

계면활성제의 기초작용 Ⅱ  
(습윤과 세정작용)

애경산업 중앙연구소  
책임연구원 김 혁

# 계면활성제의 기초작용 II

## (습윤과 세정작용)

애경산업 중앙연구소  
책임연구원 김 혁

### 1. 습 윤

#### 1.1 서 론

젖는 현상과 젖지 않는 현상을 우리는 자주 접하고 있다. 이것은 흔한 일이지만 계면화학에서는 중요한 현상중의 하나이다. 습윤(젖음)에 관련된 여러가지 자연현상을 살펴보면, 먼저 젖기 어려운 예로서 토란이나 연꽃잎 위에서 빗물은 그것을 적시지 못하고 구슬 모양이 되어 흘러내리는 현상 또는 작은 벌레들이 그들 신체의 젖기 어려운 성질을 이용하여 수면에 뜨는 현상, 물새들의 깃이 잘 젖지 않는 것등이 그것이다. 잘 젖는 예로서는 간장을 병에서 쏟을때 어떻게 해서든 병의 벽을 따라와서 식탁을 더럽히는 현상, 깨끗한 수면 위에 기름을 떨어뜨리면 수면에 넓게 퍼져가는 현상등이 있다. <sup>1)</sup>

우리들은 먼도, 양치질, 식기세정, 의복의 세탁 목욕등의 습윤과 관계된 일상생활을 하고 있다.

본고에서는 습윤의 일반적인 현상과 습윤에 있어 액체와 기질의 물리적인 관계의 검토 및 습윤이 응용되는 여러현상을 소개하고 계면활성제의 습윤에 관련된 사항을 고찰해 보고자 한다.

#### 1.2 습윤(젖음)이란 ?

깨끗한 유리표면에 물방울을 떨어뜨리면 즉시 젖어 넓게 퍼져 버리지만, 수은

방울을 떨어뜨리면 언제까지나 방울로 되어 앞의 경우와 같이 젖어서 넓게 퍼지지 않는다. 유리 표면에 물방울을 떨어뜨린 경우 물은 유리 표면을 잘 적신다고 하고, 반대로 수은방울을 떨어뜨린 경우 수은은 유리 표면을 잘 적시지 않는다고 한다. 이와 같이 젖음이라고 하는 것은 고체/기체의 표면 대신에 새로운 고체/액체의 계면이 생성되는 현상을 습윤이라고 한다.<sup>2)</sup> (그림 1-1)

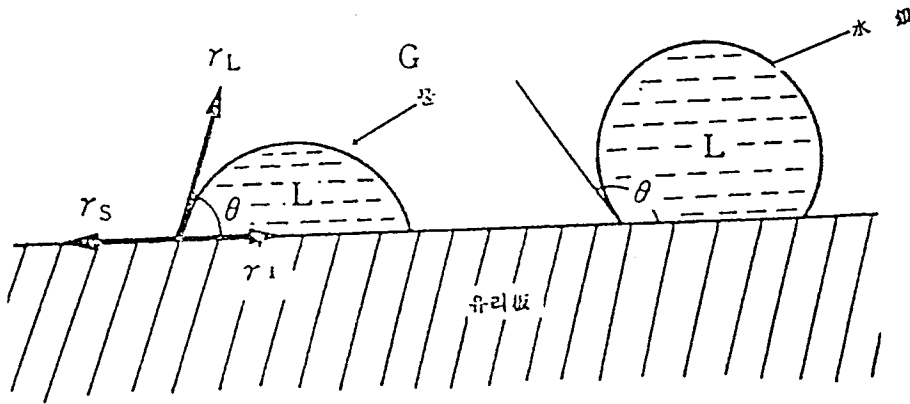


그림 1-1. 물과 수은으로 젖어진 유리판

### 1.3 습윤(젖음)과 접촉각

습윤(젖음)이 과학적으로 어떻게 수량화되는가 살펴보자. 액체가 고체 표면을 잘 적시느냐의 여부를 판정하는데 접촉각을 사용한다. 접촉각은 액체가 고체 표면과 접하고 있는 점에서 액체면에 접선을 그었을때 고체표면과 이루는 각(액체 쪽)을 말한다. (그림 1-1) 따라서 접촉각이 작을수록 고체표면을 잘 적시고 접촉각이 클수록 고체표면을 적시기 어렵다는 것을 나타낸다.

액체방울이 고체표면에서 평형을 이루고 있는 경우, 접촉각과 고체 및 액체의 계면장력 사이에는 다음의 관계식( Young equation )이 성립한다.<sup>3)</sup> (그림 1-3)

$$\gamma_s = \gamma_l + \gamma_l \cos \theta \quad \dots (1)$$

- θ : 접촉각
- γ<sub>s</sub> : 고체의 표면장력
- γ<sub>i</sub> : 고체와 액체사이의 표면장력
- γ<sub>l</sub> : 액체의 표면장력

위식을 다시 정리하면

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_i}{\gamma_l}$$

고체표면의 표면장력은 일정하고 액체의 표면장력은 외부의 영향을 받아 변화할 수 있으므로 위의 식에서 액체의 표면장력과 고체/액체 계면에서의 계면장력이 감소한다면  $\cos \theta$  값은 커진다. 즉 접촉각  $\theta$  가 작아져서 고체표면을 잘 적시게 된다. 물의 경우 표면장력이 상당히 크므로 4) (73.5dyne/cm, 20°C) 섬유에 잘 젖어들지 못하게 된다. 오염된 섬유를 단지 물에 넣기만 한다면 그것은 표면에 들것이다. 만약 물에 계면활성제를 첨가하면 물의 표면장력은 상당히 감소하여 (표 1-1) 섬유에 잘 흡수될 것이다.

표 1-1. 라우릴황산에스테르 나트륨 염 수용액의 표면장력 4)

농 도 (%)	표 면 장 력 ( dyne/cm )	
	20 °C	60 °C
1	37.3	39.1
0.5	39.1	39.8
0.2	33.8	37.2
0.1	37.7	43.5
0.06	44.0	48.1
0.04	48.1	51.0
0.02	52.7	54.3
0.01	55.9	57.3
0	73.5	68.0

#### 1.4 습윤의 형태

다양한 습윤의 형태로는 주로 다음과 같이 분류한다. 5)

- 확산습윤 ( Spreading wetting )
- 부착습윤 ( Adhensional wetting )
- 침적습윤 ( Immersional wetting )
- 침투습윤 ( Penetration wetting )

확산습윤의 예로서는 깨끗한 유리면에 에탄올을 한 방울 떨어뜨리면 곧 얇은 막이 되어 퍼지는데 이 경우 에탄올의 퍼짐 ( Spreading ) 에 의해 유리판 표면을 적시게 되는 현상.

부착습윤의 예로서는 유리판 위에 수은 방울을 떨어뜨리면 그것의 일부가 판위에 부착되는 현상.

침적습윤의 예로서는 물속에 마른 모래 입자를 집어 넣었을 때 그 계면이 젖는 현상.

침투습윤의 예로서는 깨끗한 유리 모세관의 아래 부분을 물에 넣으면 물이 유리관속에서 상승하는 현상.

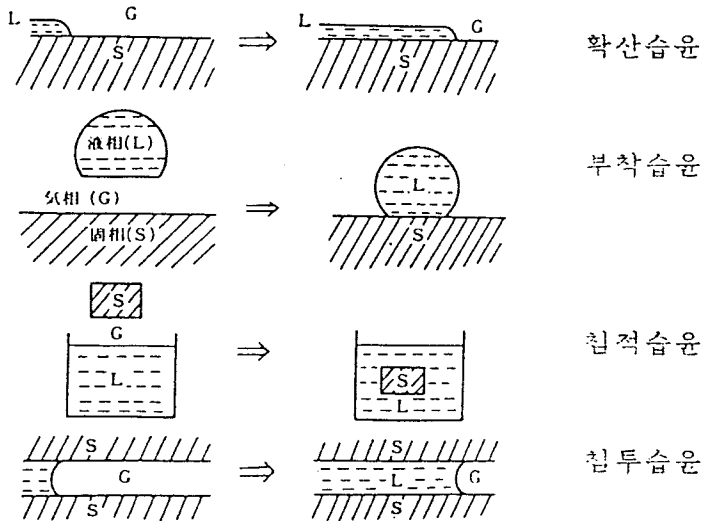


그림 1-2. 습윤의 4가지 형태

액체방울이 평평하고 균일한 고체 표면위에 있으면, 그것은 계에 대한 최소의

자유에너지에 해당하는 형태를 취하는 것으로 추측된다. 그 방울에 작용하는 몇 가지 힘을 나타내는 것이 그림 1-3 에 보여진다.<sup>6)</sup>

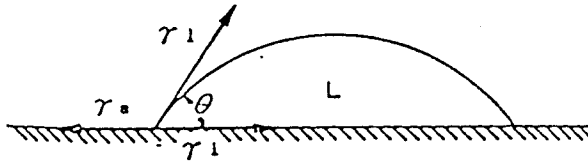


그림 1-3. 접촉각과 고체, 액체, 기체간의 계면장력

평형 상태에서의 자유에너지 조건은 앞에 언급한 영의 식(Young equation)으로 표현될수 있다.

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_l \cos \theta \quad \dots (1)$$

#### 1.4.1 확산흡윤

확산흡윤에 있어서 확산하는 액체막을 면적만큼 이동시키기에 필요한 확산일 \$W\_s\$ 는 다음과 같다.

$$W_s = \gamma_s - \gamma_i - \gamma_l \quad \dots (2)$$

이식에 (1) 식을 대입하면

$$W_s = \gamma_l (\cos \theta - 1) \quad \dots (3)$$

#### 1.4.2 부착흡윤

그림 1-2 에 보이는 고체면상에서 액체방울을 밀어내는 경우, 이 액체방울을 단위면적만큼 고체 표면에서 제거하는 데 필요한 일, 즉 부착일 \$W\_a\$ 는 다음과 같다.<sup>5)</sup>

$$W_a = \gamma_s - \gamma_i + \gamma_l \quad \dots (4)$$

이식에 (1)식을 대입하면

$$W_a = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad \dots (5)$$

또 같은 액체를 끌어당겨 이탈시키는데 필요한 단위 면적당 일은 응집의 일 (Work of cohesion),  $W_c$  은 다음식으로 표현된다.

$$W_c = 2\gamma_l \quad \dots (6)$$

이것에 (1)식을 대입하면

$$\cos \theta = 2 W_a / W_c - 1 \quad \dots (7)$$

즉 접촉각  $\theta$  는 부착일( $W_a$ )과 응집일( $W_c$ )의 복합 관계이다.

### 1.4.3 침투습윤

그림 1-2 에 보이는 모세관을 액체가 침투하는 경우 이 액체의 침투를 역행시켜 단위면적의 고체표면을 노출시키는데 필요한 일, 즉 침적일  $W_i$  는 다음과 같다.

$$W_i = \gamma_s - \gamma_l \quad \dots (8)$$

이식에 (1)식을 대입하면

$$W_i = \gamma_l \cos \theta \quad \dots (9)$$

고체를 액중에 침적시키는 것도 이 경우에 속한다. 이상과 같이 습윤은 자유 에너지의 변화에서 고찰한  $W_s$ ,  $W_a$ ,  $W_i$  각각의 현상으로 설명되며, 이들 각각이 자연적으로 일어나기 위한 조건은 다음과 같다.

$\theta=0$  이면  $W_s \geq 0$  이므로 확산습윤이 일어난다.

$\theta \leq 180^\circ$  이면  $W_a \geq 0$  이므로 부착습윤이 일어나며,

$\theta \leq 90^\circ$  이면  $W_i \geq 0$  이므로 침적습윤이 일어나며.

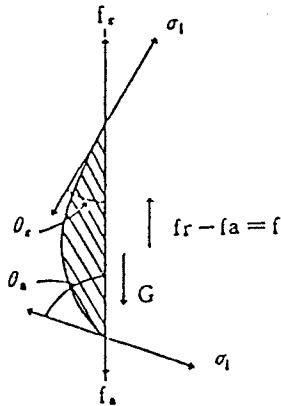
습윤이 어떠한 형태로 진행되더라도 습윤성에 대한 지배적인 인자는 접촉각이며, 습윤의 척도로서 접촉각은 결정적으로 유용하다. 그렇지만 접촉각은 같은 액체에 의해 각종 고체면의 습윤의 비교에는 적절하지만,  $\theta=0$  을 부여하는 액체 및 고체에 대해서는  $\theta$  에 의한 비교로서 습윤을 나타내는 것은 불가능하다.

확산습윤에서 액은 얇은 막상으로 넓어지기 때문에 막의 가장자리에서  $\theta=0$  이 전제가 되고, 침적습윤에서는 모세관 속에 액이  $\theta \leq 90^\circ$  에서 내벽을 젖게 하여 상승하며 ( $\theta > 90^\circ$  ; 내벽을 하강하여 (수은의 경우) 습윤이 일어나지 않는다), 부착습윤에서는  $\theta=180^\circ$  이외에  $\theta < 180^\circ$  이면 다소 고체면과 서로 접촉이 생겨 젖게 된다.

### 1.5 이력현상(履歷現象) (Hysteresis phenomenon)

창유리에 빗방울이 부착되어 떨어질 경우 그림 1-4 에 표시한 것 같이 방울이 전진하는 하단의 접촉각  $\theta_a$  는 크고 후퇴하는 상단의 접촉각  $\theta_r$  은 작다.

$\theta_a$ 는 전진 접촉각,  $\theta_r$ 은 후퇴 접촉각이라 한다. 깨끗한 유리면에는  $\theta_a$ 도,  $\theta_r$ 도  $0^\circ$ 에 가깝지만 약간의 기름으로 오염되어 있으면  $\theta$ 는  $0^\circ$ 보다 증대하고  $90^\circ$ 까지 되면 파라핀 면에 있어  $\theta_r=100^\circ$ ,  $\theta_a=115^\circ$  정도이다.  $\theta_a$ 와  $\theta_r$ 의 차이가 있을 경우 이력현상 (hysteresis phenomenon) 이라 부른다.<sup>1)</sup>



$G$  ; 액체 물방울에 작용하는 중력  
 $f$  ; 이행현상에 의한 지지력

그림 1-4. 수직유리 표면위의 액체방울의 접촉 ( 습윤의 이력현상 )

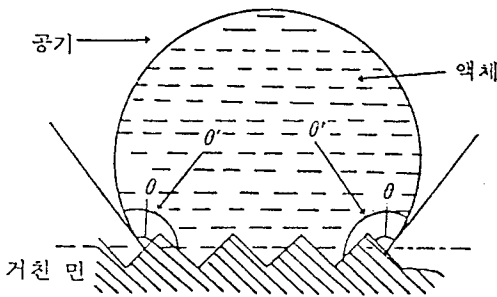
### 1.6 습윤과 거칠음도

고체표면의 거칠음도와 습윤과의 사이에는 밀접한 관계가 있다. 그림 1-5 에

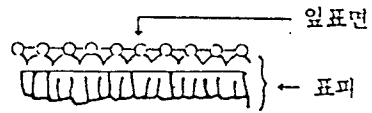


표시한 톱날모양의 거친 면을 생각하면 쇠선이 보기에는 평면이지만 그림에서 물방울 L로 젖은 경우 그 실제 접촉각  $\theta$ 는 겉보기 접촉각  $\theta'$ 와 같지 않다. 겉보기 표면적  $1\text{cm}^2$ 에 대해 실제 표면적을  $r\text{cm}^2$ 라 하면 톱니 모양의 면적은  $r=1/\cos\psi$ 이고  $\theta$ 와  $\theta'$ 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$r \cos \theta = \cos \theta' \quad (\text{Wenzel's equation})$$



(a) 토란



(b) 국화



그림 1-5. 톱니와 같은 거친 표면의 이행      그림 1-6 식물잎 표면의 예

거친 면에서는  $r > 1$  이기 때문에  $\theta > 90^\circ$  일때는  $\theta < \theta'$ ,  $\theta < 90^\circ$  일때는  $\theta > \theta'$  이 된다. 우리는  $\theta'$ 을 관찰했기 때문에 다음과 같이 말할 수 있다. 액에서 젖기 쉬운 고체면 ( $\theta < 90^\circ$ )은 거친만큼 젖기 쉽게 되고 젖기 어려운 면 ( $\theta > 90^\circ$ )은 거친만큼 젖기 어렵게 된다. 예를 들면 종이의 單纖維에 대한 물방울의 접촉각은 약  $50-60^\circ$  이지만 吸着紙에서는 거의  $0^\circ$ 에 가깝다.

토란잎 표면을 현미경으로 관찰하면 그림 1-6처럼 凹凸이 있어서 거칠은 면으로 되어있고, 표면은 밀(납)이나 왁스가 분비되어서 젖기 힘들게 되어 있다. 젖기 힘든면이 거칠은 경우 더욱 젖기 어려운 원리가 자연히 사용되고 있는 셈이다.<sup>1)</sup> 날개와 직물처럼 고체 사이에 공기부분이 존재하는 면(복합면이라함)의 표면에 공기를 포화시키면 보다 젖기 어렵게 된다. 국화의 경우 움모 사이에 공기가 끼어 들어 젖기 어려움이 설명된다.

### 1.7 임계 표면장력 ( $\gamma_c$ )

플라스틱과 같이 유기물의 고체면은 물에 젖기 어려운 소수면이다. 물에 대하여 접촉각이 큰 것으로 소수성을 평가해도 좋지만, Zisman(미국)등은 파라핀, 플라스틱등 소수성을 표시하는 양으로서 임계표면장력( $\gamma_c$ )이라는 측정치를 제안하고 이것을 자주 이용하고 있다. 여러 종류의 플라스틱에 대한  $\gamma_c$  값은 표 2에 나타내었다. 액체의 표면장력을  $\gamma$  라 하면  $\gamma$  가  $\gamma_c$  보다 큰 액체에 의해 고체는 젖기 어렵고,  $\gamma_c$  보다  $\gamma$  가 작은 액체에 의해서는 젖기 쉬운 것을 의미한다.

표 1-2. 플라스틱의 임계표면장력 ( $\gamma_c$ )

종 류	$\gamma_c$
폴리플루오르화 에틸렌 (테프론)	18
폴리디메틸 실록산 (실리콘 수지)	24
폴리플루오르화 비닐	28
폴리프로필렌	29
폴리에틸렌	31
폴리스티렌	33
폴리메틸메타크릴레이트	39
폴리염화비닐	39
폴리에틸렌테레프탈레이트 (테트론)	43
나일론-66	46

테프론의  $\gamma_c$  는 18 dyne/cm 이기 때문에 물뿐만 아니라 헵탄 ( $\gamma=20.3$  dyne/cm) 과 같은 탄화수소 액체에 의해서도 젖기 어려운 것을 알수 있다. 테프론과 실리콘 수지로 표면처리하여 물 또는 기름에 젖기 어렵게 하는 것은 이 때문이다. 젖기 쉬운 것을 젖기 어렵게 하는 데는 그 표면만을 변화시키면 좋지만 테프론 처리 이외에도 여러가지 방법이 있다. 계면활성제로서 소수화하는 방법으로 고체면이 물속에서 태권하는 것을 이용하여 반대부호의 계면활성제를 이용하여 소수기를 바깥으로 향하게 하여 전기적으로 흡착시키는 방법이 있다. 접촉각이  $90^\circ$  보다 큰 비교적 젖기 어려운 면에 대해서는 면을 거칠게 하면 할수록 더욱 젖기 어렵게 되고,  $\theta < 90^\circ$  의 경우에서도 섬유상으로 하여 식물등에 공기를 유지하는 복합면으로 하면 젖기 어렵게 된다.

### 1.8 계면활성제의 습윤력에 끼치는 외부 인자 7)

계면활성제의 습윤력에 영향을 줄수 있는 외부인자는 온도, 전해질 함량, pH, 극성 유기물질과 Co-surfactants 의 첨가 등이 있다.

주어진 계면활성제의 습윤은 알킬기의 탄소길이에 따라 다르다. (그림 1-7) 용액의 온도를 올리면 용해도가 더 좋아지고 계면에서의 부착이 감소하는 경향에 비추어 볼때 대부분의 이온성 계면활성제의 습윤력은 일반적으로 감소할 것이다.

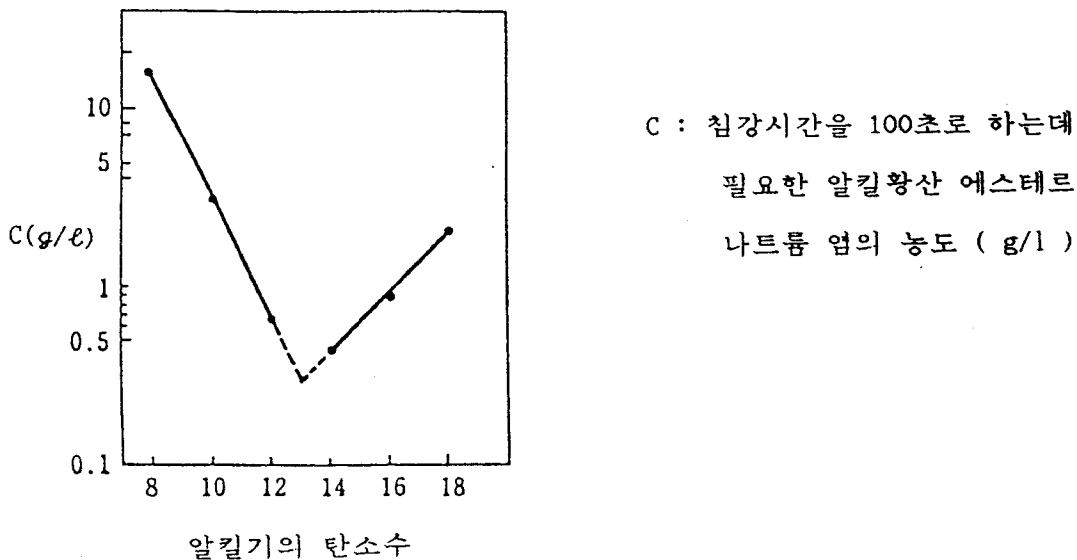


그림 1-7. 알킬기의 탄소수와 습윤력과의 관계 ( 40°C, 증류수 ) 5)

전해질의 첨가는 계면활성제 용액의 특성을 바꾸어주므로써 습윤특성을 바꿀 것이다. 계면활성제 용액의 표면장력을 감소시키는 전해질은 습윤력 증가를 가져올 것이다. 결과적으로 증류수에서는 계면활성제의 소수성 탄소사슬이 더 짧아질 것이 요구되는 계면활성제도 보통 진한 전해질 용액에서는 최적의 습윤을 얻는데 적용될수 있을 것이다.

긴 사슬의 알콜과 비이온 Co-surfactants 의 첨가는 많은 음이온 계면활성제의 습윤특성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다. 양이온 계면활성제의 경우에는

POE 비이온이 있으면 POE 사슬과 양이온 사이에 약한 착물이 형성되는 결과 실제 흡윤력을 감소시킬 것이며, 계면으로서의 계면활성제의 확산속도의 감소를 가져올 것이다.

계면활성제 분자에 약산이나 약알카리가 있을때 용액의 pH 는 주로 흡윤 특성에 중요하게 된다. 하나의 예가 FAES 인데, 일반적으로 그것은 carboxyl 기가 이온화되지 않은 낮은 pH 에서 흡윤 특성이 더 좋음을 보인다.

## 2. 세정작용

### 2.1 세정의 열역학

세정작용에 대한 에너지론 (energetics) 을 고찰하면 오염제거의 에너지 조건과 실행가능성을 예측할 수 있다. 세정시스템의 에너지상태가 오염제거에 유리하다면 피세척물로부터의 오염제거는 이론상으로 또는 궁극적으로 가능하다. 오염제거과정이 복잡하기 때문에 어떠한 세정에너지론의 이론적 취급도 실제조건을 단순화한 범위에 국한될 수 밖에 없다. 액체오염제거의 에너지론은 고체오염의 경우보다 간단하기 때문에 유성오염의 세정에너지론을 먼저 살펴보고자 한다. 보다 단순화시켜 섬유유 모세관성질을 무시하고 오염제거과정을 표면자유에너지의 감소결과로 인한 wetting & rewetting 과정으로 간주할 것이다. 물로 둘러 쌓인 섬유위에서 유성오염의 계면자유에너지의 합  $G_1$  은 일정한 온도와 압력하의 폐쇄계에 대하여 주어진다.

$$G_1 = A_{FO} \gamma_{FO} + A_{OW} \gamma_{OW} \quad \dots(1)$$

여기에서  $A_{FO}$  는 오염과 섬유사이의 계면면적이고  $A_{OW}$  는 물과 섬유에 잔존하는 기름사이의 계면면적이며  $\gamma$  는 표면장력이고, 아래첨자 F, O, W 는 각각 섬유, 기름, 물을 나타낸다. 오염제거후의 자유계면에너지  $G_2$  의 합은 다음과 같다.

$$G_2 = A_{FW} \gamma_{FW} + A_O \gamma_{OW} \quad \dots(2)$$

여기에서  $A_O$  는 물속의 기름방울의 면적이다. 오염제거가 자발적이기 위해서  $\Delta G = G_2 - G_1$  은 반드시 음의 값이어야 한다.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = A_{FO}(\gamma_{FW} - \gamma_{FO}) + \gamma_{OW}(A_O - A_{OW}) \quad (3)$$

$\Delta G$  가 음이기 위해서는  $\gamma_{FW}$ 는 작아야 하고  $\gamma_{FO}$  는 크고  $\gamma_{OW}$  는 작아야 한다. 섬유로부터 제거된 기름의 면적  $A_O$ 는 반드시 작아야 한다.

다음은 고체입자의 오염제거 과정에 대한 에너지론에 대해 살펴보고자 한다.

섬유 또는 일반적인 피세척물의 표면으로부터 고체오염의 제거는 오염입자와 섬유

유표면 사이의 결합을 깨뜨리고 분리된 표면을 습윤시키는 과정을 동반한다.

$$\Delta G = A_{FS} \gamma_{FW} + A_{FS} \gamma_{SW} - A_{FS} \gamma_{FS} = A_{FS} (\gamma_{FW} + \gamma_{SW} - \gamma_{FS}) \quad (4)$$

여기서 아래첨자 S 는 오염을 가리키고  $A_{FS}$  는 오염과 섬유표면사이의 접촉면적이다. 계면장력  $\gamma_{FS}$  는 단지 피세척물과 오염에만 의존적이지만 계면장력  $\gamma_{FW}$  와  $\gamma_{SW}$  는 물속에 용해된 어떤 물질에도 특히 계면활성제에 영향을 받는다.

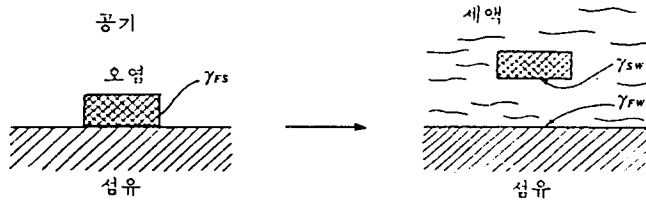


그림 2-1. 세정과정에 대한 열역학적 표현

피세척물 위의 고체오염 입자는 van der Waals 힘과 전기적 힘을 받는다. 고체입자는 전기적 이중층을 형성하며 전기적으로 중성이 되는 경우는 드물다. 이와 같이 전기적 이중층을 형성한 고체가 가지는 전기를 zeta potential 이라고 한다. van der Waals 인력  $V_a$ , 전하이중층 반발력  $V_r$ , 그리고 결과적인 에너지  $V = V_a + V_r$  의 에너지 곡선을 그림 2-2에 나타내었다.  $V$  에 대한 곡선은 오염물질과 피세척물표면간의 거리가 증가할때 초기에는 급격하게 증가하지만 거리가 무한대로 증가하면 결국은 감소하여 상호작용이 없는 상태에 이른다.

부착되어 있는 오염을 섬유로부터 제거하기 위해서는 최저위 L 에서 최대값 M 까지 떼어 놓아야 하는데 여기에는  $V_{min} + V_{max}$  의 에너지가 필요하며 M 보다 좀 더 멀어지면 이 때에는 반발력에 의하여 오염은 섬유로부터 멀리 떨어져 간다. 계면활성제의 작용은 오염입자에 흡착하여 오염입자의 zeta potential 을 크게 하여 반발력을 증가시키는 것인데 계면활성제의 작용으로  $V_{min} + V_{max}$  은 감소하여 오염입자의 제거는 용이하게 되고 입자의 재부착에 대한 에너지 장벽인  $V_{max}$  는 증가시켜 오염의 재부착을 어렵게 한다.

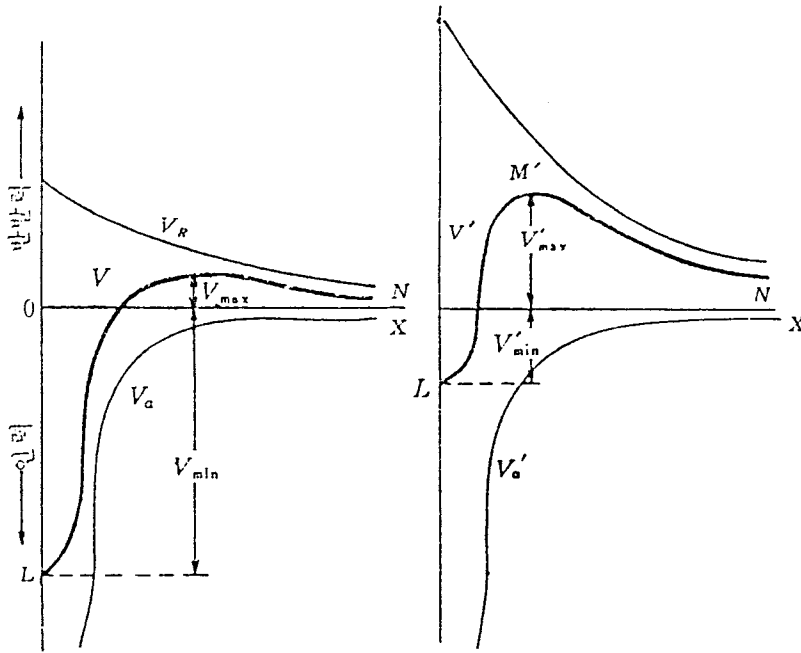


그림 2-2 오염입자의 potential energy

## 2.2 세정 메카니즘

세정과정은 오염의 종류, 피세척물의 종류, 오염과 피세척물의 상호작용에 의존한다. 실제 세정시스템은 단순한 모델로는 설명이 불가능하지만 현재까지 이해되고 있는 세정메카니즘에 대하여 고찰하고자 한다. 표 2-1 에 여러가지 오염에 대한 세정메카니즘을 요약하였다.

표 2-1. 오염의 종류에 따른 세정메카니즘

오염의 종류	세정메카니즘
수용성 오염	물의 확산 → 오염의 용해 → 용해된 오염의 분산
입자오염	습윤 → 계면활성제의 흡착 → 오염의 분리 → 분산
유성오염	i. rolling-up ii. 가용화 iii. 액정형성 <span style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;">} 경쟁적으로 또는 동시에 작용함</span>

### 2.2.1 오염의 종류

오염은 피세척물의 상황에 따라 다르며 화학적 조성이 매우 복잡하다. 그러나 세정과정을 이해하려는 경우나 새로운 세정방법의 개발 또는 새로운 세정제의 개발에 있어서 오염의 규명이 선행되어야 한다. 여기서는 유리, 금속, 도기류와 같은 hard surface 들이 접하게 되는 오염들보다는 보다 복잡하고 제거하기가 까다로운 피부의 오염에 대해 고찰하기로 한다.

의류에 부착하는 오염은 신체로부터 발생하는 오염과 외부에서 기인한 오염으로 나눌 수 있다. 신체로부터 발생한 오염은 인체의 생리작용에 의한 것이기 때문에 개인간의 차는 작지만 계절과 시간에 따른 변화는 뚜렷한 편이다. 신체로부터 발생한 오염은 주로 유성오염이 60% 이상을 차지하며 땀에서 나온 염, 피부의 단백질등이 나머지를 차지 하고 있다. 계절에 따른 신체 오염의 조성의 변화를 표 2-2에 나타내었다.

표 2-2. 계절에 따른 신체 오염의 변화

components	spring	summer	autumn	winter	average
triglyceride	24.0	6.9	14.4	28.1	18.4
fatty acid	12.8	11.5	15.8	18.3	14.6
paraffin	0.4	0.6	1.1	0.5	0.7
squalene	1.6	2.2	1.4	2.2	1.9
cholesterol	1.8	1.4	3.4	2.0	2.2
cholesterol ester	12.1	6.4	12.3	9.3	10.0
mono,diglyceride	15.3	7.4	10.3	13.6	11.7
N compounds	17.6	36.6	16.4	15.2	21.5
ash	3.2	2.9	2.7	4.3	3.3
sodium chloride	11.2	24.1	19.2	6.5	15.3

외부에서 기인한 오염은 환경에 따라 큰 차이가 있다. 외부의 오염중 가장 중요한 것은 먼지이다. 먼지의 조성을 표 2-3에 나타내었다.



표 2-3. 먼지의 조성

성 분	조 성 (%)
물 가용분	14.4
에테르 가용분	8.3
탄소 (회분)	25.7
실리카	53.5
철산화물	24.5
칼슘염	10.4
	7.0
입자크기 4 $\mu$ 이하	53.0

### 2.2.2 수용성오염

수용성오염의 제거는 3 단계를 거친다. 섬유에 흡착된 오염으로 물의 확산 → 오염의 용해 → 용해된 오염의 벌크용액으로의 수송. 전체적인 오염제거속도는 이들 단계중에서 가장느린 속도에 의하여 지배를 받는다. 오염이 섬유속에 있다면 오염제거는 추출과 같은 뜻이 되며 오염제거속도는 섬유속에서 물의 확산에 의하여 지배된다. 섬유들이 친수성이고 수용성오염이 섬유표면에 있거나 섬유밖에 있을 경우 오염의 용해는 신속하고 오염제거속도는 용해된 오염이 세탁수로 수송되는 속도에 의하여 결정된다.

교반된 세탁조로부터 물의 흐름은 약간정도만 섬유의 공극을 통과하므로 탈착된 오염이 확산에 의하여 운반되는 정체된 영역을 생기게 된다. 기계적인 교반이 없을 경우 전체영역이 정체된 확산영역이다. 확산영역으로부터 느슨해진 오염들은 오염이 급속히 운반되는 대류영역에 천천히 도착한다. 기계적인 교반이 증가하면 물의 흐름이 의류사이, 섬유가닥사이, 세척되는 섬유주변에서 증가하여 오염의 물질전달과정이 신속하게 되는 대류영역이 확장되고 전체적인 세정속도는 증가한다.

### 2.2.3 입자오염

입자오염의 제거과정은 오염의 비균질성과 오염위치의 차이에 의하여 복잡해진다. 오염입자들은 모양, 크기, 화학적 조성이 다르다. 오염입자들은 회합하며 유체에 대한 접근성은 그들의 위치에 따라 다르다. 이들 변수는 오염제거속도에 영향을 주며 간단한 수학적표현으로 오염제거과정을 설명하는 것을 어렵게 한다. 오염의 크기, 모양, 화학적조성에 있어서의 다양성과 섬유에 비균질성은 오염입자들을 상이한 힘들로 섬유에 달라붙게 한다. 가장 느슨하게 부착된 오염은 높은 오염제거속도계수를 가지며 강하게 결합된 오염(작은 오염제거속도계수를 가진)보다 신속하게 제거된다.

입자오염의 크기는 세정성과 밀접한 관계가 있는데 입자가 크면 비교적 쉽게 제거된다. 입자의 크기가 작아지면 제거가 어려워 지지만 세제의 도움으로 물속에서 분산되어 제거될 수 있다. 그러나 입자의 크기가 더욱 작아져서  $2\mu$  이하가 되면 섬유사이에 끼어서 제거되기 어렵고  $0.5\mu$  이하가 되면 제거가 더욱 더 어려워진다. 입자크기가 작은 경우는 교반효과도 떨어진다. 카본블랙의 입자크기와 세정성관계를 그림 2-3에 나타내었다.

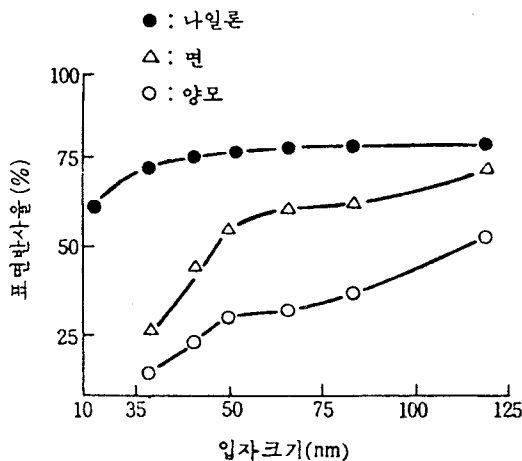


그림 2-3. 오염입자의 크기와 세정성

## 2.2.4 유성오염 및 지방오염

물에 녹지않는 액체오염들은 (특히 유성오염) 두가지 측면에서 고체오염들과 다르다. 액체오염방울이나 막의 모양은 오염제거과정에서 변형될 수 있어 섬유안의 섬유가닥사이의 공간을 통해 흘러갈 수있다. 오염과 계면활성제의 구조에 의존적이지만 계면활성제는 액체오염으로 확산해서 물/오염간의 계면장력을 변화시키거나 오염을 분산시킨다. 그러므로 액체오염들의 오염제거메카니즘은 고체오염들의 경우보다 훨씬 더 복잡하다.

기름은 유기용매에 녹는 비수용성 유기액체이며 유성오염이라고 불린다. 유성오염들의 세정에는 개별적으로 또는 동시에 또는 순차적으로 작용하는 여러가지 메카니즘이 포함된다.

### ① Rolling-up 메카니즘

Adam 에 의하여 처음으로 설명된 rolling-up 메카니즘은 유성오염이 제거되는 메카니즘 가운데 가장 중요한 것이다. 유성오염을 섬유표면으로부터 분리하고 roll-up 하게하는 근본적인 원동력은 기름, 물, 섬유사이의 계면장력에 기인한다. 이상적인 경우 섬유에 대한 기름의 외관상 접촉각은  $0^\circ$  에서  $90^\circ$  그리고  $180^\circ$  로 증가하고 계면장력의 결과적인 힘  $f$  가 positive 일때 유성오염은 roll-up 한다. roll-up 과정을 그림 2-4 에 도시하였다.

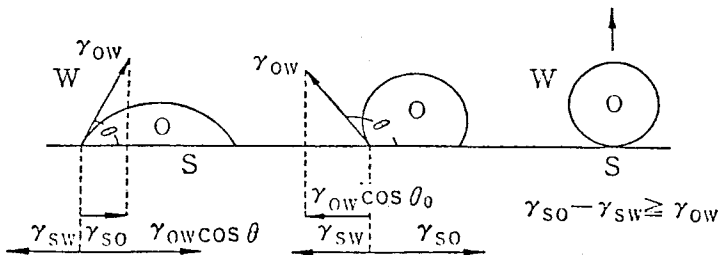


그림 2-4. Roll-up 메카니즘

$$f = \gamma_{so} + \gamma_{ow} \cos \theta - \gamma_{sw} \quad (5)$$

여기서  $\gamma_{so}$  는 섬유와 오염사이의 계면장력이고  $\gamma_{sw}$  는 섬유와 물사이의 계면장력,  $\gamma_{ow}$  는 오염과 물사이의 계면장력이며  $\theta$  는 섬유위에서의 오염의 접촉각이다.  $\cos \theta$  는 음의 값뿐만아니라 양의 값도 가질수 있기 때문에 다음과 같은 조건이 될때는  $f$  가 양이 된다.

$$\gamma_{so} - \gamma_{sw} > \gamma_{ow} \quad (6)$$

접촉각이  $180^\circ$  으로 증가하기 전에 결과적인  $f$  가 0이 되면 오염의 roll-up 은 중단하며 오염의 제거가 완전히 이루어지기 위해서는 외부의 힘이 작용해야 한다.

$$-\cos \theta = (\gamma_{so} - \gamma_{sw}) / \gamma_{ow} \text{ 일때, } f = 0 \quad (7)$$

식 (6) 과 (7) 에서 섬유와 물사이의 계면장력  $\gamma_{sw}$  이 작고 오염/섬유의 계면장력  $\gamma_{so}$  은 크고 오염과 세탁액사이의 계면장력  $\gamma_{ow}$  은 작을때 roll-up 메카니즘에 의한 오염제거조건이 유리해진다. 다른 표현으로는 섬유표면이 친수성이어야 한다는 것이다. 그러나  $f > 0$  인 조건이 섬유표면으로부터 유성오염을 제거하기 위한 충분조건은 아니다. 유성오염의 roll-up 은 오염의 점도에 의해서 영향을 받게되는데 점도는 유성오염의 cohesive energy 와 분자의 모양에 의존적이다. 점도가 아주 높다면 계면장력은 오염을 roll-up 하는데 충분하지 않으며 외부의 힘이 작용해야 할 필요가 있다.

비극성인 탄화수소는 기름에 용해되지 않는 세제에 의하여 주로 계면장력에 기인한 rolling-up 메카니즘에 의하여 제거되는데, 교반되는 수조에서 유체힘과 기름의 부력의 도움을 받는다. 계면활성제는 물/섬유, 물/기름 의 계면장력을 낮추어 탄화수소기름이 roll-up 되는데 기여한다. 그렇지만 오염의 내부에는 영향을 주지 않는데 그이유는 계면활성제가 기름에는 녹지 않아서 기름속으로는 확산해 들어갈 수가 없기 때문이다. 물속의 계면활성제 미셀은 탄화수소를 가용화할 수는 있지만 가용화는 통상 roll-up 보다는 훨씬 덜 중요한 오염제거메카니즘이다.

유성오염이 극성성분을 포함하거나 세제가 오염에 녹게되면 상황은 훨씬 복잡해진다. 극성 오염성분들은 기름/물의 계면장력을 낮추고 기름/비극성섬유의 계면장

력을 증가시켜 roll-up 을 촉진시킬 수 있다. 극성 기름성분들은 또한 유상에서 세제의 용해도를 증가시켜 유성오염의 roll-up 에 영향을 줄 수 있다. 그러나 오염과 세제의 상호작용은 오염의 roll-up 을 촉진시키거나 방해할 수 있는데 오염의 조성과 세제의 구조에 의존한다. 오염/물 계면에서 세제의 작용은 계면장력을 낮추어 오염의 roll-up 을 촉진시키지만 점성막으로 기름방울을 덮기 때문에 방해할 수 있다. 오염내부로 계면활성제의 확산은 오염의 점도와 섬유표면에 대한 오염의 점착(adhesion)효과에 따라 오염의 roll-up 을 돕거나 방해할 수 있다. 세제는 또한 유상을 분산시킬 수 있으며, 유상의 파괴는 기름의 rolling 효과와 경쟁적으로 일어나거나 순차적으로 일어날 것이다.

## ② 가용화

가용화는 계면활성제중의 미셀속으로 물에 녹지 않는 다른 성분을 혼입시켜 용해하는 과정을 설명하는 것으로 McBain 이 처음으로 도입한 용어이다. 계면활성제는 친수성극성부분과 친유성부분으로 구성되는 양친매성물질이다. 물속에서 계면활성제는 회합하여 계면활성제의 친수성기가 물쪽으로 향하게 배향하는 미셀을 형성한다. 가용화된 물질은 미셀내부에 위치하거나 또는 물질이 극성일때는 미셀을 형성하는 계면활성제분자사이에 위치한다. Chan 등은 5단계의 메카니즘으로 가용화과정을 설명하였다. (그림 2-5)

- i. 미셀이 오염표면으로 확산한다.
- ii. 미셀이 오염/물표면으로 흡착한다.
- iii. 오염분자들이 흡착된 계면활성제분자들과 섞인다.
- iv. 계면활성제미셀이 오염표면으로부터 탈착한다.
- v. 오염을 가용화시킨 미셀이 물속으로 확산한다.

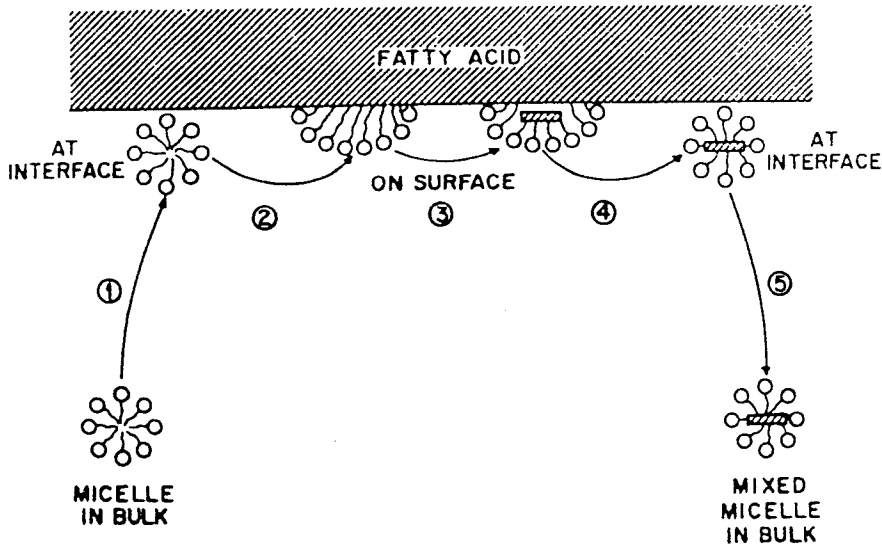


그림 2-5. 가용화에 의한 오염의 제거

높은 온도에서는 지방산과 SLS 를 함유한 물사이의 계면에서 액정상이 형성된다. 수용액이 고체속으로 침투하기 시작하고, 계면에서 형성된 액정상이 표면으로부터 분리되어 계면활성제용액에 의해서 용해되는 온도에서 가용화속도는 뚜렷하게 증가한다.

계면활성제용액은 유성오염을 가용화시킬 수 있고 가용화속도는 유리한 조건하에서 적합하기 때문에, 가용화가 실제세탁조건에서 중요한 메카니즘인지는 의문으로 남는다. 이러한 의문에 대한 해답은 사용된 계면활성제의 농도와 세탁수중의 전해질의 존재, 온도에 의존한다. 가용화는 미셀을 필요로 하기 때문에 물속에서의 계면활성제의 농도는 섬유에 대한 흡착이 이루어진 후에도 임계미셀농도를 초과해야 한다. 실제세탁에서는 사용된 음이온 계면활성제의 농도가 오염을 가용화시키기 위해서 임계미셀농도를 초과할 필요는 없다는 것이 밝혀졌다. 가용화는 roll-up 메카니즘이 효과적으로 작용하지 않는 조건하에서는 중요한 오염제거메카니즘이 될 수 있다.

### ③ 액정상 (mesomorphic phases) 의 형성

액정상의 형성은 피지 (sebum)가 섬유로부터 roll-up 에 의하지 않고 제거될 때의 메카니즘이다. 피지는 지방산과 글리세라이드, 왁스, 스테롤의 혼합물이다. 달리 말하면 극성성분과 비극성성분의 혼합물이다. 제거과정은 지방오염의 표면에서 튜브상의 액정이 성장하는 것이다. 여기에는 약간의 선택성이 있는데 지방산, mono-, diglyceride, 와 스테롤에스테르가 나머지 성분에 비하여 쉽게 제거된다.

그림 2-6 에는 액정구조를 도식하였고 그림 2-7 에는 미엘린 튜브의 형태로 액정상이 형성되어 지방오염으로부터 제거되는 현미경사진을 나타내었다.

유기오염중에 극성성분이 있을 경우 몇개의 판상구조가 겹쳐져 있고 각 판구조는 서로 미끌어져 움직일 수 있는 smectic liquid crystal 구조가 형성된다. 액정구조는 3 가지 성분에 의하여 형성되는데 그것들은 각각 계면활성제, 극성분자, 물로 이루어진다.

극성분자가 고체이고 세제용액에 잠길때 현미경으로 관찰한다면 미엘린 튜브형성이라고 알려진 현상을 볼 수 있다. 미엘린 튜브(그림 2-7)의 단면은 그림 2-6 에서 도식한 구조와 기본적으로는 같은 것이지만 판상구조가 둥글게 구부러진 결과이다.

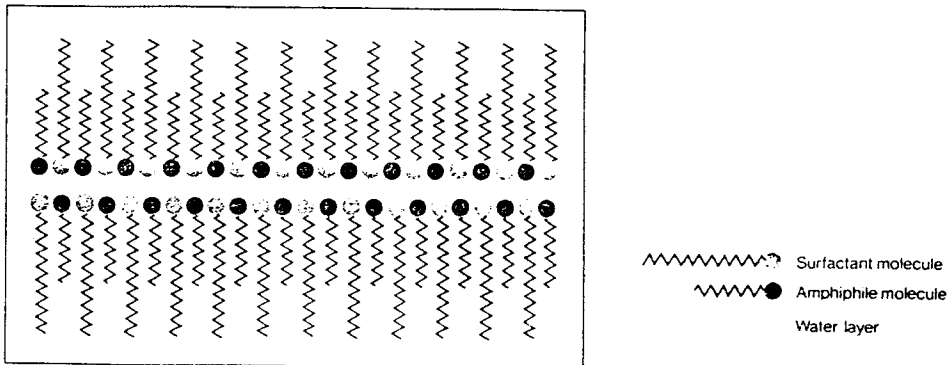


그림 2-6. Smectic 액정구조의 도식

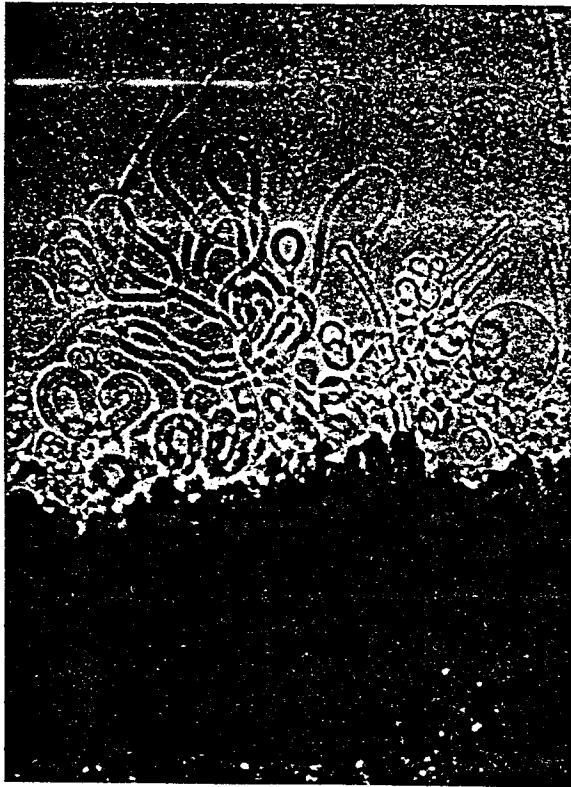


그림 2-7. 미엘린 튜브형으로 성장하는 액정구조

유용성이며 장쇄인 극성양친매성 오염물질과 수용성계면활성제 사이에서의 상호 작용에 의한 액정구조의 형성은 3가지 과정으로 설명된다.

- i. 흡착된 막에서의 상호작용; 계면장력을 낮춤.
- ii. 기름안에 용해된 유용성 극성물질과 세제들간의 오염/물 계면에서의 상호작용; 자발적인 유화를 가져옴.
- iii. 극성물질로부터 성장하는, 미엘린 (myelin) 과 같은 실린더구조를 만드는 복합체형성.

Roll-up 과 액정형성에 의한 세정메카니즘의 상대적인 효율은 세정온도에 의존한다. 그러나 어떤 온도에서도 하나의 메카니즘만이 전적으로 작용하지는 않는다.



④ 지방오염의 세정

자연적으로 오염된 의류에서 발견된 지방오염들은 고품이나 반고형 지방물질, 유성오염, 피부이탈물질의 복합적인 혼합물이다. 몇몇의 고품지방오염성분들은 세탁과정에서 용해하는데 세탁온도에 의존한다. 그러나 몇몇의 오염들은 고체로써 제거되어야 한다. 자연적으로 오염된 면직류로부터의 오염제거의 주메카니즘은 roll-up, 유화, mesomorphic phases 의 형성과 오염의 기계적, 화학적 절단이다. 종종 여러가지의 메카니즘들이 같은 오염에 동시에 작용한다.

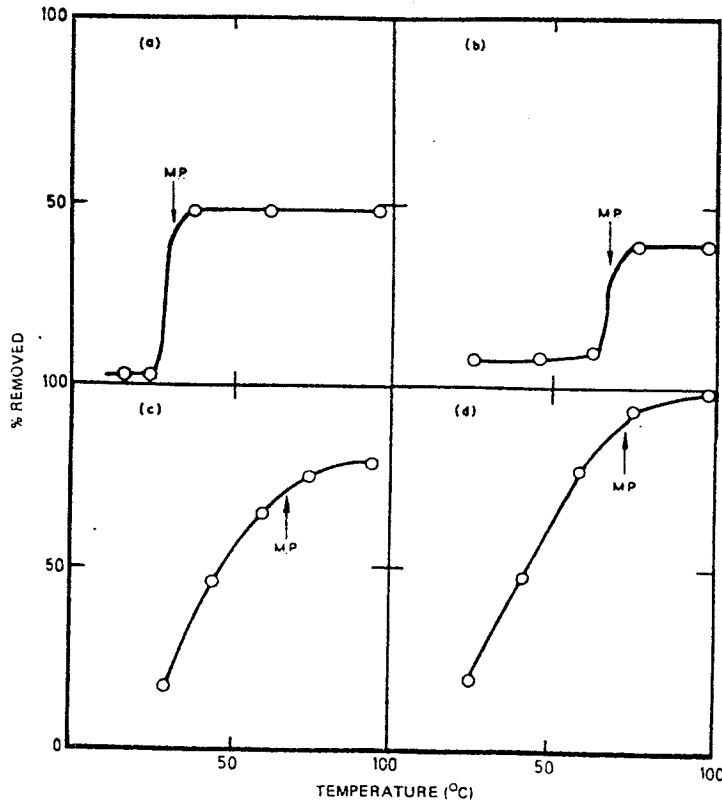


그림 2-8. 유성오염제거의 온도에 대한 변화 (10min)

- |                    |                 |
|--------------------|-----------------|
| a) octadecane      | b) tripalmitin  |
| c) stearyl alcohol | d) stearic acid |

## 2.3 세정작용에 영향을 주는 인자들

### 2.3.1 온도

세탁온도는 계면활성제의 미셀로의 회합, 이온성 계면활성제의 계면활성제 음이온으로의 해리, 섬유와 오염에 대한 계면활성제의 흡착, 유성오염의 점도와 같은 오염제거에 필요한 몇가지 중요한 인자에 영향을 미친다. 상온에서 고체인 몇가지 지방오염은 세정과정중에서 녹으며 rolling-up mechanism 에 의해 유성오염처럼 제거되어 진다. roll-up 메카니즘이 작용하면 오염의 제거가 신속하게 일어나기 때문에 온도의 증가로 인하여 세정속도가 빨라진다고 할 수 있지만 오염의 피세척물속으로의 확산도 증가하여 반드시 고온이 세정에 유리하다고 볼 수는 없다.

### 2.3.2 기계적 교반

2.1 에서 설명하였듯이 세정제는  $V_{max}/(V_{max} + V_{min})$  를 크게 해주지만, 결국 피세척물과 오염사이에 존재하는 potential energy 의 장벽을 넘지 않으면 오염을 제거하는 것이 불가능하다. 장벽을 넘기 위해서 필요한 에너지는 기계력에 의해 도움을 받는다. 오염제거의 초기 단계에서는 물리화학적으로 제거되지만 오염을 피세척물 표면에서 완전히 먼 거리로 운반하는 과정이 필요하다. 기계적 작용은 이러한 물질전달과정을 확산이 아니라 대류에 의하여 촉진될 수 있도록 한다. 일반적으로 세제의 물리화학적 작용은 전 세정계에서 약 40 ~ 50 % 이며 기계력에 의한 것이 60 ~ 50 % 라고 알려져 있다. 그림 2-9 에 보인 바와 같이 시간과 제거된 입자수의 관계는 현저하게 교반속도에 영향을 받으며 교반속도가 큰 만큼 탈락이 크다.

Tergotometer 에 의한 실험결과에 따르면 통상의 세정조건에 대응하는 50 ~ 150 rpm 에서는 기여율 50 %, 보다 저속에서는 계면화학작용이, 고속에서는 기계력이 각각 큰 기여를 갖는다고 밝혀졌다.(그림 2-10)

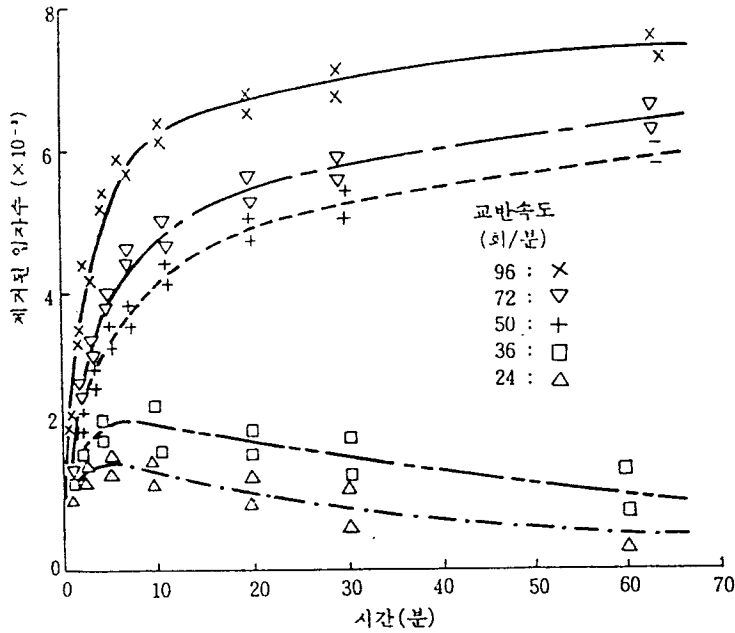


그림 2-9. 세정액 0.5 cc 에 의해 제거된 입자의 수 (평균입자의 직경  $\geq 4\mu$ )  
오염입자 : 카올린

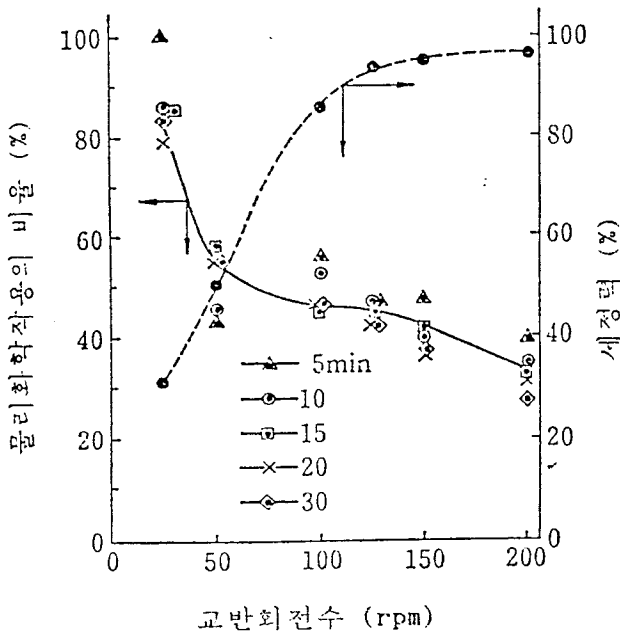


그림 2-10. 세정작용에 있어서 기계적 작용의 기여율

세탁에 있어서 기계적인 힘의 작용은 대부분 유체에 의하여 오염에 작용하게 되는데, 이 유체의 상대속도가 빠르고 직물에 대하여 직각인 것이 효과적이다. 또한 입자의 크기가 크면 섬유와의 결합력(van der Waals 인력)이 커지는 데도 불구하고 제거가 쉬워지는 것은 유체로부터 받는 기계적인 힘이 커지기 때문이다. (그림 2-11) 기계적인 힘의 작용에 따라 직물이 구부러지는 것도 세탁효과에 영향이 있다. (그림 2-12)

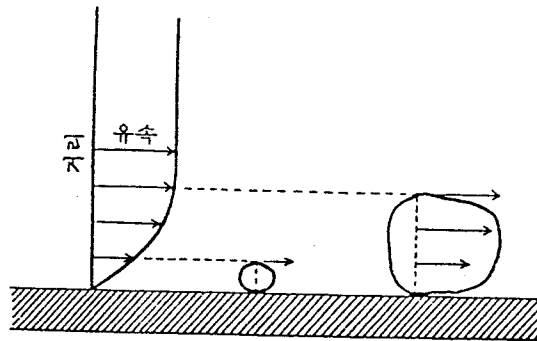


그림 2-11. 표면근처에서 유속의 구배와 오염에 작용하는 힘

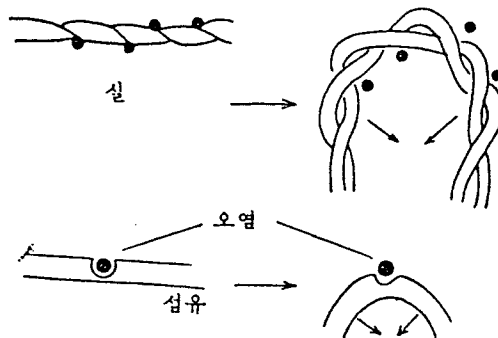


그림 2-12. 직물의 휨성에 의한 고체입자의 이탈

### 3. 참고 문헌

1. Surfactants, A Comprehensive Guide. by Kao Corp.
2. 新界面活性劑의 機能作用의 解明과 그 應用製品의 開發, 實用  
綜合技術資料集.
3. 洗劑 와 洗濯 의 科學. 金馨蓮 著
4. 新版 洗淨 과 洗劑, 쓰지스스무 著
5. 신판 계면활성제 Handbook, 일본유지 (주)
6. 계면활성제의 합성과 응용, 小田良平 著
7. Surfactant Science and Technology, D. Myers 著
8. Surfactant Science Series Vol. 20, 'Detergency'
9. 界面活性劑, 物性·應用·化學生態學, 北原文雄 外 編

