

입자의 분산안정성이 고형오구의 세척성에 미치는 영향(제1보) - Nonyl Phenol Polyoxyethylene Ether 용액 내에서 α -Fe₂O₃ 입자의 분산안정성 -

강 인 숙
창원대학교 의류학과

Effect of Dispersion Stability of Particles on Detergency of Particulate Soil(Part 1) - The Dispersion Stability of α -Fe₂O₃ Particles in the Nonyl Phenol Polyoxyethylene Ether Solution -

In-Sook Kang

Dept. of Clothing & Textiles, ChangWon National University, Changwon, Korea

Abstract : To estimate dispersion stability of particles, suspending power and particle size were examined as functions of pHs, surfactants, electrolytes and ionic strengths using α -Fe₂O₃ particle as the model of particulate soil. Suspending power and particle size were determined by UV-Vis spectrometer and by light scattering using the polarization ratio method, respectively. The suspending power was relatively high with polyanion electrolytes and was low with neutral salts. The suspending power was biphasis, minimum pH 6~7, and the effect of surfactant on the suspending power was insignificant. Generally suspending power increased with decreasing the particle size governed aggregation of dispersed particles regardless of solution conditions. Hence the suspending power was inversely related to the particle size.

Key words : α -Fe₂O₃ particle, dispersion stability, particle size, suspending power

1. 서 론

세척과정에서 세액의 이화학적인 작용과 가해지는 물리적인 힘에 의해 고형오구가 직물로부터 분리되어 세액중에 분산된다. 분산된 입자는 분산매의 밀도와는 어느정도 다른 밀도를 가지고 있으므로 중력의 영향으로 표면에 축적되는 경향이 있는데, 입자가 아주 적은 경우 확산과 대류현상에 의해 침강이 방해를 받지만 입자가 응집된 경우 침강은 촉진되어 고형오구의 재침착 즉, 재오염을 초래하게 된다. 그러므로 입자의 분산안정성은 세척효율에 많은 영향을 주고 있다.

분산계의 안정도는 입자들이 서로 만나는 동안에 일어나는 입자사이의 상호작용에 의하여 결정된다. 입자회합의 주원인은 입자사이의 Van der Waals 힘이고 회집에 대항하는 힘은 같은 부호로 하전된 전기이중층 사이의 반발작용과 입자와 용매간의 친화성 등에 영향을 받게 된다.

일반적으로 세척용액에서 기질과 고형입자는 이온화, 이온흡착, 이온용해 현상에 의해 표면전하가 생기고, 하전된 표면 사이에 전기이중층이 만들어진다(Shaw, 1970). 그리하여 입자와

입자간에는 입자들래의 전기이중층 확산부의 중첩으로부터 반발작용 에너지가 형성된다. 용액의 조건에 따라 이중층이 축소되든가 표면전기가 작아 반발력이 감소되어 반발력이 멀리까지 미치지 못하면 입자의 가까운곳 밖에 작용하지 못하므로, 입자는 쉽게 인력이 우세한 작용권내로 들어가게 되어, 두 입자가 쉽게 응집하게 된다(Verwey & Overbeek, 1948).

그리고 계면활성제가 존재하는 세척용액에서 입자분산의 안정성을 좌우하는 요인으로 전기적 반발효과외에 입체적 안정화 효과를 생각해 볼 수 있다. 이는 용액속에 존재하는 계면활성제의 표면흡착에 따른 엔트로피적 안정화에 연루된 것이다. 이러한 효과들은 용액의 특성에 따라 입자와 입자간, 입자와 용액간의 상호작용에 미치는 영향은 아주 다를 수 있다. 즉 용액의 pH, 첨가되는 전해질 및 계면활성제의 종류와 농도에 따라 작용하는 내용과 그 한계가 달라질 수 있다.

그리하여 이 연구에선 입자의 분산안정성에의 전기적 반발효과와 입체적 안정화효과를 동시에 검토하기 위하여 입체적 안정화 효과에 보다 예민한 비이온계 계면활성제를 택하고 고형입자로는 고형오구의 model로서 흔히 사용되는 α -Fe₂O₃를 제조하여 세척용액 조건인 pH, 전해질 및 계면활성제의 종류와 농도에 변화를 주어 분산력과 입자의 응집성을 검토하고 상호간의 관련성을 고찰하였다.

2. 연구방법

2.1. 시약

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

2.2. α -Fe₂O₃입자의 제조(Matijevic, 1978)

5×10⁻³ mol/l HCl를 함유한 3.15×10⁻² mol/l의 FeCl₃용액(pH 3)을 밀폐하여 100°C항온건조에서 14일간 숙성시켜, 원심분리한 후 수세하는 과정을 반복하여 과잉의 Fe³⁺와 Cl⁻를 제거하였고, 침전물을 80°C에서 12시간 건조한 후 다시 300°C에서 1시간 열처리하였다.

2.3. X-선회절

α -Fe₂O₃입자의 확인을 위하여 X-Ray Diffractometer(X'PERT MPD, Plips Co.)를 사용하였다.

2.4. SEM에 의한 형태 관찰

주사형 전자현미경(Model SX-40, Akashi Co.)을 통해 α -Fe₂O₃입자를 관찰하였다.

2.5. 분산력 측정

0.05% α -Fe₂O₃입자를 함유한 20 ml의 계면활성제 용액을 시험관에 넣고 5분간 초음파를 켜서 일정하게 분산시킨 액(A)을 1시간동안 정치한 다음, 액의 중간 높이에서 5 ml의 분산액(B)을 취한다. 이 용액을 α -Fe₂O₃입자의 정량법에 따라 α -Fe₂O₃량을 정량한 다음 다음식에 의해 분산력을 구하였다.

$$\text{분산력} = \frac{\text{B용액의 } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{ 량}}{\text{A용액의 } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{ 량}} \times 100$$

2.6. 입도 측정

규정조건의 계면활성제 용액에 0.05% α -Fe₂O₃입자를 넣은 용액을 5분간 초음파를 켜서 일정하게 분산시킨 후 입도분석장치(Mastersizer X, Malvern Instrument Ltd.)에 넣고 20분 동안 순환시킨 후 분산액의 입도분포를 측정하였다.

2.7. α -Fe₂O₃입자의 정량

6N HCl용액으로 α -Fe₂O₃를 용해하여, hydroxylamine hydrochloride로 환원, O-phenanthroline으로 발색시켜, UV-Vis spectrometer(Hewlett-Packard 8452 Diode Array Spectrophotometer)로 510 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의하여 α -Fe₂O₃량을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1·2는 제조된 입자의 X-선회절과 SEM의 분석결과이

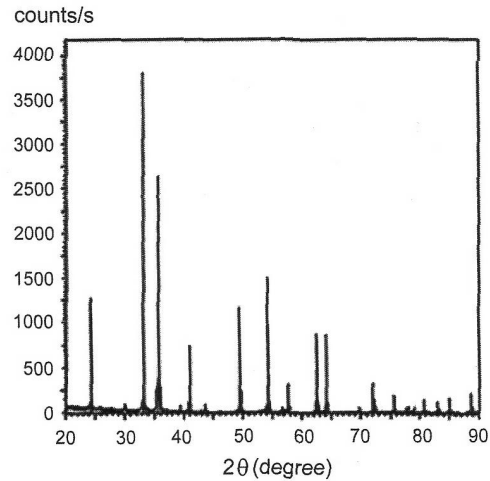


Fig. 1. X-ray diffraction diagram of α -Fe₂O₃ particle.

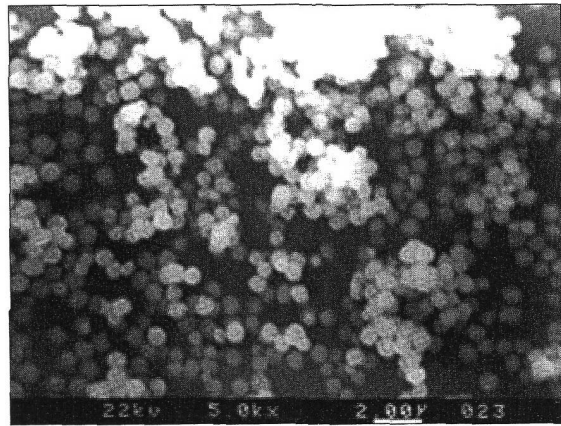


Fig. 2. Scanning electron micrograph of α -Fe₂O₃ particle.

다. 이에 의하면 α -Fe₂O₃(Hematite)의 전형적인 X선 회절곡선을 보여주었고, 형태는 거의 구형에 가깝고 입자크기도 균일하였는데, 평균지름은 0.5 μ m였다.

3.1. 분산력

입자의 분산안정성을 예측하기 위하여 계면전기적 요소에 비교적 영향을 많이 줄 수 있는 용액조건인 전해질 종류, pH, 이온강도, 계면활성제의 종류에 변화를 주어 각 용액에서 입자의 분산력을 검토한 결과는 Fig. 3~6과 같다.

Fig. 3은 계면활성제로 NPE(nonyl phenol polyoxyethylene ether, EO10)를 사용하여 전해질의 종류에 따른 분산력을 측정 한 것이다. 이에 의하면 첨가되는 전해질의 종류에 따라 분산력은 많은 차이가 있고, 또한 이온강도에 따른 분산력의 효과도 달라진다. 첨가하는 전해질이 알칼리성이면서 다가음이온을 낼수록 분산력은 좋아진다. 중성염의 경우 전해질이 첨가되면 분산력이 저하하는데 첨가량이 증가할수록 분산력의 저하현상은 두드러진다.

반면 전해질이 알칼리이고 이온하전수가 높은 경우는 소량

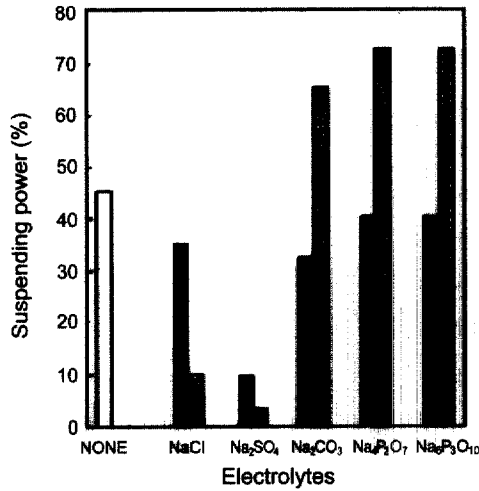


Fig. 3. Effects of electrolytes on suspending power of surfactant solution containing α -Fe₂O₃ particle. Surfactant : 0.1% NPE Ionic strength : ▨ 1×10^{-3} , ■ 1×10^{-2}

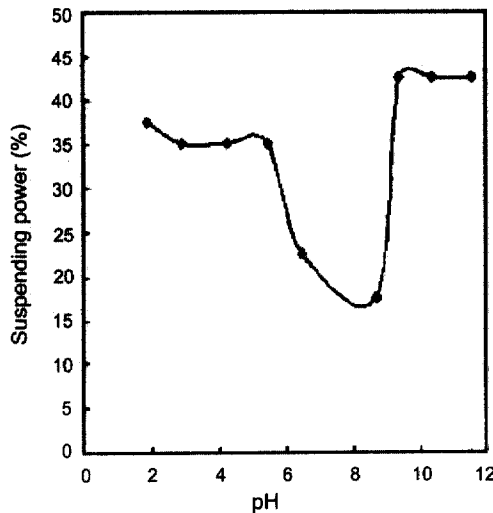


Fig. 4. Suspending power of surfactant solution containing α -Fe₂O₃ particles as a function of pH. Electrolyte : NaCl, Surfactant : 0.1% NPE, Ionic strength : 1×10^{-3}

첨가되면 분산력이 저하되지만, 다량 첨가되면 분산력은 급격히 상승한다. 이들 알칼리 전해질의 경우 이온강도에 관계없이 이온 하전수가 높은 경우, 분산력이 좋은데 이는 분산력이 pH에 직접적 영향을 받기보다는 전해질의 이온하전수에 더 많은 영향을 받는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 NaCl의 이온강도 1×10^{-3} , 0.1% NPE에서 HCl과 NaOH용액으로 pH에 변화를 주어 분산력을 측정된 결과이다. 이에 의하면 pH 2~6까지는 일정한 분산력을 보이다가 pH가 더 높아지면 분산력은 급격히 저하되어 pH 8에서 최저 분산력을 보이고, pH 9부근에서 다시 급속히 상승한 후 pH상승에 관계없이 거의 일정한 분산력이 유지된다. 즉 중성영역에서 분산력은 현저히 떨어지고 산성영역, 알칼리 영역에선 비교적 안

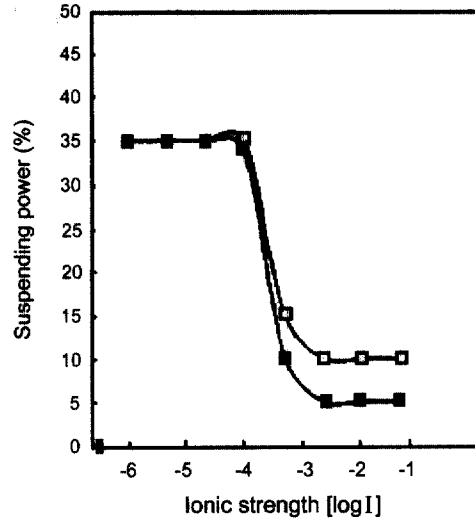


Fig. 5. Suspending power of surfactant solution containing α -Fe₂O₃ particles as a function of ionic strength. Electrolyte : NaCl, Surfactant : □ 0.1% NPE, ■ 1% NPE

정되어 있는데 특히 알칼리 영역에서 분산력이 가장 좋다. Fig. 3에서 NaCl이나 Na₂SO₄ 같은 중성염 용액에서 분산력이 현저히 떨어지는 것도 pH와 관련있는 것으로 해석된다.

분산력에 영향을 주는 이온강도의 효과를 보기 위하여 계면활성제 농도에 따라 실험한 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에 의하면 계면활성제의 농도에 관계없이 5p10-4까지 이온강도가 증가되어도 분산력은 일정하지만, 그 이상의 이온강도에서는 급격히 분산력이 저하되고 다시 5×10^{-3} 이상에서는 일정한 분산력이 유지된다.

한편 계면활성제 농도에 따른 이온강도 효과는 대체로 유사한 경향성을 갖는다. 그러나 이온강도가 낮은 경우 계면활성제 농도에 따른 차이는 없지만, 이온강도가 높은 경우 계면활성제 농도가 낮으면 분산력이 더 높다. 이는 과잉의 계면활성제가 전해질의 역할을 하게되면서 고농도 전해질용액에서 나타나는 입자응집현상이 가속화되기 때문인 것으로 생각된다.

분산력에 영향을 주는 이온강도 효과가 계면활성제의 종류에 따라 어떤 차이를 보이는가를 검토하기 위하여 3가지 전해질 농도를 달리하여 계면활성제 종류에 따른 분산력을 알아본 결과는 Fig. 6과 같다. 이에 의하면 계면활성제의 유무와 계면활성제의 종류에 관계없이 NaCl 첨가효과는 유사하여 첨가되는 NaCl의 농도가 증가할수록 분산력은 저하되는 것으로 나타났다. 특히 다량의 전해질이 첨가된 경우 계면활성제가 첨가되지 않았을 때 가장 좋은 분산력을 나타내고 있다.

일반적으로 용액에서 계면활성제 농도가 희박할 때 전해질 첨가는 고체표면에 계면활성제의 흡착을 도와주어 분산력에 긍정적인 측면도 있지만, 용액내의 전해질 존재는 입자응집의 가속화라는 부정적요소가 보다 강하게 작용한다. 이런 이유로 전해질 농도가 아주 높은 경우 전해질로써 작용할 가능성이 있는 계면활성제가 존재할 때 오히려 분산력이 떨어진다. 이는 계면

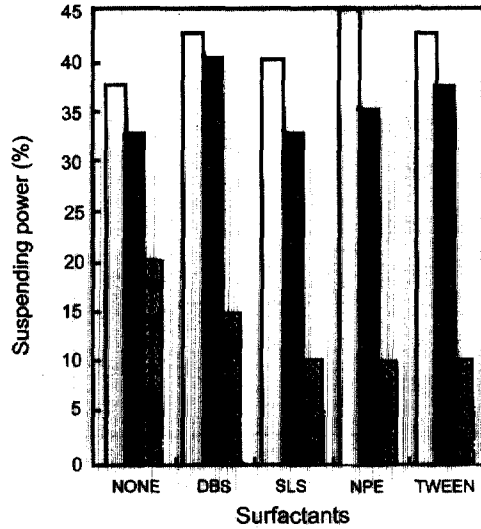


Fig. 6. Effects of surfactants on suspending power of surfactant solution containing $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particle. Surfactant con.: 1%, Electrolyte : NaCl, Ionic strength : □ 0, ▨ 5×10^{-4} , ▩ 1×10^{-2}

활성제가 전체 전해질 농도를 높이는 결과로서 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 입자의 입도

또다른 측면에서 입자의 분산안정성을 알아보기 위하여 규정 조건의 0.1% 계면활성제용액에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자 농도를 0.04%로 하여 20분간 방치한 후 전해질의 종류, pH, 이온강도, 계면활성제의 종류에 변화를 주어 체적평균을 측정된 결과는 Fig. 7, 8, 9, 10, 11 과 같다.

Fig. 7은 이온강도 1×10^{-3} 의 계면활성제 용액에서 각 전해질의 종류에 따른 입자크기를 측정된 결과이다. 이에 의하면 전해질 종류에 따른 입자의 응집효과는 다르다. 다가음이온을 내는 알칼리 전해질의 경우 전해질이 첨가되면 입자응집이 어려워지지만, 전해질이 중성염인 경우 전해질이 첨가되면 입자응집은 보다 용이해진다. 일반적으로 소수성 풀의 가장 현저한 성질 하나는 소량의 전해질 첨가로 예민하게 응집한다는 것인데 이는 전해질이 첨가되면 입자 둘레의 2중층의 확산부를 압축시켜 반발작용의 범위가 좁아져 인력이 우세하는 범위에 입자가 쉽게 노출되기 때문이다. 알칼리성이거나 다가음이온을 낼 수 있는 전해질에 비해 전해질이 중성염인 경우 전기가중층의 유효두께의 압축현상은 두드러지고, 이런 이유로 중성염을 첨가하면 입자응집이 더욱 촉진된 것으로 보인다.

Fig. 8은 3가지 전해질을 첨가하여 시간에 따른 응집성을 검토한 것인데 대체로 시간이 경과하면 입자가 응집되는 정도는 심화되지만, 인산염의 경우 일정시간이 경과하면 오히려 입자의 입도는 감소한다. 이러한 시간경과에 따른 전해질 첨가효과는 Fig. 7에서 보여준 결과와 많이 다르다. 특히 전해질이 첨가되지 않은 경우, 입자의 분산력은 좋은 편이지만, 시간이 경과하면 입자의 입도는 증가하여 입자분산의 안정성이 많이 저

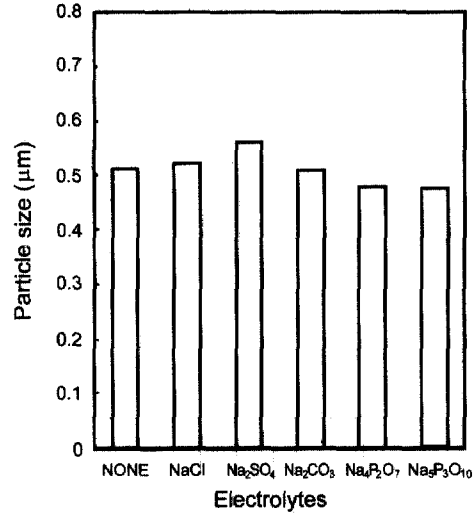


Fig. 7. Effects of electrolytes on particle size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in dispersion solution. Surfactant : 0.1% NPE, Ionic strength : 1×10^{-3}

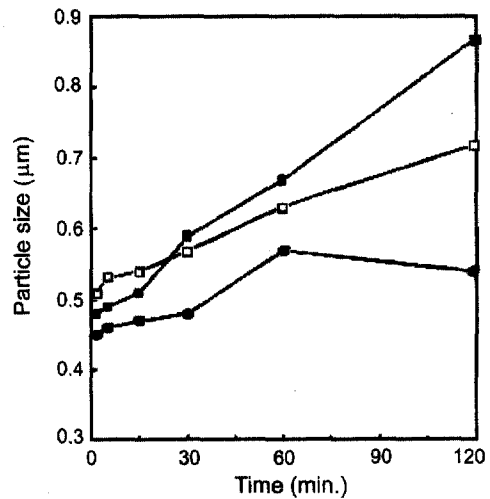


Fig. 8. Particle size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in dispersion solution as a function of time. Surfactant : 0.1% NPE, Ionic strength : 1×10^{-3} , Electrolyte : ■ None, □ Na₂SO₄, ● Na₅P₃O₁₀

하될 것으로 예측된다.

일반적 서스펜전에 전해질이 첨가되면 입자표면의 카운터 이온을 상쇄하여 입자표면의 이중층의 확산부를 압축시켜 반발에너지의 작용범위를 좁히기도 하고, 흡착이온의 다리놓기 효과에 의하여 입자응집작용을 촉진시키지만, 또 한편 계면활성제의 포화흡착농도 이하에서는 전해질이 계면활성제의 표면흡착을 용이하게 하고, 입자둘레의 흡착막 출현으로 입체적 안정화가 되기도하는 등 전해질이 첨가되면 입자응집에 긍정적·부정적 작용을 동시에 고려해 볼 수 있다(Bohuslav, 1993). Fig. 8의 결과는 시간이 경과하면 입자분산의 안정성에 대한 전해질 첨가효과는 긍정적측면이 부정적측면보다 우세하였기 때문에 일어난 결과라 생각된다.

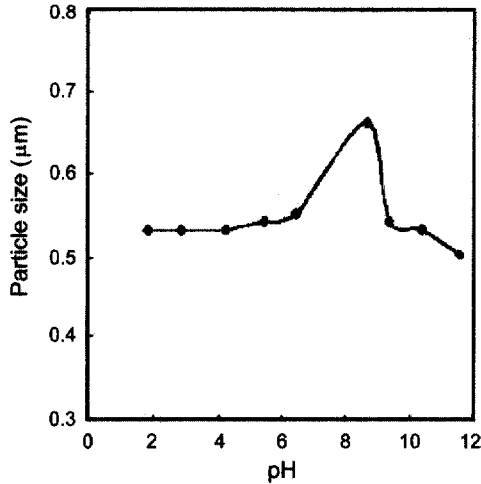


Fig. 9. Particle size of α-Fe₂O₃ in dispersion solution as a function of pH. Surfactant : 0.1% NPE, Ionic strength : 1×10⁻³, Electrolyte : NaCl

Fig. 9는 pH에 따른 입자의 응집성을 나타낸 결과인데, 이에 의하면 pH 6.5이하에서는 거의 비슷한 양상을 보이지만 그 이상의 pH에선 pH증가의 따라 응집이 촉진되어 pH 8.7에서 입도가 최대이다가 pH 9.4에서 pH 4 수준으로 회복된 후 그 이상의 pH에서 pH증가에 따른 응집성은 서서히 감소된다. 서스펜션의 안정성에 대한 pH 효과는 계면활성제와 전해질의 해리도에도 영향을 준 결과이기도 하지만 여기에선 입자의 등전점에 연결된 거동에 많은 영향을 준 결과라 생각된다. α-Fe₂O₃의 등전점은 측정조건에 따라 약간의 차이가 있지만 6~7.5 부근이다. 그러므로 pH 6~9는 고체입자의 등전점 전후의 영역으로 특이한 거동이 예상되는 것이다.

Fig. 10은 NaCl의 농도를 달리하여 이온강도에 변화를 주어 입도를 나타낸 결과이다. 이에 의하면 일반적으로 이온강도가

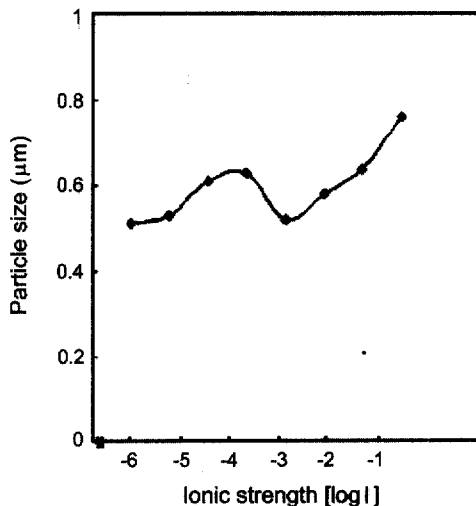


Fig. 10. Particle size of as a function of ionic strength. Surfactant : 0.1% NPE, Electrolyte : NaCl

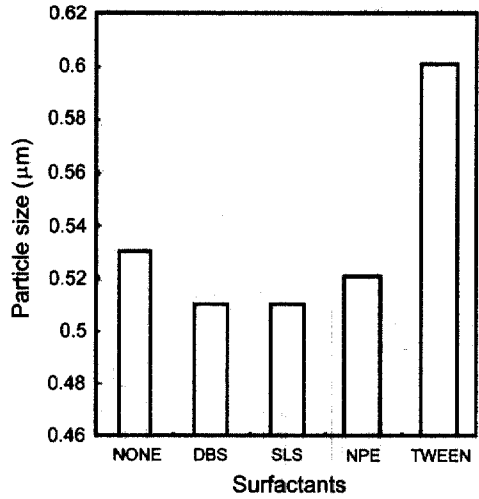


Fig. 11. Effects of surfactants on particle size of α-Fe₂O₃ in dispersion solution. Electrolyte : NaCl, Ionic strength : 1×10⁻³

증가되면 입자의 응집도 증가하지만, 이온강도 1×10⁻³에서 최저응집을 나타내는 변곡점을 가진다. 이온강도 1×10⁻³에서 최저응집의 변곡점을 가지는 이유는 이온강도 1×10⁻³에서 전기 이중층에 의한 반발에너지의 근원인 입자의 ζ potential이 상승(강인숙과 김성린, 1993)이 한가지 이유로 생각될 수 있을 것 같다. 전해질 첨가효과는 앞에서 언급한 것과 같이 긍정적·부정적측면이 있을 수 있는데 일반적으로 전해질 농도가 증가하면 입자와 입자간의 작용범위, 즉 전기이중층의 유효두께가 좁혀지기 때문에 입자와 입자가 인력권이 우세한 범위내에 놓일 가능성이 그 반대상황보다 훨씬 높다. 이러한 이유로 이온 강도가 증가하면 입자응집이 용이해지게 된다.

Fig. 11은 계면활성제의 종류에 따른 입자의 응집성을 측정 한 결과인데 비이온계면활성제인 Tween 이외의 계면활성제는 첨가되면 입자응집을 감소시킨다. 이러한 경향은 비이온계보다는 음이온계 계면활성제가 보다 효과적이다. 이는 음이온계 계면활성제가 비이온계 계면활성제에 비해 고체입자 표면에 흡착하여 전기이중층에 의한 반발력을 보다 증대시키기 때문이다.

3.3. 입자의 분산력과 입자의 입도

분산입자는 일반적으로 분산매의 밀도와는 어느정도 다른 밀도를 가지고 있으므로 중력의 영향으로 밀표면에 축적되는 경향이 있는데, 약 10⁻⁸ms⁻¹까지의 침강정도는 일반적으로 확산과 대류에 의한 유동성으로 침강에 방해를 받지만, 입자가 응집된 경우 침강속도가 촉진되어 분산력은 크게 입자의 응집성에 영향을 받으리라 생각된다.

분산력과 입자의 응집성을 비교하기 위해서 Fig. 3~6과 Fig. 7~11을 용액조건이 같은 것끼리 서로 비교하면, 전반적으로 입자의 응집성이 크면 분산력은 저하된다. 이러한 경향성은 pH 변화조건에서 상관정도가 아주 높으나, 용액 조건에 따라 차이가 있어 계면활성제 종류에 따른 효과, 특히 Tween의 경우 상

관정도가 낮다. 이는 분산력에 영향을 주는 요인은 입자의 크기도 중요하지만 입도외에 다른 요인도 분산력에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 분산력과 입도를 측정하여 분산의 안정성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산력은 중성보다는 알칼리성이면서 다가음이온을 낼 수 있는 전해질일수록 높고, pH는 중성영역에서 분산력이 아주 저하되었다. 중성염의 이온강도에 따른 효과는 이온강도가 높을수록 분산력이 떨어지고, 이온강도에 변화를 준 계면활성제 종류에 따른 분산력효과는 거의 유사하였다.
2. 입자의 응집은 다가음이온을 내는 알칼리 전해질을 제외한 경우 전해질이 첨가되면 용이해지고, pH에 따른 효과는 pH 8.5부근에서 최대 응집을 보이지만 산성영역, 알칼리영역에서는 응집이 어려웠다.
3. 용액조건에 관계없이 일반적으로 입자의 응집성이 증가할수록 입자의 분산성은 저하되어 입자의 분산력과 입자의 응집

성은 서로 높은 상관성을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(981-1108-041-2) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

강인숙·김성련 (1993) polyester직물에의 Hematite 입자의 부착과 제거에 관한 계면전기적 고찰. *한국의류학회지*, 17(3), 380.

Verway J. W. and Overbeek J. T. G. (1948) "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids". Elsevier Publish Co., Amsterdam, p.66.

Shaw D. J. (1970) "Introduction to Colloid and Surface chemistry". Butter-Worths, London, pp.133-135.

Rosen M. J. (1978) "Surfactants and Interfacial Phenomena". Wiley Interscience, New York, pp.28-32.

Matijevic E. and Scheiner P. (1978) Ferric hydrous oxide sols, *J. Colloid Interface Sci.*, 63(3), p.509.

Bohuslav D. (1993) "Coagulation and Flocculation". Marcel Dekker Inc., New York, pp.241-243

(2001년 11월 15일 접수)