

# 물과 극성 비양자성 용매 혼합 계를 이용한 4-도데카노일옥시벤젠술포산 나트륨의 효율적인 합성 및 표백활성화제로의 응용

곽상운\* · 차경은\*,\*\* · 정국인\*\* · 김영호\*,†

\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*㈜ 비제이바이오캠  
(2021년 8월 5일 접수, 2021년 8월 30일 수정, 2021년 9월 13일 채택)

## Mild and Efficient Synthesis of Sodium Dodecanoyl-4-oxybenzenesulfonate using Water and Polar Aprotic Solvent Mixed System and Its Application as a Bleach Activator

Sang-Woon Kwak\*, Kyung-on Cha\*\*, Kook-In Jeong\*\* and Young-Ho Kim\*,†

\*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea  
\*\*BJ BIOCHEM, Inc., Yuseong-gu, Daejeon, 34025, Korea  
(Received August 5, 2021; Revised August 30, 2021; Accepted September 13, 2021)

### 초 록

4-도데카노일옥시벤젠술포산나트륨(sodium dodecanoyl-4-oxybenzenesulfonate; DOBS) 염은 저온에서도 효과적인 표백력과 살균력을 나타내는 물질이다. 본 연구에서는 물(W)-극성 비양자성 용매 계를 사용하는 알칼리 조건하에서 dodecanoyl chloride와 sodium 4-hydroxybenzene sulfonate로부터 DOBS의 온화하고 효율적인 합성방법을 조사하였다. 먼저 물만을 용매로 사용하고 온도 또는 시간을 변화시키며 반응한 결과, 수율은 30 °C와 1 h 이상의 반응 조건에서 대부분 약 5% 정도로 낮게 나타났다. 효율적인 용매 계를 발견하기 위하여 극성 비양자성 용매의 종류를 변화시키며 물과 혼합하여 제조한 다양한 용매계에서 수율에 미치는 영향을 평가하였다. 수율은 아세톤(acetone; AC)과 물을 혼합한 용매 계에서 가장 우수하였으며, 온화한 반응조건(30 °C, 1 h 및 상압)의 반응에서 약 82%의 높은 값을 나타냈다. 제조한 DOBS는 높은 표백력 및 살균력을 보여 표백활성화제로서 활용이 가능함을 확인하였다.

### Abstract

Sodium dodecanoyl-4-oxybenzenesulfonate (DOBS) salt is a substance that exhibits effective bleaching and antimicrobial abilities at low temperatures. A mild and efficient synthesis method of DOBS starting from dodecanoyl chloride and sodium 4-hydroxybenzene sulfonate was investigated under alkaline conditions using a water (W)-polar aprotic solvent system. First, the reaction was carried out using only water as a solvent system with the variables of temperature and time. The yield was found to be as low as about 5% in most cases under the reaction conditions of more than 30 °C and 1 h. In order to develop an efficient solvent system, the effect on the yield of DOBS was evaluated in various solvent systems which were prepared by changing the type of polar aprotic solvents while mixing them with the water. A solvent system in which acetone (AC) and water were mixed showed the best yield and about 82% under mild reaction conditions (30 °C, 1 h and atmospheric pressure) was obtained. The prepared DOBS showed good bleaching and antimicrobial activities indicating that it could be used an excellent bleach activator.

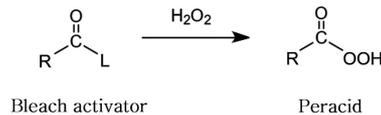
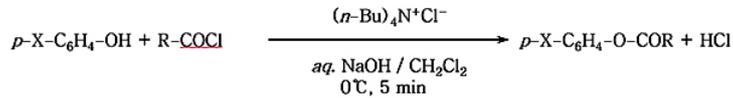
**Keywords:** Bleach activator, DOBS (Sodium dodecanoyl-4-oxybenzenesulfonate), Mild synthesis conditions, Water-aprotic solvent system, Acetone aprotic solvent

## 1. 서 론

세탁이란 생활에 사용되는 섬유류의 오염을 세제, 물 및 물리적 작

용을 통하여 제거하는 일련의 과정이다. 세탁과정에서는 오염 제거 기능 외에도 표백, 살균, 탈취, 색상 및 외관을 유지시키는 다양한 기능이 요구되므로 세탁 세제는 다양한 종류의 성분을 혼합하여 제조되고 있으며, 주로 계면활성제(surfactant), 빌더(builder), 표백제(bleaching agent) 및 세정보조제(auxiliary agent)와 같이 네 개의 기능을 제공하는 성분들로 구성된다[1]. 한편, 섬유류의 오염에 상당부분을 차지하고 있는 색깔 있는 오염은 표백을 통하여 제거하게 되는데, 표백은 어떤 색상이나 대상물이 밝은 방향으로 변화되도록 유도하는 것을 의미

† Corresponding Author: Chungnam National University  
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Korea  
Tel: +82-42 821 5898 e-mail: yh\_kim@cnu.ac.kr

Scheme 1. Reaction of bleach activator with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[11].Scheme 2. O-acylation of *p*-substituted phenols with alkanoyl chlorides under PCT conditions[22].

한다[2]. 이때 대부분의 색깔 있는 오염은 비교적 분자량이 큰 공액이 중결합을 지닌 분자로 존재한다. 이 오염의 이중결합이 산화력을 가진 표백성분에 의해 산화되어 에폭시 화합물로 된 다음, 다시 알코올 형태로 변화되어 색깔을 띄지 않게 되는데, 이와 같은 과정을 표백과정이라 할 수 있다[3]. 또한 이 산화반응에 의해 단백질, 지질, 핵산 등 세포구조를 이루는 생체분자를 변형 또는 파괴함으로써 세균과 바이러스가 사멸되는 살균효과도 동시에 나타난다[4].

산화 표백 방법으로는 산소계 표백(peroxide-based bleaches)과 염소계 표백(chlorine-based bleaches)의 두 가지 방법이 있으며, 세탁 온도가 높은 지역은 산소계 표백 그리고 저온 세탁을 하는 지역은 염소계 표백을 선호하여 왔다. 그러나 의류손상 등의 위험이 있는 경우에는 일반적으로 산소계 표백성분인 과붕산나트륨과 과탄산나트륨(2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)을 사용한다. 과붕산나트륨의 경우, 과붕산나트륨 · 4수염(NaBO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O)과 과붕산나트륨 · 1수염(NaBO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O)이 주로 사용되었으나 용해 시 생성되는 붕소이온의 독성과 환경 오염문제로 인해 과탄산나트륨으로 대부분의 사용이 대체되고 있다[5]. 과탄산나트륨이 물에 용해되면 탄산나트륨에 결정수 형태로 결합되어 있는 과산화수소가 분리되고 반응성이 있는 일중항 산소(singlet oxygen; <sup>1</sup>[O<sub>2</sub>])를 발생시켜 표백작용을 일으키는데, 이 반응의 활성화 온도는 60 °C 이상으로 저온 세탁 조건에 적합하지 않은 단점이 있다[6]. 한편, 과산화산의 전구체인 카복실산에스테르 화합물은 Scheme 1과 같이 이탈기에 결합된 아실기가 일중항 산소와 반응하여 유기 과산화산(peroxy acid)을 생성하고 이것은 보다 낮은 온도에서도 우수한 표백성을 나타내는데, 이와 같은 화합물을 아실옥시계 표백활성화제(bleaching activating agents)라 한다. 피아세탁산이 발생하는 표백활성화제로서 TAED (tetraacetythylenediamine)가 개발되어 유럽을 중심으로 사용되고 있으나 아직까지 40 °C 이하의 저온에서 표백활성은 낮은 편이다[7,8].

최근에는 보다 긴 알킬기의 유기과산화산을 생성하는 아실옥시벤젠설포산나트륨류인 NOBS (sodium nonanoyloxybenzenesulfonate)와 DOBS [sodium 4-(dodecanoyloxy)benzenesulfonate] 등이 개발되어 사용되고 있다[9,10]. 이 긴 알킬기를 갖는 아실 화합물은 표백활성 뿐만 아니라 분자내에 소수기와 친수기를 함께 갖고 있다. 따라서 계면활성으로 인한 세척력과 함께 유기과산화산이 오염된 섬유 표면에 흡착되어 저온에서도 보다 효과적인 표백력을 나타내는 것으로 알려져 있다[11]. 이외에도 TAED의 구조를 변형하거나[12] 아실화합물의 알킬을 변형한 DECOBS [sodium 4-(2-decanoyloxyethoxycarbonyloxy)benzenesulfonate], 락탐계 양이온성 표백활성화제 등 최근까지 표백활성화제에 관한 연구가 진행되고 있으나 성능, 경제성, 인체 및 환경 안전성 등의 이유로 세탁세제보다는 섬유, 제지, 펄프산업 등에 활용되

고 있다[13-15]. NOBS, DOBS 등과 같이 긴 알킬기를 갖는 아실 화합물을 합성하기 위한 다양한 방법이 알려져 있다.

올레핀을 메탈카르보닐 촉매에서 하이드록시벤젠 설포산염과 반응시키는 방법이 있고, 피리딘, DMF, DMSO, NMP 등과 같은 용매 존재하 고온(140~200 °C) 고압(50~140 atm)의 가혹한 조건하에서 아실화된 유기 카복실산과 하이드록시벤젠 설포산나트륨 염을 반응시키는 방법이 있다. 하이드록시벤젠 설포산과 카복실산을 다량의 thionyl chloride 존재하에서 직접 에스테르화하는 방법도 있으며, 고비점의 지방족 및 방향족 탄화수소 및 polyglycol ether 용매에 잘 분산된 4-하이드록시벤젠설포산나트륨(sodium 4-hydroxybenzenesulfonate, SHBA)을 아실 클로라이드(acyl chloride)와 반응하는 방법도 있다[16-21]. 얻어진 표백활성화제는 생활 용품인 세탁세제로 이용되기 때문에 용매의 잔류로 인한 안전성 문제가 발생하지 않도록 수세나 건조 등 간단한 방법으로 쉽게 제거할 수 있어야 한다. 이런 목적으로 알칼리 수와 유기용매(chlorobenzene, dichloromethane, dichloroethane 및 xylene)의 2개의 상(phase)에서 에스테르화하는 방법이 보고되었는데(Scheme 2), 이는 유기 상에 용해된 아실 클로라이드와 알칼리 수에 용해된 치환된 페놀을 상전이 촉매인 TBAB(tert-butylammonium bromide)를 이용하는 반응으로 경제적인 분리가 가능하도록 물을 사용한다는 장점이 있다[22,23].

따라서 기존 유기 용매의 사용과 함께 가혹한 조건에서 합성했던 DOBS를 물 함유 용매계를 이용하는 온화한 조건에서 효율적으로 합성할 수 있는 가를 연구하였다. 먼저 물만을 용매로 하여 dodecanoyl chloride(DC)와 SHBA의 반응을 진행하였으며, 물-극성 비양자성 용매(THF, acetonitrile, NMP, DMF 및 AC) 계를 사용하는 알칼리 조건에서 DOBS의 최적 합성 조건을 조사하였다. 물과 혼합용매로 사용된 극성 비양자성 용매 중에서 AC를 사용한 경우 가장 높은 수율을 나타냈는데, AC는 비점이 낮아 수세가 용이하며 건조 시 잘 휘발되는 장점이 있어 정제도 매우 용이하였다. 더 나아가 얻어진 DOBS는 세탁세제에 적용하여 표백력 및 살균력을 평가하였으며 표백활성화제로서의 응용 가능성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

합성에 사용된 시약인 SHBA는 Aldrich 사 제품, DC는 TCI 사 제품, AC, 메탄올, *n*-메틸-2-피롤리돈(*n*-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)는 ㈜대정화학의 제품, 그리고 테트라하이드로퓨란(tetrahydropuran, THF), 아세트나이트릴(acetonitrile) 및 NaOH는 ㈜덕산약품공업 제품을 구입하여 사용하였다. 한

편, 표백력 평가에 비교예로서 사용된 상용화된 과탄산 나트륨(sodium percarbonate, PC)는 OCI 사 제품(Active Oxygen 13.3%), 비교 대상 표백활성화제인 NOBS는 Future fuel chemical 사 제품(순도 81%), TAED(tetraacetythylenediamine)는 Warwick 사의 상품명 Mycon cold wash (순도 80%)를 사용하였다.

## 2.2. 기기 및 기기분석

표백활성화제인 DOBS를 합성하기 위해 3구 둥근 바닥 플라스크(three neck round bottom flask)와 기계 교반기(Eurostar 40, IKA 사)를 사용하고, 물 증탕 방식으로 가열하였다. 생성물의 수분은 Metro ohm 사의 칼피서 수분측정기(870 KF Titrino plus)를 이용하여 측정하였다. 생성물은 정성분석을 위해 메탄올에 용해시켜 재결정하는 방법에 의해 정제하였으며, FT-IR, NMR 및 Q-TOF/MS 분석을 실시하였다. FT-IR은 Perkin Elmer FT-IR spectrometer (Spectrum Two Model)의 ATR Method (Attenuated Total Reflectance)를 이용하여 측정하였고, Q-TOF/MS는 Bruker Compact model을 이용하여 분자량 정보를 측정하였다.  $H^1$ -NMR spectra는 Bruker AVANCE III 600MHz NMR spectrometer를 사용하였는데, DMSO 용매와 함께 chemical shift는 ppm 단위로 coupling constant(J)는 Hz로 측정하였다.

DOBS는 물에 대한 용해성이 낮아 이를 정량하는 Epton 법으로 측정할 경우 오차가 있어 옥타노일옥시벤젠설폰산 나트륨염을 합성하여 상기 정성분석에 의해 구조를 확인하고 이를 Epton법을 통하여 음이온 성분을 정량하였다[24]. 이 결과를 벤젠링을 감지할 수 있는 UV-vis 검출기를 갖춘 HPLC 결과와 비교하여 벤젠링을 가진 분자의 함량으로 환산하였다. 이를 기준으로 본 연구의 목적 합성물인 DOBS를 HPLC로 정량하여 수율을 측정하였다. HPLC는 Agilent사의 Model 1260 infinity를 이용하여 표준물과 시료 0.1 g을 100 mL의 메탄올에 용해하고, 아세트노트리틸과 0.2% trifluoroacetic acid 수용액을 이용한 기울기 용리액 조건이었다. 초기 100 vol% 아세트노트리틸에서 시작하여 점차적으로 10 min에는 아세트노트리틸 40 vol%, 11 min에는 아세트노트리틸 100 vol% 조건으로 분석을 수행하였으며 20 min에 종료하였다. 분리관은 YMC-pak-phenyl column (250 mm × 4.6 mm Id), 30 °C의 분리관 온도, 0.8 mL/min의 유속 조건에서 DOBS는 9.3 min, SHBA는 10.1 min에 검출하였다. 표백력 평가 시 사용된 Terg-O-tometer는 Test fabric 사의 것을 색차계는 Nippon denshoku 사의 spectrophotometer SA550 모델로서 광원 D65, Observer 10 °를 사용하였다.

## 2.3. 물 용매내에서 합성

교반기, 냉각기 및 온도계가 부착된 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 증류수 120 g에 0.06 mol의 NaOH (50% NaOH 4.8 g)를 혼합한 알칼리 수를 용매로 하여 250 rpm으로 교반하며 물 증탕 방식으로 가열하였다. 여기에 SHBA 0.06 mol (14.22 g)을 용해시키고 0.06 mol의 DC (13.39 g)를 3 min동안 적하하며 반응을 진행하였다. 생성물의 석출과 용이한 필터링을 위하여 반응이 완료된 후 증류수 100 g을 반응기에 투입하고 250 rpm으로 5분간 추가 교반하여 희석한 다음 여과하였다. 이때 여과지 상부에 남은 잔여물을 다시 100 g의 증류수와 혼합하여 250 rpm으로 5 min 동안 수세하고 여과하였다. 그 다음 여과된 고체 생성물은 40 °C 오븐에서 24 h 동안 건조 후 분쇄하여 분체상의 생성물을 얻었다. 상기와 같은 방식으로 반응 온도와 반응 시간을 변수로 생성물의 수율에 미치는 영향을 연구하였다. 먼저 반응 온도를 70 °C로 고정하고 30~180 min 사이에서 반응 시간에 따른 영향을 관찰했으며, 다음은 반응 시간을 90 min으로 고정하고 30~90 °C

사이에서 반응 온도에 따른 영향을 관찰하였다.

## 2.4. 물-극성 비양자성 용매내에서 합성

먼저 물-극성 비양자성 용매에서 우수한 극성 비양자성 용매의 선별을 목적으로 THF, acetonitrile, NMP, DMF 및 AC와 같이 종류를 변화시키며 혼합 용매를 제조하고 DOBS의 합성을 진행하였다. 물:극성 비양자성 용매의 혼합 비(무게 기준)는 1:1로 고정하였으며, 용매의 총량은 120 g으로 고정하였다. 반응 온도는 30 °C, 반응 시간은 60 min 그리고 교반 속도는 250 rpm으로 정했으며, 나머지 합성 조건 및 과정은 물 용매 내에서의 합성과 동일한 방법으로 진행하였다. 가장 우수한 결과를 나타낸 AC 용매를 선별하고 물-AC 용매내에서 DOBS의 합성을 진행하였다. 물: AC의 혼합 비(무게 기준)는 각각 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 및 0:10으로 변화시켰으며, 용매의 총량은 120 g으로 고정하였다.

더 나아가, 물:AC의 혼합 비(무게 기준)를 1:1로 고정된 혼합 용매 조건에서 DOBS의 합성에 미치는 알칼리의 영향을 추가로 확인하고자 하였다. 이를 위하여 NaOH : SHBA의 몰 비를 0:1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1, 1.25:1, 1.5:1 및 2:1로 변화시키며 합성을 진행하였다. 용매의 총량은 120 g으로 고정하여 제조하고 이 혼합용매 계로 NaOH를 용해한 다음 SHBA를 용해시켰으며, DC를 3 min동안 적하하며 반응을 진행하였다. 반응 온도, 반응 시간 및 교반 속도를 포함한 나머지 합성 조건 및 과정은 앞에 설명된 방법과 동일하게 진행하였다.

## 2.5. 표백력 평가

세탁수는 정제수에 50 ppm의 Ca 이온( $CaCO_3$ 기준)을 함유한 것을 사용하였다. 1 L의 세탁수가 들어있는 용기에 0.9 g의 KS 지표세제와 0.1 g의 과탄산나트륨을 투입하고 표백활성화제를 첨가하지 않은 것을 blank 기준으로 하였다. 본 연구에 의해 합성한 표백활성화제 DOBS를 수세와 메탄올을 이용한 재결정법으로 98% 이상으로 정제하여 100%기준으로 투입하였다. 비교를 위한 시료로서 TAED 및 NOBS를 사용하였으며, 100% 함량 기준 0.04 g을 각각 투입하고 2 min동안 용해한 후 오염포를 투입하여 세탁하였다[25]. 이때 사용된 표백활성화제의 함량은 KS 지표세제와 PC 총합의 4%이다. 이것은 상용 표백세제에 사용되는 표백활성화제의 함량과 유사한 조건이며, 표백세제 표준사용량 농도(1 g/L)로 표백력 시험을 진행했음을 의미한다.

20, 40 및 60 °C의 온도에서 Terg-O-tometer를 이용하여 100 rpm의 교반속도로 10 min 동안 교반하며 오염포 별로 세탁을 진행하였다. 오염포는 풀물(grass)오염이 부착된 8×8 cm<sup>2</sup> 크기의 면포 EMPA 164 (Testfabrics, USA) 와 커피(coffee) 오염이 부착된 8×8 cm<sup>2</sup> 크기의 면포 BC2 (CFT, 네덜란드) 각 2장씩을 각 세탁용기 당 사용하였다. 세탁이 끝난 후 오염포를 꺼내어 세탁수 1 L가 들어 있는 각각의 용기로 옮겨 Terg-O-tometer를 이용하여 100 rpm의 교반 속도로 3 min동안 행군 다음, 24 °C 40% RH의 항온항습실에서 6 h 동안 건조하여 세척력 판정에 사용하였다. 세척 전 후 오염포 전·후면 중앙부분의 표면면사율을 색차계로 측정하여 평균값을 취했으며, 아래 (1)의 Kubelka-Munk 식을 이용하여 세척력을 계산하였다. 이 결과의 통계적 검증을 위해 통계프로그램(Minitab 16)을 활용하고 95% 신뢰수준에서 일원배치 분산분석(one way ANOVA) 후 Tuckey 방법으로 추후 분석(post hoc test)을 행하였다[26].

$$D(\%) = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \times 100 \quad (1)$$

여기서, D: 세척력 (오염 제거), R: 표면반사율/100, K/S 값:  $(1-R)^2/2R$ ,  $(K/S)_o$ : 원포의 K/S 값,  $(K/S)_s$ : 세척 전 오염포의 K/S 값,  $(K/S)_w$ : 세척 후 오염포의 K/S 값.

## 2.6. 살균력 평가

### 2.6.1. 미생물 배양 및 배지

살균력 평가를 위한 대상으로는 E. coli (Gram-positive, 대장균, ATCC 6538), S. aureus (Gram-negative, 황색포도상구균, ATCC 8739)를 사용하였으며 BHI 한천배지에 streaking 후 각각 35 °C 배양기에서 24 h 동안 배양하여 사용하였다.

### 2.6.2. 접종액 준비와 접종 방법

살균력 평가에 사용할 세균 접종액을 만들기 위하여 두 종류의 세균을 백금기를 이용하여 충분히 떼어낸 후 0.8%(w/v) NaCl (대정화금, 한국) 수용액에 균일하게 현탁하여 세균 접종액을 만든다( $1.0 \times 10^8$  CFU/mL). 시험관에 KS 지표세제는 9%, PC는 1%의 수용액으로 준비하고, 표백활성화제인 TAED, NOBS 및 DOBS는 순도 100%로 환산하여 0.04%의 수용액으로 각각 준비한다. KS 지표세제 용액, PC 용액, 세균접종액의 순서로 각각 0.1 mL를 세탁수에 넣고 용해시킨 다음, 표백활성화제 용액 0.1 mL를 투입하고 vortex시키며 용해한다. 이때 모든 시료의 합은 10 mL가 되도록 한다. 이것은 상용 세탁용 표백제에 사용되는 것과 유사한 함량인 PC 10%와 표백활성화제 4%를 함유함을 의미하며, 표백제 표준사용량 농도(1 g/L)로 접종 균수 최종 농도  $10^6$  CFU/mL 수준에서 살균하는 것을 의미한다.

### 2.6.3. 균수 측정 및 평가 기준

각각의 접종액에서 표백활성화제 용액을 투입한 다음, 투입 즉시, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h 간격으로 1 mL씩 시료를 채취하여 균 수를 측정하였다. 1 mL 씩 취한 샘플을 Difco™ D/E neutralizing broth (Becton, Dickinson and Company, USA)를 사용하여 적절하게 연속 희석하였다. 각 연속 희석 샘플에서 0.5 mL씩 취하여 세균용 한천배지로 옮기고 35 °C 배양기에서 배양하였다. 이때 사용된 세균용 한천배지의 조성은, Bacto™ tryptic soy broth (TSB, Becton, Dickinson and

Company, USA)에 polysorbate 80 0.5% (w/v) 그리고 lecithin (Sigma-Aldrich, USA) 0.07%(w/v)가 함유된 배지를 사용하였다. 배지는 공통으로 Bacto™ agar (Becton, Dickinson and Company, USA)가 1.5% (w/v) 함유되어 있다. 각 한천배지를 48 h 동안 배양한 다음 균 수를 측정하였다. 측정된 세균의 균 수 결과를 바탕으로 각각 채취한 시료의 균 수를 초기 균 수 대비 감소된 정도와 비교하여 살균력을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 구조확인

반응 생성물을 수세와 메탄올을 이용한 재결정법으로 정제한 다음, FT-IR 및  $^1\text{H-NMR}$  분석을 수행하였으며, 그 결과를 각각 Figure 1과 2에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에서 화합물의 주요 특성피크를 살펴보면, 알리파틱 알킬의 C-H기의 신축 진동피크는  $2,850\text{--}3,000\text{ cm}^{-1}$ , 에스테르기 C=O기 피크는  $1,720\text{--}1,780\text{ cm}^{-1}$ , 아로마틱링의 C-C 피크는 ( $1506\text{ cm}^{-1}$ ), 아로마틱링의 C-H 피크는  $1035\text{ cm}^{-1}$ 로 나타났다. Figure 2에 의하면, ortho-와 ortho'- 위치의 proton과 metha-와 metha'- 위치의 proton의 비가 1.000 : 1.003으로 유사하고, ortho-와 ortho'- 위치의 proton과 terminal proton의 비가 1 : 1.531로 나타났다. 또한 Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이 Q-TOF/MS로 분자량을 측정한 결과, 355.169로 dodecanoyl sulfonyl기의 분자량과 유사하였다. 따라서 이들 결과로부터 목적인 구조를 갖는 DOBS 생성물(M.W. 355.52)이 합성되었다는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 물 용매 내에서 합성

물 용매 내에서 SHBA:DC의 물 비를 1:1로 하고 반응 전 20 wt%의 고형분 함량을 갖는 70 °C의 조건에서 0.5 h부터 3 h까지 시간을 증가시키며 DOBS의 합성에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. Figure 4에 의하면, DOBS의 수율은 0.5 h 이상에서 큰 변화가 없었으며, 4.4~5.3 % 범위의 작은 값을 나타내었다. 다음은 1.5 h로 시간을 고정하고 다른 조건은 동일한 상태에서 반응 온도를 30 °C에서 90 °C까지 증가시키며 반응 온도에 따른 영향을 관찰하였다. 이 경우에도 4.4~5.2% 정도로 수율은 낮은 값을 나타내었으며, 온도 증가에 따라 큰 영향이 없다는 것을 확인할 수 있다(Figure 5). 이 경우, 본래 목적으로 하는 반응은 DC와 SHBA 사이의 반응인데, 유기상을 형성하는 DC와 물에 용해하여 수상에 존재하는 SHBA가 서로 다른 두 개의 상에 존

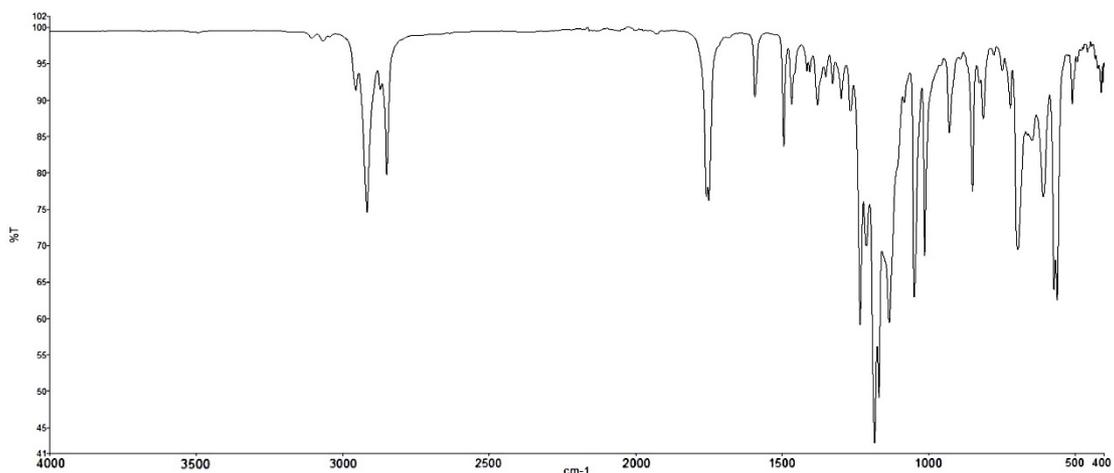


Figure 1. FT-IR spectra of DOBS.



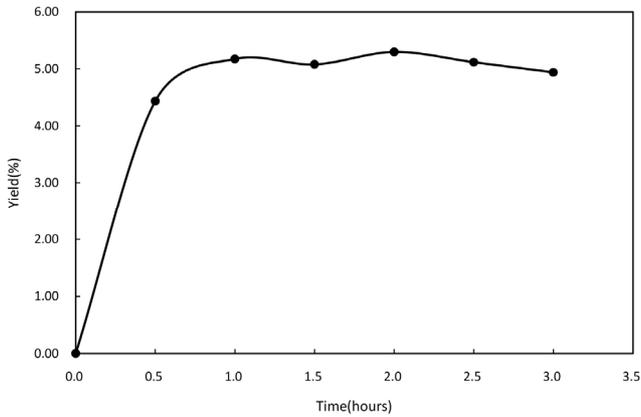


Figure 4. Yield of DOBS in water at 70 °C with the variation of reaction time.

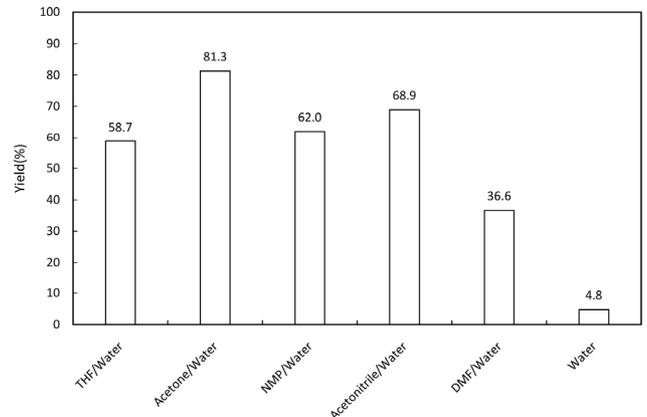


Figure 6. Yield of DOBS in water for 1.0 h at 30 °C with the variation of solvent system.

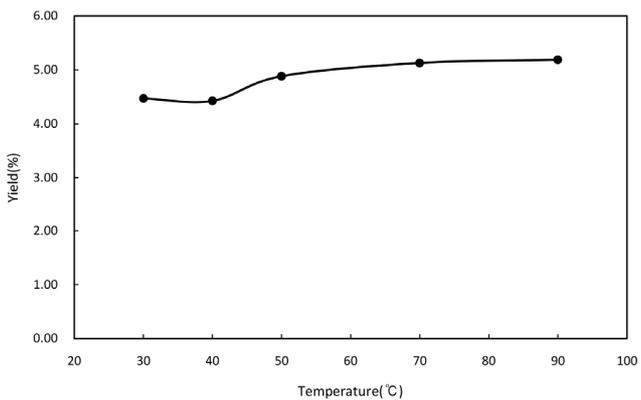


Figure 5. Yield of DOBS in water for 1.5 h with the variation of reaction temperature.

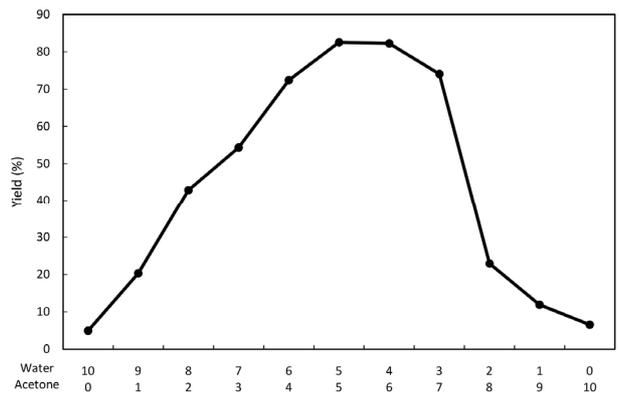


Figure 7. Yield of DOBS in various solvent ratio (water:acetone) for 1.0 h at 30 °C.

용매의 종류에 따른 DOBS의 수율은 AC > acetonitrile > NMP > THF > DMF > Water의 순서로 높은 것으로 나타났다(Figure 6). 따라서 물과 혼합하기 위한 용매로서 AC가 DOBS의 합성 반응에 영향을 미치지 않으며 높은 수율을 얻기 위한 가장 우수한 용매임을 확인하였다.

물-AC 용매 계에서 최적 혼합 비율을 결정하기 위하여 물 : AC의 무게 비를 각각 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10으로 변화시키며 DOBS의 합성 반응을 진행하였다. Figure 7에 의하면, 물-AC 용매 계에서 AC의 무게 비가 증가함에 따라 DOBS의 수율은 증가하다가 최고 값을 보인 후 감소하는 것으로 나타났다. DOBS의 수율은 물 : AC의 무게 비가 5:5 및 4:6일 때 각각 82.5 wt%와 82.3 wt%로 가장 높은 수율을 나타냈는데, 적절한 양의 AC가 첨가된 용매 계에서 DC의 확산이 용이하게 되고 수상에 용해되어 있는 SHBA와의 접촉이 잘 진행되어 수율이 증가하는 것으로 판단된다. 한편 AC의 무게 비가 더욱 높아지는 경우(물 : AC 비가 3:7 이상) 수율이 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 본래 SHBA의 물에 대한 용해도는  $1.0 \times 10^6$  mg/L로 매우 높은 농도까지 용해될 수 있으나, 물 대비 AC의 무게 비가 매우 높은 경우 AC가 비용매(non-solvent)로 작용하는데, 이로 인해 SHBA가 계로부터 석출되어 반응에 참여하는 양이 감소하기 때문이다.

알칼리의 영향을 알아보기 위하여 물 : AC의 혼합 비(무게 기준)를 1:1로 고정한 혼합 용매 조건에서 NaOH:SHBA의 물 비를 0:1, 0.5:1,

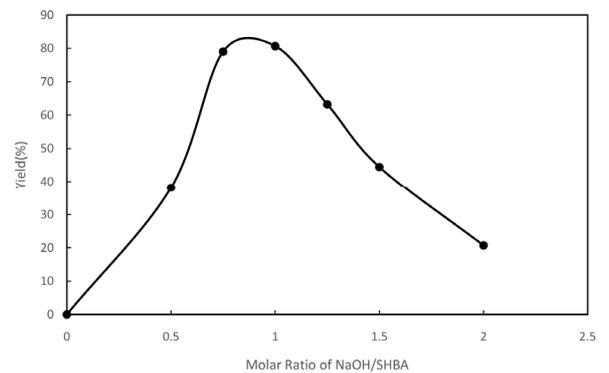


Figure 8. Yield of DOBS with variation of molar ratio of NaOH/SHBA in water and acetone (1:1) for 1.0 h at 30 °C.

0.75:1, 1:1, 1.25:1, 1.5:1 및 2:1로 변화시키며 합성을 진행한 결과 NaOH:SHBA의 물비가 1:1일 때가 가장 높은 수율을 보였다(Figure 8).

### 3.4. 표백력 평가

지표세제와 표백제가 용해된 세탁수에 표백활성화제 Blank, TAED, NOBS 및 DOBS를 각각 0.04 g/L (표백세제 처방 중 4%)를 사용하고 20, 40 및 60 °C의 온도에서 풀물 오염(EMPA 164)과 커피 오염(BC2)

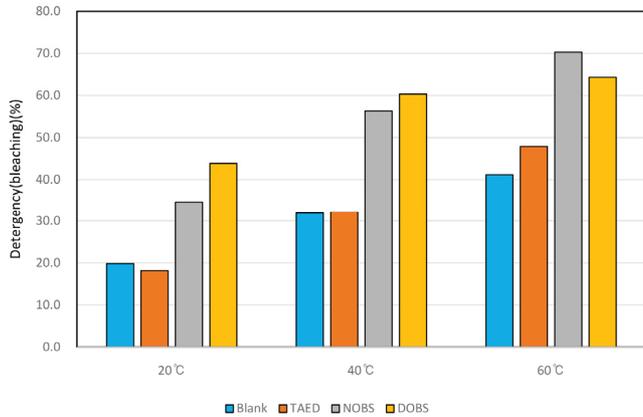


Figure 9. Bleaching effect of bleach activators on grass soiled test fabric (EMPA 164).

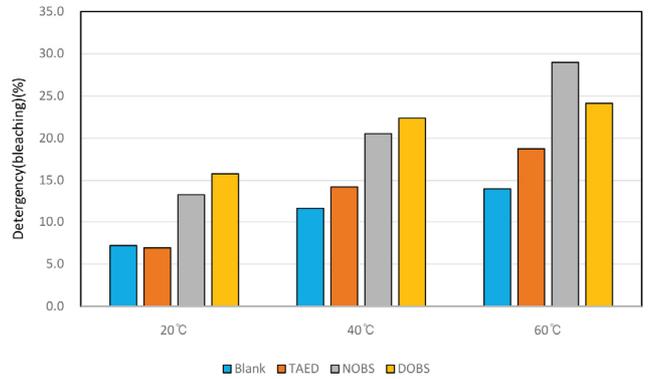


Figure 10. Bleaching effect of bleach activators on coffee soiled test fabric (BC 2).

Table 1. One Way ANOVA with Tuckey's Hoc Test for Bleaching Effect of Bleach Activators on Grass(EMPA 164) and Coffee(BC 2) Soiled Test Fabrics  $Q_{4,4,0.05}^{CV} = 5.757^*$

Fabric	Temperature(°C)	Pair	Q-value***			MSW**
			Blank	TAED	NOBS	
EMPA 164 (Grass)	20	TAED	-1.075	-	-	4.14
		NOBS	10.379	11.454*	-	
		DOBS	16.777	17.852	6.398	
	40	TAED	0.219	-	-	3.78
		NOBS	17.782	17.563	-	
		DOBS	20.689	20.470	2.907	
60	TAED	16.405	-	-	0.33	
	NOBS	71.343	54.938	-		
	DOBS	56.705	40.301	-14.637		
BC 2 (Coffee)	20	TAED	-0.254	-	-	1.22
		NOBS	6.024	6.278	-	
		DOBS	8.623	8.877	2.599	
	40	TAED	2.643	-	-	0.34
		NOBS	8.956	6.312	-	
		DOBS	10.795	8.151	1.839	
60	TAED	6.918	-	-	0.94	
	NOBS	21.818	14.900	-		
	DOBS	14.729	7.811	-7.089		

\*  $Q_{r,df,\alpha}^{CV}$ ; critical Q value, r=number of groups, df=degree of freedom,  $\alpha$ =significance level,  
 \*\* MSW; mean square within,  
 \*\*\* In case the Q-value is greater than QCV of 5.757 or smaller than QCV of -5.757, there is a statistically significant difference between comparing pair.

을 세탁하였으며, 표백 결과를 각각 Figure 9와 10에 비교하여 도시하였다. 이를 일원분산분석과 Tuckey 추후 비교분석(one way ANOVA with Tuckey's post-hoc multiple comparison test)에 의해 검증하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 합성한 DOBS는 20, 40 및 60 °C의 전 온도범위의 시험 그리고 풀물(EMPA 164) 및 커피(BC 2) 오염포 모두에서 blank 및 TAED를 사용한 것과 비교하여 매우 우수한 표백력을 나타내었다. 20 °C에서는 풀물(EMPA164)와 커피(BC2) 오염포 모두에서 DOBS > NOBS >> TAED ≒ Blank의 순서로 우수하였고 40 °C에서는 DOBS > NOBS >> TAED > Blank의 순서로 우수하였으며, 60 °C에서는 NOBS > DOBS >> TAED > Blank 순서로 우수한 표백력을 나타내었다. DOBS 와 NOBS를 비교한 경우 대부분의 조건에서 유사한 표백력을 나타냈으나, 20 °C 풀물 오염포에서는 DOBS가, 60 °C 커피 오염포

에서는 NOBS가 비교적 우수한 것으로 나타났는데, DOBS가 NOBS 대비 저온에서 다소 우수한 표백력을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다.

### 3.5. 살균력 평가

표백활성화제 Blank, TAED, NOBS 및 DOBS를 각각 0.04 g/L (표백제제 처방 중 4%)를 사용하여 측정된 E. coli (대장균), S. aureus (황색포도상구균)에 대한 시간별 살균력을 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 균의 사멸속도는 DOBS ≒ NOBS > TAED >> Blank의 순서로 나타났다. 우수한 살균력을 보인 표백활성화제인 DOBS와 NOBS는 분자 내에 친유기와 친수기를 동시에 갖는 계면활성이 큰 물질로서 빠른 시간 내에 세균의 세포외벽에 흡착 및 농축되는 것이 가능하며, 이로 인해 효율적이고 신속한 살균효과를 나타내는 것으로 사료된다.

Table 2. Log Reduction of Microbial Counts for Different Bleach Activators

Strain	Activator	Log reduction				
		0 min	15 min	30 min	60 min	120 min
<i>E. coli</i>	Blank	6.30	5.08	5.20	4.20	0.00
	TEAD	6.30	4.75	2.08	0.00	0.00
	NOBS	6.30	2.90	1.30	0.00	0.00
	DOBS	6.30	2.58	0.00	0.00	0.00
<i>S. aureus</i>	Blank	6.30	5.34	5.30	5.23	3.78
	TEAD	6.30	4.90	3.85	0.00	0.00
	NOBS	6.30	0.00	0.00	0.00	0.00
	DOBS	6.30	0.00	0.00	0.00	0.00

#### 4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 조건하에서 용매를 변화시키며 DC와 SHBA로부터 DOBS의 온화하고 효율적인 합성방법을 조사하였으며, 제조한 DOBS의 표백활성화제로서의 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물만을 용매로 사용한 경우 DOBS의 수율에 미치는 반응 시간과 온도의 영향은 크지 않았다. 30 °C와 1 h 이상의 반응 조건에서 DOBS의 수율은 약 5% 정도로 낮게 나타났다.
2. 물과 혼합 가능한 극성 비양자성 용매의 종류 따른 영향을 관찰한 결과, 혼합에 사용된 THF, acetonitrile, NMP, DMF 및 AC 용매 중에 AC를 혼합했을 때 가장 우수한 DOBS의 수율을 얻었다. 더 나아가 물과 AC의 혼합비에 따른 영향을 관찰한 결과 50 wt%-60 wt%의 AC가 첨가되었을 때 가장 우수한 수율을 얻었다. NaOH : SHBA의 몰비 1:1에서 50 wt%의 AC가 첨가된 물-AC 용매계를 사용한 온화한 반응조건(30 °C, 1 h 및 상압)의 반응에서 약 82%의 매우 높은 수율을 얻었다.
3. 제조된 DOBS의 표백력과 살균력은 시판되고 있는 표백활성화제(NOBS 및 TAED)와 비교하여 특히 저온에서 동등하거나 우수한 성능을 나타내었다. 따라서 온화한 반응조건에서 비교적 간단하게 합성한 DOBS가 효과적인 저온 표백활성화제로 활용 가능하다는 것을 확인하였다.

#### References

1. Y. S. Kang, *Theory and Technology of Laundry Detergents*, 1<sup>st</sup> ed., 160-161, Yewonsa, Seoul, Korea (2001).
2. Y. S. Kang, *Theory and Technology of Laundry Detergents*, 1<sup>st</sup> ed., 182-183, Yewonsa, Seoul, Korea (2001).
3. E. Smulders, *Laundry Detergents*, 29-32, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2001).
4. G. McDonnell, A.D. Russell, Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance, *Clin. Microbiol. Rev.*, **12**, 147-179 (1999).
5. S. R. Kim, *Science of detergents and laundry*, 2<sup>nd</sup> ed., 85, Gyomoonsa, Paju, Korea (2013).
6. G. Becker, Washing and Cleaning Composition, *Tenside Detergents*, **13**, 16-17 (1976).
7. W. S. Hickman, Peracetic acid and its use in fibre bleaching, *Rev. Prog. Color.*, **32**, 13 (2002).
8. D. M. Davies and M. E. Deary, Kinetics of the Hydrolysis and Perhydrolysis of Tetraacetylenediamine, a Peroxide Bleach Activator, *J. Chem. Soc.*, **2**, 1549-1552 (1991).
9. S. Y. Chung and G. L. Spadini, Bleaching Composition *US Patent* 4,412,934 (1983).
10. M. TSUMADORI, Trends and Technological Developments in Laundry Products in Japan, *J. Oleo Sci.*, **50**, 367-372 (2001).
11. N. J. miline, Oxygen Bleaching Systems in Domestic Laundry, *J. Surfactants Deterg.*, **1**, 255-261 (1998).
12. Z. Song, X. Chen, Z. Wang, S. King, H. Yan, K. Cai and J. Cheng, Potential bleach activators with improved imide hydrolytic stability, *Int. J. Ind. Chem.*, **11**, 177-185 (2020).
13. H. Zeng and R. Tang, Application of a novel bleach activator to low temperature bleaching of raw cotton fabrics, *J. Text. Inst.*, **106**, 807-813, (2014).
14. W. Chen, L. Wang, D. Wang, J. Zhang, C. Sun and C. Xu, Recognizing a limitation of the TBLC-activated peroxide system on low-temperature cotton bleaching, *Carbohydr. Polym.*, **140**, 1-5 (2016).
15. D. Shao, G. Liu, H. Chen, C. Xu and J. Du, Combination of Surfactant Action with Peroxide Activation for Room-Temperature Cleaning of Textiles, *J. Surfactants Deterg.*, **24**, 357-364 (2020).
16. C. Berry and B. Rouge, Process for producing acyloxybenzenesulfonate salts, *US Patent* 4,544,503 (1985).
17. W. Wellbrock and A. Studeneer, Continuous process for the production of acyloxybenzenesulfonic acids, *US Patent* 4,803,015 (1989).
18. N. Peter and W. Mueller, Process for the preparation of acyloxybenzenesulfonates, *WO* 054,960 (2004).
19. J. Sankey and W. Sanderson, Preparation of sulfophenyl esters, *US Patent* 4,704,236 (1987).
20. D. Direktor and R. Effenberger, Phase transfer catalyzed esterification of phenols with aliphatic acid chlorides, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **35**, 281-284 (1985).
21. D. Dumas and V. Subramanyam, Process for preparing benzenesulfonate salts, *US Patent* 5,069,828 (1991).
22. A. Simion, I. Hashimoto, Y. Mitom, N. Egashira, and C. Simion, O-Acylation of Substituted Phenols with Various Alkanoyl Chlorides Under Phase-Transfer Catalyst Conditions, *Synth. Commun.*, **42**, 921-931 (2012).

23. H. Yang and C. Huang, Kinetics for benzylation of sodium phenoxide by liquid-liquid phase-transfer catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **299**, 258-265 (2006).
24. ASTM D3049-89, Standard test method for synthetic anionic ingredient by cationic titration, American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, USA (2003).
25. KSM 2709, Testing methods for synthetic detergent, Korean Agency for Technology and Standards, Korea (2006).
26. K. O. Huh, Life Science Research Methods and Statistical Analysis, 2<sup>nd</sup> ed., 354-365, Gyomonsa, Paju, Korea (2011).
27. F. Ruff and Ö Farkas, Concerted SN<sub>2</sub> mechanism for the hydrolysis of acid chlorides: comparisons of reactivities calculated by the density functional theory with experimental data, *J. Phys. Org. Chem.*, **24**, 480-491 (2010).
28. G. Zimmerman and C. Yuan, The Kinetics of Hydrolysis of Acetyl Chloride in Acetone-Water Mixtures, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 332-333 (1955).
29. H. Yang and D. Lin, Third-liquid phase-transfer catalyzed esterification of sodium benzoate with novel dual-site phase-transfer catalyst under ultrasonic irradiation, *Catal. Commun.*, **14**, 101-106 (2011).
30. S. Moldoveanu and V. David, *Essentials in Modern HPLC Separations*, 363-447, Elsevier, Waltham, USA (2013).

#### Authors

Sang-Woon Kwak; M.Sc., Ph.D. Candidate, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; mtdice@naver.com

Kyung-on Cha; M.Sc., Ph.D. Candidate, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; kocha777@naver.com

Kook-In Jeong; Ph.D., CEO, BJ BIOCHEM, Inc., Yuseong-gu, Daejeon, 34025, Korea; redox818@naver.com

Young-Ho Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; yh\_kim@cnu.ac.kr