

NMR 에 의한 음이온세제에 대한 연구

崔 光 勳

(太平洋技術研究所)

서 론

연성세제 (lineal alkylbenzene sulfonate: 이하 LAS로 略함)와 경성세제 (branched alkylbenzene sulfonate: 이하 ABS로 略함)의 매체인 alkylbenzene은 1940년대말 kerosene의 chlorination과 Friedel-Crafts alkylation (1)에 의해 계면활성제의 중간물질로 얻어졌고, 1950년대초에 $AlCl_3$, HF 등의 촉매를 사용하여 tetrapropylene alkylbenzene을 생성하게 되었다. 그러나 polypropylene유도체들의 水質에 미치는 영향 때문에 1965년 미국을 비롯, 선진국에서는 polypropylene유도체들의 사용을 중지시키고 LAS를 개발했다(1).

연성 및 경성세제의 구분방법은 JIS(일본공업 규격), ASTM(미국공업 규격)에 의하면 미생물을 이용한 生分解度法에 의존하고 있으나, 균주의 선택에 어려움이 있고, 음이온세제 전체에 대한 생분해도(2,3)의 측정이므로 公害의 원인이 되고 있는 음이온세제內的 ABS의 양을 측정할 수 없다. IR(4,5), GC(6,7,8) 등을 이용한 ABS 정성·정량법이 소개되고 있으나 실험조각이 복잡하여 폐수실험에 직접 응용하기 어렵다.

세제의 분자구조에 있어서, LAS는 11개의 methylene기와 2개의 methyl기를 가지며, ABS는 3개 이상의 methyl기와 10개 이하의 methylene기를 갖는다. methyl기와 methylene기의 비율을 이용하면 NMR로 두 물질의 구분이 가능하며, 따라서 본 실험에서는 NMR을 이용하여 LAS와 ABS의 정성 및 LAS와 ABS의 혼

합물에 있어서의 혼합비를 측정하였다.

실험재료 및 실험방법

1. 실험재료

LAS는 Nalcken 600(C_{13} , 상품명)을, ABS는 미원상사 수입품으로 DBS(C_{13})을 사용했다. 용매인 $CDCl_3$ 는 Varian社의 NMR용을, CCl_4 는 Merck社의 EP grade를 사용했다. NMR spectrometer는 Varian社의 EM 360L(60MHz)형을 이용하였다.

2. 실험방법

LAS와 ABS를 10:1, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10의 무게비율로 혼합하여 $105^\circ C$ 에서 5시간 가온한 후 그중 50mg씩을 취하여 $CDCl_3$ 를 용매로 각각의 NMR spectrum을 얻었다.

결과 및 고찰

LAS에서 methylene기의 총 H수는 21개, methyl기의 총 H수는 6개이므로 methylene기의 총 H수/methyl기의 총 H는 21/6이다(Fig. 1).

ABS의 경우 branch의 수가 여럿이므로 한 개의 branch를 갖는 경우 18/9, 두 개의 branch를 가질 때 15/12이다.

이와 같은 이유로 ABS의 NMR spectrum은 18/9 또는 15/12가 되지 않고, 18/9와 15/12의 혼합비가 된다(Fig. 2).

LAS와 ABS가 혼합되어 있을 때에는 그 혼합비와 일치할 것이다. 따라서

$$\frac{\text{methylene기의 총 H수}}{\text{methyl기의 총 H수}} = \frac{21}{6} \times \frac{a}{100}$$

Table 1. Theoretical value and experimental value of mixture of LAS and ABS.

LAS : ABS	methylene기의 총 H수/ methyl기의 총 H수	
	Th.v ^(a)	Ep.v ⁽¹⁾
10 : 1	3.5	3.37
9 : 1	3.31	3.29
8 : 2	3.12	3.1
7 : 3	2.84	2.83
6 : 4	2.75	2.76
5 : 5	2.56	2.54
4 : 6	2.36	2.29
3 : 7	2.19	2.09
2 : 8	2.00	1.93
1 : 9	1.81	1.60
0 : 1	1.63	1.44

Th.v(a): theoretical value.

Ep.v(1): experimental value by method 1.

$$+ \left(\frac{18}{9} + \frac{15}{12} \right) \times \frac{b}{100} \times \frac{1}{2}$$

이때 a는 혼합물에서 LAS의 백분율이고, b는 ABS의 백분율이다.

실제로 LAS와 ABS를 5 : 5로 섞으면 $21/6 \times 50/100 + (18/9 + 15/12)/2 \times 50/100 = 2.56$ 으로, Table 1에 이론치와 실험치를 수록하였다.

이 결과를 도식화하면 Fig. 3과 같은데 LAS의 함유량이 50% 이상되면 이론치와 실험치는 대개 일치한다. 이는 실험에 사용한 LAS의 탄소수가 10, 11, 12, 13, 14의 복합체로써 평균 분자량 256.6을 갖기 때문이며(7), ABS 함유량이 50% 이상이 되면 비록 정확한 비율을 모르더라도 公害要因이 된다.

결 론

Linear alkylbenzene sulfonate(LAS)는 2개의 methyl기를 가지며, branched alkylbenzene sulfonate(ABS)는 3개 이상의 methyl기를 갖기 때문에 각각의 NMR spectrum을 얻고 이때의 methylene기의 총 H수/methyl기의 총 H수로 LAS는 21/6을, ABS는 18/9를 초과하지 않는다.

LAS와 ABS의 혼합물에서의 spectrum은 $21/6 \times a/100 + (18/9 + 15/12)/2 \times \frac{b}{100}$ 로 그 혼합비를 구할 수 있다.

참 고 문 헌

1. R.D. Swisher, "Surfactant Series Volum 3. Surfactant Biodegradation," Marcel Dekker New York (1970)
2. R.E. Swisher, *J. Water Poll. Cont. Fed.*, **35**, 1557-1564(1963)
3. W. Heghes, S. Foost, and V. W. Reid, 5th Surfactant Congress, **1**, 317-325(1969)
4. Clavdez, Maehler, James M, Cripps, and Arnold E, Greenberg, *J. Water Poll. Cont. Fed.*, **39**, Part 2, R92-98(1969)
5. C. P. Ogden, H.L. Webster, and J. Halliday, *Analyst*, **86**, 22-29(1961)
6. R.L. Huddleston and R.C. Allred, *Develop. Ind. Microbiol.*, **4**, 24-38(1963)
7. H.L. Lew, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 359-366(1967)
8. T.H. Liddicoet, and L.H. Smithson, *J. Am Oil Chem. Soc.*, **42**, 1097-1102(1965)

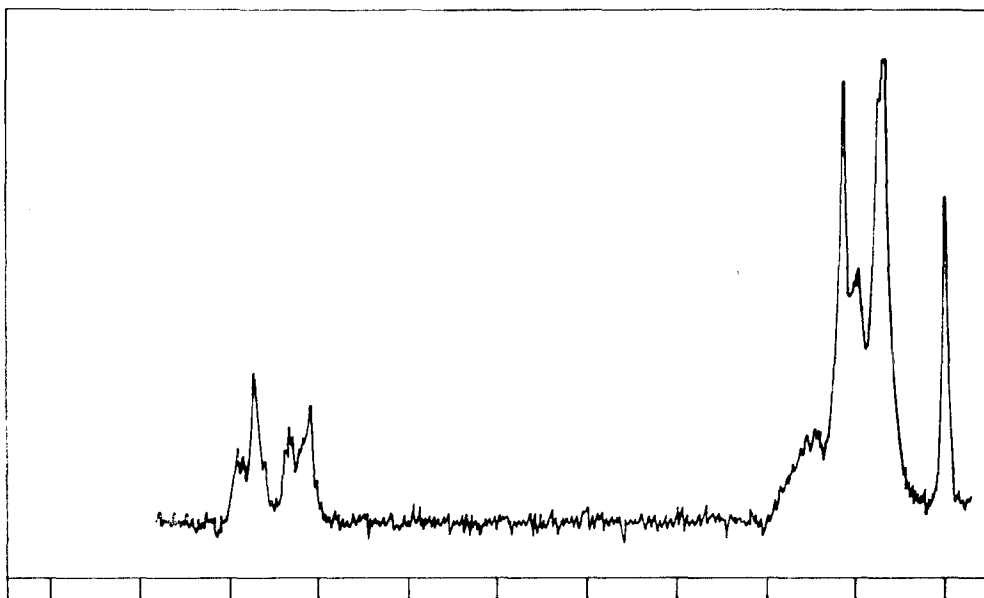


Fig. 1. Proton magnetic resonance spectrum (60MHz) of ABS in $CDCl_3$.

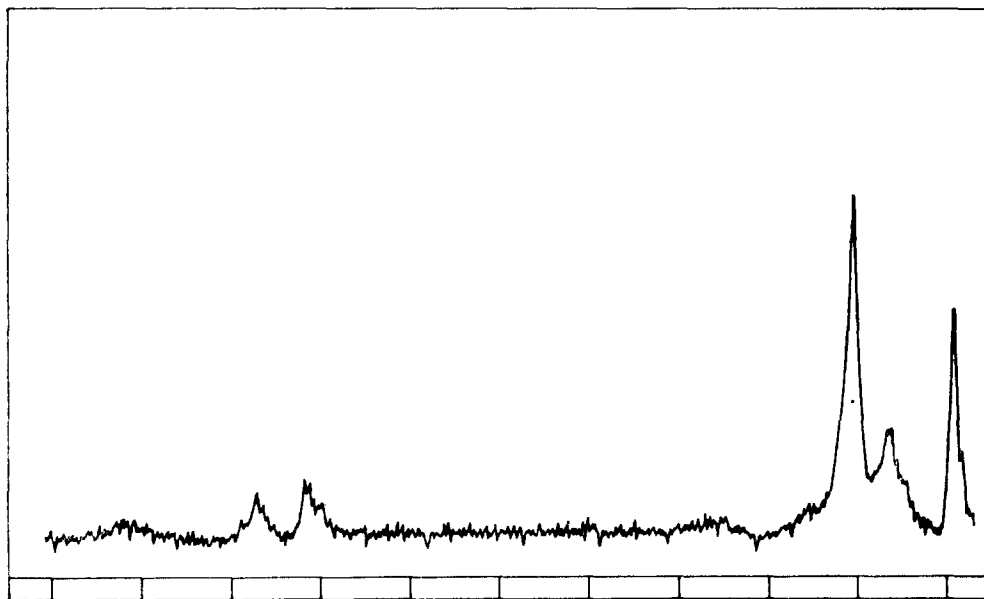


Fig. 2. Proton magnetic resonance spectrum (60 MHz) of LAS in $CDCl_3$.

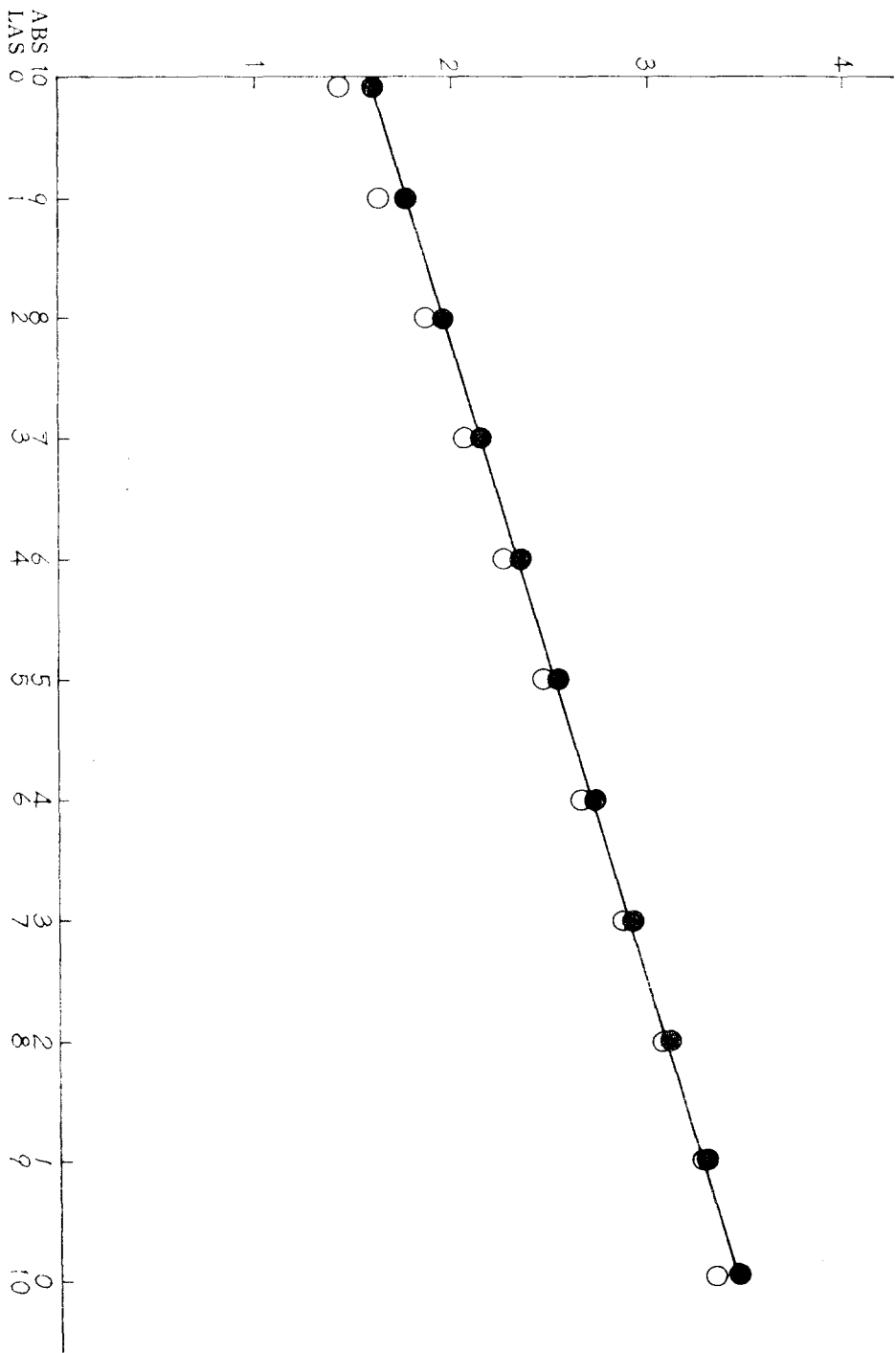


Fig. 3. Comparison theoretical value with experimental value. (o:theoretical, ●:experimental)