

國產 카올린의 吸着性에 관한 연구(II) 粉體學的 考察

李 啓 晄

忠南大學校 藥學大學

(Received June 1, 1985)

Studies on the Adsorptive Properties of Korean Kaolin (II) Micromeritic Study of Korean Kaolin

Gye Ju Rhee

College of Pharmacy, Chung-Nam National University, Daejun 300-31, Korea

Abstract—As a part of the studies on adsorptive properties of Korean halloysite clays, Hadong white clays of premium grade were examined for geometric pore structured by mercury porosimetry and for specific surface areas by nitrogen adsorption according to the BET procedure. Three size fractions of the native clay sample were derived from passage BS #100, #200 and #325 meshes, respectively. Several parameters thus observed in relation to the pore structures are shown below: 1. The size fraction of BS #100, #200 and #325 show internal pore volumes of 25.3, 30.2 and 35.0m²g⁻¹, respectively. 2. In the distribution curves of the cumulative pore volume against pore diameter, it has been shown that the particle sizes, the steeper the distribution over the larger ranges of pore diameters. The converse is true the smaller particles. 3. Internal pore areas increase with decrease in pore sizes. It follows that the pores having diameters of ≤0.1μm are responsible for more than 90% of the total pore area. 4. The behaviour of nitrogen adsorption can be best described by BET type IV isotherm. Further, the hysteresis loops of the adsorption-desorption curves become narrower with decreasing particle sizes. 5. The specific surface areas observed for the fractions of BS #100, BS #200 and BS #325 are 34.6, 35.4 and 43.2m²g⁻¹, respectively. and the calcined clay of BS #325 has a specific surface area near 30.4m²g⁻¹.

粉體에 있어서 粒子的 모양은 粉末의 流動과 充填性 및 表面積에 영향을 주며, 比表面積은 表面吸着과 溶解速度에 미치는 중요한 특성으로서 粒子的 크기와 더불어 藥品の 물리적, 화학적, 약리학적 성질과 밀접한 관계에 있다.

臨床的으로 藥물의 입자도는 경구 비경구 직장내 또는 국소적으로 투여되는 製型으로부터 藥物の 放出에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 物理的安定性和 藥理的 效果面에서 懸濁劑 乳劑 및 錠劑 등을 성공적으로 製劑設計함에 있어서 粒子도와 그 分布¹⁾는 중요한 情報가 된다.

固體—氣體 界面吸着은 고체의 표면적과 직접 관계가 있다. 微細粉末의 一次粒子는 表面力에 의하여 서로 달라붙어서 二次 粒子를 형성하는데, 이 때 힘이 약하면 凝集(aggregate)²⁻⁴⁾하게 되고, 온도를 높이거나 물리적 압력을 가하면 단단하게 서로 결합하여 凝結(agglomerate)된 二次 粒子를 이룬다.

二次 粒子內에서 一次 粒子間의 空孔(voids)⁵⁾들은 二次 粒子와 그 주의입자 사이에 있는 空孔들과 함께 洞空系(pore system)를 구성하게 되고, 그 속에 있는 각 洞空들은 그들이 가지는 일차 또는 이차입자들의 모양과 크기에 따라서 球形과 板形으로 된다.

凝集이나 凝結塊內的 동공벽은, 球形에 있어서는 球形表面을 이루고 板狀의 경우에는 平面的 표면을 이룬다. 더 상세한 동공의 모양은 구성입자의 粒度分布와 그 充填양식에 따라서 板狀패기 모양의 동공이 나타나기도하며, 平行한 측면을 갖는 틈새를 이루기도 한다.

큰 比表面積을 갖는 고체의 표면적은 內表面과 外表面으로 구성된다. 外表面은 일차입자들의 동공의 벽면이고, 內表面은 이차입자내에 있는 空孔의 표면이 되지만, 일차입자의 표면은 깨진 이나 틈새 모양의 결합으로부터 생기기 때문에 대개는 그 구별이 명확하지 않다. 즉 내부 깊숙히 침투하는 것들은 내표면을 이루고, 얇은 면의 깨짐이나 陷凹는 외표면을 이룬다. 그러나 內表面은 보통 입자의 바깥쪽으로 열려있는 空胴(cavity)에 한정하고 봉합된 동공의 벽은 포함시키지 않는다. 內外表面의 경계선은 임의적이지만 外表面은 突起와 길이 보다는, 넓게 깨진 모든 表面을 포함하고, 內表面은 넓게 보다는 깊게 깨짐이나 空孔(pore)과 空胴의 벽을 포함한다.

多孔性 固體의 넓은 면적은 外表面보다 內表面이 약 100배 이상 크다. 즉 고체 총면적의 대부분이 內表面으로 구성된다. 따라서 이러한 종류의 다공성고체는 일차입자의 凝集으로 구성될 뿐만 아니라, 內部空室과 큰 內表面을 갖는 고체가 母固體의 일부를 제거하여 형성된다.

이에 著者들은 國產 粘土礦物⁶⁻⁷⁾의 吸着性에 관한 연구의 일환⁸⁾으로, 粘土礦物의 粉體學의 性質과 吸着性과의 관계를 검토하고자 河東產 白色카올린에 대하여 水銀 浸透裝置와 BET窒素吸着方法에 의하여 空孔의 幾何學의 構造와 比表面을 측정하여 각각 考察하였다.

實驗 方法

試料—常法⁸⁾에 따라 河東產 白色一級品을 정제하고 BS#100~200, BS#200~325 및 BS#325 메쉬 이상으로 篩別하여 各 分級別로 시험하였다.

空孔構造—分級別 시료에 대한 幾何學的 空孔構造^{9,10)}를 관찰하고자, Micromeritics社 Pore sizer, model 9,300을 사용하여, 空孔의 제반 parameters를 측정하였다. 즉 압력을 저압으로부터 30,000psi까지 점차 증가시키면서, 모세관을 통하여 시료의 氣孔속으로 침투되는 水銀의 양을 다음 조건에서 측정하였다. 시료 1g, penetrometer volume 4.083cc, Hg 表面張力 485dyne/cm, contact angle 130°.

比表面積—Micromeritics社 model Accu Sorb 2,100E型 BET¹¹⁻¹⁶⁾ N₂吸着裝置를 써서, 건조시료 260°/960min, 활성화시료 550°/180min., 吸着氣體 N₂, van der Waals 單分子被覆面積 16.2Å², 吸着온도 77.5°K, 飽和압력 770.03mmHg의 조건으로 平衡압력 4.7mm로부터 飽和압력까지 증가시키고, 다시 247mm로 감소시키면서 N₂의 吸着량을 측정하고 BET식으로부터 比表面積을 산출하였다.

實驗 結果 및 考察

空孔構造—水銀 침투裝置로부터 얻은, 分級別 內表面積, 空孔 容積, 充填密度, 걸보기밀도 및 空孔中位直徑은 Table I과 같다.

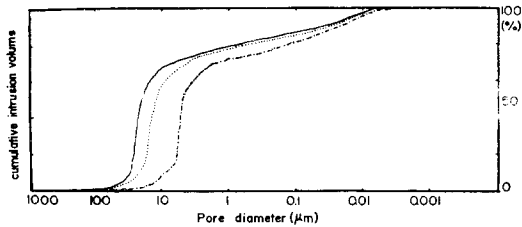
內表面積은 粒度가 작아짐에 따라 25.3m²/g에서 35.9m²/g로 증가 되었고, 空孔의 中位直徑은 粒度에 따라 25μm에서 1~3μm으로 감소되고 따라서 空孔容積고 空孔內表面이 증가하였다.

空孔容積 및 空孔面積—Mercury porosimetry에 의한 成積으로부터 累積 空孔容積과 累積 空孔面積을 平均 空孔直徑에 대하여 도시하여 Fig. 1, 2를 얻었다.

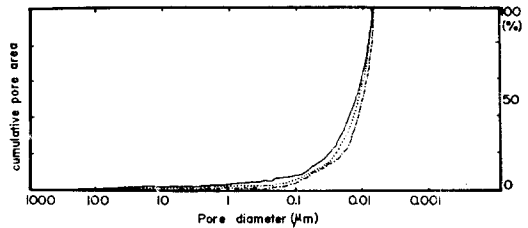
Fig. 1에서 分級 BS#100 시료는 空孔 直徑 10~30μm에 分布된 粒子가 60% 容積을 차지하고,

Table I—Pore structure parameters of Korean kaolin obtained from mercury penetrometer.

Size Fraction	Bulk Density	Apparent Density	Pore Volume(cm^3/g)	Internal Pore Surface(m^2/g)	Median Diameter(μm)
BS# 100	.998	2.2	.66	25.3	25
BS# 200	.887	2.1	.73	30.2	18
BS# 325	.834	2.4	.72	35.9	1~3

**Fig. 1**—Plots of cumulative intrusion volume (cc/g) against pore diameters.

Key : 325 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 200 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 100 mesh —————

**Fig. 2**—Plots of cumulative pore area (m^2/g) against pore diameters.

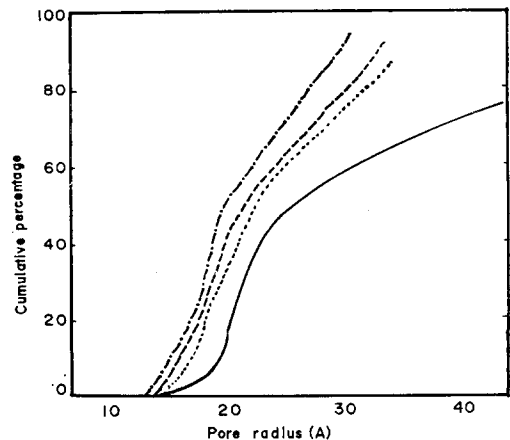
Key : 325 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 200 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 100 mesh —————

30 μm 이상이 10%, 10 μm 이하가 30%를 차지하는데 비하여, 分級 BS#200은 10 μm 이상이 5%, 10~30 μm 가 55%, 10 μm 이하가 40%를 점유한다. BS#325에 있어서는 微細粒子 10 μm 이하가 점유하는 容積이 90% 이상으로 증가한다. 즉 粒子가 크면 큰 洞空徑 쪽에서, 작으면 작은 洞空徑 쪽에서 좁은 쪽으로 크게 나타난다.

Fig. 2에서 동공면적을 보면, 동경직경 0.1 μm 이하에서 차지하는 면적이 90% 이상으로 동공 면적이, 큰 동공에서는 작고 0.1 μm 이하의 작은 동공에서 대부분을 점유함을 알 수 있다. 즉 동공내포면적은 입도가 작을 수록 증가하는 경향인데 이는 큰 동공이나 입자가, 파괴되면 두 개 이상의 작은 입자 또는 동공으로 쪼개지기 때문이라고 생각된다.

天然에서 유래된 aluminosilicate 粘土鑛物은 대부분이 結晶度가 낮고 규칙적인 細孔발달이 결여 되지만, 입자간의 會合양상에 따라서 불규칙한 크기의 동공이 생기게 되고, 이러한 동공은 대부분 macropore¹⁷⁻¹⁹⁾로 간주 된다. 粒度를 줄이면 큰 동공이 먼저 파괴되어 보다 많은 수의 작은 동공으로 분열되고 따라서 內表面積은 물론 粉體系 全表面積이 증가하고 효과를 가져오게 된다.

각 分級試料의 동공분포곡선을 그려보면 Fig. 3과 같다. 동공직경이 같은 粉體系에 있어서 累積 洞空容積은 粒子度가 작은 分級에서 크게 나타나고, 큰 分級에서는 작으며 특히 가소 시

**Fig. 3**—Pore volume distribution curves of halloysites according to size fraction.

Key : 325 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 200 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 100 mesh $\cdots\cdots\cdots$
 calcined(550°C) —————

Table II—N₂ adsorption-desorption data of halloysite (BS#100) by BET method.

<i>P</i>	<i>V</i>	<i>p/p</i> ₀	<i>p/v(p</i> ₀ <i>-p)</i>
36.2	7.66	.047	6.4307
73.4	8.50	.093	6.0124
106.1	9.08	.138	6.0176
133.1	9.55	.173	6.0219
155.3	10.04	.202	6.0252
175.1	10.39	.227	6.0283
198.9	10.82	.258	6.0322
238.3	11.54	.309	6.0388
294.1	12.61	.381	6.0490
358.8	13.91	.446	6.0627
428.7	15.43	.557	6.0814
509.6	17.51	.662	6.1118
571.1	20.26	.742	6.1431
525.8	18.92	.683	6.1138
476.1	17.46	.618	6.0927
415.5	16.08	.539	6.0728
367.6	14.46	.464	6.0599
300.1	12.89	.389	6.0495
247.4	11.84	.321	6.0399

료에서는 동공용적이 감소현상을 보이고 있어서 이는 가스에 의해 halloysite의 層狀格子가 파괴되거나 燒結되기 때문일 것으로 사료된다.

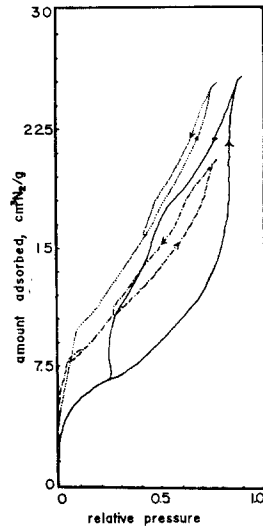


Fig. 4—BET adsorption-desorption isotherms of N₂ on halloysite at 77°K.
Key : 325 mesh ————
100 mesh
calcined - - - - -

比表面積—BET법에 의한 平衡壓下에서의 N₂吸着量은 Table II와 같다. 표의 N₂吸脱着 data로부터 동공크기 分布를 구하면 Table III과 같고, 比表面을 求하면 Table IV와 같으며 그 等溫線은 Fig. 4와 같다.

Fig. 4는 BET IV型 吸着曲線을 잘 나타내고 있으며 hysteresis loops을 형성한다. II型曲線이 non porous한 것을 나타내는데 반하여 IV型曲線은 meso-porous한 고체의 특성을 나타낸다. Meso-

Table III—Pore size size distribution of halloysite of BS#100 by N₂ adsorption.

<i>p/p</i> ₀	Vol. of N ₂ absorbed (cm ² /g)	Pore radius (Å)	Sum pore area	Pore size distribution (%)
.742	20.06	0	0	100
.683	18.92	33.5	1.89	86.52
.618	17.46	27.7	4.89	68.85
.540	16.09	22.8	8.32	52.22
.464	14.46	19.2	13.49	31.11
.390	12.89	16.5	19.25	10.92
.321	11.84	14.2	22.86	0

pore의 범위¹⁷⁻¹⁹⁾는 보통 IV型 吸着曲線을 일으키는 범위로 취한다. Fig. 4에서 보면 低壓部位에서는 吸着이 II型曲線과 같은 경로를 밟다가 어느 점에 이르르면 편기되기 시작하다가 飽和壓力에 이른 다음 脫着曲線은 吸着曲線과 일치하지 않고 hysteresis loop²⁰⁾을 형성하는데 이는 한 吸着系로부터 다른 吸着系로 변화됨을 뜻한다. 그러나 모든 시료에서 항상 吸着量은 吸着曲線에서 보다 脫着曲線에서 더 많다. 특히 550°C에서 煨燒한 시료에 있어서는 hysteresis loop가 가장 크고, 다음이 100메쉬이고 325메쉬가 가장 작아서 hysteresis loop는 동공용적에 반비례함을 볼수 있고, 같은 相對壓力下에서는 粒度가 작을 수록 吸着量이 많다.

Zsigmond²¹⁾는 IV型曲線의 理論的 基礎로서 毛細管 凝縮理論을 통하여, 凝縮²²⁾은 熱力學的으로 액체의 凹面上의 平衡蒸氣壓이, 같은 온도에서 포화증기압보다 작아야만 일어난다고 하였다. 이는 증기의 相對壓力이 비록 1보다 작아도 고체의 동공 속에서 액체로 응축할 수 있음을 말한다.

即 吸着曲線의 시작부위는 吸着이 壁面上에 簿層으로 제한되는 영역이고, hysteresis loop가 시작되는 점에서는 가장 작은 동공속에서 毛細管 凝縮이 시작된다. 압력이 점차 증가함에 따라 점점 더 넓은 동공이 충전되어가서 飽和압력에 이르러서는 전체가 완전히 응축된다.

胴空은 半球形인 씨런더형과 점축각이 零인 凹凸面이 될 것이며, 曲率의 평균 반경은 벽면의 吸着膜두께보다 더 작은 동공의 반지름과 같게 된다. Kelvin식을 적용하여 hysteresis loop 下限點에서의 壓力比로부터 毛細管 凝縮이 일어날 수 있는 동공의 최소반경을 구하면 325메쉬가 45Å, 100메쉬가 37Å, 煨燒品이 30Å이다.

Anderson²³⁾은 이 최소반경이 系에 따라 다르다고 하였으나 보통 10Å 이하는 아주 드물고, Kelvin식에 적용되는 上限은 실제로 250Å범위 이다. 실리카末^{24,25)}, 活性炭²⁶⁾ 및 알루미늄나^{27,28)} 등에서 粉末이 허술할 때는 II型으로 吸着되고, 단단히 充填하면 IV型으로 吸着된다. 더욱이 hysteresis loop의 吸脫着 두 曲線이 허술하게 充填한 粉末의 吸着曲線 上位에 위치하더라도 hysteresis loop의 前域에서는 거의 영향을 받지 않는 사실에서 mesopore의 존재가 吸着의 증가를 가져온다고 판단할 수 있다.

Fig. 4에서 BET式을 直線化하여 얻은 data는 Table IV와 같다.

Table IV—Specific surface area and pore area of halloysites obtained by BET method at 77.5°K.

Sample	Intercept	Slope	Specific Surface area(m ² /g)	Pore area (m ² /g)
BS# 100	2.30×10 ⁻⁴	.126	34.6	32.9
BS# 200	4.37×10 ⁻⁴	.122	35.4	24.6
BS# 325	5.01×10 ⁻⁴	.100	43.2	31.1
Activated 550°	8.86×10 ⁻⁴	.143	30.4	35.2
Raw ore	4.18×10 ⁻⁴	.209	20.8	19.2

切片은 粒度가 작아짐에 따라서 커지고, 직선의 기울기는 작아져서 이는 Barr 등²⁹⁾의 評價와 일치하였으며, 比表面積은 粒度가 100메쉬에서 325메쉬로 작아짐에 따라 34.6m²/g에서 43.2m²/g까지 증가하나 550°C에서 煨燒한 시료는 30.4m²/g로 감소하였다. 이것은 halloysite層間格子的 collapse와 sintering에서 오는 結果라고 생각되며, 이는 X線回折像이나 DTA曲線³⁾과도 一致하는 結果로 해석된다. 原鑛에 있어서는 比表面積과 胴空面積이 각각 20.8m²/g과 19.2m²/g로서 가장 작다. 그러나 比表面積이 粉末度에 比例하여 증가하다가, 煨燒品이 30.4m²/g로 감소된 것과는

달리, 洞空面積은 100메쉬가 22.9m²/g에서 325메쉬는 31.1m²/g로 증가하고, 煨燒品이 35.2m²/g로 最大로 증가하는 사실은 매우 흥미로운 사실이다. 이는 고온에서 煨燒될때에 脫水가 일어나 dehydroxylation되면서 micropore^{30,31)} 또는 aperture가 極히 작은 모세관구조를 이루면서 相轉移된 것으로 추측된다.

洞空의 幾何的構造와 等溫吸脫着曲線 및 比表面積을 比較하여 보면, 比表面이 가장 큰 BS#325가 吸着量이 가장 많고, hysteresis loop가 제일 좁아서 吸着과 脫着曲線이 隣接하여 脫着이 비교적 쉽다. 比表面이 가장 작은 煨燒品은 hysteresis loop가 가장 넓어서 低壓에서는 吸着量이 작고 飽和壓 부근에서는 커진다. 이는 Table IV의 동공면적 35.2m²/g과 잘 일치하는 현상이다.

結 論

1. 國產 高嶺土 halloysite의 内部洞空面積은 BS#100 25.3m²/g, BS#200 30.2m²/g 및 BS#325 35.9m²/g이다.
2. 洞空容積의 累積分佈曲線은 粒子가 크면 큰 洞空徑 쪽에서 좁은 幅으로 크게 나타나고, 작은 粒子에서는 작은 洞空 쪽에서 나타났다.
3. 洞空面積은 粒子가 작을 수록 증가하고, 直徑 0.1μm 이하에서 차지하는 累積分佈가 90% 이상이었다.
4. BET N₂吸着法에 의한 等溫吸着曲線은 IV型的 吸着狀을 나타내고 吸脫着曲線은 hysteresis loop를 형성하며, 그 幅은 粒度가 작을 수록 좁게 나타났다.
5. 各 分級別 比表面積은 BS#100 34.6m²/g, BS#200 35.4m²/g, BS#325 43.2m²/g 및 煨燒品이 30.4m²/g이었다.

文 獻

1. K.A. Lees, *J. Pharm. Pharmacol.*, **15**, 43T (1963).
2. British standard 2955 (1958).
3. *Ibid.*, 4359 part 2 (1971).
4. R. Sappok and B. Honigmann, in *Characterization of Powder Surface* (eds. G.D. Parfitt and K.S.W. Sing), p-239, Academic press, London and N.Y. (1976)
5. A.L. McClellan and H.F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 577 (1967).
6. F.D. Snell, L.S. Ettre, in *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, **Vol. 10**, John Wiley, N.Y. (1970).
7. 韓國의 鑛產物, p-217, 大韓鑛業振興公社 (1979).
8. 이계주·정필조, 國產카올린의 吸着性에 關한 研究(I), 藥學會誌, **29**, 96 (1985).
9. H.L. Litter and L.C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Analt. Ed.* **17**, 782 (1945).
10. L.C. Drake, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 780 (1949).
11. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
12. T.L. Hill, *J. Chem. Phys.* **14**, 263 (1946).
13. G.D. Halsey, *ibid.*, **16**, 931 (1948).
14. M.A. Cook, Theory of Adsorption of Gases on Solids, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2925 (1948).
15. R.M. Barrer, N. Mackenzie, and D. Macleod, The adsorption method of measuring surface areas, *J. Chem. Soc.* **46**, 1736 (1952).
16. D.M. Young, and A.D. Crowell, in *Physical Adsorption of Gases*, p-156, Butterworths, London (1962).
17. British Standard 4359, Pt. 1 (1969); draft revision (1981).
18. M.M. Dubinin, *Zhur. Phys. Chem.* **34**, 959 (1960); *Chem. Rev.* **60**, 235 (1960).
19. *IUPAC Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt. 1; Colloid and Surface Chemistry. *Pure*

- Appl. Chem.* **31**, 578 (1972).
20. J.H. de Boer, in *The Structure and Properties of Porous Materials* (eds. D.H. Everett and F.S. Stone), p-68, Butterworths, London (1958).
 21. A. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.* **71**, 356 (1911).
 22. W.T. Thomson, *Phil. Mag.* **42**, 448 (1871).
 23. J.S. Anderson, *Z. Phys. Chem.* **88**, 191 (1914).
 24. P.C. Carman and F.A. Raal, *Proc. Soc.* **209A**, 59 (1951).
 25. P. Zwietering, *Proc. Int. Symp. Reactivity solids*, III (1956).
 26. A.V. Kiselev, in *The Structure and Properties of Porous Materials* (eds. D.H. Everett and F.S. Stone), p-195, Butterworths, London (1958).
 27. S.J. Gregg and J.F. Langford, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **73**, 747 (1977).
 28. J.F. Langford, *Ph. D. Thesis*, Exeter Liniversity (1967).
 29. M. Barr and E.S. Arnista, The adsorption of two alkaloids by activated attapugite, halloysite, and kaolin, *J. Am. Pharm. Assoc.* **46**, 486 (1957).
 30. S. Brunauer, in *Surface Area Determination*, Pnc. Int. Symp. 1969 (eds, D.H. Everett and, D.H. Everett and R.H. Ottewill), p-90, Butterworths, Lodon (1970)
 31. M.M. Dubinin, in *Characterization of Porous Solids*, Proc. Int, Symp. 1978 (eds, S.J. Gregg, K.S.W. Sing, and H.F. Stoeckli), P, 1. Soc. Chem. Ind., London (1979)