

## 水酸化알루미늄 · 겔의 老化防止作用

李 啓 胃 · 俞 炳 高

(Received January 19, 1974)

Gye Joo Rhee and Byung Sul Yu: Ageing Inhibition of Aluminum Hydroxide Gel.

**Abstract**—Physical studies of ageing inhibition of aluminum hydroxide gel were carried out. Sorbitol, mannitol and fructose were found to be an ageing inhibitor of the aluminum hydroxide gel. IR spectra and DTA curves showed that the ageing products of the gel by sorbitol or mannitol were monohydrated alumina. This differs from hydrated hydrous alumina of other ageing products. This evidence indicates that sorbitol and mannitol prevent the hydrous alumina from its hydration.

알루미늄 · 겔\*, 即 無定形水酸化알루미늄 · 겔은 水溶液中에서 老化에 依하여 結晶性알루미늄 수화물로 되며 이들 老化生成物은 制酸劑로써는 價値가 없는것으로 알려져 있다.<sup>1-3)</sup>

制酸劑로써의 水酸化알루미늄 · 겔의 安定劑에 關한 研究로써는 Stewart M. Beekman<sup>4)</sup>에 依하여 sorbitol, glycerin 이 乾燥水酸化알루미늄 · 겔에 對하여 安定作用이 있음을 報告하였고俞 및 洪<sup>5)</sup>은 藥典規格의 添加劑로써 sorbitol 이 水酸化알루미늄 · 겔의 老化에 對하여 安定劑로써 作用함을 밝힌바 있으며 Yasaka 및 Tamaki<sup>6)</sup>는 各種 糖類 및 多價알코올類中 sorbitol 또는 mannitol 이 酸化마그네슘의 水和 및 水酸化마그네슘의 水和 및 水酸化마그네슘의 結晶化를 阻止시키는 作用이 있음을 報告하고 있다.

本研究에서는 前報<sup>5)</sup>에 이어 制酸劑인 水酸化알루미늄 · 겔의 老化防止를 爲한 安定劑를 찾을 目的으로 于先 制酸劑 水酸化알루미늄 · 겔에 添加劑로 使用可能한 糖類 및 多價알코올類를 添加하여 經時的 老化度로 制酸度測定으로 比較하여 各添加劑를 安定劑로써 檢討하였고 X線回折像에 依하여 結晶化與否를 確認 制酸도와 比較하였다.

알루미늄 · 겔 水溶液中에서의 結晶性水和物の 生成機構에 關하여서는 共存하는 水分의

From the College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul, Korea.

\* 制酸力을 가진 無定形水酸化알루미늄 · 겔을 稱함.

化學吸着說<sup>7)</sup>과 알루미늄노·겔이 물에 용해되어 그 용액으로부터 比較的 難溶性인 結晶性알루미늄나 물과物이析出함에 基因한다는 溶解析出說<sup>8)</sup>이 알려지고 있다.

따라서 兪 및 洪<sup>5)</sup>에 의하여 報告된 sorbitol이 알루미늄노·겔의 老化防止機構를 究明함에는 溶質인 各添加劑의 水溶液中에서의 水分의 化學에너지의 變化를 檢討하므로써 水酸化알루미늄·겔에 對한 水의 擧動을 알 수 있을 것이다.

各種水溶液에 對한 化學에너지測定研究는 蒸氣壓降下度測定<sup>9)</sup>, 滲透壓測定<sup>10)</sup>으로 水의 活動度를 測定하고 鹽類溶液中에서 水分의 化學에너지를 測定<sup>11)</sup>한 例는 있으나 制酸劑인 水酸化알루미늄·겔中의 水의 擧動과는 直接 關聯지을 수 없다.

本研究에서는 二次的으로 알루미늄노·겔의 老化防止機構를 알아볼 目的으로 安定劑를 添加한 sorbitol, mannitol 또는 glycerin 등을 加하여 加熱 老化시킨 後의 生成物을 物理的 測定方法에 依하여 水酸化알루미늄·겔 中의 알루미늄나와 水分子間의 構造的인 相關性을 測定하여 水分子의 擧動을 推定코져 하였다.

## 實 驗

**試料알루미늄노·겔 및 添加劑**—本實驗에 使用한 알루미늄노·겔은 炭酸나트륨水溶液에 칼리 明礬水溶液을 常溫에서 攪拌下에 注加하여 生成된 沈澱을 充分히 水洗하여 可溶性鹽類反應이 없게 하고 所定の 알루미늄나 含量이 되도록 blender로 均等懸濁液이 되도록 製造하였다.

添加劑로서는 fructose, glucose, xylose, lactose, sucrose, galactose 및 maltose 등의 精類와 glycerin, mannitol 및 sorbitol 등과 같은 多價알코올類를 使用하였으며 이는 모두 市販 純品을 그대로 使用하였다.

**알루미늄노·겔老化實驗**—試料 알루미늄노·겔 一定量에 上記 各種添加劑를 0.05M의 濃度로 加하여 均一한 溶液으로 한후에 80°C 恒溫을 維持하면서 經時的인 制酸度 變化를 藥典의 公定方法에 準하여 測定하였으며 따로 同一試料를 계속 3時間동안 老化시킨후 內容物을 可溶性鹽類反應이 없을때 까지 水洗하여 吸引濾過한 것을 常溫通風乾燥하여 얻은 試料를 再次 眞空 desiccator 中에서 水分을 完全除去한후 X線回折像, 赤外線吸收스펙트럼 및 熱分析用으로 使用하였다.

또한 sorbitol의 老化阻止力과 알루미늄나含量間의 關係를 알아볼 目的으로  $Al_2O_3$  4, 2, 1% (v/v)인 알루미늄노·겔에 sorbitol 1% (v/v)를 添加한 試料와  $Al_2O_3$  一定量에 對하여 sorbitol을 1, 0.5, 0.25% (v/v)를 添加한 알루미늄노·겔試料를 恒溫에서 經時變化시켜 制酸度を 測定 그 老化度의 差異를 比較하는 試驗을 行하였다.

**X線回折像**—試料는 乳鉢에서 粉碎하여 250 mesh 篩를 通過한 粉末을 使用하였으며 機種은 日本島津社의 Shimadzu GX-2B의 X線回折裝置를 使用하였다.

測定條件으로는 溫度 25°, target는 Cu  $K\alpha$  (Ni filter 使用), 走査速度 20/min으로써  $2\theta$ 의

10°—70°의 範圍를 測定하였으며 얻어진 圖表는 Bragg 의式  $n\lambda=2d \sin\theta$ 에서  $\theta$ 의 값을 읽어  $d$  값을 求하고 X線粉末 data(ASTM 規格)에 依하여 結晶型 또는 化學成分組成을 確認하였다.

赤外線吸收스펙트럼—本實驗에 使用한 機種은 日本分光社의 JASCO-IR-S 型의 赤外分光器를 使用하였으며 測定方法은 固體法인 KBr Disc 法을 使用하였고 試料의 濃度는 0.5%가 되게 하였고 測定範圍는 4000—750  $\text{cm}^{-1}$  領域을 常法에 依한 速度로 測定하였다.

示差熱分析—熱分析裝置의 機種은 日本島津社의 shimodzu MTB-11 의 熱分析裝置를 使用하였으며 標準物質로는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 上昇溫度는 10°/min, 測定範圍는 250°의 한계로 使用試料量은 100—300mg 을 使用하였다.

### 結果 및 考察

老化防止劑로서 各種 添加劑를 加한 알루미늄·겔의 80°에서의 經時的 制酸度의 變化는 Table 1 및 Fig 1에 表示한 結果와 같다. 그림에 나타난 바 알루미늄·겔의 老化防止作用은 sorbitol, mannitol 및 fructose가 가지고 있어서 80°에서 240分間の 經時制酸度는 거의 發見할 수 없었으며 X線の 回折像의 結果로도 無定形알루미늄을 確認할 수 있었으며 其他의 경우 一定時間後에는 顯著한 制酸度の 低下됨을 알 수 있었으며 X線回折像의 結果로도 結晶性水和物인 擬 böhmite化 되어짐을 確認할 수 있어 이미 알려진바<sup>1,3)</sup>와 같이 알루미늄·겔은 水溶液中에서 老化하여 結晶化됨을 알았고 大部分의 糖類添加는 알루미늄·겔 老化防止에 도움을 주지 못하였다.

安定劑로써는 sorbitol이 特히 良好함을 알 수 있으며 mannitol에 이어 fructose도 若干의 老化防止作用이 있음이 觀測된다. 糖類中 glucose, xylose galactose는 겔의 老化에 何等 影響을 주지 않았으며 lactose, sucrose 및 maltose는 glycerin처럼 若干의 老化促進作用이 있음을 發見하였다.

Table I—Effect of sugars and polyhydric alcohols on ageing of aluminum hydroxide gel at 80°.

Time (min)	None	Glycerin	Fructose	Sorbitol	Mannitol	Sucrose	Lactose	Glucose	Xylose	Galactose	Maltose
0	525	521	522	522	523	522	520	524	525	525	524
30	523	515	525	525	524	507	511	520	518	492	516
60	494	479	523	520	520	464	481	494	483	494	497
90	446	425	502	515	518	405	421	446	446	479	440
120	366	363	483	514	507	333	319	389	400	384	351
150	320	311	458	513	498	270	288	321	344	311	297
180	240	238	428	504	488	216	214	268	275	276	221
210	188	210	405	506	470	143	144	200	228	228	161
240	171	164	406	501	460	112	107	178	175	176	129

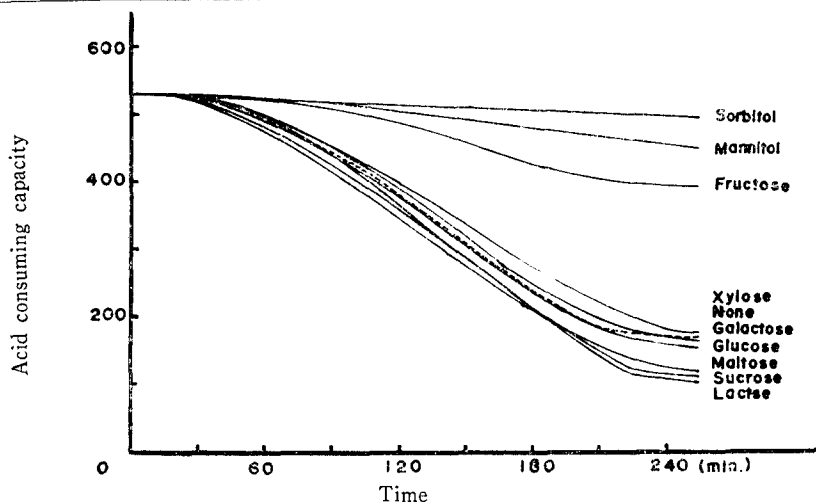


Fig. 1— Effect of sugars and polyhydric alcohols on ageing of aluminum hydroxide gel at 80°.

겔의 老化防止機構를 推定하는 實驗으로 安定作用이 있는 sorbitol, mannitol 과 老化促進作用이 있는 glycerin 을 對照로 添加하여 老化시킨後의 試料狀態를 構造化學的인 面에서 檢討하였다.

赤外吸收스펙트럼—各添加劑를 加하여 一定時間 老化시킨後의 赤外吸收스펙트럼은 Fig. 2

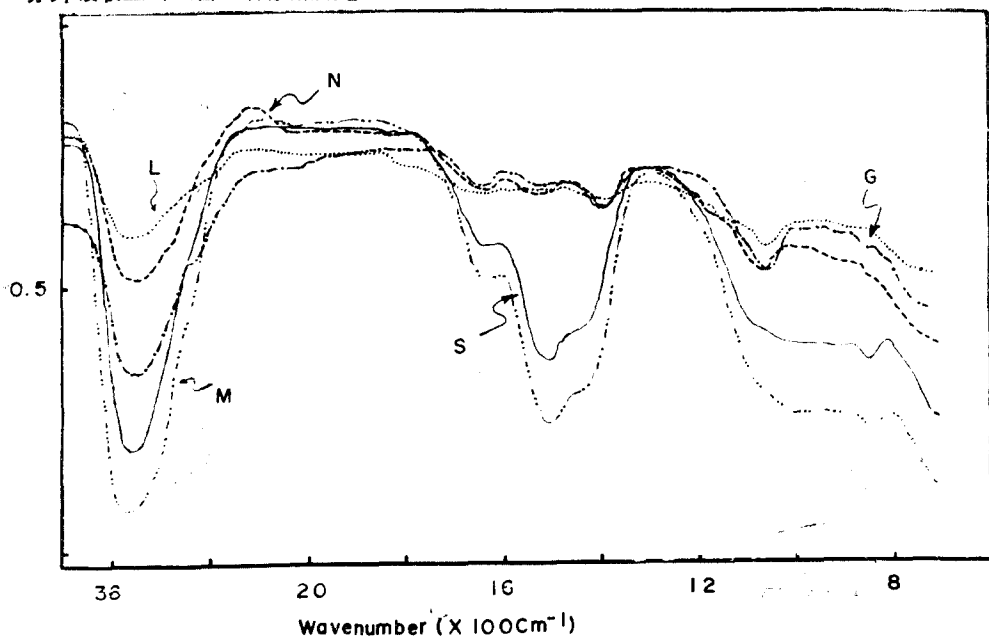


Fig. 2— Effect of the several additive materials on the Infrared spectra of aluminum hydroxide gel ageing at 80°. G, glycerin; L, lactose; M, mannitol; S, sorbitol; N, aluminum hydroxide gel itself.

와 같다. 그림에 表示된바  $3\mu$  領域에서 水分子에 依한 O-H 伸縮振動이라고 歸屬되는 廣範圍한 吸收帶가 強弱의 差異는 있으나 全試料 모두 나타나고 있으며 其他領域에서는 大部分의 경우 이렇다할 吸收帶를 觀測할 수 없었다. 이와는 對照의으로 安定作用이 있는 sorbitol, mannitol 添加試料의 경우  $1500-1600\text{cm}^{-1}$  附近에 강한 吸收帶를 볼 수 있어 老化生成物間의 構造上 差異를 發見할 수 있다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 普通 赤外領域에서는 赤外光透過性<sup>12)</sup>으로  $6\mu$  以下の 波長領域에서 강한 吸收帶가 있음이 알려져 있어<sup>13)</sup> 本實驗에서 나타난  $3\mu, 6\mu$  領域의 吸收帶는 水分子가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 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알루미늄과 安定作用이 있는 sorbitol, mannitol 添加試料의 無定形 알루미늄는 水分子가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와의 相關關係가 差異가 있음을 示唆하고 있다.

이런 吸收帶는 水分子의 化學的인 結合以外에 物理的인 附着水의 경우도 影響을 줄 수 있을 것을 考慮하여 스펙트럼上으로 差異가 있는 sorbitol, glycerin 添加試料과 單純한 알루미늄·겔 老化生成物을 基準試料로  $105^\circ$ 에서 一時間 放置하여 附着水を 除去한 試料를 實驗한 結果의 스펙트럼은 Fig. 3에서 보는바와 같이 뚜렷한 差異가 있어 있는 化學的인 結合狀態의 差異임을 確認할 수 있었다.

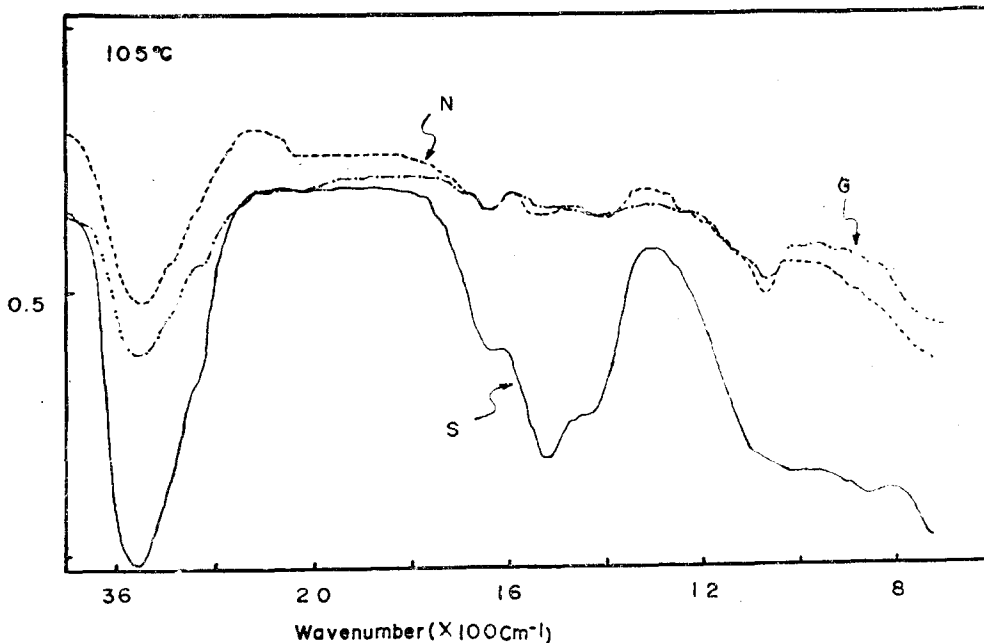


Fig. 3—Infrared spectra of the ageing products of the aluminum hydroxide gel at  $80^\circ$  (G, add glycerin; S, add sorbitol; N, aluminum hydroxide gel itself). Samples were dried 1hr. at  $105^\circ$ .

또한 sorbitol 등과 같은 다價알코올은 O-H 基를 相當數 가지고 있어 水洗한 試料라 할지라도 添加劑가 殘存하였다면 O-H 振動스펙트럼에 影響을 줄것을 考慮하여 單純한 알루미노·겔 老化生成物에 相當量의 sorbitol 을 混和하여 比較測定한 스펙트럼의 結果는 Fig. 4 에 表示한바와 같아 이 結果로써도 스펙트럼의 差異는 老化生成物間의 化學的 構造上的 差異임을 確認할 수 있었다.

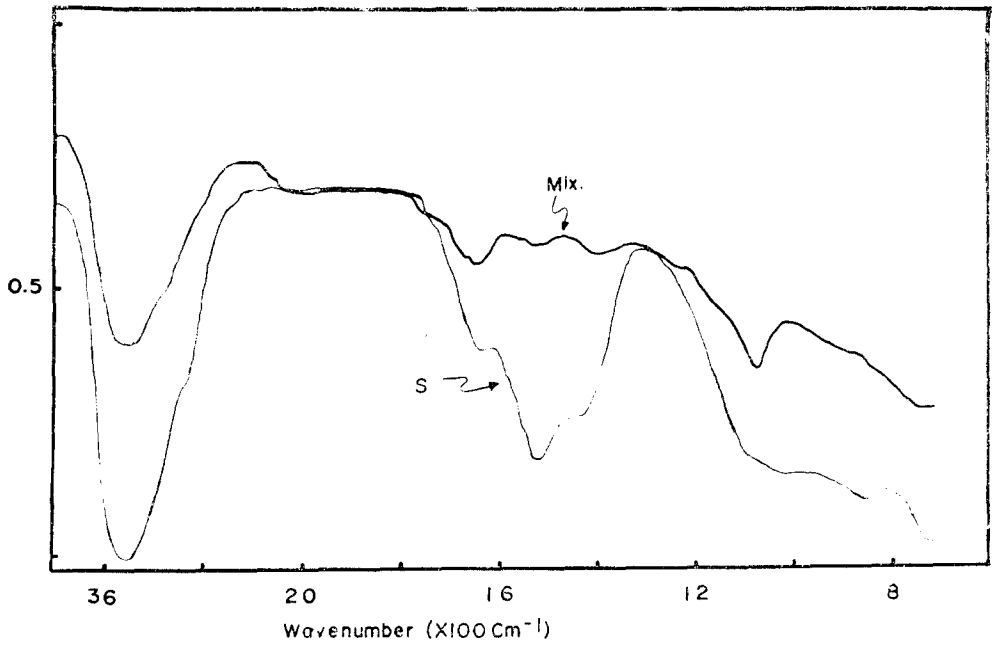


Fig. 4— Infrared spectra of the ageing product of the aluminum hydroxide gel. (S, add sorbitol before ageing; Mix., add sorbitol after ageing)

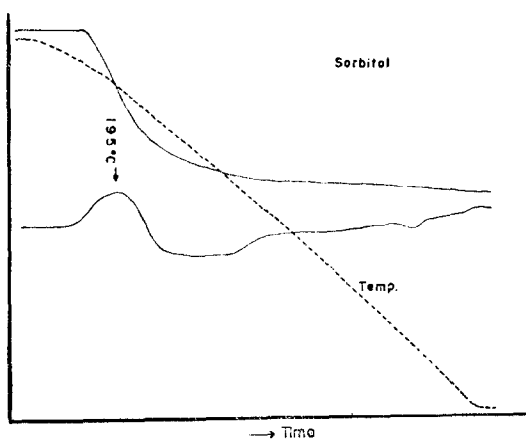


Fig. 5 a

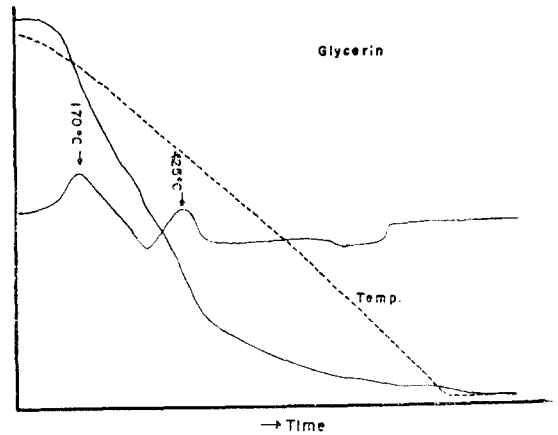
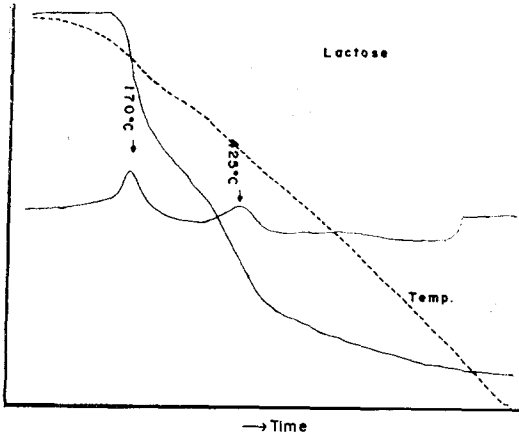
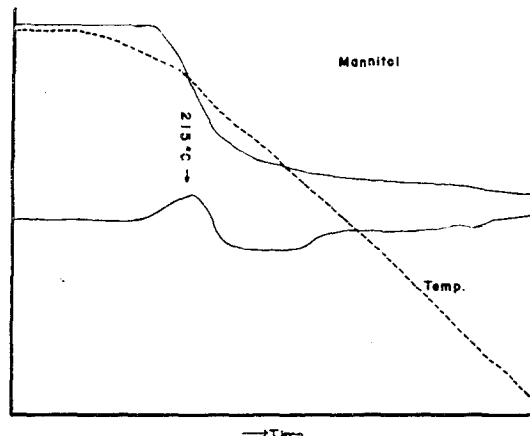


Fig. 5 b



→Time  
Fig. 5c



→Time  
Fig. 5d

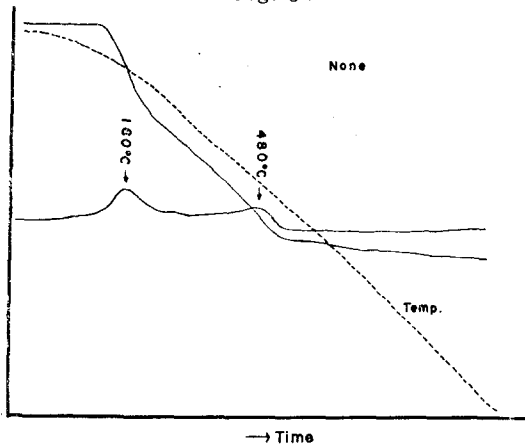


Fig. 5a-e—Effect of several materials on the DTA curves of aluminum hydroxide gel ageing at 80°.

熱分析結果—赤外 吸收스펙트럼에 使用 한 同一試料를 熱分析한 結果는 Fig. 5 (a—e)에 表示하였다.

單純알루미늄·겔의 老化生成物의 示差 熱分析曲線(Fig. 5-a)은 160° 및 480°에서 發熱을 나타내었고 重量減少도 160°에서 始作하여 480°에서 부터는 恒量으로 되어 構造的으로 2段階의 脫水現象을 나타내고 있음을 알 수 있어 알루미늄·겔의 加熱老化生成物은 hydrated hydrous alumina ( $Al_2O_3 \cdot xH_2O \cdot yH_2O$ )임을 推定할 수 있다.

Fig. 5b, Fig. 5c에 나타난바 老化促進

作用이 있는 glycerin 또는 lactose 를 添加한 試料도 若干의 溫度差는 있으나 共히 二重의 發熱點을 가지고 있어 同一한 狀態의 老化物임을 認定할 수 있다.

그러나 Fig. 5, d, e에 나타난 sorbitol, 및 mannitol 添加試料의 경우 200° 前後에 單一發熱點을 가지고 있어 前者의 경우와는 區別되는 構造的 差異가 있어 알루미늄과 水分子間에 一段階結合인 hydrous alumina ( $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ )의 構造를 推定할 수 있다.

本實驗結果로써 알루미늄·겔의 加熱老化의 本態는  $Al_2O_3$  와  $H_2O$  間의 二段階水和物化됨 이라고 생각할 수 있으며 sorbitol 이나 mannitol 과 같은 多價알코올의 老化防止作用은 알루미늄과 水分子間에 作用하여 二段階水和現象을 阻害한다고 推測할 수 있으나 正確한 本態는 未定으로 좀 더 具體的인 物理化學的 實驗에 依하여 이루어질 수 있으리라 생각되는 바이다.

老化防止作用과 sorbitol 添加量—安定劑로써의 sorbitol 量과  $Al_2O_3$  含量關係를 調査한 結

果는 Table 2에 表示한바와 같아 sorbitol 量을 試料겔에 對하여 달리한 경우는 制酸度의 變化가 적었으며 sorbitol 一定量에 對하여  $Al_2O_3$  含量을 달리한 경우는 알루미늄나소含量이 작을수록 即 水分量이 많을수록 制酸度는 忒러져 겔中에 水分含量이 많을수록 促進되어짐을 알았으며 이 事實은 共存하는 水分量과 겔의 老化는 密接한 關係가 있는것을 意味하며 老化의 本態가 二段階水和現象이라는 것을 뒷받침 할 수 있을 것으로 考慮되는 바이다.

Table II-a—Relationships between  $Al_2O_3$  content and sorbitol.

$Al_2O_3$ (%)	Sorbitol (%)	t=0	t=3hrs.	t=5hrs.
4	1.0	547.3	548.5	537.6
2	1.0	558.2	539.4	527.3
1	1.0	591.1	572.1	538.2

Table II-b—Relationships between  $Al_2O_3$  content and sorbitol.

$Al_2O_3$ (%)	Sorbitol (%)	0 hr.	3hrs.	5hrs.
4	1.0	543.6	546.6	523.6
2	0.5	544.8	509.0	384.0
1	0.25	595.1	387.8	186.6

## 結 論

1. 알루미늄노·겔의 老化防止劑로써는 sorbitol mannitol, fructose 등이 좋고 特히 sorbitol 은 가장 良好한 安定作用을 가지고 있다.
2. 알루미늄노·겔의 老化成物은 結晶性인 알루미늄의 一段階水和物이며 sorbitol, mannitol 의 老化防止作用은 이를 阻害하여 알루미늄의 一段階水和物로 만드는데 있어 構造上의 差異가 있다.
3. 알루미늄노·겔의 老化는 共存하는 水分量이 많을수록 促進된다.

本研究를 實行함에 많은 助言을 주신 恩師 洪文和教授에게 深謝하는 바이며 熱分析을 도와준 漢陽大學校 理工大學 高永信氏에게 아울러 감사코저 하는 바이다.

## 文 獻

1. 舟木好衛門, 清水義勝, 工業化學雜誌. 67, 788 (1964)
2. 俞炳禹, 本誌, 6, 1 (1962)
3. 趙文惠, 本誌, 8, 37 (1965)
4. S.M. Beekman, (Presented to the Scientific section, A. Ph. A., Chicago Illinois Meeting, April, 1961.



5. 俞炳高, 洪文和, 本誌, **6**, 2, 13 (1962)
6. 玉置彌榮, 個人文通에 依함:
7. H. Thibon, E. calvet, *Compte rend.*, **239**, 1133 (1954)
8. 舟木好衛門, 清水義勝, 電氣化學, **28**, 308 (1942)
9. R. A. Robinson and D. H. Sinclair, *J.A.C.S.*, **56**, 1830 (1934)
10. C. M. Mason, *J.A.C.S.*, **60**, 1638 (1932)
11. G. Scatchard, W.J. Hamer, S.E. Wood, *J.A.C.S.*, **60**, 3061 (1938)
12. 田仲智津子, 石井紀彦, 上田豊甫, 實驗化學講座(日本化學會編) 續 10, p-19.
13. 佐藤公隆, 化學の領域, **25**, 7, 647 (1971)