

合成알루미나水和物의 物理化學的 性質에 關한 研究

李 啓 胤

서울大學校 大學院

(Received October 5, 1975)

Gye Ju Rhee (*Graduate School, Seoul National University*): A Study on the Physical and Chemical Properties of Hydrous Aluminum Oxide

Abstract—Physical and chemical properties on the aging inhibition mechanism of hydrous aluminum oxide were studied by means of dehydration velocity, activation energy, DTA, TGA, IR spectra, X-ray diffraction and TMA. During aging, changes may occur in the hydrous aluminum oxide structure which results in a loss of acid reactivity and in crystal formation to the hydrated hydrous alumina. The results obtained from the X-ray diffraction pattern and DTA, TGA thermogram studies showed that the aging product stabilized with either sorbitol or mannitol was hydrous aluminum oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) but the aging product not stabilized was hydrated hydrous aluminum oxide ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$). The activation energy of dehydration of the hydrous alumina was about 17 Kcal. mol.⁻¹ deg.⁻¹ which was observed a little less than that of 22 Kcal. mol.⁻¹ deg.⁻¹ of the hydrated hydrous alumina. By stabilizing with either sorbitol or mannitol, the inhibition mechanism in the aging process from the hydrous aluminum oxide to hydrated hydrous aluminum oxide is assumed to prevent the formation of the hydrated hydrous aluminum oxide and the aging process is thought of as analogous to the polymorphic transformations which occur as a system converts to its most stable state.

醫藥用 制酸劑로 使用되는 合成알루미나水和物(乾燥水酸化알루미늄·겔)은 無定形알루미나水和物로서 老化에 依하여 쉽게 一水和物인 böhmite, 三水和物인 bayerite, gibbsite, hydralgirite 其他 nordstandite 等의 結晶性알루미나水和物¹⁻³이 生成되어 制酸劑로서는 價値가 없는 것으로 알려지고 있다¹⁻⁴.

制酸劑로서의 알루미나水和物은 그 制酸能과 老化防止가 同時に 重要하다. 따라서 알루미나水和物의 製造條件과 그 安定化의 研究가 繼續되고 있다. Beeckman⁵은 sorbitol, glycerine⁶의

乾燥水酸化알루미늄·겔에 對하여 安定作用이 있음을 報告하였고, Yasaka 및 Tamaoki는 各種 糖類와 多價알코올中 mannitol과 sorbitol이 酸化마그네슘과 水酸化마그네슘의 水和 그리고 水酸化마그네슘의 結晶화를 阻止시키는 作用이 있음을 報告하였으며, 趙⁴⁾는 알루미나水和物의 安定化로 製劑의 pH가 問題된다고 報告하였다.

알루미나水和物이 水溶液中에서 結晶性 水和物이 生成되는 機構에 關해서는 共存하는 水分의 化學吸着說⁶⁾과 알루미나水和物이 물에 溶解되어 그 溶液으로부터 比較的 難溶性인 結晶性 알루미나水和物이 析出함에 起因한다는 溶解析出說⁷⁾을 알려지고 있으나, 이에 對한 正確한 機構에 關해서는 報告되고 있지 않다. 다만 間接的인 方法으로 安定劑로 使用되는 各種 添加劑의 水溶液中에서 水分의 化學에너지 變化 또는 알루미나와 물과의 結合에너지를 測定함으로써 알루미나水和物에 對한 물의 舉動을 알 수 있을 것이다.

著者는 알루미나水和物의 老化防止 機構를 把握할 目的의 一環으로 安定劑를 添加한 所謂 安定化된 알루미나水和物과 安定化시키지 않은 即 添加劑를 加하지 않은 알루미나水和物에 對하여 알루미나와 물과의 結合狀態를 알아 볼 目的으로 알루미나水和物의 結合水의 解離에너지를 測定하여 그 活性化에너지를 比較하고, 熱的分析에 依하여 알루미나와 물分子間의 構造의 相關性을 檢討하고 물分子의 舉動을 推定 하였으며, X線回折像과 赤外線吸收스펙트럼에 依하여 그 構造上의 差異를 確認하였다.

實驗方法

試料—黃酸알루미늄水溶液中에 炭酸나트륨液을 滴加하여 製造⁸⁾하고, 生成된沈澱을 半分하여 一部에는 0.05 mol의 安定劑를 加하고 다른 一部는 그대로 熟成시킨 後 濾過洗滌하고 36°에서 乾燥하여 試料에 供하였다.

脫水速度 및 活性化에너지測定—試料를 잘 粉碎하여 粉末로 하고 五酸化磷을 넣은 減壓 테시케타 속에서 乾燥하여 350°에서 脫水水分을 測定하고, 5 mmHg 減壓下에서 各 試料의 解離速度를 求하기 為하여 75°, 84°, 92°, 96° 및 102°의 一定한 溫度로 脫水시키고, 時間과 重量減少와의 關係를 算出하고 重量의 減少量은 물의 mol比로 換算하여 表示하였다.

示差熱 및 热天秤分析—日本 島津社의 Shimadzu MTB-11型 热分析裝置를 使用하여 試料 300~400 mg을 使用하여, range를 TGA 200 mg, DTA 250 μV, 溫度 1000°, 升溫速度 10°/min., atmosphere air, 標準物質 α-alumina, chart speed 42~42mm/hr로 測定하였다.

赤外線吸收스펙트럼—日本分光社의 JASCO-IR-S型의 赤外線分光光度計를 使用하였으며 測定方法은 KBr disc法을 使用하였고 試料濃度 5%, 測定範圍 4000~750 cm⁻¹ 領域을 常法에 依한 速度로 測定하였다.

熱機械的分析—Shimadzu micro 热分析裝置 20 B series 热機械的分析附加裝置 TMA-20(高溫型)을 使用하였으며, 測定條件은 空氣量 約 50 ml/min. 速度로 流入시키면서 sensitivity 500 μ, 升溫速度 10°/min., chart speed 2.5 mm/min., sample height 1.85~2.65 mm mode expansion, 荷重 0.007 kg/cm², 成形壓力 3 ton/cm²로 하여 測定하였다.

X線回折像—乳棒에서 粉碎한 것을 200 mesh篩를 通過시켜 使用하였으며, 器種은 日本 島津社의 Shimadzu GX-2 B의 X線回折裝置를 使用하였다. 測定條件은 溫度 25°, Target Cu Kα(Ni filter), 走査速度 20°/min.로 5~60°의 範圍를 測定하여 X線粉末 data ASTM 規格에 依하여 結晶型을 確認하였다.

結果と考察

活性화에너지—老化防止剤로 sorbitol 을 添加한 알루미나水和物과, 添加하지 않은 알루미나水和物의 脱水速度를 測定하고, 脱水時間과 重量減少 關係로부터 다음과 같은 假定과 模型으로부터 速度式을 誘導하였다. 即 試料 粒子를 球體로 生覺하고 最初의 球體半徑을 r_0 , 이것이 脱水되어 r_1 으로 減少하였을 때, $r = r_1 + 4r$, $4r = kt$ 라고 假定하고, t 時間동안에 分解된 部分을 α 라고 한다면 (1)(2)式과 같이 Garner⁹⁻¹²⁾ 式을 適用할 수 있다.

$$\alpha = \frac{4/3\pi r^3 - 4/3\pi(r-kt)^3}{4/3\pi r^3} \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = 1 - \frac{kt}{r} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

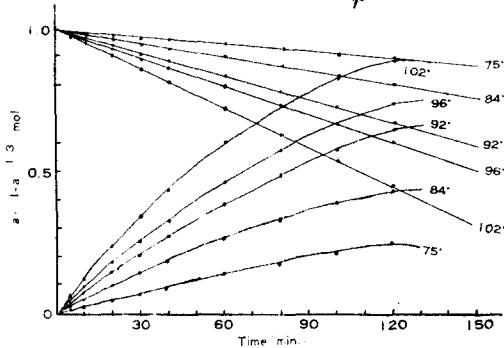


Fig. 1—Dehydration velocities and relationships between the dehydration time and $(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$ of stabilized hydrous aluminum oxide with sorbitol.

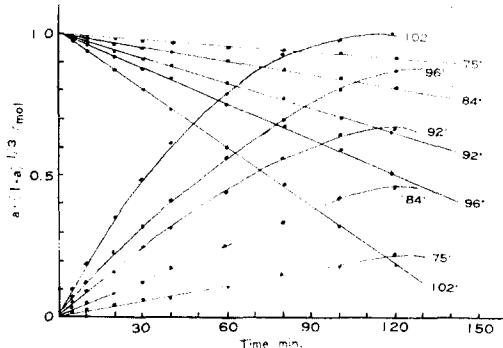


Fig. 2—Dehydration velocities and relationships between the dehydration time and $(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$ of hydrous aluminum oxide.

여기에서 r 을 一定하다고 하면, t 時間後의 殘存率 $(1-\alpha)$ 的 $\frac{1}{3}$ 自乘은 時間 t 에 比例한다. 따라서 $(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$ 을 縱軸으로, 時間 t 를 橫軸으로 하여 圖表를 그리면 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. 여기에서 求한 速度恒數 k 와 絶對溫度의 逆數로부터 Fig. 3을 얻을 수 있고 Arrhenius의 式으로부터 活性化에너지를 求할 수 있다. 여기에서 求한 安定化알루미나水和物의 活性化에너지는 約 17 Kcal/mol.deg. 고 單純알루미나水和物의 一段階活性化에너지는 約 22 Kcal/mol.deg. 이며 二段階活性化에너지는 約 31 Kcal/mol.deg.로서 比較的 작은 값이고, 이 값은 製造 batch마다 다르기 때문에 以上的 에너지 값은 例示에 차나지 않으나, 單純알루미나水和物의 活性化에너지 값보다 큰 傾向을 갖는다. 이것은 安定化된 알루미나水和物의 알루미나와 結合하고 있는 물의 舉動에 있어서 熱에 對한 影響을 脱水過程에서 보

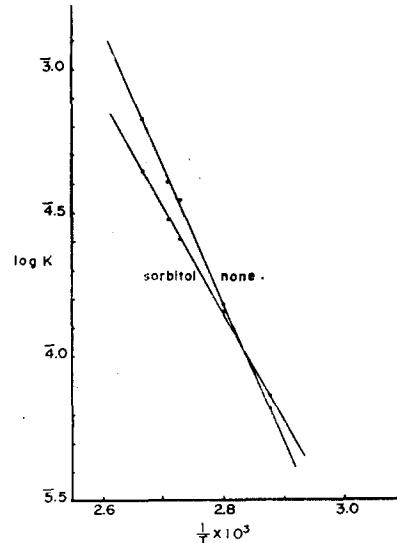


Fig. 3—Relationships between dehydratation velocity constant and temperature.

다 크게 받는다는 것을 알 수 있고, 알루미나水和物이 热에 依해서 쉽게 老化 내지 轉移된다는事實과 一致하여 活性化에너지가 温度에 따른 老化現象과 相關성이 있음을 알 수 있다.

示差熱分析 및 热天秤分析—老化시킨 試料의 differential thermo balance analysis 曲線 (Fig. 4)에서 單純알루미나水和物의 試料(Fig. 4A)는 160° 및 480°에서 吸熱 peak와 重量減少가 二段階로 나타나고 老化促進作用¹³⁾이 있는 glycerine과 lactose가 添加한 試料와 同一한 形

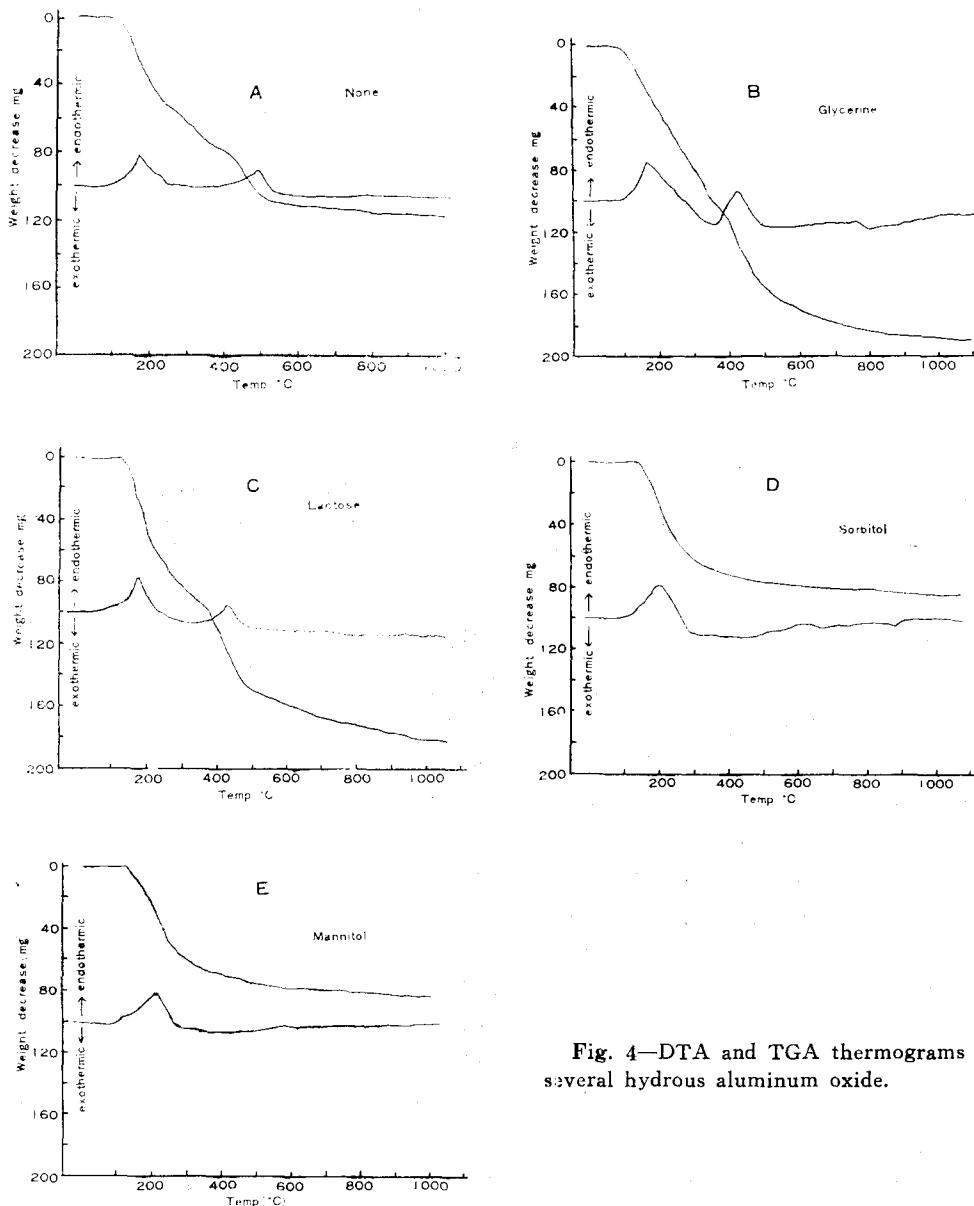


Fig. 4—DTA and TGA thermograms of several hydrous aluminum oxide.

態의 吸熱 peak 와 同時に 重量減少 (Fig. 4B, C)를 나타내어 結合水의 分解反應으로 解釋이 되기 때문에, 이는 알루미나水和物의 老化生成物^o hydrated alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 임을 推定할 수가 있다.

한편 安定剤 sorbitol 또는 mannitol을 添加한 試料는 한개의 吸熱 peak (Fig. 4D, E)가 200°附近으로 移動하면서 單一 吸熱點을 가지고 있으며 重量減少도 一次의으로 나타나고 있다. 따라서 이는 前者の 境遇와는 區別되는 構造의 差異가 있어 알루미나와 물分子間에 一段階結合인 hydrated alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 構造를 推定할 수 있다.

Hydrous alumina는 一次 吸熱反應點에서 結合水의 約 75%以上을 脱水하나, hydrated alumina는 一次 吸熱反應點에서 結合水의 約 52%, 二次 吸熱反應點에서 約 35%를 脱水한다. 即 老化生成物의 結合水의 結合比는 一段階에서 約 50%, 二段階에서 約 35%, 其他 中間狀態의 結合으로 推定된다.

赤外線吸收スペクトル—老化시킨 試料, 安定化알루미나水和物 및 單純알루미나水和物의 赤外線吸收スペクトル은 Fig. 5와 같다.

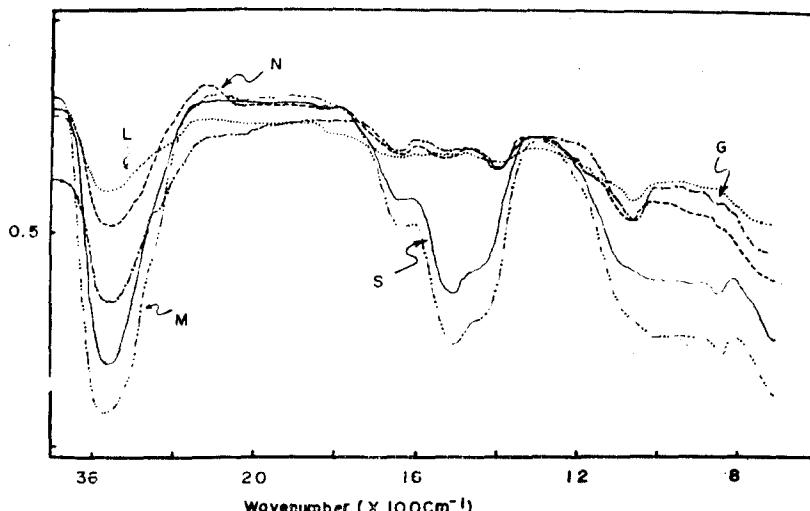


Fig. 5—Effect of the several additive materials on the infrared spectra of hydrous aluminum oxide aged at 80°C. G; glycerine, L; lactose, M; mannitol, S; sorbitol, N; hydrous aluminum oxide itself.

圖表에서와 같이 3 μ 領域에서 물分子에 依한 會合性 伸縮振動^o라고 解釋되는 吸收帶가 強弱의 差異는 있으나 全 試料에서 나타나고 其他 領域에서는 大部分의 境遇, 特別한 吸收帶를 觀察할 수 없다. 이와는 對照的으로 安定化알루미나水和物은 1500~1600 cm^{-1} 附近에서 強한 吸收帶를 볼 수 있어 老化生成物間에 構造上의 差異를 發見할 수 있다.

알루미나는 普通 赤外領域에서는 赤外光透過性으로 6 μ 以下의 波長領域에서 強한 吸收帶가 있음이 알려지고 있어,¹⁴⁾ 本實驗에서 나타난 3 μ , 6 μ 領域의 吸收帶는 물分子가 알루미나에 關與하여 結合된 O-H의 伸縮 또는 變角振動에 依한 것으로 解釋되며, 老化生成物인 結晶型 alumina와 安定化시킨 無定形alumina는 물分子와 알루미나 間에 結合上 差異가 있음을 나타내고 있다.

添加剤로 加한 多價 알코올은 O-H基를 多數 가지고 있어서 水洗한 試料中에 添加剤가 残存하여 O-H振動スペクトル에 影響을 줄것을 考慮하여 單純알루미나水和物의 老化生成物에 相當量의

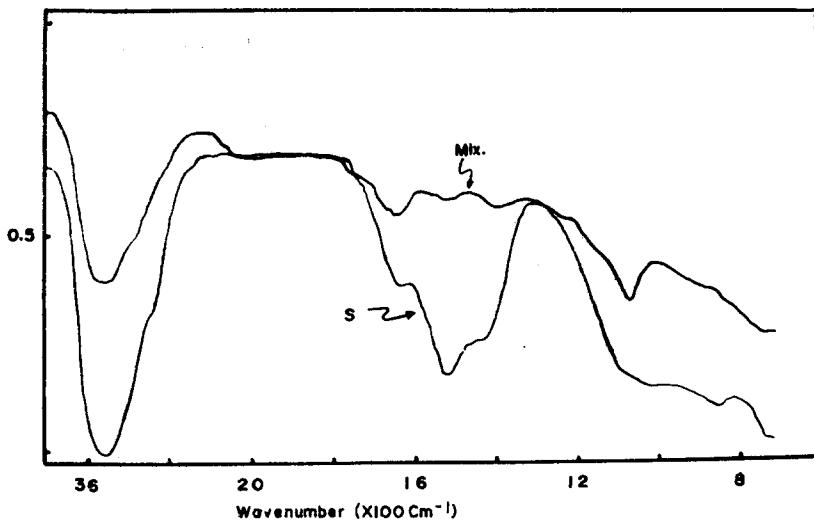


Fig. 6—Infrared spectra of the aging product of the hydrous aluminum oxide.
S; addition of sorbitol after aging.

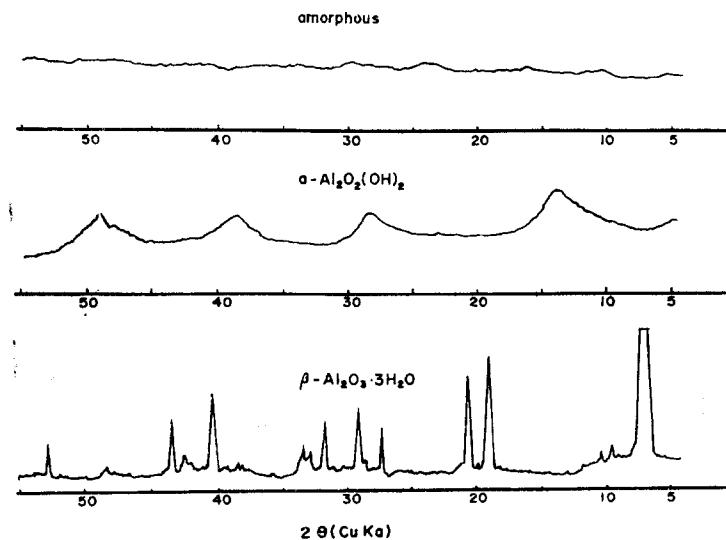


Fig. 7—Typical X-ray diffraction patterns of hydrous aluminum oxide.

sorbitol을 混和하여 比較測定한 스펙트럼은 Fig. 6과 같다. 따라서 Fig. 5에서 나타나는 스펙트럼의 差異는 老化生成物間의 化學的 構造上의 差異임을 確認할 수 있다.

X線回折像—老化시킨 알루미나水和物의 X線回折像은 Fig. 7에서 보면, 安定化알루미나水和物은 無定型이며 單純알루미나水和物과 老化促進剤 glycerine이 添加된 試料는 結晶型 böhmite 또는 bayerite로서 이는 DTA 및 TMA 分析과 比較함에 알루미나水和物이 吸熱反應後는 脱水에 이어 轉移現象이 일어나서 結晶型이 됨을 알 수 있다.

熱機械的分析—熱機械的 分析裝置는 試料를 加熱하여 그의 伸縮을 溫度나 時間에 對比하여

測定하는 裝置로서 試料에 加하는 荷重을 變化시킬 수 있는 點이 热膨脹計와 다르다. 이는 軟化溫度의 測定等 高分子物質의 热機械的 特性의 研究에 應用^{15,16}되고 있으며 最近에는 無機物質의 物性研究에서 應用되고 있다. 即 热重量(TG) 曲線에서는 變化가 없는 收縮變化等 轉移에 依하는 變化는 示差熱分析曲線에서 너무 작은 peak로 나타나 脱水等 吸熱 peak와 比較할 때 极히 작아서 識別하기 힘들 程度이다. 이같은 無機物質의 轉移檢出에는 TMA가 가장 有効한 手段으로 活用될 수가 있다. 이에 알루미나水和物의 TMA曲線을 Fig. 8 및 Fig. 9에서 보면 800° 以前까지는 脱水에 依한 收縮이 일어나는 脱水域이고 800° 以上에서 轉移點을 確認할 수 있다. 即 800~900° 附近과 1150~1200° 附近에서 兩者가 二段階 轉移가 일어남을 볼 수 있다. 다만 安定化알루미나水和物이 總伸長率 39%로서 單純알루미나水和物의 25%보다 월씬 크지만, 安定化알루미나水和物은 大部分 脱水에 依한 收縮率이 甚하고, 轉移에서 오는 收縮은 一段階에서 15.1%, 二段階에서 0.83%로서 2.34%의 總收縮率을 나타내는데 比하여, 單純알루미나水和物은 一段階에서 4.97% 二段階에서 2.59%로서 總收縮率 7.57%로 前者에 比하여 무려 3倍의 收縮率이 나타나고 있다.

따라서 安定化알루미나水和物의 總收縮率은 單純알루미나水和物에 比하여 크지만 轉移現象으로 나타나는 收縮率은 單純알루미나水和物이 越等히 크다는 事實이 確認된다.

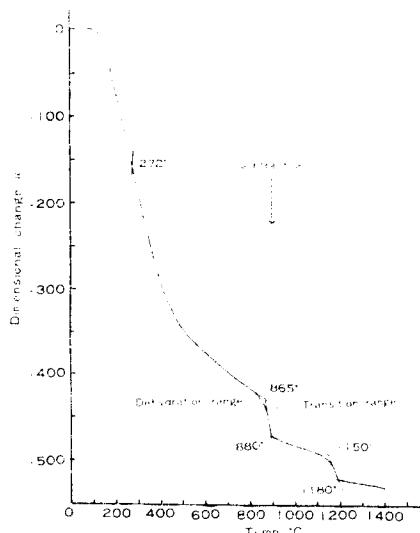


Fig. 8—Thermomechanical analysis curve of stabilized hydrous aluminum oxide with sorbitol.
Sample length 2.65 mm, heating rate 10°/min., load 0.007 kg/cm².

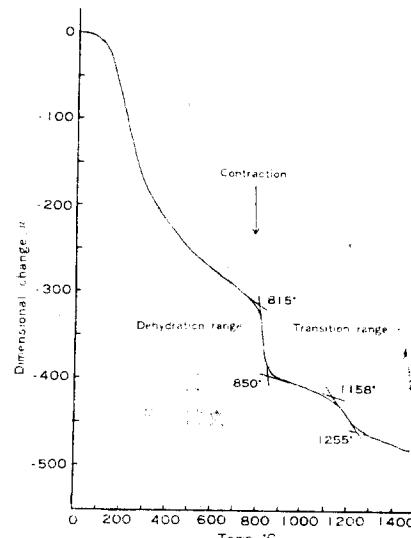


Fig. 9—Thermomechanical analysis curve of hydrous aluminum oxide.
Sample length, 1.85 mm, heating rate 10°/min., load 0.007 kg/cm².

結論

1. 制酸劑 알루미나水和物은 無定形알루미나의 一段階水和物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)로 約 200°에서 脱水되고 老化生成物은 結晶型알루미나의 二段階水和物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{O}$)로서 約 160°와 425°附近에서 二段階脫水되는 알루미나水和物의 多型體로서 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 結合間에 構造上 差異가 있다.

2. 安定劑 sorbitol 및 mannitol 의 老化防止作用은 準安定形 hydrous alumina 가 安定形 hydrated hydrous alumina 로의 多型轉移를 阻害하는 作用이다.
3. 安定化알루미나水和物의 活性化에너지의 一例는 約 17 Kcal/mol.deg.로서 單純알루미나水和物의 約 22 Kcal/mol.deg. 보다 若干 작은 傾向이며 이는 알루미나水和物의 熱에 對한 老化速度와 相關性을 갖는다.

本研究是 始終指導하여 주신 恩師 洪文和教授 그리고 羅雲龍, 俞炳高 兩教授外 热的分析을 도와주신 島津製作所의 北林氏, 漢陽大學校의 高永信 先生에게 深謝하는 바이다.

文 獻

1. 清水義勝, 舟木好右衛門, 工業化學雜誌, **67**, 788 (1964).
2. W.B. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*, Vol. II, 1935, p-90.
3. 俞炳高, 本誌, **6**, 1 (1962).
4. 趙文惠, *ibid.*, **8**, 37 (1964).
5. S.M. Beeckman, Presented to the Scientific Section, Am. Pharm. Assoc., Chicago Illinois Meeting, April (1961).
6. H. Thibon and E. Calvet, *Compte Rend.*, **239**, 1133 (1954).
7. 舟木好右衛門, 清水義勝, 電氣化學, **28**, 308 (1942).
8. L. H. Stanley, et al, *J. Pharm. Sci.*, **59**, 317 (1970).
9. W.E. Garner, *Chemistry of the Solid State*, Butterworths Sci. Publications, London, 1955, p-201.
10. 佐藤善重, 福田仲美, 小寺啓司, 日化誌, **80**, 209 (1959).
11. 佐藤善重, 高橋忠夫, 今戸佐太郎, 杉本典夫, 日藥誌, **81**, 819 (1961).
12. 能登武治, 澤田弘, 佐藤善重, 福田仲美, 藥學研究, **29**, 994 (1957).
13. 李啓胄, 俞炳高, 本誌, **18**, 20 (1974).
14. 佐藤公隆, 化學の領域, **25**, 647 (1971).
15. 丸田道男, 山田清繼, 分析化學, **23**, 1073 (1974).
16. 山田清繼, 國松克臣, 丸田道男, 島津論評, **29**, 163 (1972).