

## 세제용액 중에서 Zeolite A의 세정성능에 관한 연구

강 윤 석 · 김 현 창 · 남 기 대\*

(주) LG화학 생활과학 연구소, \*충북대학교 공과대학 공업화학과  
(1997년 3월 21일 접수, 1997년 5월 30일 채택)

### A Study on the Detergency Performance of Zeolite A in the Detergent Solution

Yun-Seog Kang, Hyun-Chang Kim, and Ki-Dae Nam\*

LG Chemical Ltd. Household & Personal Products R&D Institute, Taejon 305-353, Korea

\*Dept. of Ind. Chemistry Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

(Received March 21, 1997, Accepted May 30, 1997)

**요 약 :** 세탁세제 빌더로 사용되는 제올라이트 A는 수용액 내에서 다가 이온의 이온교환 작용을 발휘하여 세정효과를 높여주고 물에 불용성인 물질로서 수용액 내에서 콜로이드 입자로 존재하므로 그 세정효과를 콜로이드의 분산안정화 이론을 이용하여 정량적으로 측정할 수 있다. 본 연구에서는 제올라이트 A의 입자오염에 대한 세정성능을 상호작용의 포텐셜 에너지 관점에서 평가하고자 각각의 무기염 용액 내에서 카본블랙, 셀룰로오스 및 제올라이트 A의 제타 포텐셜을 측정하고, 헤데로 응집이론에 적용하였다. 제올라이트 A는 탄산나트륨 용액 내에서 섬유 입자와의 정전기적 반발력을 상대적으로 크게 하여 세정효과를 높여주며, 황산나트륨 용액 내에서는 카본블랙과 급속응집을 일으켜 카본블랙이 섬유에 재 부착되는 정도를 낮추어주는 역할을 하는 것으로 판단된다.

**Abstract :** Zeolite A helps an increase of detergency performance according to showing the ion exchange effect for polyvalent ions and its detergency performance could be calculated quantitatively by using the disperse stabilization theory because it is water-insoluble material and is as colloid particles in aqueous solution. In this study, zeta potential of carbon black, cellulose, and Zeolite A were measured in each inorganic salt solutions and applied to the theory of Heterocoagulation in order to evaluate the detergency performance of Zeolite A about the particulate soil at the view point of interaction potential energy. Zeolite A was shown help an increase of detergency performance according to the increasing of the steric repulsion between Zeolite A and cellulose in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution and the decrease of re-deposition of carbon black on the fabric by rapid coagulation with carbon black in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution.

#### 1. 서 론

현재 국내에서 사용되는 의류용 세탁세제는 환경문제와 소비자의 다양한 욕구를 만족시키기 위하여 고농축 세탁세제를 개발하여 시판하고 있으며, 보다 경제적이고 세정력이 강한 세제를 만들기 위하여 노력하고 있다. 이러한 제품 개발을 원활히 수행하기 위해서는 세탁 메커니즘의 기초연구와 평가방법의 다양한 연구가 병행되어야 한다[1, 2]. 세탁세제란 계면활성제와 빌더들이 다양하게 혼합되어 있는 복합체이다. 이 복합체가 수용액 상태에서 뛰어난 세정력을 발휘하기 위해서는 계면활성제만큼이나 빌더의 역할이 중요하다. 세탁세제내 사용되는 빌더의 종류는 알칼리도를 높여주는 탄산나트륨, 이온 강도를 조절하는 황산나트륨, 급속 킬레이트 작용을 하는 sodium tripoly phosphate(STPP) 등이 있다. 이중 STPP는 하천의 부영

양화와 같은 환경문제로 인하여 제올라이트 A로 대체되고 있다. 이처럼 빌더들은 각각의 기본적인 성질을 가지면서 세탁세제 내에서 다른 빌더들과 복합적으로 작용하여 세정력을 향상시킨다. 따라서 새로운 세탁세제를 개발하기 위해서는 먼저 빌더들의 성능을 검토하여야 한다[3~7]. 특히 제올라이트 A는 STPP의 대체 빌더로서 수용액 내에서 이온교환에 의해  $\text{Ca}^{2+}$  이온과 같은 다가이온의 이온교환 작용을 발휘하여 세정효과를 높여준다. 또한 제올라이트 A는 물 불용성으로 수용액 내에서 콜로이드 입자로 존재하므로 제올라이트 A의 세정효과를 콜로이드의 분산안정화 이론을 이용하여 정량적으로 계산할 수 있다[8].

따라서 본 연구에서는 빌더와 STPP 대체용으로 사용되는 제올라이트 A의 오염입자에 대한 세정성능을 세탁 메커니즘의 관점에서 평가해 보고자 각각의 빌더 용액 내에서 오염입자(카

본블랙), 섬유입자(셀룰로오스) 및 제올라이트 A의 제타 포텐셜[9]을 측정하고, 이 측정값을 분산안정화 이론(헤테로 응집이론[10, 11])에 적용하여 상호작용 포텐셜 에너지 관점[12, 13]에서 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 료

본 실험에 사용된 오염입자로는 인공 오염포 제조에 사용되는 카본블랙(LG화학: HI-BLACK 30)을 사용하였고, 섬유입자와 제올라이트 A는 Aldrich Co. 제품인 셀룰로오스와 Zeolite 4A를 사용하였다. 세탁세제의 계면활성제는 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 사용하였고, 기타 빌더로는 탄산나트륨, 황산나트륨을 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 모두 1급 이상의 시약급을 사용하였고, 각각의 빌더와 계면활성제를 배합하여 만든 세제의 조성은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 카본블랙, 셀룰로오스, 제올라이트 A의 평균입경은 각각 0.51  $\mu\text{m}$ , 0.38  $\mu\text{m}$ , 0.64  $\mu\text{m}$ 이었다. 실험에 사용된 물은 3차 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 실험기기 및 방법

#### 2.2.1. 실험기기

각 입자들을 빌더 용액 및 세제 용액에 분산시키기 위하여 Branson Ultrasonic Co.제 초음파 Bath를 이용하였다. 또한 카본블랙, 제올라이트 A 그리고 셀룰로오스의 평균입경은 Shimadzu Co.제 SALD-2001을 사용하여 측정하였다. 각 입자의 제타 포텐셜 측정은 현미경 전기영동장치인 Pen Kem Co.제 Laser Zee Meter Model 501을 사용하였다.

#### 2.2.2. 실험방법

각 입자들의 제타 포텐셜을 정확히 측정하기 위하여 먼저 측정장치에 맞는 최적의 현탁액 농도를 결정하여야 한다. 최적 현탁액 농도는 각 입자들의 현탁액을 0.001~0.1 wt %까지 제조하여 초음파 Bath로 충분히 분산시킨 후 측정장치의 모니터를 보면서 입자의 분산상태 및 레이저 빔의 반사상태를 확인하여 결정하였다.

계면활성제, 빌더의 종류 및 농도에 따른 각 입자들의 제타 포텐셜 변화는 입자의 최적 현탁액에 계면활성제와 빌더들의 농도를 0~0.01 mol/L, 그리고 세제 농도를 0~0.01 wt %까지 변화시키면서 용액을 제조한 후 초음파 Bath로 15분간 분산시키고 현미경 전기영동장치에 의해 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 서로 다른 입자사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 계산 (헤테로 응집이론)

#### 3.1.1. 서로 다른 구형 입자사이의 상호작용 에너지

진해질 용액 내에서 서로 다른 콜로이드 입자사이의 상호작용 에너지는 헤테로 응집이론에 의해 구할 수 있다. 먼저 서로 다른 두 개의 구형 콜로이드 입자가 접근하여 전기이중층이 중첩될 때 생기는 정전기적 반발력에 의한 반발 포텐셜 에너

Table 1. Detergent Composition

SDS*	20%
Zeolite A	20%
Sodium Carbonate	10%
Sodium Sulfate	50%

\* : Sodium Dodecyl Sulfate

지( $V_{R,S/S}$ )는 (1)식으로 주어진다[14].

$$V_{R,S/S} = \frac{a_1 a_2 D}{4(a_1 + a_2)} [(\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln \left\{ \frac{\exp(xH_0) - 1}{\exp(2xH_0)} \right\} + 2\phi_1 \phi_2 \ln \left\{ \frac{\exp(xH_0) + 1}{\exp(xH_0) - 1} \right\}] \quad (1)$$

여기에서  $a_1, a_2$ 와  $\phi_1, \phi_2$ 는 물질 1과 2의 입자 반경 및 표면전위이고,  $D$ 는 매체의 유전율,  $H_0$ 는 입자 표면사이의 최단거리,  $\kappa$ 는 Debye-Hückel의 Parameter[15](전기이중층 두께의 역수)로 (2)식으로 주어진다.

$$x = \sqrt{\frac{4\pi e^2(n_+ Z_+^2 + n_- Z_-^2)}{DkT}} \quad (2)$$

여기에서  $e$ 는 전자 전하,  $n_+, n_-$ 는 이온 농도,  $Z_+, Z_-$ 는 이온가의 수,  $k$ 는 Boltzmann상수,  $T$ 는 절대온도이다.

또한 서로 다른 구형 입자사이의 London-van der Waals 인력에 의한 인력 포텐셜 에너지( $V_{A,S/S}$ )는 (3)식으로 주어진다[12].

$$V_{A,S/S} = \frac{-A_{12/3}}{12} \left[ \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right] \quad (3)$$

여기에서  $x = H_0/2a_1, y = a_2/a_1$ 이고  $A_{12/3}$ 는 매체 3중에서 서로 다른 물질 1과 2사이의 Hamaker상수[16]로 (4)식[17]으로 나타낸다. 다만  $A_{11/3}$ 와  $A_{22/3}$ 는 각각 물질 1 또는 2의 같은 종류의 콜로이드 입자가 매체 3중에서 단독으로 분산계를 만들고 있을 때의 Hamaker상수이다.

$$A_{12/3} = \sqrt{A_{11/3} \times A_{22/3}} \quad (4)$$

서로 다른 두 개의 구형 입자들 사이에 작용하는 총 포텐셜 에너지( $V_{T,S/S}$ )는  $V_{R,S/S}$ 와  $V_{A,S/S}$ 의 합에 의해 (5)식으로 주어진다.

$$V_{T,S/S} = V_{R,S/S} + V_{A,S/S} \quad (5)$$

오염입자로 구형구조를 갖는 카본블랙과 구형구조를 갖는 제올라이트 A 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )는 식 (1)~(5)을 이용하여 계산할 수 있다.

3.1.2. 서로 다른 구형과 평판입자사이의 상호작용 에너지

구형과 평판 콜로이드 입자사이의 정전기적 반발 포텐셜 에너지( $V_{R,S/P}$ )는 (6)식으로 주어진다[18].

$$V_{R,S/P} = \frac{aD}{4} \left[ (\phi_1^2 + \phi_2^2) \ln \left\{ \frac{\exp(2xH_0) - 1}{\exp(2xH_0)} \right\} + 2\phi_1\phi_2 \ln \left\{ \frac{\exp(xH_0) + 1}{\exp(xH_0) - 1} \right\} \right] \quad (6)$$

또한 구형과 평판 콜로이드 입자사이의 인력 포텐셜 에너지( $V_{A,S/P}$ )는 (7)식으로 주어진다[18].

$$V_{A,S/P} = -\frac{A_{12/3}}{6} \left[ \frac{2a(H_0 + a)}{H_0(H_0 + 2a)} - \ln \frac{H_0 + 2a}{H_0} \right] \quad (7)$$

식(6)과 (7)은 오염입자로 구형구조를 갖는 카본블랙과 섬유모델로서 평판구조를 갖는 셀룰로오스 입자 그리고 구형구조인 제올라이트 A와 평판구조인 셀룰로오스 입자사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )를 계산하는데 이용된다.

수중에서 카본블랙의 Hamaker상수는 Graphite 값[19]인  $5 \times 10^{-13}$  erg, 제올라이트 A의 Hamaker상수는 Kaolinite 값[20]인  $4.4 \times 10^{-13}$  erg, 셀룰로오스의 Hamaker 상수는 Polyethylene 값인[19]  $5 \times 10^{-14}$  erg를 이용하였다. 수중에서 각 시료의 표면 전위는 현재의 과학 기술 수준으로는 측정하기 어려우므로 콜로이드 입자의 이온 확산층에서의 미끄럼면 전위인 제타 포텐셜을 표면전위[12]로 근사하여 계산에 이용하였다.

이상의 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )는 각각의 식을 Computer Programming하여 입자사이의 최단거리  $H_0$ 의 함수로 계산하였다.

3.2. 계면활성제 용액 중에서 섬유와 오염입자의 분산성에 미치는 제올라이트 A 효과

계면활성제(SDS)의 농도 변화에 따른 카본블랙, 셀룰로오스 및 제올라이트 A의 제타 포텐셜 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 오염입자인 카본블랙의 제타 포텐셜 절대값은 저농도에서 급격히 증가하다가  $1 \times 10^{-3}$  mol/L에서 -35.98 mV로 최대값을 나타내었고 그 이상의 농도에서는 완만하게 감소하였다. 또한 섬유모델인 셀룰로오스는 저농도에서 완만하게 증가하여  $1 \times 10^{-3}$  mol/L에서 -30.06 mV의 최대값을 나타내었고 그 이상의 농도에서는 역시 감소하였다. 그러나 제올라이트 A의 제타 포텐셜의 변화는 SDS 농도가 증가하여도 -22 mV정도의 일정한 값을 나타내었다.

이것은 계면활성제의 친수기 음이온이 오염입자인 카본블랙과 섬유 모델인 셀룰로오스의 입자 주위에 흡착하여 전기이중층 두께를 증가시켜 제타 포텐셜 값을 증가시키지만 제올라이트 A 주위에는 거의 흡착하지 않는 것으로 생각된다. 이것은 계면활성제의 효과는 오염입자와 섬유의 분산작용을 도와주지만, 제올라이트 A의 분산작용에는 크게 도움을 주지 못하는 것 같다.

다음으로 분산안정화 이론을 이용하여 계면활성제 용액 내에서 섬유와 오염입자 사이의 분산성에 미치는 제올라이트 A의 효과를 상호작용 포텐셜 에너지 관점에서 검토하였다. 통상

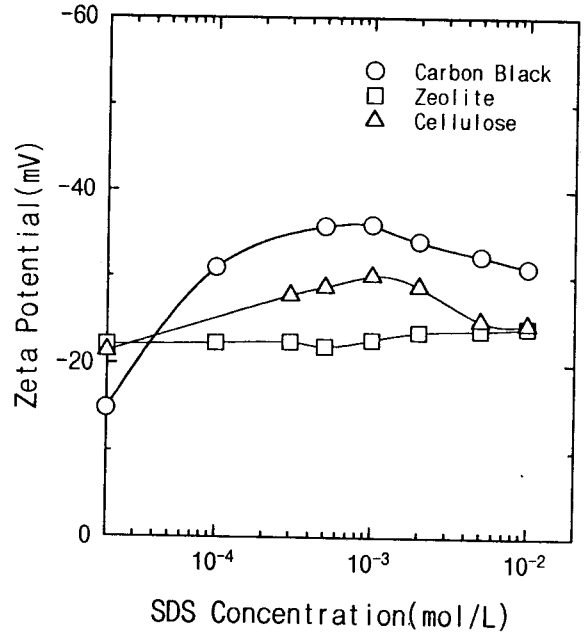


Fig. 1. Effect of the concentration of sodium dodecyl sulfate on the zeta potential at 20°C.

국내 세탁세제의 표준사용량은 일반세제의 경우 0.1 wt%이며 Table 1에 나타낸 것과 같이 계면활성제의 함량이 20 wt% 배 포함되어 있는 경우 세제내 SDS농도는  $7.0 \times 10^{-4}$  mol/L이 된다. 이 농도에서 카본블랙, 셀룰로오스 및 제올라이트 A의 제타 포텐셜은 Fig. 1에 의해 각각 -35.90 mV, -29.50 mV 및 -22.50 mV이다. 이 제타 포텐셜 값을 총 포텐셜 에너지( $V_T$ ) 식 (1)~(7)에 대입 계산하면 Fig. 2의 결과가 얻어진다. 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값은 콜로이드 입자의 분산과 응집에 깊은 관계가 있으며, 분산 안정화 이론에 의하면 입자가 수용액 내에서 안정하게 분산하려면 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값이 15 kT 이상이 필요하다고 보고되었다[14]. Fig. 2의 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값은 모든 경우 100 kT 이상의 값을 가지며 이것은 계면활성제인 SDS용액 내에서 각 입자들이 안정하게 분산될 수 있다는 것을 보여주고 있다. 그리고 카본블랙/셀룰로오스 입자사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값이 400 kT 이상의 값을 나타내는 것으로 보아 계면활성제가 오염입자와 섬유입자 사이의 분산에 영향이 크다고 말할 수 있다. 제올라이트 A와 다른 입자사이(셀룰로오스/제올라이트 A, 카본블랙/제올라이트 A)의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값이 카본블랙/셀룰로오스 입자사이의 최대값보다 상대적으로 작은 것은, 계면활성제 용액 내에서 제올라이트 A의 제타 포텐셜이 다른 입자들에 비해 상대적으로 낮아서 셀룰로오스/제올라이트 A, 카본블랙/제올라이트 A 입자사이의 정전기적 반발력이 작기 때문으로 판단된다. 이것으로 보아 계면활성제 용액 내에서 제올라이트 A의 첨가효과는 크지 않다고 판단된다.

3.3. 빌더 용액 중에서 섬유와 오염입자의 분산성에 미치는 제올라이트 A 효과

Fig. 3은 각 입자의 탄산나트륨의 농도 변화에 따른 제타

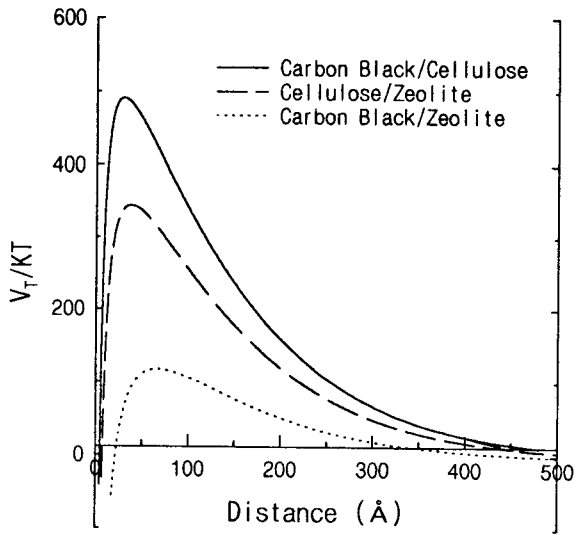


Fig. 2. Total potential energy,  $V_T$ , for the interactions between carbon black/cellulose, cellulose/Zeolite A and carbon black/Zeolite A in a  $7.0 \times 10^{-4}$  mol/L sodium dodecyl sulfate at  $20^\circ\text{C}$ .

포텐셜 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 탄산나트륨의 농도 증가와 함께 카본블랙과 제올라이트 A의 제타 포텐셜은 저 농도에서 급격히 증가하여  $1 \times 10^{-3}$  mol/L에서  $-39.32\text{ mV}$ ,  $-42.65\text{ mV}$ 의 값을 나타내었다. 그러나 셀룰로오스의 경우에는 탄산나트륨의 농도와 함께 서서히 증가하여  $5 \times 10^{-3}$  mol/L에서  $-29.85\text{ mV}$  값을 나타내었다. 탄산나트륨은 수용액의 pH 값을 증가시킨다. pH가 증가한다는 것은 음이온의 수가 많기 때문에 입자의 이온 확산층이 증가하여 제타 포텐셜을 증가시킨다. 또한 탄산나트륨의 농도 증가와 함께 무기물인 카본블랙과 제올라이트 A의 제타 포텐셜은 크게 증가하는 반면 셀룰로오스의 경우에는 거의 변화가 없었다. 특히 카본블랙 보다 제올라이트 A의 제타 포텐셜이 더 크게 증가하는 것은 제올라이트 A가 카본블랙 보다 수용액에 분산되면 더 높은 pH값을 나타내기 때문이다. SDS용액내에서는 이와 반대 현상을 나타내었는데 그 이유는 소수성이 강한 카본블랙에 SDS 흡착량이 많기 때문으로 생각된다. 그리고  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도 증가와 함께 제타 포텐셜은 저 농도에서 급격히 증가하다가 극대값에 도달하고 그 농도 이상에서는 감소하였다. 이와 같은 현상은 탄산나트륨 농도를 증가시키면 입자 계면의 전하가 증가하여 제타 포텐셜도 증가한다. 그러나 전하의 증가와 함께 용액 내에 이온의 침투압도 점차적으로 증가하므로 입자 주위의 이온 확산층이 압축된다. 이 때문에 탄산나트륨이 일정농도 이상 증가하면 반대로 제타 포텐셜이 작아져서 어떤 농도에서 극대값을 가지게 된다.

Fig. 4는 각 입자의 황산나트륨의 농도 변화에 따른 제타 포텐셜 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 제올라이트 A의 경우에는  $1 \times 10^{-3}$  mol/L에서  $-37.32\text{ mV}$ 의 최대값을 나타낸 반면 오염입자인 카본블랙의 경우에는  $2 \times 10^{-3}$  mol/L에서  $-26.42\text{ mV}$ 로 아주 작은 증가를 보였다. 특히 셀룰로오스의 경우에는  $5 \times 10^{-4}$  mol/L에서  $-25.08\text{ mV}$ 로 저 농도에서 조

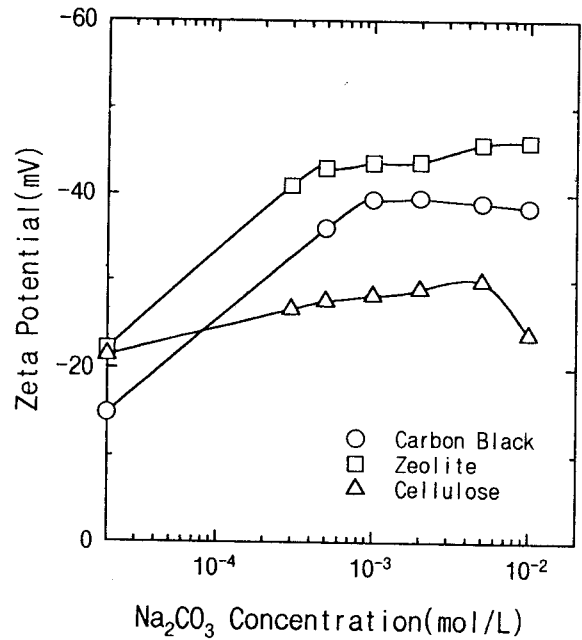


Fig. 3. Effect of the concentration of sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) on the zeta potential at  $20^\circ\text{C}$ .

금 증가하다가 황산나트륨 농도의 증가와 함께 제타 포텐셜은 감소하였다. 이것으로 보아 황산나트륨은 세제 내에서 오염입자와 섬유 분산작용 보다는 충전제로서 사용되거나 이온강도의 조절을 위하여 사용되는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 탄산나트륨 용액 중에서 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )를 나타낸 그림이다. 이때 Table 1에 나타낸 세제 배합 비율대로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  농도를 계산하면  $9.0 \times 10^{-4}$  mol/L이고 이 농도에서 카본블랙, 셀룰로오스 및 제올라이트 A의 제타 포텐셜 값은 Fig. 3에 의해 각각  $-39.33\text{ mV}$ ,  $-28.25\text{ mV}$  및  $-42.65\text{ mV}$ 이다. 이 값을 가지고 식(1)~(7)에 대입하여 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )를 계산한 결과, 최대값이 모두  $200\text{ kT}$ 이상의 높은 값을 나타내어 입자들 사이에 안정한 분산상태를 나타낸다. 이것으로 보아 탄산나트륨의 음이온은 오염입자(카본블랙)나 섬유입자 주위에 흡착하여 두 입자사이의 정전기적 반발력을 크게 하여 용액 내에서 안정한 분산상태를 유지하도록 도와주는 역할을 한다. 셀룰로오스/제올라이트 A 입자사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ ) 최대값이  $500\text{ kT}$  이상의 가장 큰 값을 나타내는 것으로 보아 제올라이트 A가 섬유입자와의 전기적 반발력을 크게 하여 세정효과를 높여주는 역할을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 황산나트륨 용액 중에서 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )를 나타낸 그림이다. 이때 Table 1에 나타낸 세제 배합 비율대로 황산나트륨 농도를 계산하면  $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L이고 이 농도에서 카본블랙, 셀룰로오스 및 제올라이트 A의 제타 포텐셜 값은 Fig. 4에 의해 각각  $-24.25\text{ mV}$ ,  $-22.20\text{ mV}$  및  $-35.50\text{ mV}$ 이다. 이 값을 식(1)~(7)에 대입하여 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )를 계산하였다. 그 결과 계면활성제나 탄산나트륨 용액의 경우와는 다르게 카본블랙/셀룰로오스 입자사이의 총 포텐셜 에너지 최대값이  $40\text{ kT}$ 이고 셀룰로오스

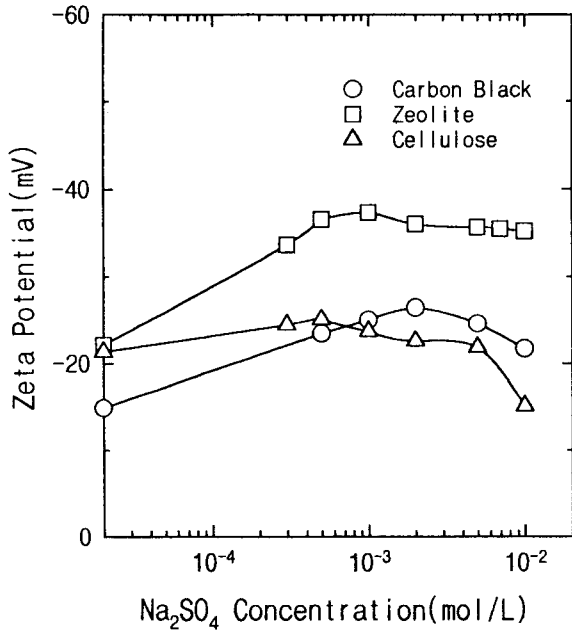


Fig. 4. Effect of the concentration of sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) on the zeta potential at  $20^\circ\text{C}$ .

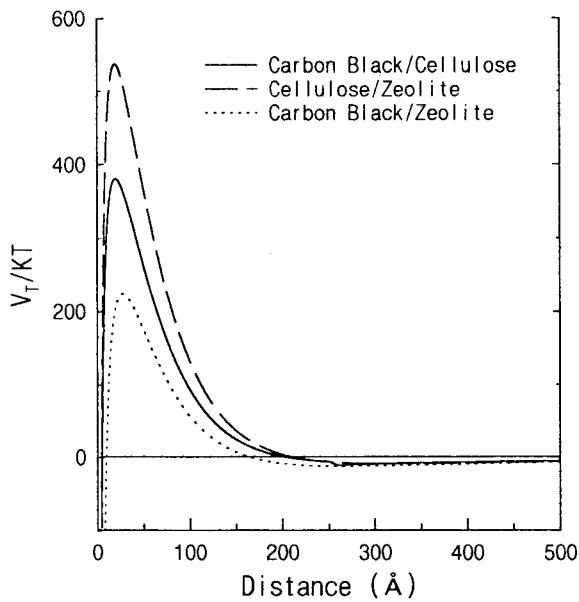


Fig. 5. Total potential energy,  $V_T$ , for the interactions between carbon black/cellulose, cellulose/Zeolite A and carbon black/Zeolite A in a  $9.0 \times 10^{-1}$  mol/L sodium carbonate at  $20^\circ\text{C}$ .

/제올라이트 A의 경우에는 22 kT 정도로 값이 작아 입자들끼리 응집할 가능성이 크며, 카본블랙/제올라이트 A사이의 총 포텐셜 에너지 최대값은 (-)값을 나타내므로 두 입자 사이에는 반발력보다는 인력이 더 크게 작용하여 급속응집을 일으킬 것이다. 이것은 황산나트륨이 입자들의 분산작용에는 크게 영향을 주지 못하기 때문으로 판단된다. 그러나 황산나트륨 용액

내에서 제올라이트 A의 효과는 제올라이트 A와 카본블랙이 급속응집을 일으키므로써 카본블랙이 섬유에 부착할 가능성을 줄여줄 수 있다고 판단된다.

### 3.4. 세제 용액 중에서 섬유와 오염입자사이의 분산성 평가

Table 1에 나타난 계면활성제 및 빌더의 비율을 가지고 세탁세제를 배합한 후 농도 별로 각각의 입자에 대한 제타 포텐셜을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 세탁세제 용액 내에서 오염입자로 선정된 카본블랙의 제타 포텐셜 값은 세제농도 0.2 wt %에서  $-56.10\text{ mV}$ , STPP 대체용으로 사용된 제올라이트 A의 경우에는 0.1 wt %에서  $-63.80\text{ mV}$ 을, 또한 섬유모델로 선정된 셀룰로오스의 경우에는 0.2 wt %에서  $-38.24\text{ mV}$ 의 최대값을 나타냈다. 이처럼 각 입자의 제타 포텐셜은 저 농도에서 크게 증가하여 각각의 최적농도에서 최대값을 가지며 그 이상의 농도에서는 서서히 감소하였다. 입자들의 제타 포텐셜 최대값은 0.1~0.2 wt % 사이이며 이 값은 보통 국내 범용세제의 표준농도이다. 이처럼 계면활성제와 빌더들이 적절히 배합된 세제용액내에서 입자들의 제타 포텐셜은 각각의 용액에서 측정된 값 보다 더 큰 값을 나타내었다. 이것은 세탁세제 내에서 포함되어 있는 계면활성제의 음이온 흡착과 알칼리 빌더인 탄산나트륨의 pH값 증가 등과 같은 성질이 복합적으로 작용하여 콜로이드 입자의 이온 확산층 두께를 더욱 더 증가시켜 결과적으로 제타 포텐셜 값을 증가시킨 것으로 판단된다. 특히 STPP 대체용으로 사용된 제올라이트 A는 모든 농도에서 제타 포텐셜이 큰 값을 나타내므로 세탁세제 용액 내에서 안정한 분산상태를 유지하고 있다고 말할 수 있다.

마지막으로 분산안정화 이론을 이용하여 세탁세제 용액 내에서 섬유와 오염입자사이의 분산성을 상호작용 포텐셜 에너지 관점에서 고찰하였다. 입자사이의 총 포텐셜 에너지를 계산하기 위해 필요한 각 입자의 제타 포텐셜 값은 Fig. 7에 의해 세제농도 0.1 wt %일 때 카본블랙의 경우  $-53.68\text{ mV}$ , 제올라이트 A의 경우  $-63.80\text{ mV}$ , 셀룰로오스의 경우에는  $-36.75\text{ mV}$ 이었다. 세제농도를 물농도로 환산하기 위하여 0.1 wt %의 세제내에 함유되어 있는 계면활성제 및 빌더들의 농도를 합산하여 계산하면  $4.2 \times 10^{-2}$  mol/L이 된다. 이 값들을 가지고 총 포텐셜 에너지를 계산하여 Fig. 8에 나타내었다.

그 결과 세제용액 내에서 각 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지 최대값은 카본블랙/셀룰로오스의 경우 950 kT, 셀룰로오스/제올라이트 A의 경우 690 kT, 카본블랙/제올라이트 A의 경우 410 kT 정도 큰 값을 가지며 입자들 사이에 안정한 분산상태를 유지하고 있다고 말할 수 있다. 그 이유는 보통 오염입자와 섬유입자는 수용액 내에서 음전하를 띠고 있으므로 세탁세제내에 함유되어 있는 계면활성제와 빌더의 음전하가 오염입자와 섬유입자 주위에 흡착하여 입자사이의 정전기적 반발력을 크게 증가시키기 때문으로 판단된다.

세탁세제 용액 내에서 STPP 대체용으로 사용된 제올라이트 A의 세정효과를 상호작용 포텐셜 에너지 관점에서 고찰하면 Fig. 8에서 보는 바와 같이 총 포텐셜 에너지의 최대값이 셀룰로오스/제올라이트 A사이의 경우 가장 큰 값을 나타내므로 제올라이트 A가 세제용액내에서 섬유입자와 강한 정전기적 반발력으로 섬유에 부착하지 않고 안정된 분산상태를 유지하고 있

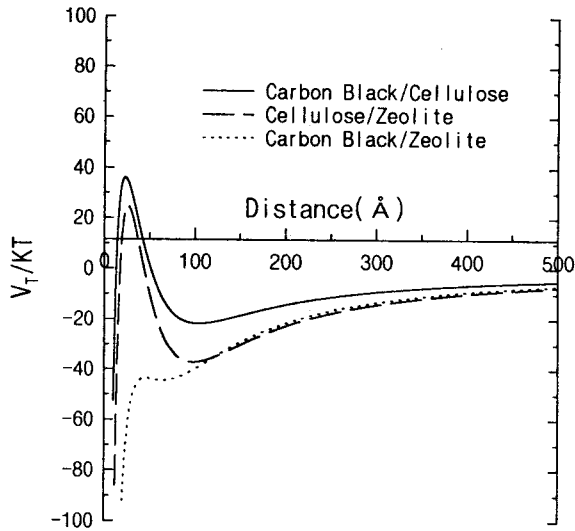


Fig. 6. Total potential energy,  $V_T$ , for the interactions between carbon black/cellulose, cellulose/Zeolite A and carbon black/Zeolite A in a  $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L sodium sulfate at  $20^\circ\text{C}$ .

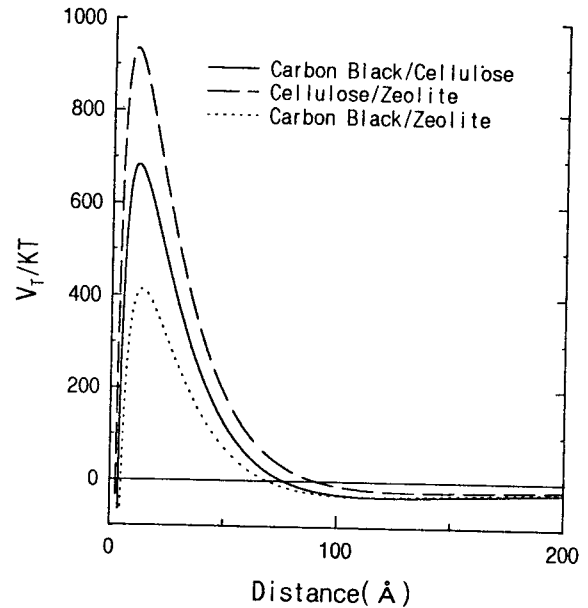


Fig. 8. Total potential energy,  $V_T$ , for the interactions between carbon black/cellulose, cellulose/Zeolite A and carbon black/Zeolite A in the 0.1wt% detergent solution ( $4.2 \times 10^{-2}$  mol/L) at  $20^\circ\text{C}$ .

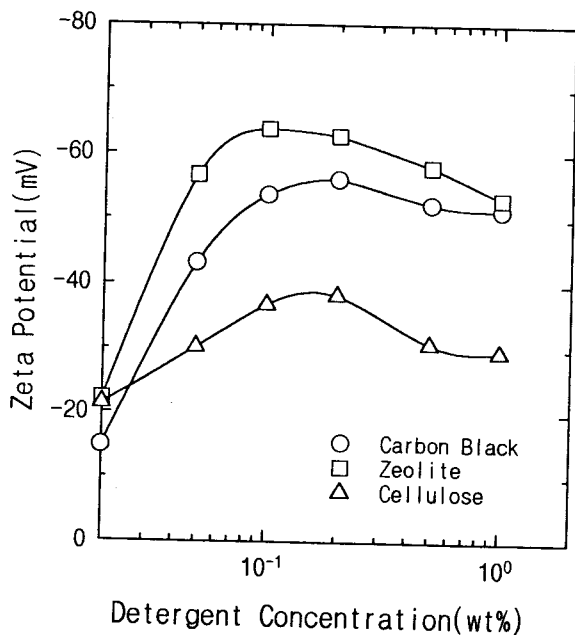


Fig. 7. Effect of the concentration of detergent solution on the zeta potential at  $20^\circ\text{C}$ .

다고 말할 수 있다. 또한 카본블랙/제올라이트 A의 경우 상대적으로 가장 작은 값을 나타내므로 제올라이트 A가 세제용액 내에서 카본블랙과는 상대적으로 약한 분산성에 의해 오염입자가 제올라이트 A에 부착하여 섬유에 부착할 가능성을 줄여 줄 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 빌더, 계면활성제 및 세제용액 내에서 카본블

랙, 셀룰로오스와 제올라이트 A의 제타 포텐셜을 측정하였다. 또한 섬유와 오염입자사이의 총 포텐셜 에너지를 Hetero응집 이론을 이용하여 계산한 후 상호작용 포텐셜 에너지 관점으로 부터 세제 용액 내에서 각 입자 사이의 분산성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 세제 조성에 의한 SDS 농도( $7.0 \times 10^{-4}$  mol/L)에서 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값은 모든 경우 100 kT 이상의 값을 나타내므로 계면활성제 용액 내에서 각 입자들은 안정한 분산 상태를 이루고 있다고 판단할 수 있다.

2) 세제 조성에 의한 탄산나트륨 농도( $9.0 \times 10^{-4}$  mol/L)에서 총 포텐셜 에너지( $V_T$ )의 최대값은 모두 200 kT이상의 높은 값을 나타내어 입자들이 안정한 분산상태를 유지할 것으로 생각되며, 탄산나트륨 용액 내에서 제올라이트 A는 섬유입자와의 정전기적 반발력을 크게 하여 세정효과를 더욱 높여주는 역할을 하는 것으로 판단된다.

3) 세제 조성에 의한 황산나트륨 농도( $3.5 \times 10^{-3}$  mol/L)에서, 카본블랙/제올라이트 A의 총 포텐셜 에너지는 (-)값으로 급속 응집을 일으켜 입자들의 분산작용에는 크게 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 황산나트륨 용액 내에서 제올라이트 A의 역할은 제올라이트 A가 카본블랙과 급속응집을 일으켜 카본블랙이 섬유에 부착할 가능성을 줄여 주는 것으로 판단된다.

4) 세제용액내에서 각 입자들의 제타 포텐셜은 통상 세제 농도인 0.1~0.2 wt%에서 최대값을 나타냈으며, 입자들 사이의 총 포텐셜 에너지의 최대값을 통상 세제의 표준농도로 알려져 있는 0.1 wt%(약  $4.2 \times 10^{-2}$  mol/L)에서 계산한 결과 400 kT 이상의 큰 값이기 때문에 분산성이 안정할 것으로 유추할 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. 奥山春彦, 皆川基, “洗劑·洗淨の事典”, 254, 朝創書店, 日本(1990).
2. 北原文雄, 渡邊 昌, “界面電氣現象”, 298, 共立出版株式會社, 日本(1986).
3. H. Michiko and Y. Akihiko, 油化學, **33**, 294(1984).
4. O. Keizo, Y. Yuji and M. Taichi, 油化學, **34**, 703 (1985).
5. O. Keizo, S. Takashi and Y. Yuji, 油化學, **28**, 619 (1979).
6. O. Keizo, O. Masako and T. Shuji, 油化學, **27**, 98 (1978).
7. K. Peter, A. C. Wolf, S. Rolf and S. Eduard, 油化學, **29**, 699(1980).
8. 米山雄二, “第 26 回 洗淨に關する シンポジウム”, **27**, 日本油化學協會, 日本(1994).
9. P. McFadyen, Ceramic Industries International, **6**, 14(1993).
10. 北原文雄, 古澤邦夫, “分散·乳化系の化學”, 162, 工學圖書株式會社, 日本(1979).
11. G. D. Parfitt, “Dispersion of Powders in Liquids” 3rd Ed., 37, Applied Science publishers LTD. Barking(1981).
12. Y. Yuji and O. Keizo, 油化學, **31**, 591(1982).
13. Y. Yuji and O. Keizo, 油化學, **32**, 155(1983).
14. Y. Yuji and O. Keizo, Tenside Detergents, **19**, 197(1982).
15. 北原文雄, 古澤邦夫, “分散·乳化系の化學”, 81, 工學圖書株式會社, 日本(1979).
16. Paul C. Hiemenz, “Principles of Colloid and Surface Chemistry”, 2nd ed, 647, Marcel Dekker INC., New York(1986)
17. 北原文雄, 渡邊 昌, “界面電氣現象” 81, 共立出版株式會社, 日本(1986).
18. O. Osamu, U. Kenji and Y. Yuji, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **36**, 650(1987).
19. F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40(1964).
20. A.W. Flegmann, J. W. Goodwin and R.H. Ottewill, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **13**, 31(1969).