

PET섬유와 α -Fe₂O₃입자의 표면전하간 상호작용이 고형오구의 세척성에 미치는 영향

강 인 숙

창원대학교 자연대학 의류학과

Influence of Interaction of Surface Charges of PET Fiber and α -Fe₂O₃ Particle on Detergency of Particulate Soil

In-Sook Kang

Dept. of Clothing and Textiles, Changwon National University

(1998. 9. 17 접수)

Abstract

The adhesion and removal of α -Fe₂O₃ particles on and from PET fabric in NPE solution with different ionic strength were discussed in terms of interaction of surface charge of particle and substrate. The adhesion of α -Fe₂O₃ particles to PET fabric and its removal from PET fabric were carried out by using water bath shaker and Terg-O-Tometer under various solution conditions. The ζ potential of PET fiber and α -Fe₂O₃ particles in the detergent solution were measured by streaming potential and microelectrophoresis methods, respectively.

The adhesion and removal amount of α -Fe₂O₃ particles on and from PET fabric increased with increasing time of adhesion and removal, and the rates of adhesion and removal were high at the initial stage of adhesion and removal, and then the rates decreased with passing time. The adhesion and removal amount of α -Fe₂O₃ particles on and from PET fabric increased with increasing pH of solution regardless ionic strength.

The tendencies and degree of adhesion and removal were very similar regardless interaction of surface charge of particle and fiber. Therefore, in the presence of a surfactant and electrolyte, the influence of interaction of surface charge of particle and substrate on the detergency of particulate soil was small.

Key words: α -Fe₂O₃ Particle, PET Fiber, Surface Charge, Electrolyte and Surfactant, Adhesion and Removal; α -Fe₂O₃입자, PET섬유, 표면전하, 전해질과 계면활성제, 부착과 제거

*본 연구는 1997년 창원대학교 학술진흥재단 연구비 지원으로 수행되었음.

I. 서 론

계면 전기적 측면에서 세척거동을 설명하려는 여러시도는 기질과 입자 사이에 형성된 전기 이중층의 종류 및 크기가 기본이 되고, 이를 응용한 또다른 형태의 접근방법인 셈이다. 이러한 방법으로 기질과 입자의 표면전하, 기질과 입자간의 상호작용에너지, 안정화정수, 에너지장벽등에 주안점을 둔 연구방법 등이¹⁻¹⁰⁾ 있는데 이중에 표면전하를 다룬 방법이 기초적이면서 가장 간단한 접근방법이다. 표면전하가 기질에의 입자 부착 및 제거에 영향을 주는 기본적인 환경이면서 적용이 간편한 이점이 있지만, 실제 세척환경을 설명하기에는 오히려 타 계면전기적 접근 방법에 비해 타당성과 체계성 문제점이 많다.

구체적으로 언급하면, 표면전하를 다룬 연구들은 실제 세척조건과 다른 용액내에서 표면전하의 크기에 따른 기질에의 입자의 부착효과를 주로 다루고 있어, 부착과 제거거동에 연결되는 전반적인 세척과정을 설명하기에는 기질과 입자상호간의 표면전하의 효과에 대한 구체적 정보가 상당히 미흡한 셈이다. 그리고 시간경과에 따른 이온강도의 변화, 전해질첨가에 따른 세척효율에 상반된 효과, 계면활성제에 의한 수화현상 등의 여러 현상이 복합적으로 작용하는 복잡한 세척과정을 고려할 때 여러가지 제한점이 발생하여, 실제 계면활성제와 전해질이 존재하는 세척계에 있어서 기질과 입자상호간의 표면전하가 순수하게 작용하리라는 기대를 하기가 힘들다.

그리하여 본 연구에선 실제 세척환경, 즉 전해질및 계면활성제가 존재하는 상황에서 기질과 입자오구 상호간의 표면전하의 종류와 시간경과에 따른 효과에 중점을 두어 이들 요인이 세척거동에 미치는 영향을 고찰하고자 하였는데, 이를 위해 고품입자로는 입자의 크기와 형태의 불균일성에 야기될 재현성 문제 등을 고려하여 비교적 균일하고 구형에 가까운 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 을 제조하였고, 기질로는 비교적 표면이 평활한 PET적물을 택하였다. 한편 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유기질의 ζ potential을 측정하여 그것을 표면전하로 가정하여 기질과 입자 상호간의 표면전하의 조합이 상이한 세가지 가능한 조건을 택하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시료

한국 의류 시험 검사소에서 제작한 섬유류제품의 염색견뢰도시험용 폴리에스테르 첨부백포(오염포 KS K O905)를 아염소산 나트륨 0.2%, 포름산 0.2%, 질산 0.1% 용액에 액비 30 : 1로 60°C에서 60분간 처리하고, 암모니아수로 중화한 후 증류수로 충분히 씻어 자연 건조하고, 이를 benzene : ethanol(2 : 1)의 공비 혼합물로 8시간 속슬렛추출기로 추출한 후 자연건조시켜 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

material	polyester 100%
yarn number	75 d×75 d
weave	plain
fabric count(ends×picks/5cm)	210×191
thickness(mm)	0.017

2) 시약

시약은 1급 이상을 사용하였고, 실험에 사용된 물은 증류수를 이온교환 수지로 탈이온화하여 사용하였다.

2. 실험방법

1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 제조¹¹⁾

$5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ HCl를 함유한 $3.15 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 FeCl_3 용액(pH 3)을 밀폐하여 100°C 항온조에서 14일간 숙성시켜, 원심분리한 후 수세하는 과정을 반복하여 과잉의 Fe^{3+} 와 Cl^- 를 제거하였고, 침전물을 80°C에서 12시간 건조한 후, 다시 300°C에서 1시간 열처리 하였다.

2) SEM에 의한 형태 관찰

주사형 전자현미경(Model SX-40 Akashi Co.)을 사용하여 PET적물에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 부착상태를 관찰한 결과 Fig. 1과 같다.

이에 의하면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자가 PET적물에 비교적 균일하게 부착되어 있는데, PET섬유 기질의 지름은 130 ~ 150 μm 정도였으며 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 형태는 거의

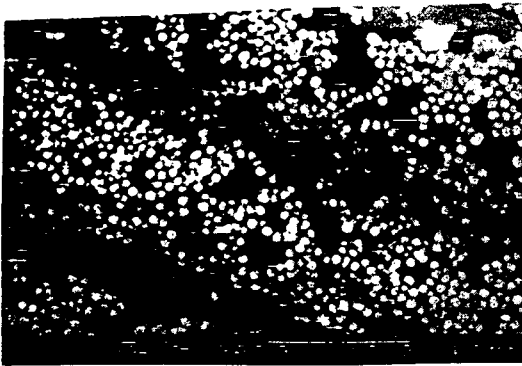


Fig. 1. Scanning electron micrograph of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles adhered on the PET fabric by spotting method.

구형에 가깝고 입자크기도 균일하였으며 평균지름은 $0.5\ \mu\text{m}$ 였다.

3) ζ potential의 측정

① PET섬유(유동전위법) : 전보³⁾와 같다.

② $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자(현미경 전기영동법) : 전보³⁾와 같다.

4) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 PET직물에서의 부착

0.01% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 0.2% NPE (polyoxyethylene nonylphenol ether(EO)₁₀)과 전해질로 NaCl이 첨가된 250 ml의 분산액을 27°C 항온진탕기에서 10분간 예열한 후, 청량된 5×5 cm PET직물 1매를 넣고 60 cpm에서 규정시간 동안 진탕시켜 직물에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자를 흡착시킨 후 200 ml 증류수에 2회 헹구어 자연건조하였고, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 부착량은 직물 1g에 부착된 양으로 환산하였다.

5) PET직물에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 제거

제거 실험을 위한 오염포는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자 0.0025 g을 함유한 0.2 ml 분산액을 5×5 cm PET직물에 micropipet으로 점적시켜 만들었다. 세척은 Terg-O-Tometer를 사용하여 0.2% NPE와 전해질NaCl이 첨가된 500 ml용액에 5×5 cm 오염포 3매를 넣고 27°C, 90 rpm에서 규정된 시간 동안 처리하여 섬유기질에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자를 제거한 후 200 ml 증류수로 3회 헹구어 자연건조하였고, 섬유기질에서 제거된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자량은 오염량에 대하여 섬유에 남아있는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 잔류율(%)으로 산정하였다.

$$\text{잔류율}(\%) = \frac{\text{잔류량}}{\text{오염량}} \times 100$$

6) 직물에 존재하는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자 정량

6N HCl용액으로 직물에 있는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 을 용해하여, 추출액을 규정의 hydroxylamine hydrochloride 용액으로 환원하여, o-phenanthroline으로 발색시킨 다음, UV-Vis spectrometer(Hewlett-Packard 8452 Diode Array Spectrophotometer)로 510 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 양을 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

일반적으로 세척용액에서 기질과 고품입자는 이온화, 이온흡착, 이온용해 현상에 의해 표면전하가 생긴다. 그러나 표면전위를 직접 측정하는 것은 불가능하고 제면 등전현상을 측정하므로 산출해 낸 ζ potential로 대신하고 있다. 기질과 입자상호간의 표면전하가 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 PET섬유에의 부착과 제거에 미치는 영향을 검토하기 위하여 먼저 기질과 입자의 표면전하의 종류가 상이한 pH를 선택해야 한다. 이를 위한 기준은 ζ potential의 등전점으로 전보³⁾에 의하면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 ζ potential의 등전점은 각각 pH 6.5와 pH 3.5 부근이었다. 그러므로 pH 2.8, 5.5, 7.7를 택하면 기질과 입자 상호간 모든 종류의 표면전하의 조합이 가능해진다. 즉 pH 2.8에선 기질과 입자 모두 양전하 표면을 갖게 되고, pH 5.5에선 기질은 음전하를 입자는 양전하를 pH 7.7에선 기질과 입자 모두 음전하를 갖게된다. 선정된 pH에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 ζ potential을 전기영동법과 유동전위법으로 각각 측정된 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에 의하면 pH와 이온강도에 관계없이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자보다 PET섬유의 ζ potential의 절대치가 크고, 이온강도에 따른 효과는 이온강도가 높은 경우가

Table 2. Potential(mV) of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles and PET fiber

Radius of Particle : 0.25 μm		Electrolyte : NaCl			
Surfactant : 0.1% NPE		Temp. : 25°C			
Ionic strength	pH	1×10^{-3}			1×10^{-5}
		pH 2.8	pH 5.5	pH 7.7	pH 7.7
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particle		+39.4	+22.5	-20.9	-14.5
PET fiber		+49.0	-26.7	-33.6	-18.2

낮은 경우에 비해 ζ potential의 절대치가 크다.

일반적으로 이온강도가 증가할수록 ζ potential의 절대치가 감소하고 있는데 이는 전해질이 전기이중층의 diffuse part을 압축하여 첨가되는 염의 농도가 증가할수록 낮은 ζ potential을 갖게 되기 때문이다. 그러나 섬유기질의 최대 ζ potential은 전해질 NaCl 농도 10^{-4} – 10^{-3} M 농도에서 나타나고 그 이상의 농도에서 오히려 ζ potential값이 서서히 감소한다¹²⁾.

전보³⁾에 의하면 이온강도에 따른 효과에 있어 α -Fe₂O₃ 입자는 이온강도가 증가되면 ζ potential이 서서히 증가하여 이온강도 1×10^{-3} 에서 최대 ζ potential를 나타내고 이온강도가 더 증가하면 ζ potential값이 서서히 감소한다. 이는 이온강도에 따른 ζ potential의 일반적인 경향을 그대로 따르고 있지만, PET섬유인 경우 이온강도가 증가하면 ζ potential이 증가하고 있는데 이는 기존 보고와 다른 내용이었다.

시료의 표면전하는 측정방법, 섬유의 화학적 조성, 표면의 극성, 미세구조, 친수성, 그리고 팽윤성 등에 영향을 받고¹²⁾ 특히 용액의 화학적 조성에 많은 영향을 받기 때문에 전보³⁾에서의 실험조건과 동일한 용액조성으로 실험하였다. 이때 pH는 HCl과 NaOH 용액으로 변화를 주었는데, 이는 일반적으로 어느 용액에서 H⁺ 혹은 OH⁻ 이외의 다른 이온이 시료와 결합하면 등전점과 등이온점은 일치하지 않게 되고 HCl-NaOH 용액으로 pH를 조절하면 등전점과 등이온점이 같아지기 때문에 실험조건이 통제가 용이하기 때문이다. 그리고, α -Fe₂O₃ 입자의 PET섬유에로의 부착과 제거실험은 침윤성 및 오염입자의 분산안정성을 부여하기 위하여 계면활성제를 사용하였다. 계면활성제가 시료의 표면전하에 미치는 효과는 그것의 흡착성과 전하에 따라 달라지는데 비이온계 계면활성제는 표면전하에 거의 영향을 주지 않기¹³⁾ 때문에 비이온계 계면활성제 NPE를 계면활성제로 사용하였다. 실험에 사용된 구형의 α -Fe₂O₃ 입자의 분산액은 입자의 크기가 0.5 μ m 정도로서 미세 불균일계 콜로이드 서스펜션인데, 그의 큰 표면자유에너지로 말미암아 열역학적으로 불안정하다. 콜로이드 분산에 있어 콜로이드상 물질의 생성에는 입자의 열운동과 중력의 영향으로 기본적으로 큰 덩어리 물질을 세분하는 과정과 작은 분자 또는 이온들을 집합시키는 과정이 포함되어 있는데, 본 실험에서 용액을 교반시키면서 가해진 기계적인 힘으로 입자의 응집과 침강속도를

줄여보고자 하였다.

1. 기질과 입자 상호간의 표면전하가 고형오구의 부착에 미치는 영향

기질에 입자의 부착과정은 크게 두 단계로 나누어 생각될 수 있는데, 일단 섬유표면으로 오염이 이동되고, 다음 단계로 섬유에로의 흡착이 된다. 그러나, 이 과정에서 섬유표면이나 직물표면에 느슨히 존재하는 과잉흡착된 입자가 다시 제거되는 과정을 역시 동반하기 때문에 일시적 흡착의 가능성도 예기된다.

오염이 섬유표면으로 이동하는 정도는 확산계수에 많이 의존되고, 일단 섬유쪽으로 이동된 입자는 자체의 brown운동과 가해진 물리적인 힘의 영향으로 기질과 서로 만나게 되고, 부착되는 정도는 만나는 동안에 일어나는 입자와 기질의 상호작용에 의해 결정된다. 입자의 기질에로의 부착의 주원인은 그들간의 van der Waals 힘이다. 이때 부착력에 대항하는 힘은 같은 모양으로 하전된 전기이중층 사이의 반발작용과 입자-용매, 기질-용매사이의 친화성으로 말미암은 결과이다. 이중층의 반발작용의 범위가 충분히 좁아져서 van der Waals력이 우세하게 되는 범위까지 입자들이 접근하게 될 때 기질에 입자가 부착하게 된다. 전보³⁾에 의하면 0.5 μ m α -Fe₂O₃ 입자와 PET 직물(섬유지름 130~150 μ m) 간의 van der Waals력은 500nm에서 우세하고, 기질과 입자의 거리가 멀어짐에 따라 인력은 급격히 감소한다. 그러므로 기질에 입자가 부착하기 위하여는 500 nm 이하의 거리 정도로 입자가 기질에 인접해야 된다.

1) 양전하 입자와 양전하 기질

0.1 N HCl로 pH 2.8로 일정하게 하고 NaCl로 이온강도를 1×10^{-3} , 1×10^{-5} 로 변화를 주어 27°C 0.01% α -Fe₂O₃ 입자가 함유된 0.2% NPE 용액에서 항온진탕기로 60 cpm에서 PET 직물에 α -Fe₂O₃ 입자를 부착시킨 부착량을 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다.

pH 2.8은 α -Fe₂O₃ 입자와 PET 섬유의 ζ Potential의 등전점보다 pH가 낮기 때문에 기질과 입자 모두가 양전하를 가지게 되고, α -Fe₂O₃ 입자와 PET 직물 모두 표면전하가 (+)로서 크기 때문에 전기이중층에 의한 반발력이 크게 나타나리라 예상되었다.

즉, 기질과 입자의 표면전하(ψ_1 , ψ_2)가 동부호인 경우 헤테로 전기이중층간의 상호작용에너지의 극대위

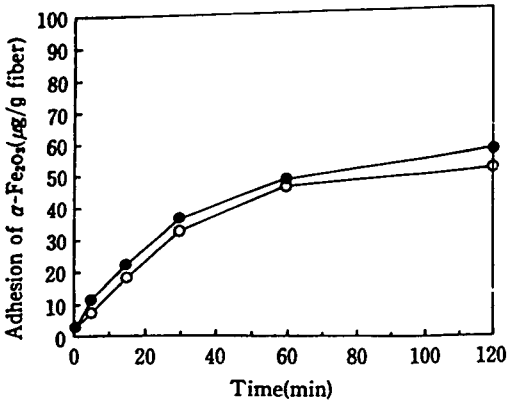


Fig. 2. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at pH 2.8.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : ● 1×10^{-5} , ○ 1×10^{-3}

치는 Ψ_1 이 일정할 때 Ψ_2 가 증가할수록 상호작용에너지의 극대치가 증가하고 극대치가 나타나는 거리도 증가하기 때문이다⁹⁾. 그러나, 예상과 달리 상당량의 입자가 기질에 부착되었다. 이와 유사한 결과는 Fleischfresser¹⁴⁾와 Hull¹⁵⁾에 의해 보고되었는데, 전해질의 존재하에서 기질과 입자가 같은 전하를 가진다고 하더라도 상당량의 입자가 기질에 부착되었다. 본 연구의 이와같은 결과는 소수성입자가 극성이 큰 용매보다 비교적 극성이 적은 기질에 강한 흡착성을 가져 기질과 입자상호간의 표면전하효과가 많이 완화된 까닭으로 추정된다.

Fig. 2에 의하면 이온강도에 관계없이 부착시간이 경과할수록 PET적물에 부착되는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 부착량은 많아진다. 흡착시간 초기에는 부착율이 높지만 시간이 경과하면 부착율은 저하가 되는데, 이는 시간이 경과함에 따라 섬유쪽으로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자가 이동된 결과 용액내의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자농도가 감소되었고, 또한 흡착된 분자가 차지하는 유효면적이 시간이 경과할수록 줄어드는 결과를 가져오기 때문이라 생각된다.

일반적으로 입자의 표면 흡착은 보통 단분자 층으로 제한된다. 왜냐하면 처음 흡착된 단분자 층에서 고체-입자사이의 상호작용이 고체-용매사이의 상호작용과의 경쟁에서 보다 강하나 이에 잇따른 단분자층에서 그렇지 못하기에 흡착물질에 대한 유효면적의 개념이 들어간 Langmuir형 흡착이 예상되기 때문이다.

이온강도 1×10^{-3} 과 1×10^{-5} 를 비교하면 부착경향성은 서로 비슷하지만 이온강도가 높은 1×10^{-3} 의 경우 흡착량이 약간 적었다. 이는 이온강도 1×10^{-5} 와 비교하면 1×10^{-3} 의 경우가 기질과 입자 모두 높은 ζ potential을 가지고 있기 때문에 전기 이중층에 의한 반발력이 보다 큰 것이 한 이유가 될 수 있을 것이다. 그 외에도 전해질의 첨가에 따른 부착적인 효과도 고려될 수 있겠는데, 이를테면 용액속에 전해질이 첨가되면 기질 및 표면의 카운터이온을 상쇄하여 기질 및 입자표면의 이중층의 확산부를 압축시켜 반발에너지의 작용범위를 좁히기도 하고 흡착이온의 다리놓기효과에 의하여 입자 응집작용이 촉진되어 기질에 입자의 부착은 쉽게, 제거는 힘들게 한다. 그러나, 전해질이 첨가되면 계면활성제의 포화흡착농도 이하에선 전해질의 도움으로 계면활성제의 표면흡착이 용이해지고, 기질 및 입자들레의 흡착막 출현으로 입체적 안정화를 기하게 되어 세척효율 측면에서 긍정적 작용을 하기도 한다. 이렇듯 세척용액에 전해질이 첨가되면 세척효율의 측면에서 볼 때 긍정적인 면과 부정적인 면을 동시에 가지게 되기 때문에 세척액의 전해질 첨가효과는 대단히 복잡한 것으로 보인다.

2) 양전하 입자와 음전하 기질

0.001 N NaOH용액으로 pH 5.5로 일정하게 하여 양전하 입자가 음전하 기질에의 부착 실험을 1)항과 동일한 조건에서 실험한 결과는 Fig. 3과 같다.

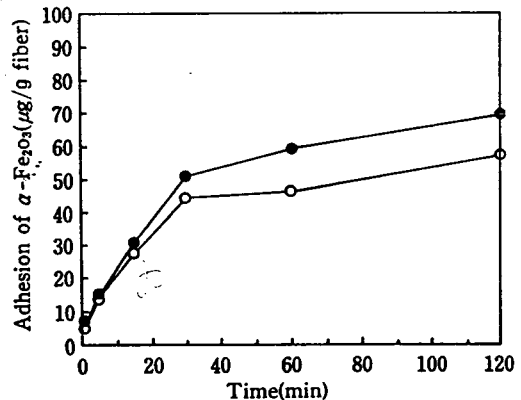


Fig. 3. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at pH 5.5.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : ● 1×10^{-5} , ○ 1×10^{-3}

Fig. 3의 결과는 양전하 입자와 양전하 기질에서 보여준 결과와 거의 일치한다. pH 5.5은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 ζ Potential의 등전점보다 낮고 PET섬유의 ζ Potential의 등전점보다 높은 pH이기 때문에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 표면전하는 (+)이고 PET섬유의 표면전하는 (-)가 된다. 일반적으로 기질과 입자의 표면전하의 부호가 다른 경우 전기이중층에 의한 반발력은 존재치 않고 인력만이 지배적으로 작용하게 된다. 이 경우 기질에 입자가 도달되는데 아무런 장벽이 없고 단지 확산에 의해 통제될 뿐이므로 고체표면에 다량의 입자 흡착이 가능하여 고체표면에 입자흡착을 유도한 도금의 원리로 이용한다. 그러나 본 연구에서 이와같은 기질과 입자상호간의 표면전하효과는 그다지 크지 않았다.

3) 음전하입자와 음전하기질

물(용매)과 접촉하고 있는 표면들은 양으로 보다는 흔히 음으로 하전된다. 이는 일반적으로 양이온이 음이온보다 수화되기 쉬우므로 물인 매질속에 더 많이 존재할 뿐 아니라 수화도가 작고 반지름이 작으며 극성이 큰 음이온이 표면에 흡착되는 경향이 크기 때문에 일반적인 세척조건에선 섬유와 오염이 모두 (-)전하를 갖게된다.

pH 7.7은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 ζ Potential이 등전점보다 높기 때문에 기질과 입자 모두가 음전하의 표면을 가지게 되는데 이는 섬유와 오염이 모두가 (-)전하를 가지게 되는 실제 세척조건과 유사하다.

0.001 N NaOH용액으로 pH 7.7를 일정하게 하고 1), 2)항과 같은 실험조건으로 PET적물에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자를 부착시킨 결과 Fig. 4와 같다. 이 결과 역시 1), 2)항의 부착 거동과 이온강도에 관계없이 유사한 경향성을 가졌다. Hull¹⁵⁾도 유사한 연구결과를 보고하였는데, 음전하를 띤 ζ Polystyrene라텍스를 플라스틱필름에 부착시킨 결과, 기질과 입자상호간의 전하의 부호가 기질에의 입자부착에 대한 결정적인 단서는 가지지 못했다. 그리고, 전보⁹⁾의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 PET적물에의 부착량과 PET섬유의 표면전하의 부호 및 크기와는 무관하다는 결과와 일맥상통하는 부분이다.

Fig. 5는 이온강도 1×10^{-3} 일 때 pH에 따른 부착효과를 나타낸 것이다. 이에 의하면 기질과 입자상호간의 표면전하의 부호와 관계없이 pH가 증가하면 부착량도 따라 증가한다.

이로써 1), 2), 3)항을 서로 비교할 때 기질과 입자

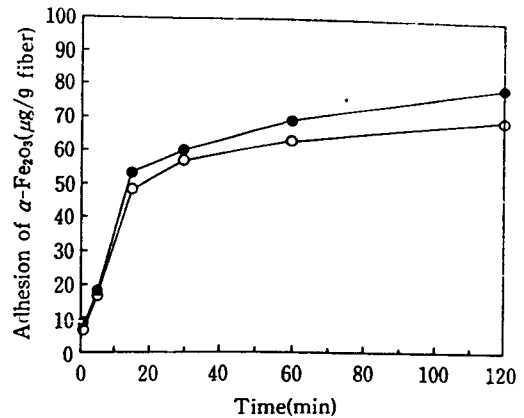


Fig. 4. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at pH 7.7.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : $\bullet 1 \times 10^{-5}$, $\circ 1 \times 10^{-3}$

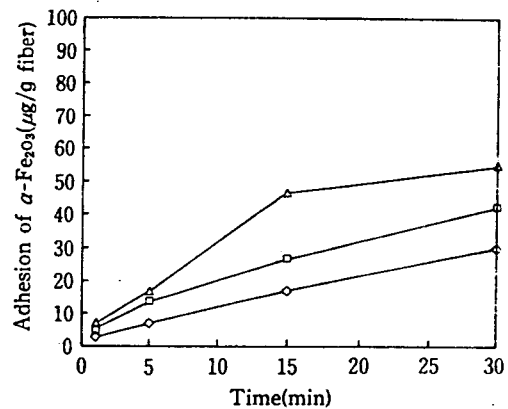


Fig. 5. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at different pH.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : 1×10^{-3}
 \diamond : pH 2.8, \square : pH 5.5, \triangle : pH 7.7

의 표면전하 부호가 동종이든 이종이든간에 PET기질에의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 부착거동은 비슷한데, 이는 기질과 입자의 상호간의 표면전하가 직접적이고 직각적인 탈·부착거동을 결정적으로 지배하고 있지 않다는 것을 의미한다. Fleischfresser¹⁴⁾에 의하면 양전하를 띤 고분자를 양모섬유에 흡착시킨 결과 기질이 양전하를 띤 경우, 고분자의 기질에의 흡착은 거의 일어나지 않고

기질에 음전하를 띤 경우 입자의 등전점 이하의 pH에 있어 pH가 상승할수록 입자의 흡착량은 증가하였다. 그러나 기질이 양전하를 띤 경우라도 NaCl이 첨가되면 상당량의 양전하의 고분자가 흡착된다고 하였다. 이는 단지 전해질의 첨가만으로 기질과 입자간의 표면전하의 결정적 영향력을 많이 완화되었음을 시사하는 것이다.

2. 기질과 입자 상호간의 표면전하가 고형오구의 제거에 미치는 영향

1) 양전하 입자와 양전하 기질

pH 2.8은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 ζ Potential의 등전점보다 pH가 낮기 때문에 기질과 입자가 모두 양전하를 가지게 되어 전기이중층에 의한 반발력이 크게 나타나리라 생각된다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자용액으로 점적시켜 만든 오염포를 부착용액과 같은 조건에서 Terg-O Tometer를 사용하여 80 rpm에서 세척하여 시간에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 잔유율을 나타낸 결과는 Fig. 6과 같다.

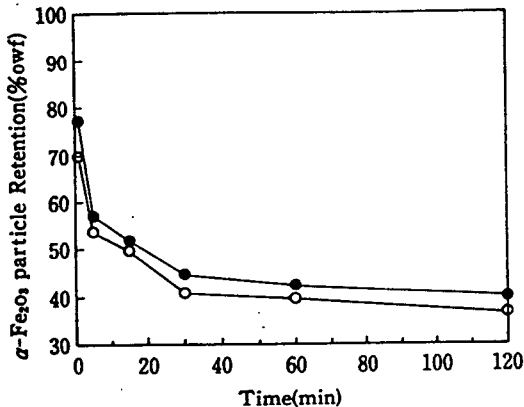


Fig. 6. Removal of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles from PET fabric as a function of time at pH 2.8.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : ● 1×10^{-5} , ○ 1×10^{-3}

Fig. 6에 의하면 세척초기단계에선 빠르게 입자가 탈락되지만 시간이 경과하면 탈락율이 저하되어 60분이상 경과하면 이온강도에 관계없이 제거율이 거의 평형을 도달하였다. 이는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자분산액으로 점적하여 만든 오염포에는 파인흡착된 느슨한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자가

PET직물표면에 상당량 존재하여 초기세척단계에서 용액과 접촉되자 바로 탈락되고 세척시간이 경과하면 직물내의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 농도는 감소하고 용액내의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자농도가 증가하여 부착과 제거간의 경쟁이 생기기 때문이라 여겨진다. 특히 제거초기단계에선 점적시켜 만든 오염포는 입자분포가 특정부위에 있어 다층입자분포를 이루고 있으리라 생각되는데, 그런 경우 고체-입자사이의 상호작용이 고체-용매사이의 상호작용과의 경쟁에서보다 약하여 초기에 쉽게 탈락될 것이다.

이온강도에 따른 제거율은 경향이 비슷하나 이온강도가 높은 경우가 낮은 경우에 비해 PET직물에서 제거되는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자량이 많아진다. 이는 앞의 부착에서와 마찬가지로 이온강도가 보다 높은 경우 기질과 입자 모두 표면전위가 높기 때문에 전기이중층에 의한 반발 에너지가 보다 클 것이다.

2) 양전하 입자와 음전하 기질

pH 5.5은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 ζ Potential의 등전점보다 낮고 PET섬유의 ζ Potential의 등전점보다 높은 pH이기 때문에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 표면전하는 (+)이고 PET섬유의 표면전하는 (-)가 된다. 일반적으로 기질과 입자의 표면전하의 부호가 다른 경우 전기이중층에 의한 반발력은 존재치 않고 인력만이 지배적으로 작용하게 되어 순수한 전기적 효과만 있을 경우 기질에서 입자를 제거하기가 상당히 힘들 것으로 추정되어 전항 1)과 비교하여 낮은 결과를 예견하였지만 실험결과는 크게 다르지 않았다.

0.001 N NaOH용액으로 pH 5.5로 일정하게 하여 양전하 입자가 음전하 기질에의 제거 실험을 1)항과 동일한 조건에서 실험한 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7에 의하면 PET직물에서 부착되어 있는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자를 제거할 때 거동은 이온강도에 관계없이 pH 2.8의 결과와 유사하고 이온강도에 따른 효과도 거의 일치한다.

3) 음전하입자와 음전하기질

pH 7.7은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자와 PET섬유의 ζ Potential의 등전점보다 높기 때문에 기질과 입자 모두가 음전하의 표면을 가지게 되는데 이는 섬유와 오염이 모두가 (-)전하를 가지게 되는 실제 세척조건과 유사하다.

0.001 N NaOH용액으로 pH 7.7를 일정하게 하고 1), 2)항과 같은 실험조건으로 PET직물에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

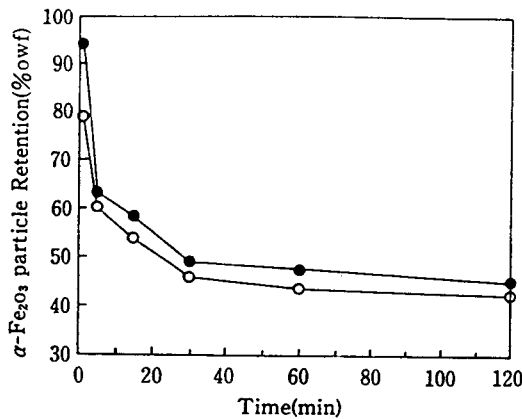


Fig. 7. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at pH 5.5.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : ● 1×10^{-5} , ○ 1×10^{-3}

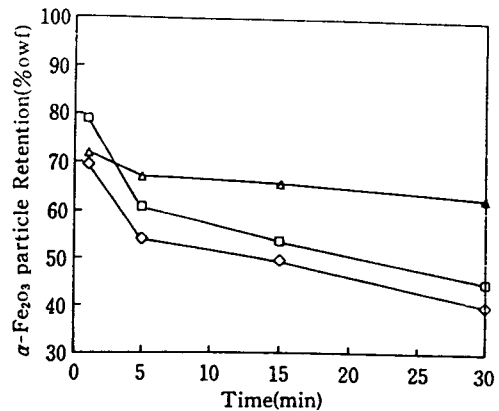


Fig. 9. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at different pH.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : 1×10^{-3}
 ◇ : pH 2.8, □ : pH 5.5, △ : pH 7.7

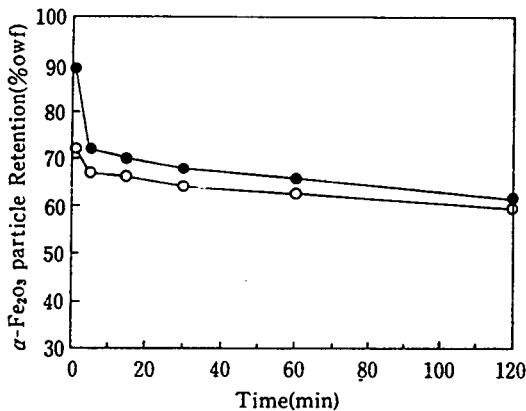


Fig. 8. Adhesion of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles to PET fabric as a function of time at pH 7.7.
 surfactant : 0.2% NPE
 electrolyte : NaCl
 temp. : 27°C
 ionic strength : ● 1×10^{-5} , ○ 1×10^{-3}

입자를 제거시킨 결과 Fig. 8과 같다. 이 결과 역시 1), 2)항의 제거거동과 유사한 결과와 경향을 가졌는데, 이는 예상과는 아주 다른 결과이다. 기질과 입자상호간의 표면전하가 다르기 때문에 이론상 전기이중층에 의한 반발력은 없고 인력만이 존재하게 되는 2)항과 비교하면 제거량이 월등히 많아야 하지만 결과는 오히려 반대였다. 기질과 입자의 표면전하 부호가 동종이든 이종이든간에 PET기질에의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 제거거동은 비슷

하다.

이를 보다 구체적으로 검토하기 위하여 이온강도 1×10^{-3} 일 때 pH에 따른 초기단계의 제거효과를 나타낸 것이 Fig. 9인데, 이에 따르면 pH가 증가하면 제거량은 감소하게 된다.

이러한 결과는 Fig. 5의 부착결과와 세척효율면에서 일치한다. Fig. 5와 Fig. 9의 결과를 통하여 볼 때 고휘오구의 세척거동은 기질과 입자상호간의 표면전하효과보다 용액의 pH에 더 많은 영향을 받고 있다. 그러므로 기질과 입자의 상호간의 표면전하가 기질에의 입자의 부착과 기질에서의 입자제거거동에 결정적이지는 않다. 이는 전보⁴⁾에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 PET적물체의 부착량과 PET적물에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 제거량은 PET섬유의 표면전하의 부호 및 크기와는 무관하다는 결과와 일맥상통하는 부분이다. 특히, 계면활성제와 전해질을 첨가하여 실제 세척계와 유사한 환경을 택한 본 연구에서 전기적인 효과외에 비이온계 계면활성제에 따른 기질과 입자의 수화에 의한 효과, 전해질 첨가에 따른 계면활성제 흡착량의 변화 및 전기이중층에 따른 반발력의 변화등이 복합적으로 영향을 미쳤고 입자자체의 분산안정성이 세척거동에 또다른 변수로 작용했을 가능성이 크다고 생각된다.

IV. 결 론

PET섬유기질과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 표면전하간 상호작용이 고흡오구의 세척성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기질과 입자의 표면전하 종류와 이온강도에 관계없이 시간이 경과할수록 PET적물에 부착되는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 부착량과 기질에서 탈락되는 입자의 제거량은 증가하는 데, 초기단계에선 부착율과 제거율이 높지만 시간이 경과하면 부착율 및 제거율은 차츰 감소한다.

2. 기질과 입자의 표면전하와 이온강도에 관계없이 pH가 높을수록 기질에 입자의 부착량은 많고 제거량은 적다.

3. 전해질과 계면활성제가 존재하는 세액에 있어서 기질과 입자의 표면전하간 상호작용이 기질에의 입자 부착과 기질에서의 입자제거에 결정적 영향을 미치지 못했다.

참 고 문 헌

- 1) H. Schott, "Detergency Theory and Test Methods", Part I, Surfactant Science Series, Vol. 5, Dekker, New York, p. 153-235 (1972)
- 2) H.J. Jacobasch, "Physiochemical Aspects of Polymer Surfaces", 2, Plenum, New York, p. 637 (1981)
- 3) 강인숙, 김성련, Polyester적물에서의 Hematite 입자의 부착과 제거에 관한 계면전기적 고찰(제1보), 한국의류학회지, 17(3), 380 (1993)
- 4) 강인숙, 김성련, Polyester적물에서의 Hematite 입자의 부착과 제거에 관한 계면전기적 고찰(제2보), 한국의류학회지, 19(5), 765 (1995)
- 5) 강인숙, 기질과 입자간의 상호작용에너지가 고흡오구의 부착과 제거에 미치는 영향, 한국섬유공학회지, 34(5), 295 (1997)
- 6) D.J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworths, p. 133(1970)
- 7) W. Kling and H. Lange, Electrophoretic Behavior of Pigment Particles in Detergent Solns., *Kolloid Zeitschr.*, 127, 19 (1952)
- 8) H.J. Jacobasch, Physical-Chemical basis of Soiling and Adhesion Behavior of Fibrous Material, *Textilveredlung*, 5, 385 (1970)
- 9) W. Bobeth and H.J. Jacobasch, Zur Bedeutung der physikalisch-chemischen Oberflächenparameter von Chemiefaserstoffen für deren Farbe, Veredlungs- und Gebrauchseigenschaften, *Melliand Textilber*, 55, 268 (1974)
- 10) H.J. Jacobasch, Tests on the Mechanism of Soil Adhesion and Soil Removal in Textile Fabrics, *Tenside*, 17, 113 (1980)
- 11) E. Matijevic, P. Scheiner, Ferric Hydrated Oxide Sols, *J., Colloid Interface Sci.*, 63(3), 509(1978)
- 12) H. Schott, "Detergency Theory and Test Methods", Part I, Surfactant Science Series, Vol. 5, Dekker, New York, p. 185(1972)
- 13) H.J. Jacobasch, G. Bauback and J. Suburz, Problems and Results of Zeta-potential Measurement on Fibers, *Colloid & Polymer Sci.*, 263, 3 (1985)
- 14) B.E. Fleischfresser, The Interaction of positively charged polymer particles with Wool fibers, *Text. Res. J.* 52, 320(1982)
- 15) M. Hull and J.A. Kitchener, Interaction of Spherical Colloidal Particles with Planar Surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 65, 3093(1969)