

분체층 내 액체 침투속도 해석에 의한 분체 표면성질의 평가

하종학 · 김성수 · 왕 림* · 최희규*†

부산대학교 대학원 분체공학협동과정

*창원대학교 나노신소재공학부

Evaluation of Solid Surface Properties by Analysis of Liquid Penetration Rate into Powder Beds

Jonghak Ha, Seongsoo Kim, Lin Wang* and Heekyu Choi*†

Interdisciplinary Program in Powder Technology Graduate School, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*School of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National University Gyoungsangnam-Do 641-773, Korea

(2008년 1월 21일 접수 : 2008년 3월 4일 채택)

Abstract Evaluation of the solid surface properties by an analysis of the liquid penetration rate into powder beds is very important in applications of powder products. The penetration rate is related the surface property in powder beds. In order to analyze the surface property of powders, the contact angle values of several powders were obtained using the Washburn equation and the Wicking method. The surface free energy value γ_s was divided into a polar component γ_s^p and a dispersion component γ_s^d . Inorganic powders such as calcite were used as test samples. The effects of the particle size and the type of experimental liquid on the penetration rate were measured. It was confirmed that the surface free energy of the grinding sample is smaller than that of the classification sample.

Key words wettability, contact angle, surface free energy, washburn equation, wicking.

1. 서 론

우리생활에 영향을 미치는 여러 제품들 중에는 분쇄라는 단위조작을 이용한 분말, 즉 분체를 이용하는 것들이 아주 많다. 여러 방면으로 사용되는 분체는 표면의 상태에 따라 제품의 가치도 달라지기 때문에 표면특성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 예를 들어 페인트와 같이 부착이 좋아야 하는 제품은 표면장력에 의한 부착성을 점검하기 위해 표면장력을 측정하는 것이 필요하며, 의약품의 경우에 인체 내에서의 약물의 흡수정도, 혈액내의 용해성 등을 조절하기 위해 표면장력의 측정이 요구된다.¹⁾ 따라서, 본 연구의 목적은 분체의 표면성질을 파악하는 것이다. 분체를 만드는 방법에는 물리적인 방법인 분쇄(top-down)와 화학적인 방법인 합성(build-up)이 있는데, 이로부터 만들어진 분체의 표면 성질 중에 친수성과 소수성을 알아내고 이로부터 표면에너지를 구할 수 있다.²⁾ 분체의 표면적은 분체의 입도 또는 입도 분포와 관계가 있다. 만일 모든 분체가 구형입자라면 분체의 종류에 관계없이 단일한 관계식이 성립하지만, 각종 분체는 고유

한 입자형상계수를 가지고 있으므로 약간씩 다른 관계를 나타내게 된다. 분체의 표면적은 분체입자의 모양에 따라서 달라진다. 또 분체 입자 내부의 기공의 유무에 따라서도 달라진다. 따라서 분체의 표면적을 측정하는 방법에는 입자의 표면적을 측정하는 방법, 내부기공부피와 내부기공면적을 측정하는 방법이 있고, 입자와 입자 사이에 형성되는 공극 부피를 지나가는 유체의 흐름저항으로 입자표면적을 측정하는 방법이 있다. 그 중에서 본 연구에서는 공극 부피를 지나가는 유체의 흐름저항으로 입자표면 특성을 측정하는 방법을 사용하였다.

고체의 표면 특성을 결정하는 표면장력은 액체와의 접촉각의 측정에 의해 예측할 수 있다. 고체 표면에 액적이 접촉하면 기체-액체-고체의 삼 상의 접촉이 이루어진다. 그리고, 접촉점에서 액체는 표면에 대하여 일정한 각도(θ)를 갖게 된다. 이 각을 접촉각(contact angle)이라고 부르고 고액, 고기, 기액 계면 에너지로 정의 될 수 있다. 이때 소량의 표면 에너지에서의 변화는 접촉 면적의 변화를 나타낸다.

또한 분체의 젖음성을 측정하는 방법으로 모세관법이 있다. 모세관 법은 분체층 내의 모세관에 의한 액체의 흡인력을 이용하는 방법으로 분체층 내 기-액 계면의 이동속도 또는 이동액량에서 동적전진 접촉각을 측정하는

†Corresponding author

E-Mail : hkchoi99@changwon.ac.kr (H. K. Choi)

Wasburn법을 이용하고 있다.^{3,4)} 이번 연구에서는 입자크기에 따른 표면장력의 차이를 측정하였고,⁵⁾ Washburn식을 이용한 Wicking법을 이용해서 측정 결과 해석했다.

표면에너지의 해석으로부터 첫째, 표면에너지의 성분 중 극성, 비극성 에너지를 구분할 수 있고, 둘째, 분체간의 응집력이나 분산력을 구분할 수 있고, 셋째, 친수성, 소수성을 판단함으로써 약물의 경우는 용출속도의 개선 정도를 유추할 수 있으며, 끝으로 산염기 에너지를 판단할 수 있다.⁶⁾ Hata 등은⁷⁾ 고체와 여러 가지 액체와의 접촉각을 측정해 액체의 표면장력에 대한 고체의 표면 에너지, 상호작용 매개 변수, 점착 조업, 고체-액체간의 계면장력을 예측하는 방법을 제안하였다. Tanaka와 Koishi는³⁾ Washburn 식을 적용해 침투 속도를 측정하는 장치를 제작했으며, Desai 등은⁸⁾ 모세관 침투를 이용해 건조 분체 리포솜 조직의 표면 자유에너지를 측정한 바 있다. Chung 등은⁹⁾ 난용성 약품인 *ulsodeoxycholic acid*(UDCA)의 분쇄 조건에 의한 표면 자유에너지의 극성 성분과 분산 성분의 변화에 대해 연구 보고하였다. 많은 제품이 분체를 기본으로 이루어지는 현실에서 분체의 표면특성을 알 수 있다는 것은 아주 중요한 사항이다. 이러한 특성을 측정하는 방법은 여러 가지가 있으나 가장 간단하며, 쉽게 측정할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 젖음성 측정장치를 자체 제작하여^{3,4,7)} 이 실험장치의 성능을 보기 위해 중위경이 다른 3종류의 분급품 *calcite*와 분쇄품 *calcite*, 그리고 여러 종류의 알콜기 유기용매를 사용하여 젖음성을 측정했다. 젖음성 측정에서 나오는 시간에 따른 무게변화 결과를 이용하여 용매와 시료사이의 접촉각 및 시료의 표면자유에너지를 구하고, 친수성인지 소수성인지 구분했으며, 얻어진 표면자유에너지의 값으로부터 시료의 극성성분과 분산성분의 표면장력을 나누어서 이론적으로 해석했다.

2. 실험 방법



A: electron steelyard, B: glass tube, C: solution, D: Dish, E: Jack

Fig. 1. Photography and dimensions of experimental equipment used.

2.1. 실험 장치

젖음성 측정 장치는 실험실 내에서 자체 제작했고, 장치는 저울, 잭, cell (스테인레스), 여지, dish, PC로 구성되어진다. 측정 장치의 저울을 고정하기 위해서 앵글을 사용하였다. 측정 장치와 측정 cell의 모양과 개략도를 Fig. 1, 2에 나타내었다.

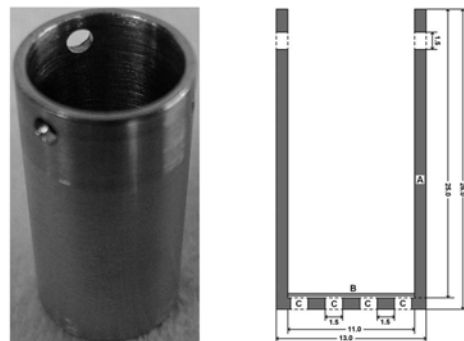
시료를 조제하기 위해서 사용한 장치로는 체, 교반볼밀을 사용하였고, 입도분포는 실험실 내 입도분석장치 (Mastersize microplus, Malvern, 영국)를 사용하였다.

2.2. 시료 조제

측정 시료로서는 *calcite*(2.72 g/cm^3) 분급 제품과 분쇄 제품 2종류로 사용하였다.

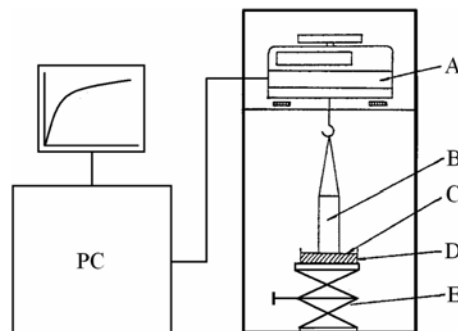
Calcite 분급 시료는 총 3단계로 나누었고, 그 중위경은 각각 $258 \mu\text{m}$, $153 \mu\text{m}$, $85 \mu\text{m}$ 이다. 분급 방법은 습식 체분리법으로 하였다. 일단 2개의 체와 받침대를 준비해서 포개서 놓고, 눈이 제일 큰 체를 제일 위에 둔다. 그 체위에 시료를 놓은 후 위에서 물로 흘려서 분급을 한다. 이런 식으로 3 종류의 시료를 얻는다.

또한, *calcite* 분쇄한 시료는 교반볼밀을 사용하여 분쇄를 하였고, 분쇄 시간은 각각 5분, 15분으로 하였다.



A : Stainless steel tube, B : filter paper, C : punched bottom

Fig. 2. Photography and dimensions of experimental cell used.



분쇄 매체로는 알루미늄(Al_2O_3) 5 mm 볼을 사용하였고, 볼 충전율을 0.3(-)으로 하고, 총 무게는 590 g 으로 하였다. 분쇄기 내 교반봉의 속도는 300 rpm으로 하였다. 이 분쇄 실험은 목표한 중위경을 놓고 했기 때문에 분쇄 시간을 아주 작게 하였고, 볼 충전율이나 교반기의 회전속도를 다른 분쇄 실험에 비해 아주 작게 했다. Table 1에 분급된 calcite 시료와 분쇄된 calcite 시료의 크기를 나타내었다.

또한, 분쇄의 젖음성을 평가하는데 있어서는 평가 시마다 동일한 시편의 준비가 매우 중요하다. 이는 셀에 시료를 충전할 때, 동일한 미세구조를 가진 샘플을 제작하여야 하기 때문이다. 하지만, 현실적으로 분쇄를 충전하는 경우 동일한 미세구조를 가지게 하는 것은 한계가 있다. 따라서 본 실험에서는 각각 시료의 입도분포를 측정하여 가급적이면 동일한 크기의 시료를 준비하는 것으로 그 실험오차를 줄이고자 하였다.

2.3. 측정 용액

측정 시 사용한 용액은 총 8가지이며, 가장 젖음성이 좋은 것을 기준으로 하여 3가지 중 하나를 선택했다. Hexane, Decane, Octane 이 3 종류의 용액을 기준 용액으로 하였고, 이 중 하나를 선정하는 방법은 휘발성을 놓고 하였다. 여기서 Octane이 가장 낮았고, 실험 data의 오차도 가장 낮은 이유로 이 용액을 기준 용액으로 선정하였다. 측정 시 사용한 액체 및 그 물성치는 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Classification and grinding calcite particle size

Method	Sample	Particle size [μ m]
Classification	MP	153
	FP	85
	CP	254
Grinding	0 min	153
	5 min	97
	15 min	36

Table 2. Physical properties of liquids used

Liquid	SFT* (mN/m)	Disperse (mN/m)	Polar (mN/m)	Viscosity (mPas)	Density (g/cm ³)	$\sqrt{\gamma^p/\gamma^d}$ (-)
Octane	21.8	21.7	0	0.542	0.703	0
CCl ₄	27.0	26.7	0.3	0.969	1.594	0.1060
CH ₂ Cl ₂	28.6	26.5	2.1	0.437	1.327	0.2815
C ₂ H ₅ NO ₂	31.9	27.5	4.4	0.720	1.045	0.4000
D.M.F.	37.1	29.0	8.1	0.899	0.949	0.5285
E.G	48.3	29.3	19.0	21.810	1.109	0.8053
Formamide	58.2	28.7	29.5	3.812	1.133	1.0138
Water	72.8	26.0	46.8	1.002	0.998	1.3416

*SFT : surface free tension

2.4. 실험 방법

본 연구는 표면물성을 측정하는 것이므로 시료에 불순물이 섞이는 것에 대해 매우 유의 하여야 한다. 따라서 시료는 반드시 진공건조를 했고, 사용되는 cell 역시, 실험 오차를 최소화 하기 위하여 cell 내부에 넣는 여지는 항상 같은 것을 사용하고, tapping시 흔들거리지 않도록 하였다. 뿐만 아니라 cell 세척도 항상 동일한 방법으로 하였으며 cell에 시료를 넣을 시 시료 손실이 없도록 했다. 그리고 용액과 실험 장치는 실험 온도인 20°C로 유지시켰다.

Tapping은 이 실험에서 아주 중요한 부분이다. 충전이 얼마나 되었나에 따라서 충전 층의 공극률이 많이 달라지기 때문이다. 공극률의 차이는 실험 시 아주 큰 오차를 가져다주기 때문이다. Tapping은 항상 동일한 방법으로 한다. 즉, 높이, 횟수를 항상 일정하게 한다. Tapping 후에 각각의 cell의 충전 높이를 측정하고, 공극률을 계산하고, 이 값이 거의 일치하게 나오게 한다. 본 실험에서는 multi tester(MT-1000, Seshin, Japan)를 사용하여 높이 20 mm, 횟수는 300회로 일정하게 하였고 반드시 수직이 되도록 조정 하였다.

실험 오차와 재현성을 알고자 한 용액에 3번씩 측정을 하였다. 50 ml 비이커에 용액을 10 ml 정도 부어서 jack 위에 올려놓은 후 저울 아랫부분에 충전한 시료를 담은 cell을 매단다. 그 후 jack를 천천히 올려서 용액과 cell이 닿기 전까지 맞춘다. 젖음성 측정용 프로그램을 실행 시킨 후 start를 누른후 jack의 손잡이를 시계방향으로 540° 돌린다. 이렇게 하면 cell이 액체에 약 5 mm 정도 잠기게 되고 젖음성 측정은 시작된다. 그 후 무게의 변화가 전혀 없을 때까지 용액의 무게를 측정 한 후, 측정을 종료하고 data를 저장한다. 끝으로, cell 세척은 표면자유에너지 측정 상 아주 중요한 부분이다. Cell을 세척한 방법에 따라서 결과의 미묘한 변화가 나타나기 때문이다. 일단 cell 안에 있는 액체에 젖은 시료와 여지를 물로 잘 털어낸다. 그 후에 cell을 세제로 잘 씻고 난

후, 초음파 세척을 한 후 증류수로 행군다. 이 후 cell은 진공건조기를 사용해서 건조한다.

3. 이론적 고찰

분체층 중을 액체가 침투할 때, 그 침투 속도는 Hagen-Poiseuille식으로부터 다음과 같이 나타난다.⁴⁾

$$u = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \cdot \Delta P}{8\eta_L \cdot l} \quad (1)$$

여기서 u 는 분체층을 침투하는 액체의 침투속도, r 은 분체층 내의 입자가 형성하는 모세관 반경, l 은 t 시간에 액체가 분체층을 침투하는 거리, η_L 은 매액의 점도, ΔP 는 이 계에 작용하는 압력이다.

ΔP 는 일반적으로 바깥으로부터의 압력, Δp 와 표면장력에 의한 젖음의 효과로 나눌 수 있으며, 다음 식으로 나타낸다.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cdot \cos\theta}{r} + \Delta p \quad (2)$$

여기서 γ_L 은 매액의 표면장력, θ 은 매액과 고체표면이 이루는 접촉각이다.

(1), (2) 식에서 침투 속도 u 는

$$u = \frac{r^2}{8\eta_L \cdot l} \left(\frac{2\gamma_L \cdot \cos\theta}{r} + \Delta p \right) \quad (3)$$

(3) 식을 $t=0$ 에서 $l=0$, 다시 $\Delta p=0$ 의 조건을 부가하여 풀면,

$$l^2 = \frac{r \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta \cdot t}{2\eta_L} \quad (4)$$

으로 되며, (4)식을 Wasburn식으로 불리고 있다.¹⁰⁾

Wicking법으로 접촉각을 측정하게 되면, 시료의 크기는 일정하고, 액체가 충전관 내 분체를 통과할 때 야기되는 응집이나 분산에 의해 분체층 내의 모세관 반경 r 이 변하지 않고, 중력을 무시한다고 가정하면, 매액의 무게 W 는 다음과 같이 된다.^{11,12)}

$$W = \pi r^2 l \rho n \Leftrightarrow l = \frac{W}{\pi r^2 l \rho n} \quad (5)$$

식(5)를 식(4)에 대입해서 풀면

$$\frac{W^2}{t} = \frac{\pi^2 \cdot r^5 \cdot \rho^2 \cdot n^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{2\eta_L} \quad (6)$$

이 되고, 이 식을 다시 정리해서 풀면

$$\frac{W^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{\eta_L} \quad (7)$$

여기서 로 정의되는 장치상수, ρ 는 액체의 밀도이다. 또한 다음과 같은 액체 및 고체의 표면장력 또는 표면에너지 관계식을 식(8)~(9)와 같이 표시할 수 있다.¹³⁾

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (\text{Young-Dupre Eq.}) \quad (8)$$

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{Owens-Wendt Eq.}) \quad (9)$$

다시 식(8)과 식(9)를 이용해서 정리하면, 식(10)의 Owens · Wendt · Rabal · Kaelble의 식이 된다.

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (\text{OWRK Eq.}) \quad (10)$$

* γ_L : surface free energy of the liquid(N/m)

* γ_S : surface free energy of the solid(N/m)

* γ_{SL} : interfacial surface free energy between the solid and the liquid(N/m)

*p: Polar part of surface free energy

*d: Dispersive part of surface free energy

즉, γ_L 은 액체 즉 매액의 표면자유에너지, γ_S 는 고체 즉, 분체층 분체의 표면자유에너지, γ_{SL} 은 분체와 매액 사이 계면에서의 표면자유에너지, p는 극성부분 표면자유

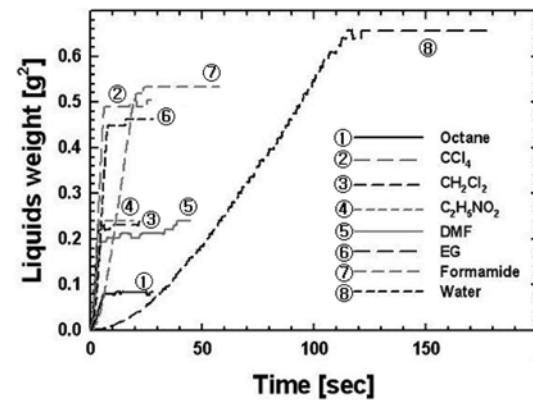
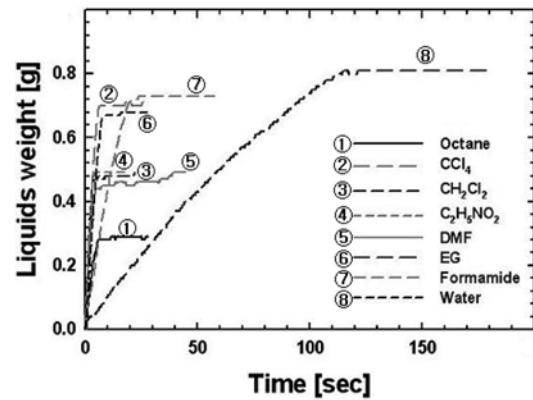


Fig. 3. 153 μ m calcite plot of time vs. liquids weight.

에너지, d 는 분산부분의 표면자유 에너지이다.

실험 데이터의 식(10)에 의한 회귀 분석에서 기울기와 절편 값으로부터 시료의 표면장력의 극성부분과 분산부분을 구분하여 구할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 3에 153 μm calcite 시료를 사용하여 각 용액에 대하여 침투시간과 침투용액의 무게를 저울에서 측정된 값으로서, 모세관으로 들어간 액체의 무게를 그래프로 나타낸 것이다. 사용된 용액의 점도와 밀도가 분체의 젖음성에 영향을 준다는 것을 알 수 있으며, 사용된 용액에 따라 다른 젖음 속도를 보이고 있다. Octane이 잘 젖는 이유는 다른 액체보다 표면장력 값이나, 점도 값이 낮기 때문이고, 이러한 물성치에 따라서 액체마다 젖는 속도가 다르고, 이로서 측정된 분체의 젖음성 정도를 알 수 있다. 또한 액체의 질량을 제공한 값은 액체의 표면장력을 계산하기 위한 식(7)을 적용하기 위하여 그래프로 나타내었다. 따라서 Fig. 3에서 보이는 그래프의 기울기 정도로부터 시료의 젖음성 정도를 계산 할 수 있다. 그리고 점도가 높은 것은 벽면효과가 눈에 보였지만,

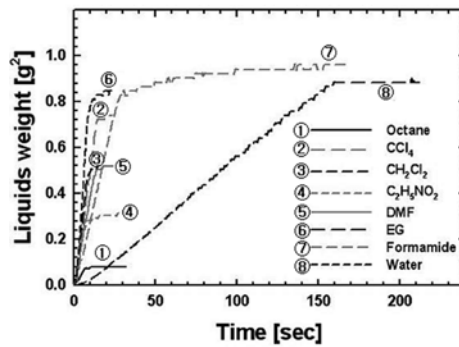
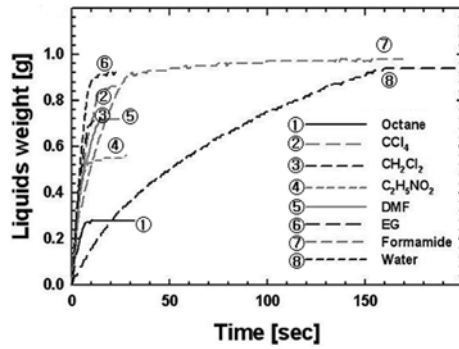


Fig. 5. 85 μm calcite plot of time vs. liquids weight.

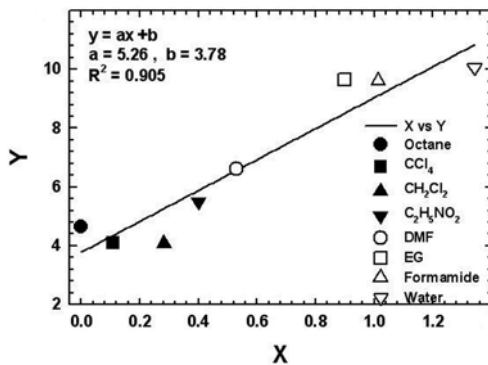


Fig. 4. 153 μm calcite plot of X vs. Y regression.

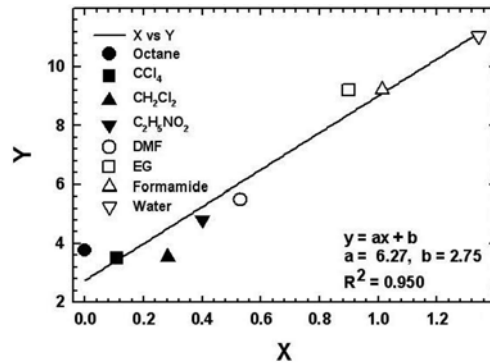


Fig. 6. 85 μm calcite plot of X vs. Y regression.

Table 3. Value of $\cos \theta$ measured with various liquids for calcite 153 μm and value of X and Y for regression of each liquid

Used Liquid	$\cos \theta$	θ [°]	X	Y
Octane	1.000	0.000	0.000	4.654
Tetrachloromethane	0.576	54.798	0.106	4.118
Dichloromethane	0.471	61.885	0.282	4.085
Nitroethane	0.805	36.102	0.400	5.489
DMF	0.920	22.396	0.528	6.615
Ethylene glycol	0.968	14.221	0.898	9.648
Formamide	0.767	39.346	1.014	9.601
Water	0.410	65.734	1.342	10.065

$$\ast X = \frac{\sqrt{\frac{P}{\gamma_L}}}{\sqrt{\gamma_L}}, Y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L}}$$

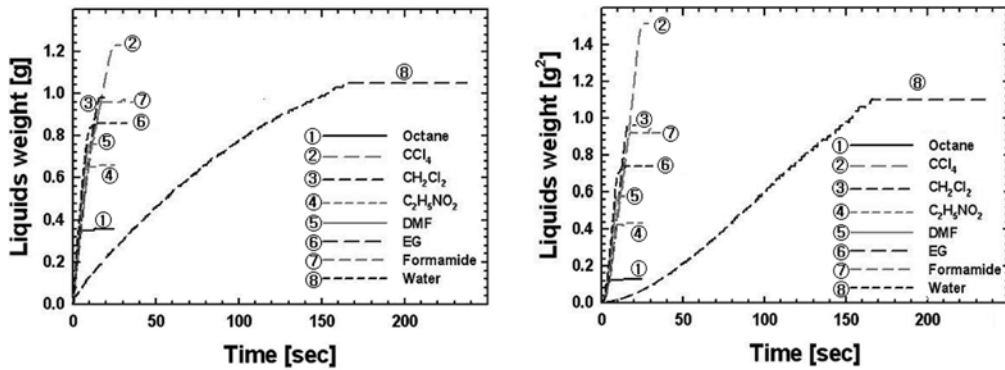


Fig. 7. 258 μm calcite plot of time vs. liquids weight.

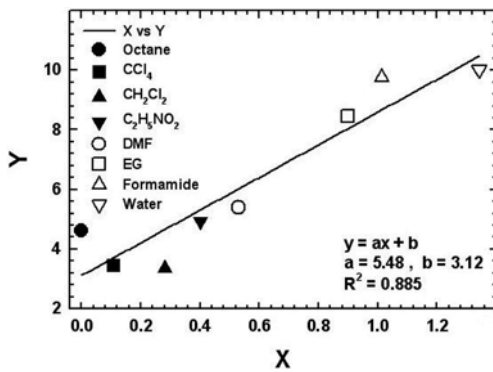


Fig. 8. 258 μm calcite plot of X vs. Y regression.

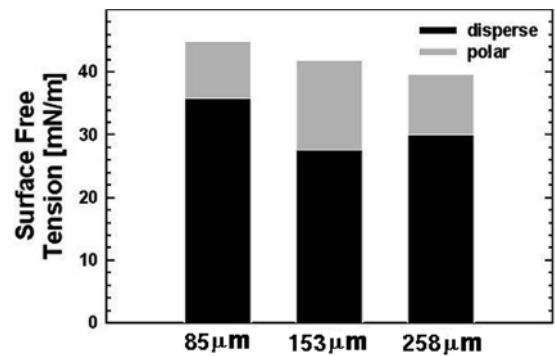


Fig. 9. Surface free tension of classification calcite samples.

점도가 낮은 것은 그러한 것이 보이지 않았다.

또한, 저울에 의해서 측정된 시간에 따른 무게의 변화량을 계산에 의해서 표면장력 및 접촉각을 계산할 수 있다. 여기서 중요한 것은 기준 용액에 무엇인가에 따라서 그 값이 변한다는 것이다. 그러므로 기준 용액은 어느 액체보다 더 잘 젖어야 되고, 또 휘발성이 조금 낮은 것이어야만 한다. 이런 이유로 hexane, heptane, octane 세 종류의 액체 중 재현성이 뛰어난 octane을 기준 용액으로 정했다.

일단 표면장력을 구하기 위해서는 기준 용액은 아주 잘 젖는다는 가정아래서 하기 때문에 접촉각을 $0^\circ (\cos\theta = 1)$ 로 두고 장치 인자인 c 값을 정한 후, 이 값을 다른 용액의 데이터에 대입하면, 각각의 용액에 대한 접촉각이 나온다. 이 값의 예를 Table 3에 나타내었다. 이 값은 기준 용액에 대한 상대치이다.

Fig. 4는 접촉각 값을 구함으로써 구해지는 값을 회귀하여 나타내었다. 여기에 보이는 회귀선으로부터 기울기와 절편 값을 구할 수 있고, 이 두 값의 제곱근이 시

Table 4. Value of $\cos \theta$ measured with various liquids for calcite 85 μm and value of X and Y for regression of each liquid

Used Liquid	$\cos \theta$	θ [°]	X	Y
Octane	1.000	0.000	0.000	3.771
Tetrachloromethane	0.345	69.824	0.106	3.513
Dichloromethane	0.277	73.879	0.282	3.549
Nitroethane	0.581	54.437	0.400	4.809
DMF	0.595	53.477	0.528	5.493
Ethylene glycol	0.941	16.628	0.898	9.215
Formamide	0.699	45.577	1.014	9.230
Water	0.550	56.421	1.342	11.063

$$\ast X = \sqrt{\frac{P}{\gamma_L^d}}, Y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}$$

Table 5. Value of $\cos \theta$ measured with various liquids for calcite 253 μm and value of X and Y for regression of each liquid

Used Liquid	$\cos \theta$	θ [°]	X	Y
Octane	1.000	0.000	0.000	4.613
Tetrachloromethane	0.322	71.139	0.106	3.454
Dichloromethane	0.206	78.085	0.282	3.351
Nitroethane	0.624	50.735	0.400	4.940
DMF	0.565	55.344	0.528	5.391
Ethylene Glycol	0.709	44.821	0.898	8.450
Formamide	0.650	48.505	1.014	9.757
Water	0.404	66.122	1.342	10.025

$$\ast X = \frac{\sqrt{\frac{P}{\gamma_L}}}{\sqrt{\gamma_L^d}}, Y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}$$

Table 6. Value of $\cos \theta$ measured with various liquids for calcite 5 min ground and value of X and Y for regression of each liquid

Used Liquid	$\cos \theta$	θ [°]	X	Y
Octane	1.000	0.000	0.000	4.457
Tetrachloromethane	0.379	67.701	0.106	3.604
Dichloromethane	0.317	71.494	0.282	3.659
Nitroethane	0.565	55.564	0.400	4.760
DMF	0.203	78.274	0.528	4.145
Ethylene glycol	0.210	77.824	0.898	5.619
Formamide	0.222	77.147	1.014	6.640
Water	0.185	79.361	1.342	8.456

$$\ast X = \frac{\sqrt{\frac{P}{\gamma_L}}}{\sqrt{\gamma_L^d}}, Y = \frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}$$

료의 표면장력이 되는 것이다. 여기서 X와 Y는 식(10) OWRK식에 의해서 구해졌고 Table 3에 같이 나타내었다.

본 연구에서는 calcite 시료를 크기에 따라 분급하여 그 입자크기가 다른 시료들을 비교하여 그 표면 특성을 고찰 하고자 하였다. 따라서 Fig. 5-8와 Table 4-5는 앞서 Fig. 3-4와 Table 3에서 보인바와 같은 과정을 거친, 입자크기가 다른 시료의 결과이다. 즉, 시료의 표면에너지 및 산염기성을 계산하기 위한 하나의 과정적인 그래프이

고, 앞서 언급한 바와 같이 이 그래프의 절편 값과 기울기 값의 제곱근을 각각 극성부분의 값과 분산부분의 값으로 해석하고, 이 두 값을 합친 것이 시료의 표면장력 값이 된다. 이 표면장력 값을 Fig. 9에 보였고 분체가 젖는 속도가 빠를수록 더 높은 표면장력을 가진다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 체분리한 3가지 다른 크기의 입도를 가지고, 같은 화학구조를 가지는 제품을 사용하였는데, 중위경이 작은 것이 보다 더 빨리 젖는다는

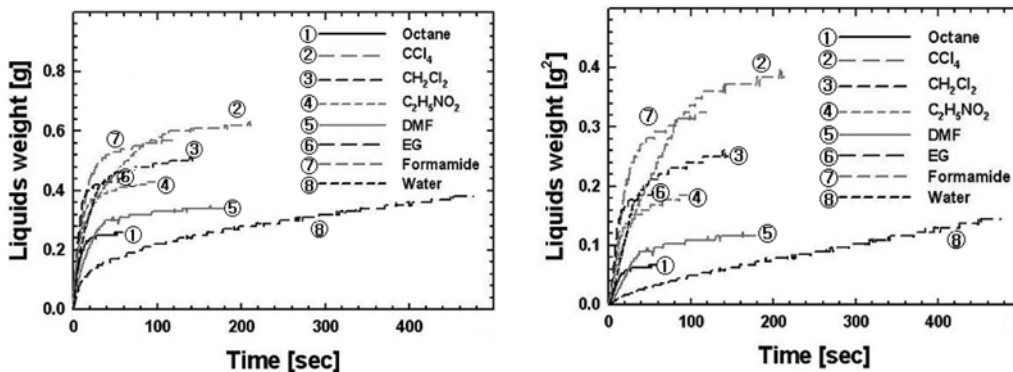


Fig. 10. 5 min ground calcite plot of time vs. liquid weight.

Table 7. Value of $\cos \theta$ measured with various liquids for calcite 15 min ground and value of X and Y for regression of each liquid

Used Liquid	$\cos \theta$	θ [°]	X	Y
Octane	1.000	0.000	0.000	4.384
Tetrachloromethane	0.496	60.174	0.106	3.909
Dichloromethane	0.293	72.832	0.282	3.593
Nitroethane	0.494	60.417	0.400	4.543
DMF	0.374	68.019	0.528	4.732
Ethylene glycol	0.413	65.570	0.898	6.561
Formamide	0.410	65.766	1.014	7.659
Water	0.290	73.056	1.342	9.212

$$\ast X = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}, Y = \frac{1 + \cos\theta}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}}$$

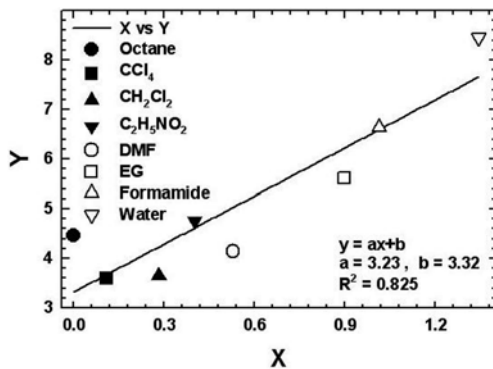


Fig. 11. 5 min ground calcite plot of X vs. Y regression.

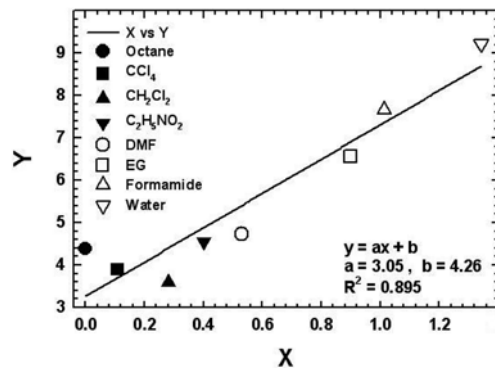


Fig. 13. 15 min ground calcite plot of X vs. Y regression.

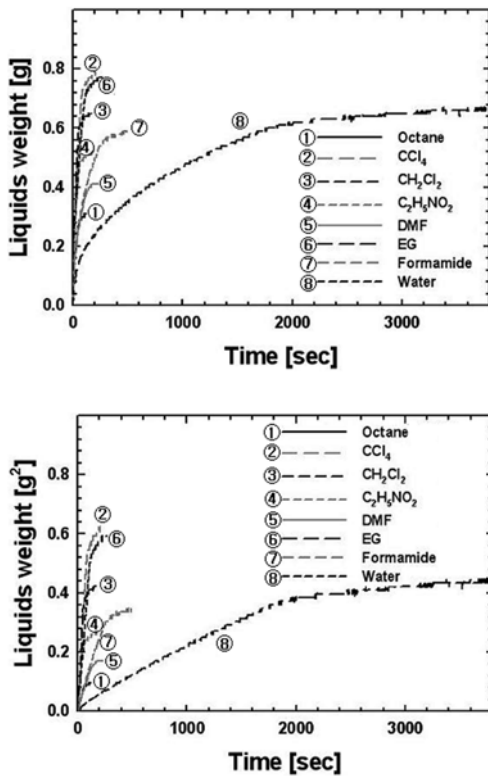


Fig. 12. 15 min ground calcite plot of time vs. liquids weight.

것을 알 수 있었다. 이는 입자경이 작으면 분체층 내 공극이 커져서 용매가 모세관을 따라 빠르게 침투 하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 10-13는 분쇄시간에 따른 원료의 크기가 다른 시료를 가지고 젖음성 측정을 행한 결과를 보인다. 분쇄하지 않은 원료는 앞서 설명한 153 μm 의 결과를 사용하였다. 분쇄된 시료의 중위경은 5분 분쇄 후 97 μm , 15분 분쇄 후 36 μm 이었고, 시간에 따른 액체 침투 무게의 변화에 대해서는 Fig. 10과 Fig. 12에 나타내었다. 두 그래프를 보면 비슷한 침투 속도를 보이고 있으며 이 시료들은 잘 젖지 않는다는 것을 알 수 있다. 하지만 이들의 원료는 아주 잘 젖은 상태이기 때문에 단순히 분급한 시료의 결과와는 차이가 있었다. 그리고 Fig. 11와 Fig. 13의 과정을 거친 Fig. 14의 결과에서도 매우 흥미로운 지견을 얻었다. 분쇄하지 않은 원료가 표면에너지가 가장 높게 나왔고, 분쇄품의 표면 에너지가 떨어지는 결과가 보였다. 이는 단순히 분급하여 입도를 작게 한 시료보다 분쇄라는 단위조작을 통하여 입자크기를 작게 한 시료가 표면에너지가 낮아지는 결과를 알았다. 이는 분급된 시료의 경우 입자 크기가 어느 정도 균일하여 그 공극이 일정한 크기의 모세관 역할을 하게 되지만, 분쇄를 행한 경우의 시료는 입자들의 크기가 넓은 분포를 이

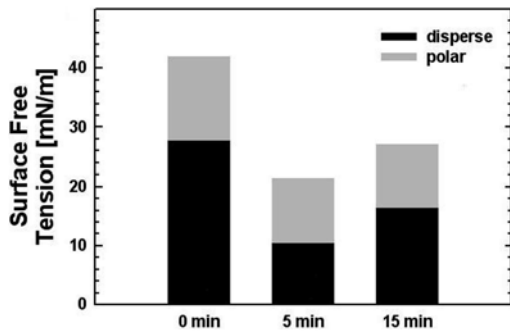


Fig. 14. Surface free tension of calcite on different grinding time.

루고 있어 모세관의 역할을 하는 공극의 크기가 일정하지 않다. 결국 분체층에 있어서 액체의 침투속도가 분체의 입자들이 균일한 경우와 그렇지 않은 경우가 차이가 나게 되는 것이다. 따라서 모세관법에 의한 분체의 표면 에너지 측정은 시료의 균일성에 의해 차이가 날 수 있다는 지견을 얻었다.

5. 결 론

본 연구실에서 자체 제작한 젖음성 측정 장치를 이용하여 시료 내 공극 사이에 침투하는 액체의 무게를 측정하고, 이론식에 따라 각 시료들의 접촉각, 표면장력을 구하여 분체층 내 분체의 표면 성질을 평가하였다.

Calcite 분급품, calcite 분쇄품의 젖음성 평가를 행한 결과, 단순히 크기별로 분급한 시료들은 젖음성에서 크게 차이를 보이지 않았으나, 분쇄한 시료와 분쇄를 하지 않은 시료를 비교 검토한 결과, 분쇄하지 않은 원료의 표면에너지가 분쇄품의 표면 에너지보다 높게 나오는 결과를 확인 하였다. 이는 단순히 분급하여 입도를 작게 한 시료보다 분쇄라는 단위조작을 통하여 입자크기를 작게 한 시료가 표면에너지가 낮아지는 결과를 알았고 이는 분체층을 이루는 입자들이 균일한 분포를 가지는 것과 그렇지 않은 것에 대해 표면에너지의 값이 달라질 수 있

다는 중요한 사실을 보여주는 것이다.

감사의 글

본 연구를 수행하는데 아낌없는 조언과 가르침을 주신 전 부산대학교 대학원 분체공학협동과정 전공주임 최우식 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. P.M. Heertjes and N.W.F. Kossen, Powder Technol., **1**, 33 (1967).
2. H. Masuda, K. Higasitani and H. Yosia, Powder Technology Handbook, 3rd Edition, p.594-595, Taylor & Francis, London (2006).
3. T. Tanaka and M. Koishi, SIKIZAI, **49**, 473, Japan, (1976).
4. K. Kurematsu, M. Wada and M. Koishi, ZAIRYO GIJUISTU, **5**(1), 34, Japan, (1987).
5. H. K. Choi, S. S. Kim, J. Y. Hwang, J. Miner. Soc. Korea, **20**(2), 135 (2007).
6. S. Wu, Polymer Interface Acid Adhesion, p. 152, Dekker, New York, (1982).
7. T. Hata, Y. Kitazaki, and T. Saito, J. Adhesion, **21**, 177 (1987).
8. T. R. Desai, D. Li, W.H. Finlay and J.P. Wong, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **22**, 107 (2001).
9. H.Y. Chung, E. Yonemochi, T. Saitoh, K. Terada, Y. Tozuka, T. Oguchi, K. Yamamoto, H. Chung, W.S. Choi, Int. J. of Pharm., **255**, 49 (2003).
10. S.B. Rho, W. Ahn and M.A. Lim, Polymer, **21**(1), 103 (1997).
11. S.B. Rho and M.A. Lim, HWAHAK KONGHAK, **36**(2), 215 (1988).
12. W. Wu, R.F. Giese and C.J. van Oss, Powder Technol., **89**, 129 (1996).
13. H. Masuda, K. Higasitani and H. Yosia, Powder Technology Handbook, 3rd Edition, p. 87, Taylor & Francis, London (2006).