

첨가제에 따른 규산소다의 건조 특성

문상흠 · 서성섭 · 오인환 · 김홍곤 · 나병기

한국과학기술원 반응공학연구실
(1987년 2월 16일 접수, 1987년 3월 30일 채택)

Drying Characteristics of Sodium Silicate with Additives

Sang Heup Moon, Sung-Sup Suh, In-Hwan Oh,
Honggon Kim and Byung-Ki Na

Reaction Engineering Laboratory,
Korea Advanced Institute of Science & Technology,
Cheongryang P.O. Box 131, Seoul

(Received 16 February 1987; accepted 30 March 1987)

요 약

규산소다 수용액에 산화아연, 탄산아연, 카오린, 인산가리를 각각 첨가하고 이를 건조시켰을 때에 규산염 피막의 건조특성을 열중량분석 (Thermogravimetric Analysis: TGA)으로 관찰하였다. 아연 첨가제는 110°C에서 규산소다와 서서히 반응을 하여 불용화 반응을 시키는 반면에, 카오린은 비교적 빨리 반응하는 것으로 나타났으며, 한편 인산가리는 열처리 후에도 잔류 수분을 포함하고 있는 것이 관찰되었다. 각 첨가제를 포함한 규산소다의 건조 및 반응특성은 규산소다를 비교적 저온에서 처리하여 물에 용해되지 않고 균열이 없는 무기질 피막을 얻는 데에 유용하게 사용될 수 있다.

Abstract—The drying characteristics of sodium silicate film containing as additives zinc oxide, zinc carbonate, kaolin and potassium phosphate has been observed by thermogravimetric analysis. The zinc compound additives react slowly with sodium silicate to insolubilize the latter, whereas kaolin reacts relatively rapidly by heat treatment at 110°C. Sample containing potassium phosphate contains residual moisture even after the heat treatment for 3 hours. The informations from this study about the drying and reaction characteristics of sodium silicate containing additives may be used for obtaining a crackfree inorganic film made insoluble in water by treatment at relatively low temperatures.

1. 서 론

규산소다, 규산가리와 같은 규산염 물질은 대표적인 무기피복제로서 석유화학에서 얻어지는 유기피복제와는 달리 열 안정성이 높고 공해문제가 없기 때문에 내열, 내식 및 방수 피복제로 널리 사용되고 있다[1]. 특히 지속성 비료와 같이 피복물질이 작물이나 토양에 미치는 영향을 고려하는 경우에는 그 자체로서 토양개량제

의 효과를 갖는 규산염을 피복물질로 사용하는 것이 많은 이점이 있기 때문에 이에 관한 연구가 진행되었다 [2].

규산염 수용액은 물의 양이 적어짐에 따라 용액의 점도가 급격히 늘어나고 점착력을 갖기 때문에 이 수용액을 피복하고자 하는 물체의 표면에 분무하면서 건조시키면 표면이 유리처럼 매끈한 피막을 쉽게 얻을 수가 있다. 그러나 건조된 규산염 피막은 물속에서 서서히

다시 녹기 때문에 이의 용해도를 줄이기 위해서는 적절한 불용화 처리를 해야 한다.

규산염을 불용화시키는 가장 쉬운 방법은 규산염을 고온(500°C 이상)에서 서서히 열처리하는 방법이다. 그러나 비료의 피복에서와 같이 피복되는 물질의 안정성때문에 고온을 사용할 수 없는 경우에는 규산염에 적절한 물질을 첨가하여 비교적 낮은 온도에서도 불용화 반응이 일어나도록 해야 한다. 첨가제를 사용한 규산염 피막이 오랫동안 방수효과를 가지려면 사용하는 첨가제의 종류만이 아니라 사용량, 첨가후의 열처리조건 등을 면밀하게 조절해 주어야 한다. 예를들어 규산염 피막을 불용화시키기 위하여 표면을 산이나 다가금속이온(예: Zn^{+2} , Cu^{+2}) 등으로 직접 처리를 하면, 반응이 너무 빨리 진행이 되어 피막표면의 단분자층(Monolayer)만이 불용화되고 말거나 아니면 반응에 따른 규산염의 급격한 부피감소로 피막에 심한 균열이 생겨서 결국은 피막이 방수효과를 잃게 된다[2].

균열이나 세공이 없으면서 물에 잘 녹지 않는 규산염 피막을 얻기 위하여는, 규산염과 서서히 반응하여 이를 불용화시키는 물질을 상온에서 규산염 용액중에 혼합하고 이를 분무 건조하여 피막을 얻은 다음, 다시 이 피막을 적절한 온도에서 열처리하여 불용화반응을 완결시켜야 한다. 특히 열처리 과정에서 규산염의 반응속도는 매우 중요한데, 열처리에 의한 반응이 너무 빨리 진행이 되면 피막에 심한 균열이 생기게 되고 반면에 반응이 너무 느리면 규산염의 불용화가 잘 이루어지지 않기 때문이다. 이 연구에서는 규산염의 불용화에 사용되는 몇가지의 첨가제를 골라서 이들을 규산소다와 혼합하고 열처리하였을 때 규산소다 피막의 건조특성이 어떻게 변하는지를 열중량분석(TGA: Thermogravimetric Analysis)으로 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 시료의 제조

실리카와 산화나트륨의 비(SiO_2/Na_2O)가 3.4인 규산소다를 물에 녹여 38무게%의 규산소다 수용액을 만든 다음, 여기에 다시 첨가제가 분산 또는 용해된 물을 천천히 가해서 최종으로 규산소다가 30무게% 포함된 용액을 얻었다. 첨가제를 포함하는 물을 넣을 때에는 규산소다 용액을 격렬히 교반해주어서 첨가제와 규산소다가 부분적으로 반응을 하여 덩어리가 지지 않도록 주

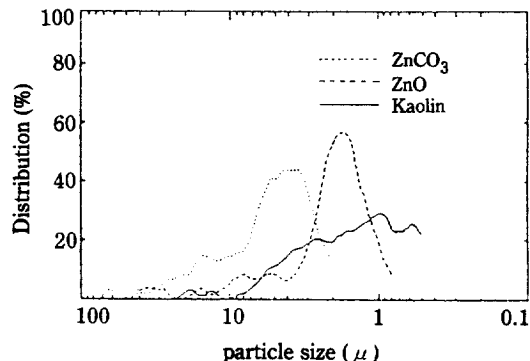


Fig. 1. Particle size distribution of powder additives.

의하였다. 제조된 용액을 200 ml 정도 취하여 시계접시에 담고 이를 다시 진공오븐에 넣어 상온에서 3일간 건조하면, 시계접시 위에 얇은 피막이 얻어진다. 이 피막을 시계접시에서 긁어내어 막자사발 위에서 뽀은 후, 35메쉬 이하의 분말을 얻었다. 이 분말시료를 다시 데시케이터에 넣어서 상온에서 3일간 건조시킨 후 실험을 하였다.

첨가제로는 산화아연(ZnO), 탄산아연($ZnCO_3$), 카오린(Kaolin) 및 인산가리(KH_2PO_4)를 사용하였는데, 모두 규산소다의 30무게%가 되도록 첨가하였다. 인산가리를 제외한 다른 세개의 첨가제는 분말이기 때문에 이들의 입자크기분포를 측정하였는데 그 결과가 Fig. 1에 표시되었다. 산화아연과 탄산아연은 비교적 균일한 입자분포를 갖는 데 비하여 카오린은 상당히 넓은 입자분포를 갖는데, 평균입자크기는 카오린(1.0μ) < 산화아연(1.8μ) < 탄산아연(4.0μ)의 순서로 증가하였다.

3-2. 실험장치 및 방법

TGA 실험중에 시료의 무게 감소는 Cahn Balance (Cahn 2000)를 사용하여 측정하였으며, 온도는 은석상사의 Programmable P-Controller(CIS-0222)를 사용하여 5~20°C/min의 속도로 올려주었다. 35메쉬 이하의 시료를 90 mg 취하여 Cahn Balance B-Loop의 접시위에 올려놓고 RZS Dial을 조절하여 기록계의 펜이 기록지의 90% 위치에 오도록 한 다음 실험을 시작하였다. 각 시료는 아무런 전처리 없이 직접 TGA 실험을 하거나 또는 110°C에서 1~3시간 동안 열처리를 한 후에 TGA 실험을 하였다. TGA 실험에서 온도상승에 따라 얻어지는 시료의 무게감소곡선은 비교적 완

만하기 때문에 이 곡선의 기울기값으로부터 시료의 미세한 무게변화를 관찰하였다.

3. 결 과

3-1. 열처리하지 않은 시료의 TGA 결과

순수한 규산소다 또는 첨가제가 포함된 규산소다 시료에 대하여 5°C/min의 일정한 속도로 온도를 올리면서 TGA 실험을 했을 때에 얻어진 무게감소율 결과를 Fig. 2에 표시되었다. 이 결과는 크게 두개의 봉우리를 보이고 있는데 첨가제의 유무에 따라서 두 봉우리의 상대적인 크기가 변한다. 즉, 순수한 규산소다의 경우에는 170°C 근처의 봉우리가 크고 60~80°C 범위의 낮은 온도의 봉우리는 어깨 모양으로 보이는 데 비하여, 첨가제를 포함한 규산소다의 경우에는 반대로 75°C 근처의 봉우리가 크게 나타났다.

두 봉우리는 열특성을 알아보기 위하여 온도상승속도를 5~20°C/min으로 변화시키면서 순수한 규산소다와 산화아연을 포함한 규산소다에 대하여 각각 다시 실험을 하였는데 그 결과가 Fig. 3에 표시되었다. 여기서 보면 온도상승속도가 빨라짐에 따라 순수한 규산소다는 낮은 온도의 봉우리가 급속히 줄어들고 170°C 근처의 봉우리는 높은 온도쪽으로 약간 이동하였으며, 산화아

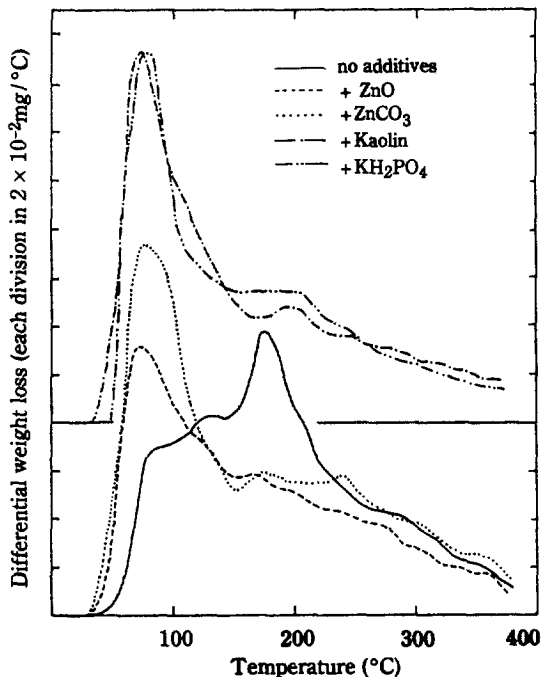


Fig. 2. TGA of sodium silicate with additives.

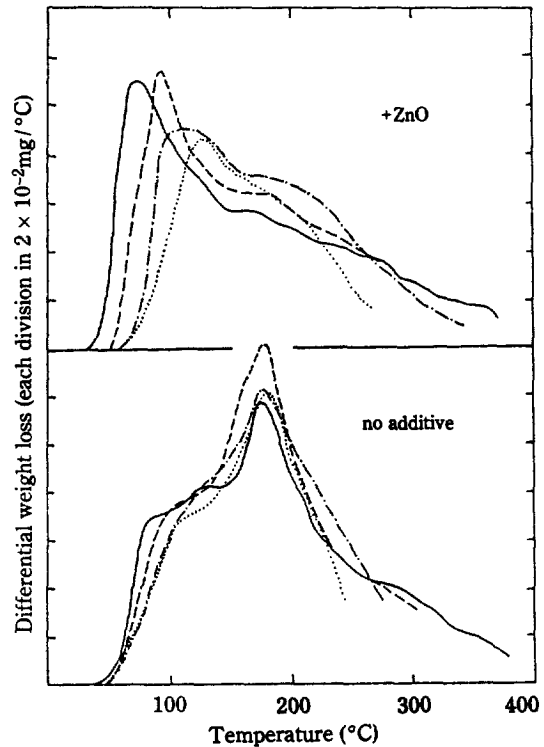


Fig. 3. TGA of sodium silicate for different heating rates.

(—: 5°C/min, --: 10°C/min, ---: 15°C/min,: 20°C/min)

연을 포함한 규산소다는 75°C의 봉우리가 작아지면서 그 위치는 높은 온도쪽으로 크게 이동하였다.

3-2. 항온 열처리의 영향

시료를 110°C의 항온속에 놓고 그 무게변화를 측정하면, 초기에는 무게가 급격히 감소하다가 후기에는 점차로 완만하게 감소한다. 초기의 감소속도만으로 비교할 때에 (Table 1 참조) 순수한 규산소다와 산화아연을 첨

Table 1. Initial weight loss of sodium silicate under heat treatment at 110°C.

Additives to sodium silicate	Fraction of initial weight loss (%) (during initial 5 min)
Pure	52.5
ZnO	54.0
ZnCO ₃	62.5
Kaolin	62.0
KH ₂ PO ₄	56.5

가한 시료는 비교적 천천히 감소하고 탄산아연과 카오린을 첨가한 시료는 빨리 감소한다.

시료를 이와같이 110°C에서 1시간 동안 열처리한 후에 다시 상온에서부터 온도를 올리면서 TGA 실험을 하면 Fig. 4의 결과가 얻어진다. 여기서 보면 인산가리를 첨가한 경우만을 제외하고 다른 경우에는 75°C 근처의 봉우리가 없어지고 190-200°C의 위치에 비교적 완만한 봉우리가 관찰되었다. 인산가리를 첨가한 경우에는 낮은 온도의 봉우리가 65°C 근처에 아직도 강하게 보이고 있다.

110°C에서의 열처리를 3시간으로 연장한 경우에는 190-200°C의 봉우리가 시료에 따라서 서로 다른 변화를 보였다. 즉, 순수한 규산소다나 카오린을 첨가한 시료는 봉우리의 위치가 1시간 열처리한 경우에 비하여 크게 변하지 않은 반면에, 산화아연과 탄산아연을 첨가한 시료는 봉우리가 약 10°C가량 높은 온도로 이동하였다. 인산가리의 경우에는 65°C 근처의 봉우리가 작아지

면서 오히려 낮은 온도쪽으로 이동을 하고 200°C 근처의 봉우리는 약간 고온으로 이동하였다.

4. 검 토

4-1. TGA 봉우리의 특성

Dent Glasser와 Lee[3]는 순수한 규산소다의 건조 특성을 미분열분석 (DTA: Differential Thermal Analysis)으로 조사했을 때에 두개의 뚜렷한 봉우리가 60-80°C와 130-170°C의 온도범위에서 각각 보이는 것을 관찰하였는데, 이것은 이 연구의 TGA 실험에서 75°C 및 170°C 근처에 두 봉우리가 나타난 결과와 일치하는 것이다. 그들은 130-170°C의 봉우리가 규산소다 중에 포함된 수산기의 축합반응에 의하여 생성된 물이 증발하기 때문인 데에 반하여, 낮은 온도(60-80°C)의 봉우리는 수분증발과는 무관하게 규산소다 내부의 이온들이 재정렬하기 때문에 생기는 것이라고 주장하였다.

낮은 온도의 봉우리에 대한 그들의 주장을 뒷받침해 주는 근거로 그들은 규산소다 시료를 밀폐된 용기내에서 100°C의 온도로 열처리했을 때에 무게변화가 없었던 점을 들고 있다. 그러나 이 연구의 결과에 의하면 낮은 온도에서도 어느 정도의 무게감소가 있는 것이 관찰되었는데, 특히 첨가제를 포함한 규산소다의 경우에는 75°C의 봉우리가 170°C의 봉우리보다도 더욱 크게 보이고 있다. 순수한 규산소다의 경우에는 낮은 온도의 봉우리가 매우 약해서 170°C 봉우리의 측면에 어깨 모양으로 보이는 데, 이와같이 작은 무게변화 때문에 Dent Glasser와 Lee[3]의 실험에서는 무게변화가 없는 것으로 판단했을 가능성이 있다.

온도범위에 관계없이 TGA 봉우리의 근원을 수분증발 때문이라고 보고 또한 그 증발속도가 시료중의 수분 함량에 따라서 1차함수로 표시된다고 가정하면 이 결과는 아래의 식으로 표시할 수 있다[4].

$$2 \ln T_m - \ln \beta = \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T_m} + \ln \frac{E_a}{AR} \quad (1)$$

여기서 T_m 은 TGA 봉우리의 최대점온도, β 는 승온속도, E_a 는 수분증발의 겉보기 활성화에너지, A 는 지수상수 상수(Pre-exponential Constant), R 은 기체상수이다. TGA 실험에서 승온속도(β)를 변화시킬 때에 봉우리의 위치가 이동하는 결과로부터 윗식을 이용하면 각 봉우리에 대한 겉보기 활성화에너지(E_a)를 구할 수가 있다. 즉, Fig. 3의 결과로부터 75°C 근처의 낮은 온도의 봉우리는 5.4 kcal/gmol의 비교적 낮은 활

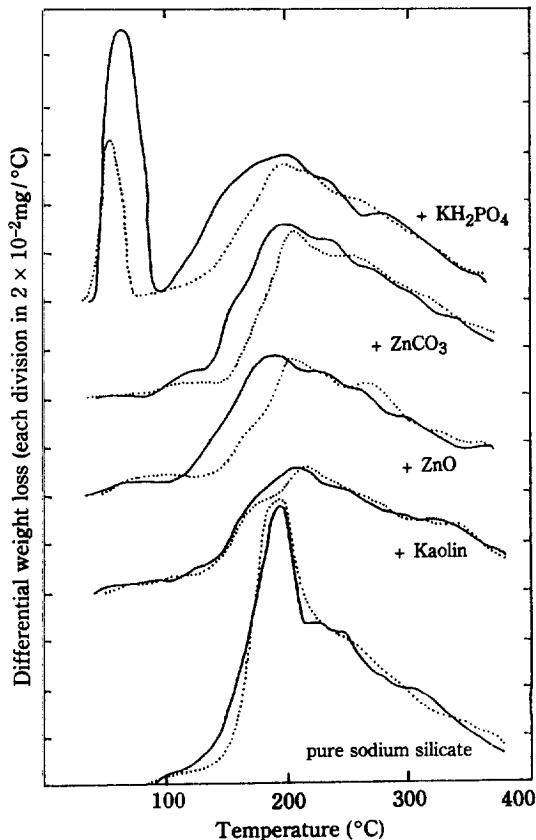


Fig. 4. TGA of sodium silicate after heat treatment at 110°C.

(— : for 1 hour, : for 3 hours)

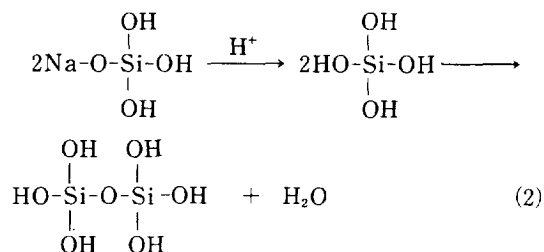
성화에너지에 갖는 반면에, 170°C 근처의 높은 온도의 봉우리는 55.6 kcal/gmol의 높은 활성화에너지를 갖는 것으로 나타났다. 이 활성화에너지값들은 수분증발 속도를 수분함량의 1차함수라고 한 앞에서의 가정때문에, 이로 부터 정량적인 결론을 얻기에는 문제가 있으나 아래와 같이 규산염의 무게감소특성에 대한 정성적인 해석을 하는 데에는 도움이 된다. 75°C 근처의 봉우리가 비교적 낮은 활성화에너지를 갖는 결과로 부터, 이것은 시료중에 물리적으로 포함되어있던 수분이 시료가 건조되면서 생긴 표면의 피막을 통하여 외부로 확산, 방출되는 소위 “물리적 현상(Physical Process)” 때문이라고 볼 수 있다. 앞서도 설명한 것처럼 이 봉우리는 첨가제를 혼합한 시료에서 크게 나타난다. 규산염에 아연화합물이나 점토 등의 분말을 첨가하였을 때에 상당량의 수분이 첨가제의 표면이나 세공내에 함유되었다가 상온에서 천천히 증발하는 현상은 Vail[1]이나 Horikawa 등[5]의 연구에서 이미 보고되었다.

이 연구에서 봉우리의 위치는 첨가제의 종류에 관계없이 거의 일정한 온도(~75°C)에 나타났는데, 이것은 수분증발의 주 저항이 첨가제의 특성보다는 규산소다의 피막을 통한 확산단계에 있음을 말해주는 것이다. Horikawa 등[5]도 첨가제가 수분증발을 억제하는 주 원인이 첨가제의 사용으로 인하여 규산소다의 표면에 치밀한 피막이 생겨서 이를 통한 수분의 확산이 힘들어지기 때문이라고 하였다.

한편 75°C 근처의 봉우리의 크기는 탄산아연, 카오린, 인산가리를 첨가한 시료에서는 거의 비슷한 반면에 산화아연을 첨가한 경우에는 이들보다 약간 작게 나타났다. 산화아연의 평균입자크기(1.8μ)가 탄산아연(4.0μ)보다 작은 데도 이처럼 수분증발량이 적게 나타난 것은, 무게기준으로 했을 때에 두 아연화합물중에서 산화아연이 수분을 함유하는 능력이 상대적으로 적다는 것을 의미한다. 참고로 110°C의 열처리시에 시료의 초기 무게감소속도를 나타낸 Table 1의 결과에서도 산화아연 첨가시에는 탄산아연의 경우보다 서서히 건조되는 점으로 보아, 산화아연 첨가 시료는 초기의 수분함량이 상대적으로 적은 것을 알 수 있다.

높은 활성화에너지를 보이는 170°C 근처의 봉우리는 Dent Glasser와 Lee[3]의 주장대로 규산소다중의 수산기가 축합반응을 일으키면서 발생하는 수분의 증발 때문으로 보이는 데, 이를 “화학적현상(Chemical Process)”으로 부르기로 한다. 규산염 용액은 건조되어 수분이 증발됨에 따라 알칼리 이온의 유동성이 떨어지고 고체함량이 증가하며, 동시에 규산염의 고분자화

가 시작된다. 이 고분자반응은 규산(Silicic Acid)의 중간체를 통하여 이루어지는데, 규산은 근처의 실리카 입자에 있는 Silanol Hydroxy Group과 쉽게 중합하여 Siloxane 결합(Si-O-Si)을 형성하면서 무정형의 Poly-silicic Acid나 실리카겔을 이룬다[6].



이 연구에서와 같이 첨가제를 사용하여 윗 반응이 촉진되는 현상은 아래의 토의에서 다루기로 한다.

4-2. 열처리와 첨가제의 영향

이 연구에 사용된 첨가제중에 산화아연과 탄산아연은 규산소다중의 수분 및 수산이온과 결합하여 아래와 같이 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 를 형성하는 것으로 알려졌다[7].



이 반응으로 첨가제 표면에서 수산이온의 농도가 감소하면 이 부분의 규산소다는 식(2)에서와 같이 중합반응을 일으키면서 물에 녹지 않는 실리카겔을 생성한다. 또한 입자표면의 아연이온은 규산소다와 서서히 반응하여 역시 물에 녹지 않는 규산아연(Zn_2SiO_4)을 형성하는데 이것도 규산소다의 불용화를 촉진한다. 카오린이나 인산가리 등도 물속에서 산성을 띠기 때문에 이들을 규산소다와 혼합하였을 때에 역시 식(2)의 반응이 진행되면서 규산소다를 불용화하게 된다.

이상의 반응은 상온에서도 어느 정도 진행이 되지만 그 반응속도를 빨리하려면 규산소다를 높은 온도에서 열처리하는 것이 좋다. 그러나 열처리 온도를 너무 높으면 오히려 피막에 동공이나 균열이 생겨서 피막이 나빠지기 때문에 적당한 온도를 사용해야 한다. 이 연구에서는 규산소다를 지속성비료의 피복물질로 사용하는 경우에 열처리에 의하여 비료가 손상되지 않는 범위(예: 요소의 용융점=132.7°C) 등을 고려하여 110°C의 열처리 온도를 사용하였다.

시료들을 110°C에서 한 시간 동안 열처리하면 시료중에 물리적으로 포함되어있던 수분이 모두 증발하기 때문에, TGA 실험을 했을 때에 110°C 이하의 낮은 온도에서는 봉우리가 나타나지 않고 110°C 이상에서만 봉우리가

관찰된다. Fig. 4에서 보면 이 봉우리는 열처리를 하지 않은 경우보다 약 20~30°C 정도 높은 온도에서 나타났다. 참고로 Dent Glasser와 Lee[3]에 의하면 규산소다를 건조시킬 때 건조온도가 높을수록 130°C 이상에서 보이는 DTA 봉우리가 점점 복잡한 형태를 띠면서 높은 온도쪽으로 이동하였다. 그들은 DTA 봉우리가 고온으로 이동하는 이유로서 규산소다의 중합반응이 진행됨에 따라 덩어리가 큰 규산이온이 생겨서 이들의 이동성이 나빠지고 그러면 여기에 붙어있는 수산이온들이 알맞게 정렬하여 중합반응을 일으키기가 점점 힘들어지기 때문이라고 하였다. 이 연구에서도 110°C의 열처리에 의하여 TGA 봉우리가 높은 온도로 이동하는 것은 열처리 도중에 중합반응에 의한 규산소다의 불용화가 많이 이루어졌음을 의미하는 것이다.

열처리 시간을 길게 하였을 경우에 첨가제에 따라서 TGA 봉우리의 위치가 다르게 변하는 것은 주목할 만하다. 순수한 규산소다의 경우에 봉우리의 위치가 190°C에서 크게 변하지 않는 것은 식(2)의 반응이 한 시간 열처리 후에는 어느 정도 종결이 되어서 더 이상의 반응이 일어나지 않는 것을 의미한다. 카오린을 첨가한 경우에도 마찬가지로 경향을 보이고 있는데, 이 경우에는 한 시간 열처리 후에 TGA 봉우리가 이미 205°C의 위치로 크게 이동한 점으로 보아 순수한 규산소다 보다는 초기에 반응이 많이 진행된 것으로 보인다. 카오린은 입자표면에 산성을 띠기 때문에 이와 접촉하는 규산소다가 불용화반응을 일으키는데 위의 결과로 보아 이 반응은 비교적 빨리 일어나고 있다.

한편 이와는 달리 산화아연이나 탄산아연을 첨가한 규산소다는 3시간 열처리 했을 때에 TGA 봉우리가 한 시간 열처리 후의 위치인 190~200°C에서 약 10°C 정도 더 높은 온도쪽으로 이동하였다. 이것은 아연화합물이 존재할 때에 규산염의 불용화반응이 1~3시간의 열처리 도중에도 계속하여 일어나고 있음을 의미한다. 앞서도 언급한 바와 같이 아연화합물은 아연이온이 수산기 또는 규산소다와 반응하여 불용화반응을 일으키는데 이 반응은 상당한 시간에 걸쳐 서서히 일어남을 알 수 있다.

인산가리가 첨가된 규산소다는 다른 시료들에 비하여 특이한 결과를 보이고 있는데, 즉 110°C에서 한 시간 열처리를 한 후에도 65°C 근처에 TGA 봉우리가 나타나며 이 봉우리는 3시간 동안 열처리를 하면 크기가 작아지면서 약간 낮은 온도 방향으로 이동을 한다. 이 결과의 원인은 앞으로 여러가지의 추가실험을 한 후에야 밝혀지겠지만 현재로는 아래의 두가지 가능성을 생각할

수가 있다. 즉, 첫번째 가능성으로는 인산가리가 조해성이 있는 물질이므로 110°C의 열처리 과정에서 규산소다와 반응하지 않은 일부 미반응의 인산가리가 시료중에 남았다가 시료의 취급과정(예를 들어 시료의 열처리와 TGA 실험 사이)에서 흡습을 하고 이것이 다시 TGA 실험에 의하여 방출될 수가 있다. 미반응의 인산가리는 열처리 시간이 길어짐에 따라 감소하기 때문에 위의 결과에서 3시간 열처리를 한 경우에는 65°C의 봉우리도 작아지게 된다.

그러나 이처럼 열처리 후에 시료가 재흡습을 하는 가능성보다는 아래에서 설명하는 것과 열처리도중에 시료 중의 수분이 충분히 증발하지 못했을 가능성이 더욱 큰 것으로 보인다. 인산가리는 이 연구에 사용된 다른 첨가제들과는 달리 규산소다 용액에 균일하게 용해되는데, 이 용액을 건조하면 규산소다와 불용화반응이 일어나면서 매우 치밀하고 물의 투과성이 낮은 피막이 형성된다. 이것은 다른 첨가제의 경우에는 첨가제의 표면에 서만 규산소다와 불용화반응을 일으키는 데에 반하여 인산가리는 용액 전체에서 반응을 함으로써 같은 첨가량을 사용한 경우에도 비교적 많은 양의 실리카가 석출을 하기 때문이다. 석출되는 실리카는 겔 형태로서 3차원의 그물구조를 갖기 때문에 그 내부에 포함된 수분은 110°C의 열처리과정에서도 쉽게 제거되지 않는 것으로 보인다. 참고로 Fig. 2에서 보면 인산가리, 카오린, 탄산아연을 포함한 시료들의 TGA 봉우리는 크기가 비슷한 점으로 보아 시료들의 초기 수분함량은 거의 같은 것으로 보이는 데 반하여, Table 1의 결과에서는 인산가리를 포함한 시료는 다른 두 시료에 비하여 110°C에서의 초기 무게감소속도가 느린 것으로 나타났다. 이것은 인산가리를 포함한 시료의 경우에 열처리 후에도 잔류수분이 어느 정도 남아 있을 가능성을 뒷받침한다고 볼 수 있다. 한편 인산가리를 포함한 시료는 열처리도중에 피막에 작은 균열들이 쉽게 생기는 것을 현미경으로 관찰할 수가 있는데, 이것은 불용화반응으로 생긴 실리카겔이 건조되면서 부피가 줄어들고 이에 따라서 피막중에 내부 응력이 누적되면서 피막이 깨어지기 때문이다. 이와 같이 피막에 생성되는 미세한 균열은 실리카중에 포함된 수분의 증발을 어느 정도 쉽게 할 것으로 보이며, 실제로 3시간 열처리를 한 경우에는 65°C보다 약간 낮은 온도에서 봉우리가 나타난다.

5. 결 론

이 연구에서는 주로 TGA를 사용하여 각종 첨가제를

포함한 규산소다의 건조특성을 관찰하였다. 규산소다는 300°C 이하에서 두개의 뚜렷한 TGA 봉우리를 보이는데 75°C 근처의 봉우리는 규산소다중에 물리적으로 포함되어있던 수분의 증발에 의한 것이고 170°C 근처의 봉우리는 규산소다가 중합반응으로 불용화가 되면서 생성되는 수분에 의한 것이다. 이와 같은 TGA 봉우리의 위치는 첨가제의 혼합 및 열처리에 의하여 변화하게 되는데, 그 결과로 부터 각 첨가제의 특성을 아래와 같이 알 수 있다.

1. 산화아연과 탄산아연은 110°C의 열처리에 의하여 규산소다를 불용화시키는데 그 반응속도는 매우 느려서 3시간 열처리하는 도중에도 계속 진행이 된다. 한편 산화아연은 탄산아연보다 단위무게당의 수분함유 능력이 작다.

2. 카오린은 110°C에서 규산소다와 비교적 빨리 반응을 하며, 규산소다 중에서의 수분함유 능력도 크다.

3. 인산가리는 규산소다와 균일하게 불용화반응을 하여 물의 투과성이 낮은 피막을 형성하는데, 110°C에서 3시간 열처리하여도 피막중의 수분이 완전히 제거되지 않고 또한 열처리도중에 피막중에 작은 균열이 생기도록 한다. 인산가리를 포함한 시료의 잔류수분에 대하여는 추가의 연구가 필요하다. 여기서 얻어진 각 첨가제

들의 특성은 규산소다에 이들 첨가제를 혼합하고 비교적 낮은 온도에서 열처리함으로써 물에 대한 용해도가 작고 균열이 없는 무기질 피막을 얻는 연구에 유용하게 쓰여질 수 있다[8].

REFERENCES

1. Vail, J.G.: "Soluble Silicates", Reinhold Publishing Corp., N.Y. (1952).
2. 한국과학기술원 연구보고서 BSE 523-1722-6(1981), BSE 585(4)-1938-6 (1983).
3. Dent Glasser, L.S. and Lee, C.K.: *J. Appl. Chem. Biotech.*, **21**, 127 (1971).
4. Falconer, J.L. and Schwarz, J.A.: *Çat. Rev.-Sci. Eng.*, **25**(2), 141 (1983).
5. Horikawa, N.R., Lange, K.R. and Schleyer, W.L.: *Adhesives Age*, **10**, 30 (1967).
6. Iler, R.K.: "The Colloid Chemistry of Silica", Cornell Univ. Press, N.Y. (1955).
7. Dent Glasser, L.S. and Gard, J.A.: *J. Appl. Chem. Biotech.*, **28**, 709 (1978).
8. 문상훈, 박재명, 서성섭: 한국특허 20397(1985), 미국특허 4, 493, 725(1985), 일본특허 1, 323, 640(1986).