

<연구논문(학술)>

친환경 실리콘계 드라이클리닝 용제(Decamethylcyclopentasiloxane, D₅)의 모직물 세척성 향상을 위한 드라이클리닝세제용 계면활성제 연구

김천희[†]

한남대학교 의류학과

An Investigation of Surfactants for Drycleaning Detergents to Improve Detergency of Wool Fabric in Eco-friendly Silicone Drycleaning Solvent (Decamethylcyclopentasiloxane, D₅)

Chunhee Kim[†]

Department of Clothing and Textiles, Hannam University, Daejeon, Korea

(Received: July 28, 2014 / Revised: August 2, 2014 / Accepted: September 4, 2014)

Abstract: Detergency and soil redeposition of wool fabric in drycleaning solvents, i.e. petroleum solvent, perchloroethylene (PCE), decamethylcyclopentasiloxane(D₅), with commercial detergents were studied. The detergency of wool soiled cloth in drycleaning solvents without detergents were the order of PCE > petroleum solvent > D₅. When commercial detergents were added to the system, the detergency were greatly improved. When 1.0% water was added to solvents/commercial detergents system, the detergency of petroleum solvent and PCE improved whereas that of D₅ decreased. The soil redeposition prevention effects of solvents were the same order of detergency, i.e. PCE > petroleum solvent > D₅. When commercial detergents were added to the system, the soil redeposition changed depending on solvents and detergents. The soil redeposition in D₅ became higher with a commercial detergent, therefore it is important to develop appropriate detergents for D₅. Three silicone surfactants were tested for detergency and soil redeposition in D₅ to find candidate surfactants for drycleaning detergent formulations. Silicone surfactant PEG/PPG-19/19 Dimethicone was found to be the best surfactant for D₅ drycleaning detergents.

Keywords: Decamethylcyclopentasiloxane(D₅), dimethicone, silicone surfactant, 3D HLB, drycleaning

1. 서 론

현재 널리 사용되고 있는 드라이클리닝 용제인 석유계 용제, 염소계 용제(perchloroethylene, PCE 또는 Perc) 및 불소계 용제는 인체와 환경에 대한 유해성 문제가 계속 대두되어 점차 사용이 규제되고 있다. 특히 PCE는 인체 노출 시 어지럼증, 피로감, 두통, 피부 및 점막자극 등의 문제를 일으키며 반복적 노출 시에는 간 손상 및 호흡부전 등의 심각한 문제를 일으킨다. 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)는 1995년에 PCE를

인간에 대한 발암가능 물질(probably carcinogenic to humans)로 분류하였다¹⁾. 우리나라에서는 상업용 드라이클리닝 용제로 대부분 석유계용제를 사용하고 있는데, 이는 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)로 오존 생성 원인 물질이며, 미국 독성물질 관리 프로그램(National Toxicology Program, NTP)에서 흡입 발암성이 확인된 바 있다. 따라서 드라이클리닝 대체 용제의 개발 및 드라이클리닝을 대체할 수 있는 세탁 방법이 연구되고 있으나 아직은 여러 가지 면에서 미흡한 상황이다. 드라이클리닝을 대체할 수 있는 세탁방법으로는 특수 세탁기와 세제를 사용한 전문적 웨트클리닝^{2,3)}이 대안으로 제시되고 있고, 대체 용제로는 이산화탄소(CO₂)^{4,5)}, Green Earth[®](decamethylcyclopentasiloxane)⁶⁾, Rynex[™](Dipropylene

[†]Corresponding author: Chunhee Kim (chunhee@hnu.kr)

Tel.: +82-42-629-7524 Fax.: +82-42-629-8335

©2014 KSDF 1229-0033/2014-9/209-217

Glycol t-Butyl Ether)⁷⁾, Solvair(Dipropylene Glycol n-Butyl Ether)⁸⁾, 고인화점 탄화수소계 용제(EcoSolv[®], PureDry[®], Shell Sol)등이 개발되었다⁹⁾.

최근 미국 일리노이 환경기금운영위원회(Drycleaner Environmental Response Trust Fund Council of Illinois)는 친환경 드라이클리닝 용제로 이산화탄소(CO₂), Propylene Glycol Ether(DPnB:Solvair) 및 Green Earth[®] 3가지를 인정하였다¹⁰⁾. 이 중 Green Earth는 decamethyl-cyclopentasiloxane(D₅) 실리콘 오일로 미국 Green Earth[®] Cleaning사에서 개발한 친환경 드라이클리닝 용제로 현재 그린 드라이클리닝 시스템에서 제한적으로 사용되고 있다⁶⁾. Green Earth[®]는 2007년 IFI(International Fabricare Institute)로부터 인체와 환경에 대한 영향에서 우수등급을 받았으며, 광범위한 연구 결과 Environment Canada도 2012년에 Green Earth[®]는 인체와 환경에 대해 안전하므로 규제가 필요 없다는 결론을 내렸다^{11,12)}. Dow Corning은 2년간의 광범위한 연구 결과, 고농도 D₅에 노출된 암컷 실험실 쥐에서 자궁종양과 간에 이상이 생겼다고 2003년 보고하였으나¹³⁾, Silicones, Environmental, Health and Safety Council(SEHSC)는 재연구를 통하여 이는 인간에게는 적용되지 않으며 일상적 환경에서 인체에 대한 위험성은 없다고 결론지었다¹⁴⁾.

따라서 D₅의 인체와 환경에 대한 안전성은 확보되었다고 생각할 수 있으나 D₅를 이용한 세척성과 D₅ 차지법(charge system)에 이용될 수 있는 전용 드라이클리닝세제에 대한 연구는 거의 없는 상태이다. 또한 국내에서는 D₅를 상업용 그린클리닝에 한때 사용하였으나 세척성 부족 등으로 현재는 사용되지 못하고 있는 실정이므로, D₅의 드라이클리닝 세척성을 향상시키기 위한 세제 개발이 시급하다 하겠다. 드라이클리닝세제는 세척력 향상을 위한 차지법을 적용하거나 세탁물 중의 수분으로 인한 세균증식과 악취 방지용으로 첨가되는데, 석유계와 PCE는 1-2%, D₅는 0.25-0.5% 첨가된다. 드라이클리닝세제는 주로 주 계면활성제와 보조 계면활성제의 혼합으로 이루어지므로 1차적으로 성능이 우수한 주 계면활성제를 찾고 2차적으로 주 계면활성제에 보조 계면활성제를 첨가하여 세척성을 더욱 향상시킬 수 있는 주 계면활성제/보조 계면활성제 조합을 찾아야 한다. Kim¹⁵⁾은 D₅의 드라이클리닝 세척성과 재오염성을 기존의 드라이클리닝용 용제인 석유계와 염소계(PCE) 용제의 드라이클리닝 세척성과 재

오염성과 비교 고찰하여 다음의 연구 결과를 발표하였다. 석유계 용제나 PCE의 경우 친유성 계면활성제 첨가 시 세척성은 향상되고 재오염성은 낮아졌으나 D₅의 경우는 계면활성제의 친수성/친유성(HLB: hydrophile-lipophile balance)에 관계없이 대부분의 비이온계 계면활성제에서 세척성은 저하되고 재오염성은 크게 나타났다. 따라서 D₅의 경우는 계면활성제의 선택에 있어서 기존의 HLB 개념 보다는 친실리콘성 개념이 추가된 Three Dimensional HLB(3D HLB)¹⁶⁻¹⁹⁾를 고려하여야 한다. 즉, 기존의 비이온계 계면활성제의 친수성/친유성 보다는 친수성/친실리콘성을 갖는 실리콘계 계면활성제를 활용하는 것이 효과적이라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 상업용 드라이클리닝 점에서 사용되고 있는 시판 드라이클리닝세제를 사용하여 D₅의 세척성과 재오염성을 기존 드라이클리닝 용제인 석유계용제, PCE와 비교하고 더 나아가 D₅의 세척성을 향상시킬 수 있는 드라이클리닝세제 개발을 위한 새로운 실리콘계 계면활성제의 세척성과 재오염성에 대해 연구하고자 한다. 또한 후속 연구로 면직물이나 T/C 직물의 D₅ 드라이클리닝 세척성 및 본 연구에서 개발된 드라이클리닝세제용 주 계면활성제의 세척성을 향상시킬 수 있는 보조 계면활성제를 개발하여 친환경 드라이클리닝 용제인 D₅ 상업용 드라이클리닝 시스템에의 적용 가능성에 대해 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

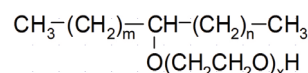
시험용 원포 EMPA217(unsoiled test cloth, wool fabric, muslin, washed)과 오염포 EMPA107(EMPA standard soiling, wool soiled with carbon black/olive oil)은 Testfabrics, Inc. USA에서 구입하여 사용하였으며, EMPA217의 평균 표면반사율은 77.9%, EMPA107의 평균 표면반사율은 22.0% 이었다. 이들의 물리적 특성은 전보²⁰⁾에 보고되었다. 카본 블랙(carbon black, HIBLACK 5L)은 코리아카본블랙(주)에서 샘플을 제공받아 사용하였고 평균 입자크기=35nm, pH=8.9이었다.

석유계용제는 대전세탁협회, PCE는 삼성화공약품(대전)에서 구입하였다. D₅ 실리콘 용제는 한국신에츠실리콘(주)²¹⁾에서 구입하였으며, 제품명은 KF995

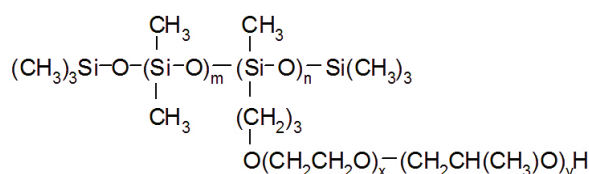
이고 이들의 물리적 특성과 화학구조는 전보¹⁵⁾에 보고되었다.

습식세탁용 세제는 KS 합성세제(KS M 2715)를 한국의류시험연구원에서 구입하여 사용하였고, 시판 드라이클리닝세제는 석유계용 2종(commercial detergent 1 & 2), PCE용 2종(commercial detergent 3 & 4), D₅용 1종(commercial detergent 5)을 사용하였다. Commercial detergent 1 & 3은 화인InC(대전), commercial detergent 2 & 4는 크린스타상사(고양)에서 구입하였고, commercial detergent 5는 금호세탁소(김해)에서 샘플을 제공 받아 사용하였다. Commercial detergent 1,2,3 & 4의 성분은 정확히 알려져 있지 않으나 비이온계 계면활성제가 주 계면활성제이고, 여기에 약간의 양이온계 보조 계면활성제가 첨가된 것으로 알려져 있다. 한때 D₅의 시판 드라이클리닝세제로 사용되었던 commercial detergent 5는 비이온계 계면활성제인 C₁₂₋₁₄O(CH₂CH₂O)₃H(secondary alcohol, surfactant 1)이 주 계면활성제로 약90%를 차지하고, 여기에 보조 계면활성제로 glycol ether 약10%와 양이온계 계면활성제 약 0.1-0.2%가 첨가된 것으로 알려져 있다. D₅의 세척성을 향상시키기 위한 드라이클리닝세제 개발을 위해 4종의 계면활성제(surfactant 1-4)를 선정하여 실험하였다. Commercial detergent 5의 주 계면활성제인 surfactant 1²²⁾은 금호세탁소(김해)에서, 실리콘계 계면활성제인 surfactant 2-4는 Dow Corning Korea²³⁾((주)우진트레이딩(안양)에서 샘플을 제공 받

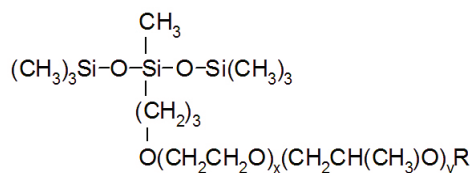
아 사용하였으며 특성은 Table 1, 화학구조는 Scheme 1-3과 같다.



Scheme 1. Chemical structure of surfactant 1(SOFTANOL 30); m+n=9~11, x=3.



Scheme 2. Chemical structure of rake-type silicone surfactants; surfactant 2 (DC BY 11-030) : x=y=average19
surfactant 3 (DC 5225C) : x=y=average18.
*m & n : not known



Scheme 3. Chemical structure of a trisiloxane surfactant; surfactant 4 (DC 5200) : x=y=average18, R=lauryl(C12).

Table 1. Characteristics of surfactants: SOFTANOL30 & DOW CORNING® Silicone surfactants

Product name	INCI name	Emulsion type	Description	% Actives	Specific gravity (25°C)
Surfactant 1 SOFTANOL30	C12-14 Sec-Pareth-3 (C12-14 secondary alcohol)	W/O	Slightly yellow clear, Liquid Nonionic surfactant	100%	0.932
Surfactant 2 DC BY 11-030	PEG/PPG-19/19 Dimethicone	W/O, W/Si, W/Si microemulsions	Clear 50% dispersion of high molecular weight silicone surfactant(polyoxyethylene/polyoxypropylene) in D ₅	50%	0.98
Surfactant 3 DC 5225C	PEG/PPG-18/18 Dimethicone	W/O, W/Si, Multiple	Low molecular weight surfactant in D ₅	10.5%	0.956
Surfactant 4 DC 5200	Lauryl PEG/PPG-18/18 Methicone	W/O, W/Wax, W/O/W Multiple	Liquid alkylmethyl siloxane copolyol of lauryl-(C12) and polyether-modified siloxane	100%	0.896

앞에서 설명했듯이 surfactant 1은 D₅의 시판 드라이클리닝세제(commercial detergent 5)의 주 계면활성제로 사용되었으나 성능 부족으로 D₅의 상업적 적용이 어려웠으므로, 기본적으로 surfactant 1보다 성능이 우수한 계면활성제를 찾는 것이 중요하다 하겠다. 모든 세제와 계면활성제는 정제과정 없이 제공된 대로 사용하였다.

2.2 세척시험

원포 EMPA217(unsoiled test cloth, wool fabric, muslin, washed)과 오염포 EMPA107(EMPA standard soiling, wool soiled with carbon black/olive oil)를 5x10cm² 크기로 잘라서 표면반사율을 측정한다.

습식세탁 시험은 Terg-O-Tometer를 사용하여 1.0g/l 계면활성제 수용액 1000ml에 오염포 4매씩 넣고 40℃ 40cpm으로 20분간 세탁한다. 같은 조건에서 증류수 1000ml로 3분간 2회 헹군 후 자연 건조한다.

드라이클리닝 시험은 Launder-O-meter를 사용하여 1.0g/dl 계면활성제 용제용액 100ml에 오염포 1매, 10개의 stainless steel ball을 표준병에 넣고 실온에서 20분간 세척한 후 깨끗한 용제로 3분간 1회 헹군 후 공기 중에서 자연건조 한다. 물 첨가 시 드라이클리닝 시험은 증류수를 0.5ml 또는 1.0ml 첨가한 후 드라이클리닝 시험과 동일한 방법으로 실험한다. 건조 후 각 세척포의 표면반사율을 측정한다.

표면반사율은 색차계(Color and Color Difference Meter, Model TC-3600, Tokyo Denshoku Co., Ltd.)로 Y 값을 측정하며, 원포, 오염포, 세척포의 표면반사율로부터 다음의 Kubelka-Munk 식(2)에 의해 세척률을 계산한다.

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots\dots\dots (1)$$

$$D_{k/s}(\%) = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

where,
R : surface reflectance
D : detergency
(K/S)_o : *K/S* value for original cloth
(K/S)_s : *K/S* value for soiled cloth
(K/S)_w : *K/S* value for washed cloth

2.3 재오염성 시험

습식세탁 재오염성 시험은 Terg-O-Tometer를 사용하여 1.0g/l 계면활성제 수용액 1000ml에 원포 4매, carbon black 0.1g/l를 넣고 40℃ 40cpm으로 20분간 작동한다. 같은 조건에서 증류수 1000ml로 3분간 2회 헹군 후 자연 건조한다.

드라이클리닝 재오염성 시험은 Launder-O-meter를 사용하여 1.0g/dl 계면활성제 용제용액 100ml에 원포 1매, carbon black 0.01g/dl, 10개의 stainless steel ball을 표준병에 넣고 실온에서 20분간 회전시킨 후 깨끗한 용제로 3분간 1회 헹군 후 자연건조한다. 물 첨가 시 드라이클리닝 재오염성 시험은 증류수를 0.5ml 또는 1.0ml 첨가한 후 드라이클리닝 재오염성 시험과 동일한 방법으로 실험한다. 건조 후 각 재오염포의 표면반사율을 측정한다. 원포와 재오염포의 반사율은 색차계로 Y값을 측정하여 다음 식(3)에 의해 재오염률을 계산한다.

$$Soil\ Redeposition(\%) = \frac{Ro - Rsr}{Ro} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

where,
Ro : surface reflectance for original cloth
Rsr : surface reflectance for soil redeposited cloth

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제의 구조와 특성

4종의 계면활성제(surfactant 1, 2, 3 & 4)의 특성과 구조는 Table 1과 Scheme 1-3에 나타나 있다. Surfactant 1은 탄화수소계 친유기에 3몰의 ethylene oxide가 부가된 일반 비이온계 계면활성제이다. Surfactant 2와 3은 친실리콘 특성을 갖는 dimethicone (polydimethylsiloxane:PDMS) 구조를 갖고 있으며, surfactant 2는 평균 19몰, surfactant 3는 평균 18몰의 ethylene oxide와 propylene oxide가 각각 부가된 실리콘계 비이온계 계면활성제이다.

Scheme 2에서 보듯이 m과 n은 알려져 있지 않으나 surfactant 2는 분자량이 크고 surfactant 3는 분자량이 작다는 것으로 볼 때(Table 1) surfactant 2는 m과 n의 값이 크고, surfactant 3은 m과 n의 값이 작다는 것을 알 수 있다. Surfactant 4는 trisiloxane 구조를 갖는 lauryl methicone의 유도체로 평균 18몰의 ethylene oxide와 propylene oxide가 각각 부가된 실

리콘계 비이온계 계면활성제이다. 이들 계면활성제의 친수성, 친유성 및 친실리콘성을 알아보기 위해서 HLB 및 3D HLB¹⁶⁻¹⁹⁾를 살펴보면 다음과 같다. 기존의 HLB는 직선개념으로 이 직선의 양 끝을 물과 탄화수소계 오일로 하는 반면, 3D HLB는 직각삼각형의 각 꼭짓점을 물, 탄화수소계 오일, 실리콘 오일로 하고 가장 긴 선분인 이 직각삼각형의 빗변이 기존의 HLB를 나타내는 것으로 한다. 직각삼각형의 각 변은 0-20으로 하고 X는 친수성, Y는 친유성, Z는 친실리콘성으로 한다. 아래의 식(4-7)에 의해 대략적인 친수성, 친유성, 친실리콘성을 계산할 수 있다.

$$HLB = \frac{\% \text{ hydrophile by weight of molecule (\% ethylene oxide)}}{5} \dots (4)$$

HLB = hydrophile-lipophile balance
hydrophile = water-loving portion

In 3D HLB

$$X = \frac{\% \text{ hydrophile by weight of molecule (\% ethylene oxide)}}{5} \dots (5)$$

$$Y = \frac{\% \text{ lipophile by weight of molecule (\% alkyl and propylene oxide)}}{5} \dots (6)$$

$$Z = 20 - X - Y \dots (7)$$

X = coordinate of hydrophile(water-loving portion)

Y = coordinate of lipophile(oil-loving portion)

Z = coordinate of siliphile(silicone-loving portion)

위의 식(4)에 의해 계산한 결과 surfactant 1의 HLB=7.9이었다. 실리콘계 계면활성제인 surfactants 2-4의 경우는 3D HLB를 계산해야 되는데, surfactants 2와 3은 m과 n 값이 알려져 있지 않아서, 3D HLB를 계산할 수는 없었고 surfactant 4는 계산할 수 있었다. Surfactant 4의 3D HLB는 위의 식(5-7)에 의해 X=6.9, Y=10.6, Z=2.5로 계산되었으므로 친실리콘성 보다는 친유성이 강하여 water-in-oil(W/O) 에멀전을 형성하리라 예측할 수 있다. 또한 surfactant 2는 m과 n의 값이 크므로, 친실리콘성이 강하고 surfactant 3은 m과 n의 값이 작으므로 친실리콘성이 약할 것이라 예측할 수 있으나, HLB값은 친수성/친유성/친실리콘성 부분의 무게비 뿐 아니라 계면활성제의 구조와도 관련이 있으므로 결과를 실험으로 확인할 필요가 있다.

3.2 시판 드라이클리닝용 세제 첨가 시 석유계, PCE, D₅ 용제에서의 드라이클리닝 세척성

모직물 오염포 EMPA107의 드라이클리닝 세척성이 Table 2에 표시되었다. 세제가 첨가되지 않았을 경우의 세척성은 PCE drycleaning > 석유계 drycleaning > D₅ drycleaning > 습식세탁 순이었다.

습식 세척성은 세제가 첨가되지 않았을 때 매우 낮아 음의 세척성(negative detergency)을 나타내나 KS 합성세제가 첨가되었을 때 77.3%로 급격히 향상되었다. 그러나 이때 모직물이 심하게 수축되고 손상된 것이 육안으로 쉽게 확인되므로 실제로 모직물을 기존의 방법으로 습식 세척하는 것은 불가능하다고 보인다. 석유계 용제로 드라이클리닝 시험을 했을 경우, commercial detergent 1, 2가 첨가되

Table 2. Detergency of soiled wool cloth in water and drycleaning solvents

	Detergency(%)				Detergency with 1% water(%)			
	Water	Petroleum solvent	PCE	D ₅	Water	Petroleum solvent	PCE	D ₅
Without detergents	-23.0(4.4)	54.1(0.8)	72.6(0.8)	48.5(4.4)	62.8(1.7)	73.5(0.5)	64.2(0.9)	
KS detergent	77.3(0.8)	-	-	-	-	-	-	-
Commercial detergent 1	-	81.8(0.1)	-	-	80.2(0.5)	-	-	-
Commercial detergent 2	-	79.5(0.8)	-	-	64.4(3.3)	V	-	-
Commercial detergent 3	-	-	81.3(0.8)	-	-	85.0(0.4)	-	-
Commercial detergent 4	-	-	78.8(1.2)	-	-	84.1(0.6)	-	-
Commercial detergent 5	-	-	-	66.3(2.1)	-	-	-	41.1(5.9)

*() : represent standard deviations

면 세척성이 54.1% → 81.8%와 54.1% → 79.5%로 각각 향상되었고, PCE 드라이클리닝 세척성은 commercial detergent 3, 4가 첨가되었을 때 72.6% → 81.3%와 72.6% → 78.8%로 향상되었다. D₅ 드라이클리닝 세척성도 commercial detergent 5가 첨가되면 48.5% → 66.5%로 향상되었다. 이와 같이 습식세탁과 드라이클리닝에서 세제 첨가 시 세척성이 월등히 향상된 것을 알 수 있다. 그러나 드라이클리닝 용제에 1% 물이 첨가된 경우는 용제나 세제의 종류에 따라 다른 결과를 보여준다. 석유계 용제의 경우 commercial detergent 1, 2가 첨가되면 세척성이 62.8% → 80.2%와 62.8% → 64.4%로 각각 향상되었고, PCE 드라이클리닝 세척성은 commercial detergent 3, 4가 첨가되었을 때 73.5% → 85.0%와 73.5% → 84.1%로 향상되었다. 반면, D₅ 드라이클리닝 세척성은 commercial detergent 5가 첨가되면 64.2% → 41.1%로 저하되었다. 드라이클리닝에서의 수분은 수용성 오염을 제거하기 위해 소량 첨가되거나(차지법, charge system) 세탁물 중에 있던 수분이 용제로 들어가는 경우이므로 대부분의 드라이클리닝에서 용제에 수분이 존재한다고 생각해야한다. 따라서 적절한 드라이클리닝세제를 선택하는 것이 매우 중요하다고 하겠다.

Figure 1은 세제가 없을 경우 용제에 0.5%와 1.0%의 물이 첨가되었을 때의 드라이클리닝 세척성을 보여준다. 대부분의 경우 석유계 용제, PCE, D₅에 물이 첨가되었을 때 세척성이 향상되며, 특히 D₅의 세척성은 물이 첨가되면 석유계 용제의 세척성 보다 우수함을 보여준다.

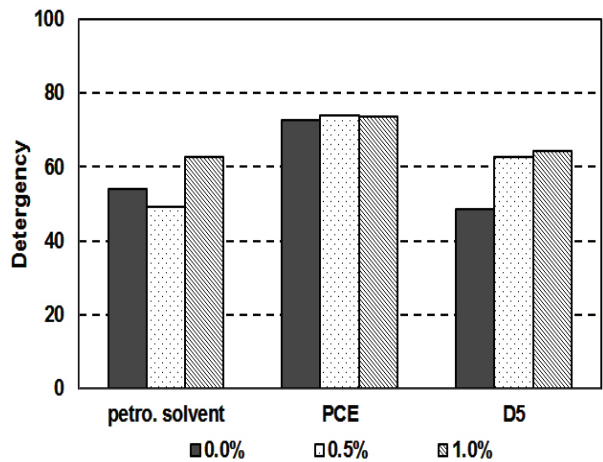


Figure 1. Added water effects on detergency of soiled wool cloth without detergents in drycleaning solvents.

3.3 시판 드라이클리닝용 세제 첨가 시 석유계, PCE, D₅ 용제에서의 재오염성

모직물 원포 EMPA217의 재오염성 결과가 Table 3에 제시되었다. 세제가 첨가되지 않았을 경우의 재오염성은 PCE drycleaning < 석유계 drycleaning < D₅ drycleaning < 습식세탁 순으로 PCE의 재오염방지 효과가 가장 우수하였다.

습식세탁의 경우 KS 합성세제가 첨가되면 재오염성은 90.4% → 28.3%로 급격히 낮아졌고, 석유계 용제에 commercial detergent 1, 2가 첨가되었을 때는 63.6% → 5.2%와 63.6% → 7.1%로 급격히 낮아졌다. PCE의 경우도 commercial detergent 3, 4가 첨가되면 59.4% → 5.4%와 59.4% → 19.1%로 낮아졌고 D₅의 경우도 commercial detergent 5가 첨가되면 72.6%

Table 3. Soil redeposition of wool cloth in water and drycleaning solvents

	Soil redeposition(%)				Soil redeposition with 1% water(%)			
	Water	Petroleum solvent	PCE	D ₅	Water	Petroleum solvent	PCE	D ₅
Without detergents	90.4(0.2)	63.6(1.5)	59.4(1.1)	72.6(1.9)	59.7(0.5)	49.3(0.6)	65.6(0.5)	
KS detergent	28.3(2.3)	-	-	-	-	-	-	-
Commercial detergent 1	-	5.2(0.7)	-	-	15.0(1.9)	-	-	-
Commercial detergent 2	-	7.1(0.6)	-	-	62.8(1.7)	-	-	-
Commercial detergent 3	-	-	5.4(0.8)	-	-	0.3(0.5)	-	-
Commercial detergent 4	-	-	19.1(1.2)	-	-	0.9(1.0)	-	-
Commercial detergent 5	-	-	-	13.8(1.3)	-	-	-	68.0(0.5)

*() : represent standard deviations

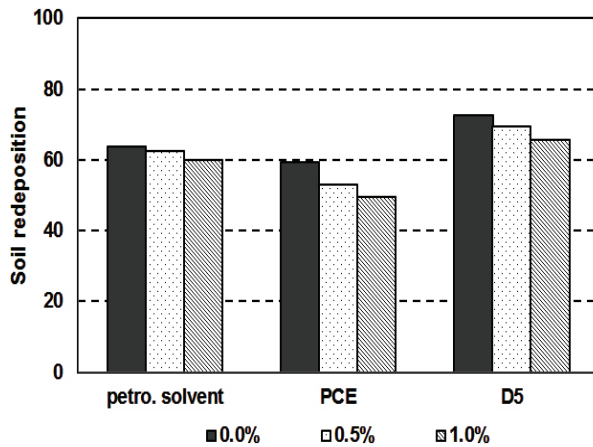


Figure 2. Added water effects on soil redeposition of wool cloth without detergents in drycleaning solvents.

→13.8%로 낮아진 것을 알 수 있다. 1%의 물이 첨가되면 용제와 세제의 종류에 따라 재오염성은 많이 달라진다. 석유계 용제의 경우 commercial detergent 1이 첨가되면 재오염성은 59.7% → 15.0%로 저하되나 commercial detergent 2가 첨가되면 오히려 59.7% → 62.8%로 높아져서 세제의 재오염방지 효과가 없었다. PCE의 경우 commercial detergent 3, 4가 첨가되면 재오염성은 49.3% → 0.3%와 49.3% → 0.9%로 현저히 저하되어 계면활성제 효과가 매우 좋았다. 반면 D₅의 경우는 commercial detergent 5가 첨가되면 재오염성이 65.6% → 68.0%로 높아져서 세제의 효과가 없었다. 이는 앞의 Table 2와 같은 경향으로 용제에 물이 첨가되었을 시 commercial detergent 2, 5는 효과가 좋지 않았다.

세제가 첨가되지 않았을 때, 용제에 물 첨가가 재오염성에 미치는 효과를 보면 석유계용제, PCE, D₅ 모두 재오염성이 소폭 감소하는 것을 Figure 2에서 볼 수 있었다.

3.4 D₅ 용제의 드라이클리닝 세척성 향상을 위한 드라이클리닝세제용 실리콘계 계면활성제

계면활성제가 첨가되지 않았을 경우와 4종의 계면활성제가 첨가되었을 경우의 드라이클리닝 세척성을 Figure 3에 제시하였다.

용제에 물이 첨가되지 않았을 경우, 계면활성제 무첨가 시와 비교하면 surfactant 1은 드라이클리닝 세척성이 소폭 향상되었고, surfactant 2는 월등히 향상된 것을 알 수 있다. 반면 surfactant 3, 4는 계면활성제 무첨가 시와 비교하여 세척성이 저하되었

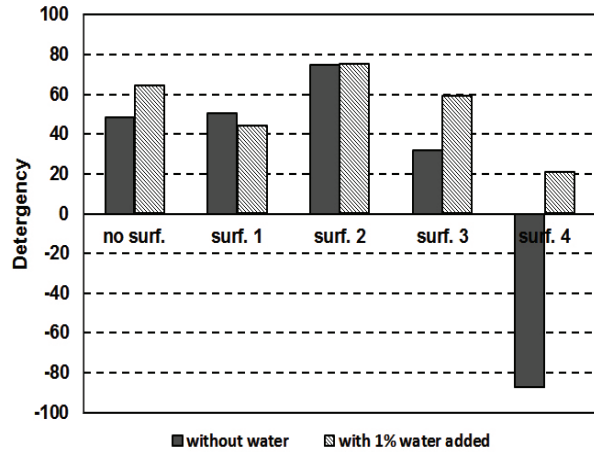


Figure 3. Surfactants effect on detergency of soiled wool cloth in D₅ with/without water.

고 특히 surfactant 4는 음의 세척성을 나타내었다.

용제에 1%의 물이 첨가된 경우, 계면활성제 무첨가 시와 비교해 보면 surfactant 2만 드라이클리닝 세척성이 향상되었고, 나머지 3개의 계면활성제 surfactant 1, 3, 4는 드라이클리닝 세척성이 저하되었다. 이는 앞에서 설명했듯이 surfactant 2만 친실리콘성이 강하여 water-in-silicone(W/Si) 에멀전이 가능하기 때문이라 생각된다. 따라서 surfactant 2는 D₅의 세척성을 향상시키기 위한 드라이클리닝세제용 주 계면활성제로서 매우 좋은 후보 계면활성제라 하겠다. 또한 surfactant 1과 commercial detergent 5의 물 무첨가 시 드라이클리닝 세척성을 비교하면, surfactant 1은 50.7%이고 commercial detergent 5는 66.3%이므로 보조 계면활성제 첨가 시 세척성이 향상된 것을 알 수 있었다.

3.5 D₅ 용제의 재오염방지 효과 향상을 위한 드라이클리닝세제용 실리콘계 계면활성제

계면활성제 무첨가 시와 surfactant 1-4, 4종의 계면활성제를 첨가한 경우의 재오염성이 Figure 4에 나타나 있다.

용제에 물이 첨가되지 않았을 경우, surfactant 1, 2는 재오염방지 효과가 우수하였고 특히 surfactant 2의 재오염방지 효과는 매우 우수하였다. 반면 surfactant 3, 4는 계면활성제 첨가 시 재오염성이 급격히 높아져서 재오염방지 효과가 전혀 없었다. 용제에 물이 첨가되면 다른 결과를 보여주는데, surfactant 1, 4는 재오염방지 효과가 없었고, surfactant 2, 3은 재오염방지 효과가 좋았다. 특히 surfactant 2

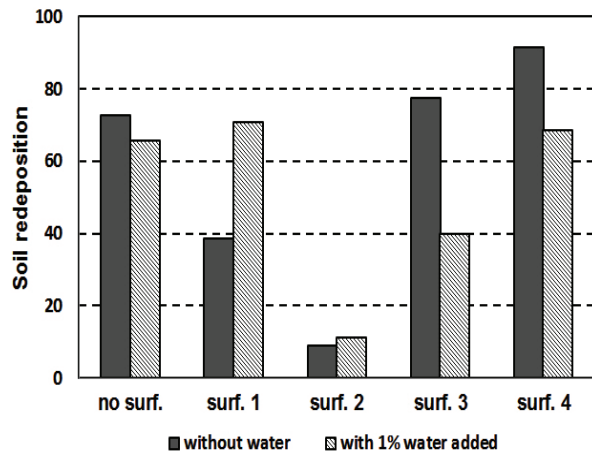


Figure 4. Surfactants effect on soil redeposition of wool cloth in D₅ with/without water.

의 재오염방지 효과는 매우 우수하였다. 이와 같이 surfactant 2를 사용하였을 때는 세척성과 재오염방지 효과가 크게 향상될 뿐만 아니라 모직물의 수축이나 손상이 전혀 나타나지 않아, surfactant 2는 최고의 D₅ 드라이클리닝세제용 후보 계면활성제라 하겠다. 또한 surfactant 1과 commercial detergent 5의 물 무첨가 시 재오염성을 비교하면, surfactant 1은 38.5%이고, commercial detergent 5는 13.8%이므로 보조계면활성제 첨가 시 재오염방지 효과가 향상된 것을 알 수 있었다.

따라서 드라이클리닝용 세제 개발 시 surfactant 2의 세척성과 재오염방지 효과를 더욱 향상시키기 위한 적절한 보조계면활성제의 연구를 후속연구로 계획하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 시판 드라이클리닝세제 첨가 시 석유계 용제, PCE, 친환경 실리콘계 용제(D₅)의 드라이클리닝 세척성을 비교 고찰하였다.

모직물 원포는 EMPA217, 모직물 오염포는 EMPA107을 사용하였고, 시판 드라이클리닝세제로는 석유계 용제용 2종(commercial detergent 1 & 2), PCE용 2종(commercial detergent 3 & 4), D₅용 1종(commercial detergent 5)을 사용하였다. 또한 D₅의 드라이클리닝 세척성을 향상시키기 위한 드라이클리닝세제 개발을 위하여 4종의 계면활성제(surfactant 1-4)가 연구되었다. 4종의 계면활성제 중 1종은 일반 비이온계 계면활성제로 한때 D₅용 시판 드라이클리닝세제의 주 계면활성제로 사용되었던 것이고, 다른 3종은 실리콘계 계면활성제였다.

실험결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

1. 모직물 오염포의 세척성은 세제가 첨가되지 않았을 경우 PCE drycleaning > 석유계 drycleaning > D₅ drycleaning > 습식세탁 순이었다. 습식세탁과 드라이클리닝 모두에서 시판 세제 첨가 시 세척성이 월등히 향상되었다.
2. 드라이클리닝 용제에 1% 물이 첨가된 경우는 용제나 세제의 종류에 따라 다른 결과를 보여준다. 석유계 용제와 PCE의 드라이클리닝 세척성은 시판 드라이클리닝세제가 첨가되었을 때 향상되나, D₅ 드라이클리닝 세척성은 시판 드라이클리닝세제가 첨가되면 반대로 저하되었다.
3. 세제가 첨가되지 않았을 경우, 모직물 원포의 재오염성은 PCE drycleaning < 석유계 drycleaning < D₅ drycleaning < 습식세탁 순으로 PCE의 재오염방지 효과가 가장 우수하였다. 습식세탁과 드라이클리닝 모두에서 시판 세제 첨가 시 재오염방지 효과가 월등히 향상되었다.
4. 드라이클리닝 용제에 1%의 물이 첨가되면 용제와 세제의 종류에 따라 재오염성은 많이 달라진다. 특히 D₅의 경우는 시판 드라이클리닝세제가 첨가되면 재오염성이 높아져서 세제의 효과가 없었다.
5. 세제가 첨가되지 않았을 경우, 용제에 0.5%와 1.0%의 물이 첨가되면 드라이클리닝 세척성은 대부분의 경우 향상되며 특히 D₅의 세척성은 석유계용제의 세척성 보다 우수하였다. 또한 재오염성도 소폭 감소하였다.
6. 실리콘계 계면활성제인 surfactant 2(PEG/PPG- 19/19 Dimethicone)는 용제에 물이 첨가되지 않은 경우나 첨가된 경우 모두 드라이클리닝 세척성이 월등히 향상되었다. 또한 재오염방지 효과도 가장 우수하여 D₅의 드라이클리닝 세척성을 향상시키기 위한 최고의 드라이클리닝세제용 후보 계면활성제이다.

감사의 글

이 논문은 2013학년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다. 또한 실험용 샘플을 제공해 주신 코리아카본블랙(주), 금호세탁소, Dow Corning Korea((주)우진트레이딩)에도 감사드립니다.

References

1. Frequently Asked Questions About Drycleaning (EPA 744-K-98-002, June 1998), <http://www.epa.gov> 2014.04.07.
2. J. Onasch, A Feasibility and Cost Comparison of Perchloroethylene Dry Cleaning to Professional Wet Cleaning: Case Study of Silver Hanger Cleaners, Bellingham, Massachusetts, *J. Cleaner Production*, **19**, 477(2011).
3. R. Scheer and D. Moss, Wet Cleaning, *The Environmental Magazine* 2011, <http://emagazine.com> 2014.07.12.
4. M. J. E. Roosmalen, G. F. Woerlee, and G. J. Witkamp, Surfactants for Particulate Soil Removal in Dry-cleaning with High-pressure Carbon Dioxide, *J. Supercritical Fluids*, **30**, 979(2004).
5. D. Rotman, CO₂ Drycleaning Makes Debut, *Chemical Week*, **159**(23), 38(1997).
6. <http://greenearthcleaning.com> 2014.02.07.
7. Rynex-3 Dry Cleaning Solvent, Material Safety Data Sheet, Equinox Chemicals.
8. <http://www.solvairecleaning.com> 2014.04.07.
9. Compare Dry Cleaning Solvents, <http://sfenvironment.org> 2014.02.07.
10. IDERTF Newsletter 2012, <http://www.cleanupfund.org> 2014.04.07.
11. Assessment of the Human Health Risk and the Environmental Fate and Effect of Green Earth[®] (Decamethylcyclopentasiloxane, D₅) Used in Dry Cleaning, Prepared for the Drycleaner Environmental Response Trust Fund of Illinois(DERTFI) By Green Earth[®] Cleaning, 2006.
12. <http://www.ec.gc.ca> 2014.02.07.
13. Alternative Dry Cleaning Method May Be Unsafe, <http://body1.com/news> 2014.02.07.
14. Fact Sheet: D5 in Dry Cleaning(SEHSC Fact Sheet 1204), <http://greenearthcleaning.com> 2014.02.07.
15. C. Kim, Detergency and Soil Redeposition of Wool Fabric in Eco-friendly Drycleaning Solvent (Decamethylcyclopentasiloxane), *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(2), 138(2012).
16. P. Somasundaran, S. C. Mehta, and P. Purohit, Silicone Emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, **128/130**, 103/109(2006).
17. A. J. O'Lenick, Silicone Emulsions and Surfactants, *J. Surfactants Deterg.*, **3**(3), 387(2000).
18. A. J. O'Lenick and J. K. Parkinson, Applying the Three-Dimensional HLB System, *Cosmet. Toiletries*, **112**(11), 59(1997).
19. A. J. O'Lenick and J. K. Parkinson, Three-Dimensional HLB, *Cosmet. Toiletries*, **111**(10), 37(1996).
20. C. Kim, Improvement of Liquid Wetting and Retention Properties of Wool Fabric in Nonionic Surfactant Solutions, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(2), 7(2009).
21. <http://www.shinetsu.net> 2014.04.07.
22. <http://www.shokubai.co.jp/en> 2014.04.07.
23. <http://www.dowcorning.com> 2014.04.07.