



## 계면활성제

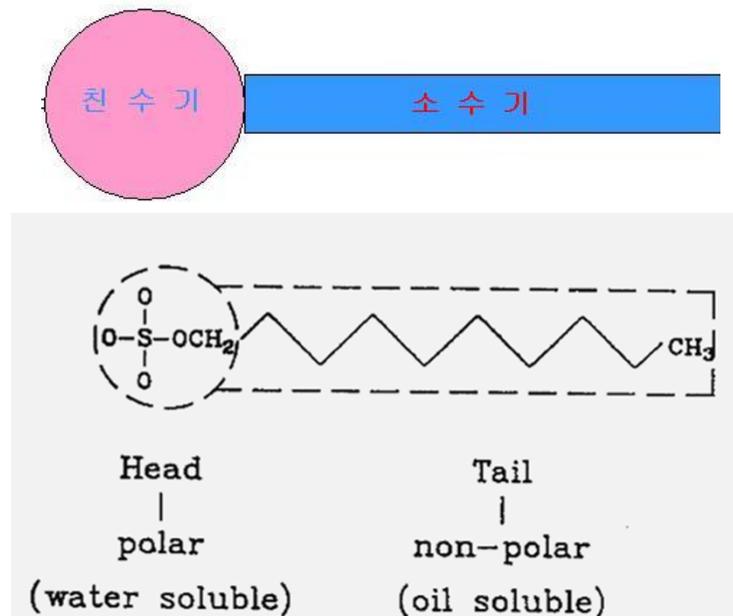
계면활성제(Surface active agents)라고 하는 것은, 서로 다른 상의 계면 차이로써 계면 흡착을 행하여 표면 장력을 저하시켜 계면 활성을 부여하는 물질부류를 지칭하며 액체에 용해, 계면에 흡착해서 계면에너지를 현저히 감소시켜 젖음, 유화, 분산, 발포, 가용화, 세정 등의 작용을 나타내거나 계면장력을 현저히 저하시키는 물질로 정의 된다.

계면활성제는 서로 다른 성질을 가지고 있는 두 개의 화학적 작용기(친수성기와 소수성기)를 한 분자 내에 보유하고 있는 특이한 구조의 물질로서 고체/기체, 고체/액체, 고체/고체, 액체/기체, 액체/액체 사이의 경계면에서 활성을 나타내어, 분리되어 있는 두 물질을 섞이게 하거나 경계면에 흡착을 쉽게 해주는 역할을 한다. 이런 특이한 성질 때문에 계면활성제는 여러 가지 다양한 물질이 산업 분야에서 많이 이용되고 있으며, 없어서는 안 될 중요한 물질이다.

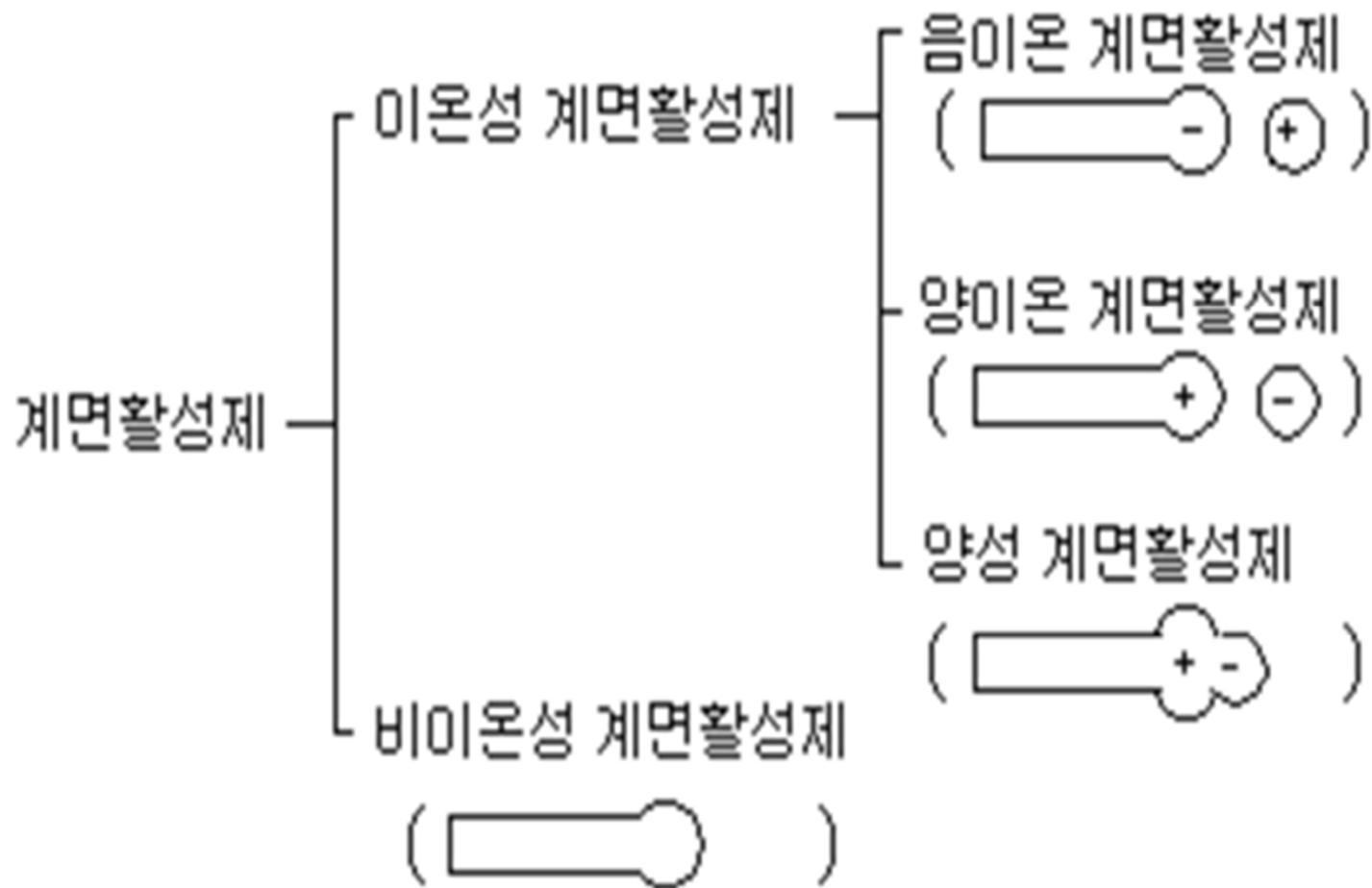
계면활성제는 친수성기와 소수성기의 대소에 따라 수용성 계면활성제, 유용성 계면활성제로 구분된다. 또한 친수성 부분이 이온을 띠는지 여부에 따라 이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제로 구분할 수 있는데 이온성 계면활성제로는 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양성 계면활성제 등이 있다.

## 계면활성제의 구조

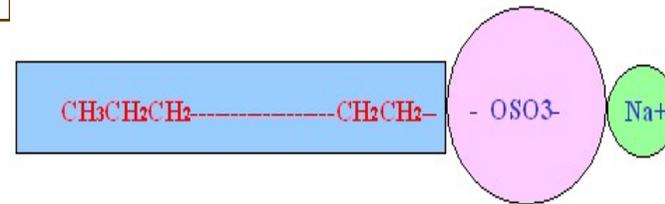
계면활성제는 독특한 화학구조를 가지고 있다. 분자의 한쪽에 물과 친화력이 큰 친수성기가 있고 다른 한쪽에는 기름과 친화성이 큰 소수성기를 가지고 있다. 대표적인 계면활성제인 비누 즉, 고급지방산 나트륨( $R-COONa$ )의 구조에서 고급지방산의 긴 알킬기 사슬 끝에 카르복실기가 있고 여기에는  $Na$ 이 결합되어 있다. 여기서 지방산의 알킬기는 소수성을 갖고 있는데 반하여 카르복시산 나트륨기( $-COONa$ )는 친수성을 가지고 있다.



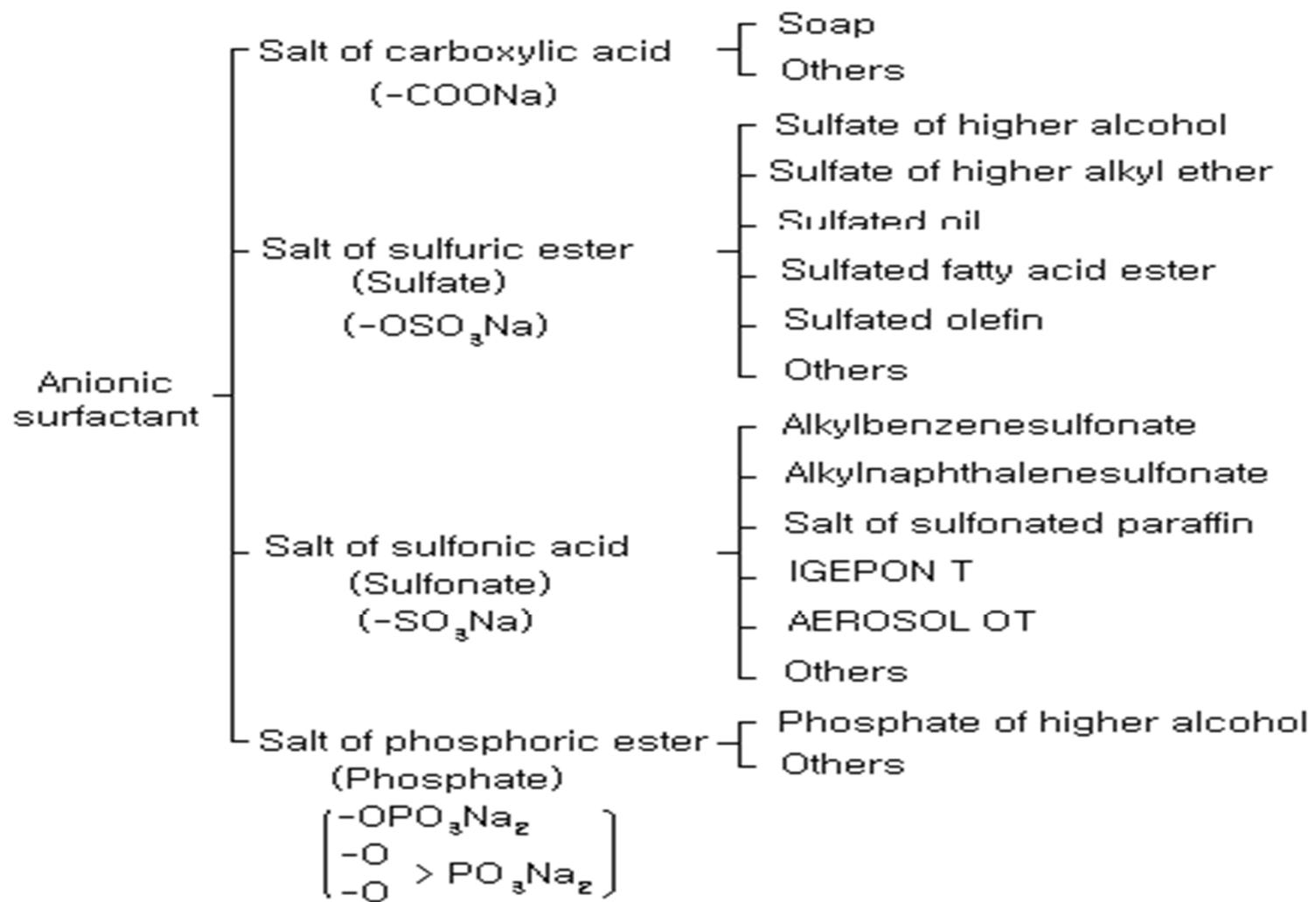
# 대전성에 의한 분류



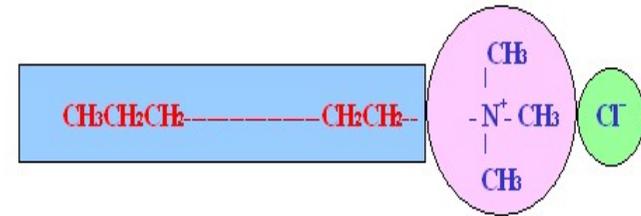
## 음이온 계면활성제



친수성기로 음이온 전하를 갖는 것으로서 수중에서 친수기 부분이 음이온으로 해리된다. 세정작용과 기포형성 작용이 우수하여 비누, 샴푸, 클렌징 폼에 많이 사용된다. 석유부산물에서 화학 합성하여 얻어지는 음이온 계면활성제는 강한 세척력과 피부자극, 잠재적 발암물질을 함유하고 있으나 식물성 음이온 계면활성제는 인체에 유해하지 않고 자연에서 빠르게 분해되므로 환경에도 좋다. ABS, 카르복시산 염( $\text{RCOO}^-\text{M}^+$ ), 설펜산 염( $\text{RSO}_3^-\text{M}^+$ ), 황산에스테르 염( $\text{ROS}_3^-\text{M}^+$ ), 인산에스테르 염( $\text{RP}_3^-\text{Na}_2^+$ ) 등이 있다. 음이온 계면활성제는 계면활성제 시장의 약 64%를 차지하고 있다. 역사적으로 산업혁명 이래 종래의 비누가 표면활성이 필요한 많은 공정에서 사용하였으며 개선된 성능을 얻기 위하여 개발되기 시작하였다. 19세기 후반 황산화 피마자유가 개발되어 염색공업에 사용되기 시작한 이래 황산에스테르나 설펜산염 구조의 계면활성제가 시장을 크게 점유하고 있다.



## 양이온계면활성제



친수성기로 양이온 전하를 갖는 것으로서 수중에서 친수기 부분이 양이온으로 해리한다. 음이온 계면활성제와는 반대의 구조를 갖고 있어 역성비누라 한다.

살균, 소독작용이 우수하고 정전기 발생을 억제하는 특성이 있어 린스나 헤어트리트먼트제와 같은 두발용 화장품에 많이 사용한다. 4급 암모늄 할로겐화물 ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ )을 들 수 있다. 양이온 계면활성제는 계면활성제 시장의 약 8% 정도를 점유하고 있다.

대부분 양이온 계면활성제는 많은 미생물의 성장을 정지시키거나 억제하는 생물학적인 활성이 있다.

그 밖에도 섬유공업에서 유연제, 방수제, 염료 고착제로 사용되며 많은 광물과 금속이 음전하를 띠고 있기 때문에 부유 선광, 윤활, 방식 등에 사용된다.



## 비이온 계면활성제



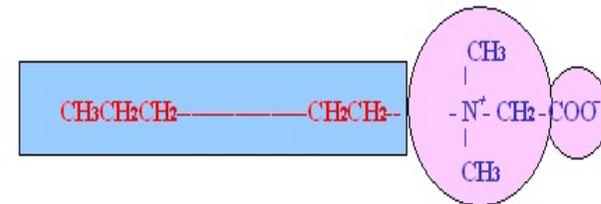
친수성기가 전하를 띄지 않으나 분자 내에 여러 개의 극성기를 가지고 있어 물과의 친화성이 자유롭다.

따라서 피부에 자극이 가장 적은 종류이기 때문에 유액, 크림 등과 같은 피부에 오랜 시간 사용되는 기초화장품의 유화제로 사용된다.

폴리옥시에틸렌(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)이나 폴리올 그룹을 들 수 있다.

비이온 계면활성제는 전기적으로 중성이기 때문에 전해질의 존재에 덜 민감하여 pH에 의한 영향을 덜 받으며 합성과정에서 친수성기의 중합도를 고안하여 용해성을 조절하기 쉬운 특징을 가지고 있다.

## 양성 계면활성제



양이온 전하와 음이온 전하를 한분자 내에 함께 가지고 있으며 양이온은 산성영역에서 음이온은 알칼리성 영역에서 해리한다.

세정작용이 있으면서, 피부에 자극이 적어 저자극 샴푸, 베이비 샴푸 등 피부에 자극이 적은 화장품을 만들 때 사용한다. 이미다졸린 유도체, 베타인, 설포베타인  $[\text{RN}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-]$ , 포스파타이드 등을 들 수 있다.

양성 계면활성제는 계면활성제 시장의 0.5~1% 정도를 차지하고 있지만 지니고 있는 독특한 성질로 인하여 시장 규모가 점점 증가하고 있는 추세이다.



## 기타 계면활성제

- 천연계면활성제 : 레시틴, 미생물을 이용한 계면활성제
- 실리콘계면활성제 : 디메티콘과 알킬디메티콘 공중합체, 실리콘을 유화 및 유중수 유화를 할 때 많이 이용됨
- 고분자계면활성제 : 아카시아검, 알긴산, 전분유도체, 최근에는 히나로산, 키틴 등에 알킬기 도입, 폴리 아크릴 계통의 합성고분자에 알킬기 첨가

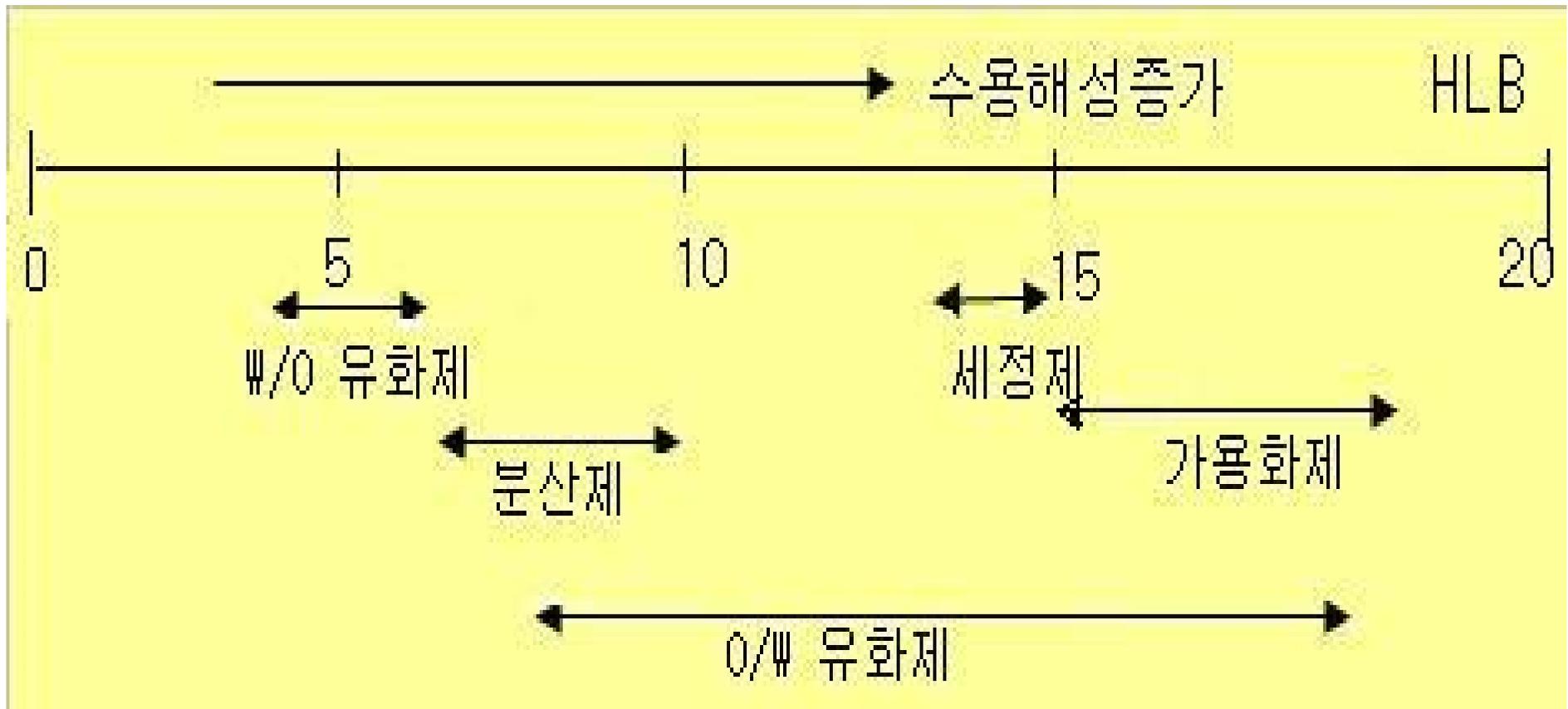
### 피부자극과 세정력 비교

- 피부자극 : 양이온성 > 음이온성 > 양성 > 비이온성
- 세정력 : 음이온성 > 양성 > 양이온성 > 비이온성

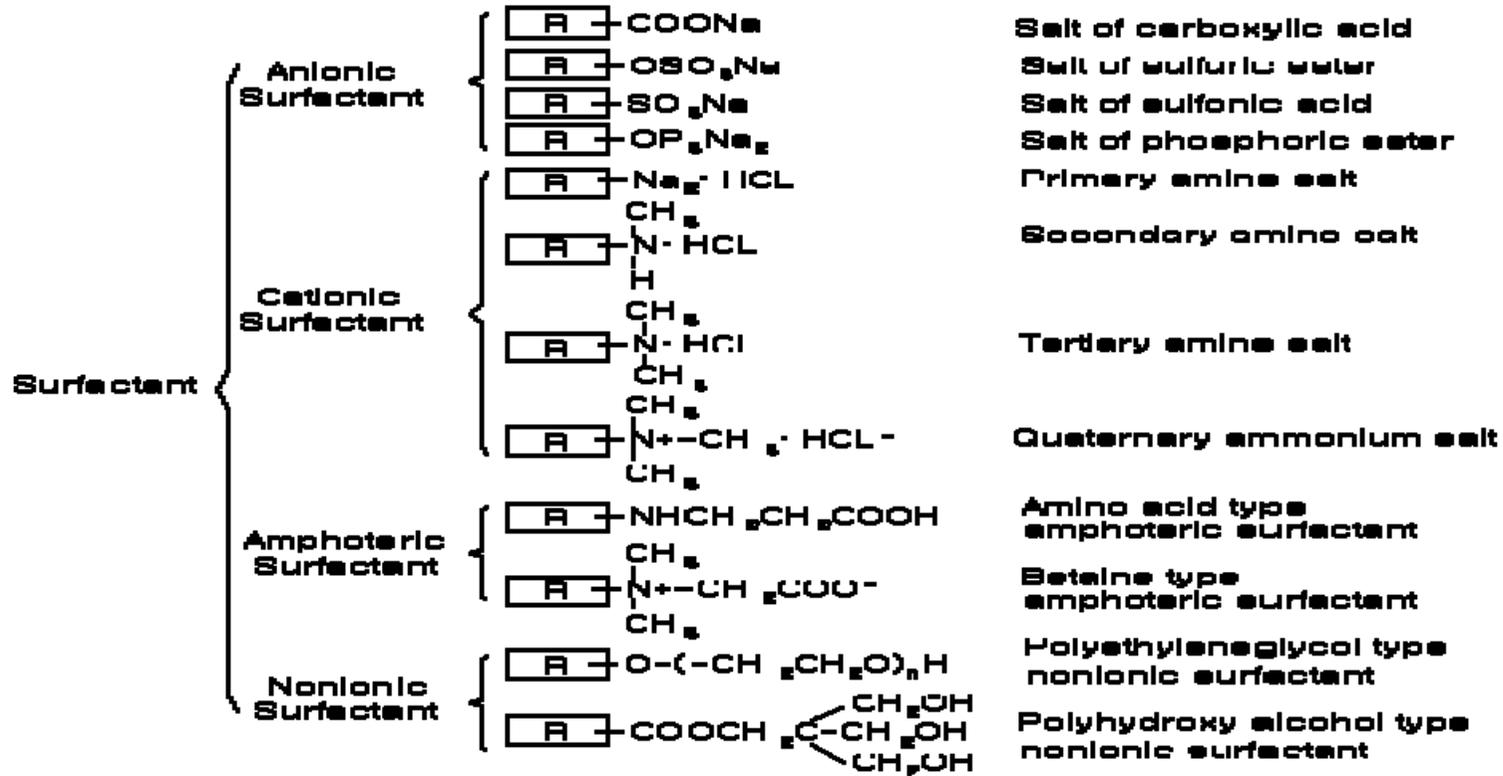


## 용제에 의한 분류

- 가용화제 : 용매에 대한 용해도가 낮은 물질을 용해시켜 주는 물질로 빛을 통과시킬 수 있는 투명한 액체를 만들어 주는 계면활성제이다. 주로 HLB 15~18 정도에서 가용화 성능을 가진다.
- 유화제 : 서로 섞이지 않는 두 액체를 일정기간 분산, 안정화 시키는 물질로 HLB 4~15이다.
- 세정제 : 액체의 세정력을 증가시키는 물질로 HLB 13~15이다.
- 분산제 : 고체입자를 물에 균일하게 분산시키는 물질로 HLB 7~9이다.
- 습윤제 : 물 또는 수용액이 다른 액체나 고체표면으로부터 공기를 대체하는 능력을 증가시키는 물질이다.



# 친수성기



극성을 갖고 물에 용해되거나 혹은 물에 친화성을 나타내는 작용기로 ion성은  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  등의 반대 ion과 짝이 되어 비로소 이온성의 강도가 변하고, non-ion성은  $-\text{OH}$ 기의 수 및  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 길이로 친수성의 강도가 변한다.

- ion성 :  $-\text{SO}_3^-$ ,  $=\text{N}^+$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$
- non-ion성 :  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$



## 소수성기

무극성으로 유기용매에 용해되든가 혹은 친화성을 나타내는 작용기로 소수성기의 탄소수가 증가하면 소수성이 강해지지만, 이중결합이나 Benzene 핵의 존재에 의해서도 소수성의 강도가 강해진다.

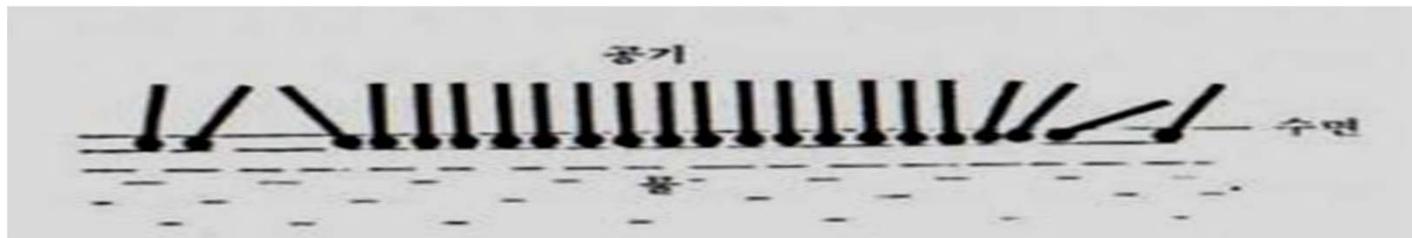
- Alkyl- , Alkyl-Alkyl- , Alkyl-Heterocyclic, Polyoxypropylene Glycol



## 계면활성제의 특성

### 분자 배향

물에 식염이나 황산과 같은 강전해질을 소량 첨가하면, 이것들은 용이하게 용해되어 균질용액으로 된다. 바꿔 말하면, 일정 시간이 경과하여 평형에 도달한 후에는 분자운동설에 의해 전체가 균일한 용액이 될 것이 예상된다. 그러나 물 위에 파라핀과 같은 비극성 액체를 몇 방울 떨어뜨리면 이것은 바로 표면에 퍼져 물과는 혼합되지 않는다. 상부에 형성된 막의 두께도 반드시 같지는 않고 어느 점에서는 상당히 두꺼워 이른바 방울 입자의 상태라든가 혹은 렌즈 상태라고 할 수 있는 형태를 이루며, 가장 얇은 막인 곳에서도 2분자 층이고, 렌즈 상을 형성하고 있는 곳에서는 수천분층의 두께를 갖는다. 이것은 수용성의 강전해질의 경우와 달리 물이 파라핀유를 용해시키려는 힘보다 파라핀유 자신이 응집하려는 힘이 더 커서 평형 상태에 도달하여 피막을 형성하기 때문이다. 그런데 액상의 고급 지방산 한 방울을 떨어뜨릴 때는 파라핀유와 같이 수면에 퍼지는 것처럼 보이는데, 그 박막은 표면이 균일하여 소위 렌즈 상을 형성하지 않는다. 이것은 지방산에 친수기인  $-COOH$  기가 존재하고 있기 때문에 산 자신의 응집력보다 물이 강하게 잡아당기기 때문에 일어나는 현상이다. 그 결과 수면에  $-COOH$  기가, 수면의 반대 방향으로 지방산의 말단기인  $CH_3$ -기가 위치하여, 브러시 모양으로 된 단분자층 피막을 형성한다. 이와 같이 분자가 규칙적으로 배열하는 현상을 분자 배향 혹은 배위라 하며 비누나 각종 계면활성제의 수용액에 대해서도 같은 현상을 확인할 수 있다.





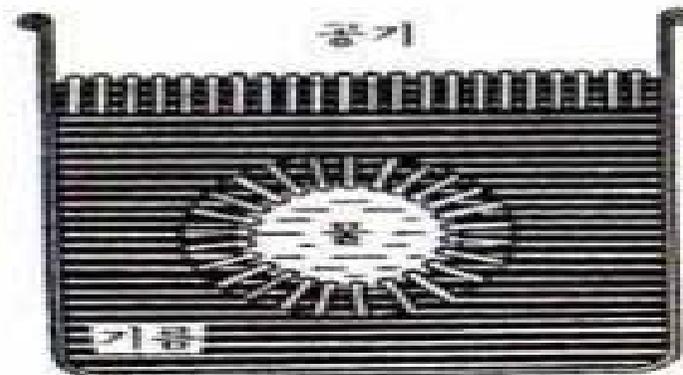
## 계면 흡착

물에 무기 염료나 저급 알코올, 에테르 등을 용해시키면, 평형상태에서는 균일용질이 되는데 계면활성제를 첨가 하면 마치 용해하는 것 같으나 비교적 급속히 공기와의 계면에 응집하여 규칙적인 분자 배열이 일어난다. 이 현상은 공기와의 계면 이외에도 모든 상이 다른 곳에서 일어난다. 바꾸어 말하면 계면활성제의 희박 수용액은 계면 흡착이 일어난 계면에서 농도 상승이 있는 것이 특징이다. 이와 같은 성질을 갖는 물질을 계면활성제라고 부른다. 상이 다른 곳에서 행해진 흡착에서는 van der Waals 힘에 의한 물리 흡착과 화학반응과 같은 고 에너지의 흡착열을 발생하며 일어나는 화학 흡착이 있다.

계면활성제의 흡착은 화학 흡착과 유사한 것으로 액체의 표면과 내부는 처음에는 동일하지만, 공기와의 계면에서 행해진 흡착이 비교적 신속한데, 그 속도는 계면활성제의 성질에 지배된다. 일반적으로 소수기의 길이가 증가함에 따라 계면 흡착 속도는 빨라진다.



물속 기름방울의 계면 흡착



기름속 물방울의 계면 흡착

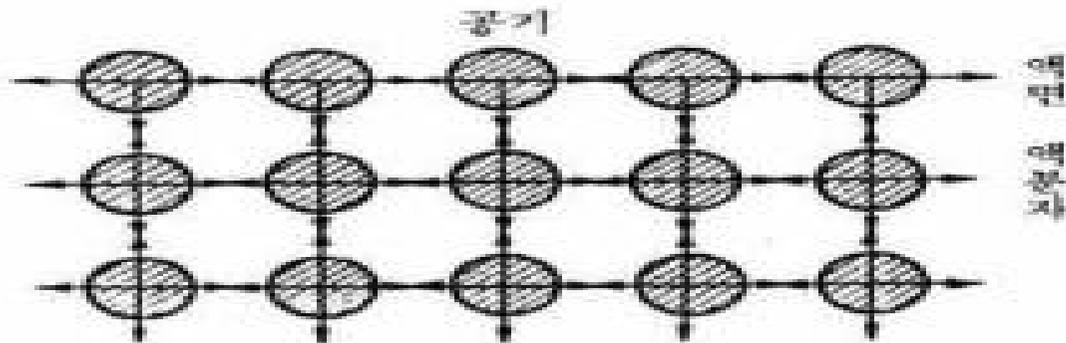


## 계면 장력

나뭇잎에 맺힌 이슬, 책상 위에 놓인 수은 등은 거의 구상인 것을 우리는 자주 보게 되는데, 이것은 각각의 액체가 지니는 응집력에 의해 표면 장력을 갖고 있는 것으로 설명되고 있다. 액체는 각각 고유의 표면 장력에 의해서 공기와 접하는 액체방울의 표면적을 최소화하려는 성질이 있다. 공기와의 접촉면에서의 성질을 표면장력이라고 부르며, 액체의 끓는 점, 비중, 굴절률 등과 마찬가지로 물질고유의 성질이다.

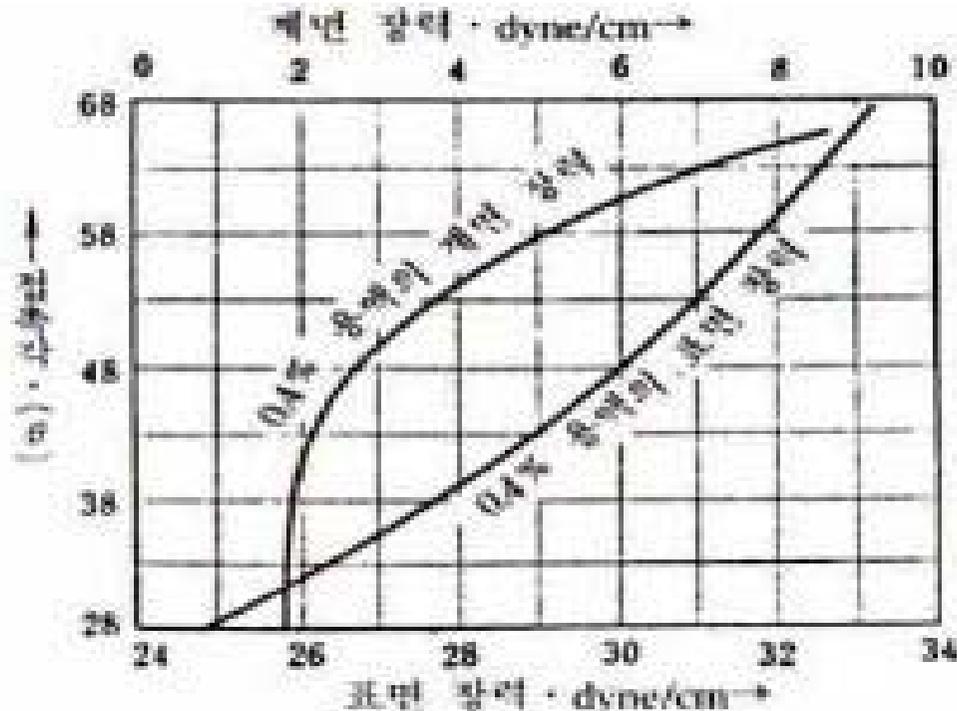
일반적으로는 온도가 상승함에 따라 거의 직선적으로 감소하여 임계온도에서는 거의 0으로 된다. 표면 장력은 공기와의 접촉면에서의 값을 의미하므로, 엄밀히는 진공에 대한 표면장력과는 약간 차이가 있다.

즉, 액체 속에서는 액체분자가 사방으로 당겨져 있으나, 액 표면에서는 위쪽으로 거의 잡아당겨 지지 않으므로 액체에 있어서 응집력에 불균형이 생기게 된다는 것이다. 또한 물속에 기름과 수은이 가라앉아 있을 때와 같이 표면이 공기와 접촉하지 않고 다른 액체와 접촉하는 경우에는, 보통 그 물질에 대한 표면 장력이라고 하지 않고 계면 장력이라고 부른다.





일반적으로 계면 활성은 활성제가 매우 묽은 용액에 대해서도 나타나는 것이 특징인데 다구의 계면활성제에 대한 표면 장력, 계면 장력, 접촉각을 측정하였고, 계면 장력은 0.1% 용액에서 0.4% 용액으로 농도가 상승하면 일반적으로 저하한다. 이것은 세제나 그 밖의 다른 합성 계면활성제를 실제로 사용할 때 매우 중요한 것으로, 계면활성제가 그 계면활성 작용을 충분히 발휘하기 위해서는 0.1%~0.5% 정도의 낮은 농도에서도 충분하다는 것을 보여준다.



접촉면과 표면 장력 및 계면 장력의 관계



## 미셀 구조

액체와 공기, 혹은 기체, 고체 등과의 경계면에 있어서 흡착 현상, 즉 계면흡착은 소위 계면활성제의 가장 현저한 특징인데, 이들은 모두 0.01% 혹은 0.001% 이하의 매우 묽은 용액에서 일어나는 현상이다.

예를 들면 올레산 비누의 표면 장력, 계면 장력은 1/10000 이하의 농도에서 최저값을 보이는 것으로, 그 이상 농도가 높아도 활성을 향상 시키지 않을 뿐만 아니라 오히려 활성의 저하가 일어나는 경우도 있다. 그러나 그 농도 이상에서 계면활성제를 용해시킨 경우에는 용질로서 용액에 남아 있게 된다. 이때 용액 중에 남아있는 활성제의 상태가 문제가 되는데, 이것에 의해서 여러 가지 특이한 현상이 일어나게 됨에 주의할 필요가 있다. 계면활성제의 수용액 중에 있어서의 분자 상태에 대해 가장 깊게 연구한 것은 비누로, 비누의 단 분자는 수용액 중에서는 보통의 무기 전해질과 같이 해리된 것도 존재하지만, 해리하지 않은 상태로 존재하는 것이 5~50개다.

이것들이 회합하여 마치 콜로이드와 같은 상태로 존재하며, 이것은 해리된 것과 그림과 같은 평형상태를 유지하면서 용해되어 있다고 한다.

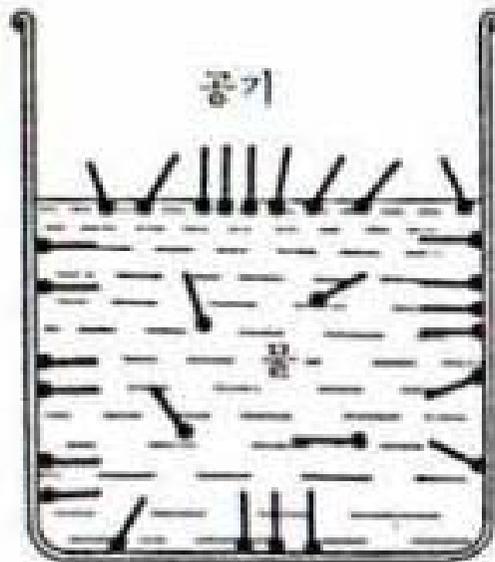
여기서 여러 분자가 회합되어 생성된 것을 미셀(Micelle)이라고 하는데, 미셀은 해리되지 않은 중성 미셀과, 중성 미셀이 해리하여 생성된 미셀 즉 이온 미셀이 평형을 이루고 있다.

계면활성제의 희박용액(CMC이하)과 농후용액(CMC이상)의 모델

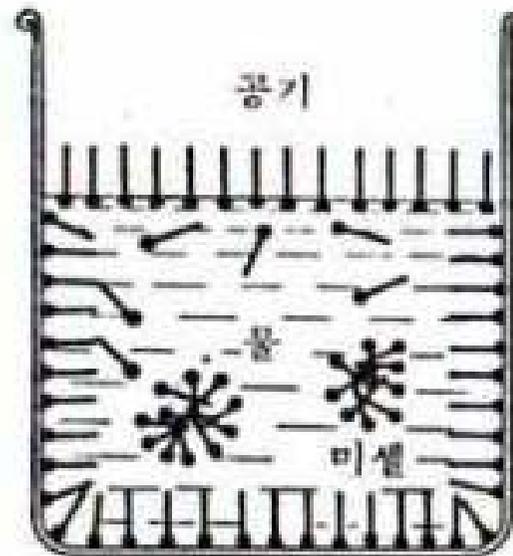


중성 미셀

이온 미셀



cmc 이하 농도의  
계면 활성제 수용액



cmc 이상 농도의  
계면 활성제 수용액



## HLB( Hydrophile Lipophile Balance)

계면활성제는 친수성과 친유성기를 동시에 가지고 있으므로 그 성질이 친수성인가 친유성인가를 나타내는 상대적 세기를 나타낸 것이 HLB이다. 에틸렌옥사이드가 부가된 계면활성제에 대해 0에서 20의 값을 부여한 것으로 HLB값이 작을수록 소수성이 큰 계면활성제, 클수록 친수성이 큰 계면활성제로 분류한다. 단, HLB값은 비이온 계면활성제에만 적용이 가능하다.

● 비이온 계면활성제의 HLB 산출방법

$$\begin{aligned} & (\text{친수성 부분의 분자량} / \text{비이온계면활성제의 분자량}) \times (100/5) \\ & = \{ \text{친수기의 무게} / (\text{소수기의 무게} + \text{친수기의 무게}) \} \times (100/5) \\ & = (\text{친수기의 무게} \%) \times (1/5) \end{aligned}$$

● polyethylene glycol형 비이온 계면활성제의 HLB 산출방법

$$\text{HLB} = E / 5$$

(E = polyethylene glycol 부분의 무게 %)

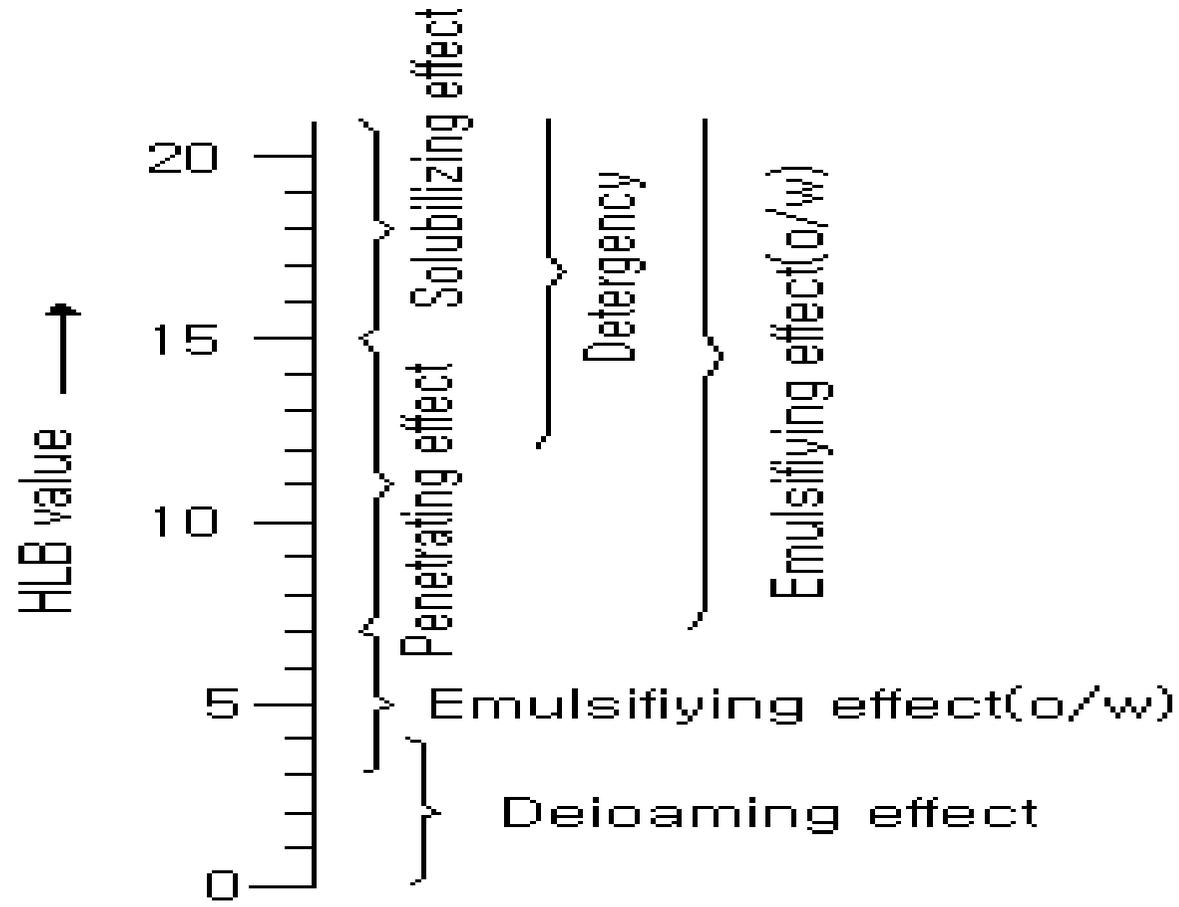
● polyhydric alcohol형 비이온 계면활성제

$$\text{HLB} = 20 \{1 - (S / A)\}$$

(S : 다가 alcohol ester의 비누화 값, S.V)

(A : 지방산의 산가, A.V)

친수기를 전혀 소유하지 않은 paraffine과 같은 화합물은 HLB = 0 이고, 소수기를 전혀 소유하지 않은 polyethylene glycol과 같은 화합물은 HLB = 20 이다.



계면활성제의 성질 및 HLB의 상호 관계





HLB는 계면활성제의 거동, 성능 등을 총괄적으로 나타낼 수 있다. 따라서 같은 종류의 계면활성제일지라도 이 균형이 달라지면 어떤 것은 세제로서 적당하고 어떤 것은 침투제로서 적당하며 또 어떤 것은 유화제로 최고의 성능을 보이거나 어떤 것은 유화 파괴제로 사용될 수 있다.

● HLB 값에 대한 유화제의 물속에서의 거동

HLB 범위	물에 첨가되었을 때의 거동
1~3	물에 전혀 분산되지 않음
3~6	약간 분산됨
6~8	격렬하게 교반한 후 우유빛으로 분산됨
8~10	안정하게 분산됨
10~13	약간 뿌연 상태로 분산됨
13이상	맑은 용액을 이룸

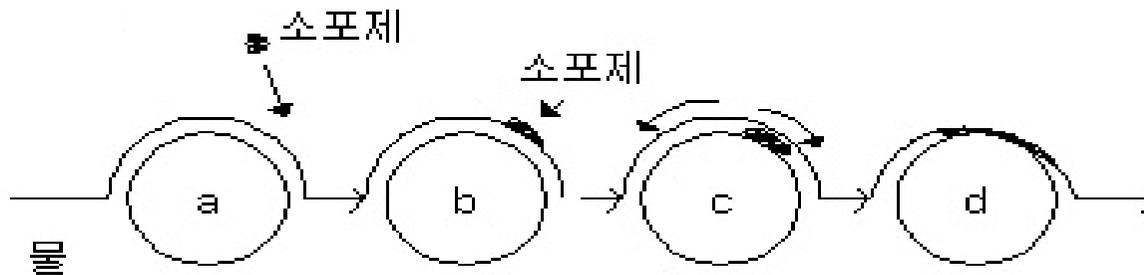
## 주요 계면활성제의 HLB

분류	비이온 계면활성제	상품명	HLB
다가알코올 에스테르 (소수성 유화제)	Sorbitan laurate	Arlacel 20	8.6
	Sorbitan palmitate	Arlacel 40	6.7
	Sorbitan stearate	Arlacel 60	4.7
	Sorbitan oleate	Arlacel 80	4.3
	Sorbitan trioleate	Arlacel 85	1.8
EO부가물 다가알코올 에스테르 (친수성 유화제)	POE(20) Sorbitan laurate	Tween 20	16.7
	POE(20) Sorbitan palmitate	Tween 40	15.6
	POE(20) Sorbitan stearate	Tween 60	14.9
	POE(20) Sorbitan oleate	Tween 80	15.0
	POE(20) Sorbitan trioleate	Tween 85	11.0

## 계면활성제의 성질

기포는 기체가 얇은 액체의 막에 싸여 있는 것이다. 공기는 물에 대한 상용성이 적으므로 공기가 수중에 작은 입자로 존재하는 것은 두 상의 접촉 면적이 넓어지는 것으로 매우 불안정한 상태이다. 따라서 공기 방울은 곧 분산되어 물 밖으로 나온다. 이때 계면활성제가 첨가되면 두 상의 접촉 면적이 어느 정도 커져도 안정한 상태로 된다. EK라서 계면활성제가 섞여 있는 물, 예를 들면 비눗물이나 샴푸 같은 것은 문질러서 공기와 물이 접촉을 많게 하여 상호 접촉면적을 늘려주면 많은 거품을 만든다.

그러나 계면활성제 중에는 일단 생성된 거품을 소멸시키는 소포작용을 하는 것도 있다. 계면활성제 중에서 소수성이 강한, 다시 말하면 표면장력이 아주 작은 것은 반대로 소포작용이 있다. 기포는 공기가 얇은 막의 물로 둘러싸인 것으로 소포를 하려면 기포를 터트리면 된다. 소포제는 소수성이 강하므로 물과 만나면 물과 접촉면적을 적게 하고자 한다. 위 그림의 a는 생성된 거품이다. 여기서 소포제를 넣으면 거품 표면에 소포제가 만나서 f처럼 된다. 이때 소포제가 소수성이라도 거품 표면에 닿을 수 있는 정도의 친수성은 있어야 된다. 곧 c처럼 소포제가 닿은 부분은 물이 멀리하려 하므로 d와 같이 거품은 터지고 만다.





## 유화와 유화 파괴

서로 불완전하게 혼합되거나 전혀 혼합되지 않는 2가지 액체로 구성된 분산계에서 한 액체가 다른 액체 속으로 미립자로 분산되어 있고 그 입자 크기가  $0.1\mu$  이하일 때를 콜로이드라 하고,  $0.1\mu$ 에서 수 $\mu$  정도의 크기일 때는 에멀전 혹은 유제라고 한다. 또한 미립자 상으로 분산된 액체를 불연속상 혹은 내상이라고 하며, 그것을 둘러싼 주변의 상을 연속상 혹은 외상이라 한다. 연속상이 물이고 기름이 불연속상인 경우를 수중유계라고 하며, 그 반대의 경우를 유중수계라고 하는데 조건에 따라서 그 구별이 분명치 않은 이중 유제의 경우도 있다. 또한, 불연속상이 고체 미립자인 경우에는 현탁액이라고 하며, 불연속상이 공기 혹은 가스일 때에는 거품이 되므로 에멀전과 거품은 매우 유사성이 크다. 또한 연속상이 고체이며 그 속에 불연속상으로서 기체가 존재할 때는 해면상이라고 하며, 연속상이 기체이고 고체가 분산되어 있을 때는 연상이라고 하고, 기체에 액체가 분산되어 있을 때는 안개상이라고 한다. 공업용으로 사용되고 있는 에멀전은 대개  $10^{-4}\text{cm}$  이하로, 입자의 형상은 반드시 일정하지는 않지만 계면 장력에 의해 계면의 표면적을 최소화 하려는 경향이 강하므로 대개 공 모양을 이룬다.



그런데 에멀전이 O/W형인지 W/O형인지는 전기전도도를 측정해 보면 알 수 있으며 물 또는 기름을 첨가하면 O/W형에서는 물에 의해 희석이 되고 W/O형에서는 기름에 의해 희석이 되나, 그 반대의 경우는 균일한 분산이 얻어지지 않으므로 쉽게 구별할 수 있다. 다른 방법으로는 수용성 염료를 첨가하면 O/W형 에멀전에서는 물에 쉽게 분산이 되므로 바로 유제가 착색되어 간단히 확인할 수 있게 된다.

### ● 유화제

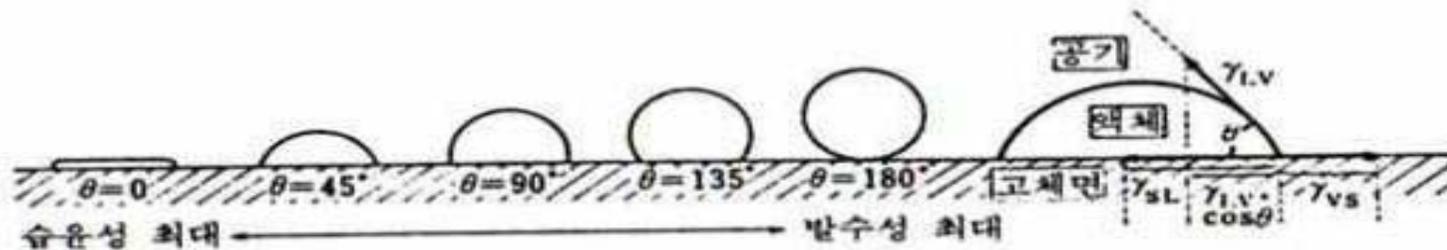
서로 불용성 혹은 일부 가용성인 액체는 흔들, 교반, 충격, 초음파 등과 같은 물리적인 방법으로 유화 시키는 경우도 있지만, 이 방법으로 얻은 에멀전은 매우 불안정하고 단 시간 내에 분산된다. 즉 열역학적으로 미립자는 계면 에너지를 방출하고 큰 입자로 되려는 경향이 있으므로, 이것을 방지하기 위해서는 계면 활성제를 첨가하여 표면장력을 저하시켜 응집되는 것을 억제해야 한다. 이런 목적으로 사용되는 계면 활성제를 분산제 또는 유화제라고 하는데 여러 가지 기계적 방법에 의한 유화생성을 용이하게 하는 동시에 에멀전의 안정성을 높이는 역할을 담당한다. 유화제로서는 HLB 8~18인 것은 O/W형 에멀전에, 4~7은 W/O형 에멀전에 적합하다고 하는데 일반적으로 계면 활성제의 친수기가 수화성 및 이온성이 강할수록 O/W형 에멀전에 적합하고, 이와 반대로 친유성이 강할수록 W/O형 에멀전에 적합하다. 고분자 유화제는 유화 입자 표면에 피막을 생성함과 아울러 액의 점도를 상승시키는 경우도 많다. 또한, 여러 가지 유화제의 혼합물이 좋은 유화제로 작용하는 경우도 많다.

## 습윤과 방수

액체를 고체 표면에 한 방울 떨어뜨리면 고체의 종류, 표면의 거칠기 정도, 액체 반응의 계면 장력 및 점도에 따라 표면에 넓게 퍼지는 경우, 즉 습윤되는 경우와 반구형 또는 거의 구형에 가까운 상태로 정지하는 경우로 구별된다. 액체가 고체 표면에 완전히 퍼질 때는 접촉각  $\theta$ 는  $0^\circ$ 이며 구형으로 있을 때는  $180^\circ$ 에 가깝게 된다.

$\theta=0^\circ$ 일 때는 액이 자유로이 퍼지며,  $\theta \neq 180^\circ$ 의 경우에는 고체 표면에 부착되는 것이라 하였는데, 이  $\theta$ 값은 액체 방울의 크기와는 무관하다.  $\theta$ 는 액체의 습윤성과 매우 밀접한 관계에 있다.

계면 활성제는 계면 장력을 저하시켜 접촉각  $\theta$ 를 작게 함으로써 습윤성을 좋게 하므로 섬유(세정, 염색, 풀베기), 농약(살균 살충제의 전착), 피혁(유연화), 도료(안료의 혼합, 박리), 광업(부유 선광, 분진 제거) 등 공업적으로 널리 쓰인다.





## 습윤성

습윤제와 침투제는 섬유, 직물 등의 표면에서 습윤이 빠르게 진행되어 내부로의 침투를 촉진하기 때문에 섬유 공업에 가장 많이 사용되고 있지만 그 사용 목적에 따라서 습윤 . 침투 이외에도 여러 가지 조건이 요구 된다.

### ● 분자 구조와 습윤성 사이의 관계

- ① 같은 배열인 계면 활성제의 습윤성은 알카리의 탄소 수에 따라 변하며, 어느 점에서 최고값을 보이나 이때의 탄소 수는 세제의 경우보다 매우 작다.
- ② 같은 계열, 같은 탄소수의 계면 활성제에서는 알킬기에 곁가지가 많을 수록 좋다.
- ③ 친수기가 분자의 중앙에 결합된 것이 습윤성이 좋으나, 또 다른 친수기를 추가로 도입하면 습윤성은 일반적으로 저해된다.
- ④ 친수기는 세제에 사용되는 것보다도 이온성이 강한 것이 좋다.
- ⑤ 중성염을 첨가하면 습윤성은 증가하나, 어느 정도 한계가 있다. 비이온 계면 활성제는 그 영향을 심하게 받지 않는다.



## 방수

접촉각이  $180^\circ$  에 가까워질수록 고체 표면에서의 부착성이 작게 되는데 이것은 액체 특히 물의 경우에도 고체면의 소수성에 크게 관계된다. 목면, 양모 등으로 만든 섬유, 직물, 종이 목재 그 밖의 친수성 고체 표면에 접촉각  $\theta$  를 크게 하는 물질의 피막을 인위적으로 생성 시켜 표면의 소수성을 크게 함으로써 습윤을 방지하는 방법을 방수 처리라고 한다.



## 때와 세정

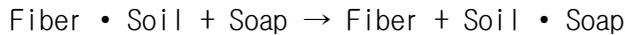
계면 활성제의 가장 현저한 특징은 세정으로, 가장 중요한 용도이기도 하다. 그러나 계면 활성제의 세정작용 기구는 충분히 밝혀 지지 않았으며, 세정의 대상물 즉 때의 종류도 광범위하므로 때와 세정과의 관계는 간단하지 않다. 오래전부터 세정에 사용된 계면 활성제의 종류는 매우 많으나, 그 중에서도 섬유 산업용, 화장비누, 가정용세제 등에 소비되는 것이 대부분이므로, 이 방면에 관한 연구가 특히 많다.

조성	성분(%)	세정의 난이도
요소	5~7	수용성이므로 쉽게 제거 가능
식염	15~20	
단백질(피부)	20~25	물에 녹지 않으나 입자상의 경우 제거가 쉬움
탄수화물(전분, 섬유질)	약20	
지방, 지방산, 납, 광유	5~10	미분상으로 물에 불용성으로 제거가 어려움
안료, 매연, 산화물, 규산염, 탄산염	25~30	

# 세정 기구

때의 종류는 매우 다양하며 세정의 난이도도 큰 차이가 있다. 그러나 때 중에서 가장 많은 것은 기름때와 분체 형태의 고체 때이지만, 실제로는 이것이 혼합되어 그리스 상으로 되는 경우가 많으며 이와 같은 때는 제거하기가 매우 어렵다. 그래서 때를 제거 하는 데에는 계면 활성제 즉 세제를 사용하고 있으며 세제가 때를 제거 하는 방법은 기포, 유화, 습윤, 팽윤, 분산, 침투 등 이외에도 전기적 효과가 관여하므로 간단히 설명하기는 불가능 하다 볼 수 있다.

● 비누의 세정기구로서의 때 반응식(Soil equation)

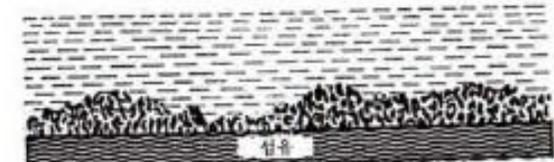
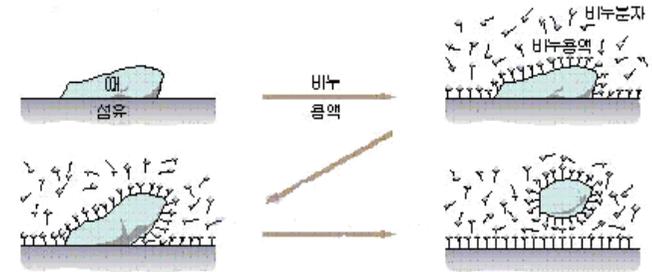


(섬유 · 때) (비누) (섬유) (때 · 비누)

비누의 전하를 띤 미셀이 때의 분산을 높이는 것이며, 비누의 세정 작용은 때를 섬유로부터 분리, 재흡착 방지, 때의 유화 및 가용화, 보호 콜로이드 등의 여러 가지 복합적인 작용의 결과이나, 비누는 물론 다른 계면활성제가 모두 이와 같은 종합적인 작용을 동시에 갖고 있다고는 볼 수 없다.

● 기름때

세정의 조건에서 액상으로 된 기름때는 현미경으로 보면 두께가 고른 층으로 부착되어 있는데, 친유성이 강한 합성 섬유 특히 폴리에스테르 섬유 속으로 기름때가 녹아 들어가기 쉬우므로 세정이 곤란하며, 친유성이 적은 목면의 경우도 세정조건에서는 다량의 기름을 함유하고 있는 것이 증명 되었다. 이와 같은 때 물은 직물에 세제를 가해 세정하면 계면 활성제에 의해 기름 성분이 섬유 표면에서 떨어져 나와 기름 입자로 물속에 분산되는 것은 현미경으로 확인 할 수 있다.



물을 가해도 그것만으로는 충분히 습윤성이 얻어지지 않는다.



세제를 가하면 물과 때의 간극에 침입한다