

Contact Angle과 Interfacial
Tension을 利用한 洗淨性 研究

93. 11. 4.

(株) 릿 키

生活用品 化粧品研究所

先任研究員 盧 承 鎬

목 차

서 론

1. 표면장력과 계면장력
2. 계면의 성질과 측정법
 - 2.1 Wilhelmy Method
 - 2.2 Spinning Drop Method
3. 습 운
 - 3-1. 습윤과 접촉각
 - 3-2. 습윤의 형태
 - 3-3. 임계표면장력 구하는 방법
4. 세 정 작 용
 - 4-1. 세정에 관한 열역학적 접근
 - 4-2. 세정 Mechanism
5. 접촉각과 세정력 관계
 - 5.1 세정력 Test
 - 5.2 cmc의 측정 및 흡착량 산출
 - 5.3 접촉각을 이용한 표면장력산출
 - 5.4 계면장력 및 부착일 산출
 - 5.5 유화력 및 가용화력 측정
 - 5.6 결 론

서 론

계면활성제를 사용한 상품 중에서 세정제가 가장 통속적인 것이라 생각된다. 계면활성제의 응용에는 어떤 것이 있는가? 라는 질문을 받았을 때, 첫째로 들 수 있는 것이 세정제라고 생각된다. 계면활성제를 종종 detergent 라고 부르는 것으로도 이 사정을 짐작할 수 있다.

계면활성제의 세정성은 계면활성제가 세정성이라는 고유의 성질을 갖고 있는 것이 아니고 계면활성제의 흡착, 계면장력 저하능, 습윤, 유화, 분산기능이 복합적으로 이루어져 세정작용을 하므로서 나타내는 것이다.

계면활성제의 분자구조상 한 분자내에 친수성부분(hydrophilic group)과 소수성 부분(hydrophobic group)을 동시에 갖는 양친매성 구조로 되어 있으며 이들 양 성분의 종류와 형태, 크기, 결합위치 및 결합의 균형상태등 여러가지 화학구조의 특성에 따라 서로 다른 물질간의 계면에 작용하여 선택적 배향을 일으키므로서 상호 흡착이 일어나 계면의 물리적 현상 및 그 성질을 변화시킨다. 이와 같이 계면에서의 여러가지 계면화학적 성질, 즉 표면장력이나 계면장력의 저하, 습윤성, 침투성, 유화성, 분산성, 가용화능, 세정성, 기포 및 소포성, 유희성등을 나타내는 물질을 계면활성제라고 한다.

세정과정은 다양한 종류와 형태를 갖는 기질(substrate)에 다양한 종류의 오염(soil)이 불규칙적으로 부착되어 있고 이것을 제거하기위한 세정제(detergent)의 조성과 세정방법에 따라 기질로부터 오염을 제거하는 모든 과정을 포함한다. 따라서 세정의 메카니즘은 세정에 대한 기본적인 개념과 세정과정을 세분화하여 나타나는 현상으로 설명할 수 밖에 없다.

오염의 종류는 고체입자 오염과 유성오염(액체오염)으로 대별할 수 있으며 이들을 세정과정에서 기질로부터 제거하는경우 우선 고체입자오염은 계면전기적인 입장에서 DLVO 이론(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory)을 바탕으로 hetero 응집 이론을 이용하여 논리적으로 접근이 되고있다.

유성오염의 제거에 대해서는 rolling-up, 유화, 가용화의 3가지 메카니즘의 제현상이 단독 또는 동시에 일어난다고 볼 수 있다. 이들의 세정과정은 열역학적인 접근으로 설명할 수 있고, 이들을 통해 세정효과를 비교함에 있어보다 물리화학적 관점으로의 해석이 가능하게 되었다.

1. 표면장력과 계면장력

표면장력과 계면장력에 대해서는 이미 알고 있지만 본장에서는 열역학적인 측면과 표면, 계면장력에 영향을 주는 유인력에도 극성성분과 분산력성분을 설명하고자 한다.

기체와 액체라는 2개상의 계면에 표면장력이 존재하는 것처럼. 일반적으로 2개의 상의 계면에는 반드시 계면장력이 존재한다. 상의 한쪽이 기체일때는 표면장력이라고 부른다. 그러므로 표면장력과 계면장력은 본질적으로는 같다. 기체, 액체간의 표면장력, 뒤섞이지 않는 액체. 액체간의 계면장력은 같은 방법으로 측정할 수 있지만, 고체가 한쪽의 상으로 되어있는 경우는 일반적인 측정방법이 없기때문에 여기서는 접촉각을 이용하여 고체의 표면장력을 구하였다.

순수한 액체의 표면장력값의 예를 액체의 증발열 값과 더불어 표 1에 들었다.

표면장력값은 온도에 따라 상당히 변화하므로, 표 1처럼 온도를 지시해줄 필요가 있다.

Table 1. 순수액체의 표면장력과 증발열

	표면장력 (20℃) (dyne/cm)	증발열 (25℃) (kcal/mol)
에틸에테르	17.0	6.30
n - 펜탄	20.3	7.05
시클로hex산	25.0	7.90
4염화탄소	26.8	7.83
p - 크실렌	28.3	10.13
벤젠	28.9	8.09
클로로포름	27.2	7.60
2황화탄소	32.4	6.70
피리딘	37.2	9.85
물	72.8	10.50

표 1 에 든 액체에 대하여 표면장력과 증발열값의 크고 작음의 순서를 알아보기로 한다. 여기서 양자의 순서가 대략 일치되어 있음을 알 수 있다. 이로부터 표면장력을 분자의 입장에서 이해할 수 있다. 표면장력은 표면이 수축되려고 하는 힘이라고 일컬어진다. 이 때문에 액체는 구형이 되려고 한다. 구는 일정한 체적에서 표면이 최소이기 때문이다. 수축하려는 힘이란, 미시적으로 보면 표면에서 분자 사이에 인력이 작용함을 뜻한다. 한편 표면에서 튀어나가려는 분자에 대하여 액속의 다른 분자가 인력을 미치고 있기 때문에 증발에 필요로되는 열에너지가 증발열인데, 분자간의 인력이 클수록 증발열도 크다. 표면장력이나 증발열도 분자간의 인력에 기인하는 것으로 생각해도 좋다. 그러나 이의 대응 관계에는 p-크실렌, Chloroform, 2황화탄소와 같이 예외가 있고, 위에서 설명한것과 같은 방법은 조금 더 보정해 나갈 필요가 있다. 여기서는 높은 단계로 표면장력이 분자간 인력에 기인된다는 것만을 강조하는 바이다.

아래 표는 물-액체간의 계면장력을 나타낸것인데 두 액체간의 유인력이 크면 클수록 계면장력은 낮아질것이다.

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \Sigma_{AB}$$

단 Σ_{AB} 는 A분자와 B분자 사이에 존재하는 유인력이다. 표 2에는 물과 여러가지 액체사이의 계면장력을 보여주는 것이다.

Table. 2. 물 - 액체간의 계면장력

	온도 (°C)	γ (dyne/cm)
n - 헥 산	20	51.0
n - 옥 탄	20	50.8
CS ₂	20	48.0
CCl ₄	20	45.1
브롬 벤젠	25	38.1
벤젠	20	35.0
벤젠	25	34.71
니트로벤젠	20	26.0
에틸알	20	10.7
n - 옥탄올	20	8.5
n - 헥산올	20	6.8
아니틴	20	5.85
n - 펜탄올	25	4.4
에틸아세트	30	2.9
이소부탄올	20	2.1
n - 부탄올	25	1.8
n - 부탄올	20	1.6

여기에서 두 액상간의 계면에 존재하는 유인력이 서로 다른것은 두 액상의 극성 성분과 분산력성분의 차이에 기인하게 되는데 뒷장에서 자세히 설명하기로 하겠다. 표면장력은 표면에 있는 분자들 사이에 작용하는 응집력과 일치하기 때문에 훨씬 큰 응집력을 가진 물질이 더욱 큰 표면장력을 가지게 된다. 따라서 고체의 응집력은 일반적으로 액체의 응집력보다 크므로 고체의 표면장력 (표면에너지)은 크다 (Table 3 참조)

Table. 3. 금속의 표면에너지

금 속	온 도 (°C)	γ (erg/cm ²)
Ag	900	1,140
Au	1,300	1,400, 1,510
Cu	1,050	1,430, 1,670
Fe (감마)	1,400	1,670
Sn	150	704

2. 계면의 성질과 측정법

서로 다른 두 물질이 접촉하여 계면이 형성되는데, 이 계면에서는 두 상과는 다른 성질을 나타낸다.

단순히 두 상의 중간적인 성질을 나타내는것이 아니라, 새로운 성질을 나타내게 되는데 어떤 분자들은 이 중간지대를 선호함으로써 계면을 안정화 시킨다.

계면장력 측정법중에서 본 실험에 응용한 Wilhelmy Method와 Spinning Drop Method에 대해서 간단히 설명하고자 한다.

2.1 Wilhelmy Method

액체가 solid 와 접촉할 때 spread 와 wet 가 되는데, 이때 액체는 특정각으로 solid surface 와 접촉하여 contact angle 을 가지게 된다.

Wilhelmy plate method 는 solid 에 대한 liquid 형태의 접촉각을 측정한다.

solid의 무게는 액체에 담겨져 있을때 측정되며, solid 의 무게는 접촉각에 비례하고 Wilhelmy equation 식에 의해 접촉각이 측정된다.

$$\delta = e (V d)^2 n^2 \Delta \rho$$

δ : 계면장력

e : 3.427×10^{-7} (확장계수)

V : 0.31 (Lenz 비율, 2.5 Times)

d : Diameter ($2r_0$)

n : rpm

$\Delta \rho$: 비중차 (Light, heavy phase 비중차)

측정 범위는 10^{-5} - 10^{-1} mN/m 로 아주 정밀한 기계이다.

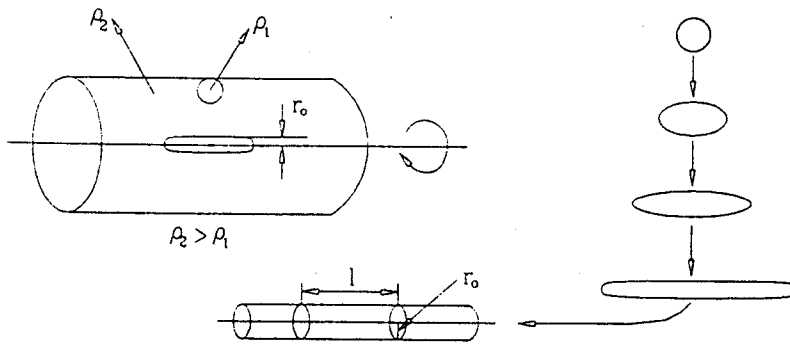


Fig. 2. 회전에 의하여 변형된 액적

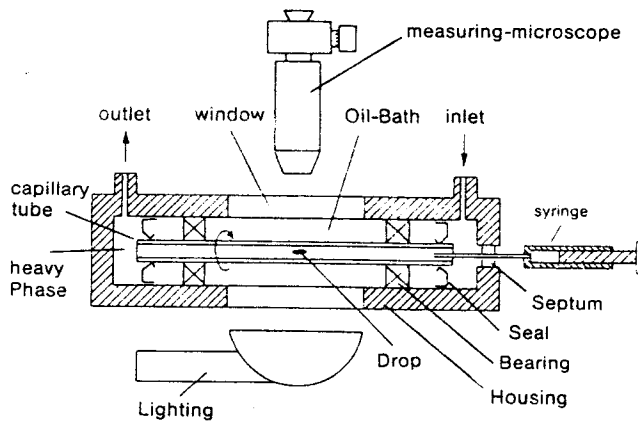


Fig. 3. Measuring Instrument - Schematic

Wilhelmy Equation

$$\cos \theta = \frac{F}{L \gamma}$$

- θ : Contact angle
- F : Force
- L : Wetted Length
- γ : Surface Tention of the liquid

액체가 solid surfac 수직면으로 올라갈 때 Advancing contact angle 이 얻어지고 반대 방향일때 Receding contact angle 이 구해진다. Receding angle 은 항상 Advancing angle 보다 작거나 같다.

접촉각을 $\theta = 0$ 으로 정하면 측정된 표면장력 오차는 0.1% 정도이고 일반적으로 액체와 plate의 접촉각이 0이 아니므로 측정시 주의가 필요하다.

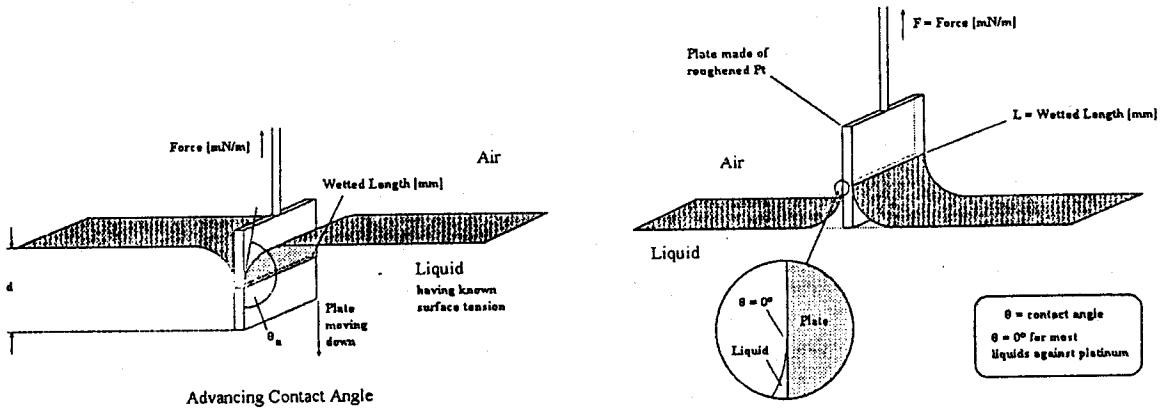


Fig 1. Dynamic Contact Angles

2.2 Spinning Drop Method

액-액 계면장력은 아래 그림과 같이 Heavy phase liquid (ρ_2) 중에 Light phase 액적(ρ_1) 이 Spin 에 의해 변형되는 것을 이용하여 측정할 수가 있다.

적정 수준으로 회전을 시키면 Light phase 의 액적이 길게 늘어나게 되는데 이때 장축의 길이(l)가 단축 길이($2\gamma_0$)의 4배 이상이 되도록 회전을 시켜, 이때 측정된 γ_0 값을 아래식에 대입하여 계면장력이 산출된다.

3. 습윤

습윤은 세정력과 밀접한 관계가 있기때문에 습윤과 접촉각과의 관계, 습윤의 형태에 대하여 설명하고자 한다.

3 - 1. 습윤과 접촉각

표면화학에서는 '기체/고체의 계면이 액체/고체의 계면으로 대치되었을때 그 고체는 액체에 젖었다'고 한다. 이것을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$W_t = \gamma_s - \gamma_i \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서 γ_s 는 기체/고체의 표면(계면)장력, γ_i 는 액체/고체의 계면장력이고 W_t 는 습윤장력 (Wetting Tension) 이다. 식 (1) 에서 $W_t > 0$ 이면, $\gamma_s > \gamma_i$ 가 되고 이 경우 더욱 큰 계면장력을 가지는 고체표면이 액체/고체 표면을 밀어내는데, 즉 젖은 고체표면을 인장하여 넓게 하기 때문에 젖음이 넓어지게 된다.

유리판 위에 한방울의 물과 수은을 각각 떨어뜨리면 그림 4 과 같이 된다.

그림 4 에 있어서 액면에 그려진 절선이 고체면과 이룬 각 θ 를 접촉각이라 부르고 물방울과 같이 작은 것을 젖기 쉬운 면, 또는 젖기 쉬운 액이라 부르고 그 반대의 수은과 같이 θ 가 큰 것을 젖기 어려운 면, 또는 젖게 하기 어려운 액이라 한다.

W 와 θ 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$W = \gamma_l \cos \theta \quad \text{-----} \quad (2)$$

여기서 γ_l 은 액의 표면장력이다. 그리고 젖게하기 쉬운 액만큼 θ 가 작아서 W 가 크다. 표면장력이란 열역학적으로 말하면 단위면적당 계면에 존재하는 자유에너지에 대한 것이므로 습윤은 열역학적으로 취급하는 것이 가능하다.

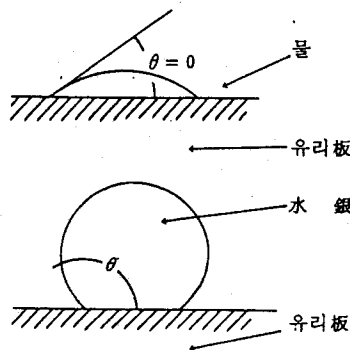


Fig. 4 물과 수은으로 젖어진 유리판

액체방울이 고체표면에서 구형을 이루고 있는 경우, 접촉각과 고체 및 액체의 계면장력 사이에는 다음의 관계식 (Young equation)이 성립한다. (그림5참조)

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_l \cos \theta \quad \text{-----} \quad (3)$$

- θ : 접촉각
- γ_s : 고체의 표면장력
- γ_i : 고체와 액체사이의 계면장력
- γ_l : 액체의 표면장력

위 식을 다시 정리하면

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

접촉각 θ 가 작아야 고체표면을 잘 적시게 되므로 $\cos \theta$ 값은 커야한다. 이값이 클려면 일정한 고체의 표면장력에서 액체의 표면장력과 고-액 계면장력이 감소해야된다.

3.2 습윤의 형태

습윤의 형태는 다양할지라도 주로 세가지 형, 즉 확산습윤, 침적습윤, 부착습윤으로 분류된다.

액체방울이 평평하고 균일한 고체표면 위에 있으면, 그것은 계에 대한 최소의 자유에너지에 해당하는 형태를 취하는 것으로 추측된다.

자유에너지가 최소가 되는 방울에 작용하는 힘을 그림으로 나타내면 다음과 같다.

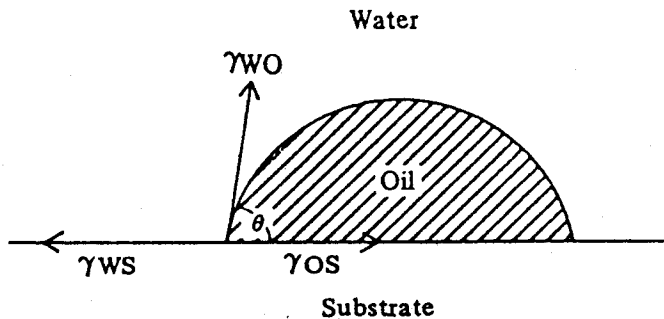


Fig. 5 고체, 액체, 기체간의 장력 및 접촉각

평형상태에서의 자유에너지 조건을 Young Equation으로 나타내면 식(3)과 같이 된다. 이식을 이용하여 습윤을 각 형태별로 살펴보면

3.2.1 Spreading Wetting

$$W_s = \gamma_s - \gamma_i - \gamma_l \quad \text{-----} \quad (4)$$

(W_s : 확산하는 액체막을 면적만큼 이동시키는데 필요한 일)

③ 식을 ④ 식에 대입하면

$$W_s = \gamma_l (\cos \theta - 1) \quad \text{-----} \quad (5)$$

3.2.2 Immersional Wetting

$$W_i = \gamma_s - \gamma_i \quad \text{-----} \quad (6)$$

(W_i : 침적일)

③ 식을 ⑥ 식에 대입하면

$$W_i = \gamma_l \cos \theta \quad \text{-----} \quad (7)$$

3.2.3 Adhesional Wetting

$$W_a = \gamma_s - \gamma_i + \gamma_l \quad \text{-----} \quad (8)$$

(W_a : 부착일)

③ 식을 ⑧ 식에 대입하면

$$W_a = \gamma_l (\cos \theta + 1) \quad \text{-----} \quad (9)$$

같은 液體를 끌어당겨 이탈시키는데 필요한 단위면적당 일은 응집의 일 (Work of cohesion), W_c 인데

$$W_c = 2 \gamma_l \quad \text{-----} \quad (10)$$

* 부착일과 응집일을 구분하면

(a) Work of Adhesion ($W_{a\ b}$)

$$W_{a\ b} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{a\ b}$$

(b) Work of Cohesion (W_c)

$$W_c = 2 \gamma_a$$

③ 식에 대입하면

$$\cos \theta = 2W_a / W_c - 1 \quad \text{-----} \quad (11)$$

접촉각 θ 는 부착일 (W_a)과 응집일 (W_c)의 복합관계이다.

세가지 형의 습윤이 자연스럽게 일어나기 위해선 열역학적 제 2법칙으로부터 위에 기술한 W_s, W_i, W_a 는 양 또는 영이 아니면 안된다.

이들 각각이 자연적으로 일어나기 위한 조건은 다음과 같다.

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

$\theta \leq 180$ 이면 $W_a \geq 0$ 이므로 부착습윤이 일어난다

$\theta \leq 90$ 이면 $W_i \geq 0$ 이므로 침적습윤이 일어난다

습윤이 어떠한 형태로 진행되더라도 습윤성에 대한 지배적인 인자는 접촉각이며, 습윤의 척도로서 접촉각은 결정적으로 유용하다.

3.4 임계표면장력 (γ_c) 구하는 방법

유기화합물은 탄화수소라는 소수기를 가지므로 정도의 차이는 있지만 젖기 힘들다. 계면활성제는 분자속에 젖기 힘든 소수기와 젖기 쉬운 친수기를 가진다. 유기화합물인 플라스틱은 젖기 어려운 물질이지만, 여러가지 종류가 있어서 젖기 어려운 정도에 차이가 있다. 이 차를 어떻게 평가하면 좋을까.

지스만(Zisman, 미국)은 파라핀이나 폴리에틸렌등의 고체면위에서 여러가지 유기액체의 접촉각(θ)을 재어, $\cos \theta$ 와 액체의 표면장력(γ)과의 그래프를 만들었다. (그림 6)

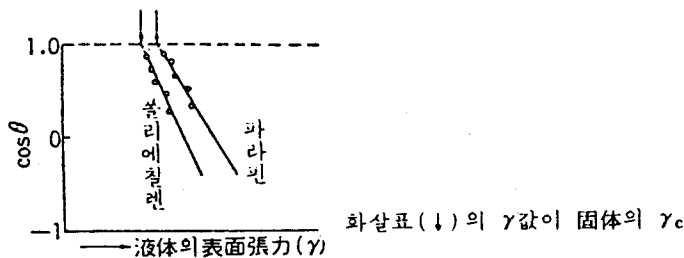


Fig. 6 임계표면장력 구하는 방법

이 그림에서 $\cos \theta$ 와 γ 의 관계를 외삽하고, $\cos \theta = 1$ 의 선과 교차하는 점의 γ 값을 그 고체의 임계표면장력 (Critical surface tension, γ_c 로 쓴다) 이라고 명명했다. 이 γ_c 가 고체면의 젖음의 척도가 된다. 즉, γ_c 가 작을수록 젖기 힘들다. 표 4에 여러가지 고분자고체 (플라스틱)면의 γ_c 를 들었다.

Table 4. 플라스틱의 임계표면장력

종 류	γ
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
나이론-66	46

4. 세정작용

4-1. 세정에 관한 열역학적 접근

액체오염제거의 에너지론은 고체오염의 경우보다 간단하기 때문에 유성오염의 세정 에너지론을 먼저 살펴 보고자 한다.

보다 단순화시켜 섬유의 모세관 성질을 무시하고 오염제거 과정을 표면 자유에너지의 감소 결과로 인한 Wetting & rewetting 과정으로 간주할 것이다.

유성오염의 계면자유에너지 합 G_1 은 일정한 온도와 폐쇄계에 대하여 주어진다.

$$G_1 = A_{so} \gamma_{so} + A_{ow} \gamma_{ow} \quad \text{—————} \quad (12)$$

(S : Substrate , O : oil , W = Water solution)

오염제거후의 자유계면에너지 G_2 의 합은 다음과 같다.

$$G_2 = A_{sw} \gamma_{sw} + A_o \gamma_{ow} \quad \text{—————} \quad (13)$$

오염제거가 자발적이기 위해서 $\Delta G = G_2 - G_1$ 은 반드시 음의 값이어야 한다.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = A_{so} (\gamma_{sw} - \gamma_{so}) + \gamma_{ow} (A_o - A_{ow}) \quad \text{——} \quad (14)$$

(A_{so} 와 A_{sw} 는 같다)

ΔG 가 음이기 위해서는 γ_{sw} 는 작아야 하고, γ_{so} 는 크고, γ_{ow} 는 작아야 한다.

섬유로부터 제거된 oil의 면적 A_o 는 작을수록 유리하다.

고체 입자의 오염제거과정에 대한 에너지론을 살펴보자.

세정을 고체기질로부터 오염을 제거하는 것이라고 하면 Fig.7 과 같이 설명할 수 있다. 이 경우 오염이 고체입자이거나 액체의 유성이거나 또는 기질이 유리판이거나 섬유이거나 거시적으로는 경평면이되므로 열역학적으로는 각각 오염과 기질이라는 동일한 범주에 넣고 생각할 수 있다.

오염된 solid 와 aqueous surfactant가 별도로 존재하는 초기 (inintial)상태의 자유에너지 (free energy)를 G_{INIT} 라고 하고, 다음은 오염된 solid를 aqueous surfactant 에 침적 (immersion) 시킨 단계로서 이 때의 자유에너지는 G_{IMM} 이며, 침적에 따라 soil 과 solid 및 aqueous surfactant 사이에 흡수 (absorption) 와 흡착 (adsorption) 이 일어나며 이것은 평형자유에너지 상태 G_{EQ} 에 도달할 때까지 계속된다. 따라서 이점에서 Soil 이 제거되며 청정한 기질표면상태 G_{CLN} 이 얻어진다. 여기서 각 process는 자유에너지 변화로서만 측정이 가능하므로 ΔG_{IMM} , $\Delta G_{ABS} + \Delta G_{ADS}$ 및 soil 의 탈리에 필요한 에너지에 해당하는 흡착에너지 ΔG_{ADH} 가 된다.

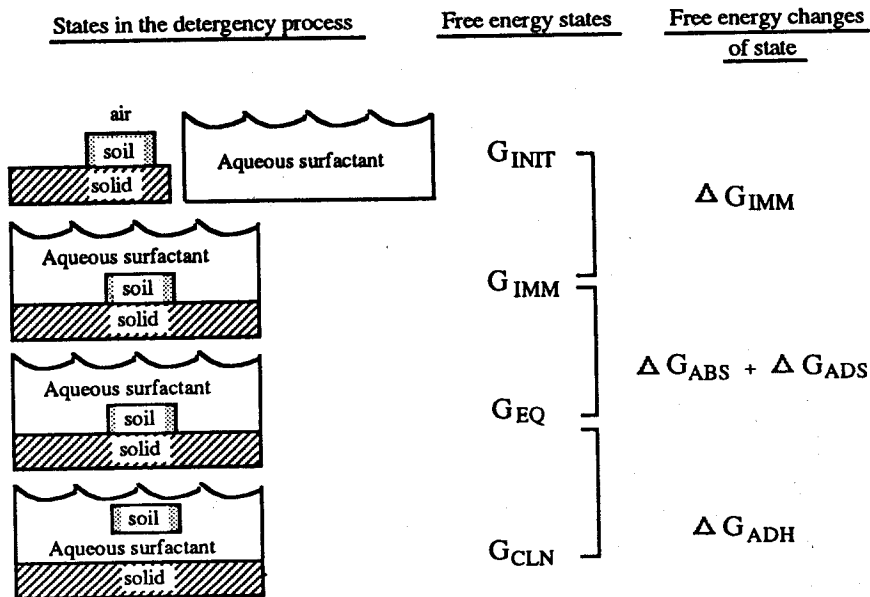


Fig. 7. Representation of the free energy process of soil removal

오염된 solid가 aqueous surfactant 에 침적되면 soil/air와 solid/air 의 2개의 계면은 없어지고 soil/aqueous 와 solid/aqueous 계면이 생겨난다. 이 경우 후자의 계면장력을 각각 γ_{ow} 와 γ_{sw} 라 하면 solid/soil 계면장력 γ_{so} 는 없어지므로 ΔG_{ADH} 는 부착에 필요한 일 W_{ADH} 로 나타낼수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{ADH} &= W_{ADH} = A_{so} \gamma_{sw} + A_{so} \gamma_{ow} - A_{so} \gamma_{so} \\ &= A_{so} (\gamma_{sw} + \gamma_{ow} - \gamma_{so}) \end{aligned} \quad (15)$$

(A_{SO} : 오염과 섬유표면사이의 접촉면적)

식(15)는 soil과 solid사이의 부착자유에너지를 나타내며 W_{ADH} 는 soil을 제거하는데 필요한 일(work)이다.

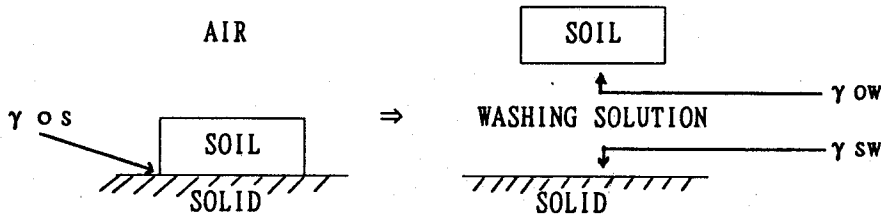


Fig. 8 세정과정에 대한 열역학적 표현

Fowkes는 고체표면 위에 위치한 액체성분과의 접촉각을 이용하여 고체의 습윤성에 대한 정량화 및 계면장력과의 관계를 수식화 시켰고, 이 식을 이용하여 표면장력을 구성하는 분산력성분과 극성성분 및 그 합으로 고체의 표면장력을 계산할 수 있다.

표면장력 γ 는 분산력성분 γ_d 와 극성성분 γ_p 의 합으로써 물질이 계면을 형성할때 비극성 물질에서는 분산력성분에만 의존한다고 가정하여 표면장력 γ_1 , γ_2 를 갖는 2개의 물질 사이의 계면장력을 다음의 식으로 나타내었다.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2} \quad (16)$$

이것을 액체와 고체사이의 관계라고 가정하면

$$\gamma_{LS} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} \quad (17)$$

이 되고, soil/solid/aqueous 사이의 각 계면장력과 접촉각 θ 사이의 관계식인 Young-Dupre 식 (18)을 (17)에 대입하면 식 (19)가 된다. 여기서 W_A 는 부착에 필요한 일이다.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{————— (18)}$$

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} \quad \text{————— (19)}$$

$$\cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} - 1 \quad \text{————— (20)}$$

Fowkes 가 분산력 성분만을 착안한 것에 대해 Owens와 Wendt 는 Fowkes 식을 확장하여 극성성분의 항을 포함한다는 것을 시험하였다. 이것이 Extended Fowkes 식 (21)이다.

$$\gamma_{LS} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p} \quad \text{— (21)}$$

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) = (2\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p}) \quad \text{— (22)}$$

$$\frac{W_A}{2} = \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p}$$

$$D = \left| (\sqrt{\gamma_L^p})_i (\sqrt{\gamma_L^d})_j - (\sqrt{\gamma_L^d})_i (\sqrt{\gamma_L^p})_j \right|$$

$$\gamma_s^d = \frac{\left| \left(\frac{W_A}{2}\right)_j (\sqrt{\gamma_L^p})_i - \left(\frac{W_A}{2}\right)_i (\sqrt{\gamma_L^p})_j \right|^2}{D^2}$$

$$\gamma_s^p = \frac{\left| \left(\frac{W_A}{2}\right)_j (\sqrt{\gamma_L^d})_i - \left(\frac{W_A}{2}\right)_i (\sqrt{\gamma_L^d})_j \right|^2}{D^2}$$

— (23)

식 (20) 의 $\cos \theta$ 와 $\sqrt{\gamma_L^d} / \gamma_L$ 을 plot 하면 직선관계가 얻어져 이직선의 구배로부터 고체의 분산력 성분 γ_s^d 을 구할 수 있고 고체상에 위치한 2종류의 액체 (i, j) 의 접촉각을 측정하여 식 (23) 에 대입, 고체의 분산력 성분과 극성성분 γ_s^p 를 얻을 수 있다. 이와같이 오염성분, 기질, 계면활성제 수용액에 대해 접촉각을 이용하여 각각의 표면장력과 표면장력의 구성성분을 구한후 오염/기질, 오염/계면활성제 수용액, 기질/계면활성제 수용액 사이에 작용하는 계면장력을 산출하여 세정에 필요한 자유에너지 즉 부착에 필요한 일을 구할 수 있으므로 동일한 오염과 기질을 이용할 경우 계면활성제의 종류에 따른 세정력의 차이를 비교할 수 있다.

4-2. 세정 Mechanism

세정과정 Mechanism 을 단순한 모델로 설명하기는 어렵다. 오염 및 피세척물의 종류, 세정조건, 오염과 피세척물의 상호작용에 따라서 각각 다르기 때문이다. 오염의 종류를 크게 수용성 오염, 입자오염, 유성오염으로 분류하여 각 오염 종류별 세정메카니즘을 간단히 도식하면 아래와 같다.

Table. 5. 오염의 종류에 따른 세정메카니즘

오염의 종류	세 정 메 카 니 즘					
수용성 오염	물의 확산 → 오염의 용해 → 용해된 오염의 분산					
입자오염	습윤 → 계면활성제의 흡착 → 오염의 분리 → 분산					
유성오염	<table style="display: inline-table; border: none;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">i . rolling-up</td> <td rowspan="3" style="font-size: 2em; padding: 0 10px;">}</td> <td rowspan="3">경쟁적으로 또는 동시에 작용함</td> </tr> <tr> <td>ii . 가용화</td> </tr> <tr> <td>iii. 액정형성</td> </tr> </table>	i . rolling-up	}	경쟁적으로 또는 동시에 작용함	ii . 가용화	iii. 액정형성
i . rolling-up	}	경쟁적으로 또는 동시에 작용함				
ii . 가용화						
iii. 액정형성						

5. 접촉각과 세정력의 관계

5.1 세정력 Test

1) 실험방법

AE-7, LAS의 세정력 Test는 Terg-o-Tometer를 이용하였으며, 오염 유리시편 제작은 동일하게 행하였다. Oleic acid와 Palmitic acid를 8:2의 비율로 혼합한 것에 착색제인 oil red (Sudan III : CI 26100)를 혼합하고 이것을 chloroform에 녹여 오염물을 제조하였다. 이때의 조성은 다음과 같다.

Palmitic acid	}	20g
Oleic acid		
착색제 (Sudan III)		0.1g
Chloroform		60ml

사용수는 내경수 세정력 평가를 위해 무수 염화칼슘 (YAKURI Chemical Co., 1급 시약)으로 0, 100, 200ppm의 정도로 조절하였다. 시험의 조작은 각 세

최초에 300ppm 의 계면활성제 수용액을 각각 900ml 씩 넣고 오염 유리시편을 4매 1조로하여 세척기를 이용, $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $100 \pm 2 \text{ rpm}$ 으로 3분간 세정한다. 행금은 동일사용수 900ml 속에서 동일온도로 1분간 행하여 12시간 자연 건조시켰다. 세정력의 평가는 시편에 잔류된 오염을 각각 tetra chloro ethylene 100ml에 녹여 오염의 착색제로 사용된 염료인 oil red의 OD 값에 의해 UV/VIS spectrophotometer로 측정된 검량선 상에서 그 제거율을 계산하여 세정률을 산출하였다.

2) 세정력 결과

2종의 계면활성제 LAS, AE-7의 지방산 오염에 대한 세정력 시험결과를 경도별 Fig. 9에 각각 나타내었다.

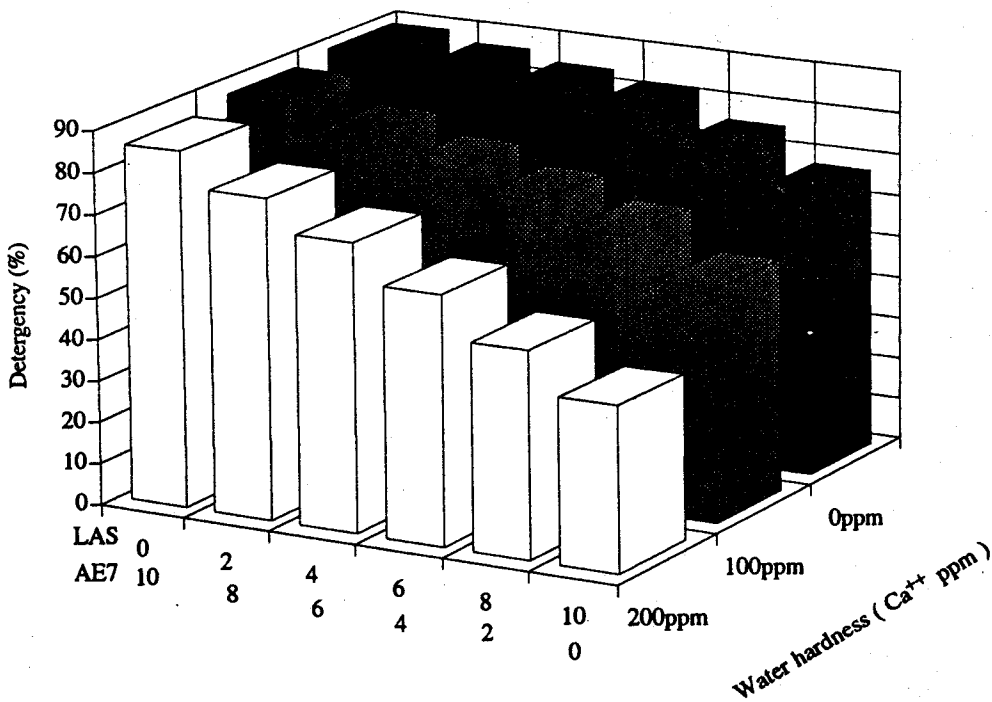


Fig. 9. Detergency for fatty acid soil by LAS & AE-7

계면활성제 단일계에 의한 오염 제거율을 비교하기 위한 목적으로 빌더를 사용하지 않았고 pH도 중성으로 조절하였다. 세정력의 결과는 AE-7 > LAS의 순서로 나타났다.

계면활성제의 혼합비율에 따른 세정성의 경우도 2종의 계면활성제 단독으로의 세정력 비교에서 보여준 바와같이 AE-7의 혼합비가 높을때 높고 그리고 LAS를 많이 혼합할수록 세정력이 저하되었다. 물의 정도에 따른 계면활성제의 세정력 감소는 모든 조성비에서 동일하게 나타났으나 특히 LAS는 정도 증가에 매우 민감하여 세정성의 감소가 뚜렷하였다. 이것은 AE-7의 경우 친수기가 polyoxyethylene으로 구성되어 칼슘이온이 결합되지 않으며 LAS는 sulfonate기의 나트륨이 칼슘이온으로 쉽게 교환되기 때문으로 추정한다.

5.2 cmc의 측정 및 흡착량 산출

표면장력 측정은 각 계면활성제를 $10^{-5} - 10^{-1}$ mol/l 농도 범위 수용액에 대하여 ring method로 25°C에서 행하였다. 이때 사용한 Tensiometer (LAUDA)는 오차범위 및 보정인자에 대해 자동제어가 가능하여 별도의 보정은 하지 않았다. Ring은 알코올로 잘 씻어서 알콜버너로 태우고 다시 알코올로 씻은 후 건조시켜 사용하였다. 각 계면활성제의 농도에 따른 표면장력의 변화를 표면장력에 log 농도의 도표로 작성하고 그 곡선의 굴곡점 부분에 해당하는 농도를 각 계면활성제의 critical micelle concentration (이하 cmc라 한다)으로 하였다. 또 이 굴곡점이 나타나는 직전의 농도에서 최대의 흡착이 일어나므로 이 농도를 Gibbs의 흡착등온식(Gibbs' adsorption isotherm)에 적용하여 흡착량을 구하였다.

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (24)$$

Γ : 흡착량 (mole/cm²)

C : 농도

γ : 표면(계면) 장력 (dyne/cm)

R : 기체상수

T : 절대온도 (K)

25 ± 1°C 에서 측정한 각 계면활성제의 농도와 표면장력의 관계를 Fig. 10에 나타내었고 이를 이용하여 산정한 cmc 와 흡착량을 Table 6 에 나타내었다.

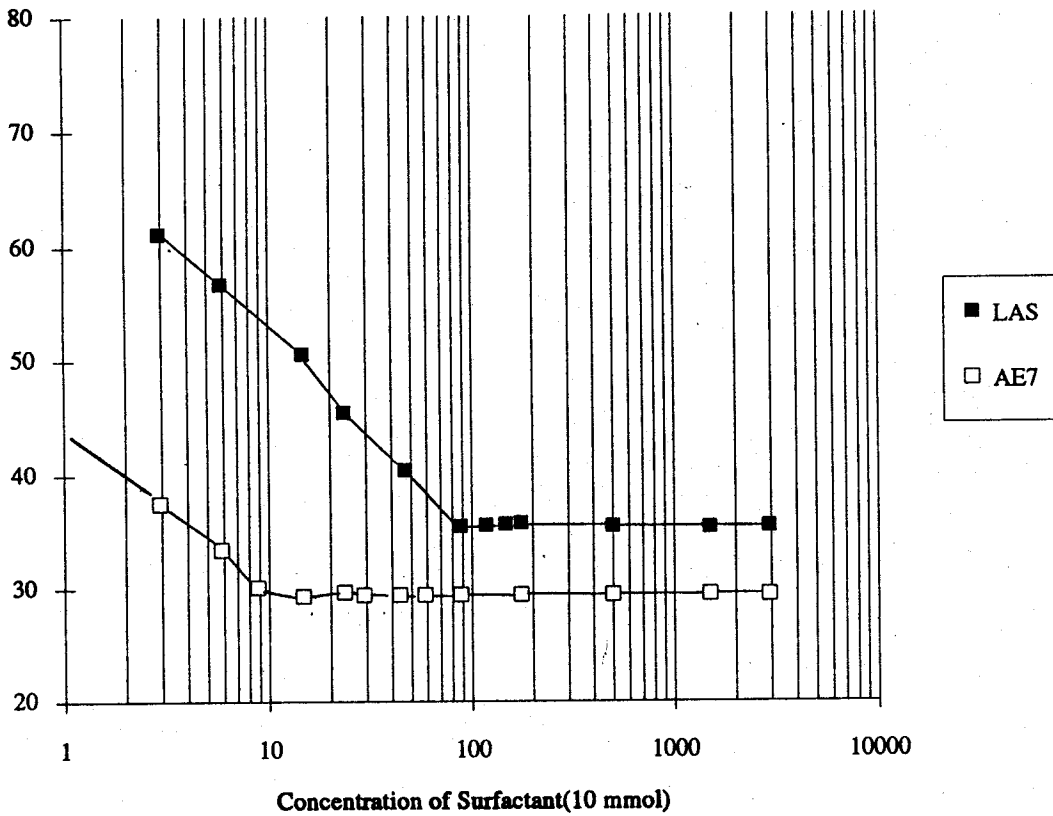


Fig. 10. The relation of surface tension vs. concentration of surfactant

Table 6. cmc and Adsorption amount of Surfactants

Surfactant	γ (dyne/cm)	cmc (m mol/ℓ)	Γ_{max} (mol/cm ² × 10 ⁻¹⁰)
LAS	35.5	8.3 ~ 8.7	3.13 ~ 3.17
AE-7	29.4	0.75 ~ 0.89	2.44 ~ 2.50

비이온 계면활성제인 AE-7 은 음이온 계면활성제인 LAS 보다 표면장력, cmc 및 흡착량이 낮다. 이것은 계면활성제 용액상에서 각각의 계면활성제가 형성하는 미셀 (micelle) 의 크기에 따른 영향으로 계면활성제의 분자 구조 차이로부터 기인한다고 추정한다.

5.3 접촉각을 이용한 표면장력 산출

1) Paraffin의 접촉각 (contact angle) 측정

고형 파라핀 (m. p 61~63°C)을 용점보다 낮은 55°C 항온조에서 2일간 보관하여 표면에 배어 나온 액체성분들을 여과지로 흡수 제거한후 수욕상에서 용융시키고 미리 가온시킨 유리판 위에 부어서 평활한 면을 얻었다. 이것을 18mm x 18mm의 크기로 자른후 25±1°C 에서 Wilhelmy plate method 에 의해 접촉각을 구하였다.

Wilhelmy plate method는 plate를 담구거나 당길때 일어나는 액체와 plate 사이의 접촉각을 측정하는 방법으로 이를 dynamic contact angle이라 한다.

$$\cos \theta = \frac{F}{L \cdot \delta} \quad (25)$$

F : 힘 (dyne)

L : 측정하는 물질의 접액되는 길이 (cm)

δ : 표면장력 (dyne/cm)

θ : 접촉각 (°)

고형 파라핀의 표면장력을 구하기 위해 비극성물질인 n-alkane류를 사용하였다.

고체의 표면장력은 직접 측정할 수 없으므로 표면장력을 알고 있는 액체와의 접촉각으로부터 간접적으로 산출하게 된다. 따라서 지표물질로 사용할 고형 파라핀과 비극성물질인 dodecane, tetradecane과의 접촉각을 측정하고 이로부터 식 (16) 에 의해 계산한 고형 파라핀의 표면장력은 Table 7과 같다.

Table 7. Surface Tension of Paraffin

n-alkane	contact angle (degree)	γ_s^d (dyne/cm)
Dodecane	25.3	24.7
Tetradecane	26.3	25.4

고형 파라핀의 표면장력의 분산력 성분 (γ_s^d)은 25.1 dyne/cm로, 이 값은 Fowkes, Owens, Saito 의 보고와 비슷하다.

2) 액체시료 접촉각 측정

고형 파라핀과의 접촉각을 측정하여 식(19)를 변형한 식 (26)에 의해 산출하였다.

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} \quad (19)$$

$$\gamma_L^d = \frac{[\gamma_L (1 + \cos \theta)]^2}{4 \gamma_s^d} \quad (26)$$

W_A : 부착에 필요한 일

γ_L : 액체시료의 표면장력

γ_L^d : 액체시료의 표면장력의 분산력 성분

γ_s^d : 고체시료 표면장력의 분산력 성분 (고형 파라핀)

θ : 접촉각

Wilhelmy plate method 에 의해 측정한 고형 파라핀과 액체 시료와의 접촉각 및 식 (16)에 의해 산출한 액체시료의 표면장력 및 성분값은 Table 8과 같다.

Table 8. Surface Tension and It's Components of Liquid

Liquid	Contact angle (adgree)	γ_L^d	γ_L^p	γ_L
LAS	77.1	18.8	16.7	35.5
AE-7	55.8	21.3	8.3	29.6
EG	86.9	25.0	22.5	47.5
PEG 400	77.7	30.5	15.1	45.6
Water	108.3	24.6	47.9	72.5
Oleic acid	29.0	28.4	0.1	28.5

3) 고체시료 접촉각 측정

Palmitic acid의 평활면을 고휘 파라핀의 방법과 동일하게 얻고 미리 측정한 액체 시료와의 접촉각을 구하여 Extended Fowkes 식에 의해 산출하였다. 유리 시편의 각성분값도 같은 방법으로 산출하였다.

표준 액체 시료로서 물-EG, 물-PEG 400과 EG-oleic acid, PEG 400-oleic acid 를 이용하여 접촉각을 구하고 식 (22) 과 식 (23)에 의해 산출하였다. 그값은 Table 9와 같다.

Table 9. Surface Tension and It's Components of Solid

(dyne/cm)

Solid	Liquid	Contact angle (degree)				
		τ_s^d	τ_s^p	τ_s	τ_s^d	τ_s^p
Palmitic acid	Water - EG	37.5	43.3	62.5	0.2	62.7
	Water - PGE 300	37.5	48.7	50.5	0.002	50.5
	Average			56.5	0.1	56.6
Glass	EG - oleic acid	43.3	39.8	20.2	15.4	35.6
	PEG 400-oleic acid	48.7	39.8	20.5	11.0	31.5
	Average			20.4	13.2	33.6

5-4. 계면장력 및 부착일 산출

액체 및 고체 시료의 표면장력과 각 성분을 이용하여 세정액/유리시편, 오염/세정액, 유리시편/오염의 계면장력을 Extended Fowkes 식 (21)에 의해 구하고, 이들을 식 (15)에 대입하여 부착일 (W ADH) 즉, 오염의 제거에 필요한 일을 산출하였다. 그 결과를 Table 10에 나타내었다.

Table 10. Work of Adhesion of Oily Soil on Glass

(dyne/cm)

		γ_{OW}	γ_{SW}	γ_{SO}	W ADH
Oleic acid	L A S	15.3	0.2	20.5	-5.0
	AE - 7	7.1	1.4	20.5	-12.0
Palmitic acid	L A S	24.3	0.2	20.0	4.5
	AE - 7	15.0	1.4	20.0	-3.7

Glass 로 부터 oleic acid 와 palmitic acid 를 제거하는데 필요한 일 (W ADH) 은 glass와 유성오염 사이의 부착 자유에너지로서 그 크기가 작을수록 쉽게 제거된다고 할 수 있으므로 각 계면활성제 수용액에서의 glass와 oleic acid, palmitic acid의 제거에 필요한 일의 크기는 AE-7 < LAS 이며, 세정력은 AE-7 > LAS 순으로 나타났고 이것은 세정력 실험 결과와 일치하였다.

5-5. 유화력 및 가용화력 측정

1) 유화력 측정 방법

계면활성제의 유화력은 oleic acid 0.6g 을 600ppm 의 계면활성제 용액 300ml 첨가하여 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 호모믹서 (homomixer) 로 4000rpm에서 20분간 교반하여 유화시킨 후, 이 유화액을 1시간 정치 후 입도 분석기로 입도 분포를 측정하였고, 입도 분포에 따른 점유율을 구하여 유화력으로 하였다.

2) 가용화력 측정 방법

1) Oleic acid 에 대한 가용화력은 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 각 계면활성제 600ppm 의 수용액 300ml 에 oleic acid를 0.025g 씩 첨가하여 homomixer로 4000rpm 에서 20분간 교반후 투광도를 비색계 (Nippon Denshoku $\Sigma 80$) 를 이용하여 측정하였다.

2) Palmitic acid 의 가용화력은 동일한 계면활성제 수용액에 palmitic acid 5g을 첨가하여 homomixer로 4000rpm에서 20분간 교반 후 $8 \mu\text{m}$ filter로 거르고 자동 적정 장치 (670 titroprocessor, Metrohm Co.) 로 적정하여 가용화량을 구하였다.

3) 유화 및 가용화력

유성오염을 기질로부터 제거하는 기구를 계면화학적으로 나타내면 rolling-up, 유화, 가용화의 3가지 메카니즘이 단독 또는 복합적으로 일어난다고 할 수 있다. 오염이 기름과 같은 액체일 경우 Fig. 11에 나타낸 것과 같이 기질에 대한 접촉각 θ 와 각 계면장력 사이에 Young-Dupre의 식이 성립된다.

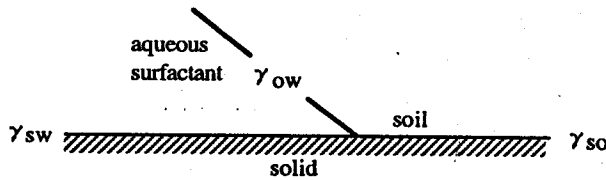


Fig. 11. The Young-Dupre equation in detergency : Soil/Substrate adhesion

$$\gamma_{so} = \gamma_{sw} + \gamma_{ow} \cos \theta \quad \text{————— (3)}$$

이 식을 WADH에 관한식 (15)에 대입하면

$$WADH = \gamma_{ow}(1 - \cos \theta) \quad \text{————— (27)}$$

가 되고 이 식은 오염이 제거될 때 필요한 에너지로서 WADH가 0 이 되려면 γ_{ow} 와 θ 가 0 의 값을 가져야 된다. 여기서 rolling-up은 접촉각 θ 의 크기에 따라 영향을 받으며 γ_{ow} 는 유화와 가용화 작용에 영향을 준다.

Oleic acid에 대한 각 계면활성제의 유화력을 유화된 입자의 입도분포와 평균 입자 size로 비교하였다. Table 11에 나타낸 것과 같이 평균입자경이 AE-7 (2.05 μm), LAS (4.54 μm) 의 순으로 작았으며 1~10 μm 이하의 입도분포에서도 거의 유사한 경향을 보여 AE-7 > LAS 순서의 유화력을 나타내었다.

계면활성제간에 나타나는 유화력의 차이는 각 계면활성제가 갖는 고유의 hydrophile-lipophile balance (HLB) 값에 기인되며 유화력이 우수할 수록 기질로부터의 오염제거가 용이하고 오염이 기질에 재부착되는 것을 방지할 수 있다.

Table 11. Size Distribution of Emulsified Oleic Acid by Surfactant (%)

Surfactant	1	2	4	6	8	10 μm 이하	평균입경 (μm)
L A S	42.1	61.2	80.1	88.9	93.4	97.2	4.54
AE-7	57.2	78.0	91.4	97.8	99.8	100	2.05

Oleic acid 와 palmitic acid에 대한 각 계면활성제의 가용화력 시험은 두 물질이 상온에서 각각 액상과 고상으로 존재하므로 서로 다른 시험방법으로 행하였다. Oleic acid 에 대한 가용화력은 90%이상의 투과율을 나타내는 수준에서의 가용화 한계량으로 비교하였고, palmitic acid 에 대한 가용화력은 8 μ m filter 통과분에 대해 0.05N NaOH로 적정하여 구하였다. 이들의 결과는 Table 12 와 같이 AE-7 > LAS 의 순서로 나타났다.

Table 12. Solubilizing Capacity of Surfactants for Oleic and Palmitic Acid (m mol)

Surfactant	Oleic acid	Palmitic acid
L A S	0.201	0.089
AE-7	0.820	0.343

계면활성제의 가용화량 차이는 미셀구조에 기인한다고 생각할 수 있으며 지방산과 같은 극성오일은 분자 집합 상태에서의 친수기 주변의 분위기에 영향을 받기 때문에 AE-7 과 같이 친수기의 부피가 큰 계면활성제는 큰 미셀을 형성하여 가용화에 유리하기 때문이라고 추정되며 이것은 Yoneyama 의 실험 결과와 일치한다. 유화 및 가용화력은 Table 10 에 나타난 각 계면활성제 용액의 오염에 대한 계면장력인 γ_{ow} 값이 작을수록 우수한 경향을 보였으며 이것은 세정력시험 결과와도 일치하므로써 유화 및 가용화력이 세정성과 상관관계가 있음을 확인하였다.

5.6 결론

지방알콜로부터 제조된 계면활성제 AE-7과 석유화학물질로부터 합성된 계면활성제 LAS의 세정성 및 계면활성을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 지방알콜로부터 제조된 AE-7 이 석유화학 물질로부터 합성된 LAS 보다 세정성이 우수하였고 세정력의 순서는 AE-7 > LAS 이다.

- 2) 이들 계면활성제의 계면장력, 유화력, 가용화력, 내경수성도 세정성의 결과와 동일하게 AB-7 > LAS의 순서로 우수하게 나타나 물리화학적 특성과 세정성 사이에는 밀접한 상호관계를 갖고 있음이 증명되었다.
- 3) 세정에 대한 열역학적인 접근으로서 오염의 제거에 필요한 에너지, 즉 부착에 필요한 일을 산출한 결과 세정성이 우수한 계면활성제 일수록 부착에 필요한 일이 적게 나타나 오염이 쉽게 제거됨을 알수있고, 표면장력중에서 극성성분값이 낮을수록 우수하였다.

