

## 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 —

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 1)

— Detergency of Solid Oily Soils —

Young Hee Kim · Doo Jin Chung

Dept. of Clothing & Textiles Pusan National University

(1994. 5. 11 접수)

#### Abstract

The interaction and detergency between oily soil and surfactant solution were studied. Samples used were tristearin, tripalmitin and their mixture as a triglyceride, myristic acid as a fatty acid and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant.

The results were as follows:

1. The mixtures of model oily soils were formed of eutectic point and their melting point were lower than them of individual oily soils.
2. The formation of liquid crystalline (LC) phase was recognized in the triangle phase diagram for SDS~water~model oily soil system. The areas of LC phase region were in the order of SDS~water~myristic acid > SDS~water~mixture of tristearin, tripalmitin and myristic acid (TS/TP/M) > SDS~water~mixture of tristearin and tripalmitin (TS/TP).
3. The LC phase region expanded to wide concentration range of SDS solution and high concentration range of model oily soil with increasing temperature. Particularly, the LC phase region expanded highly at 30~40°C but when the temperature was elevated above 40°C, expanding tendency decreased.
4. In the system of myristic acid and TS/TP/M contacted with SDS solution, the LC phase was already formed at 28°C and the region of the LC phase were expanded with increasing temperature. But in the system of TS/TP contacted with SDS solution, the LC phase was not formed in whole experiment temperature.
5. The detergency of myristic acid was very high and it was recognized that the formation of the LC phase played an important role in the detergency. The detergency of TS/TP was very low, but when TS/TP was mixed with myristic acid, the detergency of TS/TP increased.

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

It is supposed that the LC phase was formed between SDS solution and myristic acid promoted to penetration of SDS solution into the inner parts of TS/TP.

## I. 緒 論

의복에 부착되는 汚染은 매우 복잡, 다양하며 착용자의 생활환경, 직업, 건강 상태, 계절 등에 따라서 달라진다<sup>1,2)</sup>.

天然汚染은 크게 固形汚染과 油性汚染으로 나뉘지며 이들 중 油性汚染은 대부분이 皮脂로부터 유래된 것이며 그 성분에 관해서는 여러 보고가 있다<sup>3-9)</sup>. 이들 보고에 따르면 遊離脂肪酸과 脂肪酸誘導體가 전체 油性汚染의 약 60%를 차지하고 그 중의 약 반이 遊離脂肪酸으로 이루어져 있다고 한다.

이들 油性汚染의 洗條性은 界面活性劑의 物理化學的作用과 洗條系에 첨가된 각종 助劑의 작용 및 機械力 등의 영향에 의해서 크게 달라질 것이다.

界面化學의 立場에서의 油性汚染의 洗條機構로서는 Rolling-up<sup>10-13)</sup> 외에 Ginn<sup>14)</sup>, 川瀬<sup>15)</sup> 등에 의한 乳化 및 可溶化理論, Scott<sup>6)</sup>의 비누생성에 의한 機構, Lawrence<sup>16-17)</sup>의 液晶形成등을 들 수 있다.

山田 등<sup>18-23)</sup>은 油性汚染의 洗條性에 관한 계통적인 研究를 통하여 液晶形成이 이들 汚染의 洗條에 크게 기여하고 있다고 주장하였다.

小谷 등<sup>24,25)</sup>은 트리글리세리드의 洗條性에 미치는 遊離脂肪酸의 영향에 대한 연구보고에서 그 洗條性을 洗條系에 알칼리가 공존할 때는 알칼리에 의한 유리지방산의 비누화 機構에 의하여, 그리고 계면활성제만이 존재할때는 계면활성제가 유리지방산과 작용하여 複合體를 형성하여 이것이 油-水界面張力を 저하시켜 크리글리세리드의 세척성이 증가된다고 설명하고 있다.

本 研究에서는 固體油性汚染의 모델로서 트리글리세리드인 트리스테아린과 트리팔미틴 및 이들의 혼합물과 遊離脂肪酸인 미리스트산을 선정하여 이들의 單獨 및 混合物에 대한 洗條性을 액정형성과 관련지워 검토하였다.

## II. 實 驗

### 1. 試料 및 試藥

#### 1) 試驗布

韓國衣類試驗檢査所에서 제작한 試驗用 標準棉白布를 디아스타제, SDS 및  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 각각 2g/l로 녹인 용액(액비 1:4)에서 50°C, 3시간 처리한 다음 충분히 수세, 건조시킨 후 에틸에테르와 에탄올로 각각 6시간 soxhlet 추출한 것을 汚染布製作에 사용하였다.

#### 2) 試藥

모델油洗汚染으로는 트리글리세리드로서 트리스테아린(TS), 트리팔미틴(TP) 및 트리스테아린과 트리팔미틴 65:35 혼합물(TS/TP)을 遊離脂肪酸으로서 미리스트산(M)을 사용하였으며 트리글리세리드와 遊離脂肪酸의 混合汚染으로는 TS/TP와 미리스트산의 1:1혼합물(TS/TP/M)을 사용하였으며 모두 시판시약 일급으로 하였다. 界面活性劑는 황산도데실나트륨(SDS, Fluka製, 순도>98%)을 에탄올로 2회 再結晶하여 사용하였으며 기타시약은 모두 시약일급 이상을 사용하였다.

## 2. 實驗方法

### 1) 融点測定

모델유성오염들의 융점은 常法<sup>26)</sup>에 의하여 측정하였으며 그 일부는 DSC측정으로 확인하였다.

### 2) 示差走査熱量(DSC)測定

DSC측정은 SEIKO社製 SSC 5200H를 사용하였다. 액체시료측정용의 알루미늄팬에 모델유성오염(2mg)과 20% SDS수용액(8mg)을 각각 단독 및 혼합하여 밀봉한 다음 질소기류하에서 0°C까지 냉각한 후 昇溫速度 1.25°C/min로 승온하면서 측정하였다.

### 3) SDS-물-油洗汚染 3成分系의 液晶觀察

정삼각형 방식에 의한 3성분계 상도작성을 위한 실험계획도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에서 3각형의 頂點은 각성분의 100%자리를 나타낸 것이며 ○점은 각 성분의 혼합비율에 따른 觀察點을 나타낸 것이다.

Fig. 1의 각 관찰점에 해당하는 비율의 SDS-물-油性汚染의 3성분혼합물을 시험관에 넣고 밀폐한 후 가열하면서 진탕하여 균일하게 혼합, 용해한 다음 80°C로 조절된 恒溫槽에서 24시간 방치한 후 소정의 측정온도

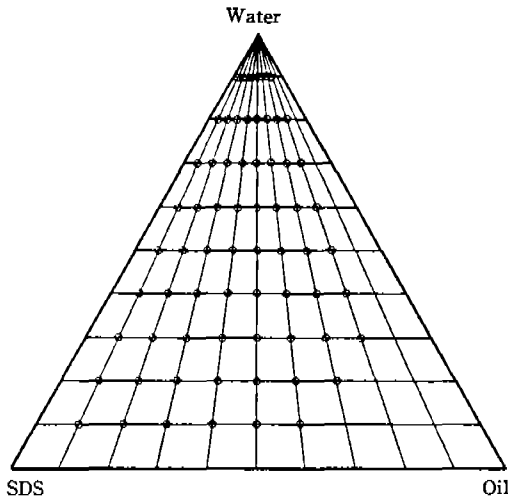


Fig. 1. Triangle phase diagram for SDS-water-oil system. (o: sampling point)

로 유지한 항온조에서 다시 24시간 방치한 다음 液晶의 形成 如否를 관찰하였다. 液晶相의 확인은 항온조에서 꺼집어낸 시험관을 측정온도와 같은 온도의 물을 넣은 시험관속에 넣고 直交한 2매의 偏光板사이에 끼워서 複屈折現象의 유무를 관찰하고 액정형성여부가 불확실한 것은 편광관을 장착한 顯微鏡으로 다시 관찰하여 확인하였다. 이러한 관찰을 Fig. 1의 ○점에 해당하는 全 組成의 시료에 대하여 실시하고 3成分 相圖를 작성하였으며, 관찰온도는 20, 30, 40, 50°C로 했다.

4) 液晶形成溫도의 測定

界面活性劑-물-油性汚染의 3성분계에서 액정이 생성되는 최저온도를 液晶形成溫度로 규정하고, 온도조절이 가능한 열판을 試作하여 偏光필터를 삽입한 光學顯微鏡(OLYMPUS-CH2)의 試料臺 위에 올려놓고 定溫 및 昇溫下에서 액정형성온도를 측정하였으며, 측정방법은 모델 유성오염과 20% SDS수용액을 cavity slide glass상에서 접촉시킨 후 커버글라스로 밀봉한 것을 프레파레이트로 하여, 20°C 부근부터 5분에 1°C씩 온도를 올리면서 액정이 출현하는 온도를 관찰하여 液晶形成溫度로 하였다.

5) 汚染布製作

모델油性汚染 1.0g을 클로로포름 100mℓ에 녹여 1.0mℓ를 마이크로피펫으로 취하여 5×10cm<sup>2</sup>의 시험

포에 부착시켜 시험포 1매당의 오염 부착량이 10mg이 되도록 하였다. 이때 油性汚染을 布上에 안정화시키기 위하여 70°C에서 5분간 處理하였다.

6) 洗條實驗

200mℓ 공전삼각플라스크에 0.5% SDS수용액 100mℓ를 넣고 恆溫振蕩機에서 소정온도로 유지시킨 후 오염포 1매씩을 넣고 100s.p.m으로 15분간 洗滌한 다음 3분씩 2회 헹구기를 하고 자연건조시켰으며 洗滌溫度는 20~70°C 범위내에서 10°C 간격으로 하였다.

7) 洗條率의 算出

세척한 오염포를 에틸에테르로 5시간 soxhlet 추출한 후 용매를 증발, 제거하고, 추출물에 内部標準으로서 헵타데칸산(半卍化學藥品製, 試藥特級)의 일정량을 클로로포름에 용해시켜 加한 후 0.5N 수산화칼륨-에탄올용액으로 감화하였다. 감화한 후 염산을 가하여 산성으로 하고 에테르추출에 의해 混合脂肪酸을 얻었다. 이 혼합지방산을 BF<sub>3</sub>-methanol법<sup>27)</sup>에 의하여 메틸에스테르화 하고 GLC에 의하여 분리, 정량하였다.

GLC의 분석조건은 다음과 같다.

GLC Model: Hewlett Packard 5890, Column: Capillary FFAP 30m×0.53mm, Injection temp.: 180°C, Detector temp.: 220°C, Carrier gas: N<sub>2</sub>

洗條率 D는 GLC로부터 구한 세척전, 후의 汚染布上의 油性汚染의 부착량으로부터 式(1)에 의하여 산출하였다. 단, 트리글리세리드의 경우엔 GLC에 의해 얻어진 지방산의 양을 트리글리세리드의 양으로 환산하여 세척후의 오염양으로 하였다.

$$D (\%) = \{(S - W) / S\} \times 100 \quad (1)$$

여기서 S 및 W는 각각 세척전, 후의 布上의 유성오염의 부착량이다.

III. 結果 및 考察

1. 모델油性汚染의 融点

油性汚染의 모델로 사용한 트리스테아린(TS), 트리 팔미틴(TP)과 TS와 TP의 65 : 35 혼합물(TS/TP) 및 미리스트산(M)과 이들 혼합물의 DSC 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

本 研究에 사용한 모델汚染은 모두 단 한개 만의 吸熱피크가 나타나고 있으며, 이때 單一成分의 경우는 피크폭이 좁고 sharp한 반면 混合物의 경우는 피크폭

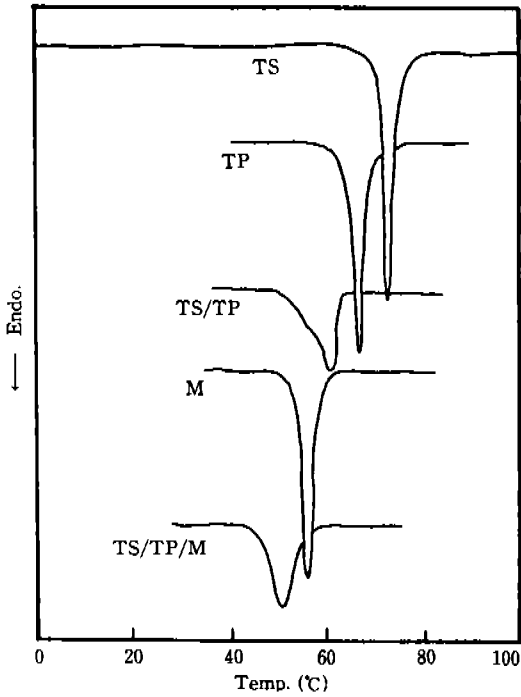


Fig. 2. DSC curve of model oily soils.

이 다소 퍼져 있다. DSC 곡선의 피크점을 그 물질의 융점이라고 봤을 때 단일성분의 경우 그 값은 각각 73°C (TS), 66°C (TP), 54°C (M)였으며 文献值<sup>28)</sup>와 거의 일치하고 있다. 그러나 이들 물질의 혼합물은 모두가 共融점을 형성하여 성분물질의 어느것 보다도 낮아져, TS/TP는 60°C, TS/TP와 M의 1:1혼합물 (TS/TP/M)은 51°C였다.

Fig. 3은 TS/TP와 M의 혼합비율에 따른 융점의 변화를 나타낸 것으로서 혼합물의 융점은 모두 성분물질 단독의 경우보다 낮고, TS/TP와 M의 혼합비율이 1:1일 때가 가장 낮게(51°C) 나타나고 있다. 따라서 융점이 낮아지면 액정형성 온도도 저하될 것이 예상되므로 본 연구에서는 트리글리세리드와 지방산의 混合汚染의 모델로서는 TS/TP : M=1 : 1을 사용하였다.

2. SDS-물-油性汚染의 3成分系相圖

II-2-3의 방법에 의하여 관찰한 3성분계의 相分布로부터 상도를 작성하였으며, 그 예로 40°C에서의 相圖를 Fig. 4~Fig. 6에 나타내었다.

여기서 L은 溶液相, LC는 液晶相, So는 백색의 유동성이 없는 균일한 gel相, Ss는 SDS 고체상을 나타낸 것이다.

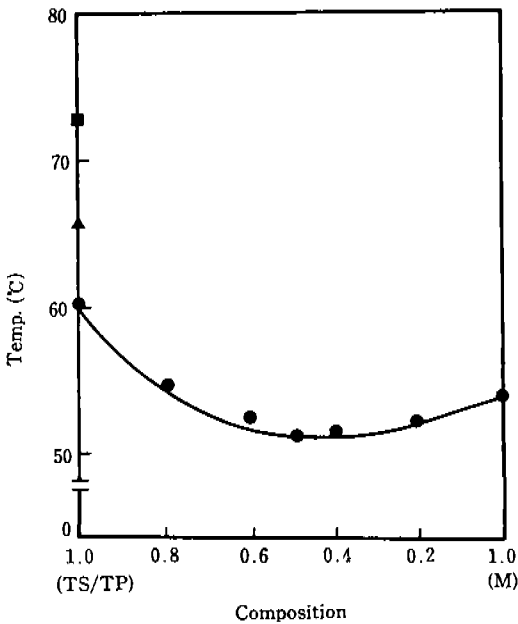


Fig. 3. Relationship between the composition of TS/TP and myristic acid and the melting point. (■: TS melting point, ▲: TP melting point)

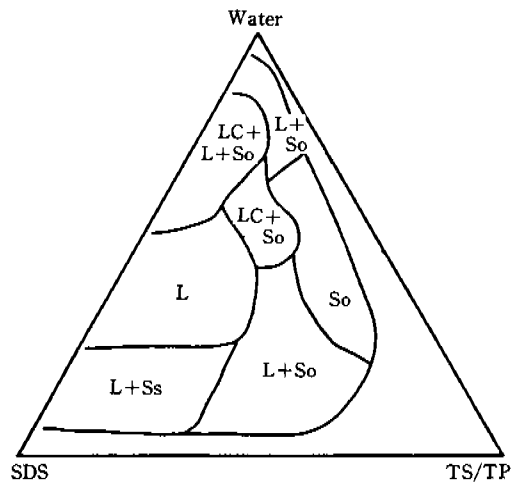


Fig. 4. Triangle phase diagram for SDS~water~TS/TP system at 40°C. (L, So, Ss, LC mean the liquid, solid oil, solid SDS and liquid crystalline phase, respectively.)

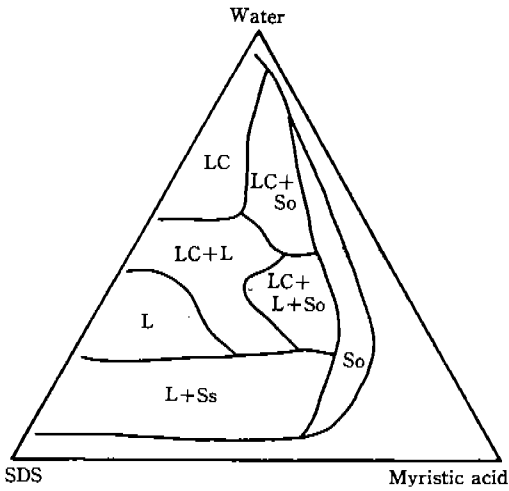


Fig. 5. Triangle phase diagram for SDS~water~myristic acid system at 40°C.

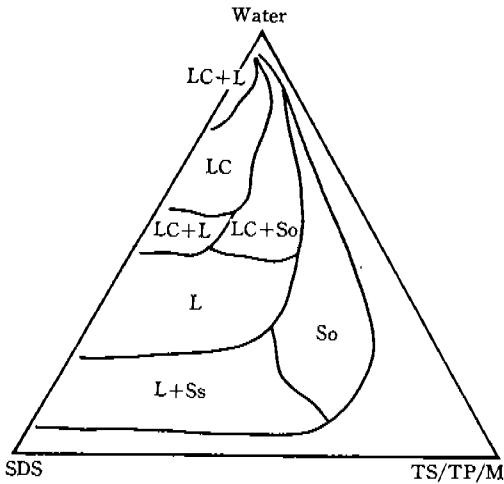


Fig. 6. Triangle phase diagram for SDS~water~TS/TP/M system at 40°C.

여기서 液晶이 존재하는 領域은 SDS~물~M系가 가장 넓고 SDS~물~TS/TP系가 가장 좁으며 SDS~물~TS/TP/M系가 그 중간이었다.

액정이 존재하는 영역과 온도와의 관계를 일관하여 나타낸 것이 Fig. 7~Fig. 9이다.

여기에서 액정이 존재하는 영역은 온도가 상승함에 따라 SDS의 넓은 濃度 範圍와 모델오염의 高濃度 領域 쪽으로 확대되어 가는 것을 알 수 있다. 특히 온도상

승에 따라 30~40°C 사이에선 液晶領域이 크게 擴張되나 그 이상의 온도에서는 크게 변화하지 않음을 알 수 있다.

### 3. 液晶의 形成溫度와 液晶相의 變化過程

액정이 형성되는 온도와, 온도상승에 따른 液晶相의

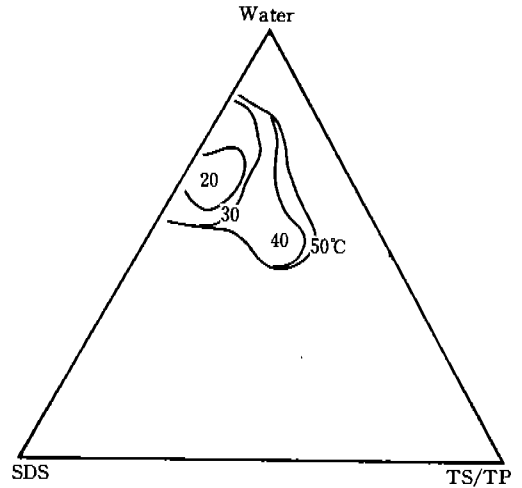


Fig. 7. Change of the liquid crystalline phase area in the triangle phase diagram for SDS~water~TS/TP system with temperature.

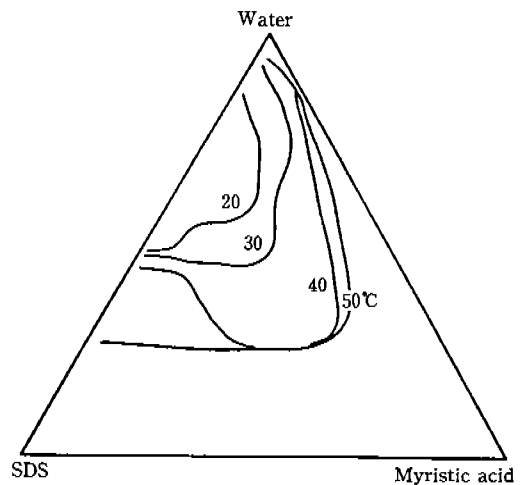


Fig. 8. Change of the liquid crystalline phase area in the triangle phase diagram for SDS~water~myristic acid system with temperature.

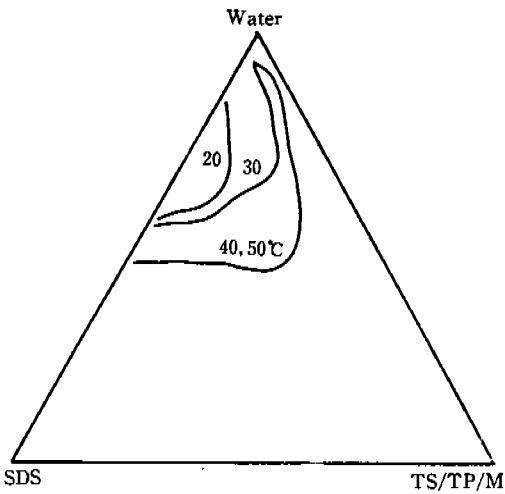
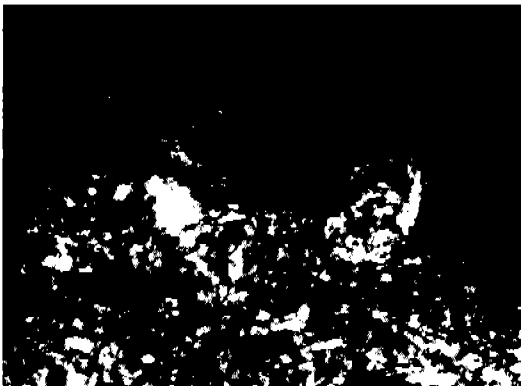


Fig. 9. Change of the liquid crystalline phase area in the triangle phase diagram for SDS~water~TS/TP/M system with temperature.

변화과정을 偏光필터를 부착한 顯微鏡으로 관찰한 결과를 Fig. 10~Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 10은 트리스테아린과 트리팔미틴의 65 : 35 혼합물 (TS/TP)에 SDS 수용액을 접촉시켰을 때의 현미경 사진이다. 어느 온도에서도 液晶의 생성은 관찰되지 않았으며 TS/TP의 용점인 60°C에서 油相이 완전히 融解되었다. 液晶을 형성하기 위해서는 분자의 幾何學的인 형상이 가늘고 긴 棒狀 또는 平板狀이고 분자의 平行配列을 유지하기 위해서는 적당한 크기의 分子間力을 필요로 한다<sup>29-31)</sup>. 따라서 트리스테아린이나 트리팔미틴과 같은 트리글리세리드는 지방산의 -COOH가 -COOR로 置換됨으로서 그 極性이 현저히 저하되고 分子間력이 약하므로 액정을 형성하기 어렵다고 생각된다.

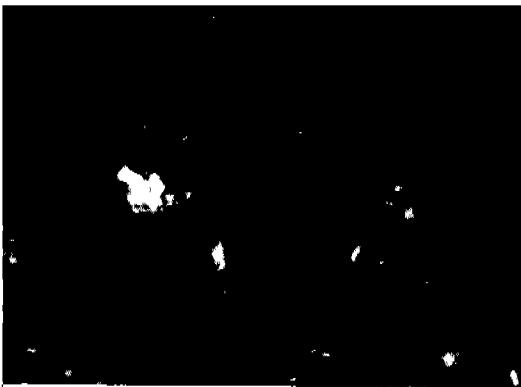
미리스트산의 경우(Fig. 11)는 28°C에서 SDS 수용액과 미리스트산의 계면에서 액정이 생성되기 시작하



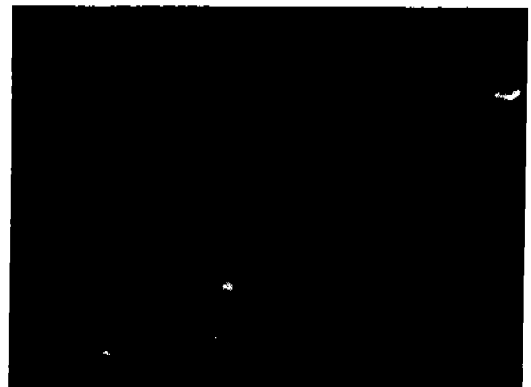
(a) 28 °C



(b) 40 °C

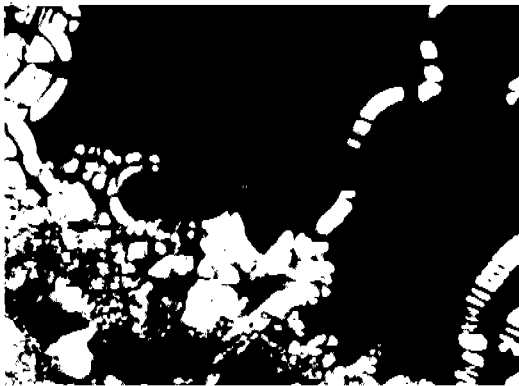


(c) 50 °C

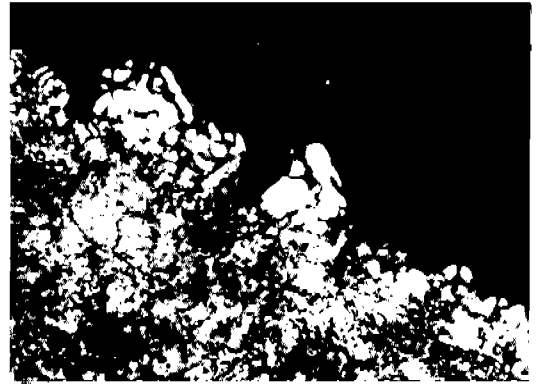


(d) 60 °C

Fig. 10. Microphotographs of the interface between TS/TP and 20wt% SDS solution (crossed polarized,  $\times 100$ ).



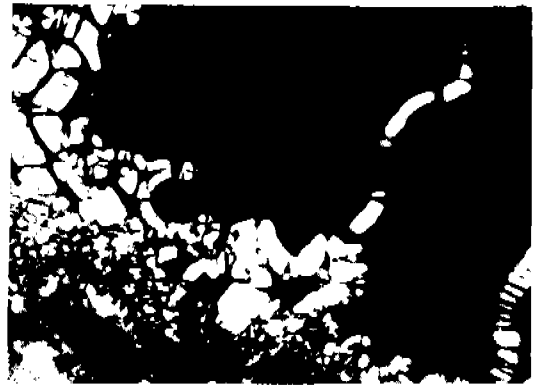
(a) 28 °C



(b) 40 °C



(c) 50 °C



(d) 55 °C

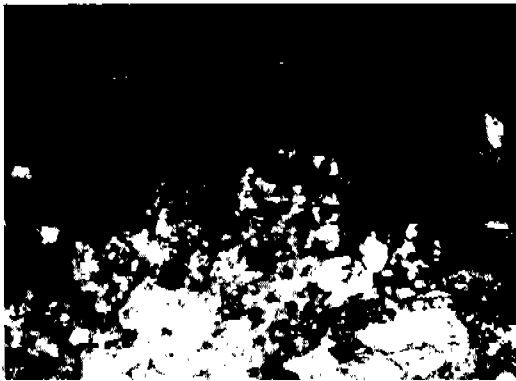
Fig. 11. Microphotographs of the interface between myristic acid and 20wt% SDS solution (crossed polarized,  $\times 100$ ).

였으며, 온도가 상승함에 따라 액정은 계속 成長, 擴散하고 그 濃도 증가하나, 50°C부근부터는 액정의 일부가 SDS수용액상으로 分散, 溶解해 들어가며 응집이상의 온도에서는 固相의 미리스트산이 용해하게 된다. 이러한 변화는, SDS 수용액과 미리스트산이 처음 접촉했을 때 생성되는 액정의 대부분은 界面에 平行하게 배열되어 있다가, 온도가 상승함에 따라 액정이 SDS 수용액속으로 浸透해 들어가 SDS와 미리스트산의 multi-layer로 발전하면서 계속 액정형성이 진행하다가 液晶相에 연속되어 있는 SDS수용액에 分散, 溶解되어가는 것으로 생각된다. 이때 액정형성과정에서 oily-streak, mosaic texture, myeline figure등이 관찰되었으므로, SDS수용액과 미리스트산의 계면에 생성된 액정은 lamella구조를 포함하고 있음을 알 수 있고 先行文獻<sup>23,32,33)</sup>에 나타난 液晶構造와도 일치하고 있다.

Fig. 12는 TS/TP와 미리스트산의 1:1혼합물에 SDS수용액을 접촉시켰을 때의 현미경 사진이다. 여기서는 미리스트산의 경우와 마찬가지로 28°C에서 액정이 생성되기 시작하였으며 온도상승과 함께 성장, 확산되다가 50°C (mp: 51°C)에서 상당량이 분산, 용해되고, 이어서 油相의 融解가 일어났다.

20% SDS수용액 및 油性汚染과 SDS수용액의 혼합물에 대한 DSC측정결과를 Fig. 13에 나타내었다. SDS수용액 단독의 경우는 9°C부근에서 흡열이 시작되는 단 한개의 피크가 나타났으며, 이 온도는 SDS의 kraft point<sup>34)</sup>와 일치하고 있으므로, 이 흡열피크는 SDS의 용해에 기인하는 것으로 생각된다.

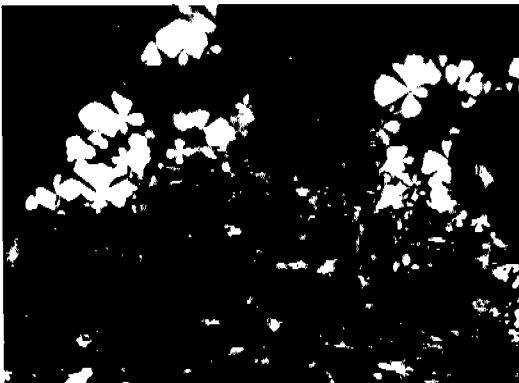
SDS 수용액과 TS, TP 및 TS/TP 각각의 油性汚染과의 혼합물에서는 SDS수용액 단독의 경우와 마찬가지로 9°C 부근에서 흡열이 시작되는 SDS의 용해에 기인하는 피크만이 나타났다. 이는 SDS와 이들 油性



(a) 28 °C



(b) 40 °C



(c) 45 °C



(d) 50 °C

**Fig. 12.** Microphotographs of the interface between TS/TP/M and 20wt% SDS solution (crossed polarized,  $\times 100$ ).

物質 사이에 어떠한 相轉移나 相互作用도 일어나지 않았다는 것으로 해석된다. 다만 TS/TP의 경우는 그 피크가 다소 고온쪽으로 이동하고 그 크기도 증대하고 있으나, 그 이유는 분명치 않으며 유성물질이 단일화합물이 아니고 TS와 TP의 혼합물인데 기인하는 것으로 추정된다.

미리스트산의 경우는 28°C 부근에 상당히 큰 새로운 피크가 나타났으며 이는 앞에서 고찰한 현미경관찰에서의 액정형성온도인 28°C와 일치하므로 액정형성에 기인하는 吸熱피크라고 생각된다. TS/M, TS/TP/M 계에서도 28°C 부근에서 피크가 나타남으로서 액정이 형성되었음을 나타내 주고 있다. 그러나 TS, TP 및 TS/TP계에서는 나타나지 않았던 피크가 미리스트산을 혼합함으로써 나타났다는 점과, 피크의 위치가 미리스트산의 경우와 일치하는 점을 감안할 때 이는 미리스트산에 기인하는 피크라고 생각된다. TS/TP/M

계에서 SDS의 용해피크가 두개로 분리된 것은 앞에서 논급한 바와 같이 유성물질이 단일화합물이 아니고 혼합물이기 때문이라고 생각된다.

현미경관찰과 DSC측정의 결과에서 TS, TP 및 TS/TP는 SDS수용액과 접촉시켜도 액정이 형성되지 않음이 확인되었으며 이는 III-2에서 고찰한 3成分系相圖의 경우와는 다르다. 이것은 상도작성의 경우는 SDS~물~油性汚染의 3成分을 80°C에서 혼합용해시켜서 24시간 유지시킨 다음 다시 관찰온도에서 24시간 유지시킨 후에 관찰한 결과이므로 현미경관찰이나 DSC측정의 경우와는 그 조건이 크게 다르기 때문이라고 생각되며 트리글리세리드의 경우도 SDS용액과 접촉시킨 후 液晶形成溫度 이상에서 장시간 방치하면 액정이 형성되리라고 생각된다. 그러나 通常の洗濯條件(온도와 시간)에서는 트리글리세리드의 除去에 대한 액정형성의 蓄興는 기대할 수 없을 것으로 생각된다.



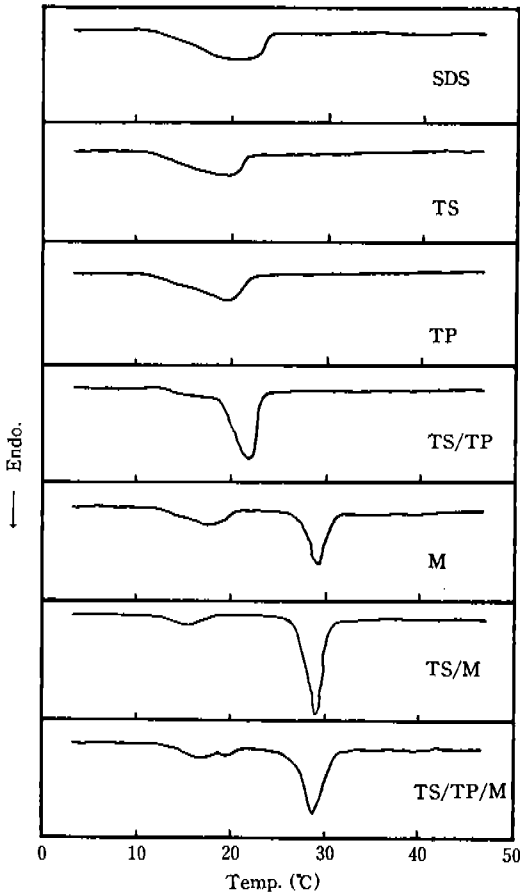


Fig. 13. DSC curve for 20wt% SDS solution and mixtures of 20wt% SDS solution and model oily soils.

4. 모델 油性汚染의 洗滌性

계면활성제가 油性汚染과 작용하면 Rolling-up, 乳化, 懸濁, 可溶化, 비누形成, 液晶形成 등의 物理化學的作用외에 液體汚染의 微細化나 固體汚染의 破壞에 의한 細片化 등의 변화가 일어나서 油性汚染이 제거된다고 한다<sup>31)</sup>. 그러나 이러한 油性汚染의 除去機構는 모든 油性汚染의 제거에 일반적으로 적용되지는 않으며 Rolling-up과 乳化는 액체상태의 油性汚染이나 응점이상에서의 固體油性汚染에서 일어나고, 비누형성기구는 지방산의 알칼리 존재하에서 일어난다. 본 연구에서의 모델오염은 固體油性汚染이므로 응점이하의 온도에서는 可溶化나 懸濁 또는 液晶形成機構에 의해 제거될 것이라고 추측된다.

Fig. 14에 TS/TP汚染系の 洗滌率曲線을 나타내었다. 트리스테아린과 트리팔미틴의 세척성은 매우 類似하며 高溫側에서는 TS의 세척률이 TP의 세척률보다 조금 높게 나타났다. 40°C 부근에서 세척률이 크게 향상되며 이에 비해 그 이상의 온도에서는 세척률의 증가가 다소 완만하다. III-3에서 고찰한 바 TS나 TP, TS/TP와 같은 非極性的의 트리글리세리드와 SDS 수용액과의 접촉시간이 비교적 짧을 때는 액정이 형성되지 않음을 확인하였다. 따라서 응점이하의 온도에서의 오염의 제거는 주로 可溶化에 기인한다고 생각되며 응점 이상의 온도에서는 乳化나 Rolling-up의 除去機構가 관여하고 있다고 생각된다. 그러나 일반적으로 可溶化에 의한 제거량은 그리 많지 않으며 본 연구의 결과도 그 세척률은 50°C에서 약 16%, 60°C에서 약 22%에 지나지 않았다.

Fig. 15는 TS/TP와 미리스트산 혼합제의 온도에 따른 세척률을 plot한 것이다. 혼합오염중의 미리스트산의 세척률은 20°C에서도 40%에 달하며 약 40°C까지는 세척률이 급격히 증가하고 그 이상의 온도에서는 세척률의 증대경향이 다소 둔화되나 70°C에서 93%에 이른다.

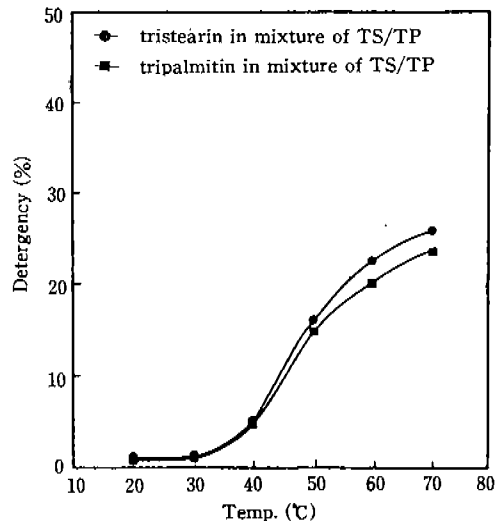


Fig. 14. Detergency of each component of a mixture of tristearin and tripalmitin by 0.5wt% SDS solution at various temperatures.

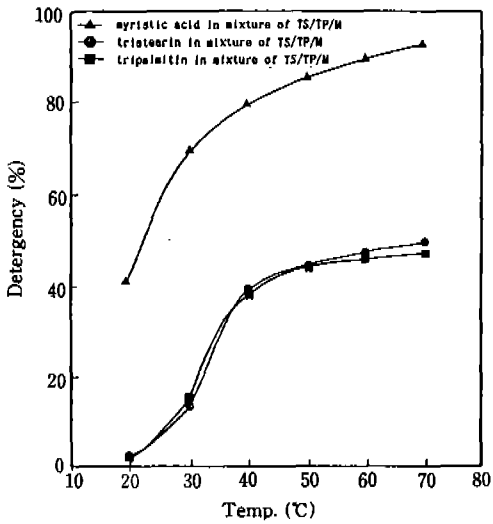


Fig. 15. Detergency of each component of a mixture of TS/TP and myristic acid and TS/TP and myristic acid alone by 0.5wt% SDS solution at various temperatures.

III-3에서 고찰한 바 미리스트산을 혼합했을 때는 28°C부근부터 액정이 형성되는 것이 확인되었다. 따라서 40°C까지의 급격한 세척성의 증가는 可溶化와 液晶形成이 함께 기여한 것으로 생각된다. 이는 고체지방산오염의 세척은 그 세척온도에 크게 의존하고 있으며 액정형성온도 이하에서는 Shaeiwitz등<sup>95)</sup>의 多段階過程으로 이뤄지는 可溶化機構가 유효하게 작용하나, 액정형성온도이상에서는 液晶分散이, 그리고 지방산의 용점이상의 온도에서는 乳化和 같은 제거기구가 관여하고 있다고 하는 川瀬 등의 보고<sup>15)</sup>와도 일치하고 있다.

또한 본 연구에서의 액정형성온도는 20% SDS수용액을 써서 실험하였으며 고형유성오염을 다량의 세척용액에 浸漬했을 때의 顯微鏡 관찰에서는 0.1% (SDS)의 농도에서도 액정형성이 관찰되었다는 山田 등의 보고<sup>19)</sup>를 감안할 때 통상 세탁에 있어서도 오염 제거에 액정이 기여한다는 추론은 무리가 없을 것으로 생각된다.

지방산등의 혼합오염제에서의 TS나 TP의 세척률은 TS/TP단독제의 세척률보다 월등히 높는데 30°C에서 약 14%, 40°C에서 약 38%의 세척률을 나타내고 있

으며, 이는 TS/TP 단독제의 약 7~8배에 달하며, 특히 미리스트산의 액정형성온도 부근인 30°C를 전후하여 세척률이 급격히 증대하고 있다. 이는 트리글리세리드는 단독제에선 액정이 형성되지 않는다는 III-3의 고찰결과를 고려할 때 TS나 TP의 액정 형성에 기인하는 것으로는 생각되지 않으며 共存하는 미리스트산에 의해 생성된 액정이 TS/TP내부로 침투, 분산되면서 SDS 수용액의 TS/TP내부로의 침투가 촉진되어 TS/TP의 세척성이 증가한 것으로 생각된다.

小谷 등<sup>24,25)</sup>은 트리올레인의 세척성이 유리지방산의 공존하에서 크게 증대됨을 밝히고 그 이유로서 세척계에 알칼리가 존재할 때는 지방산이 알칼리에 의해 비누를 생성하기 때문이며, 계면활성제만을 함유하는 세척계에서는 공존하는 유리지방산이 계면활성제수용액과의 계면에서 계면활성제와의 상호작용에 의해 複合體를 형성하여 지방산과 물사이의 界面張力이 크게 저하됨으로서 트리올레인이 乳화 또는 自然乳화에 의하여 제거된다고 설명하고 있다.

본 연구에서는 세척제로서 계면활성제만을 사용하고 있으므로 비누생성기구는 생각할 수 없으며 미리스트산과 SDS수용액의 계면에 생성된 액정 또는 복합체에 의해 SDS수용액이 트리글리세리드내부로 쉽게 침투되어 트리글리세리드의 제거가 용이해진 것이라고 생각된다.

#### IV. 結 論

皮脂汚染의 약 60%를 차지하는 油性汚染의 세척성을 조사하기 위해 트리글리세리드인 트리스테아린과 트리팔미틴 및 이들의 혼합물과 遊離脂肪酸인 미리스트산을 固形汚染의 모델로 선정하여 이들 모델 汚染과 SDS수용액과의 상호작용 및 세척성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모델 油性汚染의 혼합물은 共融點形成에 의하여 單獨汚染보다 그 용점이 저하되었다.
2. SDS-물-油性汚染 3成分系의 相分佈를 조사하여 液晶形成을 확인하였으며 이때 液晶形成領域은 미리스트산이 가장 넓고 트리스테아린과 트리팔미틴의 혼합물이 가장 좁으며 이들의 혼합물(TS/TP/M)은 그 중간이었다.
3. 液晶形成領域은 온도 상승에 따라 SDS용액의 넓

은 온도범위와 모델汚染의 高濃度領域으로 확대되어 갔다. 또한 液晶存在領域은 30~40°C에서는 온도상승에 따라 크게 확장되나 그 이상의 온도에서는 크게 변화하지 않았다.

4. SDS수용액과 모델 油性汚染을 접촉시켰을 때, 미리스트산단독계와 트리글리세리드와 미스트리산의 1:1혼합계에선 28°C에서 液晶이 形成되기 시작하여 온도가 상승함에 따라 液晶이 성장, 확산하였으나 트리글리세리드계에서는 실험의 전 온도범위에 걸쳐서 液晶形成은 확인되지 않았다.

5. 미리스트산의 세척성은 매우 높았으며 세척성에 미치는 液晶의 기여가 인정되었으나 트리글리세리드의 세척성은 매우 낮았다. 그러나 미리스트산이 공존할 때는 트리글리세리드의 세척성은 크게 향상되었으며, 이는 미리스트산에 의해 생성된 液晶이 SDS용액의 트리글리세리드내부로의 침투를 촉진시켰기 때문이라고 생각된다.

### 參 考 文 獻

- 1) 林 信太, 井上惠雄: 天然汚こう의 分析(第1報), 人體汚こう脂質의 分離分析, 油化學, **18**, 176 (1969).
- 2) 柏 一郎, 桑村秀明, 川崎征夫, 稻森正和, 西澤 均, 魚田光雄, 洗淨に關する研究(第14報), 天然汚こう成分의 季節による相違ならびに洗淨力, 起ほう力に對する影響, 油化學, **19**, 1096 (1970).
- 3) 米田義章, 美濃順亮, 井上惠雄, 穴戸武雄: 洗淨の研究(第9報), 天然皮脂汚こう의 洗淨性, 油化學, **19**, 324 (1970).
- 4) C.B. Brown, Studies in Detergency I, The Oily Constituent in Naturally Occuring Domestic Dirt, *Research*, **1**, 46 (1947).
- 5) T. Tsunoda, Analysis of Organic Soils Extracted from Naturally Soiled Cloths, *Bull. Chem. soc. Japn.*, **41**, 475 (1968).
- 6) B.A. Scott, Mechanism of Fatty Soil Removal, *J. Appl. Chem.*, **13**, 133 (1963).
- 7) W.C. Powe and W.L. Marple, The Fatty Acid Composition of Clothes Soil, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 136 (1960).
- 8) K.H. Bey, Analysis of of Skin Oils from Soiled Clothing, *Am. Perfume Cosmetics*, **79**, 35 (1964).
- 9) W.C. Powe, "Detergency. Theory and Test Methods, Part 1", Merce! Dekker, New York, p. 31 (1972).
- 10) D.C. Stevenson, A Microscopic Study of Molecular Complex Formation and Soil Removal, *J. Text. Inst.*, **44**, T 12 (1953).
- 11) 魚田光雄, 大場洋一: 洗淨に關する研究(第7報), 洗淨劑水溶液中における汚こう物質의 狀態變化의 觀察, 油化學, **18**, 41 (1969).
- 12) 狹野圭三, 茂村建一: 洗淨における油性汚こう의 Rolling-upによる除去に關する研究(第4報), 界面活性劑溶液中の低エネルギー-表面上における各種液狀油性物質의 舉動, 油化學, **31**, 33 (1982).
- 13) S. Smith. P.O. Sherman: Textile Characteristics Affecting the Release of Soil During Laundering; Part 1, A Review and Theoretical Consideration of the Effects of Fiber Surface Energy and Fiber Construction on Soil Release, *Text. Research J.*, **39**, 441 (1969).
- 14) M.E. Ginn, J.C. Harris: Correlation Between Critical Micelle Concentration, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **38**, 605 (1961).
- 15) 川瀬徳三, 山田 熾, 藤井富美子, 皆川 基: 硫酸ドデシナトリウムによる脂肪酸汚れの洗淨, -可溶化による除去-, 油化學, **40**, 126 (1991).
- 16) 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).
- 17) A.S.C. Lawrence, the Mechanism of Detergency, *Nature*, **183**, 1491 (1959).
- 18) 山田 泉, 黒岩茂隆: 界面活性劑による液晶の形成と油性汚れの洗淨機構, 家政誌, **37**, 541 (1986).
- 19) 山田 泉, 黒岩茂隆: 界面活性劑による液晶の形成と油性汚れの洗淨機構(第2報), DSCによる檢討, 家政誌, **37**, 1063 (1986).
- 20) 山田 泉, 船戸一圭, 黒岩茂隆: 油性汚れの洗淨に關する速度論的研究, 油化學, **37**, 447 (1988).
- 21) 山田 泉, 黒岩茂隆: 洗淨過程の速度論的考察, 家政誌, **35**, 184 (1984).
- 22) 山田 泉, 河井範子, 黒岩茂隆: アニオン界面活性劑/水/脂肪酸汚れ系の液晶形成と速度洗淨への寄與, 家政誌, **39**, 405 (1990).
- 23) 山田 泉, 黒岩茂隆: 非イオン界面活性劑/水/脂肪酸汚れ系での 液晶形成と洗淨への寄與, 家政誌, **39**, 560 (1990).
- 24) 小谷利子, 藤井富美子, 奥山春彦: トリグリセリド-脂肪酸混合油脂汚れの洗淨に關する研究, 油化學, **28**, 914 (1979).
- 25) 小谷利子, 藤井富美子, 奥山春彦: トリグリセリド

- 脂肪酸汚れの洗浄に関する 研究、油化学、31, 29 (1982).
- 26) 日本油化学協會編、基準油脂試験分析法、2.3.4.1-71.
- 27) 日本油化学協會編、基準油脂試験分析法、2.4.20.2-77.
- 28) 日本油化学協會編、油脂化学便覧、丸善(東京)、p. 141, p.149 (1990).
- 29) 立花太郎 外、液晶、共立出版社(東京)、p.66 (1972).
- 30) 岩柳茂夫、液晶とは何か、繊維學會誌、35, 305 (1979).
- 31) 松尾 洋、油性おれの除去機構、衣生活研究、Vol. 18, No. 11, 24 (1990).
- 32) Olina Ghosh, Clarence A. Miller, Lamellar Liquid Crystals in Equilibrium with Excess Oil in Anionic Surfactant-Oil-Brine System, *J. Colloid and Interface Science*, **116**, 593 (1987).
- 33) M. Yatagai, M. Komaki, T. Nakajima and T. Hashimoto: Formation of a Liquid Crystalline Phase Between Aqueous Surfactant Solutions and Oily Substances. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 154 (1990).
- 34) 北原文雄 外、界面活性剤の分析と試験法、講談社(東京)、p58 (1990).
- 35) J.A. Shaeiwitz, A.F.C. Chan, E.L. Cussler and D.F. Evans; the Mechanism of Solubilization in Detergent Solutions, *J. Colloid and Interface Science*, **84**, 47 (1981).