

Dodecylpyridinium Bromide 溶液의

表面張力과 C. M. C.

高麗大學校 理工大學 化學科

韓萬運·李鍾萬·金泰佑*

(1965. 8. 3. 受理)

The Surface Tension and the C. M. C. of the Solution of Dodecylpyridinium Bromide.

by

Man Un Han, Chong Man Lee and Tae Woo Kim*

Department of Chemistry, Korea University

(Received Aug. 3, 1965)

Abstract

The surface tension of the solution of dodecylpyridinium bromide was measured by the ring method over the range 25° to 45°C. The critical micelle concentration was determined from the change of the surface tension of solution with concentration. The temperature dependence of the critical micelle concentration was also investigated. The result was compared with Adderson and Taylor's data determined by the conductivity method.

緒 論

Anionic surfactants의 C. M. C. 와 그것의 溫度依存에 關係서는 많은 數의 報告가 있는데 반하여 cationic surfactants 에 관한 것은 dodecylammonium chloride 에 對한 Eggenberger 와 Harwood¹⁾의 報告와 dodecylpyridinium bromide 에 관한 Adderson 과 Taylor²⁾의 報告가 있을 뿐이다.

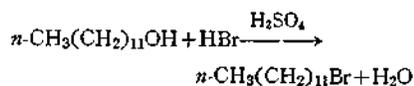
著者들은 dodecylpyridinium bromide 를 合成하고 水溶液의 表面張力을 測定하므로써 C. M. C. 를 決定하여 電氣傳導度法에 依한 前記 Adderson 과 Taylor²⁾의 報

告와 比較하고 아울러 C. M. C. 의 溫度變化를 調査하였다.

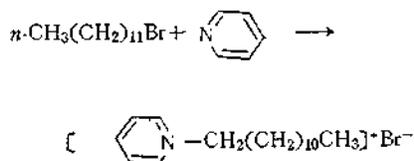
實 驗

(1) Dodecylpyridinium bromide 의 合成

Blatt³⁾와 Gilman⁴⁾의 方法에 따라 *n*-dodecyl alcohol 을 bromination 하여 *n*-dodecyl bromide 를 만들고 pyridine 溶液中에서 直接 加熱反應시켜 dodecylpyridinium bromide 를 얻는 方法을 採擇하였다.



*Department of Chemistry, Dong Guk University.



(a) **Dodecyl bromide**의 合成: Reflux condenser를 裝置한 250 ml round bottom flask에 hydrobromic acid(Wako 1級) 50 gr, conc-H₂SO₄ 15 ml와 n-dodecyl alcohol(Wako 1級) 40 gr을 넣고 sand bath에서 reflux시키고 이 內容物을 separatory funnel로 分離하여 conc-H₂SO₄ 10 ml, H₂O 30 ml 및 10% Na₂CO₃溶液 30 ml의 順으로 씻은 후 Litmus反應이 alkali negative일 때까지 물로 계속 씻었다.

Anhydrous calcium chloride를 부피로 原液의 2/3程度 섞어서 48 hr. 放置한 後 decantation 하고 vacuum pump로 9 mmHg까지 減壓蒸溜하여 122°~123°C 사이에서 dodecyl bromide를 얻었다. Yield는 50%였다.

(b) **Dodecylpyridinium bromide**의 合成: Reflux condenser를 裝置한 250 ml round bottom flask에 위와 같이 하여 만든 dodecyl bromide 10gr과 pyridine(Merck 特級) 3.2 gr을 넣고 glycerin bath에서 溫度를 150°C로 維持하면서 1 hr. 동안 加熱하고 물로 식힌 後 容器속의 固體를 ether로 씻어 未反應의 dodecyl bromide와 pyridine을 除去하여 crude sample 12 gr(theoretical yield 13.2 gr)을 얻었다.

(2) 試料의 精製와 確認

Crude sample을 acetone에 녹인 후 같은 부피의 ether를 더하여 4번 반복하여 再結晶시켰다.

Dodecylpyridinium bromide 溶液의 bromine 含量을 定量하기 위하여 吸着指示藥으로 fluorescein을 使用하고 0.1N AgNO₃ 溶液으로 滴定한 結果 理論值의 99.74%를 얻었다.

不純物의 存在에 관해서는 0.1% 以下の surface active material이 存在하여도 그 溶液의 表面張力變化에 minimum point가 存在한다는 Miles와 Schedlovsky⁵⁾의 結果에 비추어 이 報告의 “結果와 考察”(1)에서 明白한 dodecylpyridinium bromide 溶液의 濃度와 表面張力 관계로부터 위에서 合成한 物質에는 dodecyl alcohol이나 dodecyl bromide 등이 不純物로 存在하지 않음을 推定할 수 있었다.

(3) 表面張力의 測定

表面張力은 du Nöuy tensiometer(Krüß 製)를 使用하였으며 International Critical Table에 記載되어 있는 表面張力 既知物質 3가지(물, acetone, carbon tetrachloride)의 表面張力測定值에 依해서 dial reading을 補正하였다.

물은 demineralized water를 Pyrex 蒸溜器로 再蒸溜하여 使用하였으며 5×10⁻⁴ mole/l로부터 2×10⁻¹ mole/l에 이르는 濃度範圍內에서 8가지 다른 濃度の 溶液을 만들어 實驗하였다.

直徑 4cm, 길이 2.5cm의 二重으로 된 유리접시를 試料容器로 하고 water pump로 恒溫槽 속의 물을 jacket 속으로 循環시켜 一定한 溫度를 얻었다.

Dodecylpyridinium bromide 溶液은 容器에 넣은 후 10 min. 이면 充分히 吸着平衡이 이루어졌으므로 全實驗을 통하여 10 min. 後 부터 表面張力을 測定하였다.

結果와 考察

(1) 濃度와 表面張力

Dodecylpyridinium bromide 溶液의 C. M. C.를 求하기 위하여 一定한 溫度에서 여러가지 濃度の dodecylpyridinium bromide 溶液의 表面張力을 測定하였다.

25°C부터 5°C간격으로 45°C까지의 表面張力測定值과 濃度 C(mole/l)를 plot하면 Fig. 1과 같다.

이 dodecylpyridinium bromide 水溶液의 溫度에 따르는 表面張力變化는 같은 cationic surfactant이며 그 chain length도 같은 dodecylamine hydrochloride와 dodecylamine acetate에 對한 Hoffman, Boyd와 Ralston^{6,7)}의 測定 結果와 잘 對應하였다.

이 測定值들로부터 C. M. C.를 求한 結果, 25°C에서의 값은 1.16×10⁻² mole/l이었으며 電氣傳導度法에 依한 Adderson과 Taylor²⁾의 값은 1.14×10⁻² mole/l이다.

(2) 溫度와 C. M. C.

25°, 30°, 35°, 40°, 45°C에서의 表面張力과 濃度の 關係로부터 얻은 C. M. C.의 값들은 Table I에 表示하였다.

Dodecylpyridinium bromide 溶液도 다른 surfactants와 같이 溫度上昇으로 C. M. C.가 커짐을 알 수 있고 絕對溫度의 逆數와 log(C. M. C.)를 plot하면 Fig. 2를 얻는다.

이 曲線은 anionic surfactants의 C. M. C.의 溫度變化에 관한 Stainsby와 Alexander⁸⁾ 報告와 흡사하다.

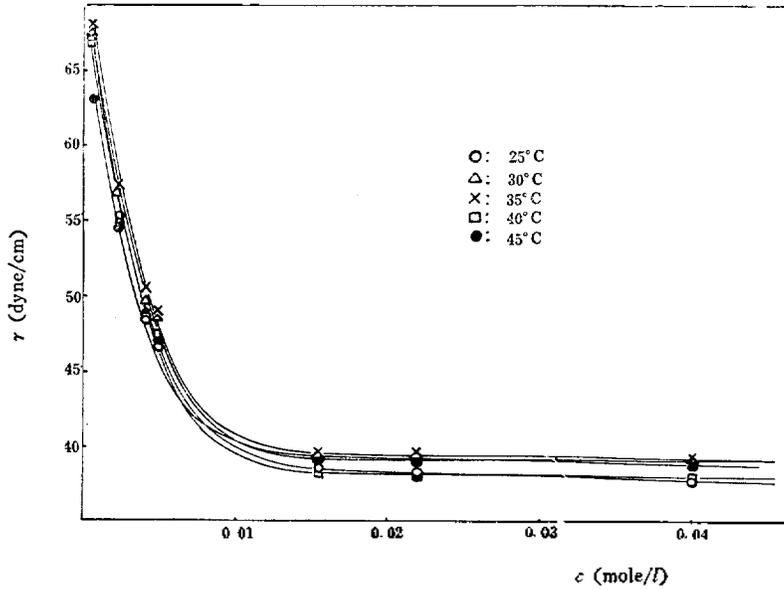


Fig. 1 Surface tension-concentration curves for aqueous solutions of dodecylpyridinium bromide.

Table I The C. M. C. of Dodecylpyridinium Bromide in Water.

t ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	$1/T \times 10^3$	C. M. C. $\times 10^2$ (mole/l)	$\log(\text{C. M. C.} \times 10^2)$
25	298.16	3.3546	1.16	1.06446
30	303.16	3.2986	1.20	1.08171
35	308.16	3.2451	1.24	1.09587
40	313.16	3.1933	1.31	1.11793
45	318.16	3.1431	1.38	1.14176

結 論

以上 結果에 依해서 dodecylpyridinium bromide 溶液의 C. M. C. 를 表面張力測定値에 依해서 決定할 수 있었으며, 그 結果는 Adderson 과 Taylor²⁾에 依해서 電氣傳導度法으로 決定된 값들과 좋은 一致를 보였다.

溫度上昇에 따르는 dodecylpyridinium bromide 의 C. M. C. 의 增加는 많은 anionic surfactants 와 同一한 傾向을 나타냈다.

引用 文 獻

- 1) D. N. Eggenberger and H. J. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3353 (1951).
- 2) J. E. Adderson and H. Taylor, *J. Colloid Sci.* **19**, 495 (1964).

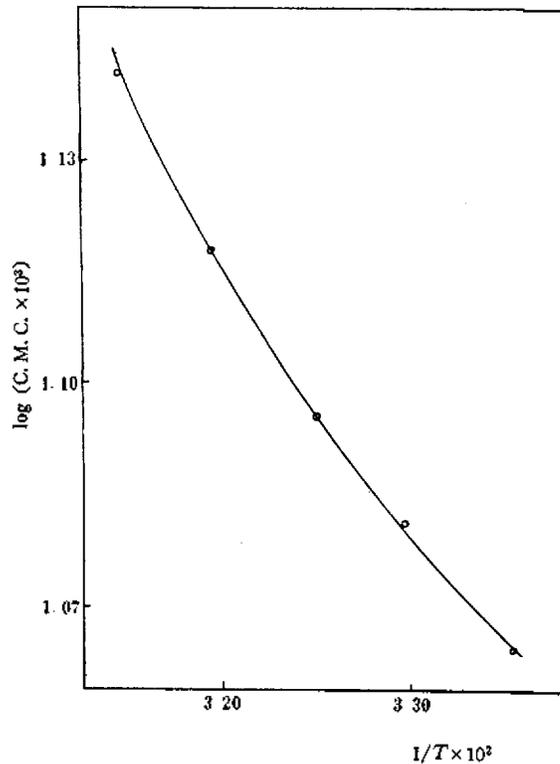


Fig. 2 The temperature dependence of C. M. C. for aqueous solution of dodecylpyridinium bromide. (T : $^{\circ}\text{K}$)

- 3) A.H. Blatt, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **III** (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1957) p. 246.
- 4) H. Gilman and A.H. Blatt, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **I** (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956) p. 29.
- 5) G.D. Miles and L. Schedlovsky, *J. Phys. Chem.* **48**, 57 (1944).
- 6) E.J. Hoffman, G.E. Boyd and A.W. Ralston, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 498 (1942).
- 7) E.J. Hoffman, G.E. Boyd and A.W. Ralston, *ibid.* **64**, 2067 (1942).
- 8) G. Stainsby and A.E. Alexander, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 587 (1950).