

# 혼합계면활성제 용액의 표면장력 성분

정 혜 원 · 윤 혜 신

인하대학교 가정대학 의류학과

## The Surface Tension Components of Mixed Surfactant Solutions

Hae Won Chung · Hae Sin Yoon

Dept. of Clothing and Textiles, Inha University

(1996. 4. 17 접수)

### Abstract

In order to study the effect of surfactants on the soil removal, the dispersion and polar force components of surface tension for surfactant solutions (such as LAS, AS, AOS, AES, AE) were calculated using extended Fowkes equation. The contact angles on paraffin and surface tension of surfactant solutions were measured.

Cmcs of LAS, AS, AES and AE were below the concentration of 0.05%, but the cmc of AOS was between 0.05% and 0.1%. The surface tension of AE was lowest but the dispersion force component was greatest. Total surface tension of every mixed anionic surfactant was lower than that of single surfactants, and the dispersion force components were almost decreased.

The addition of sodium carbonate to the surfactant solutions decreased the surface tension, and the surface tensions of surfactant solutions were lowered after washing.

### I. 서 론

더러워진 의복을 세액 속에 담구면 오구가 분리되어 떨어져 나오기 쉬운 상태로 되며, 이 오구가 섬유로부터 떨어져 나오는 정도는 오구, 섬유 및 세액의 화학적 성질과 물리적 성질에 따라 달라지게 된다. 液狀 지용성 오구의 세척기구중 가장 중요하게 생각하는 것은 rolling-up으로, 이 rolling-up에 의한 제거는 오구, 기질과 세액 각 계면 간의 계면장력에 의하여 결정된

다. 즉 세액에서 오구를 제거하는데 필요한 일은 세척 일로 나타낼 수 있다.

$$W_D = \gamma_{SW} + \gamma_{W1} - \gamma_{S1}$$

여기서  $W_D$ : 세척일

$\gamma_{SW}$ : 기질 / 세액의 계면장력

$\gamma_{W1}$ : 세액 / 오구의 계면장력

$\gamma_{S1}$ : 기질 / 오구의 계면장력

또한 계면장력을 결정하기 위해서는 擴張 Fowkes 식<sup>1-4)</sup>을 이용하여 구할 수 있다.

즉 기질 / 액체의 계면장력

$$\gamma_{S1} = \gamma_s + \gamma_1 - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_1^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_1^p}$$

\*본 연구는 인하대학교 생활과학연구소 1994년도 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

여기서  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_i^d$ : 기질, 액체의 표면 장력의  
비극성성분

$\gamma_s^p$ ,  $\gamma_i^p$ : 기질, 액체의 표면 장력의  
극성 성분

과 같으며 Young 식과 Dupre 식에 의해

$$W_D = \gamma_i(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p}$$

가 되므로 기질과 액체를 적절히 선택하면 각각의 표면 장력의 성분을 알 수 있다.

본 연구에서는 여러 계면활성제가 혼합된 세제에서 계면활성제에 의한 액체 지용성 오구의 세척거동을 계면화학적으로 해석하기 위하여, 우선 계면활성제 용액의 표면장력의 성분을 구하였다. 계면활성제로는 세제 성분으로 많이 쓰이는 음이온계의 sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS), alcohol sulfate (AS),  $\alpha$ -olefin sulfonate (AOS), alcohol ethoxy sulfate (AES)와 비이온계인 alcohol ethoxylate (AE)를 사용하여 혼합 용액의 표면장력의 극성성분(polar force component)과 비극성성분(dispersion force component)의 변화를 40°C 에서 농도와 혼합비율에 따라 조사하여 보았으며, 음이온계면활성제의 cmc 부근의 농도에서는 계면활성제만으로는 세척성이 매우 낮아<sup>5)</sup> 그 원인을 알아보기 위하여 알칼리인 탄산나트륨을 첨가하였을 때의 표면장력의 성분의 변화도 살펴보았다. 그리고 세척 후 세액의 변화를 보기 위하여 면포를 세척한 후의 세액의 표면 장력의 성분도 구하여 보았다.

## II. 실 험

### 1. 계면활성제 및 시약

계면활성제로는 sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS, 65% 東京化成), sodium lauryl sulfate (AS, 95%, Sigma)  $\alpha$ -olefin sulfonate, C-14 (AOS, 37.5%, 제일제당), sodium lauroethoxy sulfate, EO=3 (AES, 미원상사), lauryl ethoxylate, EO=7 (AE, 99.5%, 동남합성)을 사용하였다.

Dodecane (Fluca), 파라핀 (Kanto), 탄산나트륨 (Synyo) 등은 시약 1 급을 사용하였다.

### 2. 표면장력의 측정

표면장력의 측정에는 Wilhemy plate 형의 표면장력

계 (Kyowa CBVP-A3, Japan)을 사용하였으며, circulating water bath와 연결하여 계면활성제 용액은 40°C 에서 20분간 정치후 측정하였다. 표면장력은 단독 계면활성제의 경우에는 각각 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 혼합계면활성제의 경우에는 LAS : AOS, LAS : AES, LAS : AS, LAS : AE, AES : AE를 각각 80 : 20, 50 : 50으로 혼합하여, 0.05%와 0.2% 농도에서 측정하였다.

또한 알칼리의 첨가에 의한 표면장력의 변화를 알아보기 위해 LAS, AES와 LAS : AES (80 : 20)의 0.05% 용액에 탄산나트륨 0.02%를 첨가한 후와 면포를 세척한 용액의 표면장력도 측정하였다.

### 3. 접촉각의 측정

접촉각의 측정에는 Goniometer (Erma G-1, Japan)를 사용하였다.

40°C 를 유지하는 容器내에서 파라핀 plate에 계면활성제 용액을 0.5  $\mu$ l 씩 點滴하여 반지름 r, 높이 h를 측정하였으며, 접촉각 ( $\theta$ )의 계산은 다음과 같이 하였다.

$$\tan \theta/2 = h/r$$

접촉각 측정에 사용한 파라핀 plate는 파라핀을 50°C 오븐에서 이틀간 방치후, 파라핀 표면 위에 배어 나온 액체를 여과지로 흡수하여 제거하였다. 그 후 파라핀을 용융하여 2×1.5 cm의 슬라이드 글라스에 파라핀을 입히고, hot plate에서 다시 녹여 여분의 파라핀을 제거하였다.

### 4. 세 척

알칼리를 첨가한 계면활성제용액의 세척후의 표면장력의 변화를 알아보기 위하여 LAS, AES, LAS : AES (80 : 20) 0.05% 농도의 용액에 0.02% (w/v) 탄산나트륨을 첨가한 세액 600 ml에 세척포 4매를 넣고 Terg-o-tometer에서 40°C 에서 80 rpm으로 20분간 세척하였다.

세척포는 시판 먼지물을 액비 30 : 1의 10% (o.w.f) 탄산나트륨 용액에서 3시간 동안 끓이고, 그 후 자연 건조한 후 3.5×7.5 cm로 잘라 벤젠 : 에탄올 = 2 : 1의 공비 혼합 용액으로 8시간동안 속스렛 추출하였다. 건조한 세척 면포 4매의 평균 무게는 1.36 g이었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 농도에 따른 계면활성제의 표면장력의 변화

계면활성제 LAS, AS, AOS, AES, AE의 농도가 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5%로 변화할 때에 40°C에서의 표면장력은 Fig. 1과 같다. 계면활성제 0.05%의 농도는 농축세제를 사용하여 세탁하는 계면활성제의 농도보다 약간 높은 것이다. Fig. 1에 의하면 계면활성제 0.05%는 AOS를 제외하고는 cmc 이상의 농도이며, AOS는 cmc가 가장 높아 0.1%가 cmc 이상의 농도가 된다. 표면장력의 크기를 비교하면 역시 비이온계면활성제인 AE가 모든 음이온계면활성제에 비하여 표면장력이 작으며, 음이온계면활성제에서는 0.05%의 농도는 AOS가 cmc 이하라 38.9 dyne/cm로 표면장력이 가장 크나, 0.1% 이상의 농도에서는 AES가 비교적 표면장력이 크며, 농도가 높아질수록 LAS의 표면장력은 작은값을 보인다.

#### 2. 계면활성제용액의 표면장력 성분

계면활성제용액의 표면장력 성분을 확장 Fowkes 식에 의해 구하기 위하여 40°C에서 사용한 dodecane 및 paraffin의 표면장력은 Table 1과 같다.

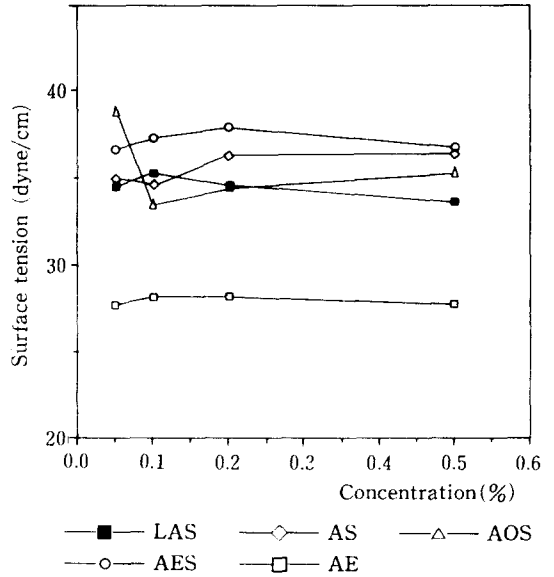


Fig. 1. Surface tension of surfactants as a function of concentration.

Table 1. Surface tension of paraffin

Surface tension of dodecane ( $\gamma_1^d$ )	23.0 dyne/cm
Contact angle of dodecane on paraffin	16.1°
Surface tension of paraffin ( $\gamma_s^d$ )	22.1 dyne/cm

Table 2. Contact angles on paraffin and surface tension components of surfactant solutions (0.05%)

Surfactant	$\theta$ (°)	$\gamma_1^d$ (dyne/cm)	$\gamma_1^p$ (dyne/cm)	$\gamma_1$ (dyne/cm)	$\gamma_1^d/\gamma_1$
LAS	72.8	22.9	11.8	34.7	0.659
AOS	89.5	21.9	17.0	38.9	0.563
AES	73.7	26.2	11.4	37.6	0.697
AS	84.1	17.0	18.1	35.1	0.483
AE	39.2	28.2	-0.5	27.7	1.019
LAS80 : AOS20	79.0	15.8	15.6	31.4	0.504
50 : 50	79.3	16.3	15.7	32.0	0.509
LAS80 : AES20	69.0	23.4	10.1	33.5	0.699
50 : 50	75.8	20.0	13.8	33.8	0.593
LAS80 : AS20	73.5	20.6	12.6	33.2	0.619
50 : 50	82.1	15.2	17.0	32.2	0.471
AS80 : AES20	80.9	15.8	16.5	32.3	0.490
50 : 50	79.7	18.4	15.8	34.2	0.538
LAS80 : AE20	63.8	24.4	7.8	32.2	0.757
50 : 50	65.9	22.3	9.2	31.5	0.706

본 실험은 모두 40°C 에서 행하였으므로 측정된 dodecane 및 paraffin 의 표면장력은 정<sup>6)</sup>, Saito<sup>7)</sup>가 20°C 에서 측정된 값보다는 작다.

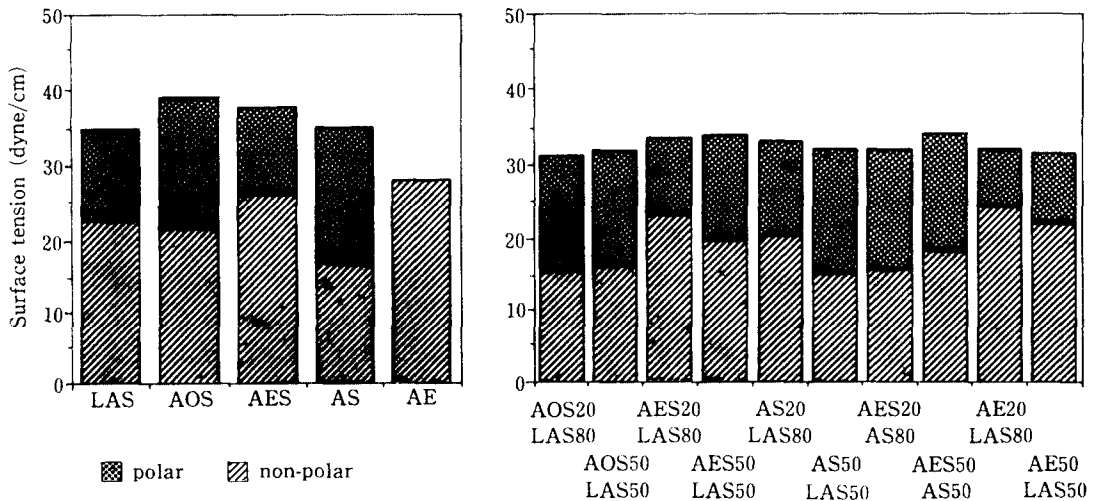
각 계면활성제의 농도에 따라 표면장력의 성분변화를 알아보기 위하여 표면장력과 paraffin 에서의 접촉각을 측정하여 확장 Fowkes식에 의해 계면활성제 0.05% 용액의 표면장력의 극성성분과 비극성성분을 계산한 값

은 Table 2 와 같으며, 0.2% 용액의 값은 Table 3 과 같다. 또한 계면활성제 0.05% 와 0.2% 용액의 표면장력의 성분값을 그림으로 나타낸 것은 Fig. 2 와 Fig. 3 이다.

단독 계면활성제 0.05% 용액의 파라핀에 대한 접촉각 중 AE 는 음이온계면활성제보다 매우 작은 값을 보이며, 표면장력이 큰 계면활성제는 접촉각도 큰 경향을

**Table 3.** Contact angles on paraffin and surface tension components of surfactant solutions (0.2%)

Surfactant	$\theta$ (°)	$\gamma^d$ (dyne/cm)	$\gamma^p$ (dyne/cm)	$\gamma$ (dyne/cm)	$\gamma^d/\gamma$
LAS	69.2	25.0	9.7	34.7	0.721
AOS	75.9	21.2	13.6	34.8	0.609
AES	75.9	25.3	12.7	38.0	0.665
AS	73.6	24.5	11.8	36.3	0.675
AE	40.0	27.9	0.2	28.1	0.991
LAS80 : AOS20	66.8	25.9	8.4	34.3	0.754
50 : 50	67.5	25.2	8.9	34.1	0.738
LAS80 : AES20	72.2	22.6	11.6	34.2	0.660
50 : 50	70.5	24.0	10.5	34.5	0.695
LAS80 : AS20	68.8	24.8	9.6	34.4	0.722
50 : 50	72.8	19.7	12.5	32.2	0.612
AS80 : AES20	72.1	24.2	11.2	35.4	0.684
50 : 50	75.1	23.2	12.8	36.0	0.643
LAS80 : AE20	62.4	25.1	7.1	32.2	0.780
50 : 50	58.4	26.1	5.4	31.5	0.828



**Fig. 2.** Surface tension components of surfactant solutions (0.05%)

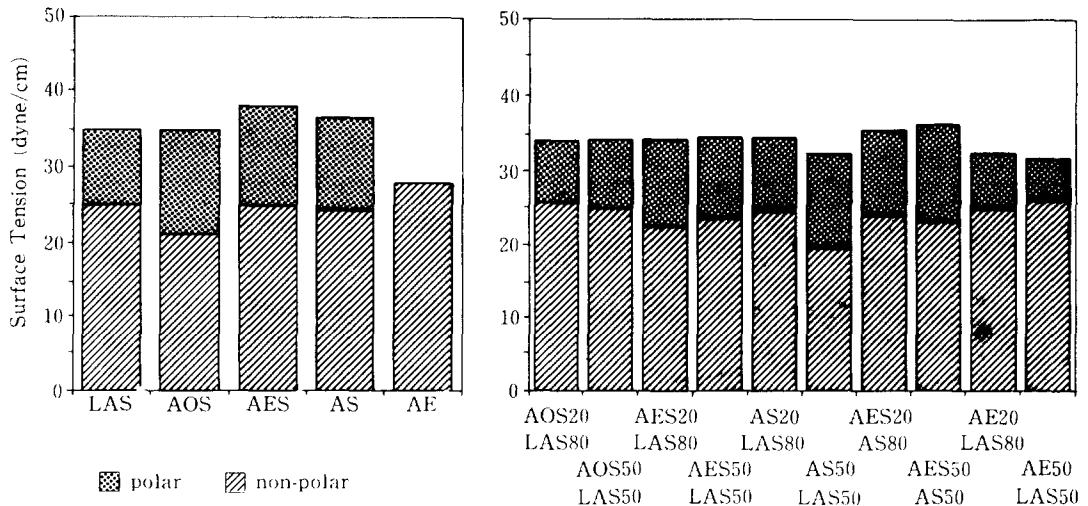


Fig. 3. Surface tension components of surfactant solutions (0.2%)

보이나 AS만이 AES보다 표면장력이 작으나 접촉각이 크다. 그리하여 비극성인 파라핀에서의 접촉각이 큰 용액은 표면장력 성분 중 비극성성분이 작게되어 AS는 비극성성분이 가장 작으며 극성성분은 크다. 한편, AE는 접촉각이 작아 비극성성분이 크며, 확장 Fowkes 식에 의한 계산으로는 비극성성분이 총표면장력 값보다도 약간 더 크게 나왔는데 이는 파라핀 plate의 제작 및 측정 등에 의한 오차에 기인하는 것으로 생각된다. AE는 총표면장력값은 음이온계의 표면장력값보다 작으나 비극성성분을 가장 크다. 비극성 성분값은 AE>AES>LAS>AOS>AS의 순서로 이것은 정<sup>5)</sup>의 연구에서 동일한 계면활성제에 의한 triolein의 세척성은 폴리에스테르 직물에서는 순서가 같으나 면직물에서는 LAS의 세척성이 낮은 것을 제외하고는 같은 순서를 나타내고 있다. 앞으로 기질간의 관계 등이나 농도에 따른 세척성에 대한 연구가 더 필요하나 이상의 결과에서 triolein 등의 비극성 지용성오구의 세척성은 계면활성제의 계면장력이 낮으며, 계면활성제 중 비극성성분의 표면장력이 큰 것 또는 비극성성분의 비율이 큰 것이 좋음을 알 수 있는데 이는 계면활성제 특성상 소수기가 큰 것이 micelle을 이루는 분자의 수가 많고 세척성이 좋다는 일반적인 이론을<sup>6)</sup> 증명하는 것으로 생각된다.

혼합 음이온계면활성제 즉 LAS-AES, LAS-AOS,

LAS-AS, AS-AES 0.05% 용액의 총표면장력 값은 단독 계면활성제의 총표면장력값보다 감소함으로써 synergism이 나타나고 있으며, AE를 첨가한 경우에는 총표면장력값이 AE보다는 크나 LAS보다 감소하였다. 특히 LAS-AOS 혼합계면활성제에서 감소가 가장 크게 나타난다. 혼합계면활성제 0.05% 용액의 paraffin에서의 접촉각은 대부분 두 단독 계면활성제의 중간값을 가지나 표면장력의 비극성성분 값은 감소하는 경향이다. 그러나 LAS 80 : AES 20의 혼합계면활성제 0.05% 용액은 LAS와 AES보다 비극성성분의 비율이 증가하였다.

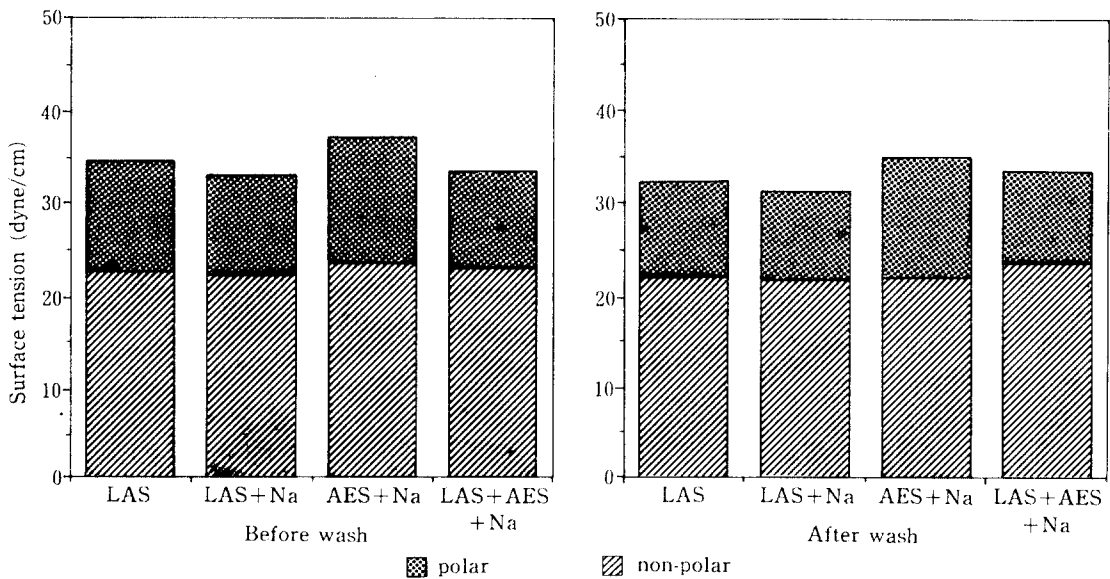
계면활성제의 농도 0.2%에서 단독 계면활성제 용액의 표면장력의 비극성성분의 비율은 0.05%와 비교하여 AES와 AE를 제외하고 증가하였으며, 표면장력의 비극성성분의 값 및 비율을 AOS가 가장 작고 AE가 가장 크다. 0.2% 용액에서는 각 계면활성제 간의 비극성성분의 값과 비율의 차이가 0.05%에 비하여 적다.

음이온계면활성제 혼합용액 0.2%의 총표면장력값은 0.05%에서와 같이 각 단독 계면활성제의 값보다 감소하여 synergism이 나타나지만, 혼합에 의한 표면장력의 감소 효과는 0.05%보다 작게 나타났다. 혼합계면활성제 용액 0.2%의 표면장력은 거의 모든 경우에 혼합계면활성제 용액 0.05%의 표면장력값보다 크나 혼합 계면활성제 0.2% 용액의 비극성성분값과 비율은

**Table 4.** Contact angles on paraffin and surface tension components of washing liquors (0.05%)

Surfactants		$\theta$ (°)	$\gamma_r^d$ (dyne/cm)	$\gamma_r^p$ (dyne/cm)	$\gamma_l$ (dyne/cm)	$\gamma_r^d/\gamma_l$
Before wash	LAS	72.8	22.9	11.8	34.7	0.659
	LAS+Na*	69.7	22.5	10.6	33.1	0.679
	AES+Na*	76.5	23.8	13.4	37.2	0.640
	LAS80 : AES20+Na*	69.7	23.2	10.4	33.6	0.690
After wash	LAS	68.5	22.2	10.2	32.4	0.685
	LAS+Na*	66.2	22.0	9.4	31.4	0.700
	AES+Na*	74.5	22.2	12.8	35.0	0.636
	LAS80 : AES20+Na*	68.4	23.6	9.8	33.4	0.707

\*Na : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



**Fig. 4.** Surface tension components of washing liquors (0.05%)

LAS 80 : AES 20 을 제외하고는 모두 0.05% 용액보다 높다.

LAS와 AE의 혼합 용액은 0.05%와 0.2%의 농도에서 똑같은 표면장력값을 보인다. 혼합계면활성제 용액 0.2%의 비극성성분 값은 각각의 단독 계면활성제 용액의 비극성성분값보다 감소하나 LAS와 AOS의 혼합 용액은 LAS나 AOS보다 크며 LSA와 AE 혼합시에는 LAS의 비극성성분 값보다 크다.

### 3. 알칼리 첨가 및 면포를 세척한 용액의 표면장력 성분변화

계면활성제에 알칼리를 첨가하였을 때에 표면장력의 성분 변화를 알아보기 위하여 농도 0.05%의 LAS와 AES 그리고 LAS 80 : AES 20의 혼합용액에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 농도가 0.2%가 되도록 첨가하였을 때와 여기에 백면포를 넣어 세척 후, 용액의 표면장력의 성분을 구한 결과는 Table 4와 같으며, 표면장력의 성분을 Fig. 4

에 나타내었다.

LAS와 AES는 알칼리 첨가에 의해 표면장력이 감소하는 경향을 보이며, 비극성성분 값도 감소하나 비극성성분의 비율은 알칼리의 첨가시 LAS에서는 증가하였으나 AES는 감소하였다. 또한 LAS 80 : AES 20의 혼합용액은 알칼리의 첨가시 표면장력값 및 성분에 변화가 없다.

계면활성제 용액에서 직물을 세척하면 계면활성제가 직물에 흡착하여 용액중의 계면활성제 농도가 감소하여 표면장력은 증가하고, 표면장력의 성분이 변할 것으로 예측되어 실험실에서 세척실험에 주로 이용되는 조건에서 세척을 하고난 용액의 표면장력을 측정할 결과, LAS 용액 그리고 LAS와 AES 각각에 탄산나트륨을 첨가한 경우 모두 세척전 보다 약간 감소하였으며 LAS와 AES를 혼합한 용액에 탄산나트륨을 첨가하였을 때는 표면장력의 변화가 있다. 세척에 사용한 백면포는 정련과정을 거치고 속스렛 추출로 지용성 물질을 제거한 것이다. 세탁 후 세액중에는 섬유부스러기들이 있으나 세액을 여과하는 계면활성제가 용기 등에 흡착할 수 있으므로 靜置 후 상등액으로 표면장력과 접촉각을 측정하였으므로, 무기 염류 등의 불순물이나 떨어져나온 섬유들이 측정치에 직접 영향을 주었거나 뽕물질의 존재는 cmc를 낮추게 되는 것 등으로부터 이와 같은 결과가 나타난 것으로 여겨진다.

#### IV. 결 론

세제에 주로 이용되는 계면활성제인 LAS, AS, AOS, AES, AE의 0.05%와 0.2% 용액의 혼합비율에 따른 표면장력의 비극성성분과 극성성분의 변화를 확장 Fowkes 식을 사용하여 구하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

LAS, AS, AES, AE는 농도 0.05%가 cmc 이상의 농도이나, AOS는 0.1%가 cmc 이상의 농도이다. AE는 총표면장력이 음이온계면활성제에 비하여 낮으나,

비극성성분만으로 되어 있어서 비극성성분 값은 계면활성제중에서 가장 크며, 농도 0.05%에서는 AS의 비극성성분 값이 가장 작다.

음이온계면활성제끼리 혼합시에는 농도 0.05%와 0.2%에서 모두 각각의 단독계면활성제에 비하여 총표면장력이 감소하였다. 그러나 각각의 단독 계면활성제보다 혼합시에는 대체로 비극성성분이 감소하는 경향을 보인다. 계면활성제 용액 0.2%의 혼합시에는 0.05% 용액을 혼합하였을 때보다 총표면장력이 크며 비극성성분도 대부분 증가하였다.

LAS와 AES에 탄산나트륨을 첨가시에 표면장력은 감소하였고, 계면활성제에 따라 비극성성분의 변화는 다르다. 백면포를 세척한 용액의 표면장력은 약간 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Fowkes, F.M., Chemistry and Physics of interfaces, Vol. 1, *American Chem. Soc.*, p.1-12, 1971.
- 2) Owens, D.K., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1741(1969)
- 3) Owens, D.K., Some Thermodynamic Aspects of Polymer Adhesion, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1725 (1970)
- 4) Kaelble, D.H., Physical Chemistry of Adhesion, *Wiley Interscience*, p.158, 1971.
- 5) 정해원, 혼합 계면활성제용액에서 triolein의 세척성, *한국이류학회지*, **20**, 390, (1996)
- 6) 정해원, 김성린 Polyethylene terephthalate 필름의 표면에너지 변화에 따른 세척성 (제1보), *Methacrylic acid 그래프트 PET 필름의 표면장력*, *한국이류학회지*, **12**, 217 (1988)
- 7) Saito, M., Yabe, A., Dispersion and Polar Force Components of Surface Tension of Oily Soils, *Textile Res. J.*, **54**, 18 (1984)
- 8) Rosen, Milton J., Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, p. 384 1989.