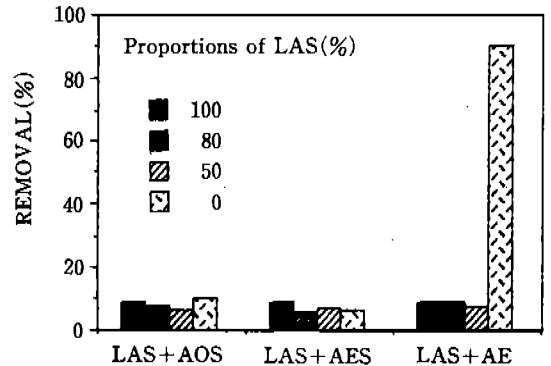


Fig. 9. Effects surfactants composition on the removal of triolein from polyester fabric at 80°C.

폴리에스테르직물에서 triolein 단독 汚垢의 세척성은 40°C와 60°C에서는 AOS < AES < LAS < AE이나 80°C에서는 AOS의 세척성이 증가하여 LAS와 같은 값을 보인다. 폴리에스테르직물에서 triolein 단독 汚垢의 세척성은 온도가 높아짐에 따라 LAS는 증가하는 경향을 보이며 AOS는 높은 온도인 80°C에서만 증가하였으나 AE는 매우 크게 증가하여 80°C에서는 90%나 제거되었다. 한편 AES와 LAS-AES에서는 온도 변화에 따른 세척성의 변화는 보이지 않는다.

폴리에스테르 직물에서 triolein을 혼합 계면활성제로의 세척성은 LAS에 AOS를 첨가하였을 때에 가장 크다.

Triolein의 단독 汚垢의 세척성은 면직물보다 폴리에스테르 직물에서 우수하다. 이는 면섬유의 표면에너지가 높으나, rolling up보다는 면섬유의 중공 및 불규칙

한 단면 등의 구조적인 요인이 triolein의 세척성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

4. 폴리에스테르직물에서 oleic acid 첨가시 triolein의 세척성

폴리에스테르직물에서 oleic acid가 혼합된 triolein을 LAS, AOS, AES, AE의 단독과 이들을 혼합하여 40°C에서 세척한 결과는 Fig. 10, 60°C는 Fig. 11, 80°C는 Fig. 12와 같다.

계면활성제의 종류에 따른 세척성은 AES < LAS < AOS < AE로, 폴리에스테르직물에서는 triolein에

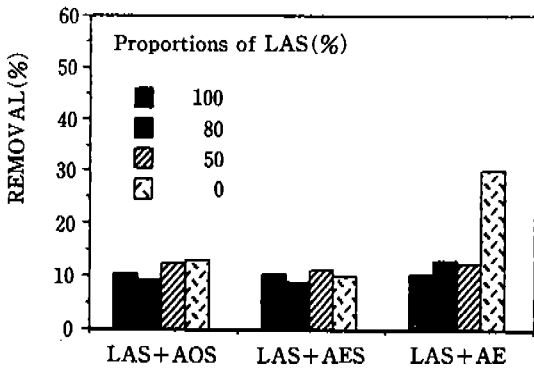


Fig. 10. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from polyester fabric at 40°C.
Soil : triolein 50%
oleic acid 50%

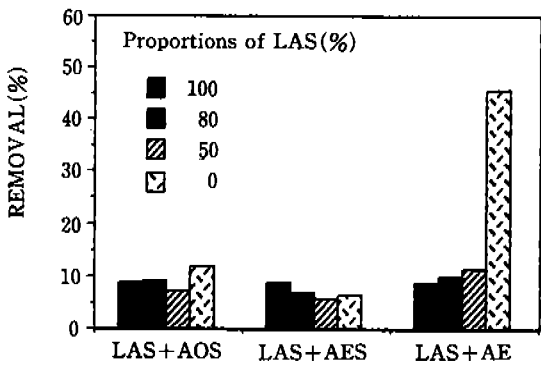


Fig. 11. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from polyester fabric at 60°C.
Soil : triolein 50%
oleic acid 50%

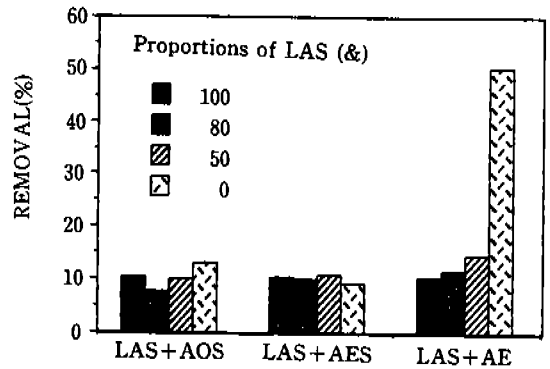


Fig. 12. Effects of surfactants composition on the removal of triolein from polyester fabric at 80°C.
Soil : triolein 50%
oleic acid 50%

oleic acid를 첨가하면 다른 계면활성제에 비하여 AOS의 세척성이 좋아졌다. 폴리에스테르직물에서도 oleic acid가 혼합되면 triolein 단독인 경우보다 세척성이 좋아지나, 특히 낮은 온도인 40°C에서 세척성의 차이가 크다.

AE의 단독 계면활성제 용액을 제외하고는 세척 온도가 높아짐에 따른 세척성은 40°C에서 60°C가 되면 약간 감소하고 80°C가 되면 다시 증가하여 40°C와 비슷하다. AE 단독 계면활성제도 온도 증가시 세척성의 증가는 면직물에서와 마찬가지로 triolein 단독 汚垢인 경우보다 크지 않다. 그리하여 폴리에스테르직물에서 60°C와 80°C의 oleic acid가 혼합된 triolein의 세척성은 triolein 단독 汚垢의 세척성보다 떨어지게 된다.

폴리에스테르직물에서 oleic acid가 혼합된 triolein의 혼합 계면활성제로의 세척성은 LAS에 AE를 첨가하였을 때에 가장 크다.

Oleic acid가 혼합된 triolein의 세척성도 면직물 보다는 폴리에스테르직물에서 더 좋다.

5. Backscattered electron image

액체 지용성 汚垢의 제거 기구는 rolling up, 가용화, 액정형성, 비누생성에 의해 제거되어 고체 지용성 汚垢 보다는 제거가 쉬운 것으로 알려져 있다. triolein의 주된 제거기구는 특히 rolling up이라고 할 수 있으므로 polyester보다 표면 에너지가 높은 면에서의 rolling up이 쉽게 일어날 수 있으나, 본 연구 결과중 면직물에

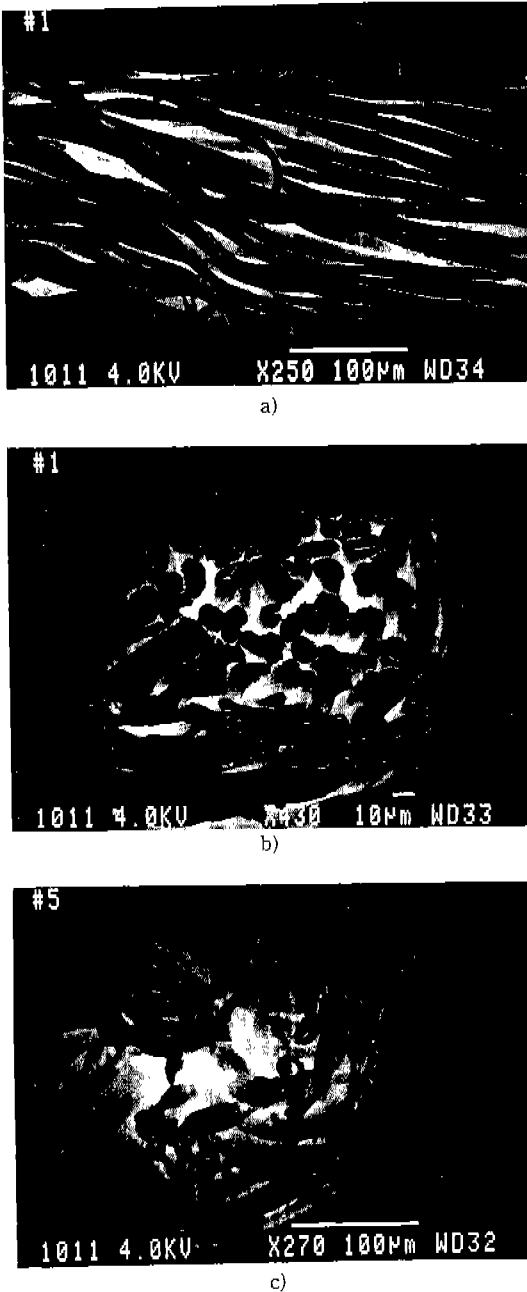


Fig. 13. Triolein distribution on yarns from fabrics.
 a, b) unwashed fabric
 c) washed with AE at 80°C

서 triolein의 세척성이 매우 낮은 원인을 알아보코자 osmium tetroxide가 불포화화합물과 반응하는 성질을 이용하여 세척 전후 먼지물 오염도의 backscattered

electron image를 관찰한 결과는 Fig. 13과 같다.

면직물에 triolein을 오염시 triolein의 분포는 Obendorf¹⁰⁾의 보고와 같이 면섬유 내의 중공 및 굽어진 섬유에 존재하는 것이 보인다. 그러나 그 외에도 대부분의 triolein은 표면의 섬유 층이 아니라 실의 내부에 집중적으로 있음으로서 측면의 사진 a)에서는 표면의 섬유사이에서는 보이지 않는다. 그러나 폴리에스테르직물에서는 정¹¹⁾의 보고와 같이 triolein이 표면의 섬유를 둘러싸고 있으므로 세척과의 접촉이 쉬워지게 되어 섬유의 형태적인 요인과 더불어 면직물에서 보다 폴리에스테르 직물에서 세척성이 좋은 것이라고 생각된다.

한편 AE로는 80°C로 세척한 면직물에서도 섬유 내부의 중공과 실의 가장 중앙부분에 triolein이 남아 있는 것이 보인다. 그러므로 triolein은 친수성 섬유인 면섬유와 친화력이 작아 오염될 때에 면섬유의 주위를 둘러싸지 않고 실의 내부로 들어감으로써 세척시 세척과의 접촉이 느려지며 세척성이 떨어진다고 생각된다.

IV. 결 론

세제에 주로 사용되는 계면활성제인 sodium dodecyl sulfonate (LAS), sodium lauryl sulfate (AS), α -olefin sulfonate (AOS, C=14), sodium laurethoxy sulfate (AES, EO=3)와 비이온계인 lauryl ethoxylate (AE, EO=7) 각각과 혼합 용액으로 40°C, 60°C, 80°C에서 면직물과 폴리에스테르직물로부터 triolein의 세척특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, Triolein 단독 汚垢와 oleic acid가 혼합된 汚垢에서 모든 세척 용액에서 면직물보다는 폴리에스테르 직물에서의 세척성이 좋다.

둘째, AE의 단독용액을 제외하고는 triolein 단독 汚垢보다 oleic acid가 첨가되면 세척성이 증가하였다. 또한 AE의 단독용액을 제외하고는 온도가 높아져도 세척성의 변화가 거의 없으나 AE의 단독 용액은 온도가 높아짐에 따라 세척성이 증가하며, 증가율은 triolein 단독 汚垢에서 oleic acid가 첨가된 경우보다 크다. 면직물과 폴리에스테르직물에서 모두 40°C에서는 oleic acid가 첨가된 것이 세척성이 크나 60°C에서는 비슷하며 80°C에서는 triolein 단독 汚垢의 세척성이 크다.

셋째, 면직물에서는 triolein과 oleic acid가 혼합된

汚垢의 세척성이 LAS에 AES가 첨가 된 것이 더 나으며, 폴리에스테르직물에서는 LAS에 AOS를 첨가하는 것의 세척성이 좋으나 oleic acid가 첨가된 triolein은 AE도 효과적이다. 그러나 AE 단독에는 훨씬 미치지 못한다.

넷째, 면직물에서 triolein은 증공, 구부러진 섬유와 내측뿐 아니라, 대부분은 실의 가장 중심부에 묻혀 있기 때문에 세척성이 떨어진다.

참 고 문 헌

- 1) 강윤석, 국내외유용 세제의 최근 동향, 한국의류학회지, 19, 161 (1995)
- 2) Raney, K.H., Optimization of Nonionic/Anionic Surfactant Blends for Enhanced Oily Soil Removal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 525
- 3) Aronson, M.P., Gum, M.L. and Goddard, E.D., Behavior of Surfactant Mixtures in Model Oily-Soil Detergency Studies, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60, 1333 (1983)
- 4) Rosen, M.J., Selection of Surfactant Pairs for Optimization of Interfacial Properties, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66, 1840 (1989)
- 5) Carrion Fite, F.J., Surface Adsorption in the Mixtures of Sodium Dodecylsulphate and Oxyethylenated Nonylphenol with Different Oxyethylenation Degrees, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68, 272 (1991)
- 6) Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, p. 226 (1989)
- 7) Suri, S.K., Thakur, M.S. and Bhardwaj, S., The Mixed Surfactant System of Linear Alkylbenzene Sulfonate and Alpha Olefin Sulfonate, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70, 59 (1993)
- 8) 角田光雄, 矢部章彦, 洗淨のメカニズム, 洗劑・洗淨の事典, 朝倉書店, p. 255 (1991)
- 9) Obendorf, S. Kay and Klemash, Nancy A., Electron Microscopical Analysis of Oily Soil Penetration into Cotton and Polyester/Cotton fabrics, *Textile Res. J.*, 53, 434 (1982)
- 10) 정혜원, Obendorf, S. Kay, 친수화처리 PET직물에서 지용성오염의 제거, 한국의류학회지, 16, 65 (1992)