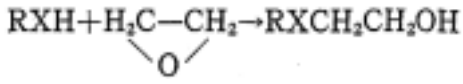
섬유공업용 비이온 계면활성제

섬유가공 분야에 있어서 비이온활성제의 중요성은 꾸준히 증가되고 있다. 그러므로 비이온활성제의 화학적 성질과 기능을 잘 이해함으로써 섬유가공 기술자는 특정한 용도에 따라 계면활성제를 정확히 선택할 수 있으며 최적의 생산품을 생산할 수 있는 것이다.

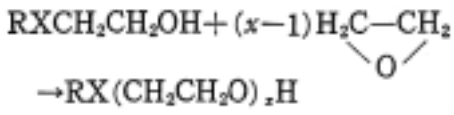
1930년 Badishe Anilin-und Soda사의 Scheoller씨는 최초로 폴리옥시에틸렌과 올레인산, 스테아린산을 축합시켜 계면활성제를 만들었다. Schoeller씨의 발견 이래로 비이온활성제 제조산업은 많은 발전을 가져왔다. 현재 이러한 비이온활성제는 전체 계면활성제 생산 중에 많은 비중을 차지하고 있다.

1. 비이온활성제의 구조와 제조법

비이온활성제는 주로 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 유도체로부터 만들어지지만 다른 계면활성제들도 무수헥시톨 유도체, 당류의 에스테르, 지방알카놀아미드 및 아민옥사이드와 같이 비이온 활성제와 같은 부류에 포함되고 있다. 보통 비이온활성제는 알킬페놀, 지방알코올, 지방산, 지방메르캅탄, 지방아민, 지방아미드 및 폴리올과 같이 1개 이상의 활성 수소원자를 갖는 화합물에 에틸렌옥사이드를 부가시킴으로써 제조된다. 이 반응에서 에틸렌옥사이드는 개환반응에 의해 OH기를 형성하며, 이 부가반응은 연속적으로 일어난다. 이와 같은 반응형식에 있어서 에틸렌옥사이드 부가체는 모든 OH기가 동등하게 반응하는 조건하에서 성장되며, 이의 분자량 분포는 폭이 극히 좁은 포아송(Poisson) 분포를 따르게 된다. 이 반응식은 다음의 (1), (2)식과 같이 두 단계로 나누어 표시하는 것이 편리하다.

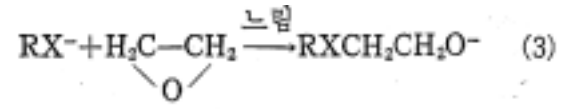


(1)

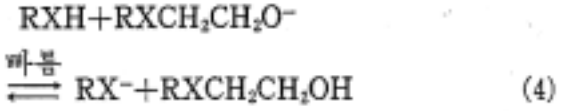


(2)

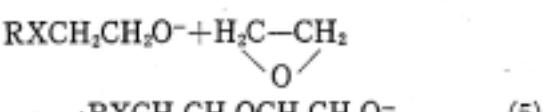
촉매가 있는 조건하에서 분자량분포는 (3)~(5)식과 같이 반응물질의 농도, 두 반응단계간의 상대적인 반응속도, RXH의 상대 산성도 및 폴리옥시에틸렌 부가체의 농도에 의해 결정된다.



(3)



(4)



(5)

보통 2차 알코올에 사용되는 산촉매 반응도도 이와 마찬가지이다. 그러나 산촉매는 폴리에틸렌 글리콜과 디옥산을 많이 형성시키므로 계면활성제의 합성에서는 잘 사용되지 않고 있다. 알코올의 폴리에톡실화 반응속도에 대한 촉매의 효과는 Sattowski씨 등에 의해 조사되었다. 1차 지방알코올의 축중합에 있어서 에틸렌옥사이드 쇄장의 분포폭은 다음의 촉매를 사용함에 따라서 감소된다. 시험결과에 따르면 $SbCl_5$를 촉매로 사용할 때 분자쇄장의 분포는 포아송분포에 일치됨이 확인되었다.

$Li > Na > K > BF_3 > SnCl_2 > SbCl_5$

에틸렌옥사이드 부가체의 평균 분자쇄장은 일반적으로 이들의 OH가로부터 결정되며, OH가 결정하는 방법으로는 아세틸화 또는 요오드산에 의한 방법 등이 있다. 폴리옥시에틸렌 알킬페놀의 경우에는 1% 에타놀 용액 중에서 자외선 흡수스펙트럼을 측정함으로써 OH가가 결정된다. 적외선 및

NMR(neuclear magnetic resonance 핵자기공명) 스펙트럼은 폴리옥시에틸렌 알코올의 분자쇄장을 측정하는데 유효한 도구가 된다. 최근 에틸렌옥사이드 부가체의 분자쇄장 분포는 액체 컬럼 크로마토 그래프법(liquid column chromatography)에 의해 알 수 있게 되었다.

비이온 활성제는 수용액 중에서 이온화하지 않기 때문에 습윤제, 세제, 유화제 등으로서 많은 이점을 가지고 있다. 폴리옥시에틸렌계 계면활성제의 $\frac{1}{\text{온도}}$ · 용해도의 관계에서 용해도는 소수성기의 수화(hydration)정도에 의존한다. 물 분자는 에테르형 산소에 수소결합으로써 결합되어 있다. 그 결과 수용성 계면활성제를 만들기 위해서는 소수성기의 특성에 따라 적어도 분자당 4~6개의 에틸렌옥사이드 단위를 포함시켜야 한다.

2. 분자구조와 물리화학적 현상간의 관계

우선 용액 중에서 친수성기와 소수성기의 배열상태에 대해 알아보기로 한다. 폴리옥시에틸렌 화합물 수용액의 피막에 대한 연구로 A/W(공기/물) 계면에 있어서 비이온활성제의 배열상태를 결정할 수 있게 되었다. 피막상에서 극성기의 배열상태는 표면장력과 표면전위를 측정함으로써 결정된다. 비이온 활성제를 흡수한 표면의 표면압(π) · 표면적(A)의 곡선은 표면장력의 기울기 · log(농도) 곡선으로부터 나온 Gibb's 방정식으로부터 구해지며, 두 동족열(homologous series)에 대해 특정 표면압하에서 분자면적(A)가 표1에 기록되어 있다. 분자면적은 지방족 탄화 수소쇄의 단면적(20Å)보다 비교적 크며, 동족열에 있어서 에틸렌 옥사이드쇄의 길이가 증가됨에 따라 증가한다는 것이 확실하다. 그러므로 에틸렌옥사이드쇄는 수직으로 배열된다는 결론이 나온다. 일정한 에틸렌옥사이드 몰비에서 소수성기의 구조적 차이는 에틸렌옥사이드쇄장의 차이에 비해 분자면적에 영향을 적게 주고 있다. 이 결과로부터 가능

한 비이온 활성제의 배열상태를 든다면 다음과 같이 두 가지로 생각할 수 있다.

ⅰ) 양친매성(amphipatic) 분자의 소수성기는 A/W 계면상에 있는 에틸렌옥사이드 쪽으로 배열한다.

ⅱ) 양친매성 분자의 소수성기는 계면과 수용액중에서 코일(coil)상을 하고 있는 에틸렌옥사이드 쪽으로 배열한다.

<표 1> 피막상에서 비이온세제의 분자면적

		分子面積(Å²)		
		吸收된 皮膜		不溶性皮膜
疎水性基	nEO	π=20[a] dyne/cm	π_{max}[b]	π=20[a] dyne/cm
n-도데카놀	0			25
	4	44		
	5		54	
	7	48	59	65
	9		71	
	12		77	
	14	65		160
	23	82		
	30	107		265
n-옥타데카놀	0			20
	5	42		70
	14	94		160
	100	150		900

(a) Schick씨의 데이터

(b) Lange씨의 데이터

이 두 가지 가능성을 판별하기 위해서 피막에 흡수된 계면활성제의 분자면적(molecular area)을 불용성 피막에 있어서의 분자면적과 비교하여 표1에 실어 놓았다. 여기서 후자는 피막의 붕궤를 방지시키는 95% 포화 $NaNO_3$기질 속에서 측정하였다. 각 동족열에 있어서 분자면적은 일정한 표면압하에서

에틸렌옥사이드쇄장이 증가함에 따라 증가한다. 즉, 이는 불용성 피막에 있어서 소수성기는 계면상에 배열되며, 에틸렌옥사이드쇄는 계면에 평행하게 배열된다는 것을 뜻한다. 불용성 피막에서의 분자면적이 계면활성제가 흡수된 피막에서의 분자면적에 비해 훨씬 크며, 계면활성제가 흡수된 피막에 있어서 에틸렌옥사이드쇄는 수평으로 배열된다는 것이 된다. 그러므로 양친매성 분자의 소수성기는 A/W 계면과 수용액중에서 코일상을 하고 있는 에틸렌옥사이드 쪽으로 배열된다는 결론이 나온다. 코일의 크기는 분자쇄의 세그먼트(segment)수가 증가함에 따라 증가한다.

3. 임계미셀농도

물리화학적 성질중에서 미셀의 형성은 다른 현상들보다 더욱 광범위하게 연구되어 왔다. 임계미셀농도(critical micell concentration, CMC)는 분자분산의 최대농도에 해당하며, 표면장력 · log(농도)곡선에서 날카로운 첨단으로 나타난다. 미셀의 크기에 대해서는 수용액과 전해용액 중에서 연구되었다. 수용액 중에서 비이온활성제의 몇가지 동족열(homologous series)에 대한 CMC값은 표2에서와 같이 소수성기를 가진 이온활성제의 CMC값보다 매우 낮은 것을 알 수 있다. 이는 크기가 작은 미셀에 대해 이온미셀의 성장을 방해하는 전기력이 비이온활성제에는 없기 때문인 것으로 생각된다. 예를 들어 라우릴황산나트륨의 CMC는 8100 μ mole/*l*이다. 폴리옥시에틸렌 n-도데카놀과 폴리옥시에틸렌 노닐페놀의 동족열에 있어서 CMC값은 에틸렌옥사이드쇄장이 증가함에 따라 증가한다. 이로부터 수화도 또는 용해도가 증가할수록 비이온활성제의 집합은 방해를 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 6개의 에틸렌옥사이드(EO) 단위를 갖는 비이온활성제의 CMC에 대한 소수성기 쇄장의 효과가 표3에 나타나 있다. 이온활성제의 란에서 CMC는 소수성기의 쇄장이 증가함에

따라 현저히 증가됨을 볼 수 있다. 일정하게 수화된 에틸렌옥사이드쇄에 있어서 탄화수소쇄의 인력작용에 의해 미셀의 집합이 형성된다. 끝으로 n-도데카놀+6EO에 대한 온도의 영향이 표3에 주어져 있다. 온도가 상승함에 따라 CMC는 감소한다. 이는 $\frac{1}{\text{온도}}$ 과 비이온활성제의 용해도 관계에 일치되며, 수화가 증가됨에 따라 비이온활성제의 집합이 방해를 받는다는 것을 나타낸다. 수용액중에서 비이온활성제의 집합분자량(aggregated molecular weight)은 표2, 3에 나타나 있다. 이는 집합분자량이 커짐에 따라 CMC 값이 낮아진다는 것을 나타내는데 가치가 있다.

<표 2> 수용액중에서 비이온세제의 CMC 및 집합분자량[(a)]

疎水性基	nEO	疎水性基內의 炭素原子數	CMC (μmole/l)	集合分子量 (M)	集合分子數
노닐 페놀	10	10.5	75	182,000	276
(側鎖)	15		110	70,000	80
	20		140	68,000	82
	30		185	67,000	44
	50		280	48,000	20
n-도데카놀	7	12	50		
	14		55	100,000	125
	23		60		
	30		80	82,000	55
n-옥타카놀	14	18	60	330,000	370
	100		20	456,000	100

(a) Schick씨 등의 데이터

이러한 결과는 계면활성제에 있어서 에틸렌옥사이드쇄의 길이는 수용액중에서 계면활성제의 집합성을 결정한다는 것을 보여준다. 또한 이는 수화가 미셀의 안정도에 중요한 영향을 준다는 것을 나타내는 것이다. 이를 좀 더 상세히 설명하자면 미셀형성에 있어서 전해질의 효과에 대해 논의되어야 하며, 이에 관한 결과가 표4, 5에 주어져 있다. NaCl의 농도가 증가됨에 따라 15

또는 50개의 에틸렌옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 노닐페놀의 CMC 값은 현저하게 감소되었다.

<표 3> 수용액중에서 n-알킬 헥사옥시에틸렌
글리콜 모노에텔의 CMC 및 집합분자량(a)

疎水性基	온도(°C)	CMC (μmole/l)	集合分子量	集合分子數
n-옥타놀	18		12,450	32
	25	9,800		
n-도데카놀	15	108	63,000	140
	18		84,000	187
	25	87	180,000	400
	30		320,000	711
	35	72	630,000	1400
	42		1,000,000	2220
	45		1,800,000	4000
n-헥사데카놀	25	1		

(a) Corkill 등의 데이터

이러한 감소현상이 노닐페놀+15 EO 보다 노닐페놀+50 EO에서 더욱 현저히 나타나는 것은 친수성기가 더 많기 때문인 것으로 판단된다. 비이온활성제의 용해도는 에테르형 산소와 물 분자간의 수소결합에 의해 소수성기가 수화된 정도에 의존하기 때문에 이러한 결과들은 전해질을 첨가시킴으로써 수화된 노닐페놀이 염석된다는 것을 뜻한다. 이의 염석기구는 표5에서 보는 바와 같이 폴리옥시에틸렌 노닐페놀의 CMC에 대한 단가이온의 효과와 비단가이온의 효과를 조사함으로써 알 수 있다. 1가 1가이온의 효과는 수화된 이온에 관계된다는 것, 즉, 수화된 이온의 반경이 감소함에 따라 리액수(lyotropic number)가 감소된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이온의 리액수(Hofmeister series)가 감소함에 따라 CMC도 감소하며, 노닐페놀+15 EO보다는 친수성기가 많은 노닐페놀+50 EO에서는 더욱 현저한 감소가 일어난다. 음이온의 리액수

변화는 양이온의 리액수변화보다 CMC의 감소에 더욱 큰 영향을 준다는 것은 가치있는 사실이다. 이로부터 계면활성제가 염석된다는 것은 관찰된 현상을 비추어 볼 때 그럴듯한 기구라는 것이 된다. 비단가이온의 효과는 표5에 나타나 있으나 이는 무시해도 된다는 결론이 된다. 그러므로 다음의 기구는 비이온활성제의 염석관찰에 가정을 둔 것이다. 중성분자의 염석은 전해질이온의 반경과 농도 및 비전해질의 유전상수에 의존한다. 수화된 작은 이온(낮은 이액수)은 수화된 큰 이온보다 중성분자를 염석시키는데 효과적이다. 이로부터 비이온활성제에 있어서 전해질의 농도증가와 수화된 이온의 반경감소에 따라 염석현상이 증진된다는 결론이 나오며, 또한 양이온보다는 음이온의 수화가 더욱 중요한 역할을 하게 된다는 결론이 된다. 첫째로, 전해질의 농도가 증가함에 따라 에테르형 산소에 접근할 수 있는 간격에 의해 부분적으로 역작용이 일어난다.

결론적으로 비이온활성제의 미셀구조는 에틸렌옥사이드쇄로 형성된 원추대로 둘러싸인 탄화수소 코어(core)로 생각된다.

이러한 비이온활성제의 구조는 계면 또는 벌크(bulk)용액 중에서 섬유기술에 매우 중요한 용해도, 담점(cloud point), 가용화, 습윤작용, 균염작용, 염료와 계면활성제 간의 상호작용, 유연작용, 윤활작용 및 대전방지작용 등에 영향을 주게 된다.

<표 4> 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 용제의 CMC에 대한 전해질의 영향[(a)]

NaCl의 濃度(mole/l)	ΔCMC(減少量) (μmole/l)	
	노닐페놀 +15EO	노닐페놀 +50EO
0.43	45	80
0.86	55	130
1.29	65	180

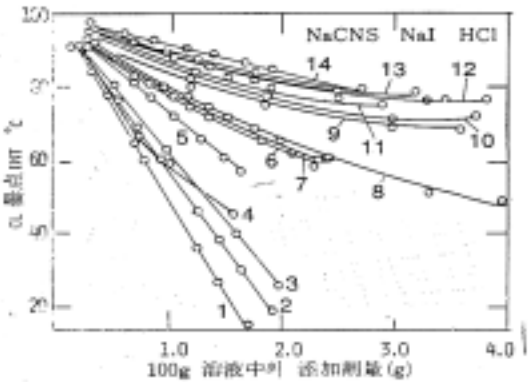
(a) Schick씨 등의 데이터

<표5>폴리옥시에틸렌 노닐페놀 용액의 CMC에 대한 전해질의 종류별 영향([a])

電解質 (0.85 mole/l)	離液數		ΔCMC (μmole/l)	
	陽이온	陰이온	노닐페놀+15EO	노닐페놀+50EO
LiCl	115		45	80
NaCl	100		55	130
KCl	75		60	
TMACl [b]	<75		65	180
1/2 $CaCl_2$			53	
1/2 $MgCl_2$			57	
1/2 $SrCl_2$			60	
1/2 $BaCl_2$			60	
Na CNS		13.3	25	55
Na I		12.5	27	
$NaNO_3$		11.6	30	
NaBr		11.3	30	
NaCl		10.3	55	130
$NaBrO_3$		9.6	58	
NaF		4.8	78	
1/2 $NaSO_4$		2.0	87	273
1/3 Na_3 Citrate			85	

(a) Schick씨의 데이터

(b) 테트라메틸 암모니움 클로라이드



<그림 1> 10-2mole/*l* 펜타데카옥시에틸렌 노닐페놀 용액의 담점에 대한 전해질의 영향

(1) 1/2 Na_2SO_4 (8) NaCl

(2) 1/3 Na_3 Citrate (9) 1/2 $SrCl_2$

(3) NaOH (10) 1/2 $CaCl_2$

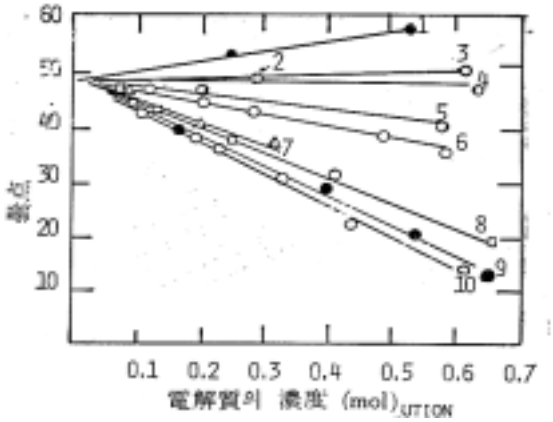
(4) NaF (11) 1/2 $MgCl_2$

(5) $NaBrO_3$ (12) LiCl

(6) $(CH_3)_4NCl$ (13) NaBr

(7) KCl (14) $NaNO_3$

Schick씨의 눈문에서



<그림 2> $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$ 용액(4.2g/100ml)의

담점에 대한 가용화질의 영향

(1) 파라핀 (6) n-헥사놀

(2) n-부타놀 (7) n-옥타데카놀

(3) 헥사에틸렌 글리콜 (8) n-옥타놀

(4) 카아보왁스 4000 (9) n-도데카놀

(5) n-헥산 (10) n-데카놀

Sugano씨의 데이터와 Nakagawa씨의 데이터로부터

4. 담 점

담점 또는 포화가용화농도는 중요한 매개변수이며, 이는 수용액중에서 비이온활성제의 구조에 의해 결정된다. 담점은 에틸렌옥사이드쇄가 일정할 때 소수성기가 길어질수록 감소된다. 비이온활성제의 담점은 그림1에서 보는 바와 같이 전해질의 첨가량에 따라 변화한다. 이와 동일한 논리가 앞의 미셀형성에서 논의된 바 있는 염석 또는 염용기구에도 적용된다. 여기서 산, 가성소다, NaCl 및 Na_2SO_4의 효과는 별로 가치가 없다.

계면활성제를 포함한 삼성분계에서 고체입자, 액적 또는 가용화질이 미셀을 형성함으로써 완전히 없어지는 현상을 가용화라고 한다. Nakagawa에 의하면, 탄화수소 및 알코올의 여러 가지 형태에 따라 가용화곡선은 달라진다. 탄화수소 및 염화탄화수소는 미셀코어(core)의 기름방울속으로 침투하는 반면,

알코올은 막벽상에 흡수되므로 미셀집합을 팽창시키는 결과를 가져온다. 담점에 의해 결정되는 포화가용화농도는 그림2에서보는 바와 같이 가용화제의 종류에 따라 달라진다.

5. 세정력

비이온활성제 용액 중의 세정기구에 대한 연구로 가용화에 의해 작용되는 역할에 관한 몇 가지 가정들이 명백하게 되었다. 천연적인 때는 다음과 같이 크게 두 부류로 나눌 수 있다.

ⅰ) 입상때 : 탄소질물질, 흙

ⅱ) 비입상때 : 지방, 기름

지방때는 보통 에멀젼화함으로써 제거된다. 그러나 가용화는 역시 세정력에 중요한 인자가 된다. 비이온활성제 용액 중에서 세정력에 관한 연구는 가용화된 트리올레인과 트리스테아린 지방때의 양을 방사선 추적법에 의해 결정함으로써 확인되었다. 0.058% 트리올레인이 폴리옥시에틸렌 알코올과 폴리옥시에틸렌 알킬페놀에 의해 가용화된 반면, 음이온활성제에 의해 가용화된 트리올레인의 양은 무시할 수 있을 정도로 매우 적었다. 10개의 에틸렌옥사이드 단위를 갖는 비이온활성제를 사용하여 담점보다 약간 낮은 온도에서 처리했을 대 최대 가용화도를 얻었다. 트리올레인이 트리스테아린보다 가용화가 잘 되는 것은 입체인자(steric factor)때문인 것으로 추정된다. 이러한 발견은 미셀의 특성이 가용화에 대한 인수를 결정한다는 것에 일치하며, 특히 비이온 활성제의 CMC는 이와 비슷한 소수성기를 갖는 이온활성제의 CMC보다 낮으며, 비이온활성제의 미셀크기는 온도가 상승함에 따라 현저히 증가한다는 특성에 일치한다.

다음은 입상때(오물)가 제거되는 원리에 대해 알아보기로 한다. 입상때는

이를 분산영역으로 떨어뜨림으로서 제거되며, 일반적으로 입상때의 분산은 L/S(액체/고체) 계면에 계면활성제가 흡착되는 기능에 좌우된다고 할 수 있다. 에틸렌옥사이드쇄장의 기능을 알기 위해 분산된 카아본블랙에 폴리옥시에틸렌 노닐페놀의 등온흡착을 연구하였다. 이 등온흡착은 랑그뮈어(Langmuir)형이며 비평형농도로 인해 폴리옥시에틸렌 노닐페놀의 친수성이 증가함에 따라 표면흡착은 감소된다. 그러므로 에틸렌옥사이드쇄장의 증가에 따라 랑그뮈어의 단분자층 흡착방정식으로부터 계산된 단면흡착은 증가한다. 또한 n-알킬 헥사옥시에틸렌 글리콜 모노에텔의 동족열에 있어서 L/S계면상에 흡착되는 비이온활성제의 형태가 결정되었다. $C_8E_6 < C_{12}E_6 < C_{16}E_6$(즉, E는 에틸렌옥사이드 단위)의 순서대로 증가하는 평형농도에 있어서의 흡착량으로부터, 비이온활성제는 알킬쇄에 흡착되며 에틸렌옥사이드의 용매합(solvation)은 흡착매의 안정도를 높인다는 것을 결론지을 수 있다.

<표 6> 계면활성제의 세정효과[(a)]

洗 劑(0.05%)	最終 反射率[(b)]	
	브로어드 클로스[(c)]	인디안헤드[(d)]
알킬페놀 非이온 洗劑	73.1	64.1
Tall oil 〃	72.9	64.7
폴리옥시에틸렌 알킬페놀의 黃酸鹽	69.2	64.1
N-메틸—*N*-올레오일 타우레이트	65.7	60.2
타우릴 黃酸鹽	58.2	53.4
알킬벤젠 술포네이트	42.4	36.7
未處理	55.5	52.5

(a) Jelinek씨와 Mayhew씨의 데이터

(b) 시험조건:2.5g때/l, 140°F:인디안헤드시료 6″×6″ 4개, 브로어드클로스시료 4″ 4개

(c) 초기반사율 86.5

(d) 초기반사율 82.5

이 가정은 10개의 에틸렌옥사이드 단위를 갖는 폴리옥시에틸렌 n-도데카놀이 최대의 세정력을 갖는다는 Harris의 데이터에 의해 다시 확인할 수 있다. 이러한 분산성에 대한 연구는 쉽게 CMC값을 낮출 수 있는 비이온활성제가 좋은 세정력을 갖는다는 것을 말한다(표6). 일반적으로 선상 소수성기는 면제품가공에 있어서 높은 세정력을 갖는다는 것이 알려졌다.

6. 기포성

비이온활성제의 기포성에 대해서는 몇 가지 동족열에 대한 에틸렌옥사이드쇄장의 기능을 연구했다. 일반적으로 비이온 활성제의 거품은 빠른 속도로 없어지는 불안정한 거품이다. 비이온활성제로 만들어진 거품 중에서 가장 안정한 것은 기포촉진제없이 만들어진 도데실벤젠 나트륨의 거품이다. 각 동족열에 있어서 기포형성력과 안정도는 표7에서 보인 바와 같이 최소의 기포손실 및 최대의 피막붕궤에 대한 저항력을 갖는 최대치를 항점으로 증가했다가 다시 감소한다. 피막붕궤에 대한 저항력은 계면활성제가 흡수된 피막에 존재하는 점착력의 크기에 의존한다. 점착력은 소수성기간의 반데르바알스힘(van der Waal’s force)과 분자간 또는 분자내의 수화된 에틸렌옥사이드쇄의 에테르형 산소에 작용하는 수소결합의 총화이며, 이 크기는 피막에 흡수된 계면활성제의 분자구조로부터 유래된다. 각 동족열에 있어서 에틸렌옥사이드코일의 크기는 세그먼트수가 증가함에 따라 커진다. 따라서 코일의 크기가 증가함에 따라 A/W 계면상에서 서로 인접한 소수성기간의 간격이 증가하므로 반데르바알스힘은 감소하게 된다. 그러므로 반데르바알스힘만을 고려한다면 에틸렌옥사이드쇄장의 증가에 따라 점착력은 계속적으로 감소될 것으로 기대된다. 한편 수소결합력을 고려해 본다면 이와 정반대의 현상이 일어난다고 볼 수 있다. 그러나 수소결합의 유효거리는 2.5Å으로 제한되어 있다. 코

일의 크기가 증가함에 따라 수소결합력은 일정한 최대치를 정점으로 증가했다가 다시 감소한다. 점착력이 이 두 가지 힘의 합이라고 생각하면, 이는 중간정도의 에틸렌옥사이드쇄장을 가질 때 점착력은 최대가 된다는 것이 확실하다. 그러므로 기포형성력과 기포안정성이 최대일 때 피막붕궤에 대한 최대 저항력을 갖는다고 설명할 수 있다. 표7에서 보는 바와 같이 일반적으로 선상 알킬 유도체가 측쇄를 가진 알킬 유도체보다 기포성이 좋으며, 또한, 생물학적 분해도 더욱 현저하게 일어난다.

<표 7> 비이온활성제의 기포성(C=10^{-3} mole/*l*, 55.5℃)[(a)]

疎水性基	疎水性基内의 炭素原子數	nEO	氣泡生成量 (ml)	氣泡安定度 r½ (min)	HHB[(b)]
NaDDBS			160	10	
트리데카놀	9	5	40	2	0.6
(側鎖)		9.5	170	8	1.1(CHHB)[(c)]
		20	160	5	2.2
		30	150	5	3.3
2차 운데실놀	9.5	5	40	2	0.5
		10	160	6	1.1
		20	170	15	2.1(CHHB)
		30	150	12	3.2
노닐페놀	10.5	4	10	1	0.4
		6	150	5	0.6
		10	150	5.5	1.0
		30	170	7	2.9(CHHB)
		50	165	6.5	4.8
n-도데카놀	12	4	50	7	0.3
		7	190	11	0.6(CHHB)
		14	160	6	1.2
		23	150	5	1.9
		30	145	3	2.5
n-옥타데카놀	18	5	0	0	0.3
		14	180	14	0.8(CHHB)
		100	110	4.5	5.6

(a) Schick씨와 Beyer씨의 데이터

(b) hydrophilic-hydrophobic balance

(c) critical hydrophilic-hydrophobic balance

7. 에멀젼화

비이온유화제는 어떤 고유한 특성을 가지고 있어 섬유공업에서 많이 사용

되고 있다. 비이온유화제가 전해질에 영향을 받지 않는다는 것은 사실이 아니다. 비이온유화제의 담점(가용화)과 미셀의 특성은 전해질의 존재에 영향을 받는다는 것이 알려졌다. 그러나 비이온활성제는 대체로 경수에 포함된 염류에 의해 불용화되지 않으며 비교적 사용범위가 넓다. 비이온유화제의 더욱 우수한 장점은 분자의 극성을 체계적으로 조절할 수 있다는 데 있다. 이온활성제에서 친수성기의 특성을 개량시킴으로서 분자의 극성을 조절하는데는 한계가 있으며 분자쇄장의 변화도 이온활성제의 용해도에 의해 제한되고 있다. 그러나 에틸렌옥사이드계 화합물에 있어서는 에틸렌옥사이드쇄의 길이를 폭넓게 변화시킬 수 있으므로 친수기와 친유기의 발란스 즉, HLB(hydrophile-lipophile balance)를 변화시킬 수 있다. HLB는 친수성기에 대한 하나의 척도로서 폴리히드릭 알코올의 지방산 에스테르에 대해서는 식(6), 지방산 에스테르에 대해서는 식(6), 지방산 에스테르에 대해서는 식(7), 폴리옥시에틸렌 알코올에 대해서는 식(8)과 같이 표시될 수 있다.

$$HLB = 20[1-(S/A)] \quad (6)$$

$$HLB = (E+P)/5 \quad (7)$$

$$HLB = E/5 \quad (8)$$

즉) S : 비누화 가

A : 산가

E : 옥시에틸렌의 중량%

P : 폴리올의 중량 %

그리하여 각 계면활성제는 어떤 특정한 HLB값에서 가장 좋은 유화작용을 가지게 되며, 비이온 활성제의 응용에 있어서 HLB는 중요한 인수로 사용된다. HLB의 값에 따라 에멀젼의 상태는 다음과 같이 분류할 수 있다.

HLB = 3~6 : W/O 에멀젼

HLB = 7~9 : 습윤제

HLB = 8~15 : O/W 에멀젼

HLB = 13~15 : O/W 에멀젼

HLB = 13~15 : 세제

HLB = 15~18 : 가용화제

안정한 피막을 만들기 위해서는, 즉 안정한 에멀젼을 만들기 위해서는 두 가지의 계면활성제를 혼합 사용하면 좋다는 것도 알아 둘 만한 가치가 있다. 실제로 알킬 타입은 지방족 용매를 가장 잘 유화시키며 알킬아릴 타입은 방향족 용매를 가장 잘 유화시킨다는 것이 증명되었다.

8. 습윤작용

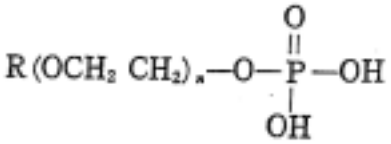
섬유공업에 있어서 직물의 습윤은 효과적인 세정력에 선도자적인 역할을 하는 중요한 현상이다. 또한 비이온 활성제의 구조는 그림 3에 보인 것과 같이 CMC 값, 계면에 흡착되는 속도와 소수성 및 친수성기의 길이 등에 중요한 역할을 한다. 알코올의 분자량은 에틸렌옥사이드 부가체의 습윤성에 큰 영향 주고 있다. 그러므로 알코올의 분자량이 커짐에 따라 좋은 습윤성을 가지도록 하기 위해서는 에틸렌 옥사이드의 몰수를 증가시켜야 한다. 날개형(wing type) 분자구조(예, 2차 알코올 에톡실레이트)는 가장 좋은 습윤력을 준다. 측쇄는 선상구조보다 월등한 습윤력을 주면 계면활성제의 융점 및 점도를 낮추고, 계면활성제가 희석될 때(gel)을 적게 형성 시키도록 한다. 일반적으로 8~12개의 탄소원자를 갖는 계면활성제는 좋은 습윤효과를 준다.

섬유가공에 가장 널리 사용되고 있는 계면활성제는 개량된 비이온활성제이다. 이러한 비이온활성제는 계면활성제의 중간체로 공급된다. 분자내의 에톡실기는 황산기(Ⅰ), 인산기 또는 카르복실기와 결합하여 비이온활성제가 갖

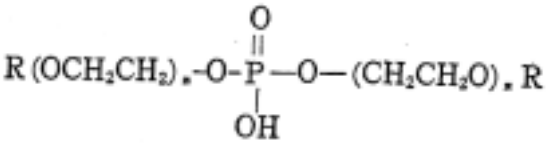
는 특성 및 넓은 용해도 범위를 갖는 음이온활성제로 바뀐다. 그리하여 세가지 변수, 즉, 소수성, 에틸옥사이드쇄장 및 음이온기는 섬유가공의 특정한 용도에 따라 선택한다.

(Ⅰ) $R(OCH_2CH_2)nOSO_3M$, 즉, M은 Na 또는 NH_4

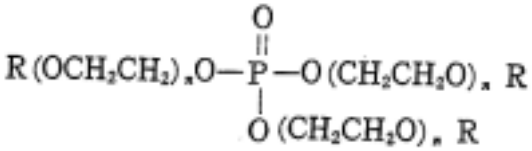
(Ⅱ) 모노에스테르



(Ⅲ) 디에스테르

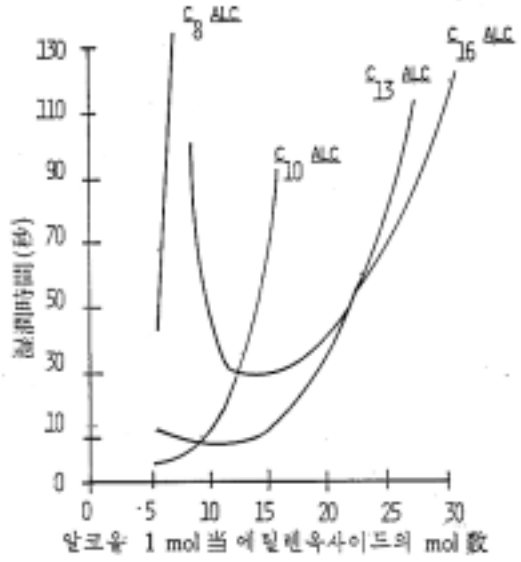


(Ⅳ) 트리에스테르



(Ⅴ) $R(OCH_2CH_2)nOCH_2COOH$

에톡실기에 황산기를 결합시키면 강알칼리욕 뿐 아니라 산욕, 특히 금속촉매가 사용된는 DP욕에 사용하기가 유리하며, 경수 또는 중금속염에 영향을 받지 않는다. PH 7~13에서 카르복실 이온은 균일한 습윤효과, 에멀젼화 및 세정력을 갖지만 황산기에 비하면 욕조조건이 매우 좋지 않다. 인산기를 갖는 비이온활성제는 일반적으로 중간정도의 성질을 가지며, 이의 습윤 · 비습윤성이 바람직하다. 제조방법에 따라 인산 에스테르는 모노에스테르, 디에스테르, 트리에스테르의 여러 가지 혼합율을 갖는다. 인산에스테르는 방적공정에 있어서 대전방지제로 가장 많이 사용되고 있다. 또한 인산에스테르는 데님 패드박스(denim pad box)에서 인디고염료의 침투를 돕는다.



<그림 3> 옥시에틸레이트 옥소 알코올들의 습윤시간

(농도 : 0.125%, 증류수)

Satkowski등의 데이터로부터

9. 균염성

산업적인 조건하에서 섬유기질에 염료가 첨가될 때, 로드(lot)의 불균일성과 염액 공급속도의 변동은 공정에 영향을 주어 때때로 불균일한 염색결과를 가져온다. 또한 어떤 섬유는 다른 섬유보다 염착속도가 빠르므로 기질 자체에 따라 각각 다른 영향을 받게 된다. 그러므로 실제에 있어서 균일한 염색물을 생산하는 것은 염료의 초기분산을 극대화시키기 위한 잘 처방된 염욕의 준비와 일정시간 후에는 이염 가능한 염료과 균일하게 재분배되도록 하는 공정에 좌우된다. 염색시간이 짧아질수록 적합한 완염섬 염료를 사용해야 하며 초기흡착을 균일하게 할 필요성이 증가한다.

이러한 일반적인 문제를 해결하기 위해서는 세가지 종류의 염색조제를 사용할 수 있다. 염착제한제(restraining agent)는 염착속도에 제한을 주어 이염효과를 주긴 하지만 최종염착량을 감소시킨다. 완염제는 최종염착량을 별로 영

향을 주지는 않지만 염착속도가 느려진다. 세번째로는 성분이 다른 섬유들 사이에 생기는 염료흡착의 차이를 최소화시키는 균염제가 있다. 긴 에틸렌옥사이드 쇄를 갖는 비이온활성제는 균염효과가 크다.

10. 염료와 계면활성제간의 상호작용

습윤, 분산, 정련 등의 목적으로 사용된 계면활성제와 염료간의 상호작용은 오랫동안 흥미를 끌어 왔다. 예를 들어 비이온활성제는 많은 산성염료들과 강력한 복합염을 형성한다. 가장 잘 알려진 일례로 Palatine Fast Salt O는 1:1 크롬복합염료를 형성한다. Palatine Fast Blue GNN의 1:1 크롬복합염료는 온도가 상승함에 따라 증가한다는 것이 알려졌다. 확실히 수화된 폴리에탄옥시 계면활성제는 온도가 상승함에 따라 물을 잃고 불용성 복합체를 형성한다. 이와 유사한 성질을 나타내는 염료는 탈수작용이 일어나는 공정에서 복염을 형성하게 된다. 복염은 계면활성제의 알킬쇄에 있는 측쇄에 형성되는 것이 알려졌으며 분자내의 에틸렌옥사이드쇄가 길어짐에 따라 이러한 현상도 증가된다는 것이 알려졌다. C.I. Acid Green 35와 옥틸페놀에틸렌 옥사이드 복합물(Lissapol L)에 관한 데이터에 의하면 복염형성에 있어서 무기염의 효과는 앞서 설명한 비이온활성제의 이액계에서와 비슷하다는 것이다. 그러므로 비이온활성제의 탈수 또는 염석은 복염형성을 촉진시키게 된다.

11. 유연 및 윤활작용

비록 직물의 유연제는 대부분이 양이온활성제이지만, PEG(polyethylene glycol)에스테르와 에톡실화된 경화 피마자유 역시 매우 효과적인 유연제이다. 섬유 윤활제의 대부분은 에톡실화된 지방알코올과 지방산이 차지하고 있다. 특히 에틸렌옥사이드쇄의 친수성기는 섬유에 축적된 정전기를 소멸시키므로

섬유물의 대전방지성을 향상시킨다.

섬유가공에서 비이온 활성제의 광범위한 적용중에서도 염색캐리어(carrier)의 유화, 합성섬유의 염색 전 정련 및 염색 후에 잔류 기름과 먼지를 제거하기 위한 일반적인 세염(soaping off)은 매우 중요하다고 할 수 있다.

끝으로 섬유가공에서 중요한 기포의 조절, 계면활성제의 안정도 및 생물학적 분해에 대한 자료가 있어야 하겠다. 비이온활성제에 있어서 기포의 제어는 실리콘 화합물, 폴리프로필렌 글리콜 또는 에틸렌옥사이드 부가체를 프로플렌옥사이드로 캐핑(capping)시킨 소포제를 첨가함으로써 달성된다. 비이온활성제의 중요한 장점 중의 하나는 산 또는 알칼리성 매질 속에서 안정하다는 것이다. 비이온활성제의 생물학적 취화에 대한 저하력은 표8,9와 그림4에서 보는 바와 같이 에틸렌옥사이드쇄의 길이와 측쇄가 증가됨에 따라 커진다. 그러므로 섬유가공을 위한 계면활성제는 특정 용도에 따라 가장 적합한 분자구조가 요구된다는 것을 결론지을 수 있다.

<표 8> 미시시피강물 속에서 폴리옥시에틸렌 알킬페놀의 생물학적 분해[a]

疎水性基[b]	EO(%)	알킬페놀의 殘留量(%)[c] (x日後)									
		0	1	2	4	6	8	12	15	22	26(日)
테트라데실페놀(線狀鎖)	70	100	100	76	30	7	7	7	7	7	7
도데실페놀 (線狀鎖)	74	100	100	69	19	10	9	9	9	9	9
데실페놀 (線狀鎖)	66	100	80	46	24	20	18	11	10	10	4
노닐페놀 (線狀鎖)	65	100	80	55	48	47	43	40	35	35	35
옥틸페놀 (線狀鎖)	59	100	91	72	70	70	68	65	64	64	46
노닐페놀 (側 鎖)	65	100	82	80	80	80	80	80	75	72	46

(a) Huddleston씨와 Allred씨의 데이터

(b) α-올레핀 알킬레이트 페놀에 준하여 준비

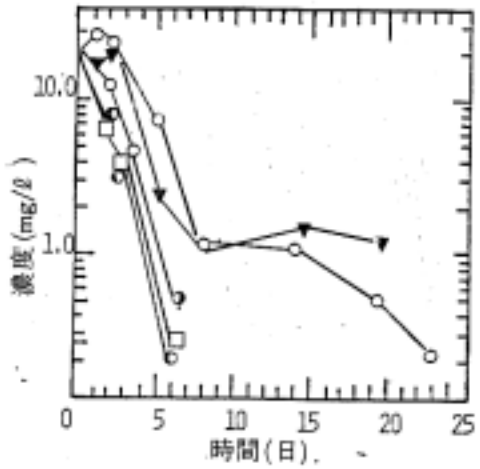
(c) 잔류%는 코발토티오시아네이트 측색법에 의해 측정. 초기농도 20mg/*l*

<표 9> 미시시피강물 속에서 폴리옥시에틸렌 알코올의 생물학적 분해[a]

疎水性基	EO(%)	알코올의 殘留量(%)[b] x日後													
		0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	13	15	22	25(日)
1-데카놀	65	100	89	11	1	1	0								
1-헥사데카놀	63	100	80	13	1	1	0								
1-도데카놀	67	100	95	23	0	0	0								
1-옥타놀	62	100	91	64		34	17	2	0	0					
1-옥타데카놀	63	100	93	56		11	5	2	2	1		1			
트리데실알코올(關鍵)	76	100	100	64		55		55	51		49		47	19	14

(a) Huddleston씨와 Allred씨의 데이터

(b) 잔류%는 코발토티오시아네이트 측색법에 의해 측정, 초기농도 20mg/*l*



<그림 4> 에틸렌옥사이드 함량에 따른 폴리옥시에틸렌 n-도데카놀의 취화속도

□ E_6 0.31 ◑ E_8 0.25 ◐ E_{10} 0.31

○ E_{20} 0.09 ▼E_{30} 0.07