

油性汚染의 洗滌性에 關한 研究(第 3 報)

— 液晶形成에 의한 液體油性汚染의 洗滌性 —

金 榮 熙 · 鄭 斗 鎮

釜山大學校 家政大學 衣類學科

Studies on the Detergency of Oily Soils (Part III)

- Detergency of Liquid Oily Soils by the Formation of Liquid Crystal -

Young Hee Kim · Doo Jin Chung

Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National University

(1994. 12. 22 접수)

Abstract

The interaction and detergency between liquid oily soil and surfactant solution were studied by the mechanism of formation of liquid crystal(LC).

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:

In the phase diagram of SDS/oil/Water system, the area of liquid crystalline phase region were in the order of SDS/triolein/water < SDS/oleic acid/water < SDS/mixture of triolein and oleic acid/water.

In the system of oleic acid alone or mixture of triolein and oleic acid contacted with SDS solution, the LC phase was formed right after or after some time with SDS concentration. But in a case of triolein alone, the LC phase was not formed although the concentration of the SDS solution was relatively high.

The detergency of model oily soils were seldom changed with temperature, and the detergency of oleic acid was very high compared to that of the triolein.

The detergency of mixed soil was improved with the increase of the ratio of oleic acid in the mixture.

I. 緒 論

油性물질이 계면활성제 수용액과 접촉해서 제거되는

과정에 대해서는 여러 모델이 제안되고 있으며 대표적인 것이 Adam^{1,2)}의 톨링업기구, McBain³⁾, Ginn^{4,5)} 등의 계면활성제 및 셀에 의한 可溶化기구, Scott⁶⁾의 비누 형성기구, Lawrence⁷⁻⁹⁾의 液晶형성기구 등이다.

그중 근래에 들어서 유성오염의 세척에 있어서 계면활성제 수용액과 유성오염과의 접촉계면에서의 계면활성제, 물, 유성오염으로 이뤄지는 液晶相의 형성이 중

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

요한 역할을 하고 있다는데 관심이 모아지고 있다.

액정형성에 의한 세척기구는 Lawrence에 의해 처음 제시되었다. Lawrence⁷⁻⁹⁾는 계면활성제/유성오염/물 3성분계에서 형성되는 액정이 세척계에서의 오염제거에 기여하고 있다고 주장하였으며, 계면활성제가 수용액으로 부터 유성오염의 내부로 침투하여 油/水 계면에 흡착되어 액정을 형성하고 계면의 활성제 농도가 용액중의 농도보다 크기 때문에 물이 계속 침투하여 액정이 팽윤되어 파괴되고 때로는 myeline형을 형성하여 수용액중으로 分散되어 들어간다고 보고하였다. 또한 이 액정은 점도가 매우 크며, 여기에 부탄올, 톨루엔 등을 첨가하면 액정이 쉽게 용해한다는 것을 현미경관찰에 의하여 확인하였다.

阿部¹⁰⁾ 등은 음이온/비이온계면활성제의 濃厚수용액의 相圖, DSC측정, 편광현미경관찰, 형광분광광도계의 의한 최대형광파장의 측정 등으로 이들의 상거동과 액정의 구조에 대하여 보고한 바 있으며, 荻野¹¹⁾ 등은 SDS/도데칸올/물 3성분계의 상태도 및 도데칸올의 농도변화에 따르는 엔탈피변화의 측정으로부터 이들 3성분계 혼합물은 可溶化領域-乳化領域-液晶形成領域으로 변화해 간다고 보고하였다. 이밖에도 유성오염의 세척에 있어서 3성분 액정의 영향에 대해서는 여러 보고¹²⁻²⁰⁾가 있다.

실제 유성오염의 세척은 유성오염 및 계면활성제의 종류, 농도, 조제등에 크게 영향을 받고 복잡하게 관련되어 있으므로 그 기구는 간단하지 않다.

따라서 본 연구에서는 유성오염의 세척기구해명의 일환으로서 前報²¹⁾에 이어 액체 유성오염의 모델로 非極성의 트리올레인과 極성의 올레산을 선정하여 이들의 단독 및 혼합계에 있어서 액정형성과정을 관찰하여 洗滌機構와 관련지워 고찰하였다.

II. 實 驗

1. 試料 및 試藥

1) 試驗布

前報²²⁾와 같다.

2) 試藥

前報²¹⁾와 같다.

2. 實驗方法

1) SDS/油性汚染/물 3成分系의 相圖作成

前報²²⁾와 같은 방법으로 관찰하고 相圖를 작성하였다.

2) 液晶形成過程의 顯微鏡觀察

모델유성오염과 20% SDS수용액을 slide glass상에서 접촉시킨 후 편광필터를 삽입한 현미경으로 액정의 형성과정을 25°C에서 관찰하였다.

3) 示差走査熱量(DSC)測定

시차주사열량계(SSC 5200H, SEIKO, Japan)를 사용하여 액체시료 측정용의 알루미늄팬에 모델 유성오염 4 μ l와 20% SDS수용액 4 μ l를 각각 단독 및 혼합하여 밀봉한 다음 질소기류하에서 5°C/min로 -20°C까지 냉각한 후 1°C/min로 昇溫하면서 측정하였다.

4) 汚染布의 製作과 洗滌實驗

前報²¹⁾와 같다.

5) 洗滌率의 算出

前報²¹⁾와 같다.

III. 結果 및 考察

1. SDS/油性汚染/물 3成分系의 相圖

前報²²⁾의 방법에 의하여 관찰한 3성분계의 상분포도

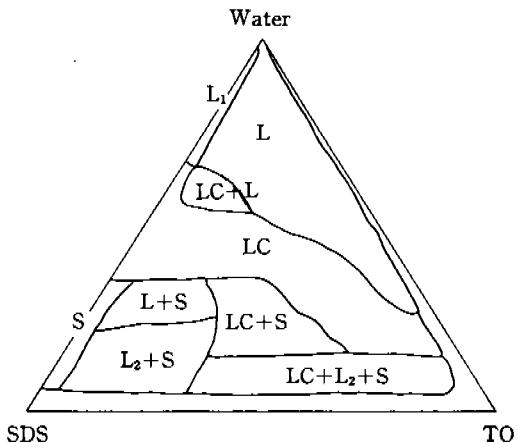


Fig. 1. Triangular phase diagram for the SDS/TO/water system at 25°C.

(L, L₁, L₂, LC, and S indicate the liquid, aqueous micellar phase, nonaqueous reversed micellar phase, liquid crystalline phase, and solid SDS, respectively.)

부터 상도를 작성하였으며, 이를 Fig. 1~3에 나타내었다.

여기에서 L은 용액상, L₁은 물이 많은 영역에서 소량의 유성오염이 물에 가용화되어 친수성기가 외측으로 향한 구상미셀을 만들고 있는 정상미셀상, L₂는 유성오염이 많은 영역에 있어서 미셀내부에 물이 가용화되어 친수성기가 내측으로 향하고 있는 구상미셀을 만들고 있는 역미셀상, LC는 편광현미경하에서 광학이방성이 확인된 액정상, S는 SDS의 결정상을 포함하는 용액상을 나타내고 있다.

상도작성 결과 SDS/TO/물, SDS/TO/OA/물 및

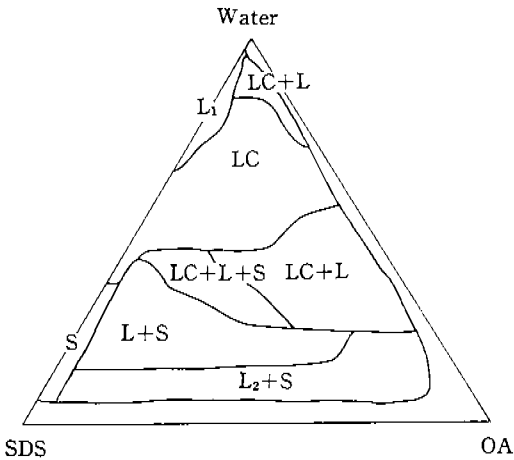


Fig. 2. Triangular phase diagram for the SDS/OA/water system at 25°C.

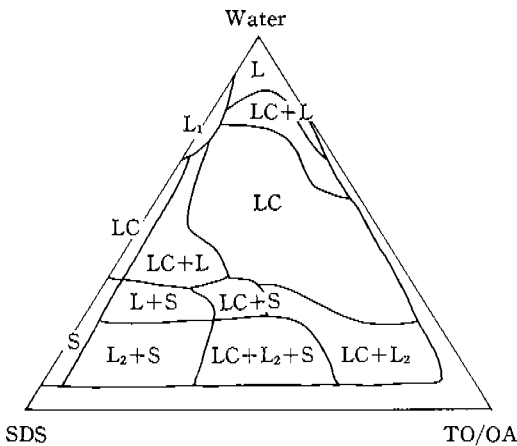


Fig. 3. Triangular phase diagram for the SDS/TO/OA/water system at 25°C.

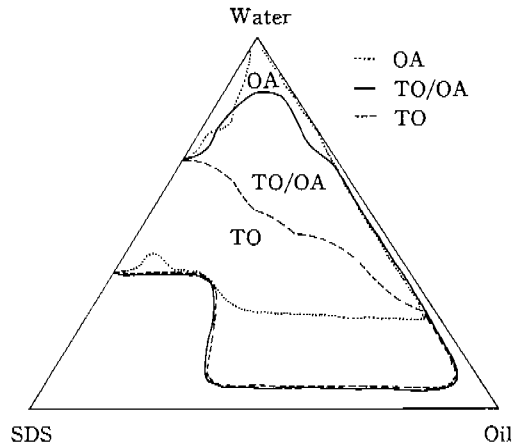


Fig. 4. LC phase area in the SDS/model oily soil/water system at 25°C.

SDS/OA/물 모든 계에서 액정영역이 존재하였으며 편광현미경 확인에서 oily streak texture, mosaic texture 등의 lamellar형 액정과 fanlike texture, angular texture 등의 hexagonal형 액정²³⁾ 모두가 관찰되었다.

액정은 SDS/TO/물 계에서는 SDS농도가 비교적 높고, TO의 농도가 높은 영역에서 생성되며, SDS/OA/물 계에서는 SDS의 농도가 비교적 낮은 영역에서 부터 액정이 형성되어 SDS의 넓은 농도범위에 걸쳐 분포하고 있다.

SDS/TO/OA/물 계에서 액정이 존재하는 영역은 SDS/TO/물 계와 SDS/OA/물 계의 액정영역을 합한 것과 거의 같은 범위에서 액정이 존재하였으므로, TO와 OA를 혼합함으로써 단독의 경우 보다 액정영역이 크게 확대되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 OA, TO, TO/OA와 SDS수용액계에서의 액정이 존재하는 영역을 일괄하여 나타낸 것이다. 前報²²⁾에서의 고체 유성오염의 경우와 비교해 볼 때 상온에서도 상당히 넓은 영역에 걸쳐 액정이 분포하고 있음을 알 수 있다.

2. 液晶 形成過程의 觀察

Fig. 5, 6은 25°C에서 모델유성오염과 SDS수용액을 접촉시켰을 때의 액정형성과정을 관찰한 현미경사진이다.

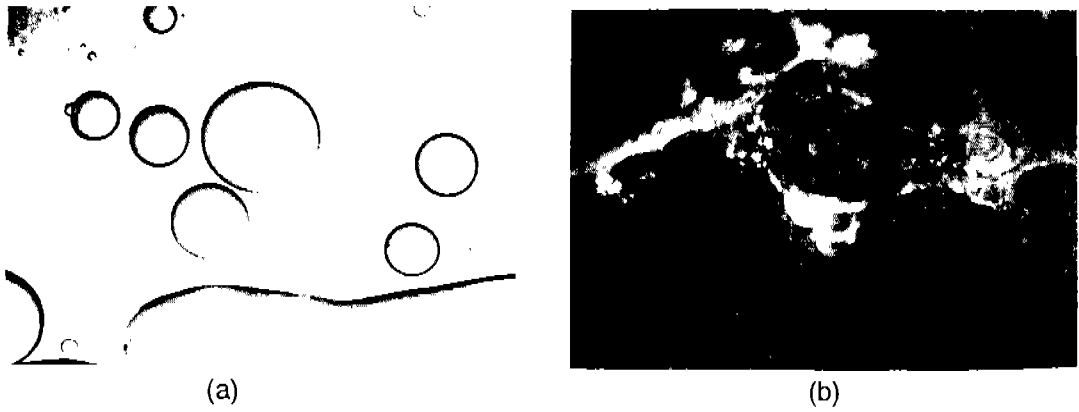


Fig. 5. Microphotographs of the LC phase of OA in 0.5% SDS solution at 25°C ($\times 100$).
(a) right after (normal microscopic)
(b) after 30 min. (crossed polarized)

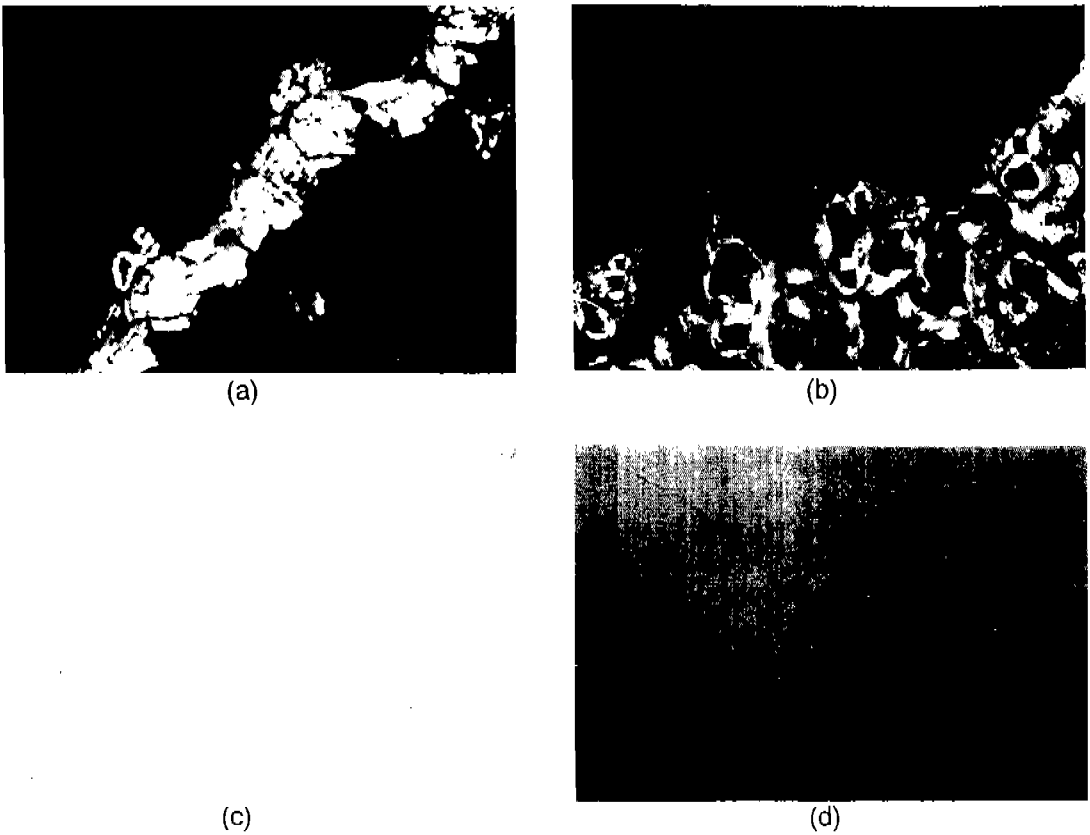


Fig. 6. Microphotographs of the interface between oily soil models and 20% SDS solution at 25°C ($\times 100$).
(a) OA (crossed polarized) (b) TO/OA (crossed polarized)
(c) TO (normal microscopic) (d) TO (crossed polarized)

OA의 경우는 SDS농도 0.5%에서 접촉 즉시 乳化가 일어나고, 약 30분 후에 액정형성이 관찰되었으며, 5%수용액에선 乳化和 액정형성이 동시에 일어나고, SDS농도 10%와 20%에선 액정형성만이 관찰되었다.

TO의 경우는 SDS농도 0.5~20%의 범위에서 액정형성의 과정은 관찰되지 않았다. 이는 TO의 極性이 낮고 分子間력이 약해서 액정이 형성되기 어렵기 때문이라고 생각되며, 이 결과는 III-1의 相圖 고찰에서 시료의 상당히 넓은 조성범위에 걸쳐 액정이 존재했던 것과는 일치되지 않고 있다. 그 이유로서는, 상도 작성에서는 80°C에서 충분히 혼합한 후 그 온도에서 24시간 靜置하고, 다시 관찰온도에서 24시간 靜置하여 평형에 도달시킨 후 관찰한 결과였으므로 시료의 처리 및 관찰조건이 달랐기 때문이라고 생각된다. 따라서 TO와 같은 비극성의 트리글리세리드의 경우도 SDS 수용액과 충분히 혼합하여 평형에 도달시킨 후 장시간 방치하면 액정이 형성되리라고 생각되나 일반 세탁조건하에서는 트리글리세리드의 제거에 대한 액정형성의 기여는 기대할 수 없다고 생각된다. 또한 이러한 사실은 前報²³⁾에서 고찰한 고체유성오염의 경우와도 같다.

TO/OA의 경우는 0.5%와 5%의 SDS수용액을 접촉시켰을 때 접촉과 동시에 乳化가 일어났으며 각각 약 40분과 20분 후에 액정이 관찰되었고, SDS농도 10%에선 乳化和 液晶형성이 동시에 일어나고, 20%수용액에선 액정형성만이 관찰되었다. 여기에서도 III-1의 결과와 일치 되지 않고 있는데 이것 역시 관찰 조건의 차이 때문이라고 생각된다.

3. SDS와 모델 油性汚染 單獨 및 混合物的 DSC 曲線

모델유성오염들의 DSC곡선을 Fig. 7에 나타내었다.

TO의 경우는 融点으로 추정되는 5°C 부근에 하나의 吸熱피크가 나타났으며, OA의 경우는 -5°C와 13°C 부근에 두개의 흡열피크가 나타났다.

OA는 α , β , γ 의 세가지 結晶多形을 나타내어 α 형과 β 형은 각각 13.3°C와 16.2°C의 용점을 가지며, γ 형은 昇溫에 의해 -3°C 부근에서 固相轉移를 한다는 것이 알려져 있다²⁴⁾. 또한 β 형의 용점에 해당하는 16.2°C의 피크는 측정할 때의 시료의 처리조건에 따라서 나타나지 않을 수도 있다고 보고되어 있다²⁵⁾. Fig. 7에서는 $\gamma \rightarrow \alpha$ 轉移와 α 형의 용점에 해당하는 두개의

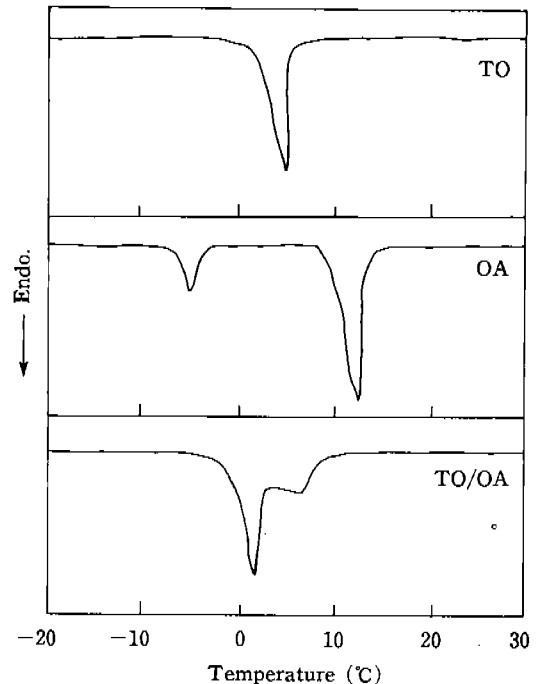


Fig. 7. DSC curves for oily soil models.

피크가 나타났다.

TO/OA의 경우는 1°C와 7°C 부근에 두개의 피크가 나타나고 있다. 이는 TO와 OA의 혼합비율을 달리한 시료의 DSC측정을 통하여 각각 TO와 OA에 기인하는 피크라고 추정되며, 혼합물의 경우는 단독의 경우보다 용점이 상당히 낮아졌음을 알 수 있다. OA와 지방산의 2성분 等量混合物의 경우 DSC측정에 의하여 두개의 흡열피크가 나타나는 것은 藤井 등²⁶⁾에 의해서도 보고된 바 있다.

Fig. 8은 TO, OA 및 TO/OA의 각각과 20% SDS 수용액 1:1의 혼합물에 대한 DSC 곡선이다.

TO와 SDS수용액의 혼합물에서는 0°C 부근의 물의 용해피크, 5°C 부근의 TO의 용해피크와 9°C 부근에서 흡열이 시작되어 21°C 부근에서 끝나는 SDS에 유래되는 원만한 피크의 세개가 나타나고 있다. 즉 성분물질의 흡열피크가 그대로 나타나고 있으나 OA와 SDS수용액의 혼합물에서는 SDS수용액에 기인하는 피크가 소실되고, 물의 용해 및 OA의 轉移와 용해에 기인하는 피크외에 3°C 부근에 새로운 피크가 나타나고 있다. 이는 OA와 SDS수용액 사이에서 형성된 액정의

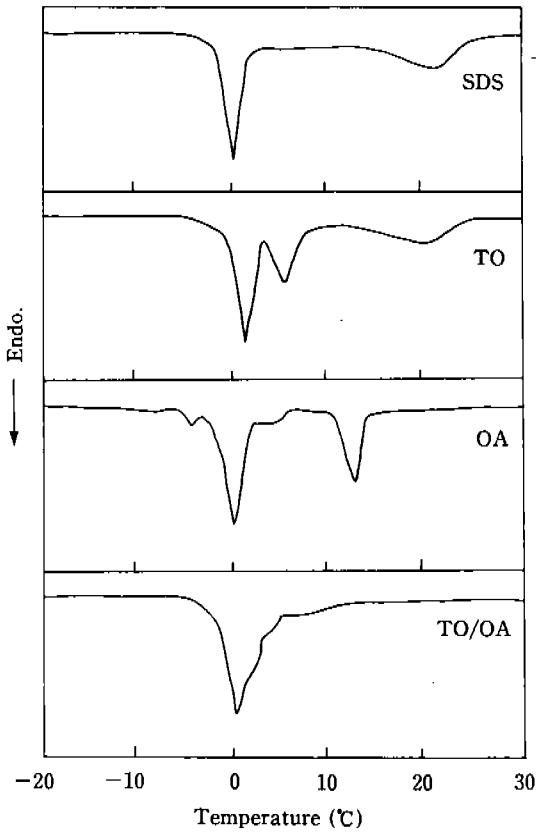


Fig. 8. DSC curves for the 20% SDS solution, and mixtures of 20% SDS solution and oily soil models.

상변화에 기인하는 흡열피크로 추정되며 같은 시료에 대한 현미경관찰의 결과와도 일치하고 있다. TO/OA와 SDS수용액과의 혼합물의 경우, 물의 용해피크와 1°C부근의 TO와 7°C부근의 OA의 용해에 기인하는 피크외에 3°C부근에 이들의 피크와 중첩되어 다소 불분명하기는 하지만 한개의 흡열피크가 나타나고 있다. 이 혼합물에 대한 현미경관찰에서 액정이 확인된 점으로 미루어 이 피크는 공존하는 OA의 극성기에 의하여 생성된 액정의 상변화에 기인하는 흡열피크로 추정되며, TO와 SDS수용액에서 액정형성을 뒷바침할 만한 피크가 나타나지 않았던 점을 감안할 때 TO는 낮은 온도에서 SDS수용액과의 접촉만으로는 액정이 형성되지 않는 것으로 생각된다. 또한 이는 前報²²⁾의 고체 트리글리세리드의 경우와도 잘 일치하고 있다.

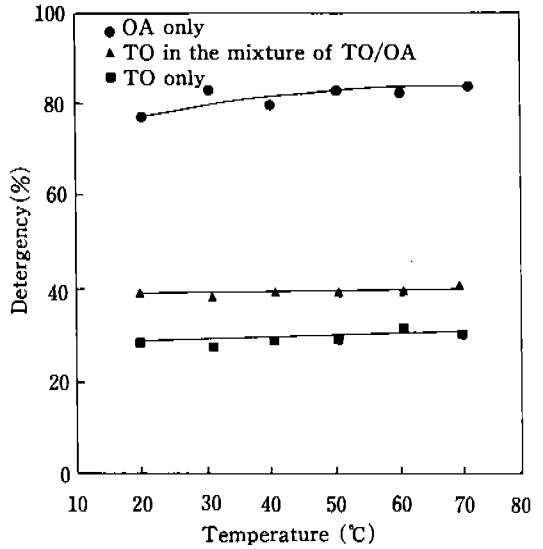


Fig. 9. Detergency of oily soil models with 0.5% SDS solution at various temperatures.

4. 모델 油性汚染의 洗滌性

모델유성오염들의 온도에 따른 세척성을 Fig. 9에 나타내었다.

모델오염들의 온도상승에 따른 세척성은 거의 변화가 없으며, 상온에서의 세척률이 前報²²⁾의 고체 유성오염에 비하여 비교적 높게 나타났다. 이는 상온에서 이들이 이미 액상으로 존재하기 때문이며, 다른 유성오염의 세척성과 같이 온도변화에 따른 세척성의 단순 증가나 용점부근에서의 급격한 세척성의 증가를 보이지 않는 것도 이 때문으로 생각된다.

OA단독시는 TO단독시에 비해 세척성이 훨씬 높게 나타났다. 이것은 OA의 제거에 前報²¹⁾에서 살펴본 유화와 롤링업기구에 의한 액정형성도 관련한 것으로 생각되며, TO단독제에선 액정이 형성되지 않는다는 III-2의 고찰 결과를 고려할때 통상의 세탁조건에서는 TO의 제거에 있어서 액정형성에 의한 제거기구는 기대할 수 없으며 주로 유화와 롤링업이 작용했을 것으로 추측된다.

한편 1:1 혼합오염중의 TO의 세척성이 TO단독의 경우보다 세척성이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 OA와 같은 極性油는 공존하는 非極性油의 乳化和 롤링업을 촉진시켜 제거를 용이하게 해줄 뿐만 아니라

液晶형성에 의한 오염제거에도 중요한 역할을 하였기 때문이라 생각된다. 또한 III-2의 고찰결과 상온에서 OA 및 TO/OA는 비교적 낮은 SDS농도에서도 액정형성이 관찰되었으므로 일반적인 상온 세척조건에 있어서도 이들의 제거에 액정이 중요한 세척기구의 하나로서 작용하고 있을 것으로 추측된다.

IV. 結 論

액체 油性汚染의 모델로 非極性的 트리올레인(TO)과 極性的 올레산(OA)을 선정하여 이들의 단독 및 혼합물(TO/OA)의 세척성을 액정형성기구와 관련지어 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 상온에서 SDS/유성오염/물 3성분계의 相分布를 조사하여 액정의 존재영역을 확인한 결과 SDS/TO/물 계가 가장 좁았으며 TO와 OA를 혼합함으로써 TO단독의 경우에 비해 액정영역이 크게 확대되었다.

2. 상온에서 SDS수용액과 모델유성오염을 접촉시켰을 때 OA와 TO/OA는 SDS농도에 따라 접촉 즉시 또는 약간의 시간 경과 후에 액정이 형성되었으나 TO는 20% SDS수용액에서 24시간이 경과해도 액정형성은 관찰되지 않았다. 이는 TO의 극성이 작고 분자간력이 약해서 액정이 형성되기 어렵기 때문이라 생각된다.

3. 모델유성오염들의 온도에 따른 세척성은 거의 변화가 없었으며 OA는 TO에 비하여 훨씬 세척성이 높았다. 한편 TO/OA에선 TO단독의 경우에 비하여 TO의 세척률이 향상되었으며 이는 OA와 같은 極性油는 非極性油의 유화, 롤링업 및 액정형성에 의한 오염제거에도 영향을 미쳤기 때문이라 추측된다.

참 고 문 헌

- 1) N.K. Adam, Detergent Action and its Relation to Wetting and Emulsification, *J. Soc. Dyers Col.*, **53**, 121 (1937).
- 2) N.K. Adam and D.G. Stevenson, Detergency Action, *Endeavour*, **12**, 25 (1953).
- 3) J.W. McBain, in "Advances in Colloid Science", Vol. I(edit. by E. O. Cremer), Wiley-Interscience (New York), pp. 99~142 (1942).
- 4) M.E. Ginn, E.L. Brown and J.C. Sarris,

- Solubilization of Fatty Soils by Radiotracer Technique, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 361 (1961).
- 5) M.E. Ginn and J.C. Harris, Correlation between Critical Micelle Concentration, Fatty Soil Removal and Solubilization, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 605 (1961).
- 6) B.A. Scott, Mechanism of Fatty Soil Removal, *J. Appl. Chem.*, **13**, 133 (1963).
- 7) A.S.C. Lawrence, Solubility in Soap Solution, Part 10. Phase Equilibrium, Structural and Diffusion Phenomena Involving the Ternary Liquid Crystalline Phase, *Discuss Faraday Soc.*, **25**, 51 (1958).
- 8) A.S.C. Lawrence, The Mechanism of Detergency, *Nature*, **183**, 1491 (1959).
- 9) A.S.C. Lawrence, Polar Interaction in Detergency, in "Surface Activity and Detergency" (edit. by K. Durham), Macmillan Co. (London), p. 158 (1961).
- 10) 阿部正彦, 平松 剛, 内山浩孝, 徳岡由一, 荻野圭三, アニオン非イオン混合界面活性剤濃厚系の溶液物性, 油化學, **39**, 649 (1990).
- 11) 荻野圭三, 河部正彦, 高校 肇, 水/水界面におけるアニオン界面活性剤と油性物質との相互作用, 油化學, **30**, 26 (1981).
- 12) F.B. Rosever, The Microscopy of the Liquid Crystalline Neat and Middle Phase of Soaps and Synthetic Detergents, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **31**, 628 (1954).
- 13) 國枝博信, 薮島一善, 水/非イオン界面活性剤/長鎖アルコール系の相平衡と乳化的安定性に關する研究, 油化學, **38**, 642 (1989). 配配配
- 14) 國枝博信, 薮島一善, 水/非イオン界面活性剤/トリグリセリド系における2種類の相學動, 油化學, **38**, 996 (1989).
- 15) 吉田充秀, 國枝博信, 水/非イオン界面活性剤/長鎖アルコール系における相平衡とマイクロエマルジョン及びベシクル形成, 油化學, **40**, 657 (1991).
- 16) B.R. Pamlin, in "Crystal Growth", Pergamon Press (Oxford), **6**, 60 (1975).
- 17) 山田 泉, 黒岩茂降, 界面活性剤による液晶形成と油性汚れの洗滌機構, 日本家政學會誌, **37**, 541 (1986).
- 18) 山田 泉, 黒岩茂降, 界面洗滌剤による液晶形成と油性汚れの洗滌機構, (第2報) DSC測定による検討, 日本家政學會誌, **37**, 1063 (1986).
- 19) 山田 泉, 河井範子, 黒岩茂降, アニオン界面活性剤/水/脂肪酸汚れ系の液晶形成速度と洗滌への寄與, 油化學, **39**, 405 (1990).
- 20) 山田 泉, 黒岩茂降, 非イオン界面活性剤/水/脂肪酸汚れ系の液晶成と洗滌への寄與, 油化學, **39**, 560

- (1990).
- 21) 김영희, 정두진, 유성오염의 세척성에 관한 연구, 제2보 유화와 물딩업에 의한 액체유성오염의 세척성, 한국의류학회지, **19**, 2 (1995).
- 22) 金榮熙, 鄭斗鎭, 油性汚染의 洗滌性에 關한 研究, 第1報 固體油性汚染의 洗滌性, 韓國衣類學會誌, **18**, 524 (1994).
- 23) F.B. Rosevear, The Microscopy of the Liquid Crystalline Neat and Middle Phases of Sopas and Synthetic Detergents, **31**, 628 (1954).
- 24) M. Suzuki and T. Ogaki, Crystallization and Transformation Mechanism of α , β - and γ -Polymorphs of Ultra-Pure Oleic Acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1600 (1985).
- 25) 谷田具麻美子, 駒城素子, 中島利誠, 橋本壽正, 示差走熱熱量測定による油性汚れの洗淨過程に關する研究, 日本家政學會誌, **41**, 1071 (1990).
- 26) 藤井富美子, 橋本律子, 小谷利子, 皆川 基, 脂肪酸汚れの洗淨に於けるオレイン酸の舉動, 油化學, **31**, 281 (1982).