助劑의 添加가 固型汚染의 洗滌性에 미치는 影響

李 惠 善

The Effect of Builders on the Detergency of Particulate Soil

Lee Hye-sun

Summary

The effect of various builders and the type of surfactants on the detergency of particulate soil was studied. Sodium sulfate, sodium carbonate, sodium metasilicate, sodium tripolyphosphate were added separately in sodium dodecylbenzene sulfonate, soap and polyoxyethlene nonylphenol ether solutions. Cotton lawn was soiled with the mixture of palmitic acid, hydrogenated oil, paraffin oil and iron oxide black. Soiled samples were washed in surfactant solutions with and without builders. The detergency was calculated by means of the spectrometric analysis of iron.

The removal of soil increased when builder was added. Sodium sulfate showed the least amount of increase and followed by sodium carbonate, sodium metasilicate and sodium tripolyphosphate.

The effect of builders in anionic surfactant solutions was much smaller than that in nonionic surfactant solution.

Soap was most effective and followed by PONPE and DBS. When builder was added the detergency of PONPE was similar to that of soap.

These results show that removal of particulate soil is affected by the suspending power of surfactants and the suspension in the system is stabilized by the builders.

序 論

洗濯은 洗液－繊物－汚染으로 된 洗濯系內에서 rolling-up, penetration, solubilization, soap formation, 機械的 破壞등의 mechanism에 의해 汚染이 繊維로부터 分離되어 洗液中에 分散되고, 그 分散이 安定化됨으로써 이루어진다(Stevenson, 1961).

그런데 위와 같은 mechanism은 洗濯系內의 條件에 따라 그 作用限界가 달라지므로 洗濯性은 洗液의 組成, 洗條溫度, 繊物의 物理·化學的 特性, 汚染의 成分 및 組成에 따라 決定된다(Cutler, 1972).

汚染의 成分은 크게 水溶性汚染, 脂溶性汚染, 固型汚染으로 나뉘는데 水溶性汚染은 洗濯液中에 溶解되어 쉽게 除去되므로 洗濯에서 問題되는 것은 脂溶性汚染과 固型汚染이다. 이중 固型汚染은 主로 clay

師範大學 助教授

mineral에서 單一粒子의 크기가 0.02~1μ으로 破碎에는 集合狀態(aggregates)로 存在하는 것이 보통이다(Powe, 1959). 固型汚染만 單獨으로 存在할 때는 Van der Waals 引力, 電氣的 引力 등에 의해 纖物에 附着되어 있는데 纖維와 汚染間의 結合力이 비교적 약하여 除去가 容易하다. 그러데 대부분의 경우 固型汚染은 脂溶性汚染이 binder로 作用하여 纖物에 吸着(sorptive bonding)되어 있어 脂溶性汚染이 除去됨에 따라 固型汚染도 함께 除去된다(Fort, 1966).

脂溶性汚染은 遊離脂肪酸, 脂肪, 高級알콜, 탄화수소로 되어 있으며 極性 脂溶性汚染인 遊離脂肪酸, 高級알콜이 非極性 脂溶性汚染인 脂肪과 탄화수소보다 쉽게 除去된다(Scott, 1963). 汚染의 組成이 洗濯性에 미치는 影響은 汚染이 吸着되어 있는 纖物의 特性에 따라 달라진다. 纖維가 極性을 띠우고 汚染中에 極性成分이 存在하지 않을 경우에는 汚染除去 mechanism은 rolling-up이 主가 되고, 汚染이 極性일 경우에는 penetration이 主가 된다(Wagg, 1962; Gordon, 1967; Smith, 1969; Huisman, 1971).

洗濯性은 洗液의 組成, 洗濯溫度에 따라서도 影響을 받는다. 洗濯溫度에 따른 洗濯性은 洗劑의 種類, 汚染의 種類, 纖維의 特性에 따라 달라지며 어는 限界 以上에서는 오히려 減少되는 것으로 나타났다(Scott, 1963; Grindstaff, 1967).

洗濯은 鹽, 界面活性劑, 助劑로 構成되는데 界面活性劑의 種類 및 濃度變化에 따른 硏究는 많지만 助劑의 影響에 關한 硏究는 많지 않다. 따라서 本硏究에서는 界面活性劑의 種類로 陰ion系의 DBS, soap과 非ion系의 PONPE를 使用하고 助劑의 種類로는 鹽酸나트륨, 炭酸나트륨, 珪酸나트륨, 燐酸나트륨을 택하여 각 助劑의 添加에 따른 洗濯性의 變化를 檢討하여 보았다. 汚染으로는 脂溶性汚染과 固型汚染의 混合汚染을 使用하였고 洗濯率은 洗濯 前後의 汚染布上의 固型汚染의 量을 分光分析法으로 定量하여 求하였다.

材料 및 方法

1. 試 料

1) 試驗布

試驗布는 市販白色 cotton lawn을 Na_2CO_3 10%(o.w.f.), 液比 30:1로 100℃에서 3시간 精練하여 空氣中에서 乾燥시킨 후 12×12cm 크기로 잘라 soxhlet 抽出器에 넣고 benzene : ethanol = 1 重量比 1의 共沸混合物로 8시간 抽出하여 脂溶性 不純物을 완전히 除去하여 使用하였다. 使用한 織物의 特性은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material		cotton 100%
Weave construction		plain
Yarn number	warp	60's
	weft	60's
Fabric count(ends & picks/inch		103×88
Thickness(mm)		0.194

2) 試藥

Palmitic acid: 試藥用 一級(關東化學株式會社)

Hydrogenated oil: 市販 shortening(三立食品工業株式會社)

Paraffin oil: 試藥用 一級(和光純藥工業株式會社)

Iron oxide, black: 試藥用 一級(和光純藥工業株式會社)

Sodium dodecylbenzene sulfonate(DBS): 試藥用 一級(東京化成工業株式會社)

Soap: 市販 Ivory(水分 10.8%, 비누분 99.4%)

Polyoxyethylene nonylphenol ether, ethylene oxide 10mole 附加物(PONPE): 工業用, 活性分 100%(東南合成工業株式會社)

Sodium sulfate, anhydrous: 試藥用 一級(石津製藥株式會社)

Sodium carbonate: 試藥用一級(純正化學株式會社)

Sodium metasilicate: 試藥用一級(kishida化學株式會社)

Sodium tripolyphosphate: 試藥用 一級(kishida化學株式會社)

Ferrous ammonium sulfate: 試藥用特級(石津製藥株式會社)

Ortho-phenanthroline: 試藥用特級(林純藥工業株式會社)

Hydroxylamine hydrochloride: 試藥用 一級(和光純藥工業株式會社)

其他試藥: 모두 試藥用 一級

2. 實驗方法

1) 汚染布 製作

汚染布는 脂溶性成分으로 palmitic acid, hydrogenated oil, paraffin oil을 固型成分으로 iron oxide black을 使用하여 다음과 같은 方法으로 製作하였다.

Table 2와 같은 組成을 가진 汚染을 mortar에서 잘 混合한 후 수사기로 0.50mℓ씩 取해 roller에 떨어뜨린 후 20℃로 維持된 平板 위에서 均一하게 roller에 묻혀 試驗布 위에 飽充(saturation) 시켜 汚染布를 製作하였다.

Table 2. Composition of soil

Palmitic acid	2.0g
Hydrogenated oil	2.0g
Liquid paraffin	6.0g
Iron oxide, black	1.0g

製作된 汚染布의 表面反射率은 30±2%였으며 洗濯도중 옷이 풀려나가는 것을 防止하기 위해 四方에서 옷을 풀어 實際크기가 5×10cm되게 하여 2枚를 汚染되지 않은 面끼리 맞붙여 縫合한 후 標識하여 標準狀態(20±2℃, 65% RH)에서 1週間 熟成시킨 후 使用하였다.

2) 洗濯方法

洗濯은 standard launder meter(40~45rpm)를 使用하여 洗濯瓶에 증류수로 만든 洗液 100mℓ, steel ball 10개씩 넣고 豫熱한 후 각각 汚染布 1組씩을 넣어 40℃에서 20分間 洗濯한 후 3分씩 3回 증류수로 행군 다음 空氣中에서 건조시켰다.

3) 洗濯率의 評價

洗濯率은 洗濯後 洗濯液中에 脫落된 鐵(W_w)을 濾紙(no. 5a, Azumi Filter Paper Co. LTD)로 거른 後 定量하였고, 洗濯布에 남아 있는 鐵(W_c)도 따로 定量하여 아래 式에 따라 算出하였다.

$$\text{洗濯率} = \frac{W_w}{W_w + W_c} \times 100(\%)$$

但, $W_w + W_c$ = 全汚染量

定量方法은 鐵을 6N-HCl에 溶解시킨 다음 hydroxylamine hydrochloride로 還元하고 ortho-phenanthroline으로 發色시켜 pH 4~7로 맞춘 후 spectronic 20을 使用하여 波長 505nm에서 吸光度(O. D.)를 測定하여 ferrous ammonium sulfate으로부터 얻은 Fe檢量線을 使用하여 Fe_3O_4의 量으로 換算하였다.

모든 實驗値는 같은 實驗을 3回 實驗하여 그 平均値를 使用하였다.

結果 및 考察

1. 助劑의 添加에 따른 影響

洗濯溫度 40℃, 界面活性劑 濃度 0.25%, 助劑 濃度 0.1M로 하여 陰ion系 界面活性劑인 DBS, soap, 非ion系 界面活性劑인 PONPE를 使用하여 固型汚染의 洗濯性을 調査한 結果는 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3과 같다.

이에 따르면 洗濯性은 모든 界面活性劑水溶液에서 界面活性劑 單獨일 때보다 助劑를 添加했을 경우에 向上되었다. 또한 洗濯效果를 助劑의 種類別로 살펴보면 $Na_5P_3O_{10} > Na_2SiO_3 > Na_2CO_3 > Na_2SO_4$의 順으로 나타났다.

助劑 添加 時 洗濯性이 向上된 것은 分散을 安定

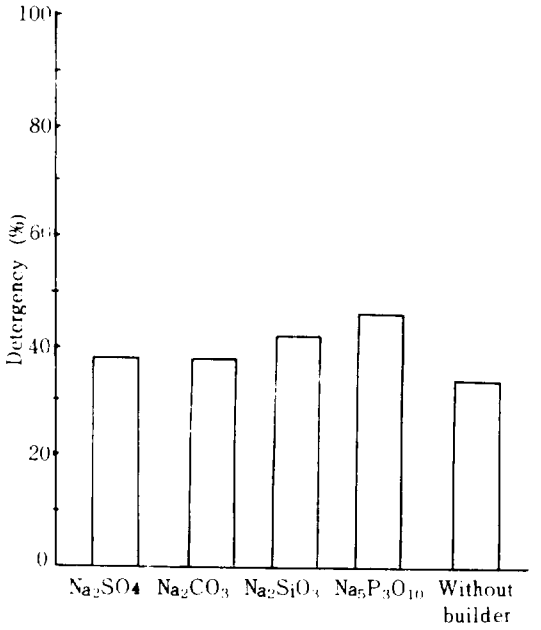

Fig. 1. Effect of builders in sodium dodecylbenzene sufonate solution on detergency of particulate soil

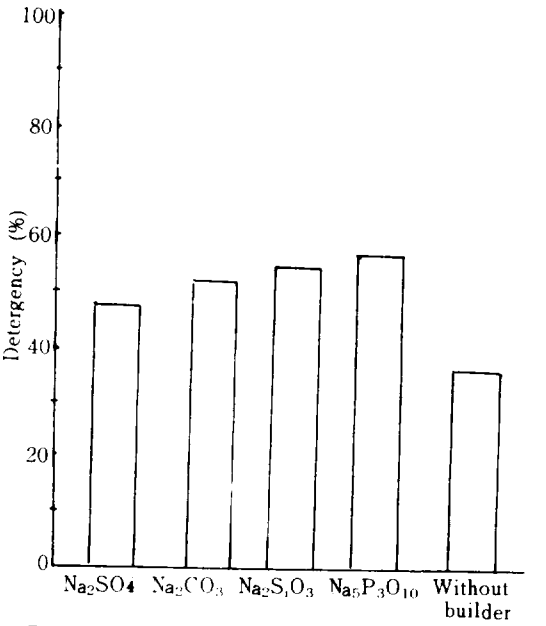

Fig. 3. Effect of builders in polyoxyethylene nonylphenol ether solution on detergency of particulate soil

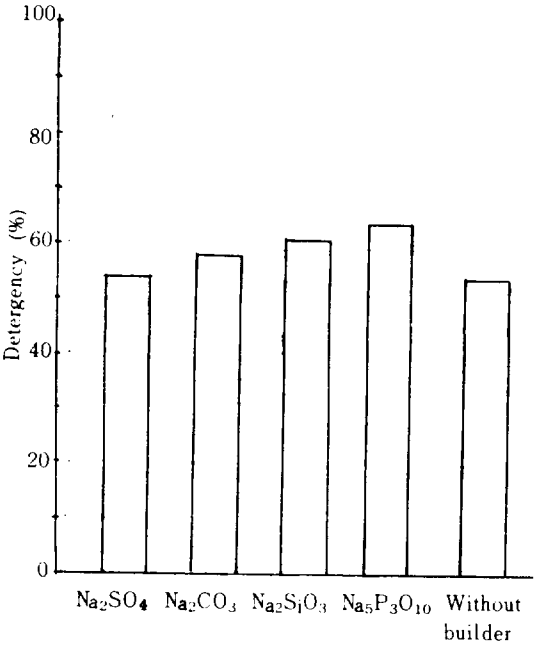

Fig. 2. Effect of builders in soap solution on detergency of particulate soil.

化시키고 再汚染을 방지하기 때문인 것 같다. 極性인 酸化鐵이 洗液中에 解離된 陰ion을 吸着함에 따라 系의 zeta potential이 增加되어 纖維와 汚染間의 電氣的 反撥力이 커져 分散을 安定化시키고 再汚染의 가능성을 減少시켜 나타난 결과로 보여진다(Harris. 1958; Rutcowski. 1968). 燐酸鹽의 경우 荷電數가 크므로 더욱 效果的으로 作用한 것으로 본다.

黃酸鹽에 비해 炭酸鹽, 珪酸鹽, 燐酸鹽의 添加時 洗滌性이 크게 나타난 것은 이들 助劑의 alkali性과 관계있는 것 같다. Rhodes에 依하면 洗液中에 遊離脂肪酸이 存在할 경우 alkali에 의해 soap formation이 일어나 洗液除去가 촉진되었다. 遊離脂肪酸이 alkali에 의해 비누를 形成하여 쉽게 除去되는데 따라 固型汚染의 洗滌性이 向上되며 또 alkali를 添加함에 따라 洗液의 乳化力과 分散力이 向上된 것도 洗滌性을 높이는데 기여했다고 생각된다.

한편 助劑의 添加에 따른 洗滌性의 向上程度는 非ion系 界面活性劑인 PONPE에서 가장 크게 나타났다. 非ion系 界面活性劑의 경우 電解質의 添加로 인

해 系의 electrokinetic behavior가 크게 변화했고 이는 固型汚染의 除去에 效果的으로 作用한 것 같다.

2. 界面活性劑의 種類에 따른 影響

界面活性劑의 種類에 따른 洗濯性은 soap>PONPE>DBS의 順으로 나타나 soap의 洗濯性이 가장 우수하였다.

本 硏究에서는 混合汚染中의 固型汚染의 除去效果로 洗濯性을 評價하였으므로 界面活性劑의 分散力과 크게 關係가 있을 것으로 생각된다. 비누는 分散力이 다른 界面活性劑에 비해 월등히 우수하므로 固型汚染의 除去에 效果的인 것으로 풀이된다.

한편 PONPE의 경우 助劑의 添加로 洗濯性이 크게 向上되어 soap와 비슷한 洗濯效果를 나타냈다. 이는 非ion系 界面活性劑의 micell 크기가 陰ion系 界面活性劑에 비해 크므로 solubilization能力이 우수하다고 한 Ginn의 報告와 關聯이 있는 것 같다. 脂溶性汚染이 solubilization에 의해 除去되는데 따라 固型汚染도 除去되며 助劑의 添加로 分散이 安定化되어 再汚染이 減少되기 때문으로 推定된다.

摘　　要

助劑의 種類로 黃酸나트륨, 炭酸나트륨, 珪酸나트륨, 燐酸나트륨을 택하고 界面活性劑로는 陰ion系인 sodium dodecylbenzene sulfonate와 soap, 非ion系인 polyoxyethylene nonylphenol ether를 使用하여 固型汚染의 洗濯性을 檢討하여 보았다.

固型汚染으로는 定量分析이 가능한 四三酸化鐵을 使用하였고 結果는 다음과 같다.

1. 界面活性劑 單獨일 때보다 助劑를 添加했을 경우에 洗濯性이 向上되었고, 助劑의 種類別로 보면 燐酸鹽>珪酸鹽>炭酸鹽>黃酸鹽의 順으로 나타났다.

2. 助劑의 添加에 따른 洗濯性의 向上程度는 陰ion系 界面活性劑보다 非ion系 界面活性劑에서 크게 나타났다.

3. 界面活性劑의 種類에 따른 洗液性은 soap>PONPE>DBS의 順으로 나타났고, 助劑의 添加에 따라 PONPE의 洗濯性은 크게 向上되어 soap의 洗濯性과 비슷해졌다.

4. 以上의 結果로 보아 固型汚染의 洗濯性은 界面活性劑의 分散力에 크게 影響을 받으며 助劑의 添加로 分散이 安定化되고 再汚染이 가능성이 減少되어 洗濯性이 向上된다.

參 考 文 獻

Cutler, W. G. and R. C. Davis. 1972. Surfactant Series. Vol. 5; Detergency Theory and Test Method. 105~268. Marcel Dekker Inc., New York.

Fort, T., H. R. Billica, and C. K. Sloan. 1966. Studies of Soiling and Detergency. Part I; Observation of Naturally Soiled Textile Fibers. *Textile Res. J.*, 36, 7.

Fort, T., H. R. Billica, and T. H. Grindstaff. 1966. Studies of Soiling and Detergency, Part II; Detergency Experiments with Model Fatty Soil. *Textile Res. J.*, 36, 99.

Ginn, M. E., E. L. Brown, and J. C. Harris. 1961. Solubilization of Fatty Soils by a Radiotracer Technique. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 361.

Gordon, B. E., J. Rodewig and W. T. Shebs. 1967. A Double Label Radiotracer Approach to Detergency Studies. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 44; 289.

Grindstaff, T. H., H. T. Patterson, and H. R. Billica. 1967. Studies of Soiling and Detergency. Part III; Experiments with Particulate Carbon Soils. *Textile Res J.*, 37, 564

Harris, J. C., 1958. Electrical Forces Affecting Soil and Substrate in the Detergency Process–Zeta Potential. *Textile Res. J.*, 28, 912.

Huisman, M. A. and M. A. Morris, 1971. A Study of the Removal of Synthetic Sebum from Durable Press Fabrics Using a Liquid–scintillation Technique. *Textile Res. J.*, 41, 657.

Powe, W. C., 1959. The Nature of Tenaciously Bound Soil on Cotton. *Textile Res. J.*, 29, 11.

Rhodes, F. H. and C. H. Bascom, 1931. Effect of PH upon the Detergent of Soap. *Ind. Chem.*, 23, 778.

Rutkowski, B. J., 1968. An Electrophoretic Study of the Detergency Process. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 45, 266.

Scott, B. A., 1963. Mechanism of Fatty Soil Removal. *J. Appl. Chem.*, 13, 133.

Smith, S. and P. O. Sherman, 1969. Textile Characteristics Affecting the Release of Soil during Laundering. Part 1: A Review and Theoretical Consideration of the Effects of Fiber Surface Energy and Fabric Construction on Soil Release. *Textile Res. J.*, 39, 441.

Stevenson, D. G., 1961. Mechanism of Detergency. *J. Society of Cosmetic Chemists*, 7, 353.

Wagg, R. E. and C. J. Britt, 1962. Detergency Studies Using a Radioactive Tracer. *J. Text. Inst.*, 53, T205.