

세탁세제를 위한 신규 유기 표백활성제인 Decanoyloxyethoxycarbonyloxybenzenesulfonate의 합성과 평가

조원구[†] · 이창우* · 오경희*

전주대학교 대체의학대학 건강자원학부, *LG 생활건강 기술원 HC.연구소
(2007년 8월 1일 접수, 2008년 2월 26일 채택)

Synthesis and Evaluation of Novel Organic Bleach Activator (Decanoyloxyethoxycarbonyloxybenzenesulfonate) for Laundry Detergents

Wan Goo Cho[†], Chang Woo Lee*, and Kyung Hee Oh*

College of Alternative Medicine, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

*LG H&H Research Institute, Daejeon 305-343, Korea

(Received August 1, 2007; accepted February 26, 2008)

오염물질을 세탁하는 과정에 있어서 보다 효과적으로 오염물질을 제거하고 표백효과를 부여하기 위해서는 기존의 계면활성제만으로는 한계가 있어 추가적으로 표백과정을 거친다. 본 논문에서는 가장 일반적으로 사용되는 표백활성화제인 TAED (tetraacetylenediamine)와 신규로 합성한 표백활성화제(OBA, organic bleach activator, decanoyloxyethoxycarbonyloxybenzenesulfonate)를 비교 평가하였다. 합성한 OBA의 안정성을 개선하고자 제오라이트와 폴리옥시에틸렌 글리콜을 사용하여 코팅처리 한 결과 우수한 안정성을 보였다. OBA는 저온(20 °C)에서도 우수한 표백효과를 나타냈으며 TAED에 비하여 미생물 분해율이 88%인 물질로 OECD기준(60%) 대비 쉽게 생분해되었다. 세탁과정 중에서 무좀균이나 황색포도상구균에 대해서도 우수한 살균력을 나타내었다.

Not all types of soil occurring on household fabrics can be removed by simple washing with normal surfactants. In order to achieve a satisfactory cleaning effect, an additional treatment step, called bleaching, is required in such cases. Currently, the best known bleach activator is tetraacetylenediamine (TAED). In this study, we synthesized a novel organic bleach activator (OBA), decanoyloxyethoxycarbonyloxybenzenesulfonate. For stabilizing the OBA, it was coated with zeolite and polyethylene glycol. It is found that the stability was enhanced and OBA shows good cleansing and bleaching effects even in cold water (20 °C). OBA also shows easy biodegradability with 88% in the condition of OECD standard. During the cleansing process, OBA shows excellent microbiological effect against *T. mentagrophytes* and *S. aureus*.

Keywords: bleach activator, laundry detergent, coating, biodegradability, *T. mentagrophytes*, *S. aureus*

1. 서 론

가정의 섬유에 발생하는 모든 종류의 오염을 일반세제와 기계-물리적 방법 등의 간단한 세탁으로 완전히 제거할 수는 없다. 만족스러운 세정효과를 얻기 위해서는 표백이라는 부가적인 처리과정이 필요하다.

여기서 표백이라는 것은 어떤 색상이나 대상물이 밝은 방향으로 변화되도록 유도 하는 것을 포함하는 넓은 의미로서, 물리적으로는 빛의 흡수에 의해 가시광선의 반사율이 증가되는 것을 나타낸다[1].

표백효과는 표백 대상물에 부착된 염료나 오염을 특정적으로 변화시키거나 제거시키는 기계적, 물리적, 화학적 방법을 통해 일어난다. 세정과 정에서 이들의 작용은 동시에 그러나 영향력은 서로 다양하게 나타나며, 각각의 상대적 중요성은 존재하는 오염과 색상 물질의 성질에 의해 결

정된다. 기계적/물리적 메커니즘은 일차적으로 입자 오염과 고체 유성 오염의 제거에 효과를 나타내고, 화학적 표백은 섬유에 부착된 유색의 세정되지 않은 오염과 얼룩을 제거하는 것으로 착색물질의 산화와 환원에 의한 분해 작용으로 일어난다. 세탁용 제품에는 산화표백이 많이 이용되고 있다.

표백효과의 정도는 표백제의 종류와 이들의 산화 퍼텐셜과 농도뿐만 아니라 세정과 행균 과정에서의 잔류 시간, 세정 온도, 표백 대상 오염의 종류, 섬유의 성질을 포함하는 다양한 요인에 의해 좌우된다.

가정과 업소용 세탁물의 표백 오염은 일반적으로 야채나 과일류에서 유래된 것으로 일차적으로는 폴리페놀계 화합물 등의 다양한 물질로 이루어져 있다. 화장품, 모발 염색제, 잉크에 함유된 염료도 중요하다. 혈액 역시 표백 오염이며 때로는 제거가 쉽지 않은 경우도 있다. 세정과 행균 과정에서의 산화 표백은 과산화 표백과 과염소 표백의 두 가지 방법이 주

[†] 교신저자(e-mail: wgcho@jj.ac.kr)

로 사용되며, 세탁온도가 높은 지역은 과산화 표백이 일반적이고, 저온 세탁을 하는 지역은 과염소 표백을 선호한다. 이들은 지역별 세탁습관에 따라 크게 좌우된다. 과산화물은 유럽을 비롯한 많은 지역에서 가장 많이 사용되는 과산화 표백이다. 과산화수소는 초기에는 산업용 표백제로 섬유, 펄프, 제지산업에서 대규모로 사용되었으며 알칼리 매체에 의해 활성 중간체 과산화수소 음이온으로 전환된다. 이때 생성되는 산소자유기 음이온(perhydroxyl anion)은 표백오염과 얼룩을 산화시킨다. 과산화수소의 일반적인 원천은 과붕산나트륨과 과탄산나트륨으로 과붕산나트륨에서는 과붕산나트륨·4수염($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 과붕산나트륨·1수염($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)이 주로 사용된다[2]. 최근 개발된 과붕산나트륨·1수염은 저장 안정성을 증대시켰으며, 이들은 장기간 높은 온도의 저장에서도 분말세제에 덩어리짐을 발생시키지 않아 대기온도가 높은 국가의 세탁세제용 표백 성분으로 더욱 적합하다. 과붕산나트륨·1수염은 명칭과 달리 결정 내에 물을 함유하고 있지 않다. 과탄산나트륨은 생태적 이유로 붕소의 사용이 금지되거나 제한되고 있는 국가에서 중요성이 증대되고 있다. 과탄산나트륨은 과붕산나트륨과 달리 피옥시하이드레이트를 가지고 있다. 표백제로서 우수한 저장 안정성을 얻기 위해서는 코팅되거나 안정화된 과탄산나트륨을 사용해야 한다. 또한 이들을 분말세제의 처방 성분으로 사용하기 위해 pH, 온도, 저장 안정성 등 최적의 조건을 비교해 볼 필요가 있다[3-5]. 차아염소산은 저온 세탁을 하는 많은 국가에서 표백제로 사용되고 있다. 알칼리 수용액에서 차아염소산 음이온으로 전환되며 일반적으로 차아염소산 나트륨의 희석용액은 활성염소의 원천으로 이용된다.

차아염소산 나트륨은 온도에 관계없이 세탁과 헹굼 과정에서 모두 사용할 수 있으며, 매우 낮은 온도에서도 효과적인 표백과 살균효과를 나타낸다. 그러나 차아염소산 나트륨의 큰 반응성과 매우 높은 산화 퍼텐셜 때문에 염소에 대한 안정성이 약한 직물의 색상과 대부분의 형광증백제에 문제를 일으킨다.

60 °C 이하의 세탁온도에서 과붕산나트륨이나 과탄산나트륨이 만족할 만한 표백 효과를 얻기 위해서는 유기표백활성화제(OBA, organic bleach activator)가 일반적으로 이용된다.

표백활성화제는 pH 9~12의 세정 용액에서 과산화수소와 반응하여 유기 퍼옥실 산을 생성하고, 이 중간체는 과산화수소보다 상대적으로 높은 산화 퍼텐셜을 가지고 있어 저온에서 효과적인 표백 성능을 나타낸다. 실제 세탁과정에서 생성되므로 농도가 낮아 섬유의 염료나 형광증백제에 주는 영향은 차아염소산 나트륨보다는 덜 강력하다.

지금까지 매우 다양한 표백활성화제가 연구되어 TAED (tetra acetyl ethylene diamine)와 NOBS (sodium *p*-nonanoyloxybenzene sulfonate)가 주로 사용되고 있으나 찬물 세탁에서의 표백 성능 등에 문제점을 보이고 있다[6-8]. TAED는 유럽에서 NOBS는 미국과 일본에서 주요 표백활성화제로 사용되고 있다. 우리나라에서도 표백 시스템으로 과탄산나트륨과 TAED가 주로 사용되고 있으며 표백활성화제는 저온 표백효과를 증대시키는 것 이외에 실제 세탁과정에서 생성되는 과산의 살균효과로 세탁물의 위생상태 향상에도 크게 기여하고 있다[9,10].

본 실험에서는 새로운 OBA를 합성하여 안정화하고 기존의 원료와 표백효과, 세탁효과 그리고 살균효과를 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약

데칸산, 에틸렌글리콜, 디포스젠, 염화메틸렌, 황산마그네슘, 수산화나트륨, 염화나트륨, 제오라이트는 Aldrich chemical Co. (USA)에서 구입하여 사용하였다. 톨루엔설펜산은 Kanto chemical Co. (Japan)에서 구

입 사용하였으며 프로필렌글리콜은 Dow Chem. (USA)에서 구입하였다. 소듐 하이드록시벤젠설펜레이트, 디셀파인블루 VN, 염화디미늄, 클로로포름, 히아민, 과탄산나트륨은 Sigma chemical Co. (USA), TAED는 Jinke Chemical Co. (China)에서 구입 사용하였으며 폴물(grass contaminant, 8 × 8 cm, EMPA164, WFK Co., Germany), 고추기름(red pepper contaminant, 8 × 8 cm, wfk10p, WFK Co., Germany) 오염은 각각 표준 오염포를 사용하였다. *T. mentagrophytes* (ATCC 9642)와 *S. aureus* (ATCC 65389)의 2종의 균주를 사용하였으며 세균 배양을 위한 배지는 nutrient broth & agar (NA배지, Difco, USA)에 접종, 35 °C에서 24 h 동안 배양된 균주를 멸균한 식염수에 각각 현탁시켜 접종균으로 사용하였다. 증류수(Milli-Q, Millipore, 프랑스)는 순수한 것을 사용하였다.

2.2. 기기

새로운 표백활성화제를 합성하기 위해서 유리 반응기(three neck round bottom flask)를 사용하였고, 코팅 장치는 유동화 베드(Model: GPCG2 LabSystem, Glatt, Germany)를 사용하였으며 세탁과 표백실험을 위해서는 세척력 시험기(Model: 7243ES, Testfabrics Inc., USA)와 색차계(Model: CR300, Minolta, Japan)를 사용하였다. 코팅 상태를 확인하기 위한 방법으로 전자주사현미경(Model: S-2250N, Hitachi Co., Tokyo, Japan)을 사용하였으며 생분해도 측정을 위해서는 BOD 측정계(Hach. Co., USA)를 사용하였다.

2.3. OBA(decanyloxyethoxycarbonyloxybenzenesulfonate)의 합성

2.3.1. 2-하이드록시에틸데카노에이트의 합성

교반기, 온도계 및 콘덴서가 부착된 증류장치의 플라스크에 데칸산 172.0 g과 과량의 에틸렌글리콜 186.0 g을 투입하고 톨루엔설펜산 0.4 g을 가하여 상압에서 90 °C로 2 h 반응 후 압력을 30 torr로 하여 반응 중 생성되는 물을 제거하면서 2 h 동안 에스테르화 하였다. 얻어진 반응물에 증류수 100.0 g을 투입하고 10 min간 교반한 후 층 분리하여 아래층을 제거하고 다시 증류수를 150.0 g을 가하여 20 min간 교반한 후 층 분리된 아래층을 제거하고 수분을 제거하여 제조하였다. 반응이 끝난 후 반응물의 분석은 AOCS 분석법(official method Te 2a-64, 1987)으로 산기를 측정하였다. 반응물 중의 지방산 모노에스터의 함량은 93% 이상 이었고 디에스터 5%, 지방산의 분량은 1% 미만이었다.

2.3.2. 2-클로로카보닐 옥시에틸 데카노에이트의 합성

하이드록시에틸데카노에이트 33 g과 디포스젠 17.0 g을 4 °C에서 염화메틸렌 50 mL을 가하여 용해한 후 아민 존재 하에서 2 h 반응하였다. 이어서 물을 이용하여 유기층을 분리한 다음 황산마그네슘을 이용하여 수분을 제거하였다. 감압 증류를 통하여 용매를 제거하고 건조하여 갈색의 2-클로로카보닐 옥시에틸데카노에이트 41.7 g을 얻었다.

2.3.3. OBA의 합성 및 구조 확인

수산화나트륨 10.5 g과 나트륨 4-하이드록시벤젠설펜산 61.2 g을 실온에서 증류수 120 mL에 용해한 후 2-클로로카보닐 옥시에틸데카노에이트 73.4 g을 첨가하고 60 °C에서 2 h 교반하였다. 실온으로 냉각한 후 여과하여 용매와 염화나트륨을 제거한 후 건조하여 109.4 g의 흰색 고상의 OBA를 제조하여 NMR로 구조를 확인하였다(Figure 1).

2.4. OBA의 안정화(코팅)

90 °C로 가열된 공기가 도입되고 있는 유동층 건조기의 유동화 베드에

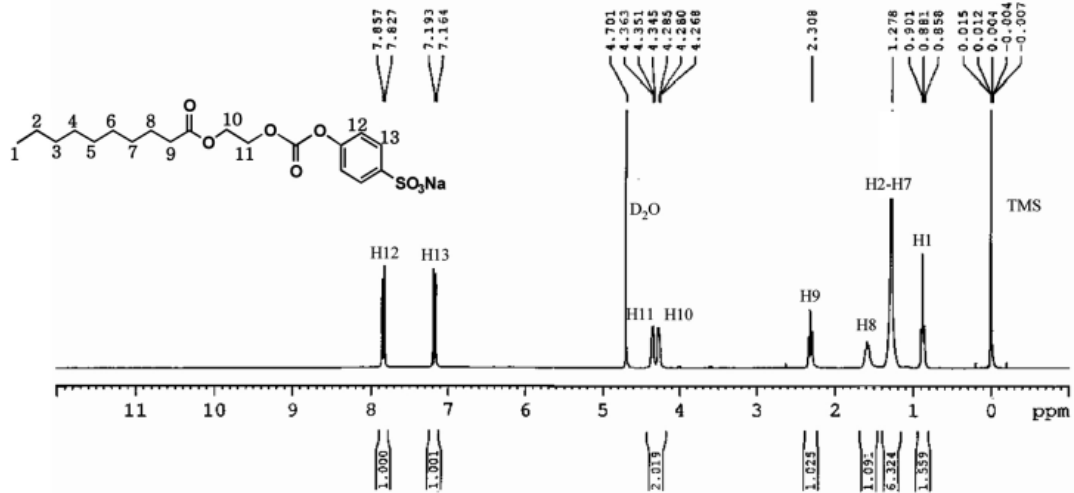


Figure 1. NMR chart of OBA.

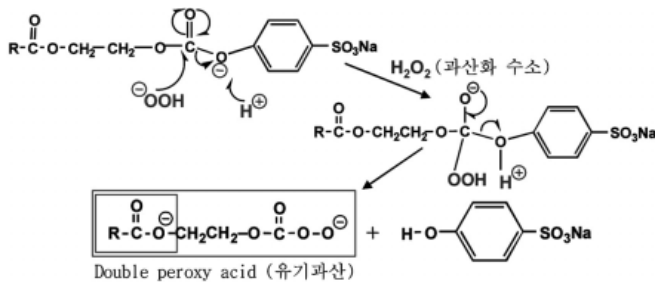


Figure 2. Bleaching mechanism of OBA.

80~100 mesh 크기의 염화나트륨 과립 100.0 g을 도입시키고 OBA 300.0 g을 물에 녹여 얻은 16.0 wt% 농도의 수용액 1875.0 g을 염화나트륨 과립에 직접 코팅시키고 건조시킨 후 세울라이트 및 폴리에틸렌글리콜의 무게비가 2 : 1인 혼합물을 수상에 분산 용해하여 OBA 화합물의 중량비 대비 14.0 wt%가 증량될 때까지 코팅시킨 후 90 °C에서 10 min 간 추가 건조시킨 후 유동화 베드의 온도가 70 °C 미만일 때 온도 낮추어 코팅된 OBA 입자를 제조하였다.

2.5. 안정성 평가방법(Epton 법)

계면활성제의 농도를 결정하는 방법으로는 ASTM D3049법을 사용하였다[11]. 이 방법은 음이온성 염료인 디셀파인 블루 VN과 음이온성 염료인 염화디미늄의 혼합물을 종말점 측정의 지시약으로 사용하는 방법이다. 즉 시료를 증류수에 녹여 100 mL 희석액을 제조한 후 10 mL를 취하여 실린더에 넣고 10 mL의 클로로포름과 10 mL의 지시약 혼합물을 첨가한다. 이 시료를 4 mM의 히아민 1622 용액으로 적정하였다.

2.6. 표백효과 측정

1 L 용량의 세탁수 기준으로 일반적인 세탁세제 베이스 및 과탄산나트륨에 각각의 4%의 표백활성화제를 혼합한 평가견본을 이용하여 세척력 측정기로 오염포를 세척 후 건조하여 색차계로 세척 전후 오염포의 색차값을 측정하여 표백성능을 비교 평가하였다. 평가 조건은 평가 시료 함량 1 g을 기준으로 표백활성화제 0.044 g, 과탄산나트륨 0.11 g, 세탁세제 0.946 g을 사용하였고 오염포의 종류는 각각 풀물(grass)오염, 고추기름(red pepper) 오염포를 사용하였으며 세탁조건은 세탁수 경도 500 ppm

CaCO₃, 세탁조 회전수 1000 rpm 및 세탁시간은 10 min을 기준으로 하였다. 세탁 온도는 각각 20, 40, 60 °C에서 실험하였다.

2.7. 살균효과 평가

실험에 사용한 균주는 무좀균(*T. mentagrophytes*), 황색 포도상 구균(*S. aureus*)이며 증식 배지는 Nutrient Broth & Agar를 사용하였다. 배양조건은 황색 포도상 구균은 37 °C에서 48 h, 무좀균은 30 °C에서 7일간 배양하였다. 살균효과의 평가는 배양액 2%를 아가 배지에 접종한 후 2 h 추가 배양 후 균수를 세었다.

2.8. 안전성 평가방법

저온유기표백활성화제 OBA를 세탁세제 첨가물로 사용될 때 수계 및 생체에서의 안전성을 확인하기 위한 미생물 분해시험 및 생분해도를 22 ± 2 °C의 온도에서 28일간 OECD 시험법(ready biodegradability: OECD 301A F)에 따라 BOD (biological oxygen demand) 측정계를 이용하여 대조군인 소듐아세테이트의 분해율로 측정하였다[12].

3. 결과 및 고찰

저온 표백활성화제인 음이온계 설포나트륨 화합물 OBA를 매 단계에 걸쳐 수율이 90% 이상으로 합성하였으며 최종 음이온 함량을 Epton법으로 분석한 결과 85% 이상으로 고순도의 표백활성화제 합성할 수 있었다. OBA는 수용액 중에서 과탄산나트륨으로부터 발생하는 과산화수소와 반응하여 유기과산을 생성하게 되는데 TAED의 과산화산은 섬유에 전달되어 오염에 직접 작용하는 것보다는 세탁수에 단순 용해되어 작용하게 되므로 세탁물의 얼룩 때/찌든 때에 대한 직접적인 효과를 보기가 힘들고 특히 저온에서 표백작용이 낮았다. 반면에 OBA구조에서 발생하는 긴 알킬기를 가진 표백 성분인 유기과산은 섬유에 대한 흡착력이 우수하여 친수성 오염뿐만 아니라 친유성 오염물질로 집중적이고 효과적으로 표백 성분이 전달된다. 또한 분자구조상 유기과산이 이중으로 발생하도록 디자인하여 보다 효과적인 표백작용이 가능하였다(Figure 2).

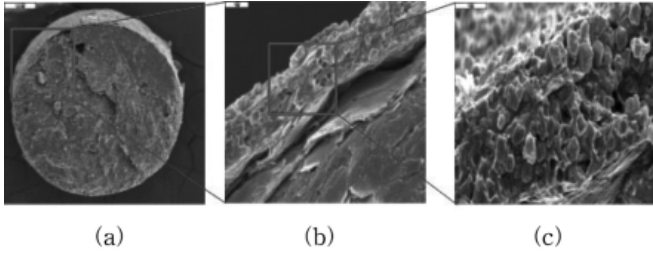


Figure 3. Structure of coated OBA with SEM. (a) coated OBA granule (×200), (b) coated layer (×2500), (c) coated layer (×5000).

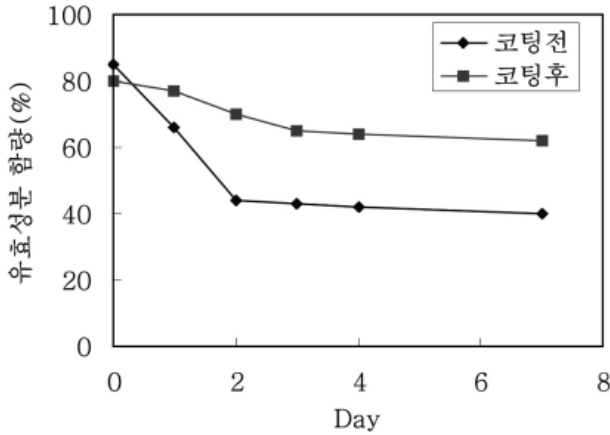


Figure 4. Stabilities of coated OBA and not-coated OBA (measurement of oxygen content).

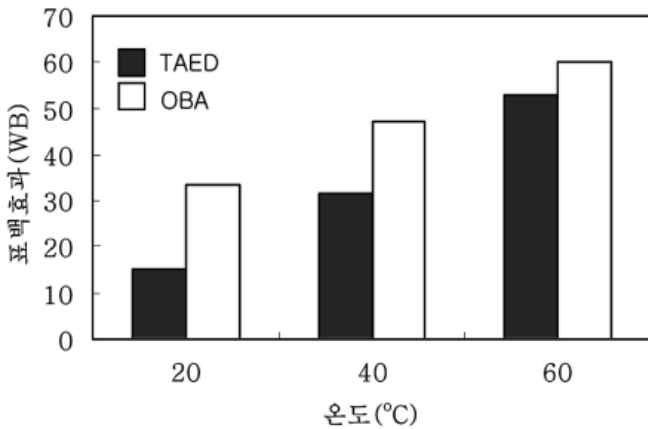


Figure 5. Bleaching effect of powder detergent with OBA or TAED versus temperature (grass contaminant).

3.1. 코팅 결과

제오라이트와 폴리에틸렌글리콜을 이용하여 OBA를 코팅한 후 그 입자의 단면을 SEM으로 확인하였다(Figure 3). 코팅된 OBA 입자는 1.0~1.2 mm의 직경을 갖는 입자형태(a)를 보였고 (b)와 (c)에서 6~8 μm의 균일한 두께로 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 안정성 평가

코팅된 OBA 입자의 안정성을 확인하기 위해 여름 장마철과 유사한 30 °C, 상대습도 80% 조건에서 시간별 음이온 함량을 Epton법으로 측정하였다.

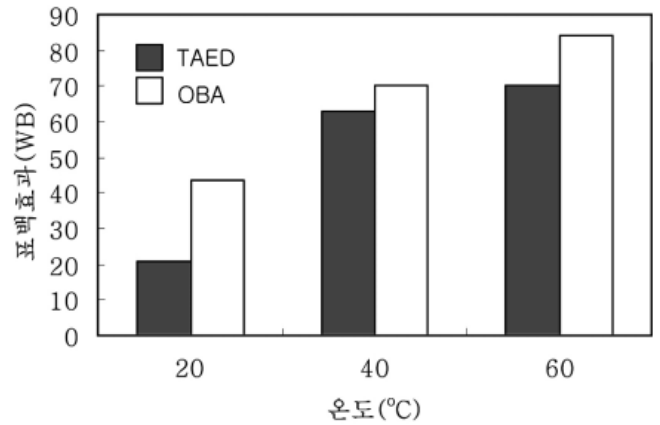


Figure 6. Bleaching effect of powder detergent with OBA or TAED versus temperature (pepper oil contaminant).

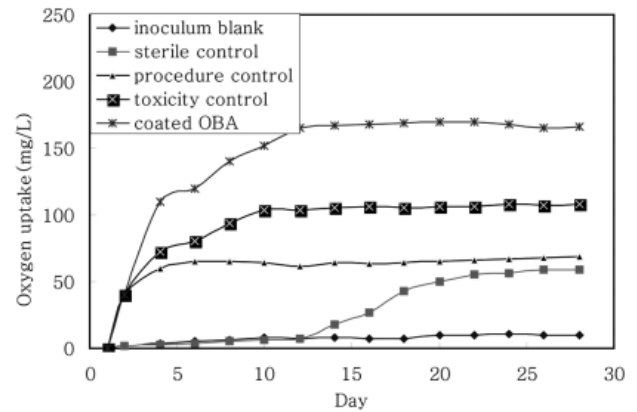


Figure 7. Oxygen uptake versus time.

2일 경과 후 OBA 입자의 코팅 유무에 따라 유효성분 잔존 함량에 유의차를 보이며 7일이 경과 후에는 코팅된 입자가 코팅되지 않은 입자에 비해 54% 안정성 향상을 나타내었다(Figure 4).

OBA 파우더를 유/무기 복합소제로 코팅함으로써 제품 내 안정성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 세탁수 내에서의 복합소제 상호작용으로 인해 용해성 또한 크게 향상되었다.

3.3. 표백효과

20, 40, 60 °C의 세척온도 조건에서 풀물 오염에 대한 평가 결과, OBA는 전 실험 온도에서 TEAD 대비 우수한 표백 성능을 보였으며 특히 20 °C의 저온 세탁수에서 TEAD 대비 높은 표백 효과를 보였다(Figure 5). 20, 40, 60 °C의 조건에서 고추기름 오염에 대한 효과 평가 결과도 풀물에서의 결과와 유사한 결과를 보였다(Figure 6).

3.4. 코팅된 OBA의 살균효과 평가

여러 번의 살균력 테스트를 통해 OBA 자체는 살균력이 없는 물질이나 세제 내에서 과탄산나트륨과 반응하여 생성하는 중간체가 우수한 살균력을 나타냄을 확인하였다.

대장균에 대한 살균효과는 기존 TAED도 우수한 편이나 무좀균의 경우에는 OBA 적용세제의 살균력이 우수함을 확인하였고 이는 세탁과정에서 균이 온도를 올려 살균하지 않아도 OBA 적용세제를 통해 살균효과를 볼 수 있음을 의미한다(Tables 1, 2).

Table 1. Microbiological Effect Against *T. mentagrophytes*

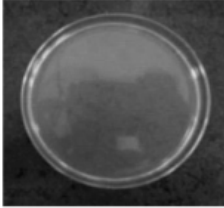
		세제 Type	초기 균수	15 min 배양 (살균력)
(TAED 적용)	(Coated OBA 적용)	TAED 적용	1.4×10^5	8.8×10^4 (37%)
		Coated OBA 적용	1.4×10^5	20 > (99.9%<)

Table 2. Microbiological Effect Against *S. aureus*

		세제 Type	초기 균수	15 min 배양 (살균력)
(TAED 적용)	(Coated OBA 적용)	TAED 적용	2×10^4	700 (96.5%)
		Coated OBA 적용	2×10^4	20 > (99.9%<)

Table 3. Percentage of Biodegradability with BOD Meter

Day	Coated OBA	Toxicity Control	Sodium acetate
7	55	-	71.8
14	74	59.9	69.2
28	88	-	70.5

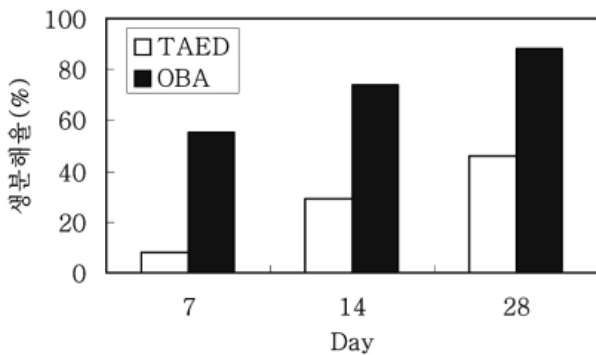


Figure 8. Percentage of biodegradability of OBA versus time.

3.5. 안전성 평가 결과

저온유기표백활성화제 OBA를 세탁세제 첨가물로 사용될 때 수계 및 생체에서의 안전성을 확인하기 위한 미생물 분해시험 및 생분해도를 22 ± 2 °C 의 온도에서 28일간 BOD meter를 이용하여 대조군인 소듐아세테이트의 분해율을 측정하였다(Table 3).

OBA는 최종 생분해도가 88%로 OECD기준 쉽게 생분해되는 물질이다(Figure 7). OECD의 용이한 생분해(readily biodegradable) 기준은 최종 생분해도 60% 이상인 물질에 해당되었다. TAED와 OBA의 생분해도를 그래프로 도식화 하였다(Figure 8).

4. 결 론

표백활성화제(OBA, decanoyloxyethoxycarboxybenzenesulfonate)

를 합성하여 기존의 TAED와 비교 평가한 결과 TAED와는 달리 새로 합성된 표백활성화제를 적용한 세제는 세탁 수내에서 과수와 반응하여 생기는 유기과산이 긴 알킬구조로 되어 있어 섬유의 오염물질로의 흡착이 용이하여 효과적으로 표백물질이 전달되었으며 이런 특징으로 풀물과 고추기름의 오염에서도 표백 효과는 고온에서뿐만 아니라 저온에서도 우수한 표백력을 보였다. 또한 TAED 대비 미생물 분해율이 88%인 물질로 OECD기준(60%) 대비 쉽게 생분해되었으며 알칼리와 반응하여 중간체를 형성하는 과정에서도 무좀균이나 황색포도상구균에 대해 우수한 살균력을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 강운석, 세탁세제의 이론과 기술, 273, 예원사, 서울 (2001).
2. E. Smulders, Laundry Detergents, 345, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
3. P. Kleinschmitt, B. Bertsch-Frank, Th, Lehmann, and P. Panster, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A19 177 (1991).
4. N. J. Milne, *J. of Surfactants and Detergents*, **1**, 27 (1998).
5. G. Reinhardt, Proceedings of the 4th World Congress on Detergents, AOCs Press Champaign IL, 195 (1999).
6. D. M. Davies and M. E. Deary, *J. Chem., Soc., Perkin Tran*, **2**, 1549 (1991).
7. E. Patent 1,791,939 (2007).
8. U. S. Patent 4,412,934 (1983).
9. V. B. Croud and I. M. George, *HAPPI Household Pers. Prod. Ind.*, **34**, 82 (1997).
10. P. Schoberl and L. Huber, *Tenside Det. Surf.*, **25**, 99 (1988).
11. W. G. Cho, PhD Dissertation, University of Hull, Hull, UK (1997).
12. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Vol. 1, OECD, Paris (1993).