

Ammonium Caprylate 와 Ammonium Caprate 溶液의 表面張力

韓 萬 運* · 李 鍾 萬**

(1963, 11, 15, 受理)

The Surface Tension of Solutions of Ammonium Caprylate
and Ammonium Caprate

By Man Un Han and Chong Man Lee

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Korea University

The surface tension of solutions of synthesized ammonium caprylate and ammonium caprate was measured by the ring method. The changes with of surface tension of solution of ammonium caprylate showed evidently that the salt had the critical micelle concentration(c. m. c.) at 30°C. The c. m. c. values of above two salts were determined from the change of surface tension of solutions with concentration at various temperatures. The temperature dependence of the c. m. c. and the influence of addition of excess ammonia on the c. m. c. were also investigated.

緒 論

界面活性物質의 溶液物性 data 에 관해서는 c. m. c. (critical micelle concentration)를 爲始해서 지금 까지 방대한 수효에 달하는 報告가 있다.

脂肪酸의 NH_4 -鹽에 대해서는 Currie⁽¹⁾와 McMaster 와 Magill⁽²⁾에 의한 合成報告가 있고 Stumpf⁽³⁾는 그것의 界面活性劑로서의 실제적 利用에 관해서 報告하였다. 그러나 이들 soap solution 의 여러가지 擧動, 특히 c. m. c. 의 存在與否에 관해서는 아직 아무 報告도 없다. 그 理由로서는 이 鹽들이 지니는 큰 加水分解度와 그것의 合成條件이 까다롭다는 點과 몹시 큰 吸濕性에 起因하는 取扱上的 困難等を 생각할 수 있다. 著者들은 NH_4 -Caprylate 와 NH_4 -Caprate 를 合成하고 水溶液의 表面張力을 測定하여 濃度와 表面張力의 관계, c. m. c. 의 存在與否, c. m. c. 의 溫度變化를 調査하여 보았다.

實 驗

1) NH_4 -Caprylate 의 合成

n-Caprylic acid(Merck, 特級; acid value 99.5)를 精製한 benzene 에 녹여 약 0.5 mole/l 의 溶液을 만들어 separating funnel 에 넣고 3-necked flask 의 가운데 입

에 장치하였다. Quick lime 및 slaked lime 管과 KOH 管을 통과 한 후 導入된 dry ammonia 氣流 속에 前記 酸溶液을 떨어뜨려 反應토록 하고 excess ammonia 는 나머지 한 개의 입으로 나가게 하고 magnetic stirrer 로 잘 저어 주었다. 反應溫度는 시종 23°C 를 유지시켰으며 10時間 反應 시켰다. 이렇게 해서 얻은 試料를 soxhlet 에 넣고 乾燥管을 장치한 「사이폰」을 통해서 원溶液(benzene 溶液)의 약 4 倍量의 benzene 으로 씻은 다음 vacuum desiccator(壓力 23 mm Hg, decalcant 는 paraffin) 속에서 constant weight 가 얻어질 때 까지 乾燥시켰다. Micro-Kjeldahl 法에 依해서 測定한 窒素含量은 理論值의 99.91% 였고 收率은 63% 였다.

2) NH_4 -Caprate 의 合成

n-Capric acid(Wako, 一級; acid value 97.8)를 써서 1)과 같은 方法으로 NH_4 -Caprate 를 合成하였다. 窒素含量은 理論值의 99.81% 였고 收率은 75% 였다.

3) 溶液의 調製

물은 demineralized water 를 pyrex 蒸溜器로 再蒸溜한 것을 썼으며, weighing bottle 에 採取한 sample 은 constant weight 가 얻어질 때 까지 매번 계속해서 vacuum desiccator 에서 乾燥시켰다.

4) 表面張力의 測定

表面張力은 du Nöuy tensiometer(西獨, Krüss 製)로 測定하였으며, dial reading 의 calibration curve 는 Int.

* ** 高麗大學校 文理科大學 化學科

Crit. Table의 몇 가지 물질(acetone, CCl_4 , nitrobenzene, 물)의 表面張力測定値에 依해서 作成하였다. 直徑 4 cm, 깊이 2.5 cm의 二重으로 된 유리접시를 試料容器로 하고 water pump로 恒溫槽의 물을 jacket 속에 순환시켜 一定한 溫度를 얻었다. 먼지나 其他 不純物의 混入을 막기 위해서 50 cm × 50 cm × 50 cm의 vinyl shielding으로 全 裝置를 덮고 測定 하였다.

結果와 考察

1) 時間과 表面張力

30° C에서 時間經過에 따르는 여러가지 濃度의 NH_4 -Caprylate 溶液의 表面張力의 變化는 Fig. 1과 같다. 이 溶液은 어떤 濃度에서도 20分이면 吸着平衡이 이루어짐을 알 수 있었다. 그러므로 그 후의 모든 測定은 溶液을 恒溫試料容器에 넣어준 20分 후에 測定을 始作하였다. Fig. 1은 Nutting et al⁽⁴⁾이 sodium lauryl sulfate 溶液에 對해서 研究한 結果와 흡사하며, NH_4 -

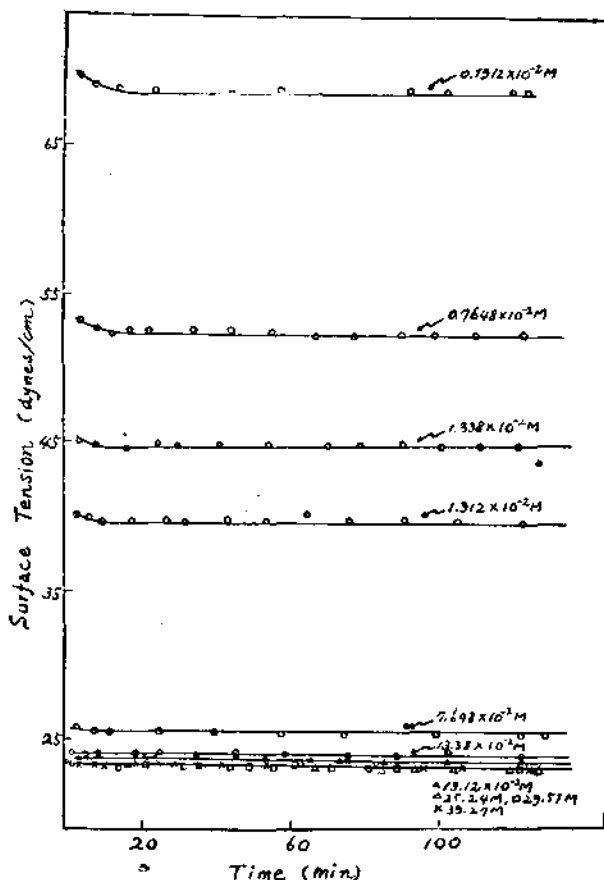


Fig. 1 Ammonium Caprylate solutions at 30° C : Surface tension vs. time curves for various concentrations.

Caprylate 溶液에서는 13.38×10^{-2} mole/l 以上에서 表面張力의 變化가 거의 없으므로 이 溶液의 c.m.c.는 大略 이 濃度 以上이 되리라는 것을 짐작케 하였다.

2) 溫度와 表面張力

30° C에서 여러가지 濃度의 NH_4 -Caprylate와 NH_4 -Caprate 溶液의 表面張力 測定値와 $\log \sqrt{c}$ (c는 濃度)를 plot하여 Fig. 2를 얻었다.

여기서 얻어지는 두 直線의 交點은 그 溶液의 c.m.c.에 相當할 것이므로 30° C에서 NH_4 -Caprylate의 c.m.c.는 8.14×10^{-2} mole/l, NH_4 -Caprate의 그 것은 1.21×10^{-2} mole/l임을 알았다.

Caprate의 c.m.c.가 Caprylate의 그 것 보다 작음은 carbon chain의 길이가 길어지면 c.m.c.가 작아지는 다른 homologous surfactants의 傾向과 一致하였다.

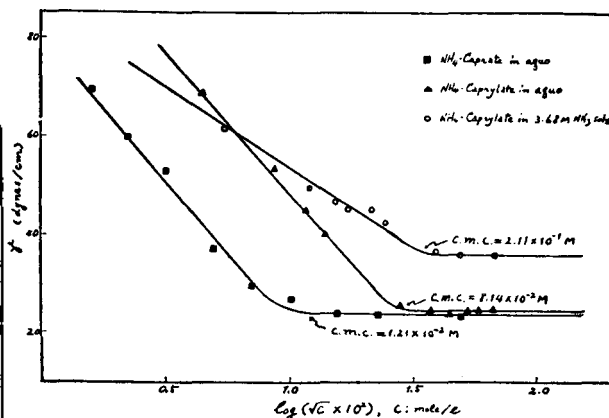


Fig. 2 Surface tension plotted as a function of concentration at 30° C.

3) 溫度와 c.m.c.

2)에서와 같은 方法으로 얻은 NH_4 -Caprylate와 NH_4 -Caprate 溶液의 30°, 35°, 40°, 45°, 50° C에서의 c.m.c.는 Table 1과 같고, $\frac{1}{T}$ (T는 絕對溫度)와 $\log(c.m.c.)$ 의 相關曲線은 Fig. 3과 같다. 溫度上昇에 따라 c.m.c.가 커지는 傾向은 다른 surfactant들의 경우(예컨대, sodium lauryl sulfate 溶液에 대한 Stainsby와

Table 1 The c.m.c. at various temperatures

Temp. (°C)	c.m.c. for NH_4 -Caprylate (mole/l)	c.m.c. for NH_4 -Caprate (mole/l)
30	8.14×10^{-2}	1.21×10^{-2}
35	$8.16 \times "$	$1.31 \times "$
40	$8.55 \times "$	$1.37 \times "$
45	$8.89 \times "$	$1.41 \times "$
50	$9.20 \times "$	$1.66 \times "$

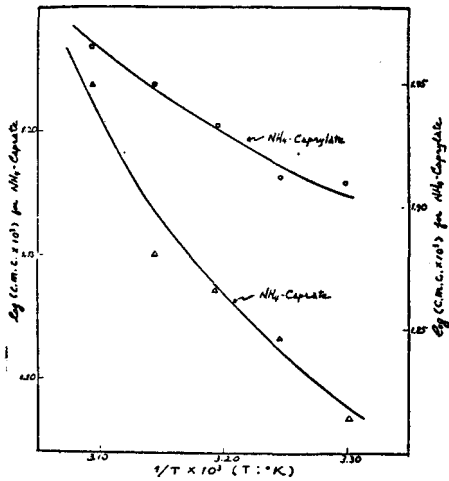


Fig. 3 The temperature dependence of the c. m. c.

Alexander⁽⁵⁾의 報告)와 一致하였다.

4) Excess ammonia 存在下에서의 c. m. c.

NH_4 -salt의 加水分解를 抑制하는 目的으로 30°C 에서 3.68 mole/l ammonia 물 溶液에서 NH_4 -Caprylate의 表面張力을 測定한 結果는 Fig. 2에 表示되어 있고 c. m. c.는 2.11×10^{-1} mole/l였다. 一般적으로 gegenion의 濃度の 增減은 c. m. c.에 影響이 작으며 30°C 에서 3.683 mole/l의 ammonia 溶液의 濃度は 1時間 후에 3.59 mole/l로 變하고 表面張力은 57.76 dyne/cm에서 57.47 dyne/cm로 變했음뿐이었으므로 위의 測定에서 NH_3 의 散逸에 의한 影響은 考慮되지 않아도 좋았다.

加水分解에 依해서 生成되는 遊離酸의 濃度は 著者들이 다른 여러 濃度の NH_4 -Caprylate 溶液에서 $1.2 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mole/l 範圍에 걸쳐 있으므로 이의 影響은 定量的으로 다룰 수는 없었으나 酸의 存在로 c. m. c.가 작아지리라는 期待는 ammonia 存在下에서의 c. m. c.가 물 溶液의 그것 보다 크다는 위의 結果와 一致하였다.

結 論

위의 結果에 의해서 NH_4 -Caprylate와 NH_4 -Caprate는 물 溶液안에서의 加水分解에도 불구하고 뚜렷한 c. m. c.가 있음이 判明되었고, 30°C 에서 그 값은 各各 8.14×10^{-2} , 1.21×10^{-2} mole/l이었으며, 3.68 mole/l ammonia 溶液에서 NH_4 -Caprylate의 c. m. c.는 30°C 에서 2.11×10^{-1} mole/l이었다. Carbon chain이 길어짐에 따르는 c. m. c.의 減少와 溫度上昇에 따르는 c. m. c.의 增加는 다른 surfactant들의 경우와 同一한 傾向을 보여 주었다.

引用 文 獻

- (1) Currie: *J. Agr. Research*, 2, 1(1914).
- (2) Memaster and Magill: *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1785(1916).
- (3) Martin L, Stumpf: *Am. Paint J.*, 38, 60(1954).
- (4) G. C. Nutting, F. A. Long and William D. Harkins: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1496(1940).
- (5) G. Stainsby and A. E. Alexander: *Trans. Faraday Soc.*, 46, 587(1950).