Journal of the Korean Chemical Society
1999, *Vol. 43, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

수용성 규산나트륨의 물리 · 화학적 특성

河允植 · 朴慶一[†] · 徐戊龍*[†]
인하대학교 공과대학 화학공학과
[†]경상대학교 자연과학대학 화학과
(1998. 9. 21 접수)

Physical and Chemical Properties of Soluble Sodium Silicate

Youn-Shick Ha, Kyeong-IL Park[†] and Moo-Lyong Seo*[†]
Department of Chemical Eng., Inha University, Inchun 420-751, Korea
[†]*Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*
(Received September 21, 1998)

요 약. 수용성 규산나트륨 빌더를 개발하기 위하여 물유리와 수산화나트륨을 적정비율로 혼합한 후 메탄올에 분산시켜 SiO_2/Na_2O의 몰 비율이 2.4~2.8인 무정형 규산나트륨 고체분말을 제조하였다. 이때 규산나트륨의 SiO_2/Na_2O의 몰비, 용해도, thermogram, SEM, BET 등을 통하여 그 물리적 특성을 조사하였으며 빌더로서의 기본적인 특성을 규명하기 위해 SiO_2/Na_2O의 몰비가 1.0, 2.4, 2.8인 규산나트륨 빌더와 제올라이트를 사용하여 pH 유지능력, 온도에 따른 칼슘이온 결합능, 계면활성제 흡착능 등을 조사하였다. 그 결과 수용성 규산나트륨 화합물이 세제용빌더로서 가져야할 특성인 pH 유지능력 및 용해도에 있어서 제올라이트 보다 우수한 성능을 나타냈으나 칼슘이온 결합능 및 계면활성제 흡착능은 낮게 나타났으며, 규산나트륨의 SiO_2/Na_2O의 비율이 증가할수록 pH 유지능력과 이온교환능력은 감소하지만 계면활성제 흡착능력은 다소 증가함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. To develop the manufacturing technique for the powder builder of amorphous solid types, the water glass mixed with caustic soda dispersed into the methanol. Thus soluble sodium silicate was made a form of amorphous solid powder. In order to examine characteristics of water soluble sodium silicate SiO_2/Na_2O mol ratio, we investigated solubility, thermogram, SEM, and BET analysis. pH buffering capacity, calcium-ion binding capacity as temperature change, and surfactant loading capacity were examined for characteristics as laundry detergent builder. SiO_2/Na_2O molar ratio of soluble sodium silicate was 1.0, 2.4, 2.8, and zeolite was used in order to investigate basic characteristics of laundry detergent builder. Silicate used with laundry detergent was good for pH buffering capacity and solubility. But calcium-ion binding capacity and surfactant adsorption ability were lower. SiO_2/Na_2O mol ratio became higher, pH buffering capacity and ion exchange ability were lower and surfactant adsorption ability was a little higher.

서 론

합성세제는 일반적으로 계면활성제, 빌더, 표백제, 기타보조제 등으로 구성되어 있다. 그중 빌더의 역할은 계면활성제 만큼이나 중요하다. 그 이유는 빌더가 경수를 연화시키고, 용액의 알카리성을 증가시키는 동시에 완충작용을 하며, 오염의 분산을 돕고 재오염을 방지하여 세정효과를 극대화시키는 기능을 갖고 있기 때문이다.[1]

이와 같이 세제용 첨가제로서의 빌더의 기본성질은 물속에 존재하는 금속이온과의 결합력, 즉 이온교환능이 커야하고, 계면활성제의 흡착 및 탈착능력이 커야한다. 또한 수중의 acidic soils, 세탁수의 낮은 pH, 회석 등으로 인한 pH의 저하 현상을 방지하고 세탁과정에서 오염물질의 분산과 섬유로의 재오염

을 방지할 수 있어야 한다.

지금까지 개발된 빌더의 종류로는 sodium sulfate (Na_2SO_4), sodium tripolyphosphate($Na_5P_3O_{10}$), zeolite (sodium aluminosilicate), sodium silicate(Na_2SiO_3) 등이 있다. 그 중 sodium tripolyphosphate($Na_5P_3O_{10}$)은 물성이 매우 우수하지만 부영양화등 환경문제를 일으켜 근래에는 사용이 규제되고 있다.[2] 이에 따라 대체빌더로 제올라이트나 수용성 규산나트륨의 사용이 증가하고 있는데 제올라이트는 이온교환능과 계면활성제 흡착능 등이 좋지만 불용성이기 때문에 수중에 분산되었을 때 혼탁하고 세탁기와 세탁섬유에 하얀 침적물이 잔류하며 세탁기내에 금속성분을 부식시킬수 있다고 알려져 있다. 반면에 규산나트륨은 수용성으로 수중에서 녹아 투명하게 되고 흡착된 계면활성제가 전부 탈착될수 있고 침적물을 유발하지 않으며 SiO_4^{4-}의 생성으로 세탁기의 부식을 방지할 수 있다고 알려져 있다.

모래와 탄산나트륨을 가열하여 '물유리'를 만드는 방법은 17세기부터 알려져왔는데 Johann은 알칼리 실리케이트에 대해 체계적으로 연구하였다.[3,4] 물유리의 일반적인 제조방법은 로에서 1300 °C 이상의 온도로 반응을 시키거나, 밀폐된 반응기에서 황산나트륨을 실리카와 700~900 °C로 반응시켜 수용성 실리케이트를 제조한다.[5] 이외에도 Truhlarova and Veprek, Kreider and Cooper 등 많은 학자들이 수용성 규산나트륨을 만드는 다양한 방법을 제시하고 발표했다.[6,7]

수용성 규산나트륨의 제조방법은 크게 Furnace route, Hydrothermal process가 알려져 있다. Fournace route는 sodium silicate glass용액의 형태로 물에 녹는 것으로 만들어지는데 약 1400 °C의 온도에서 정확한 비율로 측정된 silica sand와 soda ash를 직접 녹여서 만드는 방법이다. 그리고 Hydrothermal process는 sand를 caustic soda에 직접 용해하기 위해 고안된 고압 솥에서 격렬한 반응을 시켜 제조하고 있다.

규산나트륨은 실리카나 결정실리카의 여러 다른 형태에 공통적으로 나타나는 사면체 구조를 가지고 있는데, 이것은 실리케이트 사면체 단분자나 Si-O-Si bridge형태로 산소를 공유하여 고분자 형태를 갖는다. 그러나, 수용성 규산나트륨의 전체적인 구조는 공유된 양이온인 Na_2O와 SiO_4분자의 불규칙한 배열이다. SiO_2/Na_2O의 몰비가 0.5일 때 orthosilicate, 몰비가 1일 때 metasilicate, 몰비가 2이면 disilicate라고 하며 SiO_2/Na_2O의 몰비가 작을수록, 수분함유량이 많을수록 물에 녹는 속도가 일반적으로 빨라진다.[8]

수용성 규산나트륨은 가정용/공업용 세탁세정제의 빌더와 부식방지제로 쓰이며, 또한 완충작용, 비누화, 그리고 오염의 분산성이 우수하여 식기세척기와 여러 공업적인 장치에 세정제로 사용되고 있다.

앞에서 기술한 바와 같이 수용성 규산나트륨이 일반세제의 세정메카니즘에 기여하는 효과는 물 속에 용해된 후 만들어지는 SiO_4^{4-} 이온의 기능 때문이다. SiO_4^{4-} 이온이 세탁물에서 부터 떨어져 나간 오염입자를 용매에 분산시켜 세탁에 도움이 되는 알칼리 분위기를 제공함과 동시에 알칼리 분위기를 유지하며 유기 기름과 지방을 유화시키고 세탁기의 금속표면의 부식을 방지한다. 또한 환경에 규제되는 인산염을 대신할 정도로 가격과 요구에 맞게 변형이 쉽고 환경 안정적이기 때문이다.[9]

빌더용 규산나트륨을 기존의 고온합성법에 따라 제조하는 것이 일반적이지만 본 연구에서는 비슷한 효능을 발휘할 뿐만 아니라 제조원가를 절감할 수 있는 제조법으로 규산나트륨 빌더를 제조하기 위하여 용매 하에서 물유리와 수산화나트륨을 적정비율로 바로 상온에서 반응시켜 무정형 규산나트륨을 제조하여 세탁세제용 빌더로서의 기본물성을 고찰하였다.

실 험

시 약. 본 연구에서 규산나트륨 빌더를 제조하기 위하여 사용한 화합물은 물유리(Na_2SiO_3, 대정화금, 덕산화학약품)와 용매로는 99.9%의 아세톤, 메탄올, 에탄올, 헥산올을 사용하였다. 분석용으로 염산, 황산, 수산화나트륨, 그리고 탄산나트륨(칸토화학)을 사용하였다. 제조되거나 사용된 각종 빌더의 특성을 *Table* 1에 나타내었다. 빌더의 물성을 측정하기 위해 사용된 세제용 계면활성제는 현재 널리 사용되고 있는 LA-9(polyoxyethylene(9) lauryl ether, 일칠화학)과 LAS(Linear Alkylbenzen Sulphonate, 선진화학)를 사용하였다. 또한 사용한 계면활성제의 CMC와 표면장력을 *Table* 2에 나타내었으며, 실험을 위해 사용한 증류수는 Zenon사의 이차증류장치를 사용하여 제조된 초순수를 사용하였다.

Table 1. The structure and SiO_2/Na_2O ratio of builders.[10]

Builder	Ratio	Water Content (%)	X-Ray Analysis
[1] Zeolite P	$Na_2O.xSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot yH_2O$	7-22%	crystal
[2] Metso Beads	SiO_2/Na_2O ratio=1.0	0.5%	amorphous
[3] Britsil H24	SiO_2/Na_2O ratio=2.4	15-20%	amorphous
[4] Sample	SiO_2/Na_2O ratio=2.8	25-30%	amorphous

Note) [1] Crosfield Co. [2] PQ Co. [3] PQ Co. [4] synthesis sample.

Table 2. The CMC and surface tension of surfactants.[11]

Surfactant	CMC(mol/l) (20 °C)	Surface Tension at CMC (mN/m)
LAS($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$)	1.0×10^{-3}	31.2
LA-9($C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_9OH$)	5.0×10^{-5}	30.7

규산나트륨 빌더의 제조방법. 물유리는 SiO_2/Na_2O의 몰비가 3.2~3.3으로 존재하기 때문에 SiO_2/Na_2O의 몰비가 1이나 2가 되기 위해서는 Na_2O를 더 보충해 주어야한다. 더 보충해 주는 방법은 NaOH, Na_2CO_3를 부족한 몰수 만큼 직접녹여 넣으면 되는데 NaOH로 보충한 것은 맑고 투명하지만 Na_2CO_3로 보충한 것은 CO_2의 영향으로 우유처럼 뿌옇게 된다.

본 연구에서는 NaOH로만 SiO_2/Na_2O의 몰비를 조절하였고, SiO_2/Na_2O의 몰비가 2.4, 2.8인 disilicate를 제조하는데 초점을 맞추었다. 왜냐하면 SiO_2/Na_2O의 몰비가 2이상일 때 세제용으로 적합한 특히 분산성, 유화성, 그리고 재부착방지 등의 다양한 기능이 작기 때문이다. 실험에서 Na_2SiO_3/H_2O의 질량비를 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:10으로 바꾸고 알코올의 종류(메틸 알코올, 에틸 알코올, 헥산올)도 바꾸면서 다량혼합반응 또는 한방울씩 부분반응을 시키면서 교반했고, 온도에 따른 반응과 제조상태를 조사하였다. 규산나트륨의 제조는 먼저 물유리의 SiO_2/Na_2O 비율에 부족한 양의 수산화 나트륨을 증류수에 녹인 후 물유리와 혼합한 후 Hot plate에서 60 °C-80 °C 정도로 유지하면서 교반하고 가열하였다. 그 후 메틸알코올을 용매로 하여 상온에서 희석된 물유리를 한방울씩 떨어뜨리면서 교반기로 200~300 rpm 정도로 저어주면 즉시 반응하며 밀가루처럼 하얀분말이 용액중에 생성되었다. 그리고 약 5분 동안 계속 저어준 후에 거름종이로 걸러낸 후 상온에서 2~3시간 동안 건조하면 흰색의 무정형 규산나트륨 분말을 얻을 수 있다. 그 과정은 *Fig.* 1에 나타내었다.

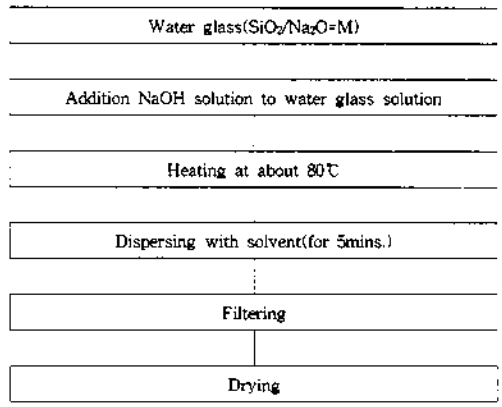


Fig. 1. Synthesis procedure of soluble silicate powder.

빌더의 특성분석

성분 분석 실험. 제조한 수용성 규산나트륨과 기존 빌더들의 SiO_2/Na_2O의 함량을 분석하여 몰비에 따른 특성을 살펴보고 이들 몰비가 빌더의 물리적 특성에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

Na_2O 함량 측정은 시료를 표준 염산용액으로 메틸오렌지 지시약을 사용하여 적정한다. 15 g 정도를 정확히 달아 500 mL용량의 플라스크에 넣고 증류수로 잘 녹이고 섞은후에 50 mL를 취해 3~5방울의 지시약을 넣고 0.2 N HCl로 노란색에서 적자색으로 변할 때까지 적정한다.

SiO_2함량 측정은 규산나트륨 수용액(물유리)에 과잉의 HCl을 가하고 증발 건조시켜 실리카를 불용성인 $SiO_2 \cdot xH_2O$의 형으로 만든 뒤 뜨거운 염산으로 씻고 여액을 다시 증발 건조시켜 두 번의 증발 건조로부터 얻어진 침전물을 각각 물로 잘 씻어 백금도가니에 함께 넣고 태운 뒤 무게를 잰다. 금속산화물들이 존재할 가능성이 있으므로 정확도를 높이기 위해 HF과 H_2SO_4을 넣고 가열하여 실리카를 SiF_4의 형태로 날려보낸 뒤 태워 무게를 잰다. 두 무게의 차이가 실리카의 함량이 된다.

pH 측정. 빌더들이 가져야 할 특성 중에는 적은

빌더 양으로 알칼리도를 높게 유지하여 음의 제타전위를 증가시킴으로 오염물질의 재오염 부착방지 효과를 가져와야 한다. 따라서 합성한 수용성 규산나트륨의 질량농도 %에 따른 pH가 어떻게 나타나는지를 기존 빌더들과 비교하고자 Orion사의 pH/ionmeter 720A를 사용하여 pH를 측정하였다.

비표면적과 평균기공 크기 측정. 세탁세제용 빌더가 가져야 할 중요한 특성 중의 하나가 계면활성제를 흡착하는 능력이다. 계면활성제를 흡착하는 양을 결정하는 방법에는 여러 가지가 있지만 각각의 방법들은 중요한 결점이 있다. 즉, 세탁세제용 빌더들의 입자 크기나 분포가 다르지만 같은 것으로 간주하고 계면활성제를 액상으로 하여 유리막대로 개면서 점도가 비슷할 때까지의 사용량을 계면활성제 흡착량으로 본다. 따라서 측정하는 사람마다 기준과 감각이 다르기 때문에 흡착량이 달라질 수밖에 없다. 그러므로 보다 과학적이고 합리적인 방법으로 계면활성제 흡착량을 알아보기 위하여 비표면적과 평균기공의 크기를 측정하였다. 각 빌더를 100±5 °C에서 2시간 동안 건조시킨 후 sample 0.3 g을 BET sample port에 넣고 350 °C로 가열하면서 빌더들의 비표면적과 평균기공의 크기를 Micomeritics Co.의 ASAP 2000을 사용하여 BET법으로 측정하였다.

열분석(thermogram) 측정. 120 °C에서 건조한 시판세탁용 빌더와 합성한 빌더의 탈수거동과 특성을 조사하기 위하여 thermogram을 사용하여 25 °C에서 1000 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 열분석을 하였다. 이것은 빌더의 계면활성제 흡착/탈착능 평가 및 빌더들의 보관 안정성의 자료가 될 수 있기 때문이다.

주사전자현미경 측정(SEM). 빌더의 분말 형상과 크기, 그리고 결정상태를 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM : Hitach, X-650 Scanning Electron Microscope(15 KV))으로 분석하였다.

제타전위의 측정. 일반적으로 제타전위가 음의 값이 클수록 오염물질의 분산성이 커져서 오염물의 재오염방지와 섬유로의 침적이 적어지게 된다. 따라서, 계면활성제(LAS, LA-9)와 빌더의 배합비율을 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1로 바꾸면서 제타전위의 변화를 측정하였고 아울러 미량의 카본블랙이 존재할 때의 변화도 조사하였다. 사용한 기기로는 dynamic light scattering ZetaSizer4(Malvern Co.)를 사용하였다.

결과 및 고찰

규산나트륨의 물성. 본 연구에서는 물유리에 수산화나트륨을 녹여서 SiO_2/Na_2O의 몰비를 조절하였고 SiO_2/Na_2O의 몰비가 2.4, 2.8인 disilicate타입의 규산나트륨을 제조하였다. 물유리에 물을 희석한 후 메탄올과 반응시키면 온도가 40~80 °C 범위에서 분말형 규산나트륨이 잘 만들어짐을 관찰할 수 있었다. 이때 H_2O/Na_2SiO_3 비가 5보다 작으면 만든 후 보관시 굳거나 딱딱해지는 경향이 있고 H_2O/Na_2SiO_3 비가 10 이상이면 불용성분의 양이 증가함을 관찰할 수 있었다. 아세톤, 헥산올, 에탄올과 같은 유기용매를 사용하여 반응시킨 결과, 점도가 큰 액상형태의 화합물이 되어 분말형 규산나트륨을 제조할 수는 없었다.

본 연구에서 제조한 규산나트륨 시료와 상업용으로 시판되고 있는 빌더의 수분함량과 SiO_2/Na_2O 몰비의 측정 결과를 *Table* 3에 나타내었다.

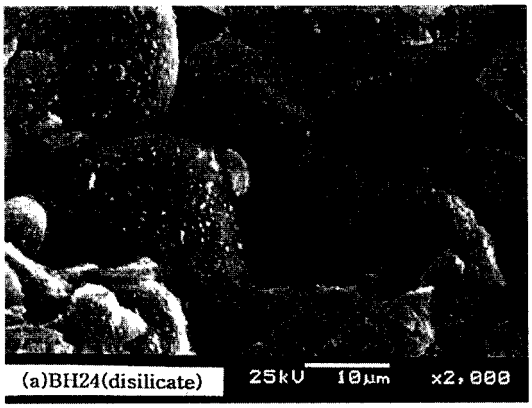
Fig. 2와 *Fig.* 3에는 제올라이트와 상업용 규산나트륨 및 본 연구에서 제조한 규산나트륨 빌더의 형상과 결정 및 표면구조를 알아보기 위해 주사전자현미경으로 찍은 사진을 나타낸 것이다. 제올라이트의 경우에는 결정구조를 가진 고체입자이었고, 나머지의 경우는 무정형임을 알 수 있다.

Fig. 4는 상업용빌더로 사용되고 있는 BH24의 열분석을 나타낸 것으로 약 90 °C와 283 °C에서 변곡점이 생겼는데 이것은 약 90 °C 부근에서 표면부착수가 증발하고 122 °C에서 283 °C까지는 내부수가 증발하는 것을 알 수 있다. *Fig.* 5는 SiO_2/Na_2O 몰비가 2.4~2.8인 제조한 규산나트륨빌더의 열분석을

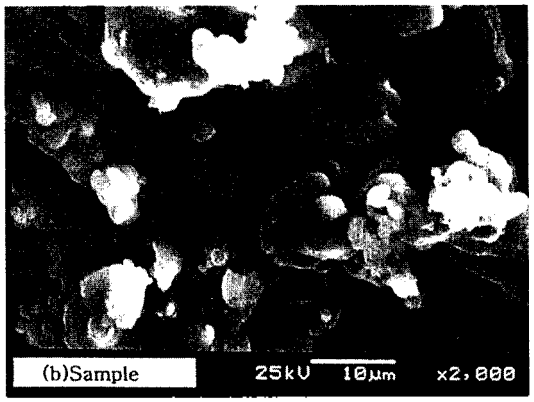
Table 3. Ratio of SiO_2/Na_2O for each builder

	Water Glass	MB2048[1)]	BH24[2)]	Sample
Water content	60.4%	0.6%	6.2~6.5%	15.5~16.8%
SiO_2/Na_2O molar ratio	3.2~3.3	0.96~1.05	2.4~2.6	2.4 or 2.8

[1)] Metso Bead2048, PQ Co. [2)] Briltsil, PQ Co.

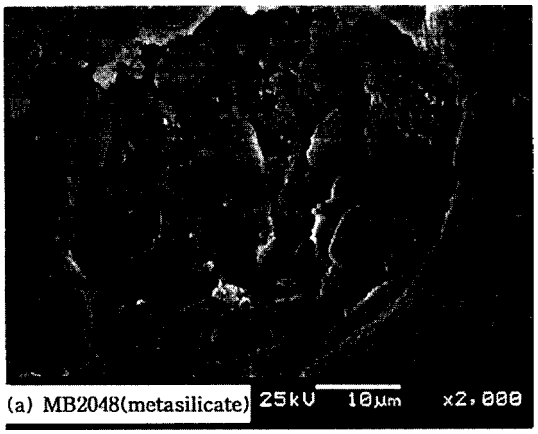


(a) BH24(disilicate)

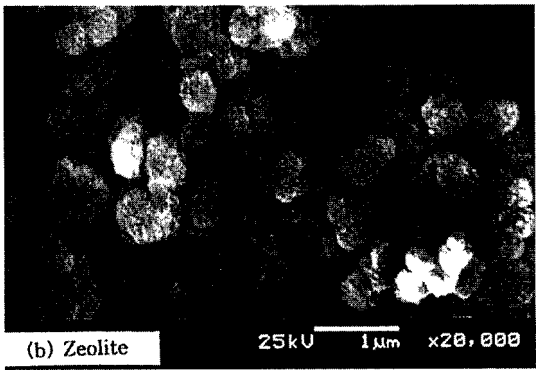


(b) Sample

Fig. 2. SEM photographs of builder.



(a) MB2048(metasilicate)



(b) Zeolite

Fig. 3. SEM photographs of builder.

나타낸 것으로 상업용 빌더인 BH24와 비슷하게 약 90 °C와 211 °C에서 변곡점을 보이고 있으며, 다소 온도가 낮고 무게감량이 작은 것은 수분함량의 차이 때문인 것으로 판단된다. *Fig.* 6은 제올라이트의 열분석을 나타낸 것으로 온도가 약 94 °C와 121 °C사이에서 대부분의 표면부착수가 증발하는 것을 보이고 있으며 약 121 °C에서 292 °C까지에서는 천천히 제올라이트의 고리속에 존재하는 내부수가 증발하는 것으로 보인다.

일반적으로 계면활성제의 흡착능은 세공크기와 비표면적과 같은 표면특성에 의해 좌우된다. 빌더의 계면활성제 흡착량은 세제의 효능에 중요한 영향을 미치는 요인중의 하나다. 따라서 빌더의 계면활성제 흡착능을 조사하기 위하여 제올라이트와 규산나트륨의 비표면적과 평균기공크기를 측정하였는데 그 결과를 *Table* 4에 나타내었다. *Table* 4에서 보는 바

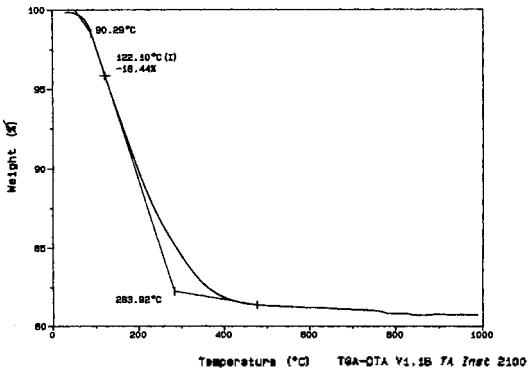


Fig. 4. TG-DTA graph of BH24 builder (disilicate).

와 같이 제올라이트는 SiO_2/Na_2O 몰비가 2.4~2.8인 규산나트륨의 경우보다는 비표면적이 4배 정도 크며, SiO_2/Na_2O 몰비가 1.0인 경우보다 18배 이상 큰 비표면적을 지니고 있음을 알 수 있다. 평균세공 크

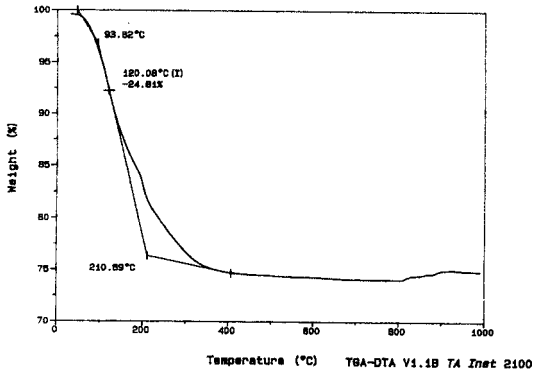


Fig. 5. TG-DTA graph of sample builder (synthesis).

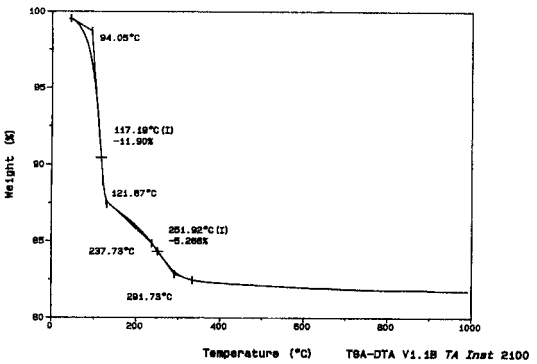


Fig. 6. TG-DTA graph of zeolite builder.

기도 제올라이트는 SiO_2/Na_2O 몰비가 2.4~2.8인 규산나트륨의 경우보다는 2배, SiO_2/Na_2O 몰비가 1.0인 경우보다는 20배 가량 더 크다는 것을 알 수 있다. 이것으로 제올라이트가 규산나트륨 보다 결정구조상 계면활성제의 흡착능이 큰 기하학적인 구조를 지니고 있으므로 우수한 계면활성과 흡착능을 지닌 빌더임을 알 수 있다.

Table 5는 각 빌더의 용해도를 나타낸 것으로 온도가 올라갈수록 용해도는 증가하지만 SiO_2/Na_2O의 몰비와 용해도와는 상관성이 없고 수분의 함량이 많을수록 용해도가 좋아짐을 보이고 있다.

세제용 빌더는 빠른 시간내에 물에 분산 또는 용해되어 세탁과정에 신속하게 빌더의 특성을 나타내어야 한다. *Fig.* 7은 규산나트륨의 시간에 따른 물에 대한 용해속도를 나타낸 것으로 용해속도는 SiO_2/Na_2O의 몰비가 낮을수록 용해속도가 빠르고 몰비가 높을때는 용해속도와 용해되는 양이 작다는 것을 나타내고 있다. SiO_2/Na_2O의 몰비가 1.0, 2.4인 규산나

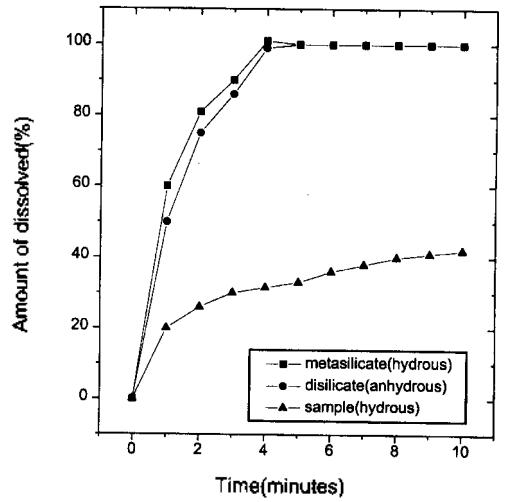


Fig. 7. Dissolution rates of builder at 15 °C.

Table 4. The surface area and average pore size of builders.

	Zeolite P	MB2048 (SiO_2/Na_2O=1.0)	BH24 (SiO_2/Na_2O=2.4)	Sample (SiO_2/Na_2O=2.8)
BET surface area (m^2/g)	18.5	0.96	4.94	3.09
Average pore size (nm)	99.17	45.81	4.51	4.12

Table 5. Solubility of builders

Temperature \ Builder	Zeolite P	MB2048 SiO_2/Na_2O=1.0 (Anhydrate)	BH24 SiO_2/Na_2O=2.4 (Hydrous)	Sample SiO_2/Na_2O=2.8 (Hydrous)
10 °C	insoluble	12.5~15	30~31	40~43
20 °C	insoluble	18~20	36~38	50~52
40 °C	insoluble	30~31.5	40~43	63~65

트륨은 4분이 경과하면 거의 대부분이 용해하는 것으로 보아 Na_2O의 함량이 높을수록 물에 대한 용해성이 크다는 것을 의미하고 있다.

규산나트륨 빌더의 특성. 앞에서 언급한 바와 같이 세탁세제용 빌더로서 가져야 할 빌더의 기본성질은 물속에 존재하는 금속이온과 결합력, 즉 이온교환능이 커야하고, 계면활성제의 흡착 및 탈착능력이 커야하며 수중의 산성 오염물질, 세탁수의 낮은 pH, 회석등으로 인한 pH의 저하 현상을 방지하고 세탁과정에서 오염물질의 분산과 섬유로의 재오염을 방지할 수 있어야 한다.

빌더의 양에 따른 세탁수의 pH변화를 *Fig.* 8에 나타내었다. *Fig.* 8에서 알 수 있는 바와 같이 수산화나트륨이 규산나트륨 보다 높은 pH값을 가지며 그 다음은 제올라이트, 탄산수소나트륨의 순서로 pH값이 컸다. 각 빌더의 양이 0.1 g/L 이상인 경우에 제올라이트나 규산나트륨 모두 빌더로서 가져야할 적정 알칼리 농도인 pH 10 이상을 나타내었다.

규산나트륨 빌더에서 SiO_2/Na_2O 몰비가 1.0에서 2.4, 2.8로 증가할수록 pH값이 12에서 10.5 정도로 작아지는 것을 보이고 있으며 농도가 증가할수록 pH는 증가하는 경향을 보인다. 이것은 SiO_2/Na_2O 몰비가 작을수록 규산에 대한 산화나트륨의 함량이 많기 때문이라고 생각된다. 제올라이트의 경우는 규산나트륨보다 작은 약 pH 10에서 농도가 증가하면서 pH 11.3 정도로 증가하였으며, SiO_2/Na_2O 몰비가

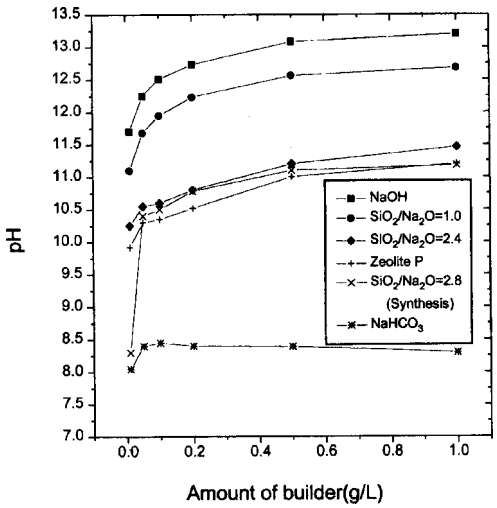


Fig. 8. pH of builder in water (100 mL) at 15 °C.

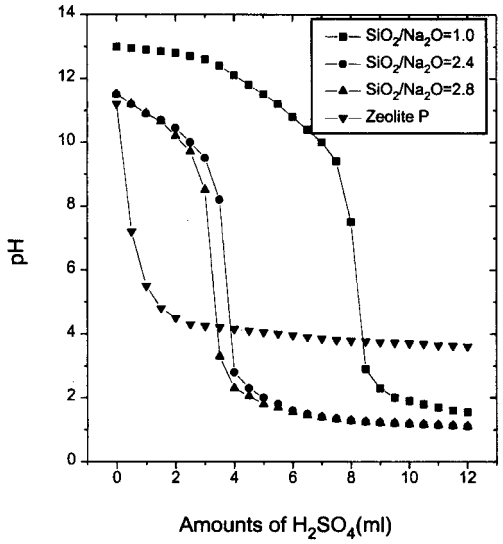


Fig. 9. Buffering capacity of detergent builder. (builder concentration : 1 g/100 mL, at 15 °C).

2.8일 때 농도가 0.01 g/l인 경우에는 pH 8.4를 나타내지만 0.1 g/l인 경우 pH 10.3으로 급격하게 커지다가 1.0 g/l에는 pH 11.2 정도로 완만하게 증가함을 보이고 있다. 탄산수소나트륨은 pH 8에서 8.5로 증가하다가 다시 pH 8.25 정도로 낮아짐을 알 수 있다.

각 빌더의 pH 유지능력을 *Fig.* 9에 나타내었다. *Fig.* 9는 제조한 1% 농도 빌더수용액을 황산으로 한방울씩 적정하면서 적정량에 따른 pH의 변화를 나타낸 것으로 SiO_2/Na_2O 몰비가 1.0일때는 적정 황산의 양이 7~8 mL로 가장 높은 pH 유지능력을 보이고 있으며 SiO_2/Na_2O 몰비가 2.4와 2.8인 경우에는 적정 황산의 양이 각각 4 mL, 3 mL로 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 제올라이트는 규산나트륨 보다 pH 유지능력이 훨씬 낮아서 적정황산의 양이 1 mL였지만 종말점에서의 pH는 4 정도로 규산나트륨계 빌더의 pH 1 보다 높음을 알 수 있다. 이것은 규산나트륨의 경우는 물속에 용해되어 수중에 존재하는 수소이온과 쉽게 결합하고 쉽게 해리 되는 상태에 있지만 제올라이트의 경우에는 용해되지 않고 존재하면서 그 결정구조 속에 어느 정도의 수소이온을 품기 때문이라고 생각된다.

물속에 용존하는 금속이온과의 결합능을 살펴보기 위해 1000 ppm의 탄산칼슘 용액을 만들어 온도의 변화에 따른 칼슘이온 교환능력을 *Fig.* 10에 나타내었다. *Fig.* 10에서 볼 수 있듯이 규산나트륨계 빌

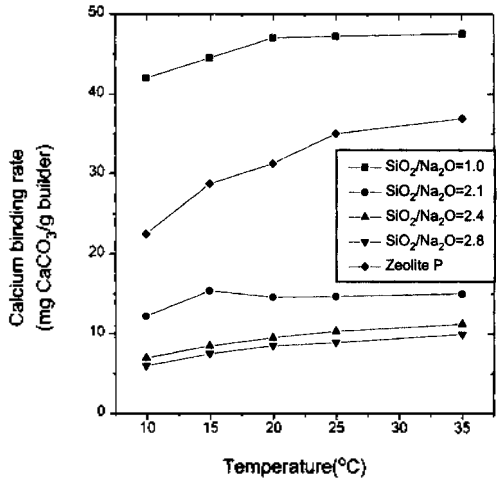


Fig. 10. Calcium-binding rates of builders. ($CaCO_3$: 50 mg, pH 10, 3 mins. reaction time).

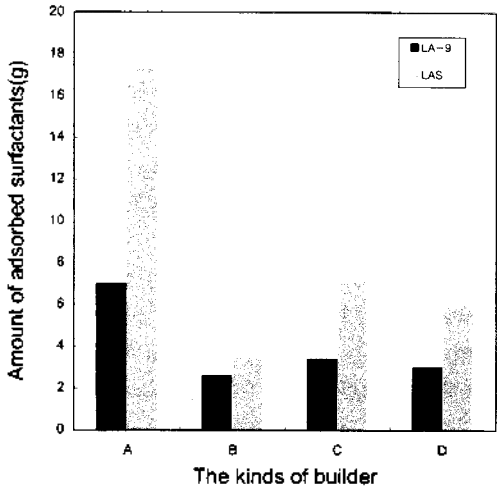


Fig. 11. Surfactant adsorption capacity of builders. A: Zeolite P, B: SiO_2/Na_2O=1.0, C: SiO_2/Na_2O=2.4, D: SiO_2/Na_2O=2.8

더인 경우 온도의존성이 낮았지만 제올라이트의 경우 온도의존성이 비교적 컸다. SiO_2/Na_2O 몰비가 1인 경우 420~470 mg/g으로 가장 이온교환능이 컸고 그 다음은 제올라이트로 225 mg/g~360 mg/g 정도의 이온교환능을 가졌다. SiO_2/Na_2O 몰비가 2.4, 2.8인 경우에는 70 mg/g~100 mg/g, 60 mg/g~90 mg/g 정도로 비교적 낮은 이온교환능을 나타내고 있다. 이것은 SiO_4가 가질 수 있는 사면체(tetrahedral)구조가 몰비가 1인 경우에 단량체(monomer)형태를 가장 많이 가지기 때문에 물 속에 용존하는 금속이온과 결합할 공간적인 여유가 크기 때문인 것으로 생각된다.

계면활성제의 종류에 따른 제올라이트와 규산나트륨의 액상 계면활성제의 흡착능력을 *Fig.* 11에 나타내었다. 앞에서 빌더의 비표면적과 세공과 같은 기하학적인 구조에서도 설명한 바와 같이 비표면적과 세공이 잘 발달한 제올라이트가 음이온 계면활성제 LAS나 비이온계면활성제인 LA-9 모두에서 흡착량이 17.5 g/10g, 6.8 g/10g으로 매우 크며, 규산나트륨의 경우에는 SiO_2/Na_2O 몰비가 증가할수록 LAS 흡착능은 3.5 g/10 g에서 7.2 g/10 g으로 증가하지만 LA-9의 흡착능은 2.6 g/10 g에서 3.4 g/10 g으로 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 제올라이트의 경우, 안정한 결정구조를 가지고 있고 비표면적과 평균세공 크기가 상당히 넓고 크기 때문인 것으로 생각되며 규산나트륨의 경우 결정구조를 가지고 있지 않으며 평균기공 크기가 상당히 작기 때문에 제올라이트보다 계면활성제 흡착량이 작은 것 으로 판단된다.

빌더는 효과적인 세정을 위하여 흡착된 계면활성제를 세탁수 중에 모두 내어 놓아야 한다. 그런데 흡착된 계면활성제가 얼마나 탈착되는 지를 정량적으로 알 수는 없지만 상대적인 탈착량을 비교하기 위하여 계면활성제의 CMC에서 빌더의 첨가량을 증가시키면서 그에 따른 표면장력의 변화를 *Fig.* 12에 나타내었다. *Fig.* 12에 나타난 것처럼 계면활성제의 종

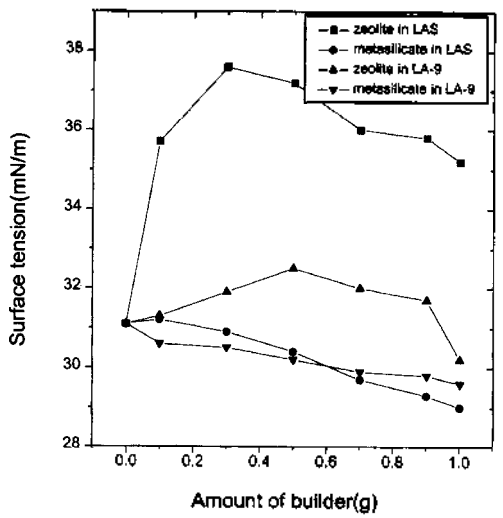


Fig. 12. Change of surface tension according to amount of builder at CMC, LAS CMC (10^{-3} mol/L), LA-9 (5×10^{-5} mol/L) at 15 °C

류에 상관없이 규산나트륨을 빌더로 사용한 경우에는 빌더의 양이 증가할수록 표면장력은 31 mN/m에서 약 29 mN/m로 계속 작아지는 경향을 보였다. 그러나 제올라이트의 경우는 첨가하는 빌더양이 0.1~0.3 g으로 증가하면 계면활성제가 LAS인 경우에는 표면장력이 31 mN/m에서 약 38 mN/m로 크게 증가하다가 35.5 mN/m로 다시 감소하는 경향을 보였다. 또한 계면활성제가 LA-9인 경우에는 표면장력이 31 mN/m에서 약 33 mN/m로 증가하다가 31 mN/m로 작아진다. 이것은 규산나트륨은 물에 완전히 용해되어 흡착된 계면활성제를 모두 내어놓지만 제올라이트의 경우에는 결정구조와 세공속에 흡착되어진 계면활성제가 모두 탈착되지 않고 미량의 계면활성제를 세공내에 포함하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

또한 규산나트륨의 경우에는 계면활성제의 종류에 관계없이 규산나트륨 빌더의 첨가량 증가에 따라 계면활성제 용액의 표면장력이 감소하여 젖음성이 강하지만 제올라이트의 경우에는 계면활성제 수용액의 표면장력이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보여 젖음성이 규산나트륨 보다는 낮음을 알 수 있다.

계면활성제의 종류(LAS, LA-9)에 대한 빌더의 종류와 배합비율에 따른 제타전위와 빌더의 혼합비에 따른 제타전위를 *Fig.* 13과 14에 각각 나타내었다. *Fig.* 13은 계면활성제 LAS와 빌더의 혼합비의 변화에 따른 제타전위의 변화를 나타낸 것으로 제올라이트의 양이 증가할수록 제타전위는 −120 mV 이하를 나타내며 규산나트륨의 경우 양이 증가하면 −60 mV 정도의 제타전위를 나타내고 있다. 오염물질의 음의 제타전위가 증가하면 정전기력(electrostatic force)에 의한 반발력의 증가로 오염물질의 재오염 방지효과를 증가시킨다. 따라서, 제올라이트가 오염물질 재오염 방지효과가 가장 우수할 것이라는 것을 예측할 수 있다. 계면활성제와 빌더와의 혼합비율이 5:5인 경우에는 규산나트륨의 경우 SiO_2/Na_2O 몰비가 증가할수록 음의 제타전위가 −30 mV에서 −52 mV, −70 mV로 증가함을 보이고 있으나, 혼합비율이 9:1이나 1:9인 경우에는 제타전위가 비슷한 경향을 보이고 있다.

Fig. 14는 계면활성제의 사용량을 0.3 g으로 고정하고 단독빌더를 사용하지 않고 제올라이트와 메타규산나트륨의 혼합비율을 바꾸면서 그때의 제타전위의 변화를 나타낸 것이다. *Fig.* 14에서 알 수 있듯이 제올라이트나 규산나트륨만을 사용한 경우보다는 혼합빌더를 사용한 경우가 큰 제타전위를 나타내고 있으며 LAS인 경우에는 배합비율에서 제올라이트 0.3~0.9에 규산나트륨 0.1~0.7일 때 제타전위가 약 −120~130 mV였다. 그리고 LA-9인 경우에는 제올라이트 0.6~0.9에 규산나트륨 0.1~0.4인 경우 약 −120~130 mV를 보였다. 일정 양의 메타규산나트륨에 대해 제올라이트의 양이 증가할수록 제타전

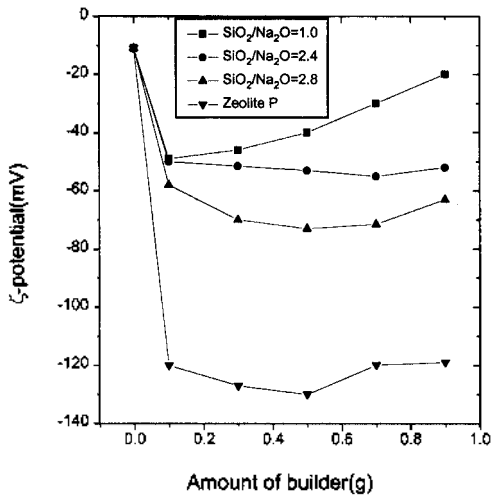


Fig. 13. ζ-potential change according to amount of builder at LAS concentration, 3×10^{-4} mol/L, at 15 °C.

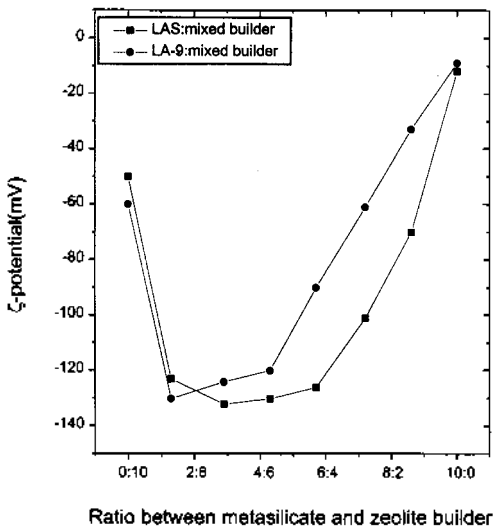


Fig. 14. ζ-potential change according to fraction of silicate builder on zeolite. (surfactant/mixedbuilder=0.43, 0.7 g/L mixed builder, and 0.3 g/L surfactant solution).

위가 증가하는 경향을 보이며 제올라이트만 사용한 경우는 혼합한 빌더를 사용한 경우 보다 훨씬 값이 작음을 보이고 있다. 이것은 혼합빌더가 단독빌더 보다 이온교환능과 pH유지능력이 크기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

물유리와 수산화나트륨을 적정비율과 온도조건으로 규산나트륨을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 물유리와 수산화나트륨을 적정비율로 혼합한 후에 온도를 60~80°C로 유지하면서 메탄올에 분산시키고 그 용액을 여과한 후에 공기 중에서 건조하면 SiO_2/Na_2O 몰비가 2.4~2.8인 규산나트륨을 제조할 수 있었다.

2. 규산나트륨을 제올라이트와 비교하면 질량농도에 따른 pH의 유지능력은 규산나트륨이 우수하지만 계면활성제 흡착능과 이온교환능은 제올라이트보다 작았다. 규산나트륨에서는 SiO_2/Na_2O 몰비가 증가할수록 pH 유지능력과 칼슘이온 교환능은 감소했으나 비표면적은 4배가량 증가했다.

3. 규산나트륨의 용해도는 SiO_2/Na_2O 몰비에 큰 영향을 받지 않고 생성입자의 크기와 수분함량, 용해 온도에 영향을 많이 받았다. 음이온성 계면활성제인 LAS(Linear alkybenzene sulphonate)는 물의 경도가 증가하면 금속염을 형성하게 되므로 세정력이 떨어질 것으로 판단되며, 비이온성 계면활성제인 LA-9(polyoxyethylene(9) lauryl ether)는 물의 경도가 증가하더라도 음이온 계면활성제와 같은 금속염을 형성하지 않기 때문에 세정력에는 크게 영향을 받지 않을 것으로 판단된다.

인 용 문 헌

1. Weldes, H. Soap/Cosmetics/Chem. Spec. **1972**. May.
2. Smulders, E. J.; Krings, P. Laundry Detergents towards the Year 2000', *China Surf. Deter. Cosm.* **1993**, *1*, 18.
3. Vail, J. G. Soluble Silicate (ACS Monograph Series), Vols. 1, Reinhold, New York, 1952.
4. Vail, J. G. Soluble Silicate (ACS Monograph Series), Vols. 2, Reinhold, New York, 1952.
5. Iler R. K. The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons: 1979, pp 3-115.
6. Iler R. K. The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons: 1979, pp 116-621.
7. Coffey, R. T and Gudowicz, T. H. 1990. Chemistry in Industry, March.
8. Coker, E. N.; Rees, L. V. C. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 5
9. Arno, C. Proceedings of the Third World Conference on Detergent, Global Perspectives, Arno Cahn Consulting Servies, Pearl River, New York, 1994.
10. Turner, A. H. *Comun. Jor. Com. Esp. Deterg.* **1982**, *13*, 97.
11. Porter, M. R. Handbook of Surfactants, Blackie Academic & Professional: 1994, pp 118-138.