

초미립자에 대한 입도분포 측정법의 비교 연구 (5) :
-입자형상이 다른 2성분 입자계의 영향-

최희규¹, 하종학, 김형섭¹, 최우식*¹
부산대학교 제약학과, ¹대학원 학과간 분체공학협동과정
(wschoi@pusan.ac.kr*)

The Comparative Study of Methods to Determine Particle Size Distribution
for Fine Particles (5) :
Effect of Particle Shape on Two Composite Particulate System

Hee Kyu Choi¹, Jong Hak Hak, Hyung Sup Kim¹, Woo Sik Choi*¹
Dept. of Pharm. Manuf., Pusan National University
¹Interdisciplinary Program in Powder Technology Graduate School,
(wschoi@pusan.ac.kr*)

서론

분체소재의 입도분포는 산업제품의 적절한 기능을 지배하는 중요한 물성치이다. 따라서, 분체를 다루는 기술의 어려움은 입도측정에서 시작하여 입도측정에서 끝난다고 하여도 과언은 아니다. 여기서는, 이전의 연구에 이어 여러 가지 입도 측정 장치에 대해 표준시료를 공통으로 사용하여 입도분포를 측정하고 그 결과를 대비하여 초미립자의 입도 측정법을 비교 검토하고자 한다. 특히 1차 년도의 분산법, 2차 년도의 입자의 형상, 3차 년도의 2성분 입자계의 다분산계 영향, 4차년도의 3성분 입자계의 다분산계 영향 등 선행연구와 관련지어 입자크기가 다른 다성분 입자계의 영향뿐만 아니라, 입자형상이 다른 이성분입자계의 영향에 대해 중점적으로 검토하였다. 표준시료로서는 시판하는 탄산칼슘의 방추형과 불규칙한 입자를 구입하고, 시료 조제조건을 일정하게 유지하면서 측정하였다. 본 연구의 결과는 원리상 초래될 수도 있는 측정오차에 대한 이해를 깊게 할 수 있으며, 올바른 입도분포의 측정 및 기기의 정확한 선정을 가능하게 하고자 하였고, 분체소재의 새로운 기능성 초미립자의 개발을 위한 입도관리의 지침으로도 활용될 수 있는 자료를 얻게 될 것으로 생각되며, 장치 제조업자, 주로 제품관리를 위한 사용자, 기초적인 면을 요구하는 연구기관 등 다양한 계층의 연구자가 세계적으로 관심이 많은 공통시료에 의한 공동비교 측정에 참여할 때에는 공동연구가 절대적으로 요구될 것으로, 이번의 연구는 지금까지 행해온 입도비교 측정연구와 더불어 다양한 방법의 연구결과가 검토될 것이다.

여기서는 이전의 연구²⁾⁻⁵⁾에 이어 레이저회절 산란의 원리를 이용하는 세 가지 장치를 이용하여, 입자형상이 다른 두 가지 시료를 혼합하여 입도분포를 측정하고 그 결과를 대비하여 초미립자의 입도 측정법을 비교 검토하고자 하였다. 이전의 연구에서 단순히 입자크기만을 달리한 연구와는 달리 입자형상이 다른 시료들을 각각의 혼합비로 섞어 이용하여 시료를 사용하였다.

또한, 레이저 회절·산란법의 최적 굴절률을 추정하는 연구를 행한, Tsubaki¹³⁾, Kinoshita¹⁰⁾ 등의 연구와 같이 최적 굴절률 파라미터 결정법에 관하여 연구를 행하여 장치 내 변수로 작용하고 있는 입자 굴절률의 변화에 따른 입도분포 측정결과의 차이에 대해서도 연구하였다. 즉, 이전의 연구에 이어 입자형상이 다른 시료들을 혼합한 시료를 사용하여 최적의 굴절률을 적용할 수 있는 방법을 찾아내고자 하였다. 따라서, 입자형상이 다른 시료를 혼합하여 사용한 본 연구의 결과는 이전의 연구에 이어 원리상 초래될 수도 있는 측정오차에 대한 이해를 보다 깊게 할 수 있으며, 올바른 입도분포의 측정 및 기기의 정확한 선정을 가능하게 하고자 하였고, 분체소재의 새로운 기능성 초미립자의 개발을 위한 입도관리의 지침으로도 확고히 활용될 수 있는 자료를 얻게 될 것으로 생각된다.

실험장치 및 방법

시료조제를 위한 분쇄실험장치, 입도분포 측정장치와 외부초음파 분산기 등은 전보²⁾⁻⁵⁾와 같은 실험 장치를 사용하였고, 여기서는 mastersizer, LS230, Anaysette-22의 세가지 장치를 이용하였다. 이론적인 계산치는 입도분포 측정 data로부터 계산하였다⁴⁾. 본 실험에 사용된 시료로는 각종 산업에서 널리 이용되고 있는 2종류의 방해석을 사용하였다. 부정형 입자의 시료로는 (주)왕표화학에서 제공받은 S500($x_{50}=10.26 \mu\text{m}$)을 사용하였으며, 침상형 입자의 시료로는 일본 Shiraishi Kogyo Kaisha에서 제공받은 S-W($x_{50}=1.70 \mu\text{m}$)를 사용하였다. 두 시료 모두 원료 그 자체를 사용하였으며, 체분리나 다른 기타 조작은 하지 않았다.

입도분포 측정을 위한 분산방법은 전보²⁾⁻⁴⁾와 같이 하였으며, 제조된 샘플을 각각 질량 기준으로 S500과 S-W의 비율을 1:1, 1:3, 1:9, 3:1, 9:1로 일정하게 혼합하고, 각각의 측정 장치에 필요한 양만큼 투입하여 입도측정을 하였다. 얻어진 데이터를 비교 검토함으로써 측정 원리 혹은 컴퓨터 소프트웨어 등에 있어 장단점을 찾아내어, 현재 보유하고 있는 기종의 측정 상 유의사항을 비롯하여 초미립자의 입도분포 측정법에 중점을 두어 정리하였다. 또한, 산업체의 기기를 사용할 경우 현재 사용하는 방법대로 측정을 요구하였으며, 기타 다른 정보를 제공하지는 않았다.

또한, 레이저 회절·산란법으로 측정 중 장치 내 변수로 작용할 수 있는 굴절률의 변화에 따른 측정결과와 변화를 검토하기 위하여 이전의 연구⁴⁾에서 검증한 임의 굴절률 값의 입력에 따른 입도분포 데이터를 재계산하는 방법으로, 장치 제조업체에서 설정한 표준 값에서 허수부는 일정하게 하고 실수부만 0.05 크기로 표준 값에서 위, 아래로 각각 3 단계씩 변화시켜, S500 S-W를 각각 1:1로 혼합한 샘플에 적용하여 검증하였다. 레이저 회절·산란법의 측정 원리 및 방법에 대해서는 전보²⁾에 상세히 소개되어 있으므로 참고하기 바란다.

실험결과 및 고찰

Fig. 1에서 본 실험에 사용된 시료들을 각각의 일장비율로 혼합하기전의 전자현미경 사진을 나타내었다. S500의 경우 전형적인 부정형 형태를 나타내고 있으며, S-W의 침상형의 입자모습을 나타내고 있다. Fig. 2에 각각의 mastersizer로 측정한 질량기준 입도분포를 보인다. 각각의 입도분석 기기별로 각 시료를 비교하여 볼 때 대체로 다분산계의 특성이 나타났고, 이론적으로 계산되어진 입도분포와 비교하여 볼 때 대체적으로 비슷한 경향을 보였다. 즉, 같은 형상의 시료에서 입자크기가 극명하게 다른 이전의 결과와 입자형상이 다른 결과치의 차가 그다지 크지 않음을 알 수 있었다. Fig. 3에 각각의 혼합비에 따른 최적굴절률의 영향을 검토한 결과이다. 대체적으로 방해석의 문헌치 굴절률인 1.52의 값과 같거나, 비슷하게 측정되었고 이는 지난 2성분계의 연구⁴⁾에서도 확인한 바 있다. 그러나, 굴절률이 높아질수록 편차가 아주 크게 나타나는 것으로 보아 같은 시료라도 각 입자간에 입자형상의 차이에 따른 굴절률의 선정은 보다 더 검토가 요망되는 바이다. 본 연구에서도 굴절률 값은 이전의 연구⁴⁾에서와 같이 다음의 식 (1)을 사용하였다.

$$S_{vd} = \left\{ \frac{\sum [q_{3cal}(x) - q_{3exp}(x)]^2}{n} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Table 1에 각각의 시료에 대해 10%, 50% 그리고 90% 입자경을 나타내고 있으며, 각 장치간의 차이는 많이 나타나지 않았다.

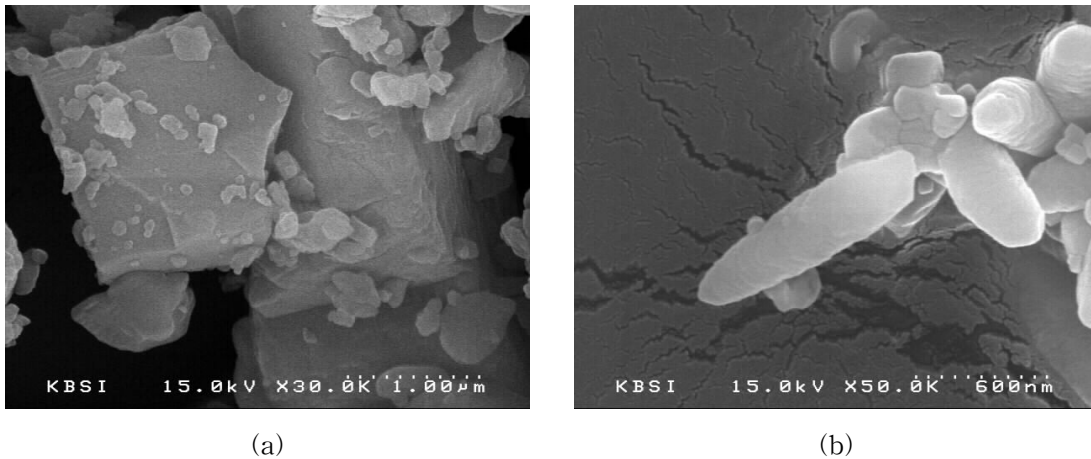


Fig. 1 The photograph of SEM of raw materials. (a) S500 (b) S-W

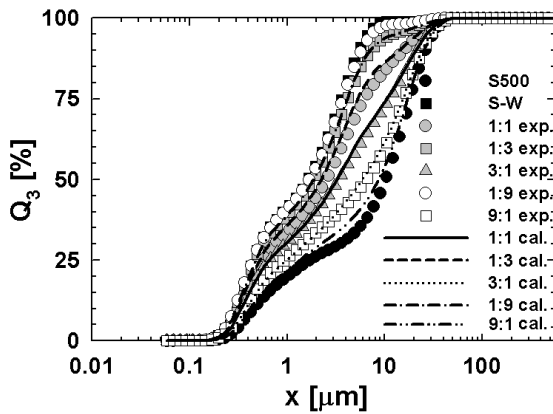


Fig. 2 The comparison of PSD on mass basis of each sample measured by Mastersizer.

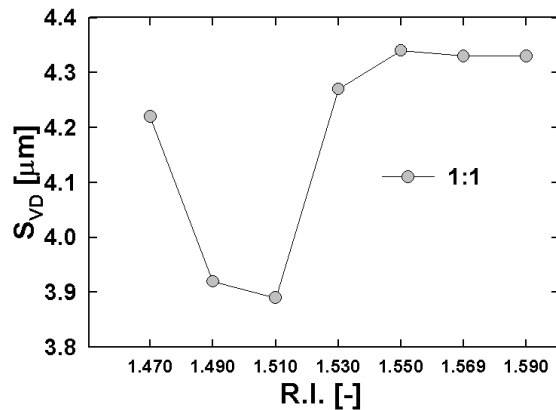


Fig. 3 Relationship between S_{vd} and refractive index parameter for various mixed test sample

Table 1. Comparison of result of particle size, x_{10} , x_{50} and x_{90} of particle size distribution with various particle size analyzer for each mixed samples

Analyzer \ Sample	mastersizer			LS230			Anaysette-22		
	x_{10}	x_{50}	x_{90}	x_{10}	x_{50}	x_{90}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
S500	0.45	10.26	26.19	1.21	11.38	25.10	1.26	13.26	25.40
S-W	0.30	1.65	5.51	1.52	3.08	5.45	0.80	2.51	4.78
1 : 1*	0.31	2.53	15.72	1.41	3.75	17.95	0.86	3.12	15.36
1 : 3*	0.30	1.84	7.18	1.40	3.29	8.51	0.73	2.13	3.64
1 : 9*	0.29	1.69	5.81	1.39	3.06	5.45	0.81	2.55	4.99
3 : 1*	0.33	3.38	21.34	1.37	5.20	21.52	1.01	5.20	23.43
9 : 1*	0.36	6.44	24.30	1.38	7.95	23.00	1.06	8.73	24.30

* 혼합비율은 S500 : S-W

결론

1. 입자형상이 불규칙한 시판용 분체입자와 입자형상이 침상으로 되어있는 시판용 분체입자를 균일하게 혼합하여 측정하였을 경우 레이저 회절 산란법의 측정 장치에서는 형

상의 효과는 크게 나타나지 않는 것으로 나타났다. 질량기준으로 혼합비를 변화시켰을 경우 이론치와 실측치가 거의 같은 결과를 나타내었고, 각 장치간의 차이도 크게 나타나지 않았다.

2. 레이저 회절·산란의 원리를 이용하는 입도분포측정장치에서 입자형상이 다른 시료를 이용하여 측정된 시료의 굴절률 값을 변화시키면서 최적굴절률을 찾아낼 수 있는 방법을 검증하였으며, 이는 앞으로 다양한 시료와 입도측정장치의 비교를 통해 손쉽게 시료의 알맞은 굴절률을 찾는 방법이 될 것으로 사료된다. 하지만, 입자형상의 차이에 따른 굴절률의 검증은 보다 신중한 검토가 요망된다.

사사

본 연구는 부산대학교 학술연구조성비의 지원을 받아 수행되었으며, 2004년 부산대학교 Post-Doc.지원에 의하여 연구되었다. 대학당국에 사의를 표하는 바이다. 또한, 본 연구를 위해 시료를 제공을 주신 왕표화학과 일본 Shiraishi Shiraishi Kogyo Kaisha 그리고, 입도측정에 도움을 주신 (주) 정원화학과, (주) 경동에 심심한 사의를 표한다.

참고문헌

- 1) Jimbo, G. : 분체공학협동과정 초청 강연 예고집, 부산대학교 (1996).
- 2) 최우식, 정한영, 김성수, 허병수, 이미려 : 초미립자에 대한 레이저 회절·산란법을 적용한 입도측정방법의 비교검토, 약학연구지, 31(2), 51-66 (1997).
- 3) 최우식, 정한영, 윤병로, 강진희, 김성수, 김현수 : 초미립자에 대한 입도분포측정법의 비교연구(2) 입자형상의 검토, 약학연구지, 33, 31-45 (1999).
- 4) 최희규, 김성수, 곽은옥, 곽정섭, 최우식 : 초미립자에 대한 입도분포측정법의 비교연구(3) 다분산계의 영향, 약학연구지, 35, 17-27 (2001).
- 5) 荒川正文 : 粉体の性質と粒度, 色材, **57**, [6], 324(1984).
- 6) Naito M., Hayakawa O., Nakahira K., Mori H., and Tsubaki J. : Effect of particle shape on the particle size distribution measured with commercial equipment, powder technol. **100**, 52(1998).
- 7) Andreas M. Neumann, Herman J.M. Kramer : A comparative study of various size distribution measurement system, Part. Part. Syst. Charact. **19**, 17(2002).
- 8) Lange, H: "Comparative Test of Methods to Determine Particle Size Distribution in the Submicron Range", Part. Part. Syst. Charact. **12**, 148-157 (1995).
- 9) Etzler, F. M. & M. S. Sanderson : "Particle Size Analysis: a Comparative Study of Various Methods", Part. Part. Syst. Charact. **12**, 217-224 (1995).
- 10) 島岡治夫, 丸山充, 木下健 : ナノ粒子の粒度分布測定, 化學裝置, **5**, 78(2000).
- 11) Martine. S, Timothy F. M. : Comparative study of methods for the measurement of particle size and size distribution of polymeric emulsions, Part. Part. Syst. Charact. **19**, 28(2002).
- 12) R. Guardani, C.A.O. Nascimento, R.S. Onimaru : Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction: tests with different particle systems. powder technol. **126**, 42(2002).
- 13) 椿淳一郎, 神保元二 : 化學工學論文集, 4, 432 (1978).