

Sodium Dodecylbenzene Sulfonate 수용액의 분해반응에서 초음파 효과

임 봉 빈*
(주)엔버스 부설기술연구소
(2004. 6. 10 접수)

Effect of Ultrasound on the Decomposition of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate in Aqueous Solution

Bongbeen Yim*
R&D Center, Envors Co., Ltd., 151-13 Birae-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-809, Korea
(Received June 10, 2004)

요 약. 계면활성제 중 sodium dodecylbenzene sulfonate(DBS) 수용액에 초음파(200 W, 6 W/cm²)를 조사하여 주파수, 용존가스 및 농도에 따른 분해경향을 조사하였다. 주파수에 따른 초음파 분해속도는 50 kHz와 600 kHz보다 200 kHz에서 가장 빠른 것으로 나타났다. 200 kHz의 초음파를 이용한 DBS의 분해반응에서는 산소를 이용하였을 때 가장 빠른 분해속도를 나타내었으며, 질소의 경우가 가장 낮은 분해속도를 나타내 초음파반응에 사용된 용존가스(산소, 공기, 질소, 아르곤, 헬륨)의 물리적성질과 활성라디칼의 생성에 의해 분해속도가 달라졌음을 알 수 있다. DBS의 농도에 따른 초음파분해 경향을 보면, 1 mM 까지 분해속도의 감소가 뚜렷하게 나타났으며, DBS의 critical micelle concentration(3 mM) 부근을 기준으로 분해속도의 변화가 거의 나타나지 않아 계면활성제의 미셀형성이 초음파에 의해 유도되는 라디칼에 의한 산화반응과 버블계면에서의 열분해반응에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

주제어: 초음파화학, 캐비테이션 버블, OH라디칼, 열분해반응, 계면활성제

ABSTRACT. The influence of ultrasound frequency, dissolved gases, and initial concentration on the decomposition of sodium dodecylbenzene sulfonate(DBS) aqueous solution was investigated using ultrasound generator with 200 W ultrasound power. The decomposition rates at three frequencies(50, 200, and 600 kHz) examined under argon atmosphere were highest at 200 kHz. The highest observed decomposition rate at 200 kHz occurred in the presence of oxygen followed by air and argon, helium, and nitrogen. The effect of initial concentration of DBS on the ultrasonic decomposition was decreased with increasing initial concentration and would depend upon the formation of micelle in aqueous solution. It appears that the ultrasound frequency, dissolved gases, and initial concentration play an important role on the sonolysis of DBS. Sonolysis of DBS mainly take place at the interfacial region of cavitation bubbles by both OH radical attack and pyrolysis to alkyl chain, aromatic ring, and headgroup.

Keywords: Sonochemistry, Cavitation Bubble, OH radical, Pyrolysis, Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

서 론

초음파화학(sonochemistry)은 화학반응이나 화학공정에서 초음파(ultrasound)를 이용하는 새로운 화학분

야로 화학물질의 분석, 합성, 추출 및 반응과정 등 여러 화학분야에서 화학자들에 의해 유용한 도구로서 이용되고 있다.^{1,2} 초음파는 사람의 귀로 들을 수 없는 16 kHz 이상의 음파로 정의할 수 있으며, 화학분야에

서 주로 이용하는 주파수는 20 kHz~2 MHz 범위이다. 고출력의 초음파는 화학적효과를 유발시키는 능력을 가지고 있으며, 액상에서의 초음파화학적 효과의 근원은 음향캐비테이션(acoustic cavitation) 현상이다. 음향캐비테이션 현상은 (1) 압축, 팽창의 반복적인 과정에서 캐비테이션 버블의 생성(nucleation), (2) 생성된 캐비테이션 버블의 성장(bubble growth), (3) 불안정한 상태로 성장된 캐비테이션 버블의 붕괴(collapse)와 같이 각각 다르지만 연속적인 세단계로 구성되어 있다. 음향에너지는 캐비테이션 버블이 생성, 붕괴되는 과정에서 열에너지로 전환되고, 버블 붕괴시 수반되는 고온(~5000 K), 고압(~1000 atm) 등이 화학반응에 관여하는 것으로 사료된다.³

한편, 수중에 초음파를 조사하여 생성된 캐비테이션 버블은 버블내부(vapor phase), 버블과 벌크용액과의 계면영역(interface) 및 벌크용액과 같이 독특한 반응영역을 가진다. 높은 에너지가 존재하는 버블내부에서는 물분자가 고온, 고압의 극한 상황에서 OH라디칼과 수소라디칼로 열분해(pyrolysis)되며, 생성된 OH라디칼 및 수소라디칼은 벌크용액으로 이동한다. 버블의 계면영역에서는 생성된 OH라디칼이 높은 농도로 존재하는 것으로 알려져 있으며, 버블내부보다는 낮은 온도이지만 벌크용액보다도 상당히 높은 온도가 존재한다. 벌크용액에서는 버블내부로부터 이동된 OH라디칼 및 수소라디칼이 재결합하여 과산화수소나 수소로 전환된다.^{2,4}

수용액에 초음파를 조사할 경우 화학물질의 반응 메카니즘 및 장소(cavitation site)는 그 물질의 물리적, 화학적성질에 의해 좌우된다. 휘발성 유기화합물은 고온, 고압의 상태가 존재하는 버블내부에서 주로 열분해에 의해 분해되고, 버블내부로 휘발되지 않는 비휘발성, 소수성물질 및 계면활성제는 버블 계면영역에서 열분해와 OH라디칼에 의해 분해되며, 친수성을 가지며 버블내부 및 계면영역에 이동되지 않는 물질은 벌크용액내에서 활성라디칼에 의한 산화반응에 의해 분해된다. 이중 열분해반응과 OH라디칼의 축적이 가능하여 독특한 화학적 효과가 나타나는 버블계면의 경우 초음파화학 연구자들의 관심분야로 대두되었다.⁵⁻⁸

Sodium dodecylbenzene sulfonate(DBS)를 포함한 계면활성제가 함유된 폐수는 하천으로 유입될 경우 다량으로 발생하는 거품으로 인하여 수표면과 대기와의

물질교환에 영향을 미치기 때문에 수중 생태계의 파괴를 유발할 수 있으며, 일반적인 생물학적 처리공정을 이용하여 처리할 경우 주요 공정에 사용되는 미생물의 활성을 저하시켜 처리과정에서의 장애를 유발할 수 있다. 따라서 계면활성제를 포함한 폐수의 효과적인 처리를 위해 추가적으로 화학물질을 사용하지 않고 적용가능한 처리방법의 개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 캐비테이션 버블의 계면영역에 높은 농도로 존재하는 것으로 알려진 계면활성제 중 원하는 농도로 제조가 가능하여 본 연구의 수행에 쉽게 적용가능한 DBS를 이용하여 주파수, 용존가스 및 농도 등 여러 가지 조건하에서 고출력 초음파조사에 의한 분해경향을 조사하였다.

실험 및 방법

시약 및 시료

계면활성제 중 본 실험에 사용된 모델물질로 DBS(Wako)를 사용하였으며, 모든 시약은 Wako사의 특급을 사용하였고 사용전 특별한 정제과정은 거치지 않았다. 실험과정에 사용된 모든 물은 일반증류수를 Millipore Milli-Q 시스템($R > 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$)에서 정제한 초순수를 이용하였다. 반응기 내부의 기체를 치환하기 위한 가스는 헬륨(He, 99.999%), 아르곤(Ar, 99.999%), 공기($\text{N}_2 + \text{O}_2$, 99.95%), 질소(N_2 , 99.995%) 및 산소(O_2 , 99.995%)를 이용하였다. 시료조제는 먼저 초순수 60 mL에 위와 같은 대장가스 이용하여 일정한 유속(150 mL/min)으로 약 30분간 버블링하여 반응기 내부의 기체를 완전히 치환하였으며, 반응기를 밀폐시키고 원하는 농도가 되도록 일정한 양의 DBS 용액(10 mM stock solution)을 마이크로 주사기(10 μL micro syringe)로 주입하여 시료를 조제하였다.

초음파 조사 장치

고출력의 초음파를 발생시키기 위한 초음파조시장치 및 실험장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 초음파 주파수는 50 kHz(BLT type, 150×150 mm, Kaizo, Japan), 200 kHz 및 600 kHz(초음파출력: 200 W)의 투입식 진동자(barium titanate, 65 mm i.d., Kaizo, Japan)를 사용하였으며, 항온조내에서의 움직임을 방지하기 위해 볼트로 고정하였다. 각 진동자의 실제 입력파워는 6 W/cm²로 유지시켰다. 반응기(Pyrex, 총용량: 190 mL,

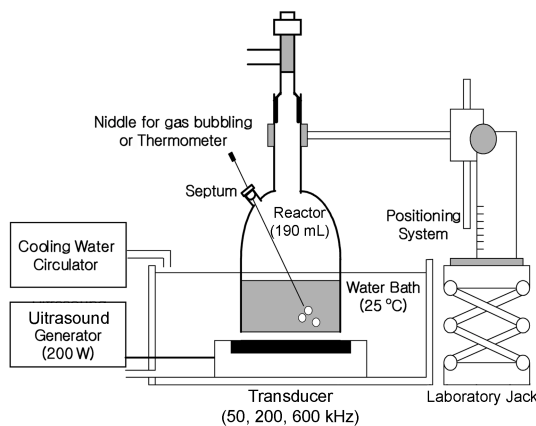


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for ultrasonic irradiation.

50 mm i.d.)는 실험과정동안 외부공기와 완전히 밀폐 하였으며, 반응온도를 제어하기 위해 항온조와 cooling water 순환장치(AS ONE CB-15, Japan)를 설치하여 항온조내 온도를 25 °C로 유지하였으며, 반응기 내부의 용액의 온도는 초기에 상승하였지만 5분 후 일정하게 유지되었다. 반응기 내부의 온도 측정은 백금(Pt) 재질의 probe형 온도센서(Yokogawa 2542, Japan)를 이용하여 반응기의 septum을 통하여 수행하였다. 반응기에는 샘플의 채취 및 온도측정을 위한 실리콘 재질의 septum을 설치하였으며, Pyrex재질의 반응기 밀바닥은 두께를 1 mm 이하의 평면으로 제작하여 불필요한 음파의 반사나 회절을 감소시켰다. 또한 반응기를 진동자로부터 주파수의 반파장($\lambda/2$)을 다음 식을 이용하여 계산하고 해당되는 간격을 두고 정확하고 안정적으로 설치하여 초음파가 반응기 밀면에서의 반사 없이 가장 높은 효율로 반응기 내부로 전달되도록 하였다.

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

여기서, f 는 주파수(Hz), c 는 물속에서의 음속(1483 m/s at 20 °C) 및 λ 는 파장(mm)이다. 주파수 50, 200 및 600 kHz의 경우 계산된 $\lambda/2$ 은 각각 약 15 mm, 4 mm 및 1 mm 이다. 또한 실험조건의 표준화를 위하여 아르곤 조건하에서 순수한 물을 초음파와 분해하여 생성된 OH라디칼의 생성속도를 측정하여 검토하였다.

분석방법

DBS의 분석은 UV 검출기($\lambda=223$ nm)와 ODS칼럼

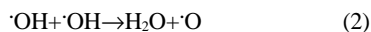
(C-18)이 설치된 고속액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, Shimadzu)를 이용하여 실온조건에서 분석하였으며, 용리액은 NaClO_4 와 CH_3CN 를 50:50의 비율로 하여 1 mL/min의 유속으로 공급하였다. 가스상물질인 메탄의 분석은 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)와 GS-molesieve칼럼(J&W Scientific)이 장착된 가스크로마토그래피(HP 6890)로 분석하였다. 분석에 사용된 가스는 고순도 헬륨(He , 99.999%)을 사용하였다. 주입구 및 검출기온도는 각각 250 °C와 300 °C이고 오븐온도는 40 °C(5 min)에서 240 °C(30 °C/min)로 설정하였다. SO_4^{2-} 분석은 25 °C에서 SI-904E칼럼과 전기전도도검출기(electroconductivity detector)를 장착한 이온크로마토그래피(Shodex)를 이용하였으며, 용리액은 1.8 mM Na_2CO_3 /1.7 mM NaHCO_3 , scavenger는 20 mM H_2SO_4 를 각각 1.0 mL/min의 유속으로 사용하였다. OH라디칼의 생성속도는 순수한 물의 초음파분해시 생성된 OH라디칼이 손실없이 전부 과산화수소로 재결합한다는 가정하에 과산화수소의 농도로 계산하였으며, 과산화수소의 농도는 요오드화칼륨용액을 이용한 흡광광도법($\lambda=352$ nm, 몰흡광계수=26,000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in a 10 mm quartz cell)으로 산정하였다. 이 방법은 약산성(pH 5.85)의 조건에서 생성된 과산화수소에 의한 I의 산화반응을 이용한 것이다.⁹

결과 및 고찰

주파수에 따른 분해속도의 변화

캐비테이션 버블 붕괴시 발생하는 고온, 고압의 상태에서 순수한 물의 분해로 생성된 OH라디칼의 생성속도는 일반적으로 높은 주파수일 때 빠른 것으로 보고되고 있다.^{10,11} 본 연구에서는 50, 200, 600 kHz의 주파수를 가진 진동자를 이용하였으며, 다른 물질이 존재하지 않았을 경우 OH라디칼이 재결합하여 생성된 과산화수소의 생성은 0차반응으로 나타났으며, 생성속도를 측정한 결과 20 kHz(0.5 $\mu\text{M}/\text{min}$)와 600 kHz(4.5 $\mu\text{M}/\text{min}$)보다 200 kHz(9 $\mu\text{M}/\text{min}$)의 진동자를 사용하였을 경우 빠른 것으로 나타났다. OH라디칼의 초기 생성속도(R_i)를 비교해 보면, $R_{i(200)}/R_{i(50)}$, $R_{i(600)}/R_{i(50)}$ 및 $R_{i(200)}/R_{i(600)}$ 은 각각 18, 9 및 2로 나타났다. 주파수가 증가하면 버블의 붕괴속도는 더욱 더 빨라져 결과적으로 생성된 OH라디칼은 다른 반응없이 캐비테이션 버블 바깥쪽으로 빠르게 이동한다. 그러나 낮은 주

파수의 경우 안정된(수명이 긴) 버블의 생성이 많아 지기 때문에 고온의 영역에서는 다음 식과 같이 산소의 생성과 같은 부가적인 반응을 수반하여 OH라디칼의 재결합에 의한 과산화수소의 생성을 제한할 수 있다.



한편, 주파수가 너무 높을 경우는 버블을 형성하는데 많은 에너지가 필요하며 생성된 버블은 완전히 성장하기도 전에 붕괴되기 때문에 캐비테이션 버블내부 온도는 낮은 주파수의 경우 보다 낮아질 수 있다. 본 연구에서 동일한 200 W의 음향파를 이용한 경우 600 kHz에서의 캐비테이션 버블 붕괴시 생성되는 OH라디칼의 생성속도는 200 kHz 보다 느리게 관찰되었다.

DBS(100 μM) 분해는 유사 1차반응으로 나타났으며, 사용된 초음파의 주파수에 의한 영향을 보면, Fig. 2와 같이 과산화수소의 생성속도와 마찬가지로 200 kHz에서 분해속도가 가장 빠른 것으로 나타났다. 반응속도를 비교해 보면, k_{200}/k_{50} , k_{600}/k_{50} 및 k_{200}/k_{600} 은 각각 2.8, 1.6, 1.8로 나타났다. 따라서 초음파조사에 의한 과산화수소의 생성속도와 DBS의 분해속도와는 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉, 캐비테이션 버블의 계면영역에 높은 농도로 존재하는 OH라디칼은 계면영역에 흡착된 DBS와 빠르게 반응하여 DBS를 분해시키는 것으로 생각된다. 따라서 초음파를 이용한 산화반응에서 효율이 가장 높은 주파수영역이 존재하는 것으로 생각된다.¹³

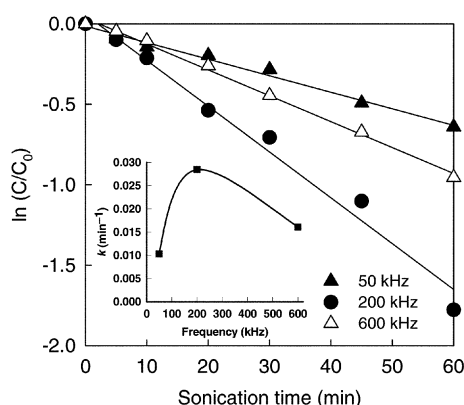


Fig. 2. Sonolysis of DBS aqueous solutions at ultrasound frequency of 50, 200, and 600 kHz.

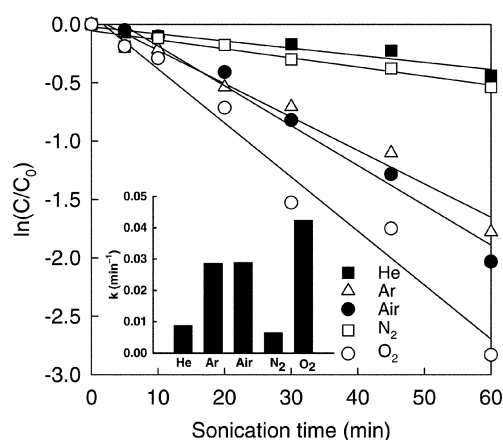


Fig. 3. Sonolysis of DBS aqueous solutions under various gases at 200 kHz.

수용액에 용존된 가스에 의한 분해속도의 변화

일반적으로 캐비테이션 버블이 붕괴될 때 발생하는 온도는 용존된 기체의 열용량비(ratio of specific heats), 열전도도(thermal conductivity), 용해도(solubility in water) 등과 같은 물리적특성에 의해 영향을 받는다.^{2,14} Fig. 3에 DBS 수용액(100 μM)에 200 kHz의 초음파를 조사하여 수용액에 용존된 가스의 종류에 따른 DBS의 분해속도를 나타내었다. 사용된 가스별 DBS 분해속도의 순서를 보면, 산소(0.0424 min^{-1}) > 공기(0.0289 min^{-1}) > 아르곤(0.0286 min^{-1}) > 헬륨(0.0088 min^{-1}) > 질소(0.0065 min^{-1})로 산소를 이용하였을 경우 분해속도가 가장 빠르게 나타났다. 산소와 같은 이원자(diatomic) 가스는 헬륨이나 아르곤과 같은 단원자(monoatomic) 가스와 비교하여 열용량비(산소: 1.39, 헬륨과 아르곤: 1.66)가 작기 때문에 발생하는 캐비테이션의 에너지가 더 작을 것이다.

$$T_{\max} = T_o \left\{ \frac{P_m(r-1)}{P} \right\} \quad (4)$$

여기서, T_{\max} 및 P_m 는 캐비테이션 버블붕괴시 발생하는 최고 온도 및 압력, T_o 는 실험온도, P 는 캐비테이션 버블이 최대 크기를 가질 때 버블내 압력(일반적으로 용매의 증기압), r 는 사용한 가스의 열용량비이다.¹

그러나 Table 1에 나타낸 것과 같이 산소가 존재할 경우 단원자 가스인 헬륨이나 아르곤 보다 많은 활성 라디칼($\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$)이 생성되는 것으로 생각되며, 이러한 결과는 캐비테이션 버블 붕괴시 온도의 영향보다는

Table 1. Sonolysis of water in the presence of different gases

Water sonolysis	Under oxygen atmosphere
$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{ultrasound}} \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$	$\cdot\text{H} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\cdot\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Under oxygen atmosphere	Under nitrogen atmosphere
$\text{O}_2 \xrightarrow{\text{ultrasound}} \cdot\text{O} + \cdot\text{O}$	$\text{N}_2 \xrightarrow{\text{ultrasound}} \cdot\text{N} + \cdot\text{N}$
$\cdot\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	$\cdot\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO} + \cdot\text{H}$
$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O} \text{ (or } \cdot\text{HO}_2)$	$\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$
$\cdot\text{O} + \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2$	$\text{N}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \cdot\text{H}$
$2\cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$\text{N}_2 + \cdot\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \text{ (or } \text{NO} + \cdot\text{N})$

산소의 초음파 분해반응시 수반되는 활성라디칼의 생성메카니즘에 의한 것으로 생각된다. 같은 열용량비를 갖는 단원자 및 이원자 가스의 경우도 가스의 종류에 따라 활성라디칼의 생성속도가 다른 것으로 나타났다며, 이것은 가스의 물리적성질인 열용량비 이외에 열전도도 및 용해도도 관여하는 것으로 생각된다.^{1,6,8} 본 실험조건에서 산소를 이용하여 물의 초음파 분해에 의해 생성된 $\cdot\text{OH}$ 의 생성속도는 $28 \mu\text{M}/\text{min}$ 으로 아르곤을 사용했을 때의 $18 \mu\text{M}/\text{min}$ 보다 빠른 것으로 관찰되었다. 또한 산소가 존재할 경우 수소라디칼을 포획하여 활성라디칼을 생성하므로 수소라디칼의 재결합을 억제하여 수소생성을 방해한다. 산소를 이용하였을 경우 물의 초음파분해에 의해 생성되는 수소의 초기생성속도는 $0 \mu\text{M}/\text{min}$ 이었다(아르곤의 경우 $10 \mu\text{M}/\text{min}$). 그러나 수용액에서 초음파조사에 의한 산화반응은 어떠한 가스가 존재하여도 생성된 활성라디칼에 의해 진행될 수 있기 때문에 물이나 다른 물질의 초음파분해에서 산소의 존재는 필수적이지 않을 것이다.

한편, 질소를 이용하였을 경우, 캐비테이션 버블 내부에 존재하는 질소분자는 고온상태에서 $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ 등과 반응하여 NO나 N_2O 를 생성하며, N_2O 는 캐비테이션 버블내부와 같이 고온상태에서는 상당히 불안한 물질이기 때문에 NO로 전환되어 최종적으로 HNO_2 와 같은 산성물질로 전환된다. 따라서 질소분자가 물의 초음파분해에 의해 생성된 활성라디칼과 반응하므로 계면활성제의 산화반응에 참여하는 활성라디칼과 경쟁적으로 반응하기 때문에 분해속도가 감소되는 결과가 나타났다.

같은 열용량비를 가진 이원자 가스인 아르곤과 헬륨의 경우를 비교해 보면 아르곤을 사용하였을 때 계

면활성제의 분해속도가 빠른 것으로 나타났다. 캐비테이션 버블의 붕괴를 단열(adiabatic)상태로 가정할 경우, 캐비테이션 버블의 붕괴시 발생하는 고온의 열에너지는 순간적으로 버블계면을 통과하여 벌크용액으로 전달되기 때문에 사용 가스의 열전도도에 의존하는 것으로 생각된다. 즉, 열전도도가 작은 아르곤($17.9 \times 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}$)의 경우 버블 내부에서 유지되는 온도가 헬륨($151.0 \times 10^{-3} \text{ W/m} \cdot \text{K}$)보다 높기 때문에 많은 활성라디칼의 생성과 고온의 열분해반응(pyrolysis)이 일어날 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 물의 초음파분해 및 에스테르의 가수분해반응 등에서도 보고되었다.^{8,15}

농도에 따른 분해속도의 변화

계면활성제는 친수성과 소수성기를 가지고 있는 양쪽친화성질 때문에 수용액상태에서 벌크용액에 존재하기 보다는 계면에 먼저 흡착하려는 성질을 가지고 있다. 그리고 CMC(critical micelle concentration)에 이르기 전에는 단분자 형태로 용액에 존재하며 CMC가 되면 단분자와 성질이 다른 미셀(micelle, 계면활성제의 회합체)을 형성하기 시작한다. Fig. 4는 0.1-5 mM의 DBS를 200 kHz의 초음파를 조사하여 분해한 결과로 DBS의 초음파분해는 유사 1차분해반응으로 나타났다며, 전체적으로 보면 0.1 mM(0.0286 min^{-1})에서 1 mM(0.0041 min^{-1})의 농도부근까지는 급격히 분해속도가 감소하였으나 그 이상의 농도에서 5 mM(0.0013 min^{-1})까지의 분해속도는 변화가 완만한 것으로 나타났다. 또한 DBS의 CMC농도인 3 mM 부근에

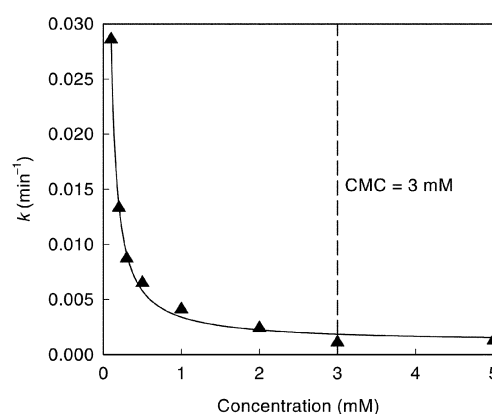
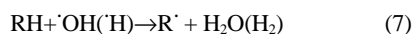
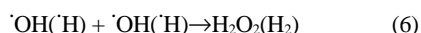


Fig. 4. Sonolysis of DBS aqueous solutions at various concentration in argon atmosphere. Ultrasound frequency is 200 kHz.

서 분해속도가 거의 일정한 것으로 나타나 계면활성제의 미셀이 형성되면서 초음파조사가 DBS의 분해에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. 미셀이 형성되지 않는 농도에서 계면활성제는 캐비테이션 버블의 계면영역에 흡착되어 집중적으로 모여 있으므로 버블 내부로부터 생성되어 이동된 OH라디칼과 고온의 버블주위의 계면영역에 존재하는 고온에 의해 산화반응과 열분해가 빠르게 일어날 수 있다.¹² 한편, 미셀이 형성되었을 경우 벌크용액에서 형성된 계면활성제의 영향으로 캐비테이션 버블의 계면영역에 모이는 DBS의 양이 상대적으로 적을 것으로 생각된다. 또한 초음파조사에 의해 생성된 활성라디칼에 의한 DBS의 분해의 경우, 먼저 형성된 미셀을 깨뜨린 후 분해가 시작될 것으로 생각되며 벌크용액에서는 OH라디칼의 재결합반응과 OH라디칼에 의한 DBS의 반응이 경쟁적으로 일어나기 때문에 CMC 이후부터 분해속도가 상당히 감소된 것으로 생각된다.

초음파조사에 의한 분해메카니즘

계면활성제는 수용액 중에서 초음파 조사에 의해 생성된 캐비테이션 버블의 계면영역에 흡착하려는 성질 때문에 상대적으로 버블 주위에 높은 농도로 존재할 수 있다. 따라서 다음 식과 같이 캐비테이션 버블과 벌크용액과의 계면영역에 높은 농도로 존재하는 'OH의 재결합반응과 경쟁적으로 반응하여 'OH의 일부분을 포획(scavenge)할 수 있다.⁶ 이 반응에서의 'OH의 재결합 반응속도상수 k_6 는 $5.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이고 'OH과 DBS의 반응속도상수 k_7 은 $4.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이다.¹⁶



따라서 이러한 활성라디칼과의 반응은 계면활성제의 alkyl chain 중 마지막 탄소부분에서 수소를 분리시키고 secondary carbon radical('CH-)을 생성한다.¹² 또한 벤젠고리를 가진 계면활성제의 경우 페놀계열의 화합물과 마찬가지로 벤젠고리에의 'OH 첨가반응에 의해 분해(ring opening)될 수 있다.¹⁷

Fig. 5과 같이 초음파 조사시간 비례하여 DBS의 headgroup인 SO_4^{2-} 농도가 증가하는 것으로 나타나 alkylphenol ethoxylates의 초음파분해^{17,18}에서 나타난 ethoxylated chain의 절단과 같이 'OH에 의한 DBS headgroup의 절단이 이루어진 것으로 생각된다. 또한

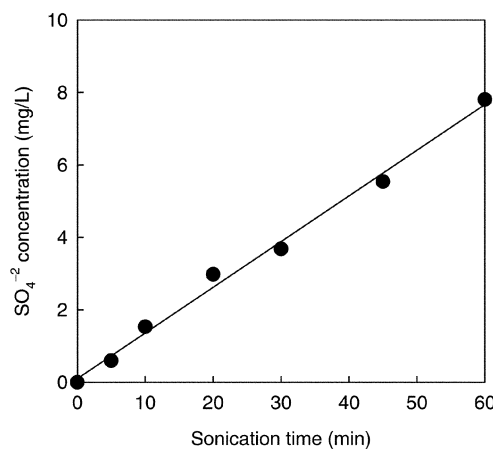


Fig. 5. Concentration of SO_4^{2-} produced by the sonolysis of DBS. Ultrasound frequency is 200 kHz. Initial DBS concentration is 100 M.

초음파 조사에 의해 생성된 'OH과 1 mM DBS의 반응은 10분간의 초음파 조사에 의해서 'OH의 생성이 완전히 억제되어 'OH에 의한 산화반응이 주요한 분해 메카니즘이라고 생각할 수 있다. 유사한 작용기를 가진 에스테르의 초음파 분해에서 초음파 조사에 의한 가수분해의 가속화가 보고되어 초음파의 물리적 효과인 micro jet과 micro mixing에 의해 물질전달 효과가 증가하여 분해가 이루어지는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 초음파조사에 기인하는 물리적효과는 에스테르화합물의 가수분해와 유사하게 DBS의 친수성부분에 작용하여 초음파 조사시간에 비례하여 SO_4^{2-} 의 생성을 계속적으로 증가시키는 것으로 생각된다.⁴

계면활성제인 DBS는 휘발성이 없는 물질(nonvolatile)이기 때문에 고온의 hot spot주위(캐비테이션 버블의 계면영역)에서 모이게 되고 pyrolysis에 의해 분해될 수 있다. 그러므로 계면활성제의 alkyl chain 중 특정부분에 관계없이 고온의 열에 의해 C-C 결합이 끊어지는 thermal homolysis 및 β -scission에 의해 열분해되어 primary carbon($\text{'CH}_2\text{-}$)과 methyl radical('CH_3)를 생성한다.¹² DBS의 경우 전형적인 열분해반응으로부터 생성되는 가스상 생성물질인¹⁹ 메탄(CH_4)을 정량적으로 분석하여 Fig. 6에 나타냈으며, 메탄의 생성속도는 DBS의 농도가 낮을수록 증가하였으며 2 mM 이상에서는 생성속도가 거의 증가하지 않았다. 따라서 이 결과로부터 DBS의 초음파 분해의 일부분은 pyrolysis에 의해서도 이루어짐을 알 수 있다.

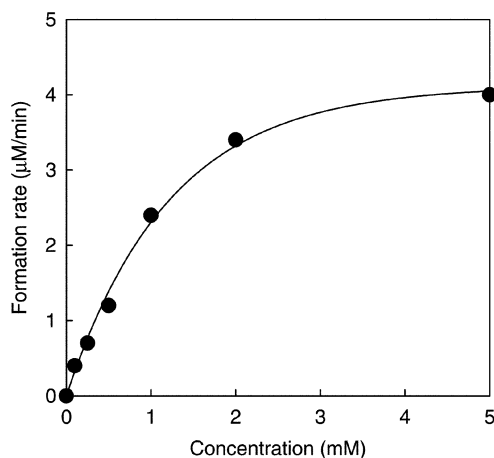


Fig. 6. Formation rates of methane as a function of the concentration of DBS. Ultrasound frequency is 200 kHz. Sonication time is 10 min.

결론

본 연구에서는 캐비테이션 버블의 계면영역에 높은 농도로 존재하는 것으로 알려진 계면활성제 중 DBS 수용액에 고출력의 초음파를 조사하여 주파수, 용존 가스 및 농도에 따른 분해경향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 사용된 주파수에 따른 초음파 분해 경향을 보면, 50 kHz 및 600 kHz보다 200 kHz의 주파수를 가진 진동자를 사용하였을 때 가장 빠른 분해속도를 나타내어 산화분해반응에 가장 좋은 반응속도를 나타내는 주파수가 존재하는 것으로 생각된다.

(2) 초음파반응에 사용된 용존가스의 물리적성질에 의해 분해속도가 달라짐을 알 수 있으며, DBS의 초음파 분해반응에서는 산소(0.0424 min^{-1})를 이용하였을 때 가장 빠른 분해속도를 나타내었고 질소(0.0065 min^{-1})를 이용하였을 때 가장 느린 분해속도를 나타내어 초음파조사시 생성되는 활성라디칼의 기여가 큰 것으로 생각된다.

(3) DBS의 농도에 따른 초음파분해 경향을 보면, 1 mM 까지 분해속도의 감소가 뚜렷하게 나타났으며, DBS의 CMC(3 mM) 부근을 기준으로 분해속도의 변화가 거의 나타나지 않았다. 계면활성제의 농도가 높아지면서 미셀을 형성하게 되어 상대적으로 캐비테이션 버블의 계면에 흡착되는 비율이 적어지면서 초음파

조사에 의한 분해효율이 떨어지는 것으로 생각된다.

(4) 초음파조사에 의한 계면활성제의 주요한 분해 메카니즘은 벤젠고리에 'OH 첨가반응, 'OH에 의한 alkyl chain 및 headgroup의 절단 그리고 고온상태인 캐비테이션 버블의 계면영역에서의 pyrolysis 등으로 생각할 수 있다.

인용문헌

1. T. J. Mason, *Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, Ellis Horwood, West Sussex, **1991**.
2. T. J. Mason, *Sonochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
3. K. S. Suslick, *Science*, **1990**, 247, 1439.
4. B. Yim, Y. Nagata, Y. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 104.
5. A. E. Alegria, Y. Lion, T. Kondo, P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4908.
6. A. Henglein, *Advances in Sonochemistry*, T. J. Mason, Eds., JAI Press Ltd, Stamford, CT, U.S.A., **1993**, 3, 83.
7. I. Hua, R. H. Hechemer, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 2335.
8. B. Yim, Y. Yoo, Y. Nagata, Y. Maeda, *Chem. Lett.*, **2001**, 9, 938.
9. B. Yim, H. Okuno, Y. Nagata, Y. Maeda, *J. Hazard. Mater.*, **2001**, B81, 253.
10. C. Petrier, M. F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10514.
11. J. A. Frim, J. F. Rathman, L. K. Weavers, *Wat. Res.*, **2003**, 37, 3155.
12. J. Z. Sostaric, P. Riesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11010.
13. M. A. Beckett, I. Hua, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 3796.
14. K. S. Suslick, *Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects*, VCH, Weinheim, **1988**.
15. C. von Sonntag, G. Mark, A. Tauber, H. P. Schuchmann, In "Advances in Sonochemistry" T. J. Mason, Eds., JAI Press Ltd, Stamford, CT, U.S.A., **1999**, 5, 109.
16. G. B. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 513.
17. H. Destailats, H. M. Hung, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 311.
18. K. Vinodgopal, M. Ashokkumar, F. Grieser, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 3338.
19. A. Henglein, M. Gutierrez, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3705.