

분체층 내 액체 침투 속도의 해석에 대한 분체 표면 성질의 평가 :
(2) 표면에너지의 해석

하중학**, 최우식***

부산대학교 제약학과*, 대학원 학과간 분체공학협동과정**

Evaluation of solid surface properties by analysis of liquidpenetration rate in tbtet (2)
: Free Surface Energy of Analysis

Jong Hak Ha**, Woo Sik Choi***

Dept. of Pharm. Manuf.*, Interdisciplinary Program in Powder Technology, Graduate School, Pusan National University.**

1. 서론

본 연구에서는 분체를 다루는 학문에 있어서 표면성질을 알 수 있는 것에 아주 중요한 분야이다. 분체를 만드는 방법에는 물리적인 방법인 분쇄와 화학적인 방법인 합성이 있는데, 이로부터 만들어진 분체의 표면 성질 중에 친수성과 소수성을 알아내고 이로부터 표면에너지를 구할 수 있다. 이는 분쇄나 합성으로부터 변화되는 분체의 표면성질을 알아낼 수 있는 방법중 하나이다. 분체의 표면적은 분체의 입도 또는 입도 분포와 관계가 있다. 만일 모든 분체가 구형입자라면 분체의 종류에 관계없이 단일한 관계식이 성립하지만, 각종 분체는 고유한 입자형상계수를 가지고 있으므로 약간씩 다른 관계를 나타내게 된다. 분체의 표면적은 분체입자의 모양에 따라서 달라진다. 또 분체 입자의 내부기공구조의 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 입자표면적을 측정하는 방법을 사용하였다. 이번 연구에서는 입자크기에 따른 표면장력의 차이를 측정하였고, Washburn식을 이용한 Wicking법을 이용해서 측정 결과 해석을 하였다.

2. Washburn식으로부터 OWRK의 식의 정리

분체층 중을 액체가 침투할 때, 그 침투 속도는 Hagen-Poiseuille식으로부터 다음과 같이 나타내진다.

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

여기서 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 되어, (4)식이 Washburn식으로 불리고 있다²⁾.

여기서 r 은 모세관 반경, γ_L 는 액체의 자유표면 에너지, η_L 는 점도, t 는 시간(sec) l 은 매 액의 무게(g)이다.

(4)식을 변경하면

$$\frac{l^2}{t} = \frac{r \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{2\eta_L} \quad (5)$$

이 된다.

여기서 Wicking법으로 접촉각을 측정하게 되면, 시료의 크기는 일정하고, 액체가 충전관 내 분체를 통과할 때 야기되는 응집이나 분산에 의해 변하지 않고, 중력을 무시한다고 가정하면 다음 식이 된다.

$$\frac{l^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{\eta_L} \quad (6)$$

여기서 c 는 기계 상수, ρ 는 액체의 밀도이다.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (\text{Young Eq.}) \quad (7)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p, \quad \gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (\text{Fowkes Eq.}) \quad (8),(9)$$

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (\text{Dupre Eq.}) \quad (10)$$

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (\text{Young - Dupre Eq.}) \quad (11)$$

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{Owens - Wendt Eq.}) \quad (12)$$

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (\text{OWRK Eq.}) \quad (13)$$

3. 실험장치 및 방법

젖음성 측정장치는 전자저울(0.00), 잭(손잡이를 한바퀴 돌릴 때 약 5 mm 움직임), cell(스테인레스), 여지(2호), Dish를 사용하였고, 측정장치와 cell의 모양과 치수는 table 1과 같다.

측정 시료로는 CaCO_3 ($x_{50}=85.63 \mu\text{m}$, $153.13 \mu\text{m}$, $258.14 \mu\text{m}$)를 사용하였다.

측정 시 사용한 용액은 table 2에 나타내었다.

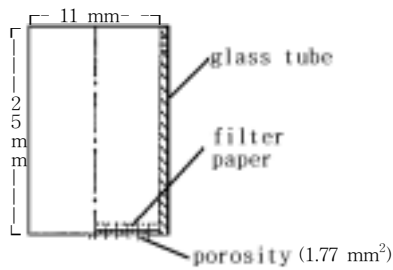


Fig. 1. Cell's model pictureFig.

Table 1. Cell's standard

diameter(mm)	11
high(mm)	25
diameter of porosity(mm)	1.5

여지는 시료가 세는 것을 막기 위해 cell 아래쪽에 단단히 고정시켰다. 정확한 실험을 위해 tapping을 Multi Tester를 사용해서 30 mm의 높이로 500회 하였다. 용액은 비이커에 약20 ml 채웠다. 그 후 cell을 용액에 3 mm 정도 담겨진 상태로 측정하였고, 측정시 온도는 실온(약 23 °C)로 하였다.

Table 2. Properties of matter of liquid

	SFT (mN/m)	Disperse (mN/m)	Polar (mN/m)	Viscosity (mPas)	Density (g/cm ³)
Hexane	18.4	18.4	0.0	0.326	0.661
Ethyl alcohol	22.1	17.5	4.6	1.162	0.789
CCl ₄	27.0	26.7	0.3	0.969	1.594
Chroloform	27.5	25.9	1.6	0.568	1.483
CH ₂ Cl ₂	28.6	26.5	2.1	0.437	1.327
D.M.F.	37.1	29.0	8.1	0.899	0.949
Benzylalcohol	39.0	30.3	8.7	7.052	1.042

4. 연구결과 및 고찰

1) 각 용액의 기준에 따른 cosθ값과 식(13)의 X, Y값.

Table 3. x₅₀=258.14 μm

	Kg ² /s	c	cos θ	θ (radian)	θ (degree)	X	Y
Hexane	2.257E-05	6.049E-10	1.000	0.000	0.000	0.000	0.136
Ethyl alcohol	1.338E-05	6.049E-10	1.474			0.513	0.207
CCl ₄	4.581E-05	6.049E-10	1.705			0.106	0.223
Chloroform	7.393E-05	6.049E-10	1.702			0.249	0.231
CH ₂ Cl ₂	3.221E-05	6.049E-10	0.613	0.911	52.184	0.282	0.142
D.M.F.	2.816E-05	6.049E-10	1.189			0.528	0.238
Benzylalcohol	9.468E-06	6.049E-10	2.716			0.536	0.416

Table 4. x₅₀=153.13 μm

	Kg ² /s	c	cos θ	θ (radian)	θ (degree)	X	Y
Hexane	2.316E-05	6.208E-10	1.000	0.000	0.000	0.000	0.136
Ethyl alcohol	1.521E-05	6.208E-10	1.633			0.513	0.220
CCl ₄	4.102E-05	6.208E-10	1.488			0.106	0.206
Chloroform	6.000E-05	6.208E-10	1.346			0.249	0.200
CH ₂ Cl ₂	3.240E-05	6.208E-10	0.601	0.926	53.061	0.282	0.141
D.M.F.	4.174E-05	6.208E-10	1.717			0.528	0.296
Benzylalcohol	4.676E-06	6.208E-10	1.307			0.536	0.258

Table 5. $x_{50}=85.63 \mu\text{m}$

	Kg^2/s	c	$\cos \theta$	θ (radian)	θ (degree)	X	Y
Hexane	2.410E-05	6.459E-10	1.000	0.000	0.000	0.000	0.136
Ethyl alcohol	8.227E-05	6.459E-10	0.849	0.557	36.210	0.513	0.154
CCl_4	2.655E-05	6.459E-10	0.926	0.389	0.000	0.106	0.159
Chloroform	4.373E-05	6.459E-10	0.943	0.943	50.718	0.249	0.166
CH_2Cl_2	3.924E-05	6.459E-10	0.626	0.700	51.257	0.282	0.149
D.M.F.	2.455E-05	6.459E-10	0.883	0.970	27.968	0.528	0.215
Benzylalcohol	5.727E-05	6.459E-10	2.185			0.536	0.284

$$\ast \left[X = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}, Y = \frac{(1 + \cos \theta)}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} \right]$$

2) X, Y 로부터 구해지는 CaCO_3 의 자유 표면에너지 값

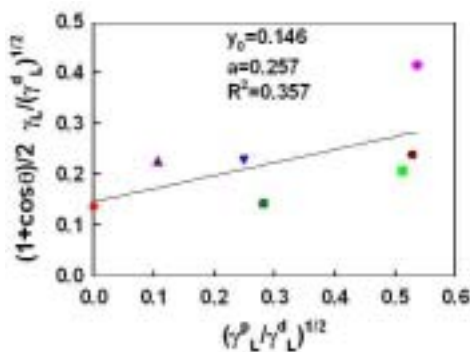


Fig. 2. $x_{50}=258.14 \mu\text{m}$

$\gamma_S = 87.3 \text{ mN/m}$, $\gamma_S^d = 66.0 \text{ mN/m}$
 $\gamma_S^p = 21.3 \text{ mN/m}$

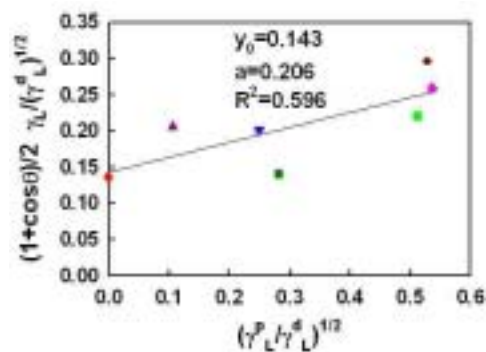


Fig. 3. $x_{50}=153.13 \mu\text{m}$

$\gamma_S = 62.8 \text{ mN/m}$, $\gamma_S^d = 42.4 \text{ mN/m}$
 $\gamma_S^p = 20.4 \text{ mN/m}$

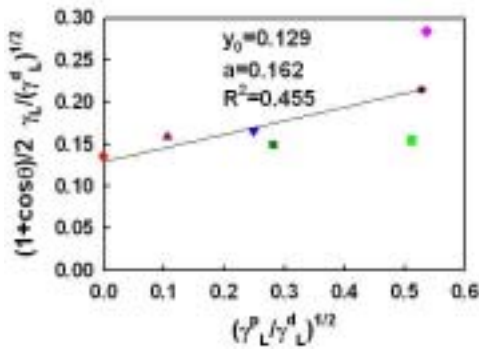


Fig. 4. $x_{50}=85.63 \mu\text{m}$

$\gamma_S = 42.8 \text{ mN/m}$, $\gamma_S^d = 26.2 \text{ mN/m}$
 $\gamma_S^p = 16.6 \text{ mN/m}$

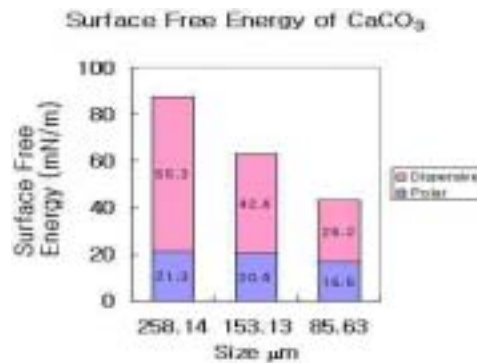


Fig. 5

■ Dichloromethane, ■ Ethyl alcohol
 ▲ Cabon tetrachloride, ◆ Benzyl alcohol
 ● Hexane, ● Dimethylformamide, ▼ Chloroform

5. 참고문헌

- 1) Kurematsu, K., Wada, M. and Koishi, M. : ZAIRYO GIJUISU, Japan, 5(1), 34 (1987)
- 2) HWAHAK KONGHAK Vol. 36, No. 2, April, 1988, pp. 215-222
- 3) Polymer(Korea) Vol. 21, No. 1, pp. 103-111(1997)
- 4) Wu, W., Giese, R. F. and van Oss, C. J. : Powder Technolo., 89, 129(1996)