

혼합 계면활성제의 계면활성에 관한 연구

정 혜 원

인하대학교 가정대학 의류학과

The Surface Activities of Surfactant Mixtures

Hae Won Chung

Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Inha University

(1994. 3. 2 접수)

Abstract

The changes of surface activities in the aquaous solutions of mixed surfactants composed of linear sodium dodecylbenznesulfoate (LAS), polyoxyethylene nonyl phenylether (PE, EO=10) and polyethylene glycol monolauryl ether (LE, EO=25) have been studied. Addition of nonionic surfactants to LAS reduces the surface tension, especially at the lower concentration than cmc. The interfacial tension of olive oil/LAS was lower than the other surfactant solutions. The removal of triolein from cotton fabrics by nonionic surfactants and mixtures is higher than by LAS. The addition of NaCl to surfactant solutions even though reduces surface tension smaller but enhances oil removal more than that of CaCl₂.

I. 서 론

우리가 세탁에 사용하는 세제는 계면활성제를 주성분으로하고 여기에 여러가지 조제가 첨가되어 있다. 주로 이용되는 계면활성제는 음이온계면활성제와 비이온계면활성제이다. 이 두 계면활성제는 그 특성이 달라서 음이온 계면활성제는 거품성이 좋고, 온도 변화에 예민하지 않으며, 고풍오염의 세척성이 좋으나 내경수성이 좋지 않다. 그러나 비이온계면활성제는 거품이 적고, 내경수성이 좋고, 지용성오염의 세척성이 좋으나 온도의 변화에 민감하다¹⁾. 이와 같은 상호 보완

적인 성격 때문에 세탁용 세제는 대부분이 음이온계면활성제와 비이온계면활성제가 혼합되어 있다. 세척성이 우수한 세제를 개발하기 위해서는 계면활성제의 성질에 대한 연구가 필수적이다. 그러나 지금까지 이루어진 대부분의 연구는 단독 계면활성제의 성질에 대한 것 또는 혼합계면활성제라 하더라도 계면활성제 제조시에 발생하는 넓은 분포의 탄소수에 대한 영향을 보기 위하여 같은 계열의 계면활성제에서 탄소수가 다른 것이 혼합된 것에 대한 것이 대부분으로, 계면활성제의 종류가 다른 것이 혼합에 관해서는 최근에야 관심을 갖게 되었다²⁻⁶⁾. 계면활성제 분자는 계면에 흡착하며 일정 농도 이상에서는 미셀을 형성하기 때문에 계면활성제의 수용액은 다른 화합물의 수용액의 성질과는 매우 다르다. 혼합 계면활성제의 수용액에서 계면과 미셀을 이루는 계면활성제의 구성은 전체적인 계

본 연구는 인하대학교 1992년도 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

면활성제의 혼합비와는 매우 다를 수 있으므로, 일상 생활에서 이루어지는 세척 과정에서 계면활성제의 역할을 규명하기 위해서는 혼합 계면활성제 용액의 성질을 조사하여야 한다.

본 연구에서는 혼합 계면활성제의 계면활성을 알아보기 위하여 세제에 가장 많이 이용되는 음이온계의 sodium dodecylbenzene sulfonate, polyoxyethylene 을 가지는 비이온계의 alcohol ethoxylate와 nonylphenol polyoxyethylene ether를 선택하여 혼합 비율에 따른 표면장력, oleic acid의 ester가 주성분이며 지용성 액체 물질인 olive油와의 계면장력, 그리고 radio tracer로 標識한 triolein의 세척성도 조사하였으며 염을 첨가했을 때의 표면장력과 세척성의 변화도 살펴보았다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

사용한 시료는 triolein의 세척성을 실험하기 위한 시험포로 市販 면직물과 스테이플絲로 제직된 폴리에스테로 직물 (Test fabrics, No. 777)을 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다. 시험포의 전처리로 면직물은 액비 30 : 1의 10% 탄산나트륨용액에서 3시간 동안 끓이고, 폴리에스테로직물은 액비 30 : 1의 0.2% sodium laurylsulfate와 0.2% 포름산 용액으로 80°C에서 30분간 처리한 후 충분히 수세하였다. 그 후 자연건조하고 3.5 cm × 7.5 cm로 잘라 벤젠 : 에탄올 = 2 : 1의 共沸혼합용액으로 8시간 속스렛추출을 하였다. 지용성오염과 함께있는 고형오염의 세척성을 알아보기 위해서는 EMPA101 (cotton, St. Gallen, Switzerland)을 5 × 10 cm로 잘라 냉장고에 보관하며 사용하였다.

Table 1. Characteristics of Fabrics

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

시약으로 계면활성제는 sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS, 東京化成), polyoxyethylene nonylphenylether (PE, EO=10, 東京化成), polyethylene glycol monolauryl ether (LE, EO=25, 東京化成), 오염으로는 triolein (65%, Sigma), glycerol tri(1-¹⁴C) oleate (Radio chemical center, Amersham), 계면장력을 측정하기 위한 olive oil은 시판하는 순수한 것, scintillation 용액은 2,5-diphenyl oxazol (ppo, Merck), 2-2'-p-phenylene bis (5-phenyl oxazol) (popop, Merck)을 사용하였으며 그 외에 시약은 일급을 사용하였다.

2. 표면장력 및 계면장력의 측정

표면장력 및 계면장력의 측정에는 Wilhelmy plate 형의 표면장력계 (Kyowa CBVP-A3, Japan)를 사용하였다.

계면활성제의 표면장력은 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 5 × 10⁻⁵, 10⁻⁵ M/L의 농도의 LAS, PE, LE 각각과 LAS: PE, LAS: LE를 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3의 몰비율로 40°C에서 측정하였다. 또한 염의 첨가에 의한 영향을 알아보기 위하여 농도 10⁻³ M/L의 계면활성제용액에 0.1% (W/V)의 NaCl 또는 CaCl₂를 가하여 표면장력을 측정하였다.

계면장력은 상온(22 ± 1°C)에서 농도 10⁻³ mol/L의 계면활성제용액과 olive oil간의 계면장력을 측정하였다.

3. 세척

1) 오염

Triolein의 세척성을 실험하기 위한 오염은 triolein을 toluene에 10% (W/V)가 되도록 용해하고, 이 오염액에 100 μl의 방사도가 0.02 μCi가 되도록 ¹⁴C-triolein을 가하였다. 이 때 비방사도는 대략 25,000 counts per minute (cpm)가 되었다. 이와 같은 오염액을 시험포에 100 μl씩 micropipet으로 균일하게 點滴하고 냉장고에 24시간 보관한 후 세척에 사용하였다.

2) 세척

세척은 Terg-O-Tometer (Yasuda Seiki, Japan)를 사용하여, 한 개의 세척비이커에 세액 600 ml와 오염 포 3매를 넣고 40°C에서 80 rpm으로 20분간 세척한

후에 동일 온도에서 2분씩 2회 행구고 자연건조하였다. 세척한 시험포는 6.0g의 ppo와 0.1g의 popop를 1000 ml의 toluene에 용해하여 만든 scintillation용액 18 ml와 함께 scintillation vial에 넣어 liquid scintillation counter (Beckman LS 5000 TD, USA)로 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

지용성오염이 포함된 고형오염의 세척성은 EMPA 시험포를 triolein과 같은 방법으로 세척한 후 색차계 (Tokyo Denshoku TC-1, Japan)로 세척 전후 시험포의 Y값을 측정하고 다음 식에 따라 세척율을 계산하였다.

$$\text{세척율 (\%)} = \frac{Y_w - Y_s}{Y_o - Y_s} \times 100$$

여기서 Y_o = 백면포의 Y값

Y_s = 오염포의 Y값

Y_w = 세척포의 Y값

III. 결과 및 고찰

1. 표면장력 및 계면장력

1) 혼합 계면 활성제의 표면장력의 변화

음이온계인 LAS와 비이온계의 PE 그리고 LE와의 혼합 비율을 달리 했을때 농도에 따른 표면장력은 Fig. 1, Fig. 2와 같다.

Fig. 1에서 LAS를 단독으로 사용했을 때에는 cmc가 10^{-3} mol/L 부근이나 뚜렷하지 않고, 농도가 10^{-2} mol/L까지 증가하도록 표면장력은 계속 감소하였다. 이는 p-dodecylbenzene sulfonate의 이성체 즉 alkyl기에서 α 탄소 위치에 가지를 가지면 표면장력이 계속 감소하며 가지를 갖지 않으면 cmc이상의 농도에서 더 이상 감소하지 않는데¹⁾, 일반적으로 linear dodecylbenzene sulfonate는 2-phenyl 또는 그 이상의 위치에 phenyl가 부착되어 있기 때문에 표면장력이 계속적으로 감소한 것이다. PE 단독 또는 PE/LAS혼합물에서의 cmc는 뚜렷하며 PE의 첨가비율이 증가할수록 cmc가 낮아진다. 즉 cmc는 PE 25/LAS 75에서 10^{-4} mol/L, PE 50/LAS 50와 PE 75/LAS 25에서

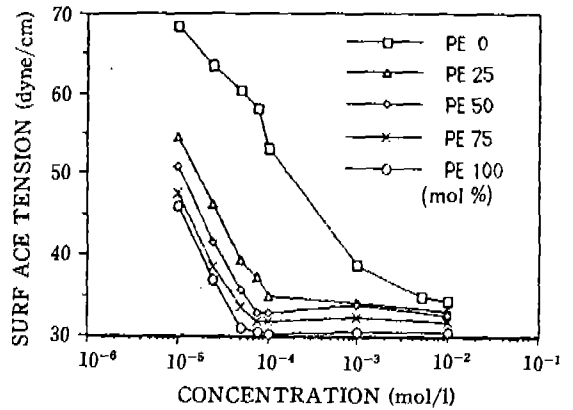


Fig. 1. Surface tension of LAS/PE as a function of concentration.

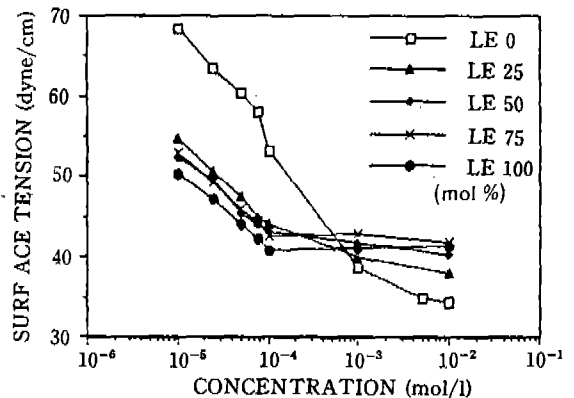


Fig. 2. Surface tension of LAS/LE as function of concentration.

7.5×10^{-5} mol/L이며 PE단독일 때는 5×10^{-5} mol/L이다.

표면장력을 낮추기 위해서는 LAS에 비이온계면활성제인 PE를 첨가하는 것이 매우 효과적인데 이는 비이온계면활성제의 cmc가 낮고 efficiency가 좋기 때문이며, 특히 낮은 농도일수록 비이온계면활성제를 첨가하면 표면장력이 크게 저하하였는데 이것은 cmc이하의 낮은 농도에서 음이온계면활성제에 비이온계면활성제를 첨가하면 친수기의 배열에 전기적인 차단효과 (shielding effect)를 가져와서 흡착력이 증가하기 때문이다²⁾. Cmc이상의 농도에서의 표면장력도 LAS보다 PE가 낮아서 LAS에 PE를 첨가하는 비율이 커짐에 따라 표면장력은 감소하였다.

Fig. 2에서 LE의 cmc는 10^{-4} mol/L로 뚜렷하며 LAS의 cmc보다 낮다. LAS에 LE를 첨가한 LE 75/LAS 25, LE 50/LAS 50에서도 cmc는 LAS보다 낮은 농도인 10^{-4} mol/L로 뚜렷하나, LAS의 혼합비율이 높은 LAS 75/25에서는 LAS의 영향이 커서 cmc가 뚜렷하지 않고 농도의 증가시 표면장력이 계속 감소하였다.

LAS에 LE를 첨가할 때에 표면장력은 10^{-4} mol/l 이하의 낮은 농도에서는 LAS보다 감소하였으며, 이 농도에서는 LAS보다 LE의 표면장력이 낮아 LAS에 LE를 첨가하는 비율이 높아지면 표면장력이 더욱 감소하나, LAS와 LE 각각의 cmc 이상의 농도에서의 표면장력은 LAS가 LE보다 낮으므로 이 농도에서는 LAS에 LE를 첨가하는 비율이 작은 것의 표면장력이 비교적 낮다. 이상의 결과에서 볼 때 LAS의 농도가 특히 낮을 때에 비이온 계면활성제를 첨가하면 표면장력을 더욱 낮출 수 있음을 알 수 있다.

2) 전해질이 표면장력에 미치는 영향

세척의 목적으로 계면활성제를 사용하는 대부분의 경우에 세액 속에는 우리 몸에서 분비된 오염으로부터, 또는 물속에 녹아있는 염류가 포함되게 된다. 그러므로 염의 존재가 음이온(LAS)과 비이온(LE)의 혼합 계면활성제의 표면장력에 미치는 영향을 조사하였는데, 계면활성제 농도는 10^{-3} mol/L이며 첨가한 염의 농도는 1.0%일 때의 결과는 Fig. 3과 같다.

중성염을 이온계면활성제의 용액에 첨가하면 cmc의

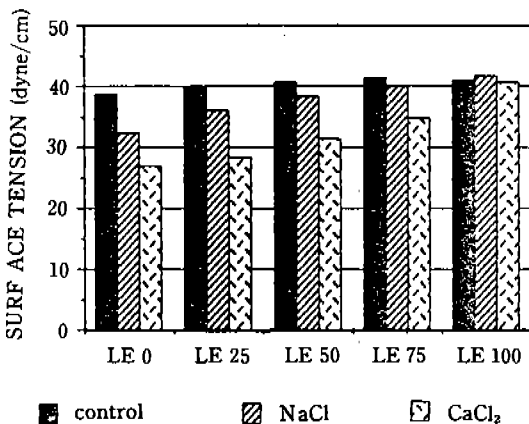


Fig. 3. Effects of electrolytes on the surface tension of LAS/LE solutions.

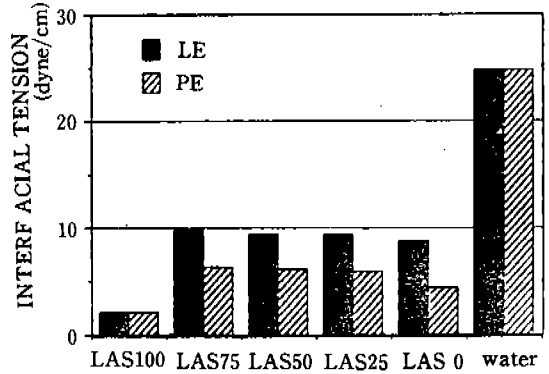


Fig. 4. Interfacial tension between olive oil and surfactant mixtures.

저하를 가져올 뿐 아니라, 용액의 이온 농도가 증가하면 계면에 흡착한 계면활성제의 이온화된 친수기에 대한 이온이 흡착하여 전기 이중층이 압축되고, 이로 인하여 계면활성제 간의 반발력이 감소하게 되어 이온계면활성제의 흡착이 증가하게 되므로 표면장력이 감소하게 된다. 본 실험에서도 중성염의 첨가시에 음이온 계면활성제는 표면장력이 감소하며 NaCl보다 CaCl₂에서 그 효과가 더 크나, 비이온계면활성제 용액에서는 표면장력의 변화가 거의 없으며, 음이온과 비이온계면활성제의 혼합시에는 비이온 계면활성제의 비율에 비례하여 표면장력의 감소효과는 줄어들었다. 이 결과로부터 LAS와 LE의 혼합계면활성제 용액에서 계면 흡착은 한 계면활성제가 주도적으로 일어나는 것이 아니라 용액의 주농도(bulk concentration)와 비례하여 일어나는 것을 알 수 있다.

3) 계면장력의 변화

계면활성제 용액과 olive oil간과의 계면장력을 25°C에서 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. Olive oil을 구성하는 지방산은 76%가 oleic acid로 많은 양의 triolein을 함유하며 그 외의 조성 지방산으로는 palmitic acid, stearic acid 등이 있다. Olive oil의 표면장력은 22.9 dyne/cm이며, 물과의 계면장력은 24.9 dyne/cm이다. 그러나 olive oil과 계면활성제의 계면장력은 10^{-3} mol/L의 계면활성제 농도에서 LAS/oil 2.2 dyne/cm, PE/oil 4.5 dyne/cm, LE/oil 8.9 dyne/cm 순서로 표면장력과 달리 LAS가 가장 작고 PE, LE 순서로 커지게 된다. 이것은 계면활성제 용액이 접하고 있는 공기와 oil의 성질이 달라서 계면활성

제의 종류에 따른 흡착량이 달라지기 때문이다. LAS와 비이온 계면활성제를 혼합하였을 때의 계면장력은 negative synergism으로 단독 계면활성제보다 계면장력이 커졌으며, LAS의 혼합 비율이 크면 오히려 계면장력이 증가하는 경향을 보이는데 이것은 계면활성제의 종류에 따라 계면에서의 흡착량이 달라지기 때문으로 생각된다.

2. 세척성

1) Triolein의 세척성

LAS, PE, LE, LAS 25/PE 75, LAS 25/LE 75 계면활성제의 농도가 다를 때에 ¹⁴C로 標識한 triolein의 면직물에서의 세척성은 Fig. 5, 스테이플絲로 제작한 폴리에스테르직물에서의 세척성은 Fig. 6과 같다.

면직물에서 triolein의 세척성을 살펴보면 10⁻⁴ mol/L 이상의 농도에서는 PE>LE>LAS>/PE>LAS/LE>LAS와 같은 순서를 보이며 LAS보다 비이온계면활성제의 세척성이 우수하다. Fort[®] 등은 cellulose film에서 비극성인 tristearate의 제거에는 0.01 mol/L의 농도에서 nonylphenyl polyethylene glycol과 sodium lauryl sulfate를 사용하여 실험한 결과 비이온계면활성제보다 음이온계면활성제가 더욱 효과적이라고 결론지었으나 실제로 그 차이는 매우 적었다. 또한 정⁹⁾은 tripalmitin을 40°C에서 세척할 때에 SLS, Na-laurate보다 polyethylene glycol mono-p-nonylphenylether (EO=10)의 세척성이 우수함을 보고하였다. 이와 같은 결과에서 볼 때 기질이 cellulose라도 기질의 상태, 오염의 조성, 오염의 상태와 기계력 등

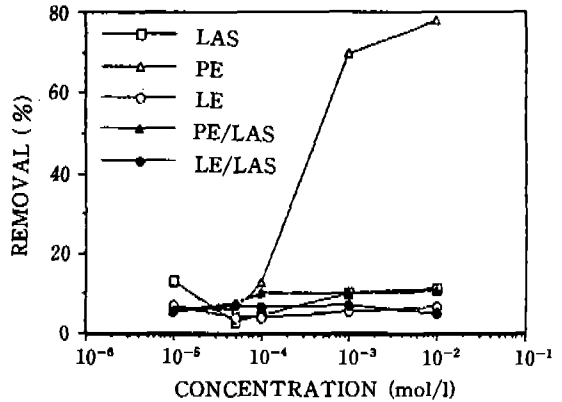


Fig. 6. Removal of triolein from PET fabric.

에 따라 지용성 오염의 세척성에 미치는 계면활성제의 효과는 다르게 나타나는 것으로 보여진다. 면직물에서 triolein의 세척성은 LAS에 비이온계면활성제인 PE 또는 LE를 첨가시에 LAS 단독인 경우보다 세척성이 상승함을 알 수 있다.

폴리에스테르직물에서 triolein의 세척성은 PE가 월등히 우수하며 그 외에 LAS와 LE는 농도가 높아져도 세척성이 증가하지 않으며 혼합시의 상승효과도 나타나지 않는다(Fig. 6). PE의 세척성이 우수한 것은 cmc가 낮고 가용화력이 크기 때문이며, olive oil과의 계면장력에서 LAS가 매우 낮은 값을 보이거나 triolein의 세척성은 PE보다 매우 낮게 나타나는데 이는 olive oil이 triolein 외에 다른 성분을 가지고 있기도 하지만 triolein의 제거는 오염과 세액의 계면장력이 크게 영향을 미치는 rolling up 뿐아니라 solubiliza-

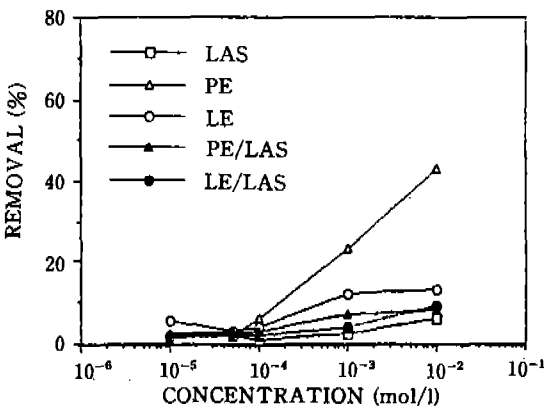


Fig. 5. Removal of triolein from cotton fabric.

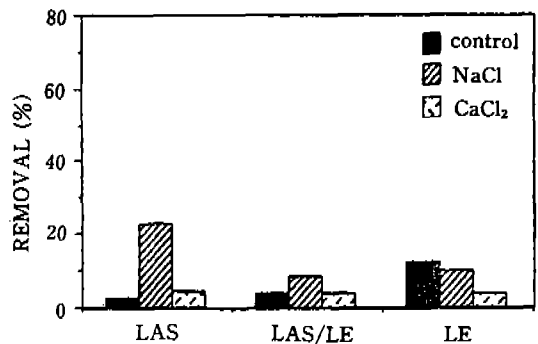


Fig. 7. Removal of triolein from cotton fabric in the presence of electrolytes added LAS/LE solution.

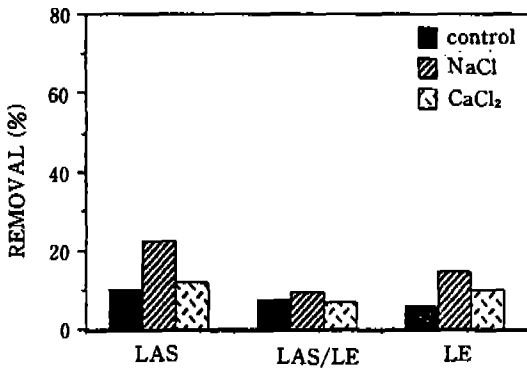


Fig. 8. Removal of triolein from PET fabric in the electrolytes added LAS/LE solution.

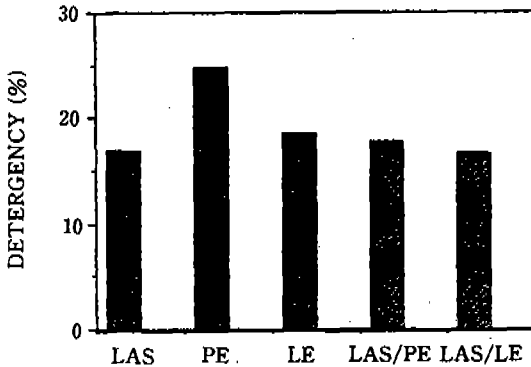


Fig. 9. Detergency of EMPA 101 in mixed surfactants.

tion도 중요한 기구로 작용하는 것으로 생각된다. LE는 ethylene oxide의 수가 매우 커서(EO=25) HLB가 17로 너무 높아 지용성오염의 제거가 충분치 않은 것으로 보여진다.

계면활성제 용액에 염이 첨가되었을 때 triolein의 세척성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험한 결과는 면직물에서는 Fig. 7, 폴리에스테르직물에서는 Fig. 8과 같다. 이 때 염은 1%의 NaCl 또는 CaCl₂이며 계면활성제는 농도 10⁻³ mol/L의 LAS, LE와 LAS 25/LE 75를 사용하였다.

면직물에서 triolein의 세척성에 미치는 전해질의 영향은 계면활성제와 전해질의 종류에 따라 다른데, 음이온계인 LAS에서는 전해질의 첨가시에 세척성이 증가하는데 특히 NaCl의 첨가시에는 큰 증가를 보였으며, CaCl₂는 2가 염으로 NaCl보다 표면장력은 더욱

감소됨에도 세척성은 NaCl보다 매우 낮다. 그 원인은 LAS에서 전해질의 첨가시 cmc의 저하를 가져오게 되어 세척성이 증가하나, 계면활성제의 Ca염은 용해성이 저하할 뿐 아니라 CaCl₂를 첨가하면 전기 이중층의 지나친 압축으로 오염과 기질 간의 전기적인 반발력이 작아지게 되어 재오염되기 때문이다. 비이온계면활성제인 LE는 표면장력에서 전해질의 영향이 거의 나타나지 않는데 세척성에서는 NaCl과 CaCl₂의 첨가시에 세척성이 감소하였으며 CaCl₂의 첨가시에는 LAS, LE, LAS/LE에서 모두 비슷한 값을 보인다.

폴리에스테르직물에서 LAS의 세척율이 면직물보다 큰데 이는 폴리에스테르의 음하전성이 작아 흡착이 많기 때문이며, CaCl₂ 첨가시에 폴리에스테르직물에서는 전기이중층의 영향이 적어 triolein의 세척율이 크게 감소하지 않는다.

2) 고형오염의 세척성

LAS와 LE, PE가 혼합된 계면활성제용액에 지용성오염과 함께 고형오염이 제거되는 정도를 알아보기 위하여 EMPA 101의 세척성을 실험한 결과는 Fig. 9와 같다. EMPA 101은 면직물에 올리브油, 펄리칸 墨, 트라간드고무를 오염시킨 것으로 세척성은 색차계의 Y값으로 구하였으므로 고형오염의 제거율과 밀접한 관계가 있다. 면직물에서 고형오염의 세척성은 음이온계면활성제가 비이온계면활성제 보다 우수하다고 하나, 본 연구에서는 고형오염의 세척성도 비이온계인 PE와 LE가 음이온계인 LAS보다 우수하고 계면활성제의 종류에 따라서는 triolein 단독의 세척성보다는 그 차가 적으며, LAS/PE, LAS/LE에서는 LAS와 거의 같은 정도의 세척성을 보여 triolein의 세척성과 비슷한 경향을 보인다. 이는 고형오염이 지용성오염층에 부착되어 있는 경우가 많기 때문일 것이다.

IV. 결 론

우리가 사용하는 세제는 세척성을 높이기 위하여 음이온계면활성제와 비이온계면활성제가 혼합되어 있으므로 계면활성제의 혼합시에 계면활성의 변화를 조사하기 위하여 LAS, PE와 LE를 농도와 혼합비율을 달리한 표면장력, olive oil과의 계면장력 그리고 triolein과 EMPA오염포의 세척성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

표면장력은 LAS에 PE를 첨가하면 감소하며, LE는 cmc이상의 농도에서는 LAS보다 표면장력이 높지만 저농도에서는 표면장력이 낮아 혼합시에도 효과적이다. olive oil과의 계면장력은 LAS가 PE, LE보다 작으며 혼합시엔 더욱 큰 값을 보인다.

Triolein의 세척성은 먼지물에서는 LAS보다 PE와 LE가 우수하며 혼합시에는 LAS보다 증가하였고, 폴리에스테르직물에서는 PE만 뛰어나다. 고형오염의 세척성은 먼지물에서 LAS 보다 PE와 LE가 우수하나 혼합시에는 LAS와 비슷하다.

NaCl과 CaCl₂를 첨가하면 LAS는 표면장력이 감소하여 특히 CaCl₂의 효과가 크나, 비이온계면활성제는 그 영향이 없으며, 혼합시에는 비이온계면활성제의 비율에 따라 감소효과가 줄어들었다. 세척성도 LAS에서 염의 영향이 크며, NaCl의 첨가시엔 크게 증가하나 CaCl₂의 증가율은 NaCl보다 작다.

참 고 문 헌

- 1) Raney, K.H., Optimization of Nonionic/Anionic Surfactant Blends for Enhanced Oily Soil Removal, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 525
- 2) Schwuger, M.J., Effects of Adsorption on Detergency Phenomena:II, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 265 (1982)
- 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) Suri, S.K., Thankur, M.S. and Bhardwaj, S., The Mixed Surfactant System of Linear Alkylbenzene Sulfonate and Alpha Olefin Sulfonate, *J. Am. Oil Chem.*, **70**, 59 (1993)
- 7) Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, p.226
- 8) Fort, T., Billica, H.R. and Grindstaff, T.H., Studies of Soiling and Detergency, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 354 (1968)
- 9) 정혜원, 綿布에서 Triglyceride 單獨 汚染의 洗滌性에 關한 研究, 대한 가정학회지, **23**, 19 (1985)