KR-97(C)-35

研究報告書(KIGAM Research Report)

MASTER

非金屬鑛物의 附加價値 向上研究

A Study on the Preparation of Value-added Products from the Nonmettallic Minerals

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

RECEIVED
OCT 12 1998
OSTI

韓國資源研究所
Korea Institute of Geology, Mining & Materials

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible electronic image products. Images are produced from the best available original document.

KR-97(C)-35
研究報告書(KIGAM Research Report)

非金屬鑛物의 附加價値 向上研究

A Study on the Preparation of Value-added Products from the Nonmettallic Minerals

韓國資源研究所
Korea Institute of Geology, Mining & Materials

종 합 목 차

1. 정밀화학분야 (운모, 견운모)
양정일, 신희영, 황선국, 안치환, 배광현 3

2. 전자공업 원료분야
최상근, 김병곤, 정헌생, 이재천 183

KR-97-(C)-35
非金屬鑛物의 附加價値 向上硏究
(p.5~181)

정밀화학 및 전자공업원료 제조기술 연구

정 밀 화 학 분 야
(운모, 견운모)

A Study on Manufacturing Technology of Materials for Fine Chemical Industry Use(Muscovite,Sericite)

Yang Jung-Il,Shin Hee-Young,Hwang Seon-Kook,Ahn Ji-Hwan,Bae Kwang-Hyun

Summary

I. Subject

A Study on Manufacturing Technology of Materials for Fine Chemical Industry Use

II. Object of Study

For the technical development on utilizaton of unused mineral resources, the study was carried out on the highly purification and mineral processing of domestic Sericite and Muscovite .This study was also carried out to make the functional materials for the use of fine chemical industry.

III. Scope and Content of Study

1) A study on the high purification and mineral processing for sericite and muscovite.
2) A study on the surface treatment of fine particles of sericite and muscovite.

Ⅳ. Results of Study

1) EDAX analysis on surface treated Mica shows that absorbed area on mica surface appears about 56wt% when reaction period of 75min..

2) The result on image analysis on the surface treated mica comparing with that of EDAX analysis appears that the material was stabilized when passing the 1st yielding point.

3) The dry process of surface modification on mica was applied by using Θ-composer. The result shows that whitness of the mica increases upto 91 at 20min. grinding period.

4) Polymer microcapsulation was carried out on the mica surface. The result shows that materials appear excellent hydrophobic property which is one of important factors for making cosmetics.

5) Based on the applying test of mineral processing on Dong-jin mica, the result shows that high quality mica is recoverd. Especially,lithium mica produced in the mine will be further studied in the next year project.

Ⅴ. Expective effect and Suggestion.

1) To establish technical process for concentration of Sericite and Mica

2) To establish technology of surfacetreatment of particles of Sericite and Mica.

목 차

제 1 장 서 언 17

제 2 장 운모의 기능성 화합물제조 19

제 1 절 일반 현황 19

제 2 절 기술 현황 23

제 3 장 고 찰 34

제 1 절 일반적 흡착 특성 34

제 2 절 생성된 이산화티탄의 운모표면에의 흡착 35

제 4 장 시료특성 및 실험방법 49

제 1 절 시료의 특성 49

제 2 절. 실험 방법 54

제 5 장 실험결과 및 고찰 62

제 1 절 운모 입자의 표면 개질 실험 62

제 2 절 견운모 표면개질시료의 고찰 80

제 6 장 고분자 마이크로 캡슐화에 의한 마이카의 표면개질 94

제 1 절 관련연구의 역사적 배경 94

제 2 절 고분자 마이크로 캡슐화에 의한 마이카의 표면개질 102

제 3 절 실험장치 및 방법 106

제 4 절 실험 결과 및 고찰 113

제 5 절 결 언 153

제 7 장 운모, 견운모 정제기술연구 155

제 1 절 삼척지역 운모, 견운모광 정제 시험 156

제 2 절 울진지역 운모, 견운모 정제 실험 160

제 3 절 홍천지역 견운모광 정제 실험 173

제 8 장 결 론 177

참고문헌

List of Figures

Fig 2-1. General Surface Treatment Processsing Flow Diagram

Fig 2-2. Processing flow diagram for the preparation a pure precipitation

Fig 3-1. Specific adsorption of counterions in the stern layer changes the IEP in contrast to nonspecific adsorption

Fig 3-2. Electrical double layer model for particle charging in a polar liquid and Gouy-chapmamn profile of the electrical potential.

Fig 3-3. Charge double layer(DLVO).

Fig 3-4. Surface Electrical Adsorption Energy (particle surface charge is repulsive if they are same charge)

Fig 3-5. Van der Waals Attractive Interaction

Fig 4-1. XRD Pattern of Purified Mica and precipitated Titanium oxide

Fig. 4-2. Overview of Cascade Type Airclassifier such as Z.Z. Separator

Fig 4-3. Size distribution of Purified Sericite

Fig 4-4. Partiicle Size analyser

Fig 4-5. Size distribution of Titanium Oxide

Fig 4-6. Overview of Theta-Composer(Model HTC-Lab)

Fig 4-7. The Mechenical Mechanism of Mixing Condition

Fig 5-1. The first treatment of Mica surface by TiO_2

Fig 5-2. Measurement of Zeta-potential between TiO_2 and Mica

Fig 5-3. SEM Image on the Mica Surface as a function of various time differences.

Fig 5-4. SEM Image on the Modified Mica surface such as 15min treatment

Fig 5-5. SEM Image on the Modified Mica surface such as 45min treatment

Fig 5-6. SEM Image on the Modified Mica surface such as 75min treatment

Fig 5-7. Image Analysis on the Mica Surface as a function of various time differences

Fig 5-8. The experimental results of both physical adsorption and chemisorption by expressed of the exponential equation.

Fig 5-9. Image analysis of both physical adsorption and chemisorption

Fig 5-10. A hysteresis loop in physical adsorption

Fig 5-11. Compare of Adsorption & Desorption Phenomena on the Mica surface using Image Analysis Apparatus

Fig 5-12. The trends of whiteness effects of various time ground

Fig 5-13. Coating Evaluationof Sericite Sulface by 10% Titanium using SEM

Fig 5-14. Coating Evaluationof Sericite Sulface by 20% Titanium using SEM

Fig 5-15. Coating Evaluationof Sericite Sulface by 30% Titanium using SEM

Fig 5-16. Coating Evaluationof Sericite Sulface by 40% Titanium using SEM

Fig 5-17. SEM Image Analysis of coated Sericite and Raw Sericite

Fig 6-1. Mechanism of suspension-porymerization with particles.

Fig 6-2. Mechanism of microcapsulation depending on the characteristics of initiators.

Fig 6-3. Skeletons of reactor.

Fig 6-4. Flow charts of the experimental methods.

Fig 6-5. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators.

Fig 6-6. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators. (continue)

Fig 6-7. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of initiator added.

Fig 6-8. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.)

Fig 6-9. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomet added.

Fig 6-10. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.

Fig 6-11. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.

Fig 6-12. Relationship between the amount of monomer added and the amount of PMMA capsulated on the surface of mica.

Fig 6-13. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA,

Fig 6-14. Electromicroscopy of the mica microcapsulated by PMMA,

Fig 6-15. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA,

Fig 6-16. Electromicroscopy of the mica microcapsulated by PMMA,

Fig 6-17. Relationship between the amount of monomer added and the amount of PMMA capsulated on the surface of mica.

Fig 6-18. Variations of flowability of the mica microcapsulated by PMMA.

Fig 6-19. Variation of wettability of the mica according to surface modification.

Fig 6-19. Variation of wettability of the mica according to surface modification.

Fig 7-1. XRD Pattern of A-Grade Kuemsan Mica

Fig 7-2. XRD pattern of B-Grade Kuemsan Mica

Fig 7-3. XRD Pattern of Haiil No.1 sample

Fig 7-4. XRD Pattern of Haiil No.3 sample

Fig 7-5. XRD Pattern of Haiil Vein sample

Fig 7-6. XRD Pattern of Haiil Lithium Mica

Fig 7-7. The Flowsheet of Processing Recovery of Hail Mica

Fig 7-8. The Flowsheet of General Recovery Processing for Hardrock Type

Fig 7-9. The Flowsheet of Mica concentration process of Hail Mica

Fig 7-10. The Flowsheet of Recovery Prossing of Hong-cheon mica

List of Tables

Table 2-1. Mica Estimated Reservoir Estimation of Korea

Table 2-2. The Demand & Supply Trends of Mica products

Table 3-1. The Abreast motion velocity of Each Particles

Table 4-1. Chemical composition of Mica

Table 4-2. Chemical Analysis of Sericite Ore

Table 4-3. Chemical Analysis of Purified Serisite

Table 4-4. Isoelectric Points of Oxides .

Table 5-1. EDAX Analysis on the Mica Surface as a function of various time differences

Table 5-2. Measurement of Coated Area when using Image Analysis by Laplace Method

Table 5-3. Measurement of Coated Area of Various Time Differences when using Image Analysis

Table 5-4. Inorganic Composition of Baby Powder

Table 5-5. The Main Inorganic Materials of Cosmetic such as Foundation & Compact

Table 5-6. The result of whiteness as a function of various adding additives

Table 5-7. Whiteness effect of various time ground

Table 5-8. Size Distribution (D_{50}) of various time ground

Table 5-9. EDAX peak area of elements with operation time

Table 5-10. The compare of surface modificaton between grinding time and additive added

Table 6-1. The purpose of surface modification of particles.

Table 6-2. Technology for preparation of composite particles.

Table 6-3. Methods of microcapsulation.

Table 6-4. Chemical composition of the sericite.

Table 6-5. Experimental conditions of suspension polymerization.

Table 7-1. Chemical Analysis of Kuemsan Mica Minerals

Table 7-2. Sieve Analysis of KuemSan Mica Minerals crushed

Table 7-3. Sieve Analysis of Dong-jin Mica Minerals crushed

Table 7-4. Chemical Analysis of Hail No.1 Sample

Table 7-5. Chemical Analysis of Hail No.3 sample Crushed

Table 7-6. Chemical Analysis of Hail Vein sample Crushed

Table 7-7. Chemical Analysis of Hail Lithium Mica sample Crushed

Table 7-8. Chemical Analysis of Mica concentrate by using Magnetic Separator

Table 7-9. Chemical Analysis of Mica concentrate by using Wilfley Table

Table 7-10. Chemical Analysis of Hail Mica concentrate

Table 7-11. Lithium Contents of Lithium Mica

Table 7-12. Chemical Analysis of Hong-cheon Mica concentrate

Table 7-13. Chemical Analysis of products recovered by sieving and S-F separation

Table 7-14. Chemical Analysis of Heavy Minerals(Hong-cheon Mica)

정밀화학공업원료 제조 기술연구
(운모, 견운모)

제 1 장 서 언

석영,장석,운모등과 같은 광물은 지각중에 가장많이 분포하고 있으며, 이들 광물은 각종공업용원료로 사용되고 있다. 우리나라의 경우 석영,장석광물들은 이미 오래전부터 활용을 활발히 해오고 있으나, 국내에 부존된운모는 지금까지 공업용 원료로 이용한예가 그렇게 많지 않았다. 운모광물의 경우, 대부분 페그마타이트질 계통의 판운모 등을 가공처리하여 전기,전자용 원료로 이용하는 것이 일반적이지만, 오늘날 각종산업이 발전하고 경제생활이 향상됨에 따라 운모와 관련한 각종재료의 수요가 급증할뿐더러, 재료에 대해 요구한는 물성이 점점 다양화 내지는 복합화되어 원료분체의 조제 또는 전밀가공기술 개발을 요구하고 있다.

본 연구는 이미 1995년도에 이러한 산업적,사회적 요구에 따라 국내에 부존한 운모,견운모 광물의 부가가치 향상을 위하여 정밀화학용 원료로 사용할수 있는 관련기술들을 연구개발하게 되었다. 따라서 1차년도와 2차년도에 걸쳐 국내 운모,견운모광물의 특성,정제 및 처리공정의 적정화를 완료 하였고, 금년도 3차년도에는 정제,미립화된 운모,견운모 광물의 표면개질을 위한 기술개발연구를 실시하게 되었다.

금년도 연구수행내용은 우선 티타늄 산화물제조 공정에 얻을수 있는 부산물인 수산화 티탄을 가지고 정제된 운모산물의 표면처리를 위한 중화흡착반응 연구를 수행하였고, 또한 건식법에의한 운모표면에 이산화티탄분말을 건식복합화하는 기술을 적용하여 연구를 수행하였다. 아울러 이미 개발된 운모,견

운모의 정제 및 미립화기술의 산업화유도를 위하여 현장적을 실험을 수행하였으며,기 개발된 정제 및 미립화기술의 적용확대를 위하여 국내타지역 운모광물을 가지고 적용실험을 수행하였다. 더욱이 운모,견운모광물의 고부가가치화를 위한 첨단소재로서 활용키위하여 고분자 마이크로 캡슐에 의한 운모의 표면개질을 기초 실험연구로 수행케 되었다. 본연구성과를 통하여 기대되는 효과는 분체의 표면개질분야에 관한 기술축적과 국내산 저품위 운모 광물자원의 고부가가치화에 따른 활용도 제고 및 고급관련원료의 수입대체 효과를 기대할수 있을 것이다.

제 2 장 운모의 기능성 화합물 제조

제 1 절 일반 현황

우리나라에서 산출되는 운모의 대부분은 화강암내에서 발달하는 단층 또는 열극을 따라 열수용액이 침투하여 주변의 장석류를 변질시켜 2차적으로 형성된 광상과 페그마타이트맥의 주 구성광물로써 산출되는 것이 보통이다. 이중 운모(Mica)는 얇게 쪼개지며, 질기고, 휠 수 있는 성질,화학적인 내성이 있고 탄성이 있는 판으로서, 큰결정들은 정확하게 절단,천공, 각인 할 수 있기 때문에 판운모라고 하며, 이러한 것은 국내에는 매장량이 극히 적고, 주로 운모편암에 형성된 조운모의 형상으로 존재한다.또한 미세한 입자로 구성된 백운모족의 광물로 견운모는 형성물의 표면이 견사와 같은 광택을 나타내므로 견운모라 부르며, 견운모는 일반적으로 운모광물의 미세광물총칭으로 인식되는 경우가 있기는 하지만 실지의 성인상으로는 매우 미세한 백색운모를 뜻한다.또한, 운모의 매장 현황은 우리나라의 각지에서 운모 편암 내지는 장석 및 점토의 부산물로 매장을 이루고 있으며, 본장에서는 주로 경기, 강원, 경북, 전북 및 충청지역에 매장되어 있는 운모광물을 중심으로 조사한 자료는 다음 표 와 같다.

Table 2-1. Mica Estimated Reservoir Estimation of Korea (단 위 :천톤)

구 분	매 장 량			계
	확 정	추 정	예 상	
견 운 모	0.0	2,151	6,593	8,744
운 모	0.0	3,140	315	3,455
질 석	0.0	486	622	1,100
계		5,777	7,530	13,299

* 매 장 량 ('96년도 12월 기준)

이에 대한 운모광물원료 수급상황은 원료광물의 물동량을 근간으로 하여 수요 및 공급 상황과 내수, 수출 및 생산, 수입 만을 단순 표시하였다. 이는 우리나라의 수요경향으로 비춰어 볼 때 전체 적인 운모 산물에 대한 물량을 중심으로 다음 표 에 정리하였다.

Table 2-2. The Demand & Supply Trends of Mica products

구 분 수		운 모 산 물		비 고
		물 량 (톤)	금 액 (천불)	
수 요	내 수	26,452.9	2,657	
	수 출	920	444	
계			3,101	
공 급	생 산	35,923.1		
	수 입	17,497	10,041	

위에서 언급한바와 같이, 정밀화학산업은 가공제품의 부피가 적고 단위부피당의 가격이 비싸며, 소량생산으로도 높은 부가가치를 창출하는 일련의 화학 처리

이에 본 연구에서 선택한 정밀화학에의 응용되어지는, 운모는 그의 성인에 따라 종류가 많고 광물학적으로는 복잡한 화학성분을 가지는 규산염광물이다. 그의 결정을 따라 자르면 일정한 방향의 판상으로 완전히 벽개되는 특징이 있다. 공업적으로 이용되는 운모는 화학조성상으로 백운모(Muscovite, $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$)와 금운모(Phlogopite, $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$)등이 있으며, 상품명으로는 경질mica, 연질mica의 용어로 각각 사용된다. 또한 경질 mica는 mica고유의 색에 의해 blue mica, green mica의 2종류가 있는데 연질 mica는 amber mica라고도 부른다. 일반적으로 경질 운모는 함유물이 적고, 연질운모에 비해 윤기, 절연성 , 팽창력, 내산성이 우수하다. 운모원광은 대별해서 "Sheet mica"와 석영 및 장석을 혼합하고 있는 "Scrap and Flake Mica"가 있다. Sheet mica는 채굴 후 박리공장에서 mica bloc, film, mica splitting으로 가공선별한다.

Mica block은 두께 0.18mm 이상의 벽개만으로 박리, mica의 원료로 이용되는 외에 그 자체로 전기절연용으로 선호되기도 한다. Film mica는 두께 약 0.025~0.04mm로 condenser film이라고도 한다. Mica splitting은 mica block으로부터 만든 두께 0.015~0.03mm, 크기 1.7cm이상의 mica 박편을 말한다. Mica 두께와 크기의 범위는 종류에 따라 다른데 두께는 전 품종을 통해 상한치와 하한치가 있다. 마찬가지로 크기는 $1.7cm^2$가 하한치이다. 또 Sheet mica를 생산시 다량의 mica scrap이 발생하는데 이를 화학적, 기계적 방법으로 미세한 박리상으로 만들어서 여기에 보강재, 점착제 또는 다른 첨가물을 사용해서 지성 mica를 만들기도 한다.

세계적인 수요현황을 조사하여 검토결과 화장품, 향료, 촉매 등이 향후 시장을 주도하며, 염·안료분야에서도 이 분야의 무기안료 사용량의 증가를 감안할 때 성장을 주도하는 분야임을 알 수 있다. 이는 평균성장 5%를 상회하는 수치로서

정밀화학분야의 높은 성장률을 볼 수 있다. 또한, 우리나라도 역시 의학, 화장품, 향료, 촉매제들이 정밀화학제품의 수요를 주도하고 있으며, 세계적으로 2,000년대까지 연평균 5%의 꾸준한 증가량을 보이고 있으나, 우리나라의 상황으로 보았을 때, 정밀화학제품의 수요는 연평균 16%이상의 높은 성장을 기록하고 있으며, 특히 화장품 및 촉매제로서의 수요 증가량은 연평균 20%를 상회하고 있는 실정으로, 이러한 상황에 있어서, 우리나라 정밀화학 산업의 가장 큰 문제점은 정밀화학 산업의 양대 핵심기술인 중간 화합물과 원제 제조 기술이 취약하여 중간화합물과 원제의 80%이상을 수입에 의존하고 있다는 점이며, 또한 원제와 중간화합물의 단위 물품당 국내시장이 협소하여, 민간차원에서의 핵심기술을 개발하여 상용화하기에는 산업경제적인 면으로 보았을 때 어려움이 크다는 점이다.

이 결과 우리나라 정밀화학 산업계는 많은 로얄티를 주고, 선진 해외 신기술을 도입하고 있으며, 그나마도 첨단기술은 선진국들이 기술이전을 기피하여 기술도입이 어려워지고 있는 실정이다. 이러한 문제점들은 정밀화학 중간화합물기술개발의 취약에 따르는 문제와 직결되는 것으로써 정밀화학 중간화합물 개발부진은 관련산업의 부가가치의 향상과 제품고급화를 통한 국제경쟁력을 강화하는데 큰 제해요인으로 대두 될 뿐만 아니라 상당부분의 정밀화학 중간화합물이 국내에서 생산, 공급되지 못함에 따라 우리나라 정밀화학 산업 분야의 기술개발은 중간화합물 및 원료 재료 생산 등의 기술에 있어서 핵심기술의 자체 개발과 신물질 창출 연구능력을 선진국 수준으로 끌어올리는데 기술개발의 초점이 맞추어 져야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 정밀화학공업 분야 중 안료, 도료, 촉매제 및 화장품 공업에서의 중간 화합물 내지 원료 소재로 사용하는 천연 무기광물을 이용하여 고부가가치 상품화하기 위한 기술개발에 목표를 두었으며, 금번 연구에서는 운모, 견운모의 원료 정제시료에 대한 정밀화학 분야에서 중간제로서의 사용

을 위한 분체표면에 물성개질을 통한 예비 기초 실험중 습식중화침전법에 의한 운모의 표면개질을 행하였다.

제 2 절 기술 현황

고성능 혹은 고도기술 응용이라 부르는 요업체의 새롭고 중요한 이용은 특별한 특성을 지닌 특별한 요업 분말을 제조하기 위한 새로운 기술에 많은 관심을 자극하고 있다. 추구되는 특성들은 99.9%이상의 순도, 정밀하게 조절되어 재현될 수 있는 도판트를 포함한 화학조성, 원자 규모상의 화학적 균질성, 그리고 정밀하게 조절되고 일관된 마이크론 이하의 입자 크기등을 포함한다. 일부 응용에서는 특별한 입자모양이 목표일 수 있다. 살험실에서 준비된 여러 화합물들은 광범위하다. 비록 요업체들이 수년동안 실험적인 규모로 특수한 분말들로부터 생산되어 오고 있지만 상대적으로 몇몇 이런 특수한 분말들은 공업적 공정에서는 거의 사용되지 않고 있다. 그러나 광섬유 및 후막 전자 요업체 같은 제품에 대한 특수한 재료의 성공적인 응용, 그리고 더욱 고급화된 요업체에 대한 커다란 잠재적인 시장성은 공업적 제조에 대하여 이 기술들에 대한 관심과 평가를 중시하고자 이에 대한 기능성 재료의 활용을 위하여 행하여 질 수 있는 방법을 우선 고찰하였다.

1. 화학적 용액 방법으로부터의 기능성 재료화

화학적 용액 기술은 순도와 미세한 크기의 분말을 얻기 위한 비교적 편리한 방법을 제공한다. 먼저, 관심 있는 양이온을 지닌 적절한 액체 용액이 준

비되고 분석된다. 고체 입자 상은 석출, 용매 증발, 혹은 용매 추출에 의하여 만들어 질 수 있다. 편석은 석출물 혹은 젤(gel)상 안의 이온을 결합시키거나, 혹은 미시적 방울로부터 몇 밀리초 안에 용매를 추출함으로써 최소화한다. 고체상은 보통 비교적 낮은 온도에서 융용 없이 하소에 의하여 분해될 수 있는 염들이다. 다공성의 부스러지기 쉬운 하소체는 비교적 쉽게 마이크론 이하로 분쇄된다.

가. 석출법

고전적 습식 정량분석에서 사용되는 화학적 석출법들은 여러 종류의 무기염들을 제조하는 데 사용될 수 있다. 화학적 침전제를 용액에 첨가하거나 혹은 온도나 압력의 변화는 용해도 한도를 감소시켜 침전이 일어나게 할 수 있다. 침전은 핵생성과 성장에 의해 일어난다. 입자의 특정한 표면에 흡착된 용액내의 불순물 이온들은 그들의 성장속도에 영향을 준다. 특정한 결정학적 방향을 따라 비교적 느린 성장속도는 석출 입자들이 비등축성 형태를 갖게 한다. 높은 과포화도는 핵생성 속도를 증가시키고 작은 입자 크기를 만드나, 석출이 매우 빠르다면, 이들 외부입자들이 입자 안에 흡수되는 경향이 있다. 조절된 석출물을 얻기 위하여서 혼합속도와 온도가 제어되어야 한다. 용액내의 양이온들이 같은 크기이고 화학적으로 비슷할 때, 고용체 안에 양이온들을 포함하는 염의 석출이 일어날 것이다. 이것들을 공침이라 부른다. 불균일 석출시, 염 안의 이온농도는 용액 안의 것과 다르며 공침물의 조성은 석출이 진행됨에 따라 변할 것이다. 덜 용해되는 동형이질물(isomorphs)이 염 안에 농축되는 경향이 있다. 연질 페라이트의 제조를 위해 옥질산제이철(ferrous oxalates)의 공침이 Gallagher등에 의하여 연구되었다. 이는 니켈-

철을 고용한 옥살산염을 가열된 황산염 수용액 안에 뜨거운 옥살산 암모늄을 첨가 혼합시 석출된다.

$$NiSO_4 + 4FeSO_4 + 5(NH_4)_2CO_4 \cdot H_2O \xleftrightarrow{H_2O(20℃)}$$
$$5Ni_{0.2}Fe_{0.8}C_2O_{4(s)} \cdot 2H_2O + 10NH_4^+ + 5SO_4^{2-} \qquad (2.1)$$

500℃보다 낮은 온도에서 공기 중의 옥살산염의 열분해는 잘 규착화된 니켈 페라이트 화합물을 생성하며 다음 반응에 의해 기술된다.

$$3Ni_{0.2}Fe_{0.8}C_2O_{4(s)} \cdot 2H_2O + \frac{4+x}{2}O_2(g)$$
$$\rightarrow Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_{4(s)} + xCO_{(g)} + (6-x)CO_{2(g)} \qquad (2.2)$$

염 결정 안에서 원자 크기의 혼합도는 미세한 입자 크기의 페라이트의 직접 형성을 가능하게 한다.

어떤 경우에는 두 양이온들을 지닌 특수한 화합물을 석출시키는 것이 가능하고 석출물의 조성은 용액내 이온의 농도와는 관계없이 일정한 것이다. 후자의 예는 다음의 반응에 의해 형성되는 $Ba(TiO(C_2O_4)_2) \cdot 4H_2O$이다.

$$BaCl_2 + TiCl_4 + 2H_2C_2O_4$$
$$\xleftrightarrow{H_2O(20℃)} BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O + 6H_3O^+ + 6Cl^- \qquad (2.3)$$

바륨타닐린 옥살산염의 열분해는 미세한 입자크기와 혼합도 때문에 비교적

낮은 온도(700℃)에서 티탄산 바륨을 간접적으로 생성시킨다. 즉,

$$BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O_{(s)} \xleftrightarrow{(25\sim225℃)} BaTiO(C_2O_4)_{2(s)} + 4H_2O_{(g)} \quad (2.4)$$

$$BaTiO(C_2O_4)_{2(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xleftrightarrow{(225\sim456℃)} BaCO_{3(S)} + TiO_{2(S)} + CO_{(g)} + 2CO_{2(g)} \quad (2.5)$$

$$BaCO_{3(S)} + TiO_{2(S)} \xleftrightarrow{(465\sim700℃)} BaTiO_{3(S)} + CO_{2(g)} \quad (2.6)$$

혼합된 알콜시화물(alkoxides)의 가수분해는 입자 크기가 20nm 보다 더 미세한 여러 종류의 산화물을 만드는데 사용되고 있다. 물이 알콜시화물 바륨 이소프로폭사이드 $Ba(OC_3H_7)$와 티타늄 아밀옥사이드 $Ti(OC_5H_{11})$의 알콜 용액 속으로 첨가 혼합될 때, 동시적인 가수분해는 다음반응에 의해 티타늄 바륨을 생성한다.

$$Ba(OC_3H_7)_{2(soln)} + Ti(OC_5H_{11})_{4(soln)} \xleftrightarrow{H_2O(20℃)} BaTiO_{3(POWDER)} + 2C_3H_7OH_{(soln)} + 4C_5H_{11}OH_{(soln)} \quad (2.7)$$

여러 다른 종류이나 화학적으로 비슷한 이온들을 지닌 산화물들은 과잉의 침전제 안에 이온의 용액을 첨가혼합 시킴으로써 제조될 수 있다. 매우 높은 과포화도는 모든 이온들의 빠른 석출을 일으킨다. 석출 계 및 조건들이 재현성 있는 석출물을 얻기 위하여 잘 조절되어야 한다. 이 중요한 변수들은 용액의 농도, pH, 혼합 및 교반 속도, 그리고 온도이다. 석출물들은 여과 전에 소화, 세척 그리고 어떤 경우엔 재석출에 의하여 정화된다. (Fig2-2). 소화는

석출물들이 용액안에 있는 동안 더 작은 입자들을 소모하여 더 큰 입자로 자라는 것이다. 비표면적이 감소함에 따라서 표면흡착된 불순물들은 감소한다. 만일 입자 위의 용액막 안에서 다른 이온을 석출시킴 없이 표면에 흡착된 불순물들이 제거된다면, 세척은 순도를 향상시킬 것이다. 맑은 용액 안에서 재용해와 재석출은 부 불순물(minor impurites)의 농도를 감소시킨다. 명반(alum) $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$가 뜨거운 수용액에 용해된다. 냉각시 형성되는 재석출된 명반은 낮은 온도의 알칼리와 전이 금속 불순물을 갖는다.

$$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O_{(impure)} \xleftrightarrow{H_2O(heat)} \text{solution}$$

$$\text{solution} \xleftrightarrow{(cool)} NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O_{(purified)} + H_2O_{(impure)} \quad (2.8)$$

이 방법은 순도가 99.995%가 넘는 알루미나를 상업적으로 생산하는데 사용된다. 석출방법은 마이크론 이하 크기의 고순도 산화물 분말을 제조하기 위하여 널리 연구되어 오고 있다. 2nm정도의 작은 입자크기가 몇몇의 계에 대하여 제조되고 있으며, 이들은 상업적 촉매로서 사용되고 있다. 석출방법들은 더욱 고급화된 페라이트의 공업적 생산을 위하여 현재 고려되고 있다.

제품을 통칭하는 말로서, 이는 다품종 소량생산 체제를 갖추면서도 높은 부가가치를 얻을 수 있는 생산제품을 말한다. 또한 정밀화학공업에서의 원료광물의 정제에서 부가가치상품까지의 일반적인 품위향상 및 제품계통도는 다음 Fig 2-1과 같다.

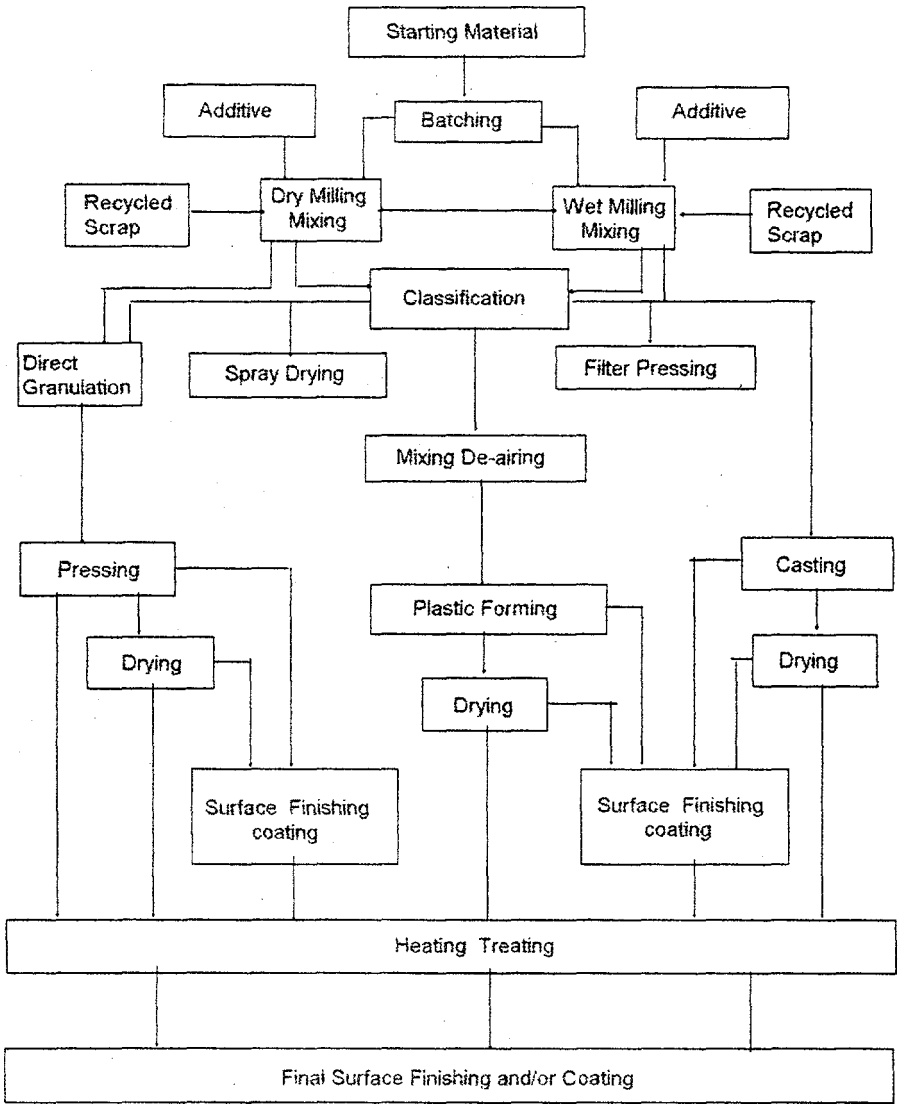


Fig 2-1. General Surface Treatment Processsing Flow Diagram

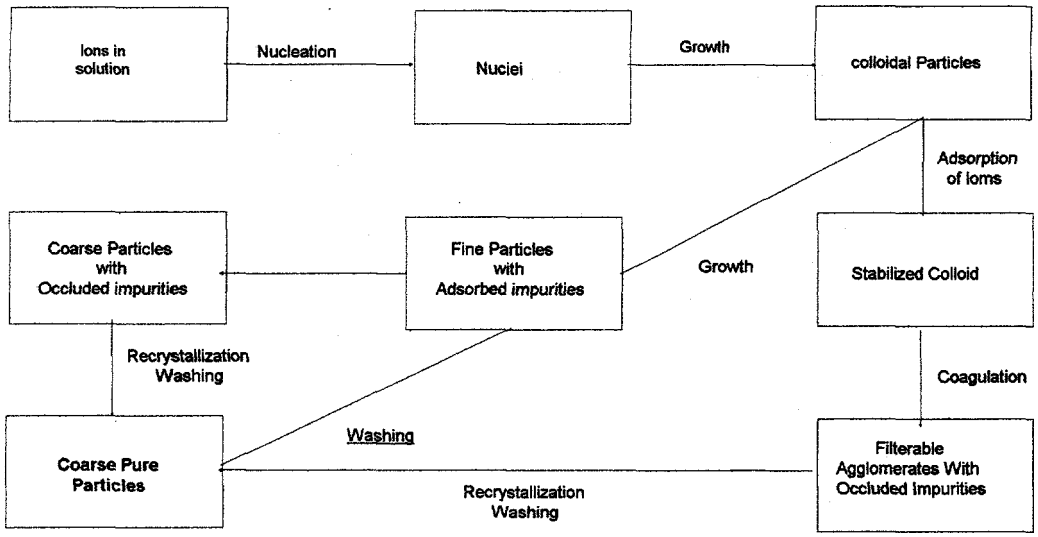


Fig 2-2 Processing flow diagram for the preparation a pure precipitation

나. 용매증발 및 추출법

특수한 분말을 제조하는데 사용되는 다른 한 방법은 관심있는 이온들을 지닌 용액들을 미시적 부피로 분산시킨 후에 증기로서 용매를 제거하여, 염을 형성시키는 것이다. 다성분계에 대하여 성분들이 대략 같은 용해도일 때 혹은 염이 매우 빨리 형성될 때만 원자 크기의 균질성의 유지가 가능하다.

분무건조(spray drying)는 직경이 10~20μm인 염의 입자를 제조하는데 사용되고 있다. 몇 밀리초 안에 일어나는 빠른 건조는 편리를 감소시킨다. 이 방법은 혼합된 황산염들로부터 페라이트 제조 및 혼합된 질산염들로부터 Mg-안정화된 베타 알루미나의 제조에 대하여 좋은 결과를 준다는 것이 보고되었다. 다공성 하소 응집체들은 쉽게 성분입자들로 분쇄된다고 보고되어

있다. 이 일반적 과정의 한 변화는 건조와 하소를 한 단계로 변화시키기 위하여 고온 노(furnace)에서 용액을 분사시키는 것이다. 가열 속도가 초당 수백도 이기 때문에 염이 비교적 낮은 온도에서 분해될 때만 완전한 분해가 일어난다. 응결되지 않은 마이크론 이하의 마그네시아 입자가 아세테이트 용액의 분무 열분해로부터 제조되었다.

$$Mg(C_4H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O_{(s)} \xleftrightarrow{H_2O(20℃)} \text{solution}$$

$$\xleftrightarrow{air(500℃)} MgO_{(S)} + CO_{2(g)} + CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \qquad (2.9)$$

사용되고 있는 다른 방법은 화학용액을 셀룰로오스와 같은 마이크로 다공질 유기 재료 안으로 흡착시키는 것이다. 유입된 섬유는 처음에 열분해된 후 조절된 분위기에서 하소된다. 다공성 응집체는 쉽게 분쇄된다. 이 방법은 여러 종류의 산화물, 탄화물 및 금속의 콜로이드 크기의 입자나 혹은 섬유를 생산하는데 사용되고 있다. 용매를 추출하기 위한 다른 방법들은 용액을 불공용의 건조시키는 액체(immiscible desicating liquid)안으로 분무(액체/액체, 건조) 혹은 증발시키기 위하여 뜨거운 불공용 액체 안으로 분무하는 것을 포함한다.

동결건조에서(freeze-drying)에서, 염 용액은 핵산(hexane)(-60℃) 같은 차가운 액체 안으로 분무되어 염과 얼음으로 빨리 동결된다. 용매는 압력과 온도를 천천히 증가시킴으로서 삼중점 이하의 압력에서 용매가 승화된다. 균질한 염의 하소는 좋은 소결성을 지닌 마이크론 크기의 분말까지 분쇄되는 다공성 응결체를 만든다.

다. 졸-겔 법

졸-겔 공정(sol-gel processing)은 특수한 분말의 제조를 위하여 그리고 얇은 피복(coating) 및 주입물 혹은 압출물을 성형하기 위하여 커다란 관심을 끌고 있다. 졸-겔 공정에서, 졸(sol)인 현탁액 안의 콜로이드 입자들이나 분자들은 액체와 혼합되며 그들은 서로 연결되어 겔(gel)이라 부르는 연속적인 망목을 만든다. 중합은 화학적 확산과 편리를 크게 제한한다. 겔은 건조되고 하소된 후 분말형태로 분쇄된다.

실리카 겔은 건조되고 다음의 반응에 의하여 나타내었듯이 용액 안에 알콜시화물 테트라에틸 오소규산염(tetraethyl orthosilicate)의 가수분해와 중합에 의하여 생산된다.

$$(OC_2H_5)_4Si + H_2O \xleftrightarrow{hydrolysis} (OC_2H_5)_3SiOH + C_2H_5OH \quad (2.10)$$

$$(OC_2H_5)_3SiOH + OH^- \xleftrightarrow{dehydration} (OC_2H_5)_3SiO^- + H_2O \quad (2.11)$$

$$(OC_2H_5)_3SiO^- + (OC_2H_5)_3SiOH \Leftrightarrow (OC_2H_5)_3SiOSi(H_5C_2O)_3 + OH^- \quad (2.12)$$

중합된 겔은 티타늄과 지르코늄 에스테르와 같이 단순하거나 혹은 혼합된 알코올 시화물의 가수분해에 의하여 역시 형성될 수 있다. 수화된 알루미늄 혹은 철 산화물의 수용성 졸이 탈수제와 함께 혼합될 때 역시 겔이 형성될 수 있다. 수소 결합된 알루미나겔은 수성 보에마이트(boehmite) AlO(OH) 졸을 아세톤과 혼합함으로서 생성된다. 이 방법은 티타니아 및 산화 지르코늄 분말을 생산하는데도 역시 사용된다. 구연산염(citrate) 공정에서, 구연산이 준비된 염 용액에 첨가된다. 점성액체로 부분적인 알코올이 탈수된 후에 노(furnace) 안으로 분무함으로서 더욱 잘 탈수되고 분해된다.

2. 증기상 반응으로부터의 기능성 재료화

증기상 반응은 특수한 산화물과 비산화물 분말을 만드는데 사용되고 있다. 다음 반응에 의해서 티타니아 형성에 대하여 나타났듯이, 산화물들이 고온에서 금속 염화물과 수증기를 반응시킴으로써 형성될 수 있다.

$$TiCl_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightarrow TiO_{2(S)} + 4HCl_{(g)} \qquad (2.13)$$

알콜에 용해된 염은 복합 산화물 분말을 생성시키기 위해 분무 버너 안에서 열분해된다. 또한 미세한 산화물 분말이 증발된 금속을 산화시킴으로써 역시 생성된다.

질화규소 분말은 1000℃ 이하의 플라즈마 상에서 사염화 실리콘과 암모니아를 반응시킴으로써 형성된다.

$$3SiCl_{4(g)} + 4NH_{3(g)} \rightarrow Si_3N_{4(S)} + 12HCl_{(g)} \qquad (2.14)$$

$(CH_3)_2SiCl_2$와 CH_3SiH_5 증기의 열분해 역시 고순도 탄화 규소 SiC를 생산하는데 사용된다.

증기상 방법은 큰 부피의 기체안에 실린 마이크론 이하 크기의 잘 분산된 입자들을 생산한다. 크고 복잡한 수집 장치들이 분말을 제거하기 위해 필요하다.

3. 기타 응용기술

혼합된 산화물 입자들의 고상반응과 특수한 화학 방법들 사이의 약간 중

간적인 방법들은 증가된 경비와 향상된 균질성 사이의 절충안을 제공할 수 있다. 산화물 분말 혹은 젤의 혼합물은 1~100MPa의 압력을 가진 증기 하에서 180~700℃까지 가열할 때 결정질의 혼합된 수산화 화합물을 형성할 수 있다. 미세한 결정립 크기의 혼합된 산화 화합물이 비교적 낮은 온도에서 하소시 형성된다. 수열합성(hydrothermal synthesis)이라 부르는 이 방법은 여러 종류의 혼합된 산화 화합물을 생산하는데 사용되고 있다.

보통 염의 분해는 비교적 미세한 반응성 생산물을 만든다. 알칼리 토족 탄화물과 알루미늄 혹은 철 수산화물 혹은 비슷한 온도에서 분해되는 염들의 혼합물은 비교적 낮은 온도에서 미세한 입자 크기의 혼합된 산화 화합물을 생성시킨다. 질화규소와 규소 알루미늄 질화산물(oxynitride)은 고온의 질소 분위기에서 분리된 산화물 입자들을 가열함으로 생산된다.

특수한 화학적 방법이 미세한 분말 혹은 젤을 도핑 하는데 사용될 수 있다. 화학 용액 안에 분말을 분산시킨 후 석출 혹은 젤화반응은 표면 위에 도판트를 석출시키거나 움직이지 못하게 할 수 있다. 건조 후 비교적 낮은 온도에서 가열시 생성되는 도핑된 분말은 더 미세하며 응결제를 분산시키기 위한 분쇄가 덜 요구된다.

제 3 장 이론적 고찰

제 1 절 일반적 흡착특성

1. 평형 흡착측정

평형흡착측정결과를 표시하는데는 등온 흡착선이 많이 사용된다. 등온흡착식은 일정온도에 있어서 흡착질의 농도 C와 흡착제의 단위질량당 평형 흡착량 q와의 관계를 나타낸 것이다. 통상 C의 단위[g-흡착질/㎤-용액], q의 단위는 [g-흡착질/g-흡착제] 가 사용된다. 흡착질의 양을 mol등 다른 단위로 나타내는 경우도 있다. 수용액 중에서 하나의 성분이 선택적으로 흡착될 때의 등온 흡착선은 다음에 열거하는 것과 같이 여러 식에 의해서 나타난다.

비가역평형식 (직각 평형식)	$q = Ko$
헨리식	$q = HC$
Freundlich식	$q = KC^{\beta}$
Langmuir식	$q = \frac{q_m kC}{1 + kC}$
Radke-Prausnitz 식	$q = \frac{q_m kC}{1 + kC^{\beta}}$

액상흡착에 관해서 흡착되기 쉬운 용질이 용해도가 그다지 크기 않은 용매에 흡착될 때에는 BET법이 적용된다. 그러나, 보통 Freundlich식이 근사적으로 성립한다.

제 2 절 생성된 이산화 티탄의 운모 표면에서 흡착

1. 침강

보통 크기가 매우 작은 물체는 공기 중에 부유되어 잘 떨어지지 않는다는 사실을 경험적으로 알고 있다.

반경 r, 밀도 ρ의 구상입자가 밀도 ρ' 의 매질중에 있어서, 하향 침강한다고 가정한다. 이 입자에 작용하는 힘 F는 중력과 부력의 차이에서 기인하며, 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho')g \tag{3.1}$$

힘 F로 인하여 침강이 가속되어 속도가 커지게 되고, 이에 비례하여 매질로 인하여 작용하는 항력 R도 커지게 된다. 그래서 최종적으로 F와 R이 같아지는 시점에서 입자가 일정한 속도 V로 침강하게 되는 것이다. Stokes는 이 경우, 항력 R을 다음 식으로 나타내었다.

$$R=6\pi\eta' rV \tag{3.2}$$

여기서 η' 은 매질의 점도를 나타낸다. 식 1.1, 식 1.2의 두 식에서 F=R로 하면, 최종속도 V를 다음의 Stokes의 식으로 나타낼 수 있다.

$$V=\frac{2}{9}r^2(\rho-\rho')\frac{g}{\eta'} \tag{3.3}$$

위 식을 사용하여 1기압의 공기 중에서의 이산화티탄의 침강속도를 계산할 수 있다. 일반적으로 이산화티탄의 밀도 ρ는 물보다 약간 큰 정도이고, 공기의 밀도 ρ'은 20℃에서 0.001205g/㎤으로 매우 작은 값이다. 그리하여 $\rho-\rho'$을 1g/㎤으로 근사시키면, g=980(cm/s^2), $\eta'=1.81\times10^{-4}$ dyn · s/㎠ (20℃의 공기)를 대입하여, 다음의 간단한 식으로 V를 계산할 수 있다.

$$V=1.2r^2\times10^6 \quad (cm/s) \tag{3.4}$$

여기서 이산화티탄이 모여 어떤 집합체를 형성하여 반경이 예를 들면 3배로 된다고 하면, (3.4)식 을 고려하여 볼 때 V는 반경의 2승에 비례하여 커지므로 침강속도는 9배가 된다. 역으로 입자가 더 작아진다면 (r<~0.1㎛), Brown 운동의 영향을 무시할 수 없게 된다.

한편, 수중의 이산화티탄을 고려하자면 이산화티탄의 밀도가 물보다 약간 큰 정도여서 중력과 부력이 거의 같은 크기로 작용하게 된다. 이 때 침강속도는 극히 작아져서, 이산화티탄 부유도의 안정성을 크게 하는 요인이 된다. 이 경우 이산화티탄의 집합으로 하여 침강을 시키는 방법을 생각할 수 있다.

2. Brown 운동

Brown 운동은 영국의 Robert Brown이 수중의 화분입자의 불규칙한 운동을 보고 명한 것에서 유래한다. 이 불규칙한 운동(Brown 운동)은 미립자의 자발적인 운동에서 기인하는 것이라 할 수 있다.

어떤 매질중에 질량 m의 입자가 있다고 가정하면, 이 입자에는 주위에 매질분자가 충돌하고 있다. 이 충돌에너지는 온도가 상승함에 따라 커지게 되고 입자

의 움직임도 활발하게 된다. 이 때 입자는 매질분자와의 충돌로 인해 열적평형 상태에 이루게 되어, 평균병진에너지는 (3/2)kT (k: Boltzmann 상수, T: 절대온도)로 생각할 수 있다. 한편, 입자의 평균병진운동속도를 v라하면, 이 에너지는 $(1/2)mv^2$으로 나타낸다. 두 에너지는 동일한 현상을 각각의 표현방식만 달리하여 나타낸 것이므로 본래 동일한 값을 갖는다. 즉

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \tag{3.5}$$

다시 쓰면,

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{3.6}$$

위 식 중 입자질량 m이 작을수록, 온도가 높을수록, Brown운동의 속도와 병진운동속도가 커지는 것을 알 수 있다. Table 3-1에 여러 종류의 입자의 질량에 대하여 20℃에서의 병진운동의 속도를 나타내었다.

Table 3-1. Tge Abreast motion velocity of Eachh Particles

입 자	입자질량 (g/개체수)	(g/아보가드로수)	병진운동 속도
수소	3.35×10^{-24}	2.016	1900m/s
미립자 (이산화티탄)	1.66×10^{-19}	10^{5}	8.54m/s
미생물	1×10^{-12}	6.023×10^{11}	0.00348m/s

예를 들어 Brown 운동을 하고 있는 입자가 시간 t내에 N회 운동의 방향을 변화시킨다고 하면, 1회 방향이 변화하여서 다음 번 방향이 변할 때까지의 평균거리 L을 진보한다고 하자. 이 때, 만약 운동의 방향이 변하지 않는 입자는 시간 t가 경과한 후에 N×L이동이 가능하지만, 실제로는 그렇지 않기 때문에 입자는 위 거리와 0의 중간 값을 가지게 된다. 다수의 입자에 대해서 보면 이러한 평균적인 이동거리를 $\bar{L}$이라 하면, $\bar{L} \propto N^{0.5}$, $\bar{L} \propto t^{0.5}$로 알려져 있다. 결국, 시간 t가 10배라 해도 $\bar{L}$은 $10^{0.5}$배가 되는 것이다. 이 관계는 확산계수 D를 사용하여 Brown운동에 관련지어 Einstein의 법칙을 언급할 수 있다.

3. Brown 운동과 확산

일반적으로 물질은 고농도에서 저농도로 확산되어, 충분한 시간이 경과한 후에는 농도차가 거의 없어지게 된다. 이 확산이라고 하는 현상은 Brown 운동에 의하여 일어나는 것이다.

예를 들어 단위 단면적의 파이프중의 일부를 가정한다. 파이프 중에는 균일한 크기의 입자가 매질중에 분산되어 있다. 이 단면 Q에서 좌우로 L거리에 단면 P, R까지의 영역을 A, B, 입자밀도를 Na, Nb 로 한다. 각 입자는 Brown운동에 의하여 평균적으로 L정도 이동하는데 필요한 소요시간을 t로 한다. 이 때, Q에서 L이상 돌아다니는 입자는 t내에 Q에 도달할 수 없지만, L이내의 경우 입자는 시간 t내에 도달하여 난류영역에 대한 전반적인 유추가 가능하다.

A, B 영역중의 총 입자수 NaL중, 시간 t내에 Q를 통과하여 b영역으로 이동하는 입자수Qab는 (1/2)NaL로 할 수 있다. 이와 같이 B영역에서 A영역에서 시간 t내에 이동하는 입자수 Qba는 Qab의 경우와 동일하게 간주하여 (1/2)NbL로 할 수 있다.

Q를 통과하여 A에서 B로 이동하는 순입자수Qn은 위의 경우를 고려한 입자수의 차이로 얻을 수 있다.

$$Qn = Qab - Qba = \frac{1}{2}(Na - Nb)L$$

$$= \frac{1}{2}\frac{Na - Nb}{L}L^2 = -\frac{1}{2}\frac{Nb - Na}{L}L^2 \qquad (3.7)$$

여기서 L을 매우 작은 값으로 가져가면 Na-Nb도 매우 작은 값을 갖게 되어, 위 식은 다음과 같이 바꿔 쓸 수 있다.

$$Qn = -\frac{1}{2}\frac{dN}{dL}L^2 \qquad (3.8)$$

한편, Qn은 농도구배 및 시간에 비례한다는 것을 표현한 Fick 제1법칙으로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$Qn = -D\frac{dN}{dL}t \qquad (3.9)$$

여기서 D는 확산계수이다.

결국 Qn을 통한 Brown운동에서 출발하여 얻은 식과 확산계수를 통하여 얻은 식은 서로 같다고 할 수 있다. 이 두 식을 등식으로 하면 다음과 같다.

$$-\frac{1}{2}\frac{dN}{dL}L^2 = -D\frac{dN}{dL}t$$

$$L = \sqrt{2Dt} \qquad (3.10)$$

4. 계면 및 이산화티탄에 작용하는 힘

고체, 액체, 기체 등 다른 것과 명확하게 구별지을 수 있는 물질의 상태를 상이라 부른다. 계면은 이러한 2개의 상의 경계이다. 이 때 2개의 상간의 전위차가 존재하여, 전자나 이온 등의 하전입자가 한쪽의 상에서 다른 쪽으로 이동하여 안정화된다. 일반적으로 한쪽의 상이 용액일 경우, 계면은 음전하를 갖는 경우가 많다. 이는 양전하 갖는 양이온이 음전하를 갖는 음이온보다 수화되기 쉽기 때문이다. 수중에 현탁되어 있는 이산화티탄의 계면도 일반적인 조건하에서는 양전하를 갖는다.(그림 3-1)

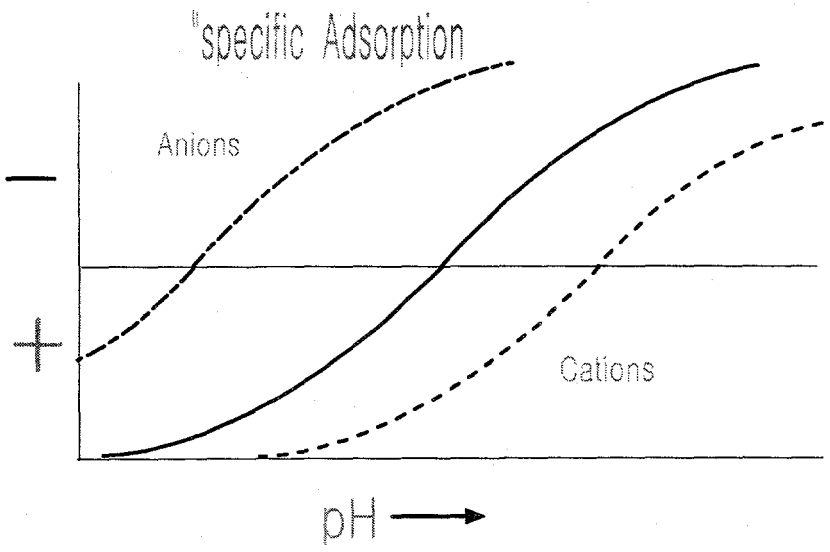


Fig 3-1. Specific adsorption of counterions in the stern layer changes the IEP in contrast to nonspecific adsorption

물체의 크기가 매우 작은 경우 비표면적이 커지기 때문에 표면의 성질이 중요

하다. 마찬가지로 크기가 작은 미립자도 표면전하에 기인한 전기적 상호작용에 큰 영향을 받고 있다. 한편 계면에서는 표면전하로 인한 힘 외에도 다른 종류의 힘이 작용한다. 이 중에는 물질을 구성하는 분자간에 작용하는 힘 (반데어발스 힘)이 중요하다. 표면이 기본적으로는 하전수가 0인 pH값을 등전점으로 하고, pH가 낮은 쪽을 양전하, 반대로 pH가 높은 쪽을 음전하를 갖는 것으로 한다.

5. 전기2중층

하전입자의 주위에는 전기 2중층이 형성되어 있다(그림 3-2). 여기에 외부전압를 걸었을 때 하전입자는 전기 2중층에 존재하는 특정한 전위 (ζ-전위)에 기인하는 전기력으로 인하여 이동한다. 이 현상을 이용하는 하전입자의 제타전위를 측정할 경우, 이 방법이 이산화티탄에도 적용가능하다. 이 방법에 의해서 얻어지는 ζ-전위값은 ψ_0이 아니고 ψ_δ에 가까운 값이다. 그래서 하전입자가 움직일 때 그 주변에 강하게 흡착되는 이온은 입자와 함께 움직이지만, 약하게 흡착되어 있는 이온은 분리되어 움직이는 경향이 있다. 여기서 발생하는 면은 Stern면 가까이에서 발생한다고 여겨진다.

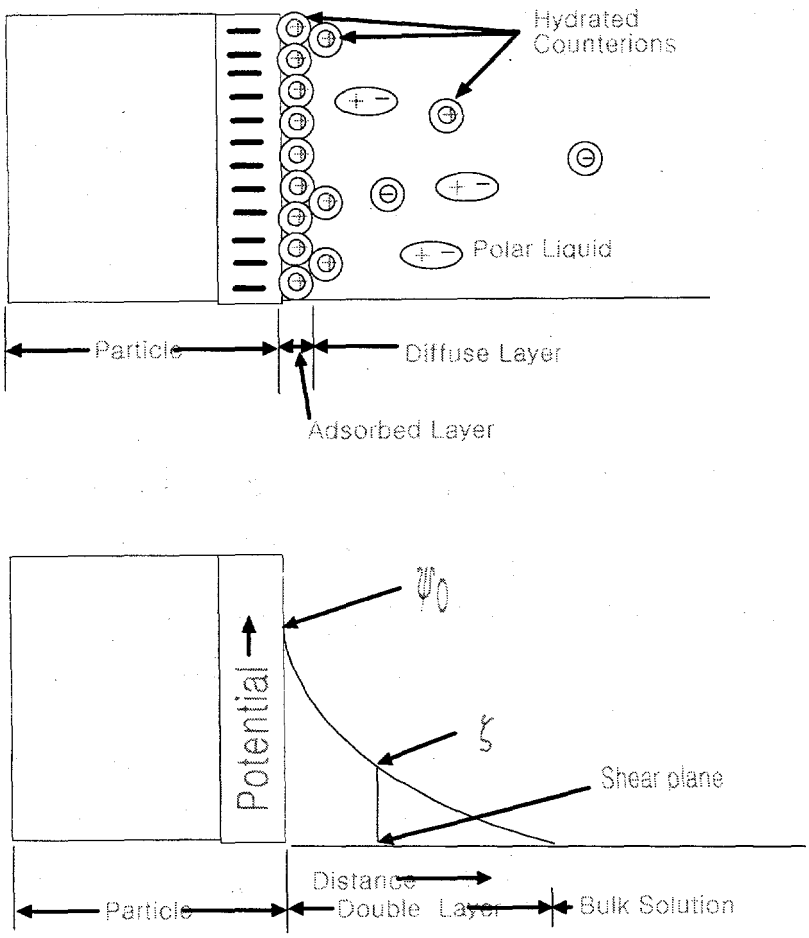


Fig 3-2. Electrical double layer model for particle charging in a polar liquid and Gouy-chapmamn profile of the electrical potential.

하전입자가 외부전기장 중에서 이동할 때의 속도, 즉 전기영동속도는 전기장의 세기 및 입자의 제타전위에 비례하고 역으로 매질의 점도에 반비례한다.

$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi(300)^2 \eta} \tag{3.11}$$

위 식은 Smoluchowski의 식이라고 알려져 있다. η과 ε는 매질의 점도 및

유전상수, E는 전기장의 세기, ζ는 입자의 제타전위이다.

이산화티탄은 통상의 조건하에서는 표면이 양으로 하전되어 있어서, 단순히 음으로 하전된 표면과는 전기적 인력이, 역으로 양전하를 가진 표면과는 전기적 반발력이 작용할 것이라 생각할 수 있다. 그러나, 이것은 정확한 사실은 아니다. 수용액 같은 매질 중에서는 하전입자는 주변에 전기적 2중층이 형성되어 있기 때문에 하전입자간에 작용하는 힘은 여러 가지 입자의 전기 2중층간의 상호작용이라는 형태로 나타낸다.

음전하를 가진 반경이 a1, a2인 2개의 구형입자가 수용액중에 서로 근접한 거리를 두고 현탁되어 있는 경우를 가정하자(Fig 3-3). 이 입자들은 주위에 전기 2중층이 존재하고 있다. 여기에서 반발력이 작용하는데, Stern면간의 최소거리가 h라고 하면, 전기적 상호작용으로 인한 반발에너지 Vr을 표시하면, 다음과 같은 식으로 기술된다.

$$V_{R^{\phi}} = \frac{\varepsilon a_1 a_2}{4(a_1+a_2)}(\psi_{13}^2+\psi_{23}^2)[\frac{2\psi_{13}\psi_{23}}{(\psi_{13}^2+\psi_{23}^2)} \ln\frac{1+\exp(-xh)}{1-\exp(-xh)} + \ln(1-\exp(-2xh))] \tag{3.12}$$

$$V_{R^{\phi}} = \frac{\varepsilon a_1 a_2}{4(a_1+a_2)}(\psi_{13}^2+\psi_{23}^2)[\frac{2\psi_{13}\psi_{23}}{(\psi_{13}^2+\psi_{23}^2)} \ln\frac{1+\exp(-xh)}{1-\exp(-xh)} - \ln(1-\exp(-2xh))] \tag{3.13}$$

여기서, ψ_{13}, ψ_{23}은 매질3중의 입자 1, 2 의 Stern전위를 나타낸다.

식(3.12)은 입자가 근접하여 전위가 일정한 경우, 식(3.13)은 입자전하밀도가 일정한 경우를 나타낸다. 대부분의 경우 Stern전위는 측정가능한 ζ전위로 바꾸어 전위를 계산한다.

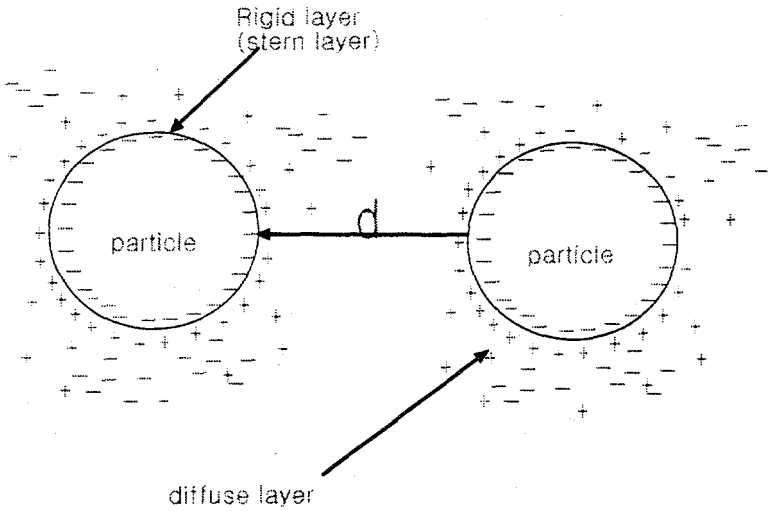


Fig 3-3. charge double layer(DLVO).

6. 반데어발스 힘

이산화티탄은 그 표면이 양전하로 하전되어 있어, 정전기적 인력을 일으킬 수 있는 크기를 가진 양전하 입자에 흡착한다. 이것은 이산화티탄과 운모표면 사이에 전기적 인력이 작용하기 때문이다. 이 인력은 이산화티탄 표면을 구성하는 분자와 운모표면을 구성하고 있는 분자사이에 작용하는 반데어발스 힘에 의하여 발생한다. 분자는 원자가 화학적으로 결합되어 있는 것이다. 분자 사이에서 작용하는 반데어발스 힘에는 다음의 3종류가 있다.

- 쌍극자-쌍극자 인력

분자내의 전자의 분포상태가 비대칭적이고 이 분자가 영구쌍극자를 가지고 있을 때

- 유도분극

영구쌍극자를 가지고 있는 분자가 인접한 분자를 분극시켜 인력을 작용시킨다.

- London 분산력

영구쌍극자를 가지지 못한 분자들간의 인력이 작용한다. London은 이를 양자역학에 기인한다고 설명하였다. 즉 영구쌍극자를 가지지 못해도 분자내의 전하분포의 일시적인 쌍극자 moment가 발생하여 분극작용을 발생시킨다고 하였다.

중력, 정전기력 등의 힘은 거리의 2승에 반비례하여 원거리에서도 작용이 가능하지만, 위 3가지 힘은 거리의 7승에 반비례하여 분자간 거리가 멀 때는 힘의 크기가 급격히 감소한다.

반경 a1,a2의 두 개의 구형입자가 진공 중에 입자의 표면간거리 h가 입자반경에 비하여 충분히 작을 정도로 접근했을 때(Fig 3-4 참조), 입자간에 작용하는 London 분산력에 의한 에너지 Va는 Hamaker에 의해 다음과 같이 나타낸다.

$$Va = -\frac{A}{6h}\frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \tag{3.14}$$

위 식에서 A는 Hamaker 상수로, 단일분자일 경우 보통 10^{-13} - 10^{-12}erg정도의 값을 갖는다.

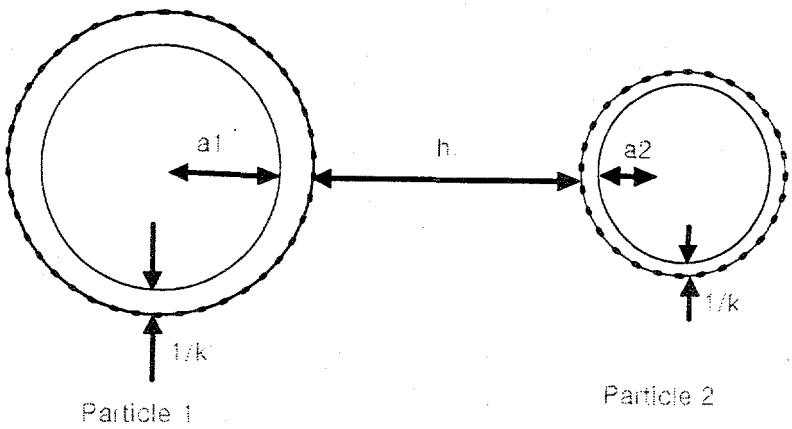


Fig 3-4. Surface Electrical Adsorption Energy (particle surface charge is repulsive if they are same charge)

이산화티탄이 수용액중에서 현탁되어 있는 콜로이드 분산계에서는 물 등의 매질에 의해 분산력이 감쇄됨에 따라 Hamaker상수 A도 감소한다. 여기서, 진공중의 Hamaker 상수를 이용하여 매질 중의 상수를 추측할 수 있다. 입자1과 2가 분산매 3중에 그림1-10에 나타낸 것과 같이 입자1과 2가 접근하는 경우를 보면, 각 입자와 매질간의 분산력을 고려해 볼 수 있다. 즉 A_{12}, A_{33}, A_{13} 및 A_{23}를 입자1과 2, 분산매와 분산매, 입자1과 분산매 및 입자2와 분산매 간의 진공 중에서의 Hamaker상수를 의미한다. 분산매 3중의 입자1, 2간의 실제 Hamaker 상수 A′는 다음의 식으로 표현된다.

$$A' = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \tag{3.15}$$

입자 1과 2의 사이의 상호작용이 1과 1, 2와 2사이의 상호작용의 기하평균으로 가정하면

$$A = \sqrt{A_{11}A_{22}} \tag{3.16}$$

로 나타낼 수 있다. 이 가정을 확장하면 식(3.15)은 다음과 같이 표시된다.

$$A' = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \tag{3.17}$$

A′이 작을수록 반데어발스인력은 작아진다. 그러므로 식(3.17)에서 $A_{11}<A_{33}<A_{22}$ 와 $A_{22}<A_{33}<A_{11}$의 경우, $A'<0$이 되어 입자간의 반데어발스힘이 인력으로 작용하는 특이한 상황이 발생한다.

7. DLVO 이론과 이산화 티탄의 흡착

콜로이드 분산계에서는 동종전하의 입자간에 전기 2중층에 의한 반발력 및 반데어발스 인력이 작용한다. 이러한 2종류의 힘에서 기인하는 Derjaguin과 Landau 및 Verwey와 Overbeek은 극성이 중요한 인자로 작용하지 않는 소수성 콜로이드를 대상으로 정리한 이론을 각각 독립적으로 발전시켰다. 이 이론에서는 이러한 4사람의 이름을 따서 DLVO이론이라 하였다.

콜로이드분산계에서 입자간에 작용하는 인력과 반발력은 서로 다른 메카니즘에 의해 발생된다. 따라서 입자간 상호작용에 의한 전체 에너지 V_T는 전기2중층간의 반발에 의한 에너지 V_R과 반데어발스인력 V_A의 합으로 표시된다.

$$V_T = V_R + V_A \tag{3.18}$$

V_R와 V_A을 입자간 거리 h에 관련지어 Fig 3-5.에 도시하였다. 여기서 2개의 에너지 곡선의 합을 구할 수 있다.

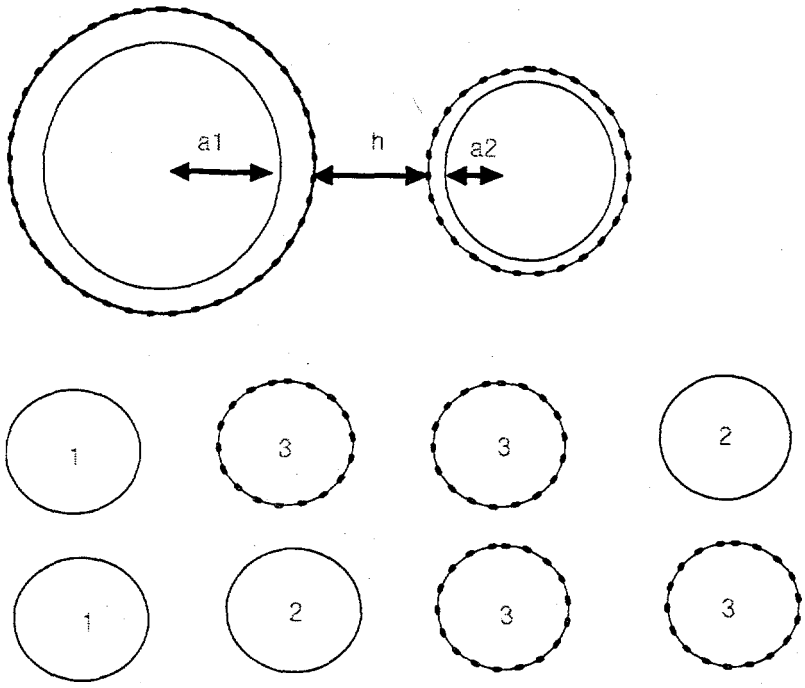


Fig 3-5. Van der Waals Attractive Interaction

8. 이산화티탄의 흡착에 영향을 미치는 고체표면의 구조

열역학적 측면에서 고려하면 흡착은 일종의 새로운 계면의 생성이라고 볼 수 있다. 즉 이산화티탄과 운모 표면간의 계면이 생성된다. 흡착되어 있는 두 표면 사이에는 분자적 결합이 존재하며 식(3.19) 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{CS} - \gamma_{CL} - \gamma_{SL} \qquad (3.19)$$

γ는 계면에서의 자유에너지를 나타낸다. 이산화티탄의 표면에너지가 용액의 표면에너지보다 낮을수록, 고체의 표면에너지가 증가할수록 흡착은 진전된다.

제 4 장 시료특성 및 실험방법

제 1 절 시료의 특성

1. 운모시료의 물리화학적 성분 특성

본 실험에 사용된 운모시료는 강원도 영월군에 위치한 운모편암에 포함된 백운모시료를 사용하였다. Table 4-1 실험에 사용된 시료는 일정량의 운모편암에서 운모를 회수하기 위하여, 1차,2차분쇄 및 마광공정을 거쳐 Tyler seive를 사용하여 평균입도 6 mesh ~ 10mesh (2~3mm)산물만을 분리회수 하였고, 이를 비중-자력 및 Decantation방법으로 처리하여 고순도화 시켰다. 중화침전증착법으로 이산화티탄을 생성하기 위하여 현재 국내에서 생산하고 있는 H사의 산물을 이용하였으며, 중화제로는 Sodium hydroxide(일본 Junsei che.사) 와 가수분해시에 사용하는 증류수로는 2차 증류수(영국 Elga 사제)를 사용하여 실험하였다.실험에서 사용된 운모성분의 화학분석결과 및 XRD 자료는 각각 아래 Table 4-1, Fig 4-1와 같다. 아래 화학분석구성 성분으로 보아 Fe_2O_3 의 성분이 0.2%이하인 정제산물임을 알 수 있다. 이는 운모편암에서 일차 파분쇄를 실행한 후, 비중선별, 자력선별 및 비중차에 의한 순간 분리법을 사용하고 특히 판상입자의 스토크 효과 및 판상입자 특유성질에 따른 분리효과를 극대화하기 위한 실험으로 다음 Fig 4-2의 강제순환방식인 Cascade형 공기분급장치를 이용하여 고순도를 이룬 산물임을 보여준다.

Table 4-1 Chemical composition of Mica

comp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ig.loss
Mica	75.36	16.20	0.19	0.20	0.09	4.65	0.24	2.67

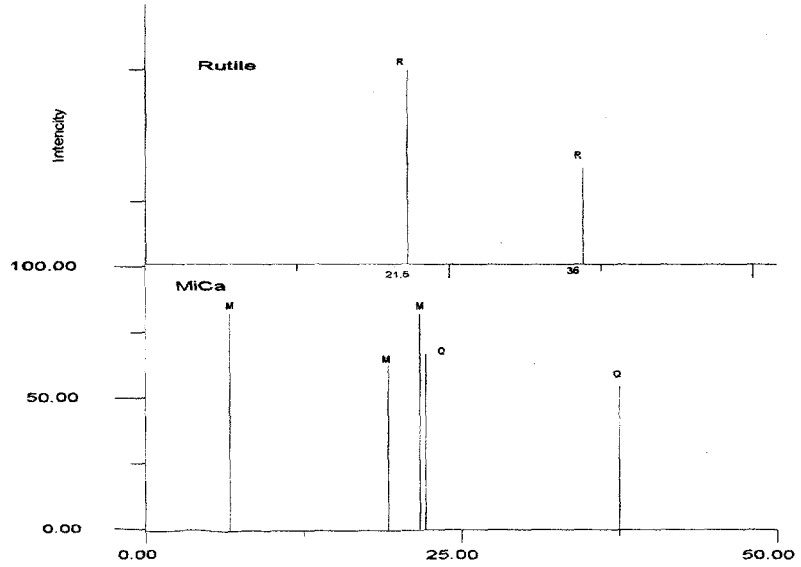


Fig. 4-1 XRD Pattern of Purified Mica and precipitated Titanium oxide

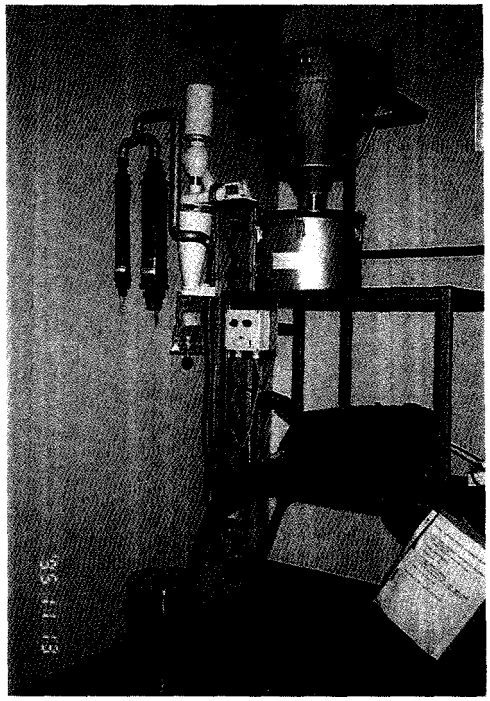


Fig. 4-2. Overview of Cascade Type Airclassifier such as Z.Z. Separator

가. 시약류

$TiOSO_4 \cdot 2H_2O$: 국내 H사 제품

$SnCl_4$: 시약 1급(순도 95%), Junse; che. Co.

Urea : 시약 1급. 동양화학

Oleic Acid : 시약 1급. 동양화학

Sulfuric Acid : 시약 1급. 동양화학

Hydrochloric Acid : 시약 1급. 동양화학

Ethyl alcohol : 시약 1급. 동양화학

TiO_2 : Ti-pure Dupont사

TiO_2 : p25. 0.03μm Degussa.

TiO_2 : d4.23. Aldrich che. Co.

나. 장치류

Particle size analyzer : Malvem사 Master Sizer.

Particle Multi tester : Seishin MT-1000

Mechenical stirer : Kika Lab. 100~30,000rpm

Ultra sonic cleanner : Branson 1210.

Micro vision system : Hirox MD3, Image-pro

X-ray Diffractometor(XRD) : pillips사

Scanning Electron Microscope(SEM) :Jeol사

Zeta Potential : Zeta-meter

Drying oven : 국제과학사제. Circurate type.

2. 견운모시료의 물리화학적 성분 특성

본 실험에서 사용한 시료는 경북 포항시 소재 유천광업소에서 산출되는 광물로서 물리적 성질은 토상질의 견운모 광으로 확인되며 광택, 색상, 윤활도등이 아주 우수하며 또한 토상질로 매장되었기 때문에 채광산물에 대한 단순수비 공정만으로도 우수한 비단결같은 견운모를 채취할 수 있다. 이 광상의 부존형태는 모암내에 fissure zone이 형성되어 이 간극을 따라 소량씩 매장되어 생산되므로 채광시 특히 주의를 요하며 채취된 원광 시료의 화학적 성분을 아래 Table 4-2에 수록하였다.

Table 4-2. chemical Analysis of Sericite Ore

Product	Chemical Composition							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Ig.
Raw Mat.	60.01	21.43	1.32	1.48	0.97	7.13	0.41	7.25

위의 원광시료를 표면개질용 정제시료로 단순수비 및 고자력 선별과 비중선별을 거쳐 생산한 정제산물의 화학적 성분은 다음 Table 4-3. 에 입도분석을 다음 Fig 4-3에 수록 하였다.

Table 4-3 Chemical Analysis of Purified Sericite

Product	Chemical Composition										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Ig.
Particle size	48.48	32.15	1.27	0.86	1.50	9.47	0.37	0.35	0.042	0.043	5.3

Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under
0.10	0.0	0.55	4.2	2.98	53.6	16.3	99.9
0.11	0.0	0.61	5.3	3.32	59.6	18.1	99.9
0.12	0.1	0.68	7.0	3.69	65.5	20.1	100
0.14	0.1	0.75	8.4	4.10	71.2	22.4	100
0.15	0.2	0.83	9.9	4.56	76.6	24.9	100
0.17	0.2	0.93	11.5	5.07	81.4	27.7	100
0.19	0.3	1.03	13.4	5.64	85.7	30.8	100
0.21	0.4	1.15	15.5	6.27	89.3	34.2	100
0.23	0.7	1.28	17.9	6.97	92.2	38.1	100
0.26	0.9	1.42	20.7	7.75	94.5	42.3	100
0.29	1.2	1.58	24.0	8.62	96.3	47.1	100
0.32	1.6	1.75	27.8	9.58	97.6	52.3	100
0.36	2.0	1.95	32.1	10.7	98.5	58.2	100
0.40	2.5	2.17	36.8	11.8	99.1	64.7	100

Result source=Sample
Record No. = 3
Focal length = 45 mm.
Presentation =std
Volume distribution
Beam length = 2.2 mm.
Obscuration =0.2234
Volume Conc. = 0.0078 %
Residual = 1.5561
Model indp

D(v,0.5) = 2.80 µm
D(v,0.9) = 6.41 µm
D(v,0.1) = 0.84 µm
D(4,3) = 3.21 µm
D(3,2) = 1.95 µm
Span = 2.0

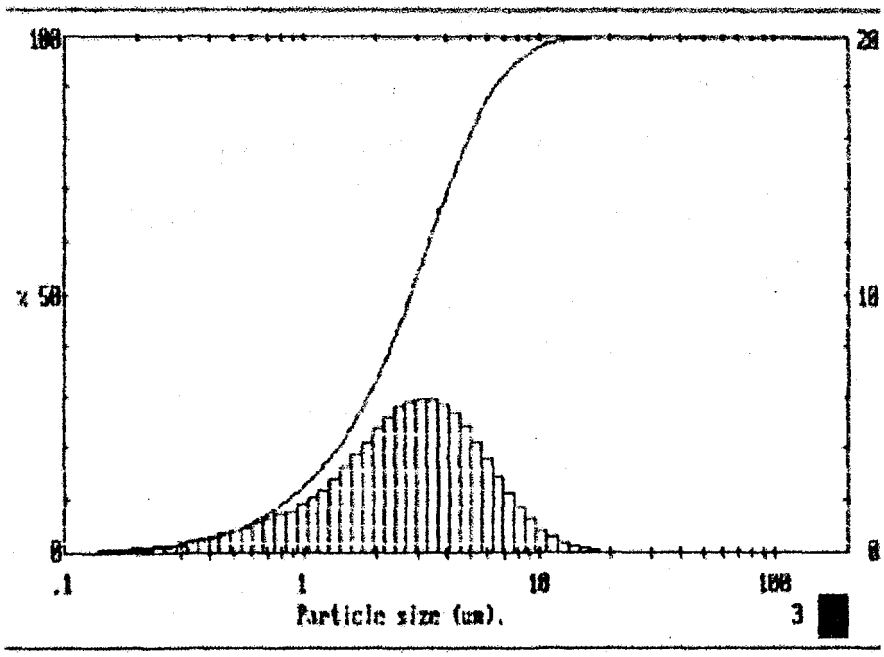


Fig 4-3. Size distribution of Purified Sericite

Fig 4-3에서 보듯이 정제된 견운모 산물은 평균입도가 3.21㎛이며,분급이 아주 고른상태의 고순도 산물임을 알수 있다.

제 2 절. 실험 방법

1. 운모의 표면개질 실험 방법

본 실험에서의 중화침전반응장치로는 1ℓ짜리 3구 프라스크를 사용하여, 온도 조절(± 2~3℃) 이 가능한 Water bath를 이용하였으며, 교반속도는 예비실험 결과 100rpm이 적절하여 디지탈교반기를 사용하여 실험 하였다. 중화침전법에서의 염기촉매 Seed투입시의 용액온도는 Seed생성 및 숙성에 적합한 90℃로 처리 하였고, 실험에 사용된 용액 pH값은 이산화티탄 및 백운모의 등전점(IEP)값이 각각 4-5 및 1 (Table 4-4) 및 제타전위 측정시의 각 입자의 활성도가 높은 pH값인 3으로 설정하여 실험하였다.

또한 시료의 물리화학적인 특성을 분석하기위하여 XRD,SEM을 사용하였으며,시료의 표면개질상태를 측정하기위하여 화상분석장치 및 EDAX값을 측정하여 표면개질상태를 평가하였다.

가. 실험에서 실시한 개질 실험 순서

등온 흡착선을 작성하기 위해 기구류와 흡착물 및 모제를 다음과 같이 준비한다.

1) 기구류

항온조, 교반기, 마개 달린 플라스크, 여과기, 분쇄기 및 체 분리기

Table 4-4. Isoelectric Points of Oxides

Material	Nominal Composition	IEP
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	1
Quartz	SiO_2	2
Delta manganese oxide	MnO_2	2
Soda lime silica glass	$1.00Na_2O \cdot 0.58CaO \cdot 3.70SiO_2$	2-3
Albite	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2
Orthoclase	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	3-5
Silica (amorphous)	SiO_2	3-4
Zirconia	ZrO_2	4-5
Rutile	TiO_2	4-5
Tin Oxide	SnO_2	4-7
Apatite	$10CaO \cdot 6PO_2 \cdot 2H_2O$	4-6
Zircon	$SiO_2 \cdot ZrO_2$	5-6
Anatase	TiO_2	6
Magnetite	Fe_3O_4	6-7
Hematite	αFe_2O_3	6-9
goethite	FeOOH	6-7
Gamma iron oxide	γFe_2O_3	6-7
Kaolin (edges)	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	6-7
Chromium oxide	αCr_2O_3	6-7
Mullite	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	7-8
Gamma alumina	γAl_2O_3	7-9
Alpha alumina	αAl_2O_3	9-9.5
Alumina(Bayer process)	Al_2O_3	7-9.5
Zinc oxide	ZnO_2	9
Copper oxide	CuO	9
Barium carbonate	$BaCO_3$	10-11
Yttria	Y_2O_3	11
Lanthanum oxide	La_2O_3	10-12
Silver oxide	Ag_2O	11-12
magnesium Oxide	MgO	12-13

2) 작성순서

㉮ 흡착모재 시료

분말 흡착제는 그대로, 입상 흡착제는 325mesh정도를 통과하도록 하는 것이 보통이나 본 실험에서는 서로 다른 흡착제 재질간의 비교를 하기 위해 조건을 입자표면에의 분석이 용이한 모재인 운모의 입자 평균 2~3mm가 되도록 하였다. 그리고 105-110℃에서 3시간 건조하여 평량한다. 이것은 단시간에 흡착평형에 도달시키는데 도움이 된다.

㉯ 시험액

피처리액에 대해 적당하다고 여겨지는 표준액을 쓰는 일이 있지만 실제로는 직접 피처리수를 사용하는 것이 가장 타당하다고 사료되며, 본 실험에서는 $Ti(OH)_4$ 용액을 직접 mol비에 따라 변화시켜가면서, 예비실험을 실행하였다. 다만 표준액을 사용하는 경우에는 pH, 불순물 및 피흡착질의 농도를 조정하고 되도록 실제 사용목적에 맞는 액을 조제하는 것이 바람직하다.

㉰ 흡착시험제 첨가량

흡착제의 평량은 건조하지 않은 채 1mg까지 무게를 측정하고 계속해서 수분을 측정하여 미건조중량과 건조중량 환산량을 구한다. 표면 흡착에서의 응용시 활성탄의 경우에는 ppm단위의 것이 많으며, 피흡착질의 농도비는 0.05-5 범위에서 한다. 이에 본실험에서는 흡착제 운모의 평량을 각 실험조건마다 2그램씩 채취하여, 이를 표면활성도를 높이기 위하여 염처리를 시행 후 표면 불순물 제거 및 표면 활성도를 높여주었다.

㉱ 흡착모제와 시험제의 접촉

흡착모제와 시험제와의 접촉은 흡착평형에 도달할 때까지 흡착시험제가 수중에 현탁 되도록 교반한다. 일반적인 무기물 중화 흡착 반응에서는 표면 흡착의 경우 흡착평형에 도달할 때까지 일반적으로 1~2시간이 소요된다.

본 방법을 적용한 실험에서는 약 15~75분간의 표면흡착 현상이 균일한 부착상태를 나타내었으며, 이때의 각 시간대별로의 흡착 양상을 SEM상 및 화상영상처리 방법으로 해석하였다.

㉲ 여과 분리조작

여과 분리조작은 흡착제의 미립자를 여과하여 투명한 액을 얻어 여액 또는 분리액을 곧바로 분석한다. 미립자 분리에는 원심분리기를 이용하는 것이 좋지만 흡착제가 부상하는 경우에는 milli pore filter등을 사용하는 것이 정확한 실험을 위하여 제시될 수 있으나 본실험에서의 시험액상의 잔유물의 제거를 위하여 micro pore filter를 선택하여 여과분리 조작을 행하였다.

㉳ 이산화 티탄 흡착에의 등온 흡착선

1종의 흡착제에 대하여 흡착제의 양 또는 피흡착질 농도를 변수로 하여 적어도 사점(4가지) 이상을 얻어 등온흡착선을 작성한다. 앞에서 설명한 바와 같이 흡착등온식은 5가지로 나타낼 수 있으나, 본 실험에서의 흡착양상에는 Freundich식을 변형한 Gauy-chapman흡착등온식을 적용시켜 무기물 중화용 착방식으로 사용하였으며, 이는 후에 실험결과 및 고찰에서 설명하고자 한다.

2. 견운모의 표면개질 실험 방법

가. 시약류

견운모 모입자의 표면에 자입자인 이산화티탄을 사용하여 견운모의 분체 물성 변화를 실험하였다. 일반적으로 건식 피복이 가능하다고 여겨지는 입도비는 10:1 이상의 입도비를 갖는 분체계라 할수 있다. 다음 Fig 4-4. 는 본 실험에서 사용한 미국 Dupont사 제품 R902급을 사용하였으며 이는 본 실험에서 사용되는 입도비를 나타내는 모입자 자입자간 약 20:1의 입도비를 가짐을 볼 수있다.

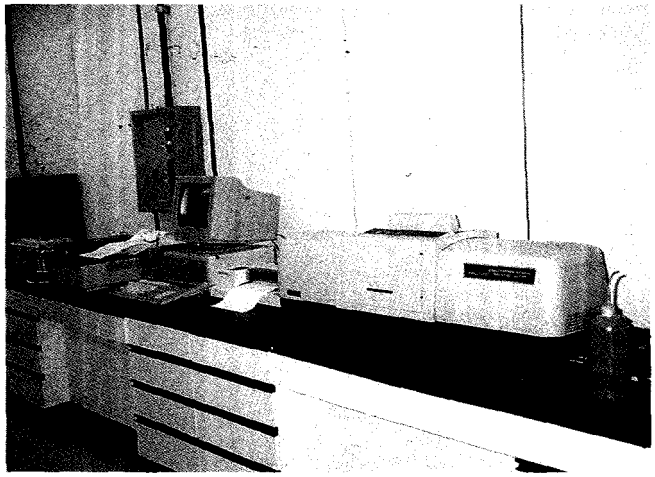


Fig 4-4. Particle Size analyser.

나. 실험장치

본 실험에서는 작년도 1차로 표면개질 건식 예비실험에서 사용한 모입자, 자입자간의 2성분계 혼합을 수행할수 있는 일본 덕수공작소 제작한 다음 Fig 4-6. Theta Composer를 사용하여 표면개질을 수행하였다.

Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under
0.10	0.5	0.55	54.3	2.98	99.9	16.1	100
0.11	0.8	0.61	60.6	3.32	99.9	18.1	100
0.12	1.1	0.68	66.6	3.69	100	20.1	100
0.14	1.7	0.75	72.4	4.10	100	22.4	100
0.15	2.7	0.83	77.6	4.56	100	24.9	100
0.17	4.2	0.93	82.1	5.07	100	27.7	100
0.19	6.2	1.03	86.0	5.64	100	30.8	100
0.21	8.9	1.15	89.3	6.27	100	34.2	100
0.23	12.2	1.28	92.0	6.97	100	38.1	100
0.26	16.0	1.42	94.3	7.75	100	42.3	100
0.29	20.2	1.58	96.1	8.62	100	47.1	100
0.32	24.7	1.75	97.5	9.58	100	52.3	100
0.36	29.7	1.95	98.4	10.7	100	58.2	100
0.40	35.4	2.17	99.1	11.8	100	64.7	100
0.44	41.6	2.41	99.5	13.2	100	71.9	100
0.49	48.0	2.68	99.7	14.6	100	80.0	100

Result source=Sample
Record No. = 0
Focal length = 45 mm.
Presentation =Std
Volume distribution
Beam length = 2.2 mm.
Obscuration =0.5744
Volume Conc. = 0.3133 %
Residual = 4.573%
Model indp

D(v,0.5) = 0.51 µm
D(v,0.9) = 1.16 µm
D(v,0.1) = 0.22 µm
D(4,3) = 0.60 µm
D(3,2) = 0.43 µm
Span = 1.9
Spec. surf. area
14.5626 sq.m./cc.

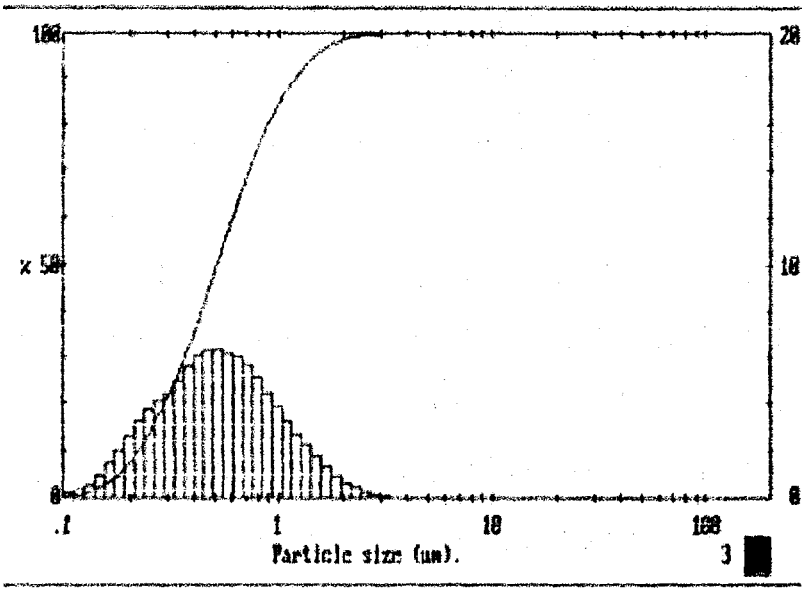


Fig 4-5 Size distribution of Titanium Oxide

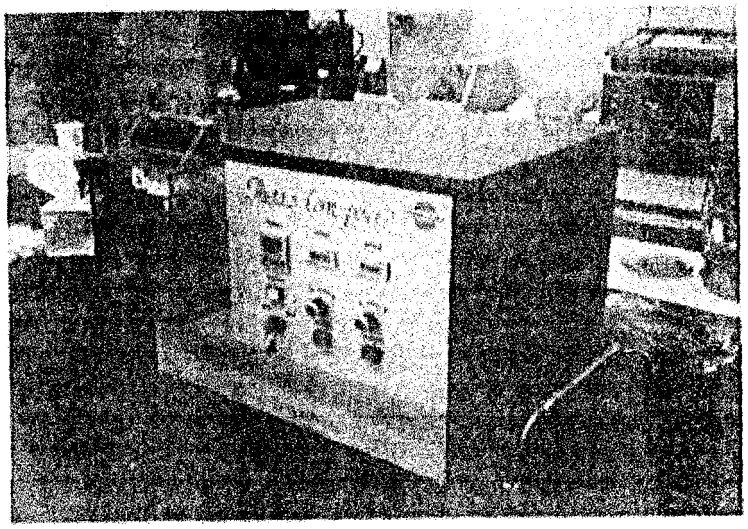


Fig 4-6. Overview of Theta-Composer(Model HTC-Lab)

상기 Fig 4-6.에서 나타낸 theta Composer는 다음 Fig 4-7. 의 개략도에서 보는바와 같이 타원형의 내부공간을 가진 회전용기내에 역시 같은 모양의 타원형 로터가 회전을 반대방향으로 수행하면서 2성분계의 혼합을 실시하고 이때 용기 및 rotor의 간극(0.5mm)로 분체가 통과함으로 인하여 강한 전단력에 의한 표면개질 효과를 나타내는 기계이다.

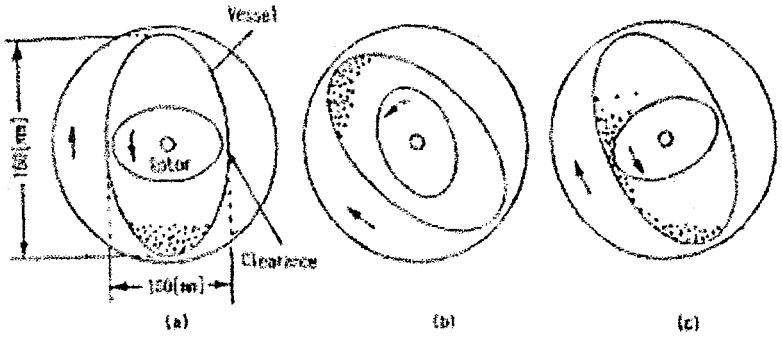


Fig 4-7. The Mechenical Mechanism of Mixing Condition

상기의 구동 역학적 개념도에서 보듯이 vessel 과 rotor의 회전이 각기 반대 방향으로 회전하면서, 2성분계 혼합이 이루어지며,간극을 통과 하면서 각력한 전단력을 구사하도록 설계되어 있음을 알수있다.

제 5 장 실험 결과 및 고찰

제 1 절 운모 입자의 표면 개질 실험

1. 운모 입자의 표면개질

본실험에서 중화침전증착법으로의 표면개질을 시행하기위하여 사용한 용액에서의 침전 반응식 및 1차 처리공정은 다음과 같이 나타냈다.

$$Ti(OH)_4 + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4ROH \qquad (5\text{-}1)$$

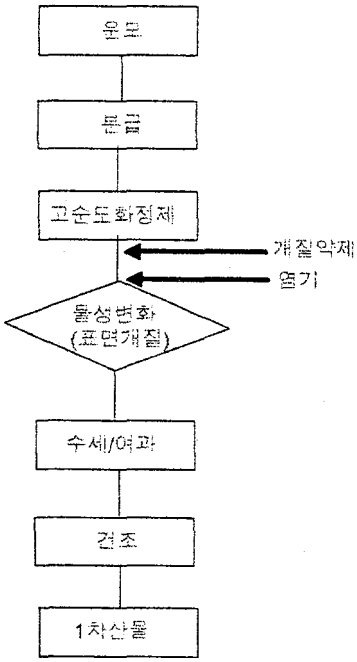


Fig 5-1. The first treatment of Mica surface by TiO_2

2. 흡착 속도의 측정

용액중의 피흡착물질을 흡착제로 제거하기 위해서는 가능한 한 소량의 흡착제를 사용하여 빨리 실험하는 것이 바람직하다. 용해물질의 흡착은 피흡착물질이 유체 중에서 흡착제 입자표면으로 이동한 후에 내부로 확산하게 된다.

즉,

가) 흡착제 표면에 피흡착물질이 이동하는 속도

나) 흡착제 세공내부로의 확산속도

다) 흡착제 내부표면으로의 흡착반응속도

가 관계되고 이 속도 중에서 가장 느린 속도를 가진 과정에 의해 전체의 속도가 지배를 받는다. 일반적으로 다)의 내부표면에서의 흡착반응 속도는 매우 빨라서 가), 나)와 비교가 되지 않는다. 분말 활성탄 같은 미분상의 경우에는 가)이 흡착속도를 지배하는 것이 많으므로, 흡착제와 피처리수의 접촉을 좋게 하고 접촉시간을 충분히 두도록 유의해야 한다.

3. 미량, 미분 흡착제의 흡착속도 측정

미량, 미분 흡착제에 의한 한 예인 화분접촉에 있어서 접촉시간이 1시간 이내로 한정되는 경우에는 평형흡착의 결과로부터 흡착제의 선택이 가능하다. 그러나 흡착제의 효과적인 이용을 고려하면 흡착능을 최대한으로 발휘하기 위해서 흡착속도의 측정을 행한다.

4. 흡착제의 표면의 ζ-potential 측정

가) mortar를 사용하여 시료를 마광한 후 침강법으로 3μm이하의 입자를 회수한다.

나) 위에서 준비한 시료와 증류수를 사용하여 0.1%(by weight)의 현탁액을 만든다

다) 상기에서 준비한 현탁액을 적당량 채취하여 서로 다른 기질 농도의 용액에 주입한다.

라) 위 현탁액을 Zeta-전위 측정용 Cell에 넣은 후 Zeta-meter를 사용하여 전기영동도(Electric mobility)및 Zeta-전위를 측정한다.

마) 각각의 실험을 각각의 농도에 대하여 실시한 후 기질농도와 Zeta-전위와의 관계를 도표로 작성한다.

5. 제타전위의 측정에 의한 흡착특성

중화침전반응식의 기본은 가수분해에 의한 이산화티탄 입자의 생성으로 볼 수 있으며, 이는 금속염 용액에 침전제(염기류)를 첨가하여 금속 수산화물을 침전시키는 방법의 일종이다. 즉 균일 침전법은 침전제를 외부로부터 직접 첨가하는 것이 아니라 화학반응(가수분해)등에 의하여 용액중에서 침전물을 서서히 생성시키는 반응으로서 이와같은 침전물은 생성즉시 소비되어 반응용액의 농도가 시종 낮은 상태로 유지되며 침전입자 역시 서서히 성장함에 따라 불순물의 개재가 어렵고 결합수분이 적어지면서 결과적으로는 순수하고 체적이 작은 입자침전물을 생성하게 된다. 이와같이 생성되는 입자는 앞에서 설명한 zeta-potential 및 DLVO 이론에 의거하여 모입자와의 흡착에

의한 표면개질을 일으킴을 나타낸다.

이산화티탄의 운모면에의 흡착특성을 파악코자 계면동전현상(Dynamic Electrical Phenomena of Surface)를 지배하는 주요물성인 제타전위를 측정했다. 이는 표면의 전기적특성과 반대되는 전하를 갖는 저분자이온이 흡착되면, 하전표면은 중화되어서 표면 전하밀도(σ)를 감소시킨다.

표면 전하밀도와 Gouy-chapmamn의 확산전기이중층 이론을 가정하면 제타전위(ζ)와의 관계에서 흡착전후의 제타전위를 측정함으로서 표면전하 밀도 및 흡착량을 구할 수 있고 이러한 원리를 기본으로 하여, 운모 및 이산화티탄과의 제타전위 측정 결과는 Fig 5-2. 에 나타내었다.

운모입자와 이산화티탄 입자의 표면전하를 측정한 결과 Fig 5-2에서 나타났듯이 pH 3부근에서 운모입자의 표면전하 음전하 및 이산화티탄 표면전하 양전하의 활성도가 크게 나타났음을 보여주며,이분위기에서 가장 활발한 정전기적 흡착작용이 나타남을 날 수 있다. 이는 Temple C. Patton등의 앞에서 확인한 등전점 비교표에서도 확인하였다.

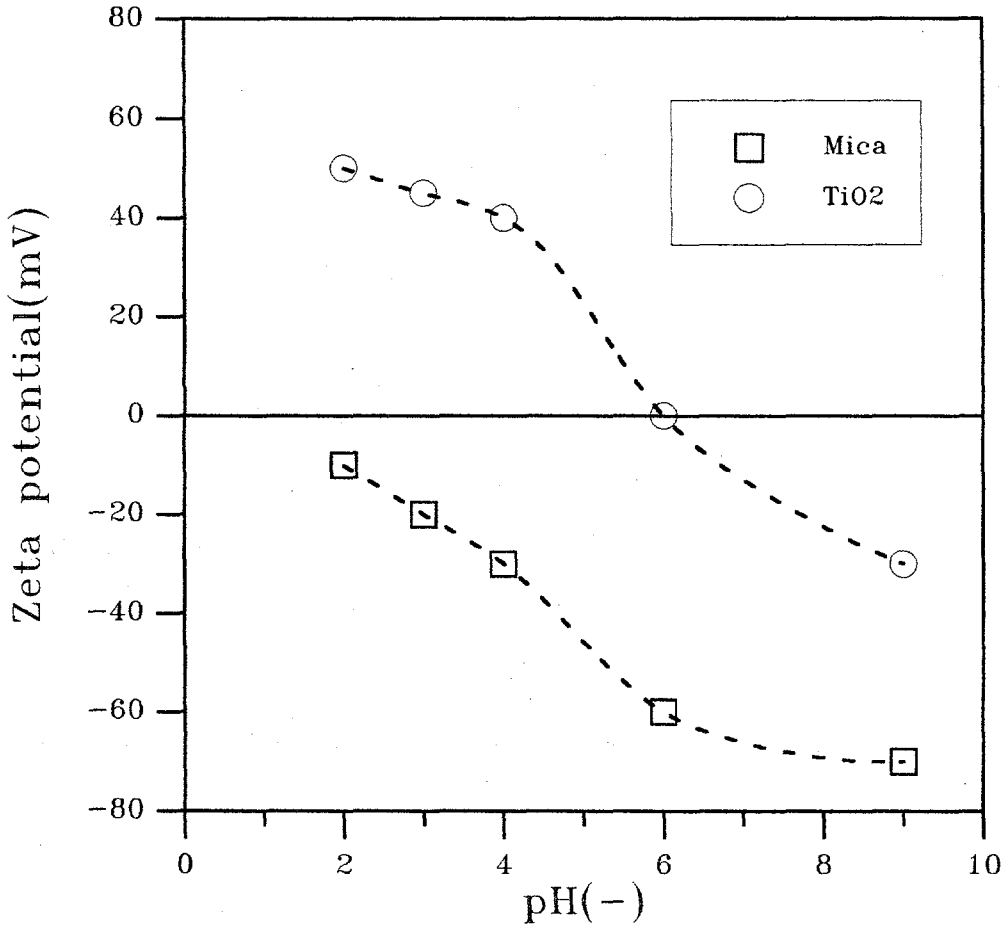


Fig 5-2. Measurement of Zeta-potential between TiO_2 and Mica

6. 시간에 따른 흡착특성

중화침전반응에 의한 운모표면에 표면개질시 시간경과에 따른 영향은 다음 Fig.2 에 나타내었다. 증류수 500ml수용액내에 고순도화된 운모 입자를 3gr 씩 투여하고,온도를 90℃로 맞추어,수용액의 pH값은 3으로하여, 교반속도를 100rpm으로 중화침전 반응시 생성입자의 표면개질실험하여 초기15분 및 매

30분단위로 개질정도를 관찰하였다.

각각 15, 45, 75분동안에 흡착된 운모시료를 체취한후 고착 및 중화시키기위하여 2차 증류수를 사용하여 중화시켰다. 다음 Fig 5-3,4,5,6은 각시간대별 표면개질 운모의 개질상태를 SEM사진 판독으로 해석한 것이다.

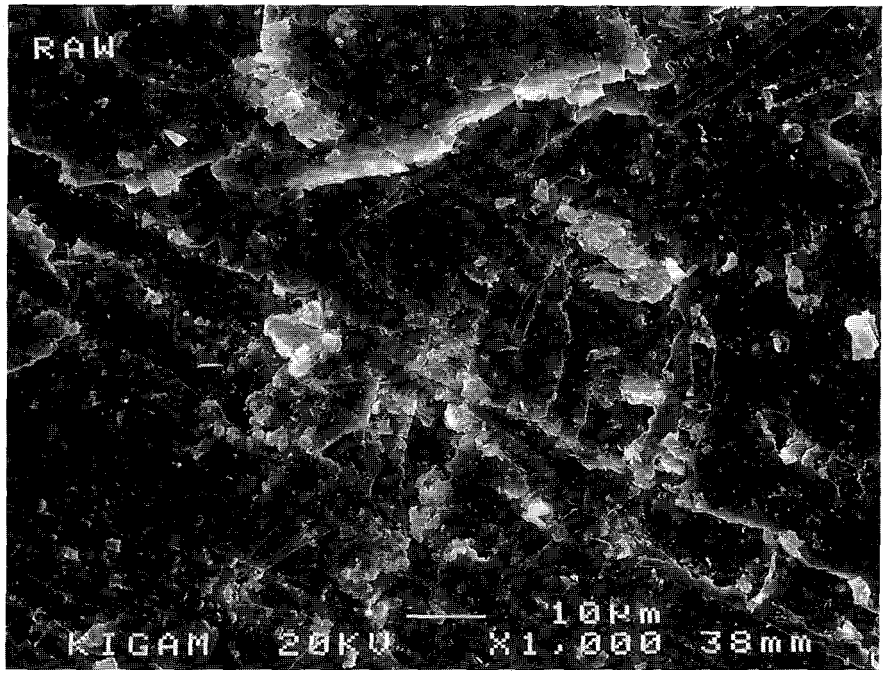


Fig 5-3. SEM Image on the Mica Surface as a function of various time differences.

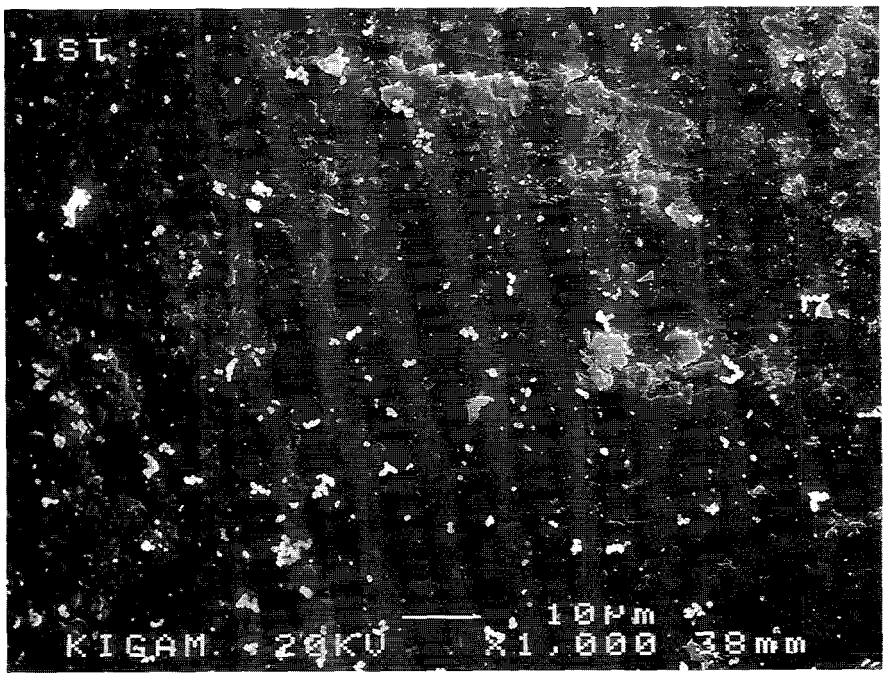


Fig 5-4. SEM Image on the Modified Mica surface such as 15min treatment

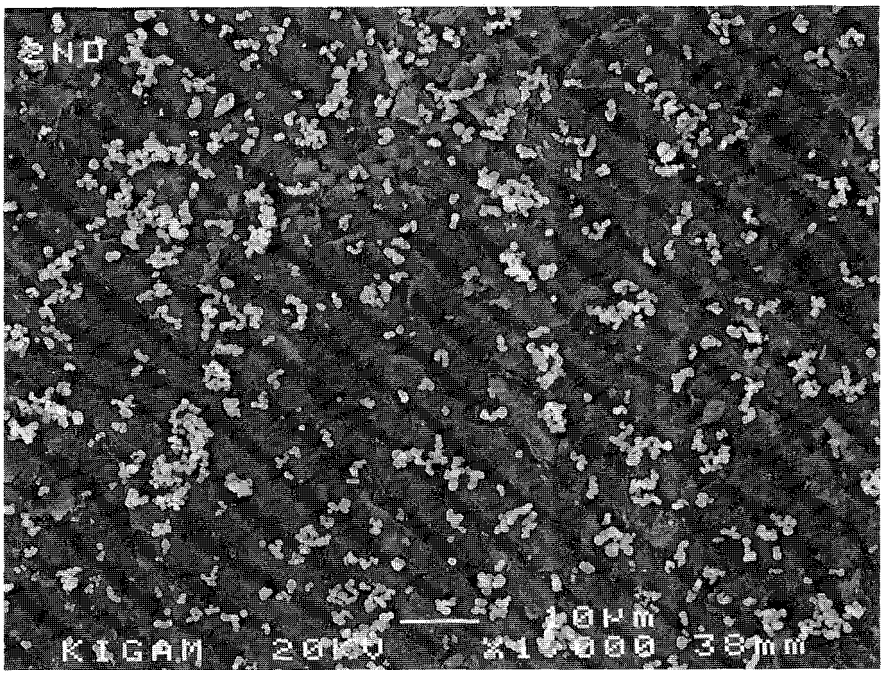


Fig 5-5. SEM Image on the Modified Mica surface such as 45min treatment

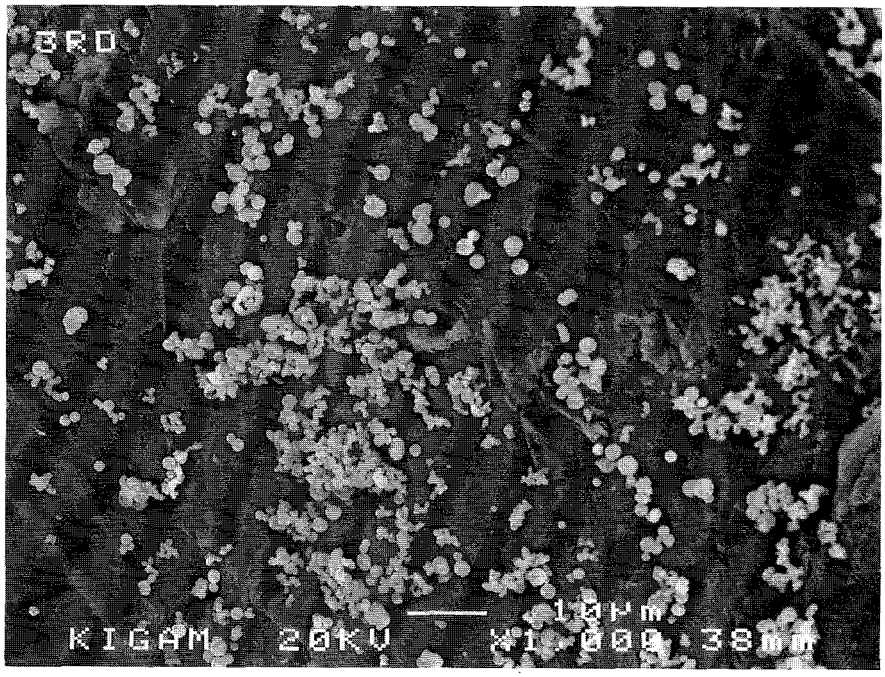


Fig 5-6. SEM Image on the Modified Mica surface such as 75min treatment

위의 Fig 5-3. 에서 보는 바와 같이 초기 15분의 SEM사진상에서는 초기 입자가 생성되어 모재 운모입자에 정전기력 흡착이 이루어진 현상이 뚜렷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 초기 생성이 빠르게 진행되고 있음을 보는 것이고 이에 따라 다음 사진들에서는 이 초기 입자를 핵으로 하여 입자의 크기가 점점 커져나가는 형상 및 Fig 5-6. 에서는 점차 고착화 되는 양상을 띠고 있음을 실험에서 증명하였다.

이와 같은 양상을 판독하기 위하여 각 시간대별로 흡착정도를 알아보기 위하여 EDAX측정을 실시하여 흡착정도를 일점단위면적당 무게비로 측정하여 생성입자의 크기에 따른 흡착면적을 무게비로 환산한값은 다음 Fig 5-7. 및 Table 5-1. 에 나타내었다.

이는 EDTA의 측정특성을 본연구의 흡착률로 환산한 값으로서 일정한 거리에서 분석한 일정 분석치는 같은 표면 단면적에 일정한 영역안에서 각 구성원소들의 구성비가 분석됨을 기초로 하였으며 실험에 의한 객관성을 높이기 위하여 각 시료당 3번이상의 분석을 실행하여 평균값을 환산한 평균 표면개질율이다.

co-1st

Stats	Area
Min	10
(Obj.#)	87
Max	13960
(Obj.#)	488
Range	13950
Mean	167.828
Std.Dev	937.3187
Sum	68306
Samples	407

co-2nd

Stats	Area
Min	10
(Obj.#)	143
Max	13102
(Obj.#)	297
Range	13092
Mean	127.4082
Std.Dev	713.2134
Sum	99888
Samples	784

co-3rd

Stats	Area
Min	10
(Obj.#)	91
Max	194422
(Obj.#)	1
Range	194412
Mean	2298.511
Std.Dev	20600.86
Sum	202269
Samples	88

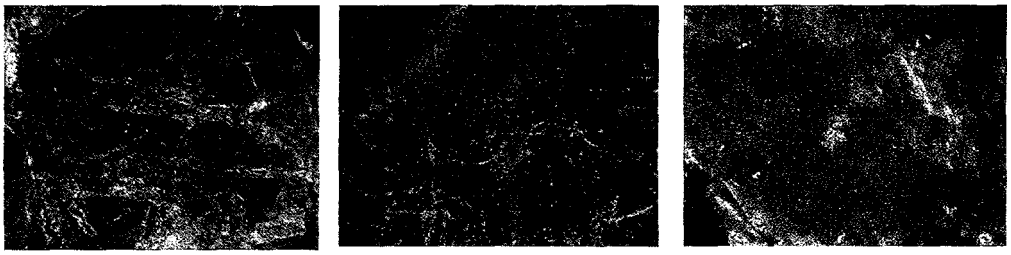


Fig 5-7. Image Analysis on the Mica Surface as a function of various time differences

Table 5-1. EDAX Analysis on the Mica Surface as a function of various time differences

Time	Average Coating Ratio(wt%)
15Min	14.24
45Min	22.82
75Min	55.96

상기 Table 5-1.에서보듯이 흡착후 15분, 45분, 75분후에 각각 14.24wt%, 22.82wt%, 55.96wt%의 흡착률을 보였으며,이를 Van Bemmelen의 지수함수식을 보정한 Freundlich식인 용액의 농도와 흡착량과의 관계식에 대입한 결과 같은 양상의 표면흡착개질 곡선을 나타 내었다.

$$X = k \cdot c^n$$

X : 흡착량

c : 농축도

k,n : 상 수

다음 Fig 5-8.는 Freundlich식에 제시된 표준흡착계수 곡선 및 본실험식에서 나타난 흡착계수를 넣어 지수함수로 Fitting하여 구한 지수함수 흡착 곡선이다.

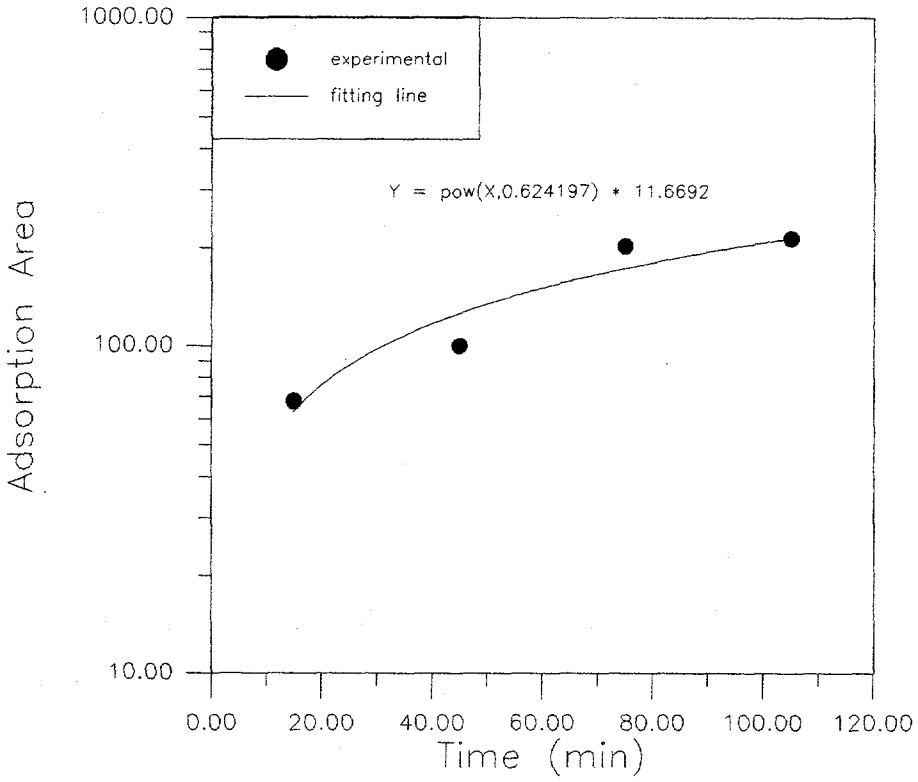


Fig 5-8. The experimental results of both physical adsorption and chemisorption by expressed of the exponential equation.

위 Fig 5-8.에서 알수있듯이 본 부착실험에 따른 실험결과를 토대로 함수적으로 fitting하였을시 Freundlich 흡착방정식과 같은 양상의 흡착경향을 Fitting할수있음으로 본실험에서의 흡착양상은 입자의 전위차에의한 물리적흡착인 정전기적 흡착이라고 고려할수 있었으며, 다음 Fig 5-9.에서 화상분석값을 보여주었으며, 이를 검정코자 다음과 같은 탈착실험을 수행하였다.

pfcoat

Stats	Area
Min	10
(Obj.#)	243
Max	206759
(Obj.#)	1
Range	206749
Mean	2508.177
Std.Dev	22290.51
Sum	213195
Samples	85

anticoat

Stats	Area
Min	10
(Obj.#)	115
Max	56320
(Obj.#)	22
Range	56310
Mean	193.9027
Std.Dev	2562.722
Sum	99666
Samples	514

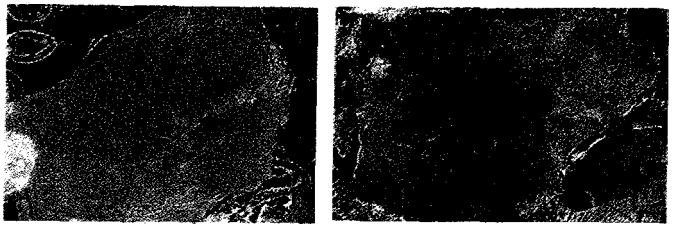


Fig 5-9. Image analysis of both physical adsorption and chemisorption

7. 탈착실험

본 실험에서의 흡착효과는 정전기력에 의한 흡착이 이루어진것이라고 생각되어,이를 검증키위하여 Capillary condensation이론에서 주어진 물리적 흡착에서 보여주는 양상인 복원력 실험을 실시 하였다.

Fig 5-10.는 전형적인 물리적흡착의 복원력곡선에서 나타난바와같이 흡착시보다 탈착시에 더많은 에너지가 소비되므로,실험실에서는 약간의 국한조건을

표면개질된 운모 표면에 주었다. 이는 표면개질시의 용액의분위기가 산성이었기에 , 탈착조건에서는 알카리 분위기로 실험을 행하였고, 이에 부과하여 마그네틱바를 이용하여 교반시켰다.

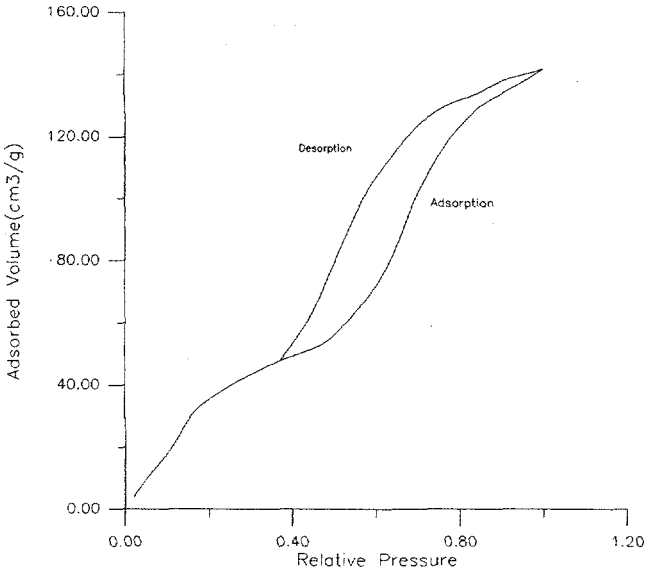


Fig 5-10. A hysteresis loop in physical adsorption

다음 Fig 5-11.는 운모표면개질입자의 탈착실험 전후의 표면 개질상태를 화상분석장치를 이용하여 형상을 얻었고, Table 5-2.는 탈착전후의 표면개질 운모 입자의 표면개질 상태를 화상분석장치를 사용하여 값을 구한 표이다.

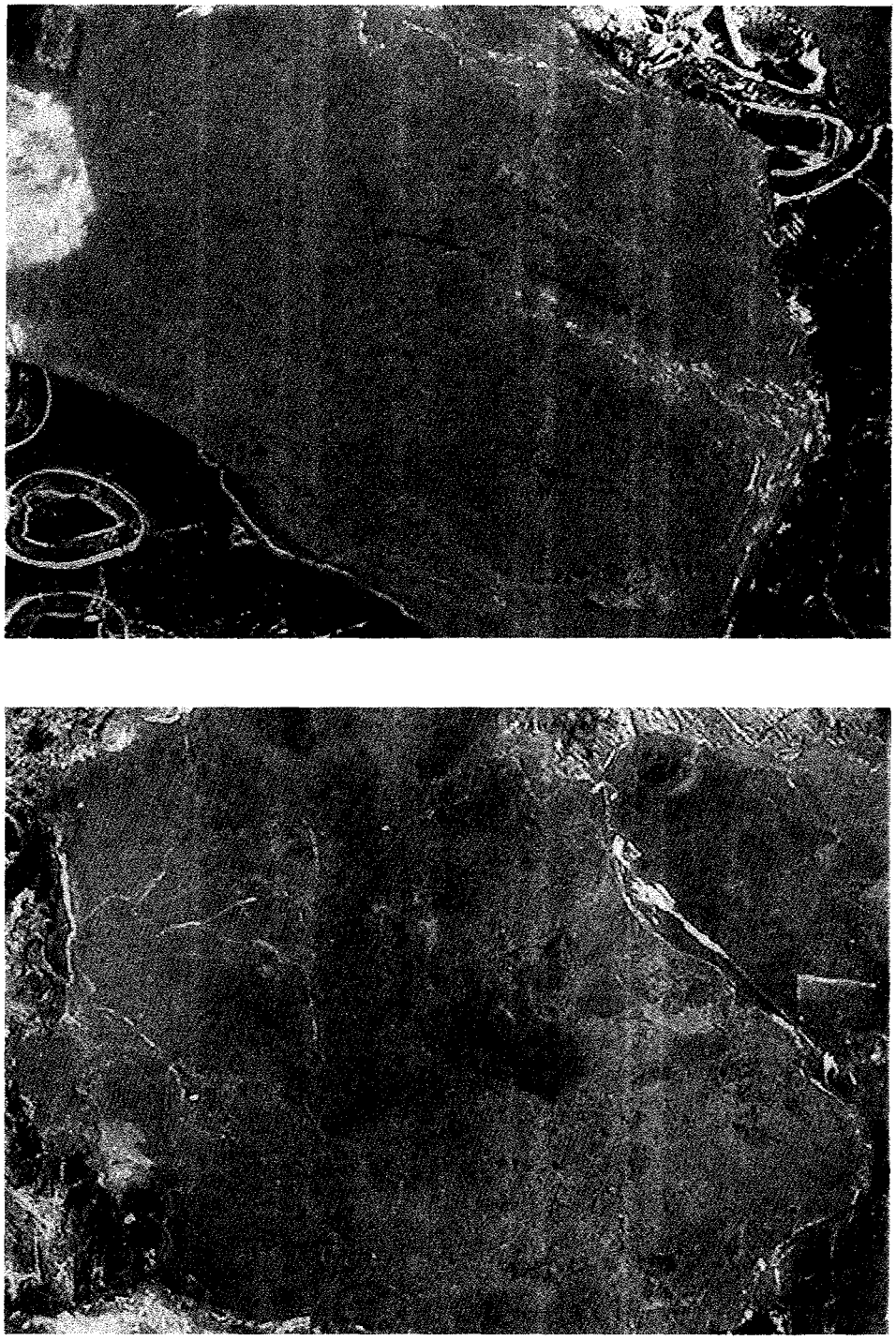


Fig 5-11. Compare of Adsorption & Desorption Phenomena on the Mica surface using Image Analysis Apparatus

Table 5-2. Measurement of Coated Area when using Image Analysis by Laplace Method

	Coated Mica	After Desorption Mica
Total coating Rate	213195	99666
Percent(%)	100	46
Desorption %	-	54

상기 Fig 5-11. 및 Table 5-2. 에서 나타난바와 같이 표면개질후의 개질률을 100으로 보았을시 화상영상 분석에서의 픽셀에 의한 계수면적율을 환산하면 46%의 개질률로 나타냄을 알 수 있었고, 이는 54%탈착이 일어난 것이므로 , 본 연구에서의 운모표면의 표면개질은 정전기력에 의한 흡착임을 검정할수 있었다.

8. 화상분석에 의한 표면개질평가

Fig 5-11.는 운모입자에 이산화티탄을 표면개질한 시료에 대한 화상분석을 실시하여, 앞에서 판독한 SEM-EDAX결과와의 정성적 입자 표면개질률을 비교키 위하여, 화상분석에 의한 조건시간별 표면개질을 수치화 하였다. 본 실험에서의 오차의 범위를 최대한 줄이기 위하여, 일단의 SEM사진에서 택한

동일한 시료를 화상분석장치에서도 사용하였으며, 일정면적자동분석이 아닌 최소단위의 일정한 크기의 표면개질입자이상을 계수화하는 일점지정 counting을 실시하여 표면개질률을 계산한 결과를 다음 Table 5-3.에 나타내었다.

Table 5-3. Measurement of Coated Area of Various Time Differences when using Image Analysis

Time / Area	15 min	45 min	75 min
Total pixel Sum.	68306	99888	202269
Percent(%)	33.7	49.4	100

상기 표는 표면개질률의 진행상황을 면적대비 백분율로 표시한것이며, 이의 적정성은 본실험에서 75분후의 pixel개질값 202269와 앞의 탈착실험에서의 이상적인 표면개질상태의 pixel개질값 213195와는 거의 같은 값을 보이므로, 본 표면개질 실험에서의 75분후의 개질상태는 앞의 흡착 방정식에서 확인한 바와 같은 1차 변곡점을 지난 1차 표면개질의 안정된 상태라 사료 된다.

제 2 절 견운모 표면개질시료의 고찰

1. 개질 시간에 따른 백색도 향상

실험에서 조제 첨가에 따른 백색도 향상은 작년도에 시행한 표면개질 기초 실험의 응용분야로서 정밀화학의 화장품용 복합입자 powder의 제조시 중요한 요소가 되는 점이다. 이는 베이비 파우더 및 파운데이션이나 콤팩트중에서의 각 복합인자 첨가물 및 양을 다음 Table5-4.와 Table 5-5.에 나타내었다.

Table 5-4. Inorganic Composition of Baby Powder

Inorganic Material	Remarks
Mica	광택원료
Serisite	무광택원료
Talc	투명원료

Table 5-5. The Main Inorganic Materials of Cosmetic such as Foundation & Compact

Inorganic Material	wt(%)
TiO_2	20%
Talc	30%
Sericite	30%
Mica	20%

상기 Table 5-4.에서 보여준 바와 같이 화장품 원료에서의 이산화 티탄의 양은 약 20wt%첨가됨을 볼 수 있고, 본 실험에서 20wt%의 이산화티탄 첨가량에 관한 실험을 실시한 바에 의하면 약 4~5%의 백색도 향상을 보았음을 다음 Fig 5-12.에서 보여준다.

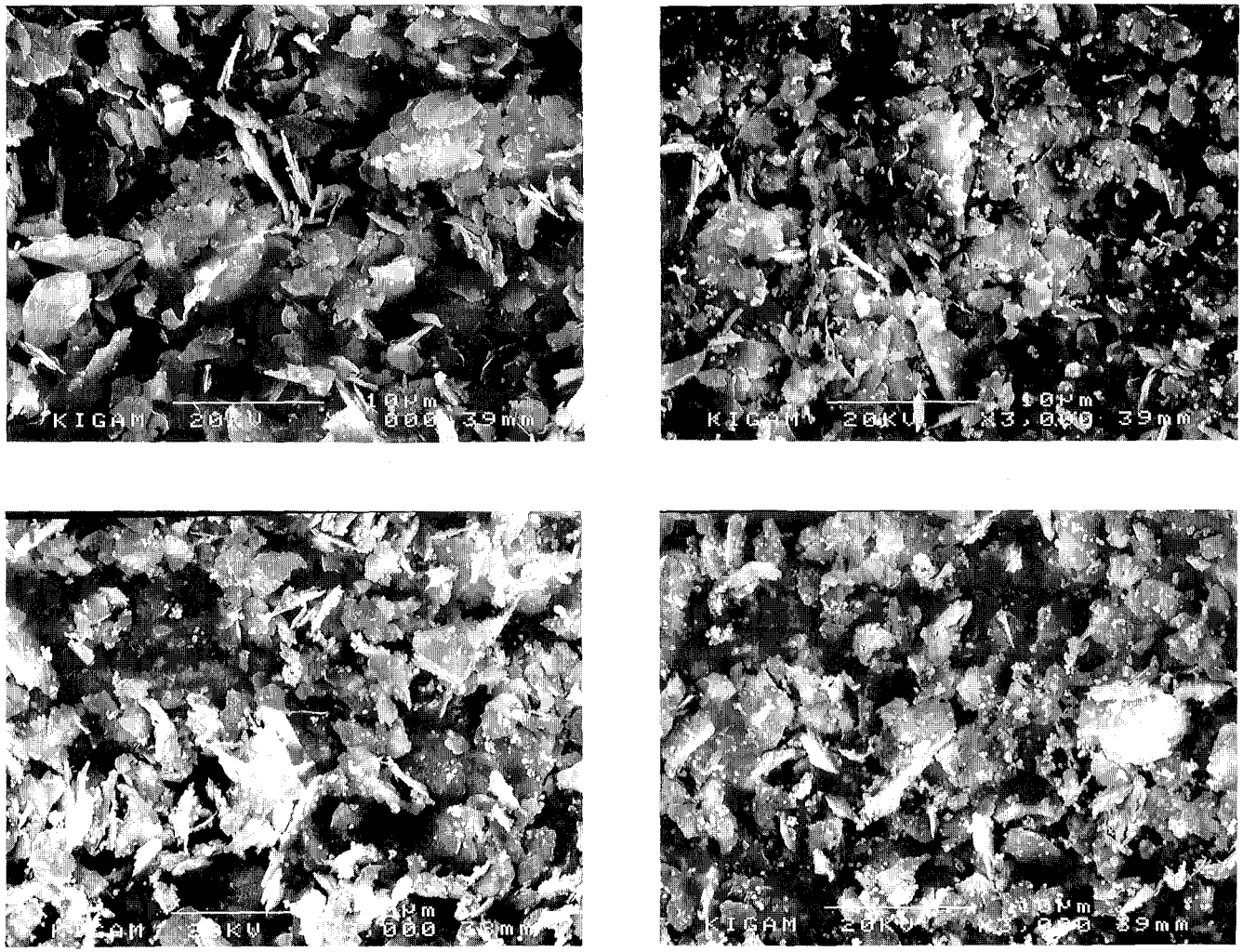


Fig 5-12. The trends of whiteness effects of various time ground

2. 조제첨가량에 따른 백색도 향상

본 실험에서 사용한 백색도 측정장치는 일제 Kett사에서 제작한 Model C-1 whiteness meter를 사용하였으며, 이는 백색 표준시편의 표준도를 83으로 정하고, 제조시료에 대한 비교치로서 백색도값을 나타내는 장비이다. 이에 견운모 시료에 대한 이산화 티탄의 첨가량에 따른 백색도 측정을 행한 결과는 다음 Table 5-6와 같다.

Table 5-6. The result of whiteness as a function of various adding additives

Additive(wt%) (TiO_2)	whiteness
0	86
5	87
10	88
15	89
20	90
25	91
30	91
35	91.5
40	92

위의 Table 5-6에서 보듯이 원광의 상태에서 조제를 5wt%단위로 첨가했을시 각 1씩 증가함을 알 수 있었으며, 조제첨가량 30wt%를 넘게 되면서 부터는 백색도의 향상이 저하됨을 확인할 수 있었다.

이를 앞에서 설명한 정밀화학 화장품공업에서의 복합인자 혼합에 근거하고, 경제성을 고려하여, 백색도의 효과가 많은 20wt%를 지정하여 표면개질 시간에 따른 백색도 효과를 나타낸 것이 Table 5-7이다.

Table 5-7. Whiteness effect of various time ground

product	Whiteness
Raw material	86
10min Milling	90
20min Milling	90.9
30min Milling	91.2
40min Milling	91
50min Milling	90.9
60min Milling	91.3

상기표에서 보듯이 표면개질 시간이 증가함에 따라 백색도가 증가하며 20분 표면개질할때의 증가율이 급격히 상승하다가 그후로는 서서히 증가함을 알 수 있었다. 이는 20분 까지는 혼련, 혼합에 의한 표면개질로의 급속한 백색도증가를 나타나을 말하며, 이후의 서서히 증가하는 백색도의 향상은 입자의 세립화에 따른 백색도 증가라고 사료된다. 이를 확인키 위하여 각 표면계질 시간대별 평균입도 및 입도분석을 행한 결과는 다음 Table 5-8.에 표시하였고, 또한 각산물의 입도분석자료는 Appendix I 에 수록 하였다. 다음 Table 5-8.는 시간에 따른 입자의 크기를 D_{50} 기준으로 하여 나타낸 것이다.

Table 5-8. Size Distribution (D_{50}) of various time ground

Product	D_{50}(㎛)
Raw material	2.80
10min material	1.33
20min material	1.36
30min material	1.24
40min material	1.41
50min material	0.81
60min material	0.89

3. 첨가조제 변화에 따른 운모입자의 표면개질 실험

표면개질 산물의 첨가조제에 따른 견운모 입자의 물성개질 상태를 주사현미경 사진 분석을 시행하였으며 원소별 구성성분 무게비를 EDAX로 확인하였다.

이는 개질상태를 정량적으로 분석하기 위하여 행한 평가실험으로서 그의 분석 결과는 Table 5-9.에 나타내었다.

Table 5-9. EDAX peak area of elements with operation time

Composition (wt%) / Time(Min)	Al	Si	K	Ti
10	24.62	46.45	13.62	12.51
20	24.45	41.48	12.30	19.99
30	21.98	35.11	11.68	29.75
40	20.83	35.13	9.51	31.84

상기 Table 5-9.의 이산화티탄 첨가제 변화에 따른 견운모의 표면개질 상태를 보면 첨가제 변화량이 증가할수록 개질률은 증가됨을 알 수 있다. 다만 30wt%를 넘어서면서 부터는 첨가제 첨가에 대한 표면개질 변화량이 급격하게 저하됨을 관찰할 수 있는데 이는 표면부착에서 응용되는 Gauy-chapman의 표면 흡착 방정식에 대입하면 일정한 농도까지는 선형적인 부착양상을 띄다가 1차 변곡점인 표면의 단분자 흡착이 완료되는

점에서 변곡현상을 보이는 것과 대비하여 생각할시, 본 첨가량 증가에 따른 1차 안정 영역은 30wt%첨가량 구역이라고 사료된다.

이를 주사현미경사진(SEM)으로 분석하면 다음 Fig 5-13,14,15,16와 같다.

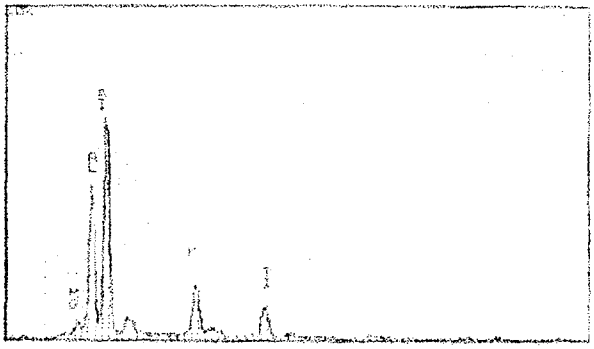
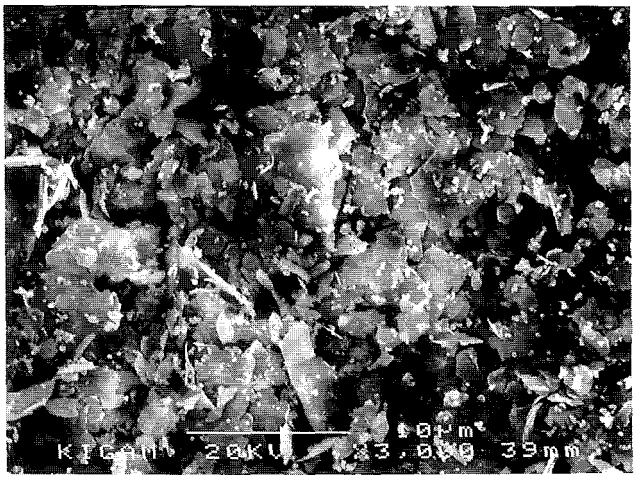


Fig 5-13. Coating Evaluation of Sericite Surface by 10% Titanium using SEM & EDAX



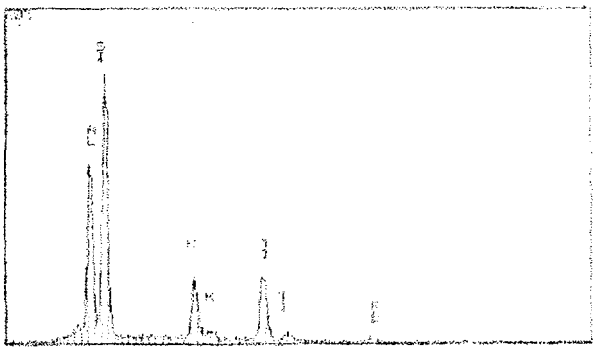
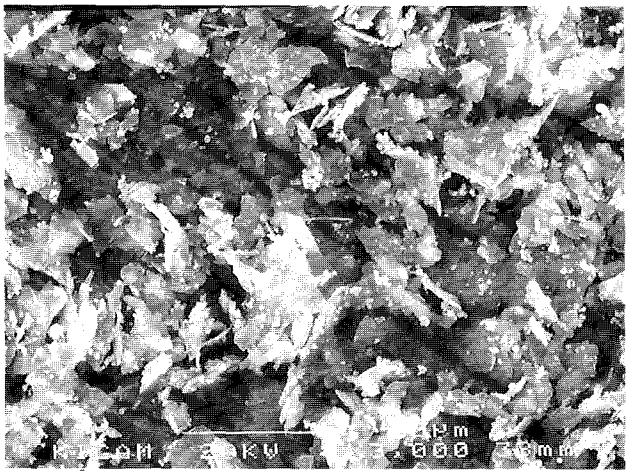


Fig 5-14. Coating Evaluation of Sericite Surface by 20% Titanium using SEM & EDAX



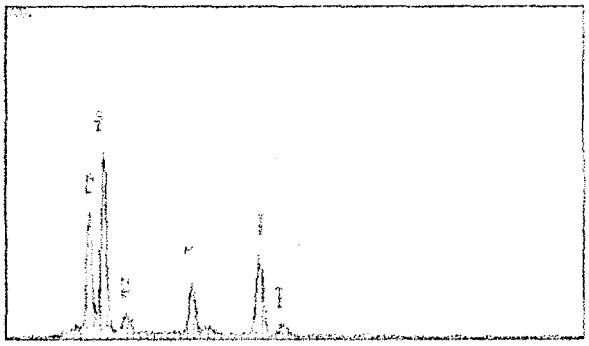
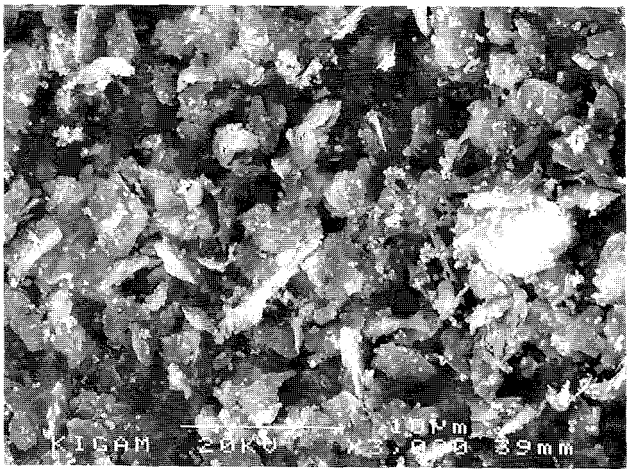


Fig 5-15. Coating Evaluation of Sericite Surface by 30% Titanium using SEM & EDAX



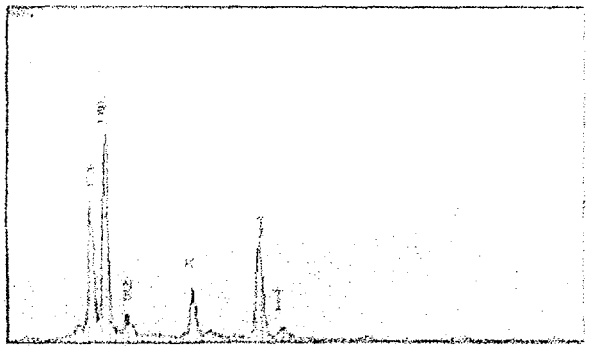


Fig 5-16. Coating Evaluation of Sericite Surface by 40% Titanium using SEM & EDAX

상기 4개의 SEM사진에서 보는 바와 같이 조제의 첨가량에 따라, 본 건식법으로 시행한 표면개질 상태는 견운모 입자에 들어붙어 고착화 되어 있는 현상이 확인되었다.

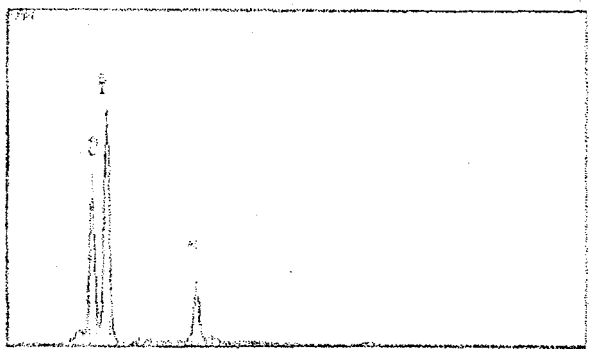
또한 본실험의 객관성을 유지하기 위해서, 원광시료 EDAX 분석실험 및 첨가제 20% 시의 각 개질시간별 표면개질에 따른 개질율을 백색도로 환산시 경제적으로 빠르고 고른 표면개질 상태를 보인 20분의 개질 산물을 가지고 비교한 결과 다음 Table 5-10과 같은 동일한 결과를 얻을수 있었다.

Table 5-10. The compare of surface modificaton between grinding time and additive added

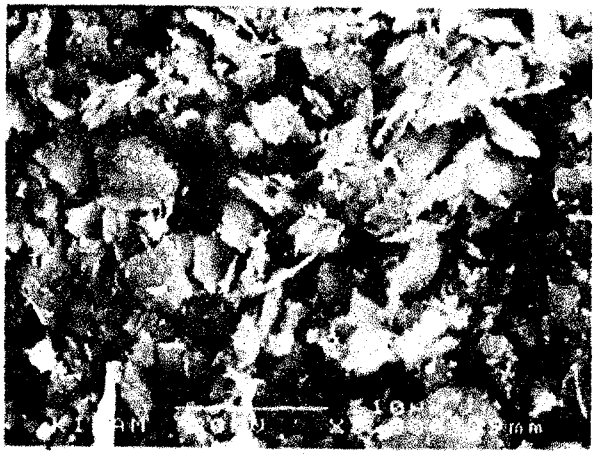
Product.	Chemical Composition(wt%)			
	Al	Si	K	Ti
20min Ground	22.67	39.99	13.75	21.21
20% Additive	24.45	41.48	12.30	19.99

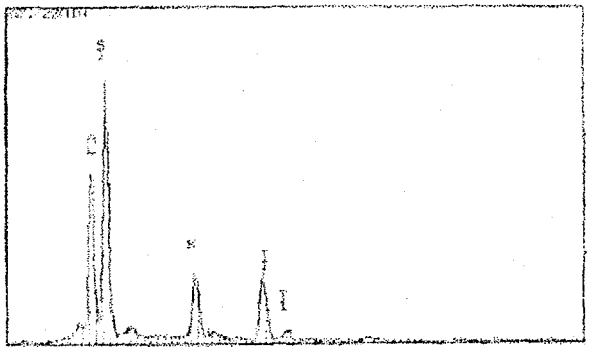
상기 표에서 볼수 있듯이 첨가량 및 표면개질 시간에 따른 같은 조건의 서로 다른 실험이 같은 결과를 었엇음을 알 수 있었다. 이는 본 연구에서 보는 바와 같이 견운모 입자에 대한 이산화 티탄의 건식 표면개질에서는 작년도에 연구한 Ball mill의 연구 보다도 짧은 시간안에 적절한 개질율을 얻을 수 있는 방안을 제시하였다고 사료된다.

다음 Fig 5-17. 는 견운모 원광 및 Theta composer를 활용한 20분 표면 개질산물의 SEM사진을 보여준다.



RAW Sericite





20% 20분 Sericite

Fig 5-17. SEM Image Analysis of coated Sericite and Raw Sericite & EDAX

제 6 장 고분자 마이크로 캡슐화에의한 마이카의 표면개질

제 1 절 관련연구의 역사적 배경

1. 표면개질 및 복합화에 관한 기존의 연구

각종 산업분야에서 요구되고 있는 재료는 점점 고도화 · 다양화 · 기능화됨에 따라, 이러한 요구에 대응하기 위하여 출발물질인 원료분체의 제조 · 가공기술에 대한 관심이 고조되고 있다.

일반적으로, 단일성분만으로는 요구되는 특성을 발현하기 어렵기 때문에 재료분체에 어떤 조작을 가하여 개질하거나 2종이상의 서로 다른 성분을 여러 가지 방법으로 복합화함으로써 특성을 개선하고자 하는 연구가 활발히 수행되고 있다.

단순한 혼합물로서 존재하는 경우를 제외한, 이러한 복합재료는 단일 성분으로는 달성할 수 없는 성질을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 재료간 조합의 무한성과 함께 재료의 특성면에서 '1+1'이 '2'이상의 특성을 발현하게 되는 등, Table 6-1.에 나타낸 목적을 위하여 요업, 금속, 고분자산업 분야 등에서 많이 활용되고 있다.

Table 6-1. The purpose of surface modification of particles.

기능성의 발현	자연계에 없는 기능성을 인공적으로 발현
형태적 개선	구형화, 입경의 균일화에 의한 고부가가치화
물성의 개선, 향상	분체의 분산성, 젖음성, 흐름성 등의 향상
입자 물성의 제어	서방성 제어, 표적부위 지향성 입자
물질의소량화, 경량화에 의한 원가저감	저가의 핵입자 표면에 발현하고자 하는 기능성을 가진 고가의 미립자를 피복
제조공정의 합리화	통상 혼합-혼련-분쇄-분급공정에 의한 복합재료의 제조공정을 표면처리공정으로 단순화 내지 합리화

복합화 공정에는 거의 대부분의 경우가 그 일부 내지 전부가 미립자 또는 분립체의 형태를 취하며, 그 규모와 정도, 재료의 종류 및 조합의 면에서 지극히 광범위하기 때문에 복합화기법 또한 매우 다양하다. Table 6-2.에 현재까지 다양하게 제안되어 있는 복합화의 개념을 정리해 본다.

Table 6-2. Technology for preparation of composite particles.

대 분 류	세 분 류	응 용 예
응집입자 도핑	기체침투, CVD, 액체침투, 졸-겔법	박막재료
결정구조 내 포함	호스트 층상구조(Intercalation) 호스트 다공체구조(Incursion)	흑연층간화합물-진공중ball mill분쇄-고전도성 미박편상입자 생성
분자구조 내 포함	환상분자내 포접 (포접착화물 등)	시크로덱스트린과 약품결정 혼합분쇄-포접화합물 생성
표면개질	표면 미결정 성장 표면반응, 흡착 미립자 코팅	운모티탄안료
기계적 복합화	피복형 복합입자 입자분산형 복합입자 Mechanical Alloy	서방성 의약품 도전성 수지 토-너의 신제조법
혼련,분산, 분쇄	수지 혼련	복사기 토너 제조
혼합분체의 조립	단순조립 유화현탁조립 캅셀화 - 고액계면, 액액계면	세라믹 원료분체의 조립

이들 중에서 특히 무기물질과 유기고분자의 복합화에 의한 복합재료의 유형을 분류하고 그 응용예를 정리해 보면 다음과 같다.

유기/무기 복합화의 발상은 다양한 동기에 뿌리를 두고 있다. 「무기물에 의한 유기물의 피복」과 「유기물에 의한 무기물의 피복」이 가장 일반적인 예라고 할 수 있으며, 「유기물의 특성제어제로서의 무기물의 이용」, 「무기물과 생체와의 계면형성제로서의 유기물의 이용」, 「분산 또는 젖음성(친화성)을 포함한 무기물의 기능을 보조하기 위한

유기물의 첨가」 등도 넓은 의미에서의 복합화에 포함된다.

「유기물을 핵으로 한 무기분체의 피복」에 의한 복합미립자의 실용예로서는 수십nm~수십μm의 폭넓은 범위에 걸쳐 단분산의 구형 고분자microsphere에 무전해 도금, 기계적 피복[36]에 의해 전기전도성을 부여한 분체의 제조, 무기물 미립자로 피복하여 오일중에 분산함으로써 얻어지는 suspension은 electro- rheology 에의 응용, 등을 들 수 있다[37].

한편, 「무기 미립자를 핵으로 한 유기고분자의 피복」에 의한 복합미립자의 실용예로는 무기물 미립자 표면에 유기물 피막을 형성시키거나 피복처리를 하여 마이크로캡슐화를 행함으로써 친유기화 표면처리의 고분자 충전제로서의 활용, 자성유체의 제조 등, 도료·화장품에 널리 이용되고 있다[32, 33]. 또한 세라믹 기판 등에 유기물 피막을 피착시켜 친유기물화 및 생체 적응성 부여 등을 위한 연구도 이루어지고 있다.

이외에도 중간생성물로서의 복합체로서 「층상결정의 박리를 촉진하기 위한 삽입형」의 재료를 들 수 있으며, 무기물 생성반응의 제어를 위하여 첨가하는 유기물의 기능 또한 다양하여 수용성 고분자, 표면처리한 수용성 고분자, 비수용성 단백질 등의 존재하에서 「수용액으로부터 in-situ 석출」이 이러한 범주에 속하는 것이다.

유기/무기 혼합물로부터의 복합재료의 예로서는 복사기의 토너 및 캐리어가 대표적이며, 최근에는 약제, 바이오세라믹 등 친유기물성이 요

구되는 의용복합재료에의 발전이 기대되고 있는 분야이다.

2 미분체의 마이크로캡슐화 방법

이전부터 캡슐화는 여러 가지 물질을 대상으로 다양한 방법이 개발되어 여러 분야에서 활용되고 있다. 지금까지 얻어진 마이크론 단위의 캡슐체, 소위 마이크로캡슐화의 최대 성공예는 감압지라 할 수 있으며, 최근에 주목을 받고 있는 분야로는 서방성 의약품 또는 시효성 농약 등이 있다.

이들 캡슐화법은 그 기법에 따라 화학적·물리화학적·물리기계적 기법 등으로 대별되며[38], 여기서 특히 핵물질이 고체 또는 분체인 경우에는 이들 방법 중 특별히 제한된 몇몇 방법들에 의해서만 캡슐화가 가능한 것으로 알려져 있다. 이들 중에서도 비교적 응용예가 많은 대표적인 것들을 골라 대략적인 공정을 나타내면 Table 6-3.과 같이 대개 5가지로 분류할 수 있다.

Table 6-3.에 열거한 방법들의 대략적인 특징을 살펴보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

in-situ 중합법은 특별한 장치를 필요로 하지 않으며 공정이 간단하고 다양한 단량체를 이용한 중합반응이 가능하며, 비교적 피막강도가 강하여 핵물질의 보호에 적합한 방법이라 할 수 있다.

유기물의 첨가」 등도 넓은 의미에서의 복합화에 포함된다.

「유기물을 핵으로 한 무기분체의 피복」에 의한 복합미립자의 실용예로서는 수십nm~수십μm의 폭넓은 범위에 걸쳐 단분산의 구형 고분자microsphere에 무전해 도금, 기계적 피복[36]에 의해 전기전도성을 부여한 분체의 제조, 무기물 미립자로 피복하여 오일중에 분산함으로써 얻어지는 suspension은 electro- rheology 에의 응용, 등을 들 수 있다[37].

한편, 「무기 미립자를 핵으로 한 유기고분자의 피복」에 의한 복합미립자의 실용예로는 무기물 미립자 표면에 유기물 피막을 형성시키거나 피복처리를 하여 마이크로캡슐화를 행함으로써 친유기화 표면처리의 고분자 충전제로서의 활용, 자성유체의 제조 등, 도료·화장품에 널리 이용되고 있다[32, 33]. 또한 세라믹 기판 등에 유기물 피막을 피착시켜 친유기물화 및 생체 적응성 부여 등을 위한 연구도 이루어지고 있다.

이외에도 중간생성물로서의 복합체로서 「층상결정의 박리를 촉진하기 위한 삽입형」의 재료를 들 수 있으며, 무기물 생성반응의 제어를 위하여 첨가하는 유기물의 기능 또한 다양하여 수용성 고분자, 표면처리한 수용성 고분자, 비수용성 단백질 등의 존재하에서 「수용액으로부터 in-situ 석출」이 이러한 범주에 속하는 것이다.

유기/무기 혼합물로부터의 복합재료의 예로서는 복사기의 토너 및 캐리어가 대표적이며, 최근에는 약제, 바이오세라믹 등 친유기물성이 요

구되는 의용복합재료에의 발전이 기대되고 있는 분야이다.

2 미분체의 마이크로캡슐화 방법

이전부터 캡슐화는 여러 가지 물질을 대상으로 다양한 방법이 개발되어 여러 분야에서 활용되고 있다. 지금까지 얻어진 마이크론 단위의 캡슐체, 소위 마이크로캡슐화의 최대 성공예는 감압지라 할 수 있으며, 최근에 주목을 받고 있는 분야로는 서방성 의약품 또는 시효성 농약 등이 있다.

이들 캡슐화법은 그 기법에 따라 화학적·물리화학적·물리기계적 기법 등으로 대별되며[38], 여기서 특히 핵물질이 고체 또는 분체인 경우에는 이들 방법 중 특별히 제한된 몇몇 방법들에 의해서만 캡슐화가 가능한 것으로 알려져 있다. 이들 중에서도 비교적 응용예가 많은 대표적인 것들을 골라 대략적인 공정을 나타내면 Table 6-3.과 같이 대개 5가지로 분류할 수 있다.

Table 6-3.에 열거한 방법들의 대략적인 특징을 살펴보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

in-situ 중합법은 특별한 장치를 필요로 하지 않으며 공정이 간단하고 다양한 단량체를 이용한 중합반응이 가능하며, 비교적 피막강도가 강하여 핵물질의 보호에 적합한 방법이라 할 수 있다.

Core selvation법은 적용 가능한 피막 물질이 풍부하기 때문에 현재 가장 널리 응용되고 있는 방법중에 하나이나, 다핵 캡슐체와 다공질 피막이 얻어지기 쉽고 다른 방법과 비교하여 공정이 복잡한 단점이 있다.

액중건조법은 장치가 간단하고 피막 물질인 고분자의 종류에 따라 용매로서 수용액 또는 비수용액 등이 이용 가능한 반면, Core selvation법과 함께 액중건조법은 핵물질로 미립자를 사용한 경우 대부분 다핵 캡슐체가 생성되기 쉬우며 용제의 제거 및 회수에 상당한 시간이 소요되는 단점이 있다.

분무건조법은 고체입자에 대한 피막효율이 좋은 연속조작이 가능한 건조법으로, 대량생산에 유리하며 구형의 캡슐체가 얻어지는 장점을 가지고 있으나, 캡슐화의 피막은 용매가 증발함에 따라 다공질로 형성되기 쉬운 특징이 있다. 이러한 특성은 의약품 등에서 적당한 반응성 또는 용해성이 요구되는 경우에 유용하게 활용할 수 있으나 일반적으로 적용 대상 입도가 비교적 커서 마이크로캡슐체의 제조에는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다.

한편, 최근에 주목을 받고 있는 메카노케미칼법은 입자경이 서로 다른 분체들을 건식으로 혼합하는 과정에서 기계적 충격·마찰에 의해 핵입자 주위에 미립자를 고착시킴으로써 마이크로캡슐화하는 방법으로, 입도가 어느 정도 큰 분체를 대상으로 하는 캡슐화 방법이다[39-46].

이상에서 살펴본 캡슐화법을 이용하여 미분체를 적극적으로 캡슐화

하고 재료의 기능성을 충분히 구현하기 위해서는 「입도와 형상이 다른 여러 가지 미분체에 적용가능할 것」과 「목적에 맞는 피막두께를 자유로이 제어가능할 것」 그리고 「단핵 캡슐체가 얻어지기 쉬울 것」등이 중요한 관건이라 할 수 있다.

이러한 점들을 고려해 볼 때, 본 연구에서 대상으로하고 있는 마이카 미분체의 캡슐화법으로서는 in-situ 중합법이 가장 효과적이라 할 수 있으며, 본 연구에서 적용하고 있는 현탁중합법에 의한 고분자 마이크로캡슐화는 in-situ 중합법의 한 방법이라 할 수 있다.

Table 6-3. Methods of microcapsulation.

분 류	대 략 적 인 공 정
in-situ 중합법	[핵물질의 분산·유화]→[중합개시제·모노머 첨가]→[중합반응에 의한 피막 형성]→[여과·건조]
core selvation법	[고분자용액에 핵물질 분산·유화]→[상분리에 의한 core selvate적 생성]→[core selvate의 겔화]→[피막의 경화]→[여과·건조]
액중건조법	[고분자용액에 핵물질 분산·유화]→[복합에멀젼 생성]→[용매의 추출건조에 의한 피막 생성]→[여과·건조]
분무건조법	[피막물질을 포함한 피건조용액에 핵물질 분산·유화]→[열기류 중의 분무건조에 의한 피막 형성]
메카노 케미칼법	[핵물질과 피막물질의 미립자]→[고속기류중 충격법에 의한 유동혼합]→[입자간의 물리적·화학적 상호작용에 의한 피막형성]

제 2 절 고분자 마이크로캡슐화에 의한 마이카의 표면개질

1. 현탁중합법에 의한 미분체의 마이크로캡슐화의 이론적 배경

현탁중합반응에서 물을 용매로 하여 반응기 내에 모노머와 중합개시제를 넣어 중합이 가능한 온도로 적당히 가열하면 중합이 진행되어, 입도가 거의 균일한 구형의 폴리머 미립자가 다수 생성된다. 이 때의 반응기구는 다음과 같이 설명할 수 있다.

우선, 열분해 한 개시래디칼이 액상중에 용해되어 있는 모노머분자와 반응하여 중합이 개시된다. 물은 폴리머의 빈용매이기 때문에 이후의 생성반응에 의하여 폴리머의 길이가 점점 길어지면 수중에 용해되지 않게 되어 중합반응의 개시 초기에 폴리머입자를 형성하여 석출된다. 이 때부터는 석출한 폴리머입자에 수중으로부터 래디칼과 모노머가 공급되어 입자내에서의 생장반응과 정지반응을 반복하여 중합이 진행된다.

이러한 반응이 일어나는 용매중에 미리 미립자를 분산 또는 현탁시켜 두면, 수중의 올리고머래디칼이 어느 정도 성장하여 폴리머입자가 되고 이들 입자가 미립자의 표면에 부착하여 이후의 중합은 이들 부착한 폴리머입자에서 진행됨으로써 고분자캡슐이 형성되는 것으로 생각된다[47].

특히, 미립자 표면을 계면활성제로 처리를 행한 경우에는 분체에 계면활성제 분자가 흡착함으로써 분체표면상에 계면활성제 흡착층이

형성된다. 이 흡착층은 모노머로 팽윤되고 수중에서 생성된 올리고머래디칼이 소수(Hydrophobic)상호작용에 의해 침입함으로써 중합의 극히 초기단계부터 주된 중합장이 되어 중합이 진행되며 인접한 중합장들끼리 서로 합체를 반복하여 폴리머에 의한 피복이 달성되는 것으로 생각된다[48].

앞에서 기술한 현탁중합반응의 메카니즘을 도시하면 Fig 6-1.과 같이 나타낼 수 있다.

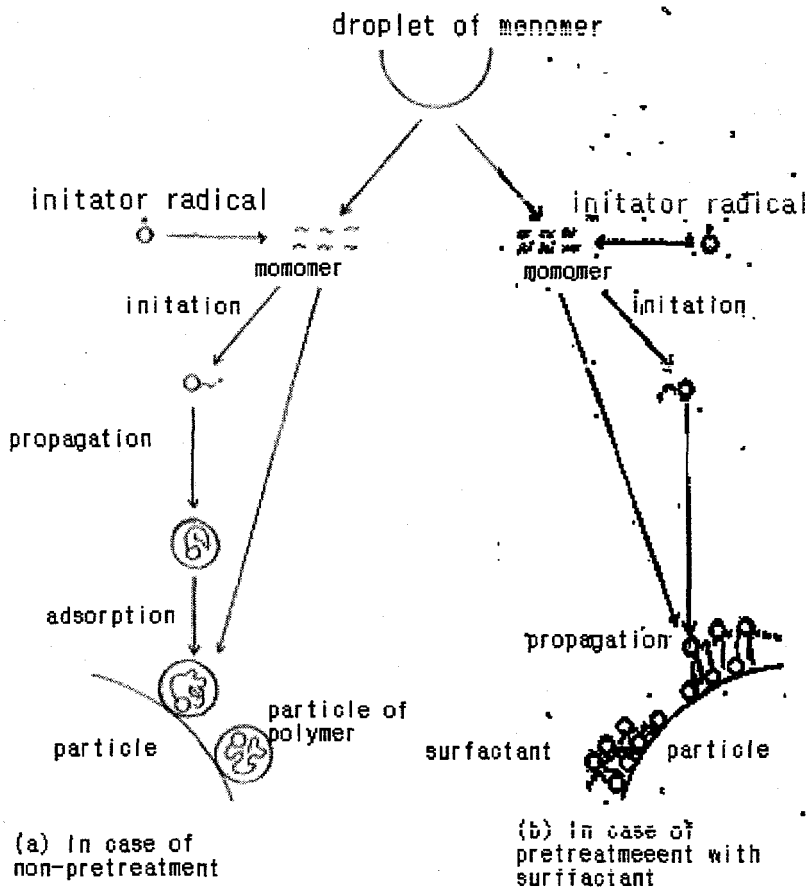


Fig 6-1. Mechanism of suspension-porymerization with particles.

한편, 개시제의 특성에 따른 중합형태를 보면, 개시제로서 과황산칼륨(Potassium peroxo disulfate, $K_2S_2O_8$)과 아황산수소나트륨(Sodium hydrogen sulfite, $NaHSO_3$)을 각각 사용함에 따라 다음과 같은 중합반응이 일어날 것으로 기대된다.

개시제로부터 생성된 래디칼은 단량체를 개시하여 중합체를 형성하는 것은 둘 다 유사하다고 볼 수 있다. 그러나 개시제로서 아황산수소나트륨을 사용한 경우는 연쇄이동반응으로 인하여 고분자의 중합도를 낮추게 되어 분자량이 작은 고분자를 형성하여 분체의 표면에 부착할 것으로 생각된다. 반면에 과황산칼륨을 개시제로 사용한 경우는 전자보다 분자량이 큰 고분자를 형성함으로써 소수성 증가와 더불어 분체표면에 구형의 형태로 흡착하게 될 것이다. Fig 6-2.에는 개시제의 특성에 따른 중합메카니즘의 개념도를 나타내었다.

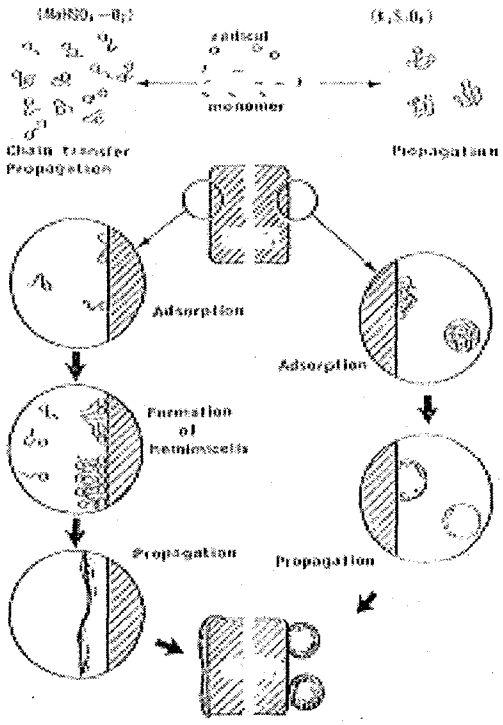


Fig 6-2. Mechanism of microcapsulation depending on the characteristics of initiators.

제 3 절 실험장치 및 방법

1. 시 료

표면개질을 위하여 사용된 운모는 유천산 견운모(sericite)를 정제한 것으로, 표면이 견사광택을 갖는 미세한 입자로 된 백운모족(muscovite)의광물로서 화학식은 $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$이며, 본 실험에서 사용된 운모시료의 화학조성은 Table 6-4.와 같다.

Table 6-4. Chemical composition of the sericite.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O
48.48	32.15	1.27	0.86	1.50	9.47
Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Ig. loss	-
0.37	0.35	0.042	0.043	5.3	-

운모입자에의 고분자 마이크로캡슐화는 현탁중합법을 이용하여 행하였으며, 중합을 위하여 사용된 모노머는 Methyl methacrylate(MMA)로서 화학식은 $CH_2=C(CH_3)(COOCH_3)$이다.

MMA의 중합에는 2종류의 중합개시제가 사용되었다. 사용된 개시제는 각각 과황산칼륨 (Potassium peroxodisulfate, $K_2S_2O_8$)과 아황산수소나트륨 (Sodium hydrogen sulfite, $NaHSO_3$)이며, 이로써 개시제의 종류에 따른 중합상태를 관찰하고자 하였다.

또한, 운모입자의 표면을 계면활성제로 표면처리를 한 경우와 하지

않은 경우의 PMMA중합상태를 비교하고자 하였으며, 여기서 운모입자의 표면처리에 사용된 계면활성제는 LAURYL SULFATE (SDS : sodium dodecyl sulfate, $C_{12}H_{25}O_4SNa$)이다.

2. 실험장치 및 방법

반응기는 Fig 6-3.에서 나타낸 바와 같이 사구Flask를 사용하였으며, 반응기에는 각각 교반기와 냉각기 및 온도계를 장치하였으며, 항온조 내에서 반응온도를 일정하게 유지하도록 하였다.

중합실험은 용량500ml의 사구플라스크에 먼저 200ml의 증류수와 20g의 운모분(Mica)을 넣고 20℃에서 일정한 회전속도(600rpm)로 교반하면서 소정량의 모노머(MMA)를 투입함으로써 모노머가 용액중에 잘 분산되어 현탁되도록 하였다.

MMA가 충분히 현탁되었다고 판단된 시점에서 소정량의 개시제를 투입하여 중합반응을 개시토록 하였다. 여기서 반응온도는 60℃를 유지토록 하였으며, 반응시간은 예비실험을 통하여 충분히 반응이 이루어진 것으로 확인된 3시간 동안 지속시킨 후 반응을 종료하였다.

한편, 운모입자를 계면활성제로 표면처리한 후 중합반응을 행한 경우는, 먼저 증류수 200㎖에 운모분 20g과 계면활성제를 투입하여 20℃에서 600rpm으로 1시간 동안 교반함으로써 운모입자의 표면에 계면활성제 처리를 행한 후, 앞에서 설명한 방법과 동일하게 MMA투입하여

분산하고 여기에 개시제를 첨가하여 반응온도를 60℃로 유지하면서 3 시간 동안 중합반응을 진행시켰다.

중합반응을 끝낸 시료는 시료중에 남아있는 미반응 MMA를 Methanol에 용해시켜 제거하기 위하여 Methanol로 3회 세척한 후 현탁액을 여과·분리하였으며, 분리한 운모분을 데시케이터 내에서 12시간 동안 진공건조하여 PMMA에 의한 운모입자의 마이크로캡슐화를 확인하기 위한 시료로 제공하였다.

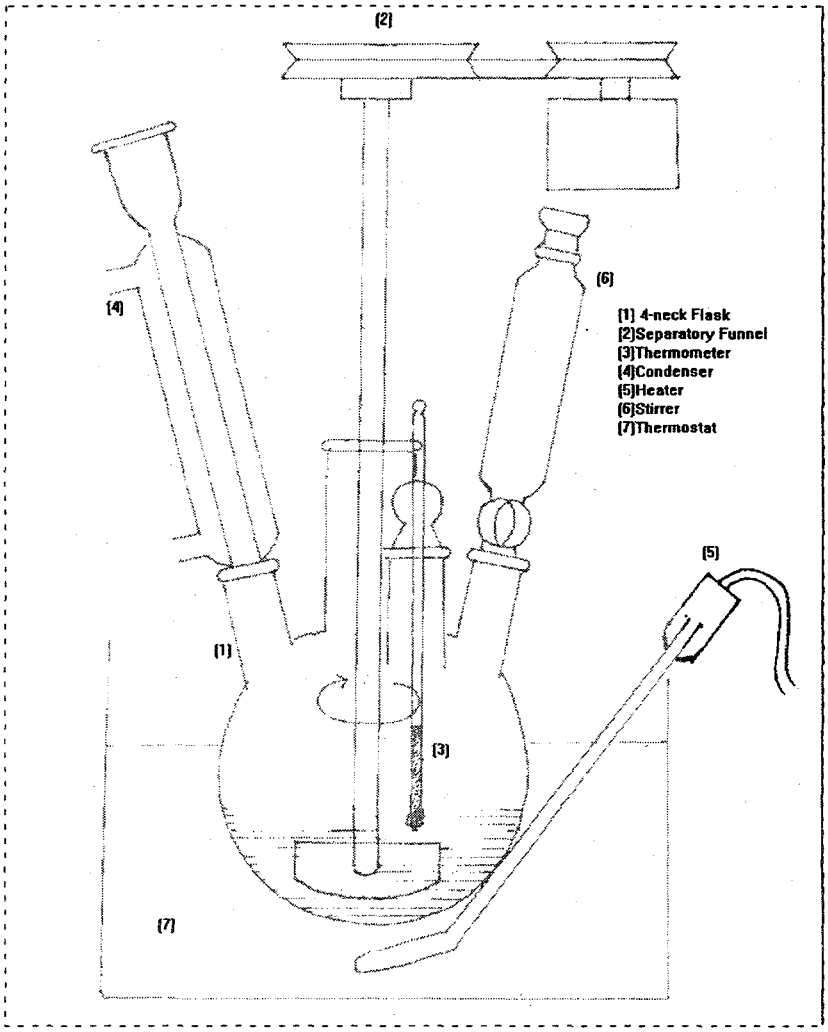


Fig 6-3. Skeletons of reactor.

Fig 6-4.에 앞에서 설명한 중합실험의 방법 및 순서를 정리하여 흐름도를 나타내었다.

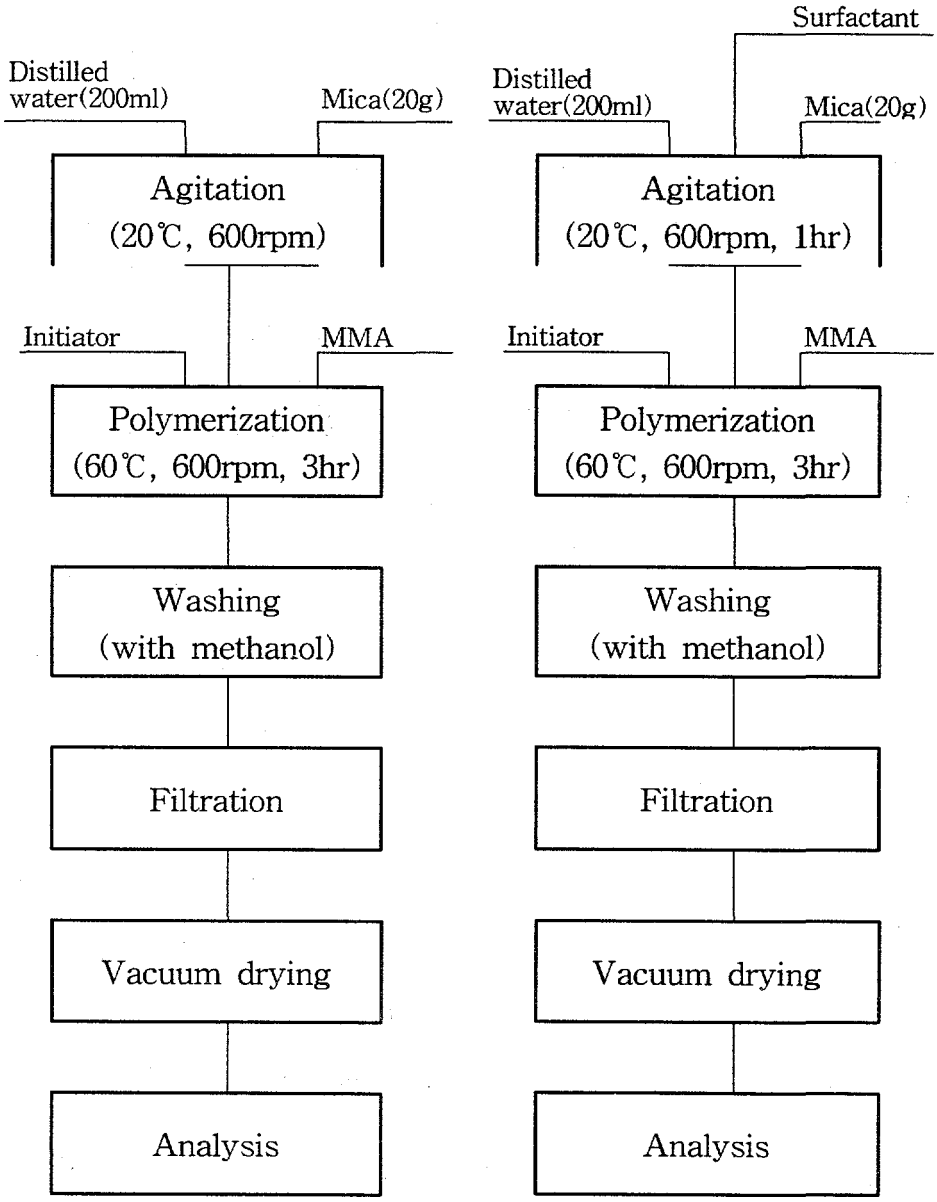


Fig 6-4. Flow charts of the experimental methods.

본 실험에서는 현탁중합시 운모입자의 마이크로캡슐화에 미치는 중합조건의 영향을 고찰하기 위하여, 모노머(MMA)의 첨가량, 개시제의 종류 및 첨가량, 계면활성제에 의한 운모입자의 표면처리의 유무 등을 실험변수로 채택하여 중합실험을 행하였으며, 각 실험의 실험조건을 Table 6-5.에 실었다.

Table 6-5. Experimental conditions of suspension polymerization.

Sample No.	Monomer (mol)	Initiator (mol)		Surfactant (mol)	Notation
1	0.02	$K_2S_2O_8$	0.0002	-	$K_2S_2O_8$: FW=270.31 $NaHSO_3$: FW=104.06 SDS : FW=288.4
2	0.04		0.004		
3	0.06		0.004		
4	0.08		0.004		
5	0.02		0.004		
6	0.04		0.008		
7	0.06		0.012		
8	0.02		0.004	SDS 0.0002	
9	0.04		0.004		
10	0.06		0.004		
11	0.08		0.004		
12	0.02	$NaHSO_3$	0.004	-	
13	0.04		0.004		
14	0.06		0.004		
15	0.08		0.004		
16	0.02		0.004	SDS 0.0002	
17	0.04		0.004		
18	0.06		0.004		
19	0.08		0.004		

3. 운모입자의 마이크로캡슐화 상태의 평가

MMA의 중합반응을 통하여 얻어진 운모시료의 마이크로 캡슐화 상태는 FT-IR spectrophotometer(Perkin Elmer 1725X)에 의한 스펙트럼 분석과 주사형 전자현미경(SEM : JEOL JXA8600)관찰에 의해 행하였으며, MMA의 중합에 의한 PMMA의 생성량은 중합후의 운모시료의 질량으로부터 구하였다.

마이크로캡슐화된 운모의 재료물성의 변화는 분체의 흐름성 변화와 분체가 나타내는 기능성의 하나로 수분친화성을 평가하였다.

분체의 흐름성은 ABD분체물성측정기(日本筒井理化學器械)를 사용하여 측정한 안식각으로 평가하였으며, 안식각은 분체의 흐름성을 나타내는 지표로서 안식각이 작을수록 분체의 흐름성이 양호함을 의미한다.

한편, 표면개질 전후의 수분친화성의 변화는 물과 운모와의 접촉각을 측정과 수면으로부터 운모분이 침강하는 상태 및 속도를 관찰함으로써 평가하였다.

여기서 접촉각은 분체층위에 액적을 떨어뜨려 단위시간당 액적이 전파되는 속도를 측정함으로써 다음 식으로부터 구하였다[49, 50].

$$L^2 / t = r \ \gamma_{LV} \cos\theta \ / 2\eta$$

이 식에서 각각 L은 액의 전파길이, t는 시간, r은 공극의 반경, γ_{LV}는 액체와 기체간의 계면장력, θ는 접촉각, η는 액체의 점도이다.

제 4 절 실험 결과 및 고찰

1. 마이크로캡슐화에 의한 운모입자의 표면개질 상태

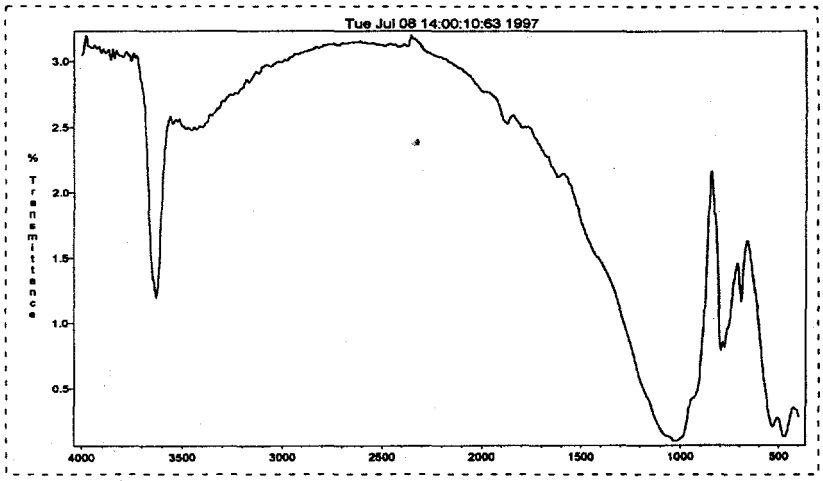
가. 개시제의 종류에 따른 영향

현탁중합에 미치는 중합개시제의 영향을 살펴보기 위하여 2종류의 개시제를 사용하여 중합실험을 행하였다. 여기서 개시제는 과황산칼륨(Potassium peroxodisulfate, $K_2S_2O_8$)과 아황산수소나트륨(Sodium hydrogen sulfite, $NaHSO_3$)이 사용되었다.

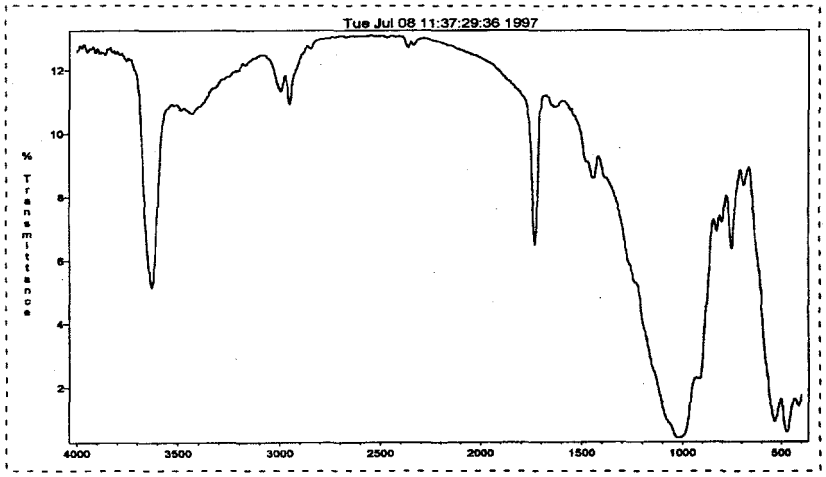
Fig 6-5.에 여러 가지 실험조건에서 각각 $K_2S_2O_8$와 $NaHSO_3$를 개시제로 사용한 현탁중합실험에서 얻어진 운모분의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. Fig 6-5.의 (b)~(e)가 $K_2S_2O_8$를 개시제로 사용한 경우이고 (f)~(h)가 $NaHSO_3$를 개시제로 사용한 경우이다. 또한 Fig 6-5.의 (a)에는 표면개질전 운모의 FT-IR 특성피크도 동시에 나타내어 개질전의 운모의 스펙트럼과 PMMA에 의한 마이크로캡슐화된 운모의 스펙트럼을 비교하고자 하였다.

FT-IR 스펙트럼에서 3000cm^{-1}부근의 피크가 C-H결합의 신축진동에 의한 것이고 1740cm^{-1}에서의 피크가 C=O결합에 의한 피크로서 PMMA의 특성피크를 나타낸다. 따라서 현탁중합 후의 운모분에서 PMMA의 특성피크가 나타나면 PMMA에 의한 마이크로캡슐화가 이루어진 것으로 간주할 수 있다.

그림에서 보면 개시제로 $K_2S_2O_8$를 사용한 경우(Fig 6-5.의 (b)~(e))가 모노머 첨가량의 변화 및 개면활성제처리의 유무 등, 여러 가지 실험조건에 대해서 공히 PMMA의 특성피크가 잘 나타나 있는 반면에, $NaHSO_3$를 개시제로 사용한 경우는 (h)에서 약한 PMMA 피크를 관찰할 수 있을 뿐 그외에는 PMMA피크를 거의 확인할 수 없다. 따라서 운모입자의 고분자 마이크로 캡슐화에 의한 표면개질을 위해서는 $K_2S_2O_8$를 개시제로 사용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

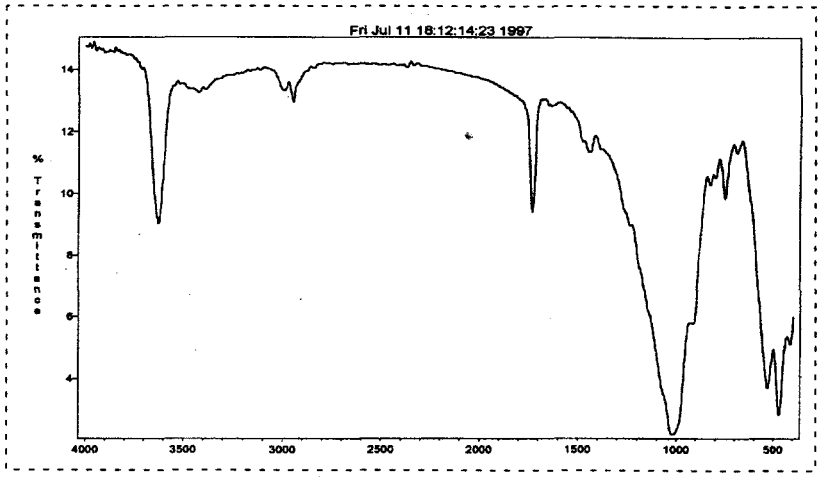


(a) Mica

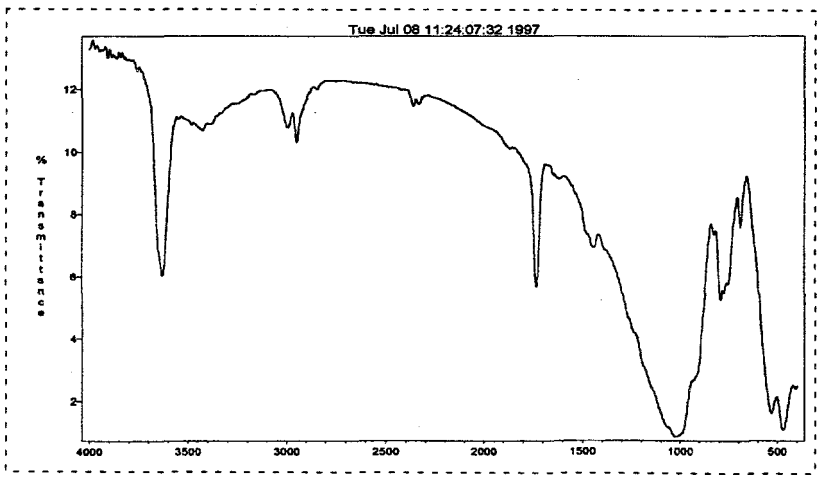


(b) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.04mol

Fig 6-5. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators. (continue)

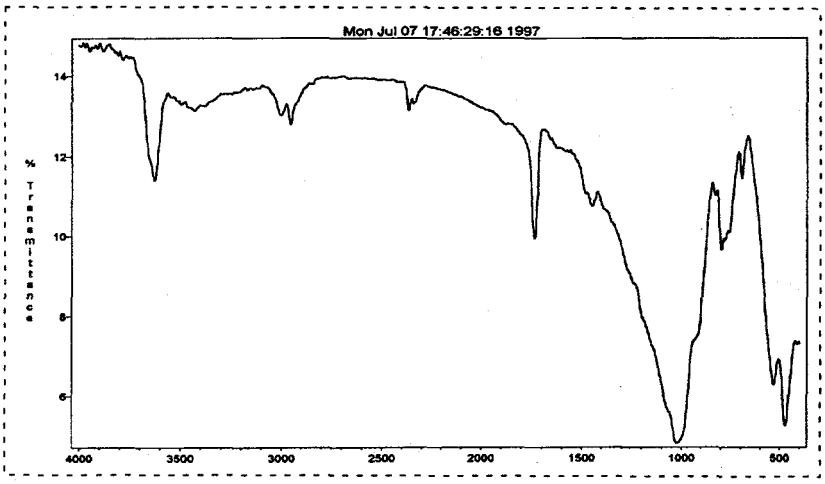


(c) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.06mol

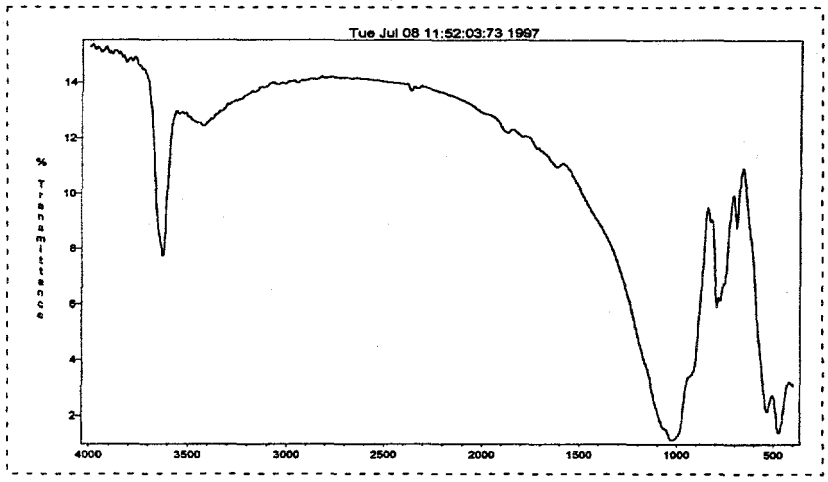


(d) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.04mol, pre-treatment with surfactant

Fig 6-5. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators. (continue)

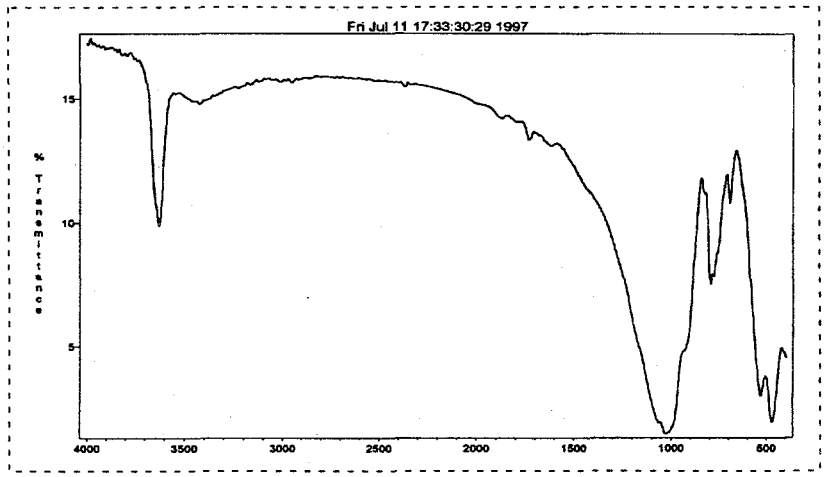


(e) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.06mol, pre-treatment with surfactant

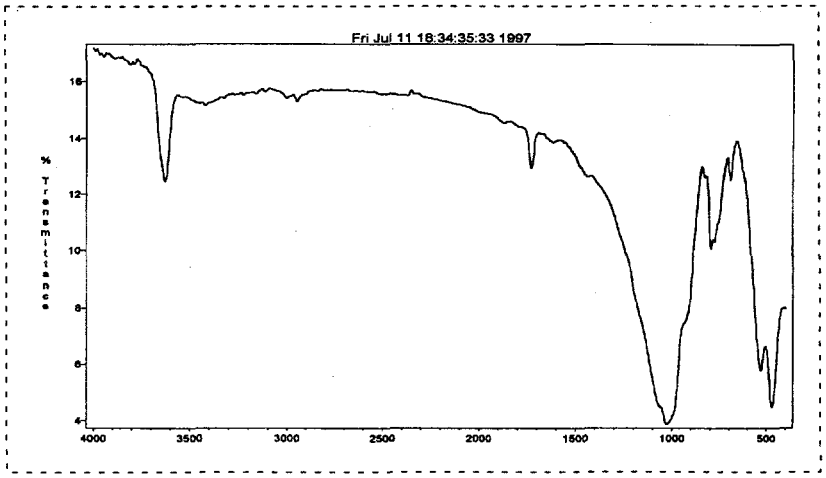


(f) Experimental conditions : initiator=$NaHSO_3$, MMA=0.04mol, pre-treatment with surfactant

Fig 6-5. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators.(continue)



(g) Experimental conditions : initiator=$NaHSO_3$, MMA=0.06mol, pre-treatment with surfactant



(h) Experimental conditions : initiator=$NaHSO_3$, MMA=0.04mol

Fig 6-5. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators.

그런데 현탁중합에서 생성된 PMMA미립자 중에는 운모표면에 흡착되는 것과 일부 미흡착된 입자가 있을 수 있으며, 이들중 미흡착된 입자들은 액중에 현탁되어 있을 것이다. FT-IR분석의 경우, 시료의 제작 및 분석방법의 특성상 현탁중합에서 생성된 PMMA 미립자 중에서 운모표면에 부착하지 않고 현탁액 중에 분산되어 있던 것들에 의해 PMMA 특성피크가 나타날 수 있다.

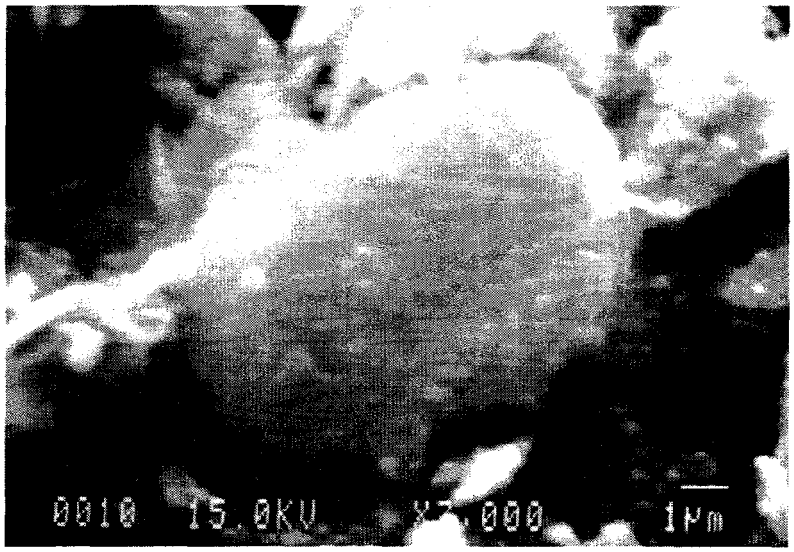
따라서 FT-IR분석에서 PMMA특성피크를 나타낸 것들이 실제로 운모표면에 마이크로캡슐체를 형성했는지의 여부를 확인하기 위하여, Fig 6-5,와 동일한 시료를 전자현미경(SEM)으로 관찰하여 그 결과를 Fig 6-6.에 실었다. 사진에서 밝게 빛나는 조각들은 분쇄시 생성된 미립자들이며 표면에 부착된 구형의 요철이 중합에서 생성된 PMMA입자들이다.

현미경관찰자진을 보면, FT-IR 분석결과에서 각각 PMMA 특성피크가 나타나 있는 실험조건에서 얻어진 시료의 운모표면에 PMMA가 부착되어 마이크로캡슐화되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한, PMMA 특성피크가 강하게 나타난 실험조건에서 얻어진 시료의 경우가 현미경사진상 PMMA의 부착량이 많음을 볼 수 있다.

이들 결과는 FT-IR 스펙트럼의 PMMA 특성피크의 강도가 운모표면에 부착된 PMMA의 량, 즉 운모표면에의 PMMA에 의한 마이크로캡슐화의 정도와 상관관계가 있으며, FT-IR 분석을 통하여 마이크로캡슐화 상태를 평가할 수 있음을 보여주고 있다.

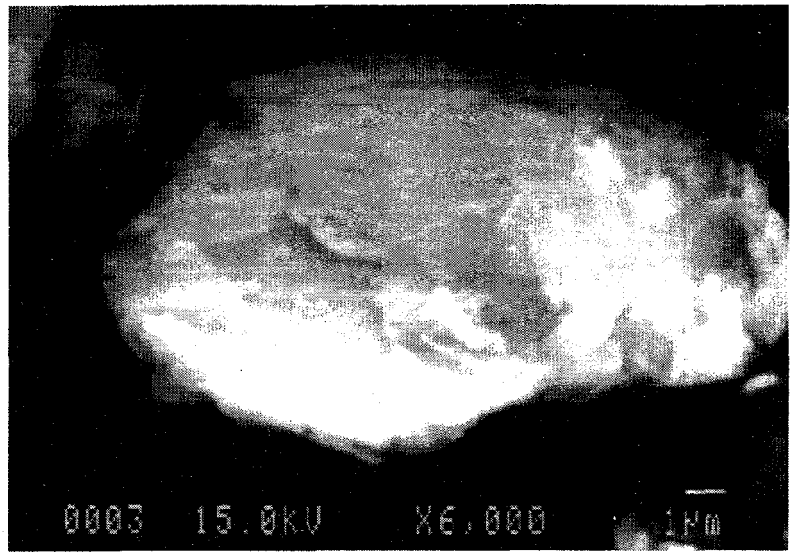
이상의 FT-IR 분석과 전자현미경 관찰에서 얻어진 결과로부터, 운모입자의 마이크로캡슐화를 위한 현탁중합에서 사용하는 개시제는 과황산칼륨(Potassium peroxodisulfate, $K_2S_2O_8$)이 아황산수소나트륨(Sodium hydrogen sulfite, $NaHSO_3$)보다 유리하다고 할 수 있다.

(a) Mica

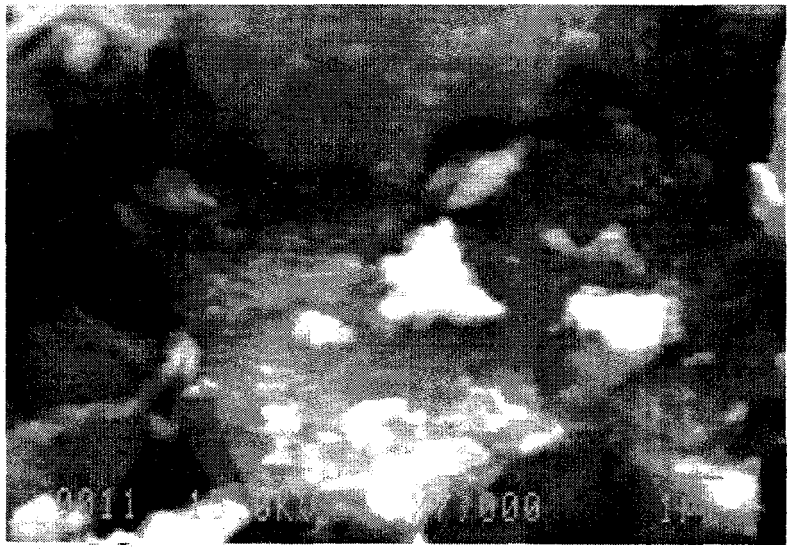


(b) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.04mol

Fig 6-6. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators. (continue)

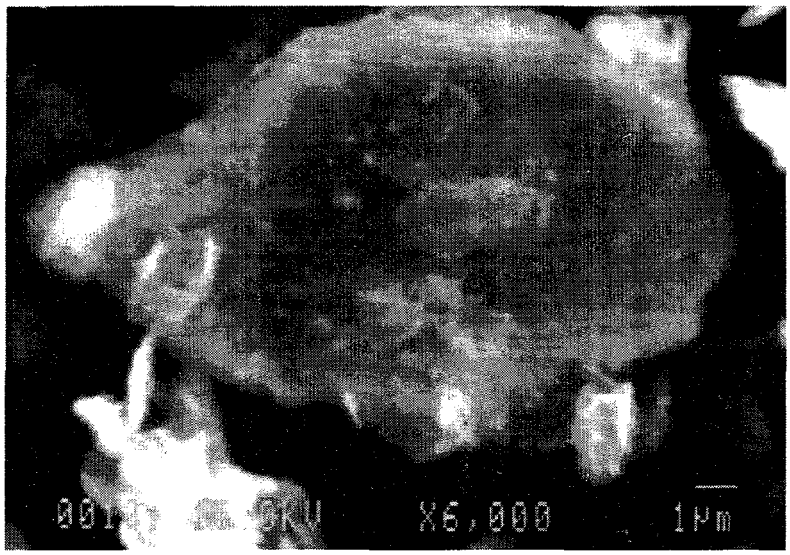


(c) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.06mol



(d) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$, MMA=0.04mol, pre-treatment with surfactant

Fig 6-6. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators. (continue)

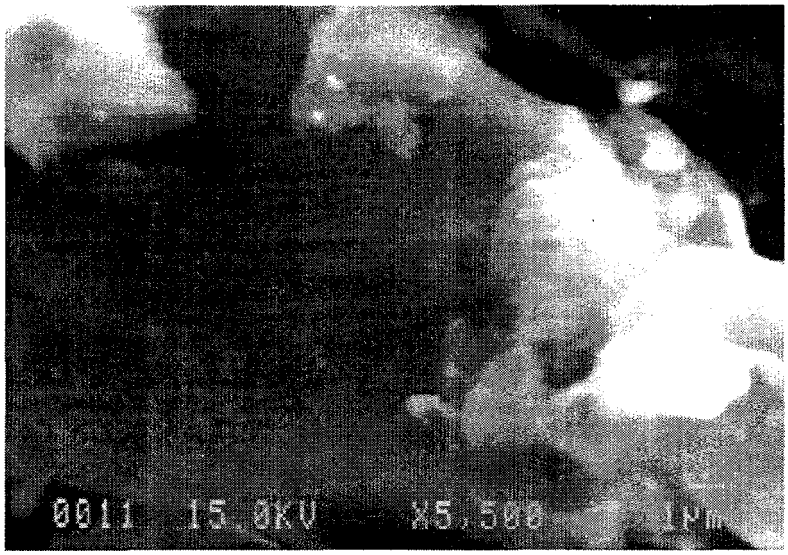


MMA=0.06mol pre-treatment with surfactant

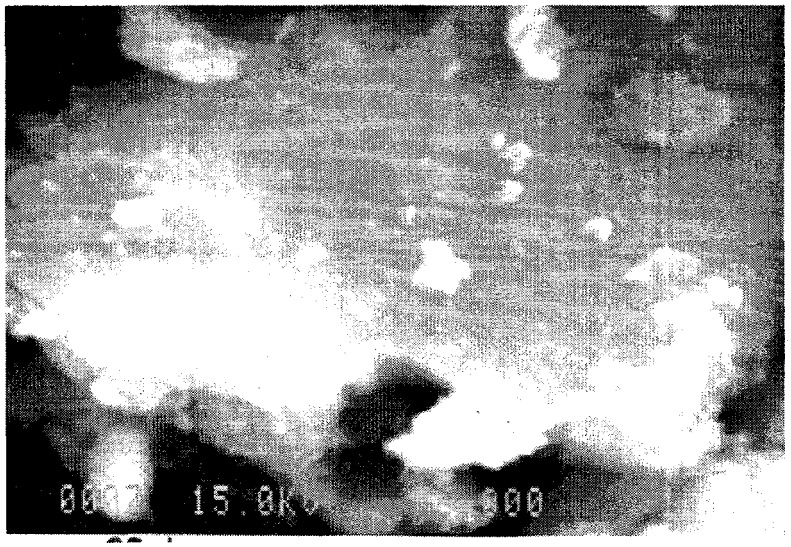
(e) Experimental conditions : initiator=$K_2S_2O_8$,

(f) Experimental conditions : initiator=$NaHSO_3$, MMA=0.04mol, pre-treatment with surfactant

Fig 6-6. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators. (continue)



(g) Experimental conditions : initiator=$NaHSO_3$, MMA=0.06mol, pre-treatment with surfactant



(h) Experimental conditions : initiator=$NaHSO_3$, MMA=0.04mol

Fig 6 6. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA using different kinds of initiators.

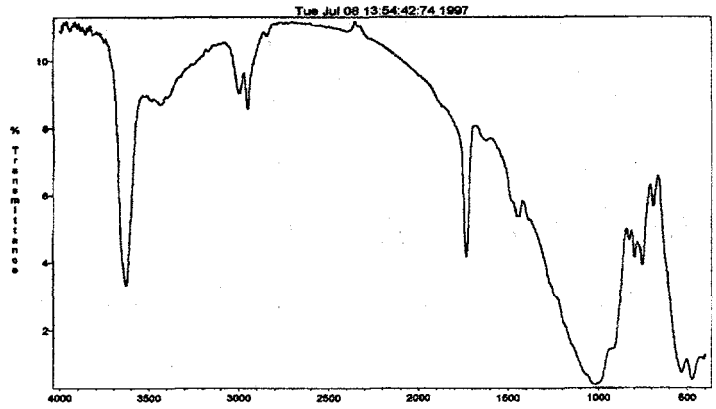
나. 개시제의 첨가량에 따른 영향

개시제 첨가량의 변화에 따른 중합상태를 검토하기 위하여 모노머와 개시제의 첨가비를 각기 달리한 중합실험을 행하였다.

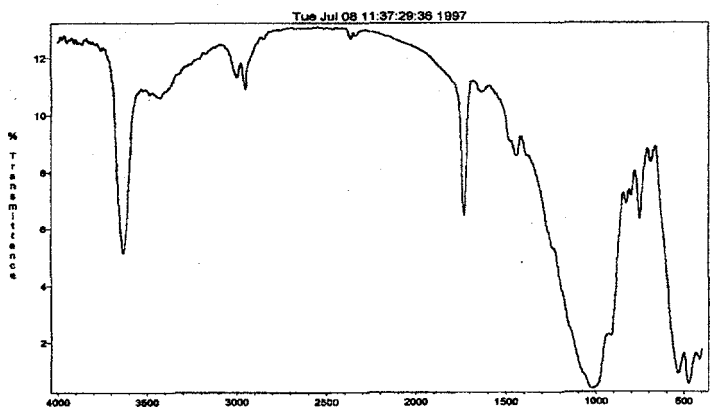
Fig 6-7.은 계면활성제 처리전의 운모입자에 PMMA 마이크로캡슐화를 행한 중합실험에서 MMA의 량 0.04mol에 대하여 개시제를 각각 0.004mol과 0.008mol 첨가한 실험에서 얻은 운모분의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다.

Fig 6-7.의 (a)와 (b)를 비교해 보면 개시제의 첨가량이 많은 (b)의 경우가 (a)의 경우보다 PMMA 특성피크가 강하게 나타남을 알 수 있다. 이 결과로부터 개시제의 첨가량이 많으면 운모표면에 PMMA의 마이크로캡슐화가 용이하다고 할 수 있다.

그러나 일반적으로 중합반응에서 개시제의 량이 증가할수록 중합된 폴리머의 분자량이 감소하는 것으로 알려져 있어, 중합에 필요한 개시제의 양에는 제한이 있으나 본 연구의 실험조건 내에서는 이를 검토하지 못하였다.



(a)Experimental conditions :initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol



(b) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.008mol

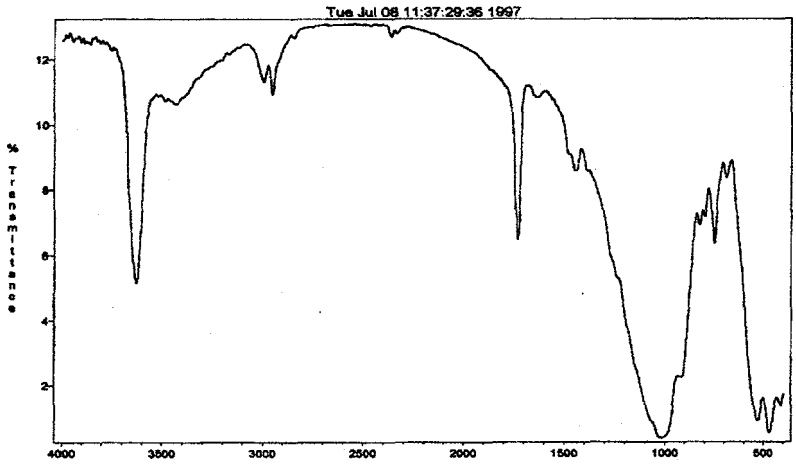
Fig 6-7. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of initiator added.

다. 모노머의 첨가량에 따른 영향

현탁중합에 있어서, MMA의 첨가량에 따른 운모입자에의 고분자 마이크로캡슐화 상태를 보기 위하여 2가지의 실험을 행하였다.

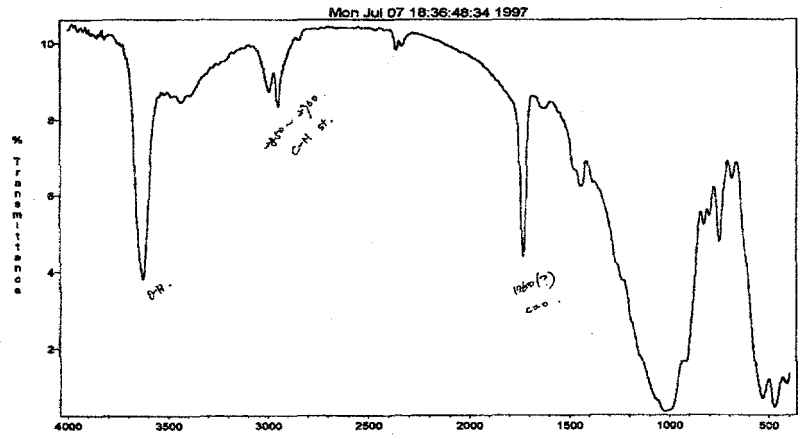
한가지는 일정한 개시제의 량에 대해 MMA의 첨가량만을 변화시켜 행한 실험이며, 또 다른 한가지는 MMA의 첨가량을 변화시킴에 따라 개시제의 량도 동시에 변화시킴으로써 MMA와 개시제의 몰비를 일정하게 유지한 상태에서 중합실험을 행하였다.

전자의 실험은 과황산칼륨($K_2S_2O_8$)을 개시제로 사용하여 첨가량을 0.004mol로 일정하게 두고 MMA의 첨가량을 각각 0.04mol, 0.06mol 및 0.08mol로 변화시켜 중합하였으며, 실험에서 얻어진 운모분의 FT-IR 분석결과를 Fig 6-8.에 실었다.



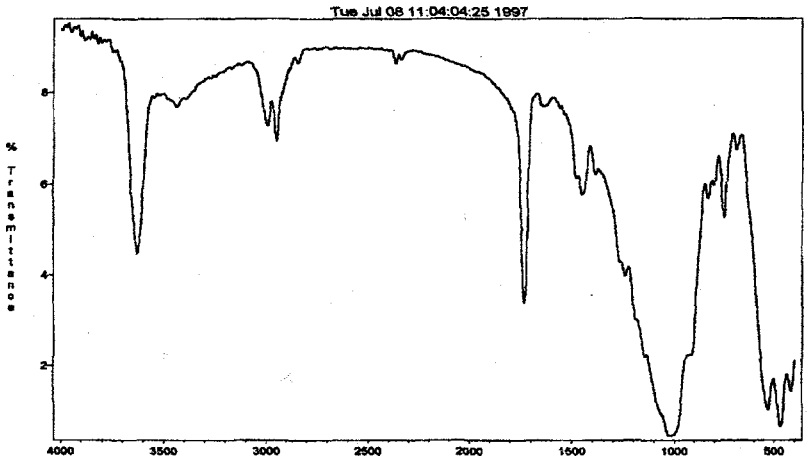
(a) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol

MMA=0.04mol



(b) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004molMMA=0.06mol

Fig 6-8. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.)



(c) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol

MMA=0.08mol

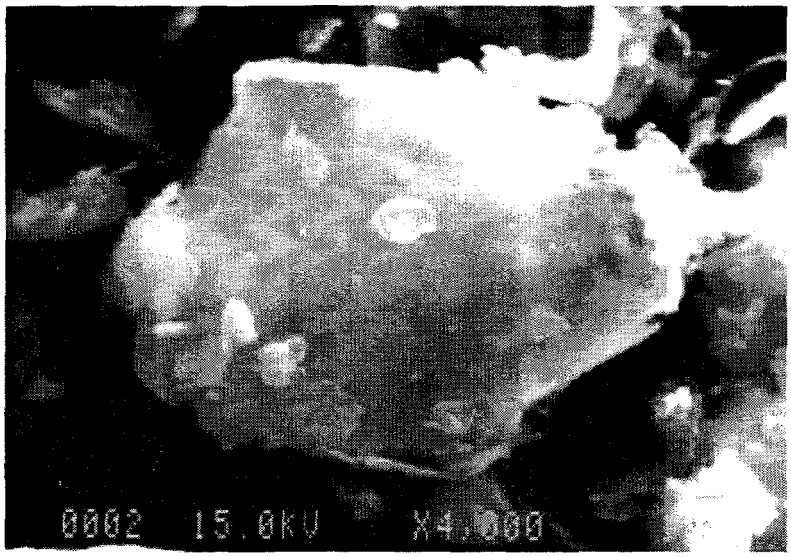
Fig 6-8. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.

Fig 6-8.에서 PMMA의 특성피크는 MMA의 첨가량이 증가할수록 강하게 나타남을 보여주고 있다. 이러한 결과는 모노머(MMA)의 첨가량의 증가에 따라 폴리머(PMMA)입자의 생성이 많아져, 운모표면에 다량의 PMMA입자가 부착하여 마이크로캡슐화되었음을 시사하는 것이

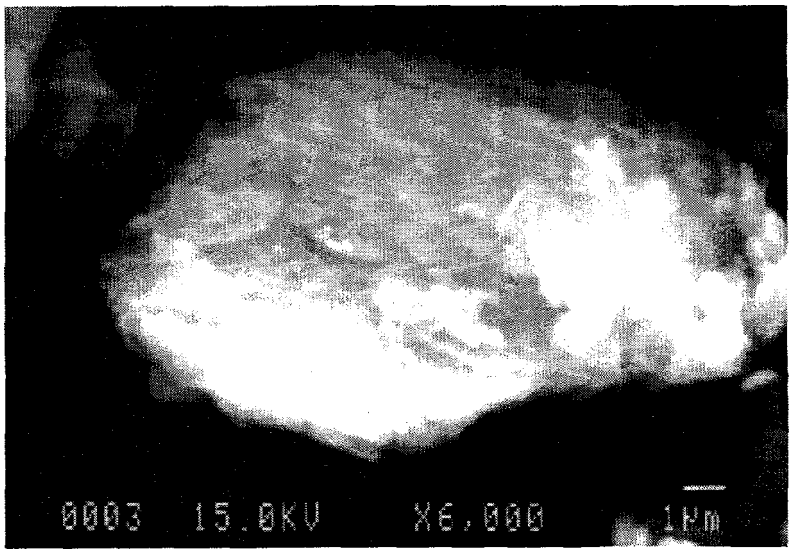
다. 따라서 모노머의 량을 증가시키면 운모입자의 마이크로캡슐화가 용이하다고 할 수 있다.

이 사실은 동일시료에 대해 전자현미경으로 관찰한 결과와도 잘 일치하였다.

Fig 6-9.에 동일 실험조건에 얻어진 운모입자의 전자현미경 관찰사진을 실었으며, 이들 사진은 FT-IR 분석결과로부터 고찰한 바와같이 MMA의 첨가량의 증가에 따라 운모표면에 다량의 PMMA입자가 부착되었음을 보여주고 있다.

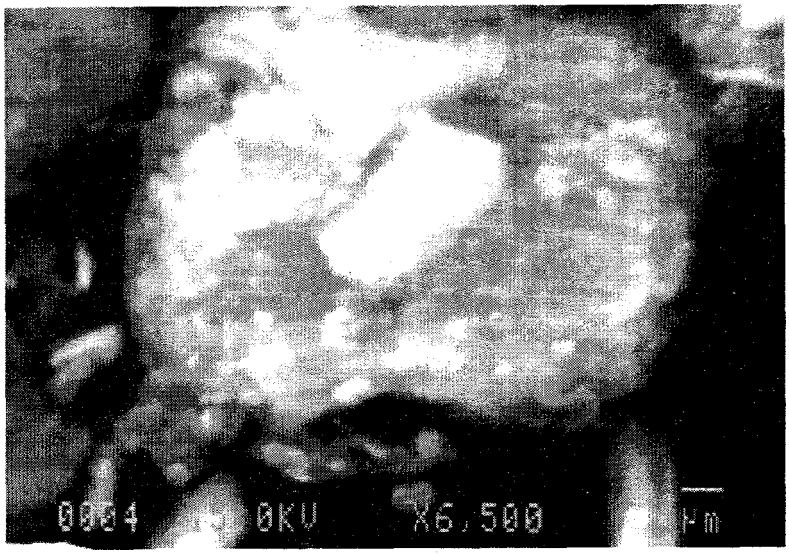


(a) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol
MMA=0.04mol



(b) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol
MMA=0.06mol

Fig 6-9. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.(continue)



(c) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol

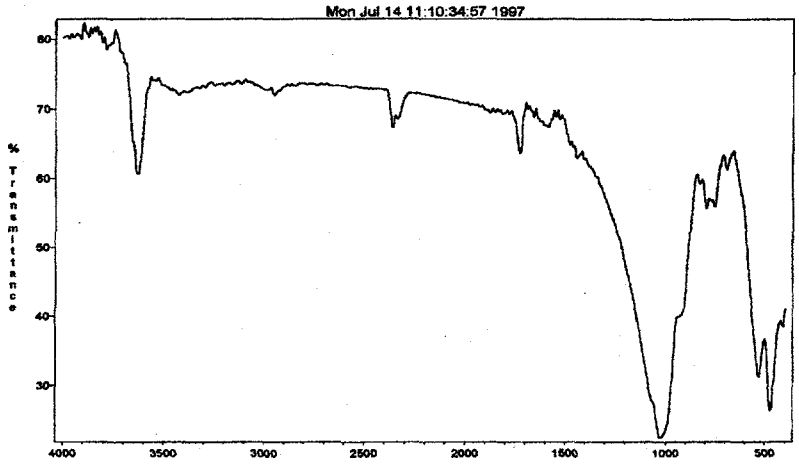
MMA=0.08mol

Fig 6-9. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomet added.

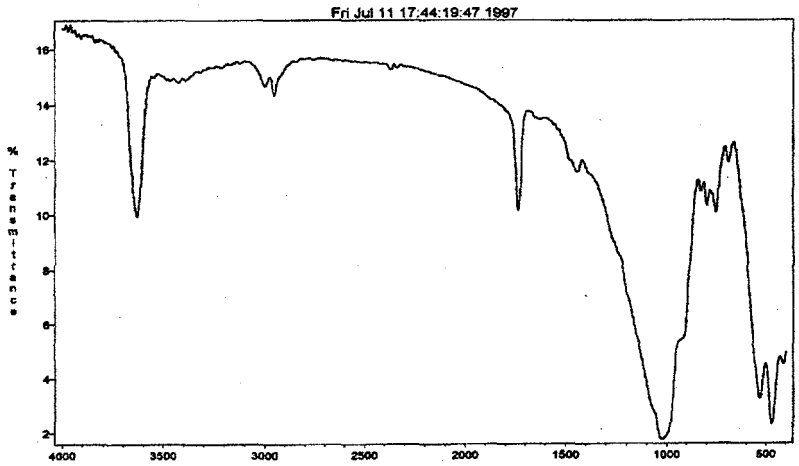
한편, 모노머의 첨가량에 따른 운모입자에의 고분자 마이크로캡슐화 상태를 보기 위한 또 다른 한가지의 실험으로서, MMA의 첨가량의 변화에 따라 개시제의 량을 변화시켜 MMA와 개시제의 몰비를 일정하게 한 중합실험의 결과를 각각 Fig 6-10과 Fig 6-11에 실었다.

Fig 6-10은 MMA의 양을 0.02mol, 0.04mol 및 0.06mol로 증가시킴에 따라 개시제($K_2S_2O_8$)의 양도 각각 0.004mol, 0.008mol 및 0.012mol로 증가시켜 MMA와 개시제의 몰비를 5:1로 하여 중합한 시료의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다.

Fig 6-10은 MMA와 개시제의 동일한 몰비에 대해서도 MMA량이 많은 경우에 PMMA의 특성피크가 강하게 나타남을 보여주고 있다.



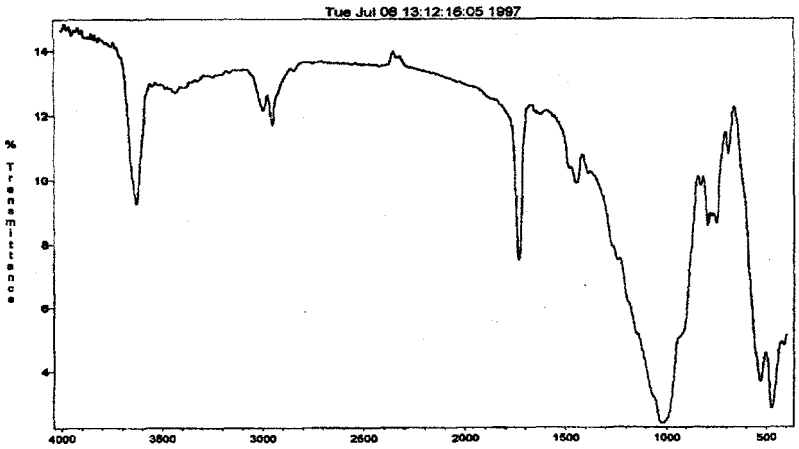
(a) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.02mol (MMA:initiator=5:1)



(b) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.008mol, MMA=0.04mol (MMA:initiator=5:1)

Fig 6-10. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.

case of different amount of monomer added. (continue)



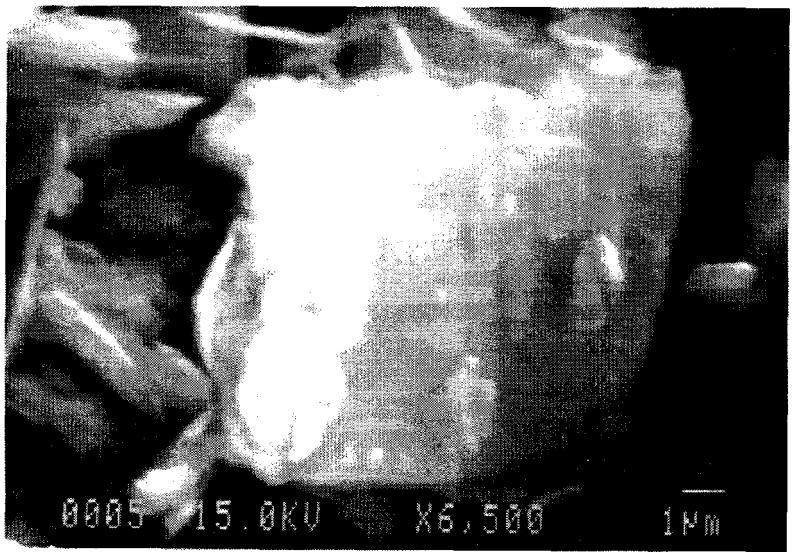
(c) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.04mol (MMA:initiator=5:1)

Fig 6-10. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.

이 결과 또한, 모노머(MMA) 첨가량의 증가에 따라 운모표면에 다량의 PMMA입자가 부착하여 마이크로캡슐화되었음을 시사하는 것으로서, 모노머의 량을 증가시키면 운모입자의 마이크로캡슐화가 용이함을 보여주는 것이다.

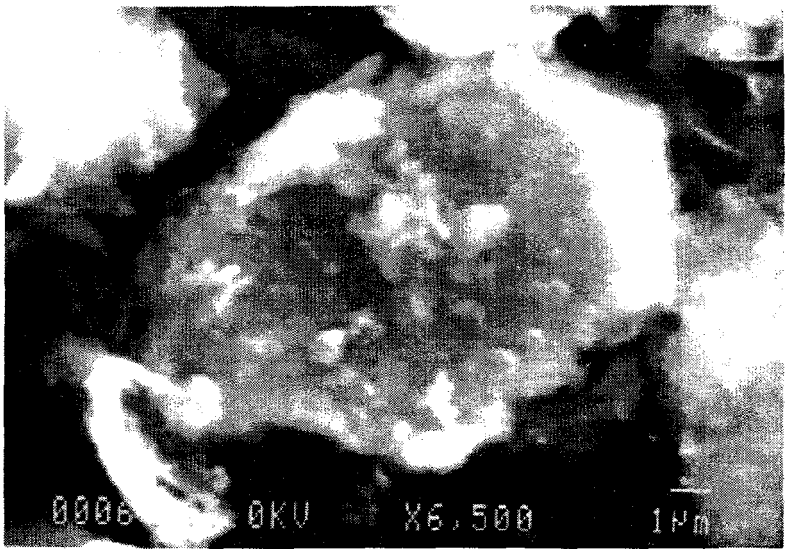
이 사실도 동일시료에 대한 전자현미경관찰로써 확인되었으며, Fig 6-11.에서 보는 바와같이 MMA의 첨가량의 증가에 따라 운모표면에 다량의 PMMA입자가 부착되었음을 보여줌으로써 FT-IR 분석결과로부터의 고찰 내용과 일치하였다.

이상에서 고찰한 모노머의 첨가량이 중합에 미치는 영향을 종합하면, 개시제의 첨가량에 관계없이 모노머의 첨가량이 많을수록 다량의 PMMA입자가 형성되어 운모입자에 부착함으로써 마이크로캡슐화가 용이하다고 할 수 있다.



(a) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.02mol (MMA:initiator=5:1)

Fig 6-11. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA in case of different amount of monomer added.



(b) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.008mol, MMA=0.04mol (MMA:initiator=5:1)

(c) Experimental conditions : initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.04mol (MMA:initiator=5:1)

Fig 6-11. Electromicroscopy of mica microcapsulated by PMMA

in case of different amount of monomer added.

앞에서 모노머의 첨가량이 증가하면 운모표면에 마이크로캡슐화된 PMMA입자의 양이 증가함을 밝혔다. 이 사실을 뒷받침하기 위하여 Fig 6-12에는 MMA의 첨가량에 대한 운모입자에 부착된 PMMA의 양의 관계를 도시해 보았다. 그래프의 횡축은 MMA의 첨가량을 나타내고, 종축은 운모표면에 부착한 PMMA의 양을 나타낸다.

여기서 운모표면에 부착한 PMMA의 양은 다음과 같이 계산하였다. 앞절의 실험장치 및 방법에서 밝혔듯이 현탁중합을 종료한 시료를 메탄올로 세척·여과하는 과정을 세 번 반복하여 미반응 모노머를 완전히 제거한 후, 진공건조한 운모시료의 질량을 화학저울로 달고, 이 값에서 처음 반응기에 넣은 운모의 질량(20g)을 뺀 값을 운모표면에 부착한 PMMA의 량으로 간주하였다.

또한 Fig 6-12에는 본절에서 언급한 두가지 실험방법, 즉 1) 일정한 개시제의 량에 대해 MMA의 첨가량만을 변화시켜 행한 실험과, 2) MMA의 첨가량을 변화시킴에 따라 개시제의 량도 동시에 변화시켜 MMA와 개시제의 몰비를 일정하게 유지한 중합실험에서 얻어진 결과를 동시에 나타내었다.

이 그림에서, 운모표면에 부착된 PMMA의 양은 두가지 실험방법에서 공히 MMA 첨가량의 증가에 따라 증가함을 보여줌으로써 앞에서의 FT-IR 분석결과 및 전자현미경관찰로부터 고찰한 결과와 잘 일치하고 있으며, 이들 고찰결과의 타당성을 뒷받침해주고 있다.

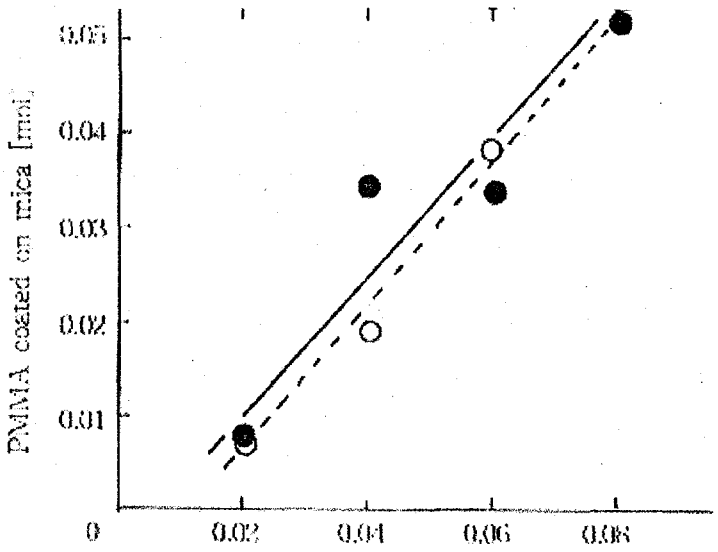


Fig 6-12. Relationship between the amount of monomer added and the amount of PMMA capsulated on the surface of mica. (A solid line is the case of the same quantity of initiator added and a dotted line is the case of the same mole fraction.)

라. 운모입자의 계면활성제에 의한 표면처리의 영향

계면활성제에 의한 표면처리의 유무에 따른 운모입자의 마이크로캡슐화 상태를 고찰하기 위하여, 중합을 개시하기 전에 먼저 운모분을 계면활성제 LAURYL SULFATE (SDS : sodium dodecyl sulfate, $C_{12}H_{25}O_4SNa$)로 표면처리한 후 여러 가지 실험조건에서 중합반응을 행하였다.

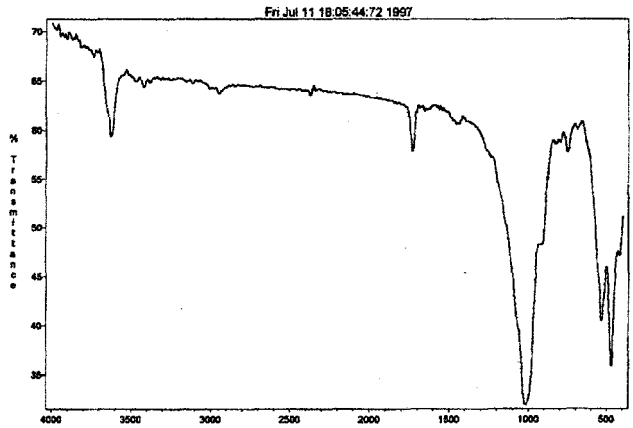
Fig 6-13.과 Fig 6-14.는 모노머의 양을 0.04mol 첨가한 경우에 있어서 운모입자 그대로 현탁중합에 사용한 경우와 운모입자를 미리 계면활성제로 표면처리하여 사용한 경우의 마이크로캡슐화된 상태를 각각 FT-IR 분석결과 및 전자현미경관찰 결과로부터 비교고찰하였다.

또한 Fig 6-15.와 Fig 6-16.에는 모노머의 양을 0.08mol첨가한 경우의 FT-IR 분석결과 및 전자현미경 관찰결과를 각각 실었다.

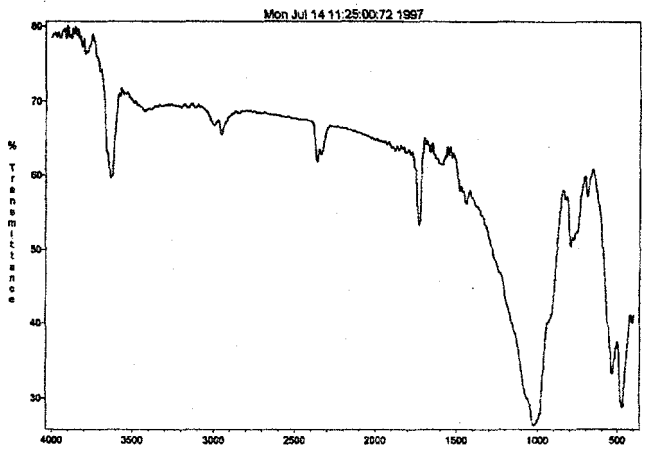
동일 모노머의 첨가량에 대하여 각각 FT-IR 분석결과를 나타낸 Fig 6-13.과 Fig 6-15.에서 계면활성제처리의 유무에 따른 PMMA 특성피크를 비교해 보면, 계면활성제처리를 한 경우(Fig 6-13-a 및 Fig 6-15-a)의 PMMA 특성피크가 하지 않은 경우보다 더 강하게 나타남을 볼 수 있다. 이 결과로부터 운모입자를 계면활성제로 표면처리하면 운모입자표면의 PMMA에 의한 마이크로캡슐화가 표면처리를 하지 않은 경우보다 더 잘 형성된다고 할 수 있다.

이러한 결과는 Fig 6-14.와 Fig 6-16.에 나타낸 전자현미경 관찰 사진으로도 확인할 수 있다. 즉 계면활성제로 처리한 운모의 경우의 사진에서 더많은 PMMA입자가 부착되었음을 볼 수 있다.

이러한 현상은 앞장의 이론적 배경에서 살펴본 바와같이, 중합반응을 수행하기 전에 먼저 계면활성제로 운모입자를 표면처리하면 개시제가 운모입자 표면의 계면활성제 층에 먼저 흡착함으로써 이곳에 중합장이 형성되어 PMMA입자가 성장되기 때문으로 간주된다.

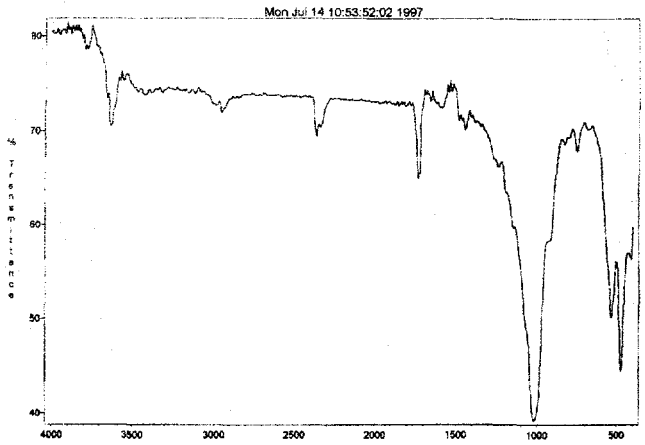


(a) Experimental conditions : non-pretreatment, initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.04mol

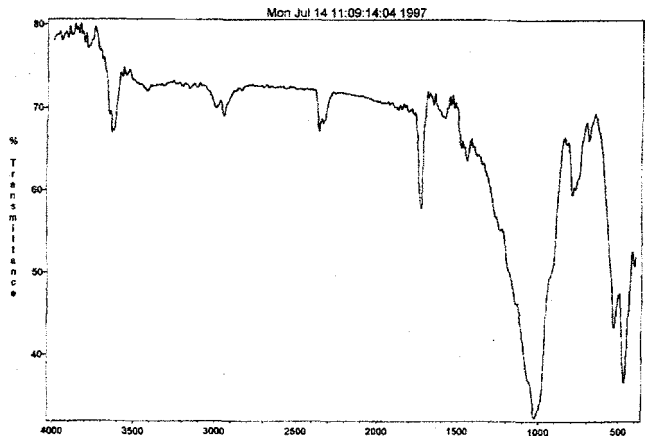


(b) Experimental conditions : pretreatment with surfactant, initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.04mol

Fig 6-13. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA,(a) is the case that the mica is not pretreated and (b) is the case that the mica is pretreated with surfactant(MMA=0.04mol).

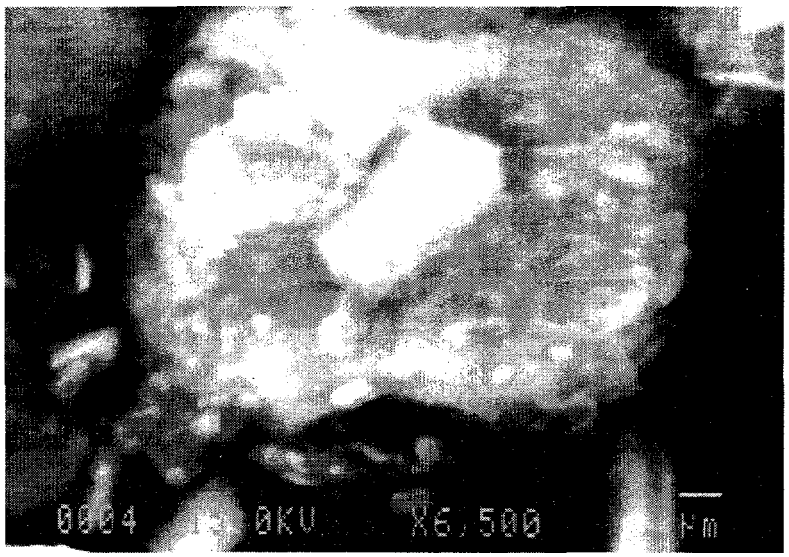


(a) Experimental conditions : non-pretreatment, initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.08mol

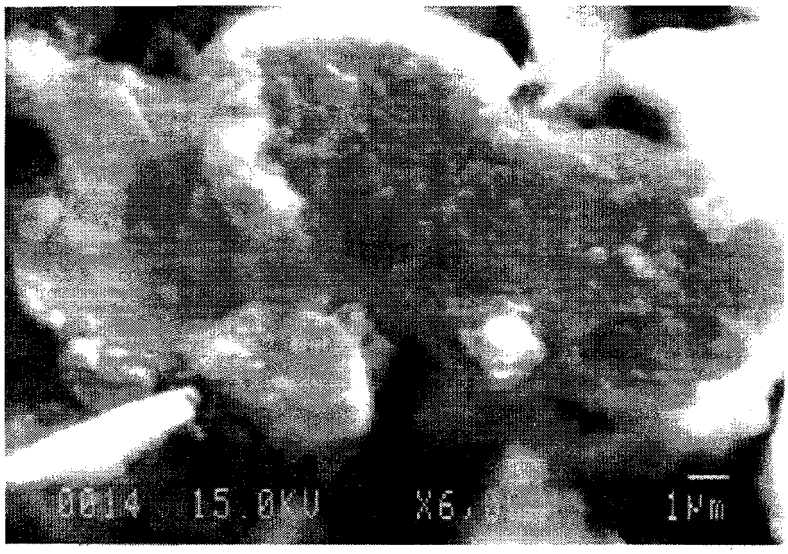


(b) Experimental conditions : pretreatment with surfactant, initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.08mol

Fig 6-15. FT-IR spectra of mica microcapsulated by PMMA, (a) is the case that the mica is not pretreated and (b) is the case that the mica is pretreated with surfactant(MMA=0.08mol).



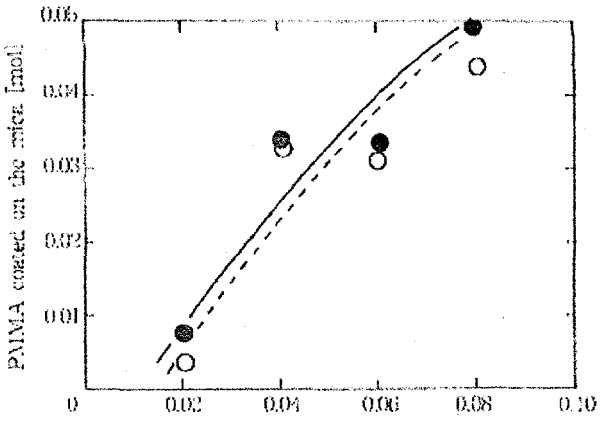
(a) Experimental conditions : non-pretreatment, initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.08mol



(b) Experimental conditions : pretreatment with surfactant, initiator($K_2S_2O_8$)=0.004mol, MMA=0.08mol

Fig 6-16. Electromicroscopy of the mica microcapsulated by PMMA,(a) is the case that the mica is not pretreated and (b) is the case that the mica is retreated with surfactant(MMA=0.08mol).

한편, 여러 실험조건에서 얻어진 시료에 대하여 이러한 사실을 확인하기 위하여, Fig 6-17.에는 계면활성제처리 운모분과 처리하지 않은 운모분에 있어서 각각 다양한 MMA의 첨가량에 대한 운모입자에 부착된 PMMA의 양의 관계를 도시해 보았다. Fig 6-17.에서도 운모입자에 부착된 PMMA의 양은 Fig 6-12.에서 같은 방법으로 산출되었다.



The amount of monomer added [mol]

Fig 6-17. Relationship between the amount of monomer added and the amount of PMMA capsulated on the surface of mica. (A solid line is the case that the mica is not pretreated and a dotted line is the case that the mica is pretreated with surfactant.)

그림에서 보면 계면활성제의 유무에 관계없이 모노머 첨가량의 증가에 따라 운모입자에 부착된 PMMA의 양이 증가함은 모노머의 첨가량에 따른 마이크로캡슐화 상태의 고찰에서와 같은 경향을 나타내고 있다. 그러나 동일 모노머의 첨가량에 대하여 계면활성제처리 유무에 따른 부착 PMMA의 양은, Fig 6-13.과 Fig 6-15.의 FT-IR 분석결과에서 계면활성제처리를 한 경우가 더많은 PMMA입자가 부착된 것으로 나타났음에도 불구하고 Fig 6-17.상으로는 비슷한 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 실제 실험에서 조작상 계면활성제처리시에는 거품의 발생 등으로 반응기를 넘쳐 나온 입자의 손실이 다소 발생하였음을 감안하면 실험오차로 간주되며, 실제로는 계면활성제처리를 한 시료의 경우가 부착 PMMA의 양이 더 많은 것으로 판단된다.

2. 고분자 마이크로캡슐화에 의한 운모의 재료물성 변화

앞에서 지금까지 운모입자의 표면개질을 위하여 현탁중합법을 이용한 PMMA 마이크로캡슐화 실험을 행하여 얻어진 재료에 대해서 FT-IR 스펙트럼분석, 운모입자 표면의 전자현미경관찰 및 마이크로캡슐화 후의 운모분의 질량변화 등을 통하여 마이크로캡슐화 상태를 평가하였다. 그 결과, 현탁중합법을 이용하여 운모입자를 고분자 마이크로캡슐화, 즉 표면개질 가능함을 밝혔으며, 또한 양호한 마이크로캡슐체를 얻기 위한 중합조건을 제시하였다.

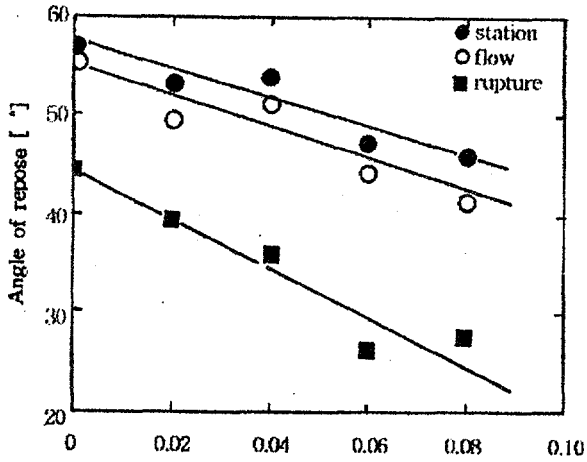
그런데 분체재료의 표면개질의 궁극적인 목적는 재료물성 의 개선 또는 새로운 기능성의 부여에 있다고 할 수 있다. 따라서 운모입자의 표면개질을 통하여 변화된 재료의 물성을 파악하는 것은 대단히 중요하다.

본 절에서는 마이크로캡슐화에 의하여 개질된 운모입자의 물성변화를 고찰하고자 한다.

가. 분체 흐름특성의 변화

분립체상 재료의 흐름성은 분체취급공정의 편의상 대단히 중요한 분체물성 중의 하나이다. 따라서 운모입자의 표면개질을 통하여 변화된 분체의 흐름성을 조사하였다. 본 실험에서 분체의 흐름성은 ABD분체물성측정기(日本筒井理化學器械)를 사용하여 측정한 안식각으로 평가하였다. 여기서 안식각이라 함은 일정한 높이에서 분체를 평면위에 자유낙하시켜 퇴적된 분체층의 사면과 평면이 이루는 각으로 정의되며 측정방법에 따라 정지안식각과 유동안식각 및 붕괴각으로 부른다. 본 실험에서는 이들 정지안식각, 유동안식각 및 붕괴각을 각각 측정하였다.

Fig 6-18에 운모입자에 PMMA중합시 첨가한 모노머(MMA)의 량에 따른 개질 운모의 안식각의 변화를 나타내었다. 여기서 안식각은 분체의 흐름성을 나타내는 지표로서 안식각이 작을수록 분체의 흐름성이 양호함을 의미한다.



The amount of monomer [mol]

Fig 6-18. Variations of flowability of the mica microcapsulated by PMMA.

Fig 6-18.에서 개질된 운모의 안식각은 정지안식각, 유동안식각 및 붕괴각 공히 중합시 첨가한 모노머의 양이 많을수록 감소하였다. 앞에서 모노머의 량이 증가할수록 운모입자에의 마이크로캡슐화가 양호한 것으로 밝혀졌으며, 안식각이 작을수록 분체의 흐름성이 양호하기 때문에 Fig 6-18.에서 보여준 결과를 바꾸어 말하면 운모의 마이크로캡슐화에 의한 표면개질효과로 인하여 흐름특성이 개선되었다고 할 수 있다.

분체의 흐름성이 개선된 원인은 여러 가지 있을 수 있으나 여기서는 운모입자의 표면이 PMMA의 캡슐화에 의해 소수화(hydrophobic)됨과 동시에 캡슐화에 의해 입자의 가장자리가 완곡화된 것이 원인이라 생각되어 진다.

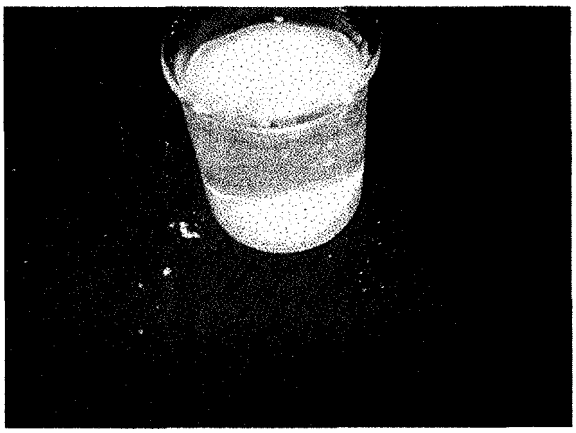
나. 분체 수분친화성의 변화

마이크로캡슐화에 의해 개질된 운모분의 기능성 화장품원료로서의 가능성을 살펴보고자 한다. 화장품원료에 요구되는 기능성은 다양하지만 여기서는 수분을 기피하는 소수성을 중심으로 고찰하였다.

개질운모의 수분에 대한 젖음성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 2가지 방법을 채택하여 평가하였다.

한가지 방법은 운모분체를 성형하고 성형체 위에 액적을 떨어뜨려 액적이 전파되는 속도를 측정함으로써 접촉각을 계산하여 평가하고자 하였다. 그러나 이 방법은 시료마다 공극률 등이 균일하고 일정하게 성형체를 작제하기가 대단히 까다로와, 얻어진 데이터의 변동이 커서 평가에 적용하지 못하였다.

또다른 방법은 액중에 운모를 떨어뜨린 후 운모입자가 물에 젖어 침강하는 상태와 침강속도를 측정하여 평가하였다. Fig 6-19.에 여러 가지 방법으로 개질된 운모와 개질전의 운모 0.2g씩을 비이커의 물위에 체를 통하여 떨어뜨려 침강되는 상태를 시간에 따라 관찰한 사진을 실었다.



10sec

60sec

(a) Mica before modification

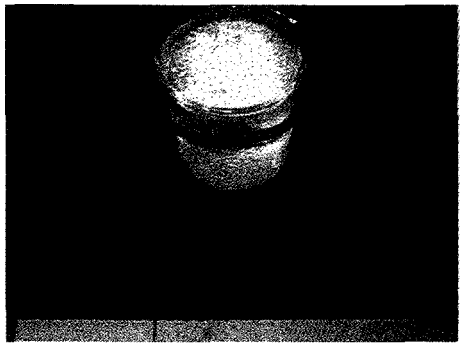
Fig 6-19. Variation of wettability of the mica according to surface modification. (continue)

10sec

60sec

(b) Mica coated with titania

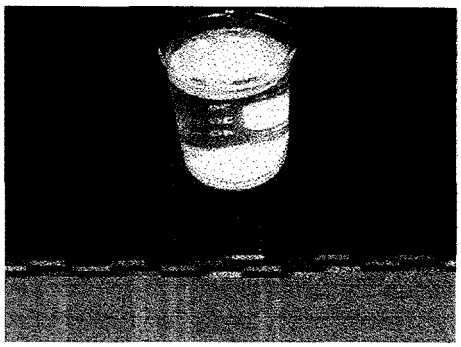
Fig 6-19. Variation of wettability of the mica according to surface modification. (continue)



10sec

60sec

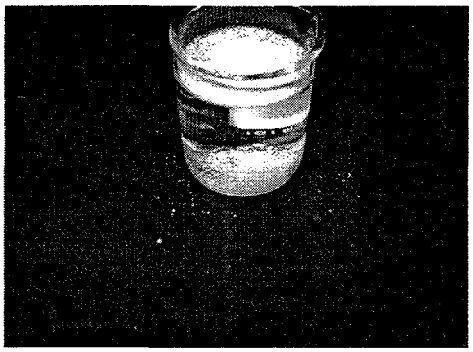
300sec



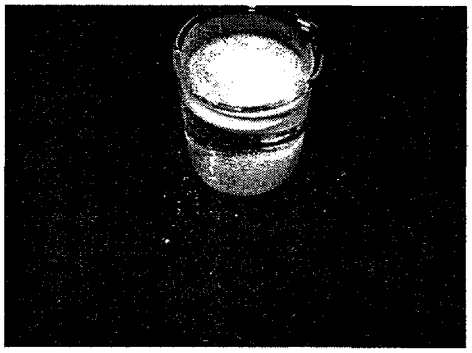
2400sec

(c) Mica modified by PMMA (MMA=0.02mol)

Fig 6-19. Variation of wettability of the mica according to surface modification. (continue)

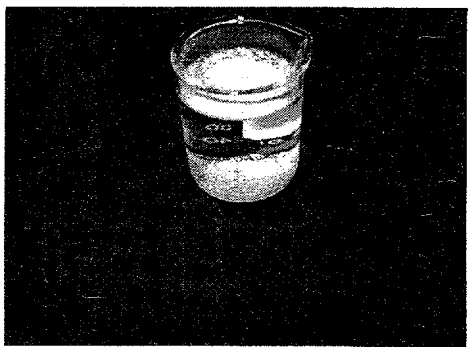


10sec



60sec

300sec



6000sec

(d) Mica modified by PMMA (MMA=0.08mol)

Fig. 19. Variation of wettability of the mica according to surface modification

Fig 6-19의 (a)는 개질전의 운모입자의 침강상태를 나타낸 것이다. 사진으로부터 개질전 운모입자는 액중에 투입 후 10초내에 모두 침강해버렸음을 볼 수 있다. 이것은 이미 잘 알려진 바와같이 운모분체 자체는 친수성 분체임을 확인케하는 것이다.

(c)와 (d)의 사진은 앞에서 고찰한 마이크로캡슐화 실험에서 모노머를 0.02mol 첨가한 경우의 시료와 0.08mol첨가한 시료의침강상태를 각각 나타낸 것으로 장시간에 걸쳐 서서히 침강이 일어나고 있음을 보여주고 있다. 따라서 운모입자가 PMMA마이크로캡슐화에 의해서 수분을 기피하는 소수성 분체로 개질되었음을 확인 할 수 있다.

또한, (c)와 (d)의 사진으로부터 두 시료의 침강상태의 경시변화의 차이를 볼 수 있다. 즉, 중합실험시 모노머의 첨가량이 0.08mol인 (d)의 경우가 0.02mol인 (c)의 경우보다 침강하는데 더 많은 시간이 소요됨으로써 (d)의 시료가 더 우수한 소수성을 나타냄을 보여주고 있다. 이것은 앞에서 고찰한 바에 의하면 0.08mol을 첨가한 경우의 캡슐화상태가 보다 양호한 것으로 판명되었던 것으로 앞에서의 고찰 내용이 타당함을 시사한다.

한편 (b)에는 참고로 메카노케미칼법에 의해 운모표면에 티타니아를 피복한 시료의 침강상태를 관찰한 것이다. 티타니아 피복 운모는 지극히 순간적으로 10초 이내에 모두 침강하며, 관찰에 의하면 개질전의 운모보다도 빨리 침강하므로써 친수성 개질이 이루어진 것이라 생각된다.

제 5 절 결 언

본 연구에서는 운모입자의 분체물성의 개선 및 기능성 부여를 통한 고부가가치화를 꾀하기 위한 목적으로, 현탁중합법을 이용한 고분자 마이크로캡슐화 실험을 수행하였다.

실험을 통하여 고분자 마이크로캡슐화에 적당한 반응조건을 제시하고자 하였으며, 여러 가지 실험조건에서 얻어진 운모에 대해 FT-IR 분석과 전자현미경관찰 및 개질전후의 운모입자의 질량변화로부터 고분자 마이크로캡슐화 상태, 즉 개질상태를 평가하였다. 또한 개질된 운모에 대하여 고급재료로서 활용하기 위한 재료물성의 개선효과 및 발현된 기능성을 평가하였다. 여기서 분체물성의 개선효과는 분체 흐름성으로부터, 기대되는 기능성 발현은 개질운모의 친수성 또는 소수성의 변화로부터 평가하고자 하였다.

이들 일련의 실험으로부터 얻어진 결과를 종합하여 정리하면 다음과 같다.

현탁중합법에 의한 고분자(PMMA) 마이크로캡슐화에 미치는 개시제의 종류의 영향을 고찰하기 위하여 과황산칼륨($K_2S_2O_8$)과 아황산수소나트륨($NaHSO_3$)을 각각 개시제로 채택하여 중합실험을 행한 결과, 운모입자의 PMMA에 의한 마이크로캡슐화에는 과황산칼륨($K_2S_2O_8$)이 유리한 것으로 판명되었다. 이때 개시제의 첨가량은 본 실험에 채택한 범위 내에서는 첨가량이 많을수록 양호한 캡슐체가 얻어지는 것으로 나타

났으나, 개시제 첨가량의 최적조건을 제시하지는 못했으며 추후 검토가 요망된다.

고분자 마이크로캡슐화에 미치는 모노머(MMA)의 첨가량의 영향을 검토한 실험에서는, 모노머의 첨가량이 증가할수록 운모입자표면에 마이크로캡슐체가 균일하게 형성되는 것으로 나타났다. 그러나 모노머의 첨가량이 지나치게 많으면 캡슐체의 두께가 두꺼워질 것으로 생각되며, 추후 모노머 및 개시제의 첨가량과 캡슐체의 두께의 관계를 도출할 필요가 있을 것이다.

사용 운모의 표면개질 여부에 따른 마이크로캡슐화 상태를 살펴본 결과, 사용 운모의 표면을 계면활성제로 표면처리를행하면 중합반응시 계면활성제로 도포된 운모입자표면이 중합장이 됨으로써 효과적이며 균일한 캡슐체를 얻을 수 있는 것으로 밝혀졌다.

한편, 개질된 운모입자의 분체물성의 개선효과 및 기능성발 현을 검토한 평가에서는 고분자 마이크로캡슐화에 의해 개질운모의 분체 흐름성이 개선되었음을 밝혔으며, 운모입자의 고분자마이크로캡슐화에 의한 표면개질을 통하여 친수성 운모입자가 수분을 기피하는 소수성의 기능을 발휘하게 됨을 확인하였다. 이러한 소수성의 발현은 발수성 화장품의 원료로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

이상 본 연구에서 얻어진 성과로부터, 분체소재의 표면개질을 통한 고부가가치화 및 활용도 제고방안을 모색할 수 있으며저급광물의 표면개질 기술의 확보 및 축적이 기대된다.

제 7 장 운모, 견운모 정제기술 연구

'97년도 연구는 앞에서 언급한바와 같이 정제된 운모, 견운모의 표면처리기술 연구를 주로 수행하였으나, 실제로 지난 '95년도 와 '96년도를 통해서 운모, 견운모의 정제기술 연구를 수행하여 관련 정제기술을 개발한바 있다. 그 당시 연구에 사용된 운모시료는 충남 부여군의 부여소재광산에서 장석정광을 회수 생산하고 나머지 산물중에 백운모가 수반된 폐기물이었다. 이를 백운모시료로하여 백운모 정광을 회수할 수 있는 기술 및 공정을 개발했으며 본 기술은 '97년도 상반기에 실제로 현장에서 관련 기술자가 당연구소 실험에서 해당기술을 이전할 수 있도록 실험을 수행한바 있다. 또한 견운모광의 경우도 경북 포항시 청하면에 위치한 유천광산 산 시료를 가지고 정제기술 및 공정을 연구 개발하여 실제로 현장에서 pilot급 시설로서 정제 견운모를 생산한바 있으나 그 후 광산의 경제적인 사정으로 현재는 공장을 운영하지 못하고 있는 실정이다.

따라서 1997년도 금년에도 이렇게 개발된 운모,견운모의 정제기술 및 공정을 다른 지역 운모, 견운모광에 적용하여 국내에 부존된 운모, 견운모광의 개발이용을 유도할 목적으로 강원도 삼척 지역의 운모, 견운모광, 경북 울진 지역의 견운모광과 강원도 홍천지역 운모광을 각각 채취하여 정제기술 적용실험을 다음과 같이 수행케 되었다.

제 1 절 삼척 지역 운모, 견운모광 정제 시험

1. 지역 및 시료의 특성

강원도 삼척군 가곡면에 위치한 금남 광산산 운모시료를 A급과 B 급으로 나누어서 채취하였으며, 현재 현장에서 이들 운모, 견운모 산물을 일반적인 찜질방 용도로서 일부 소량씩 공급하고 있는 실정이다. 따라서 원광을 파쇄-분쇄하여 건식 사분하고 그 결과를 다음 Table 7-2.에 기재하였고 65, 200, 325 mesh 산물의 운모, 견운모 분포상태를 파악하기 위하여 화학분석을 하였고, 그 결과를 다음 Table 7-1.에 기재하였다. 또한 각 산물의 수반광물상태를 알기 위해 XRD분석을 하여 그 결과를 Fig 7-1., Fig 7-2. 에 나타내었다.

Table 7-1. Sieve Analysis of KuemSan Mica Minerals crushed

Fraction (Mesh)	Weight Percent	
	Grade A	Grade B
-4+18	30.6	28.4
-18+28	9.2	16.1
-28+35	20.5	6.7
-35+48	8.8	15.9
-48+65	7.2	7.4
-65+100	4.7	6.7
-100+150	0.9	0.8
-150+200	6.5	12.4
-200+315	7.2	4.9
-315	4.2	0.7
Total	100.0	100.0

Table 7-2. Chemical Analysis of Kuemsan Mica Minerals

(unit :%)

Gra-de	Product (mesh)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	I.g
A	48/ 65	67.54	18.59	1.10	0.52	1.24	6.51	0.48	0.28	0.02	0.29	3.19
	200/325	57.86	22.90	1.93	1.18	1.78	7.97	0.51	0.33	0.10	0.72	4.34
	-325	53.98	25.65	1.73	1.09	1.94	8.94	0.51	0.33	0.08	0.65	4.70
B	48/65	73.64	15.49	1.07	0.45	1.55	5.44	0.54	0.18	0.02	0.24	2.72
	200/325	60.00	22.28	1.59	0.75	2.25	7.70	0.54	0.23	0.05	0.41	3.86
	-325	57.40	23.88	1.60	0.72	2.36	8.24	0.54	0.24	0.05	0.38	4.14

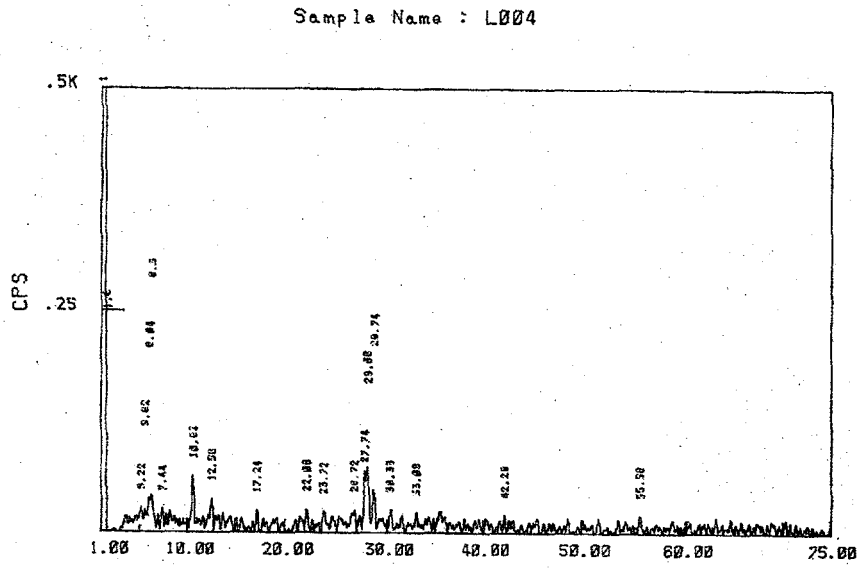


Fig 7-1. XRD Pattern of A-Grade Kuemsan Mica

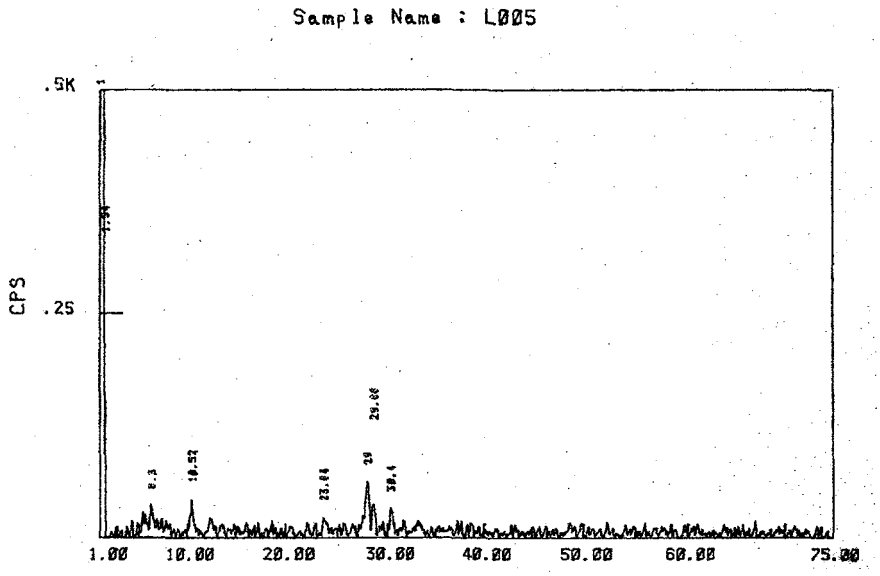


Fig7-2. XRD pattern of B-Grade Kuemsan Mica

Table 7-2.에 나타낸 각산물의 화학성분 특성으로 보아서는 입도가 적을수록 Al_2O_3 와 K_2O 성분이 증가함을 알 수 있다. 실제로 325 mesh이하 산물중에는 비교적 견운모가 많은양을 수반하고 있었다. 그러나 전체적으로 운모, 견운모의 수반양이 5wt%정도로 극히 적은 양을 나타내고 있어서 더 이상의 정제실험은 수행치 않았다.

제 2 절 울진지역 운모, 견운모 정제 실험

1. 지역 및 시료의 특성

경북 울진 지역내의 서면 왕피리에 위치한 (주)동진 산업개발광산에서 운모, 견운모 시료를 채취하였다.

본지역은 과거 왕피리 석광산이 있었던 곳으로서 당시 일부 석광산을 개발코자 하였으나 지금까지 특별한 석광개발이 이루어 지지는 않고 있는 형편이며, 현재 해당회사는 석광산을 재 개발코자 계획중에 있다. 그런데 다행이도 본 지역에는 운모, 견운모광도이 석광의 수반 암석으로 채광되므로, 이를 부가가치이용할 수 있는 방안을 당 연구소에서는 제안케 되었다. 따라서 해당지역에서 운모, 견운모 시료를 4종류를 채취하여 실험실에서 우선 각 시료에 대하여 파쇄 - 분쇄 - 마광(Pulverizing)하여 이를 건식 사분함으로서 각 입자산물을 회수할 수 있었다. 사분된 각 산물의 입도분포특성은 다음 Table 7-3. 과 같으며, 각 산물중 특정 산물에 대하여는 화학분석 및 XRD 분석을 실시하여 다음 Table7-4, Table7-5, Table7-6 ,Table 7-7 에 각각 기재하였고, 각 산물에 대한 XRD결과를 다음 Fig 7-3., Fig 7-4.에 각각 나타내었다.

Table 7-3. Sieve Analysis of Dong-jin Mica Minerals crushed

Fraction (Mesh)	Weight percent			
	Hail No1	Hail No2	Hail Vein	Lithia Mica
+4	0.1	0	1.3	0
-4+18	52.6	28.7	34.3	33.6
-18+28	8.9	6.5	8.5	5.3
-28+35	10.1	16.4	21.0	12.3
-35+48	5.2	8.7	9.4	6.2
-48+65	4.0	7.9	8.3	13.0
-65+100	2.7	6.3	5.2	0
-100+150	0	1.3	1.2	16.2
-150+200	5.1	10.9	6.2	0
-200+325	1.7	10.9	2.7	10.7
-325	3.5	2.3	1.9	2.7
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 7-4. Chemical Analysis of Hail No.1 Sample crushed.

product (mesh)	SiO_2	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
-28/35	80.27	12.45	0.26	0.35	0.07	3.52	1.25	0.04	0.08	0.09	1.56
-65/35	70.64	18.64	0.66	0.51	0.13	5.30	1.34	0.04	0.13	0.12	2.38
-325	74.19	14.80	0.93	0.96	0.33	4.35	1.14	0.13	0.13	0.28	2.37

Table 7-5. Chemical Analysis of Hail No.3 Sample Crushed

product (mesh)	SiO_2	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
-28/35	73.95	14.43	0.82	1.05	0.63	5.77	0.56	0.04	0.13	0.10	2.29
-65/35	68.87	17.39	1.18	1.18	0.90	6.51	0.58	0.04	0.17	0.13	2.81
-325	67.81	17.43	1.24	1.24	0.91	6.18	0.59	0.05	0.17	0.15	3.31

Table 7-6. Chemical Analysis of Hail Vein Sample Crushed

product (mesh)	SiO_2	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
-28/35	34.31	21.80	15.02	15.02	14.92	5.58	0.66	0.60	0.05	0.12	5.76
-65/35	34.63	22.07	14.41	14.41	14.32	5.06	0.63	0.55	0.07	0.28	6.41
-325	38.59	20.52	10.63	10.63	9.51	4.25	0.79	0.52	0.18	1.54	7.85

Table 7-7. Chemical Analysis of Hail Lithium Mica Sample Crushed

product (mesh)	SiO_2	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
-28/35	72.29	15.48	0.17	0.17	0.14	5.16	0.80	0.03	0.14	1.32	2.64
-65/35	61.48	22.34	0.26	0.26	0.15	7.57	0.82	0.04	0.22	0.76	3.11
-325	67.95	17.17	0.47	0.47	0.33	5.48	0.93	0.04	0.17	1.30	3.31

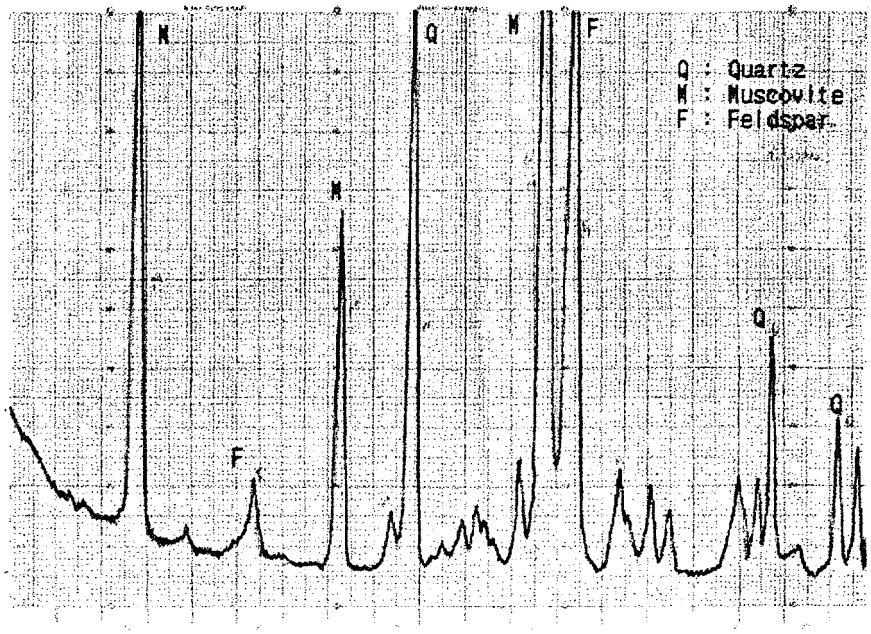


Fig 7-3. XRD Pattern of Haiil No.1 sample

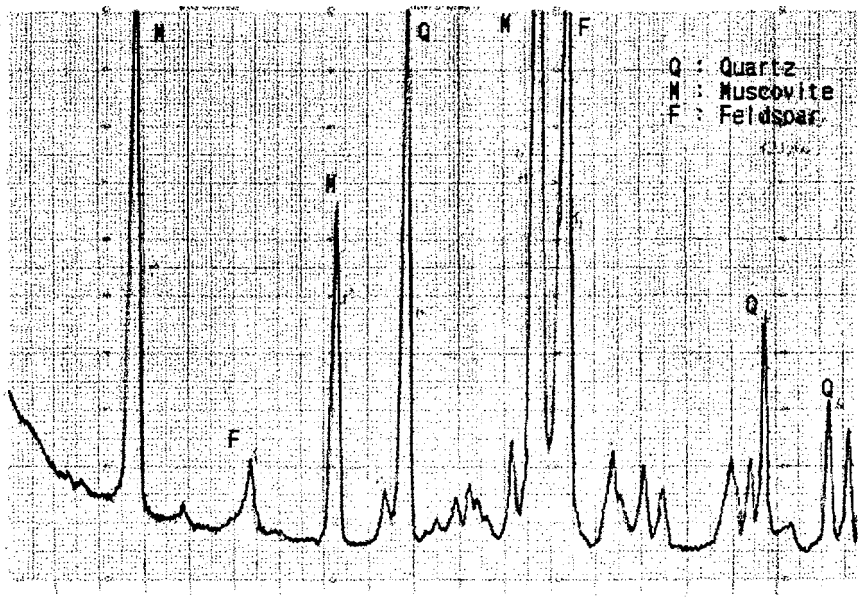


Fig 7-4. XRD Pattern of Haiil No.3 sample

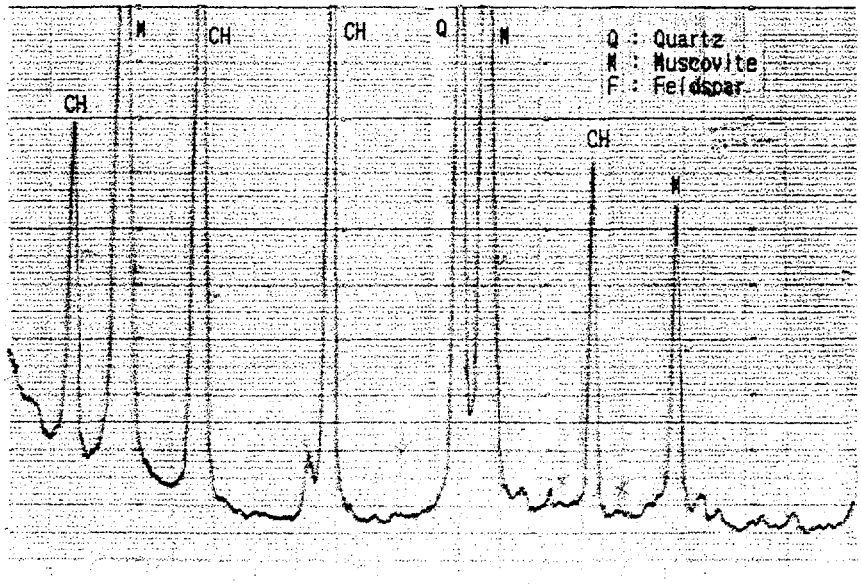


Fig 7-5. XRD Pattern of Haiil Vein sample

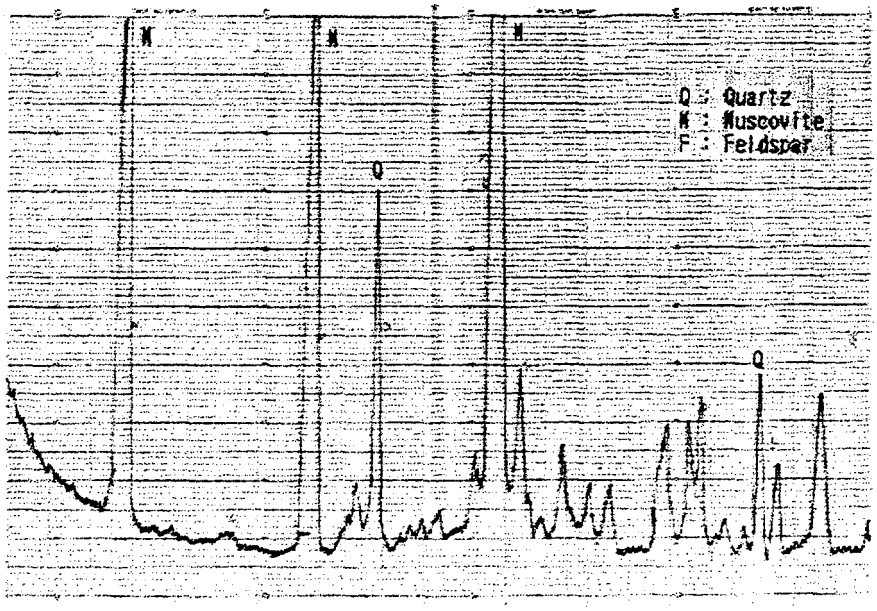


Fig 7-6. XRD Pattern of Haiil Lithium Mica

Tables 7-3. ~ 7-6.에서 나타낸 동진 운모, 견운모 산물을 파쇄 분쇄하여 각 산물의 Al_2O_3 와 K_2O 성분의 변화를 검토하여 보면, 분쇄입도가 적어짐에따라 Al_2O_3 와 K_2O 성분이 증가하지만 오히려 325mesh정도 산물중에는 약간씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 견운모보다는 운모가 많이 수반되어 있음으로 추정해 볼수 있다.

또한 각 산물에 대한 XRD분석결과를 보면 주로 운모로 나타나 있으며 그밖에 석영, 장석등이 수반되는 것으로 보인다.

2. 정제실험

울진지역 운모,견운모 시료를 Hardrock Type와 Soil Type으로 구분

해서 채취하였으며 앞의 시료특성을 검토한 시료들은 Hard rock Type 들이며 정제 실험에서는 이들 중 대표적으로 하일 갱 No3와 Soil Type 등 2가지 시료만을 가지고 다음과 같이 정제 실험을 하였다. Soil Type 시료에 대하여는 다음 공정도(Fig 7-7)와 같이 습식으로 시료와 물을 혼합하여 약 15분 동안 Scrubbing(2500rpm)한후 48mesh와 150mesh체를 사용하여 각 산물로 사분하고, 이를 건조하여 -48+150mesh산물만을 가지고 습식 고자력선별을 실행하여 운모정광을 회수하였고, 그 결과는 다음 Table 7-8.에 기재하였다.

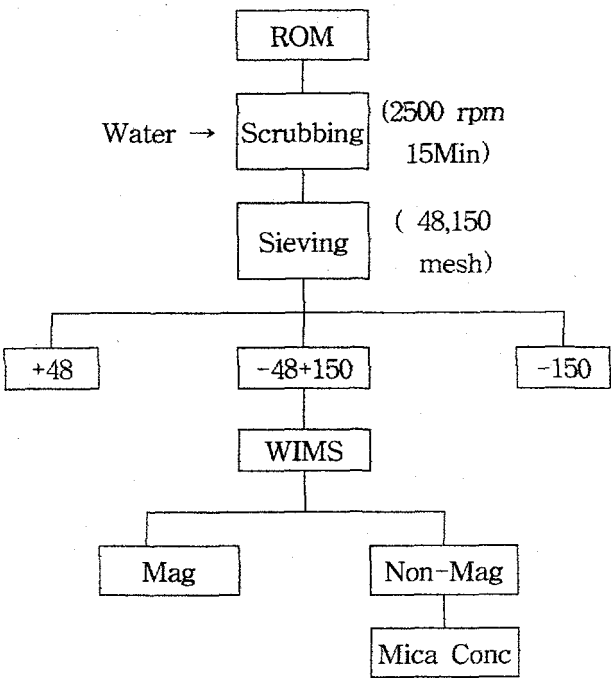


Fig 7-7. Flowsheet of Recovery of Hail Mica Concentrate from Soil Type Ore

Table 7-8 Chemical Analysis of Mica Concentrate by using Magnetic Separator

Product	wt %	Chemical Analysis(%)										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	I.g.
+48	54.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-150	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-48+150 Mag.- Sep.												
non-mag	27.5	53.35	27.99	1.13	1.57	1.03	7.57	0.80	0.05	0.17	0.09	6.01
mag	7.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

상기 Table 7-8.의 정제 실험결과로 보면 Al_2O_3 성분이나 K_2O 성분이 타지역 시료에 비하여는 크게 높지 않은 것 같으나, 실제로 현미경 분석결과로 보아서는 양질의 운모정광을 회수할 수 있었음을 확인하였다.

또한 Hard rock type 운모 원광석중 하일갱 No.3시료를 다음 Fig 7-7.과 같이 원광석을 파쇄-분쇄-마광하고, 마광된 산물은 사분해서 150mesh이하의 미분산물중에 견운모를 회수할 목적으로 정제실험하였으며 그 결과는 다음 Table 7-9.에 기재하였다.

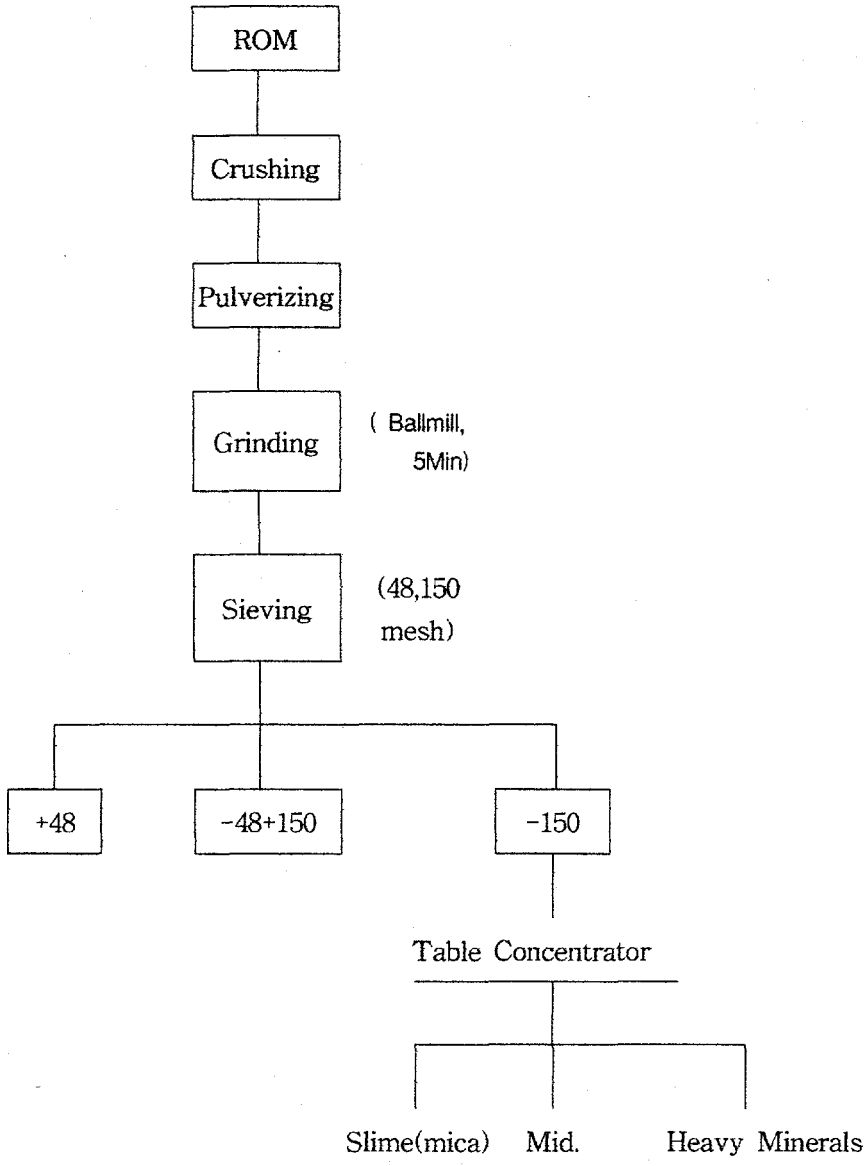


Fig 7-8. Flowsheet of Recovery of Mica Concentrate from Hardrock Type Ore

Table 7-9. Chemical Analysis of Mica concentrate by using Wilfley Table

product	wt %	Chemical Analysis										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	I.g.
+48	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
-48+150	53.8	72.58	15.12	0.90	0.92	0.69	6.19	0.56	0.04	0.14	0.11	2.48
-150		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Slime (Mica conc.	23.7	66.93	18.11	1.39	1.43	0.89	6.60	0.59	0.05	0.17	0.12	3.39
Midling	17.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heavy minerals	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100.0											

Table 7-9. 에서 나타난 실험결과로 보아 Hard rock type의 원광석을 파쇄-분쇄-마광-습식비중선별할 경우 150mesh이하의 미분산물중에 견운모광물의 회수성적이 크게 높지 않았다. 따라서 같은 원광시료를 파쇄-분쇄(pulverizing)하여 zig-zag 비중선별기를 이용하여 다음 Fig 7-9.과 같이 운모 정광을 회수한 결과 다음 Table 7-10.과 같은 실험결과를 얻을 수 있었다.

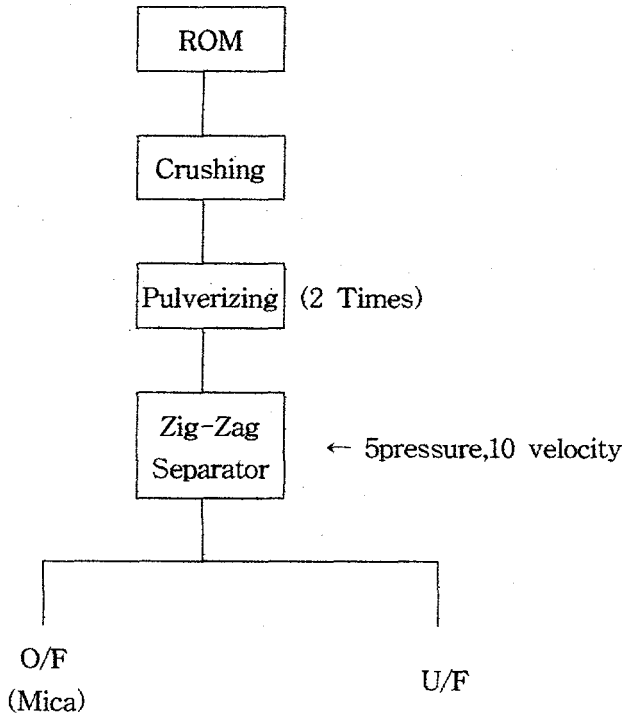


Fig 7-9. Flowsheet of Recovery of Mica concentrate from Hail Mica No3. Sample

Table 7-10. Chemical Analysis of Hail No.3 Mica concentrate

Product		wt%	Chemical Analysis(%)										
			SiO_2	AL_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	I.g.
Zig-zag sep.	O/F	28.8	66.77	18.34	1.21	1.44	0.95	6.83	0.59	0.04	0.18	0.13	3.15
	U/F	71.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total		100.0											

Table 7-10. 의 실험결과를 보아서 건식 비중선별로도 양호한 운모정광의 회수가 쉽지 않았음을 알 수 있다. 결국 울진지역 운모중 soil type 운모로 부터는 양질의 운모 정광 회수가 가능하였으나 Hard rock type 운모중에서는 운모함량이 비교적 낮은 이유로 운모, 견운모 정광 회수 성적이 크게 높지를 않았다. 그러나 앞으로 해당광상이 석광석을 개발할 시기에는 필연적으로 채광되는 이들 Hard rock type의 운모를 처리하여야 할 필요성이 있기 때문에, 앞으로 차년도 연구 사업에서 운모뿐만 아니라 수반되는 맥석광물 전체를 활용할 수 있는 방안을 연구 검토해야 할 것으로 사료된다. 특히 본지역 광산에서는 국내에서 유일하게 생산될 수 있는 리슘운모가 금번 채취되었고, 실제로 원광석을 파쇄-분쇄-사분한 시료에 대한 분석결과를 다음 Table 7-11.에 기재하였다.

Table 7-11. Chemical Analysis of Lithium Mica

Fraction(mesh)	Li_2O(%)
-28+35	1.68
-100+150	2.38
-325	1.50

Table 7-11. 결과에 나타난바와 같이 해당되는 리숩운모중에는 Li_2O 성분이 2.38% 까지 함유된 사실로 보아 Li_2O 성분이 3.8% 이상이면 용도가 있을 것으로 사료되어, 차후 이 분야 연구도 수행할 계획이다.

제 3 절 홍천지역 견운모광 정제실험

1.지역 및 시료의 특성

강원도 홍천군 북방면 지적147호 및 148호 지역에 분포된 백운모 편암류가 부존되어 있어 본지역에서 특히 Soil type 견운모광을 채취하여 정제실험을 실시하였다.

홍천지역 원광시료에 대한 분석품위는 다음 Table 7-12.과 같다.

Table 7-12. Chemical Analysis of Hong-cheon Mica

Product	wt%	Chemical Analysis										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Ig
+ 35	35.6	78.1	10.8	0.6	0.59	2.57	3.19	0.32	0.31	0.01	0.16	3.05
-325		48.7	22.1	2.59	1.08	10.3	5.84	0.33	0.90	0.02	0.19	7.56

2. 정제실험

원광시료가 Soil Type 이었으므로 다음 Fig 7-10.와 같은 습식처리 공정으로처리하였으며 정제실험 결과를 다음 Table 7-13.에 기재하였다.

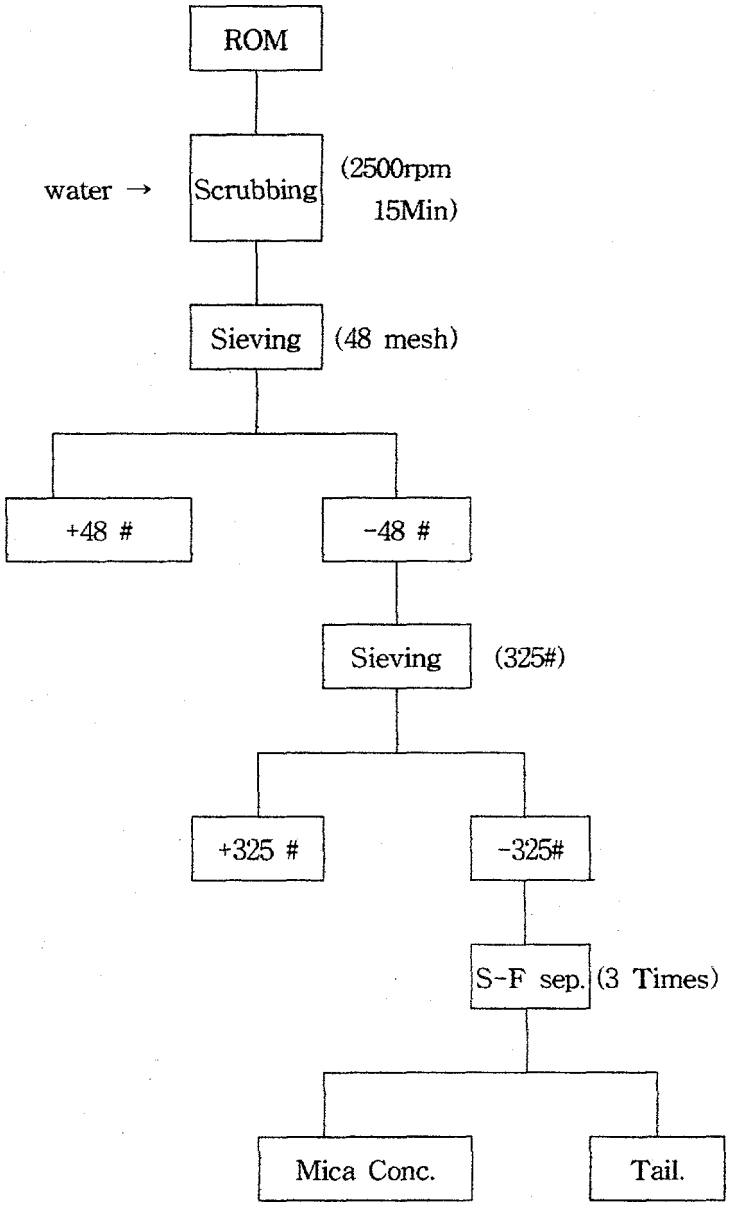


Fig7-10. The Flowsheet of Recovery Prossing of Hong-cheon Mica Concentrate

Table 7-13. Chemical Analysis of products recovered by sieving and S-F separation

Product	wt%	Chemical Analysis(%)										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Ig
+48#	35.6	80.18	9.33	0.65	0.47	2.92	2.84	0.32	0.34	0.01	0.13	2.88
+325#	24.8	75.18	11.24	1.00	0.45	4.14	3.25	0.37	0.61	0.02	0.20	3.48
Mica conc 1	27.0	51.94	22.12	2.51	0.90	8.70	5.19	0.40	0.70	0.03	0.14	7.10
Mica conc 2	12.6	65.08	15.62	1.65	0.69	6.13	3.97	0.38	0.95	0.02	0.23	4.85
Total	100.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tble 7-13.의 각 산물에 대한 분석결과로 보아 운모정광①이 비교적 Al_2O_3 성분과 K_2O 성분이 약간 향상되었으며, 이중 미립의 견운모가 많이 수반되기는 했으나, 견운모의 입자가 너무 미세하기 때문에 운모와 점토의 분쇄가 용이하지 않을것으로 판단된다. 따라서 이런 정도의 견운모광을 고부가가치용으로 사용하기는 어려워도 견운모질 점토로서 일반요업용으로 사용을 검토하는 것이 타당할 것으로 본다. 한가지 금번연구에서 검토된 사항은 본 광석중에는 지르콘,모나스등 중광물의 수반이 된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본연구에서는 -48+325nesh산물을 비중선별하고 일차 중광물을 회수하여 분석한 결과 다음 Table 7-14.과 같은 결과를 얻을 수 있다.

Table 7-14. Chemical Analysis of Heavy Minerals(Hong-cheon Mica)

Components	Ce	Zr	Th
Grade(%)	0.059	0.24	0.013

지금까지 3개지역의 운모 견운모시료에 대한 정제기술의 적용성 실험을 수행하였으며, 특히 울진지역 운모, 견운모광석은 (주)동진개발광산이 앞으로 석광산 개발 계획에 따라 내년도에 보다 구체적인 연구검토를 필요로 한다.

제 8 장 결 론

본 연구에서는 운모입자의 분체물성의 개선 및 기능성 부여를 통한 고부가가치화를 꾀하기 위한 목적으로, 침전중화법 및 건식 메카노 휴죤법을 이용한 실험을 수행하였고, 현탁중합법을 이용한 고분자 마이크로캡슐화에 관한 예비실험을 실시하였다.또한 국내에 매장된 운모광물의 고부가가치을위하여 현재 가행되고있으나, 운모의 효율적 활용을 못하는 광산산물에 대한 정제 기술 적용연구를 다음과 같이 결론 하였다.

1) 운모입자와 이산화티탄 입자의 표면전하를 측정한 결과 pH 3 부근에서 운모입자 및 이산화티탄 입자간의 Zeta potential값의 차이가 크게 나타났음을 확인하고, 이분위기에서는 활발한 정전기적 흡착작용이 나타남을 확인함.

2) EDAX측정을 실시 흡착정도를 일점 단위 면적당 입자생성입자의 크기에 따른 흡착면적을 무게비로 환산하였을시 15분, 45분, 75분 경과 후 각 각 14.25wt% , 22.82wt% , 55.96wt%로 나타남을 알 수 있었다.

3) 정전기력에 의한 물리적 흡착을 검증키 위하여 탈착실험 결과, 극한조건에서의 탈착률이 54%를 보여 주었으며, 이는 전통적 탈착곡선에서와 동일한 양상을 보여 주었다.

4) SEM-EDAX에 의한 정성적 분석과 비교키 위하여, 화상분석에 의한 부착율을 정성적으로 비교한 결과 , 75분후의 개질상태는 1차 변곡점을 지

난 1차 표면개질의 안정상태 표면개질 산물이라 평가 할수 있다.

5) 견운모에 이산화 티탄을 첨가하여 정밀화학분야의 색채화장품으로의 적용성을 백색도향상으로 검토 결과,개질시간 20분후의 백색도가 91로 좋은 개질률을 보았다

6) 강력한 전단력으로 시행한 분체물성변환실험에서 개질시간 20분까지의 개질률현상은 선형을 이루고,이후에는 개질 안정을 보이는 양상을 보여 주었다.

7) 개질안정양상후 개질시간증가에 따른 백색도 향상은 분쇄로 인한 미립자로의 변환시 수반되는 완만한 향상 개질로 평가 되었다.

8) 운모입자에 대하여 현탁중합법에 의한고분자 마이크로캡슐화 연구는 국내에서 처음 시도되었으며, 개시제로는 과황산칼륨($K_2S_2O_8$)이 유리한 것으로 판명되었다.

9) 고분자 마이크로캡슐화에 미치는 모노머(MMA)의 첨가량의 영향을 검토한 실험에서는, 모노머의 첨가량이 증가할수록 운모입자표면에 마이크로캡슐체가 균일하게 형성되는 것으로 나타났다.

10) 운모입자의 고분자마이크로캡슐화에 의한 표면개질을 통하여 친수성 운모입자가 수분을 기피하는 소수성의 기능을 발휘하게 됨을 확인하였다. 이러한 소수성의 발현은 발수성 화장품의 원료로 사용할 수 있을 것으로 기대

된다.

11) 운모, 견운모 정제기술의 적용연구를 위하여 강원도 삼척지역, 경북 울진지역 및 강원도 홍천지역의 운모시료들을 채취하여 정제기술 적용실험결과, 경북울진 지역(주) 동진산업개발 광산의 운모 개발성이 가장 높은 것으로 확인하였다. 앞으로 해당광산이 국내 유일의 석광산을 개시할 때 함께 채광되는 운모광석도 활용할 수 있는 기술을 개발하여 부가가치 향상을 기대할 수 있을 것이다.

12) 금번 적용 정제기술 적용 연구에서 (주)동진 산업개발광산의 리시아운모 개발 가능성을 규명하였으며, 추후 세부 정제기술 연구가 요구된다..

참고 문헌

1. Duncan J.SHAW : Introducton to Colloid and Surface Chemistry, 3rd ed. 1983, pp 116 - 118, pp 159 - 161
2. Swaraj Paul : Surface Coatings,2nd ed., 1996 , pp 468 - 475
3. C.L.Mantell : Adsorption ,Chemical Engineering Series,1951, pp 20 - 43
4. 신 희영 : 한국자원공학회 제68회 학술발표회 ,1997, pp. 274 - 282
5. 北原文雄 등 : Zeta Potential (微粒子 界面의 物理化學), 1995 , p 96 , pp 114 - 120
6. J.W. Hassler : Activated Carbon
7. K. Hashimoto, S. Miura, S. Nagata : J. Chem. Eng. Japan, 8, 367 (1975)
8. M. Suzuki, "Adsorption Engineering", 1990, pp.5-12.
9. Huub H.M. Rijnaarts, Willem Norde, Edward J. Bouwer, Johannes Lyklema and Alexander J.B. Zehnder, "Reversibility and mechanism of bacterial adhesion", J.Colloids and Surfaces vol. 4, 1995.
10. T .M. Riddick, "Control of Colloid Stability through ZETA POTENTIAL", 1967, pp.2, pp.14-15.
11. Motoyuki Suzuki *Adsorption Engineering,* p.5
12. Jacob N. Israelachvili 1985 *Intermolecular and surface forces* pp.137-222
13. 荒川正文, "粉體粒子の表面改質および複合化の基礎", *Powdertec Japan '90*, 2-1-1(1990).
14. 山東睦夫, "微粒子のナノコーティングによる表面改質と複合", *Powdertec Japan '90*, 2-4-1(1990).
15. B. H. Kear and P. R. Strutt, "Nanostructures: The Next

Generation of High Performance Bulk Materials and Coatings", *KONA*, 13, 45(1995).

16. Genji Jimbo, "Recent Advances of the Research Works on Mechanochemistry in Japan", *Proceedings of International Symposium on Powder Technology '81*, 365(1981).
17. Masumi Koishi and Hitoshi Takebayashi, "Surface Modification of Nylon 12 Particles by Mechanochemical Method", *Proceedings of International Symposium on Powder Technology '81*, 465(1981).
18. M. Alonso, M. Satoh and K. Miyanami, "Compounding of New Materials via Powder Coating", *Proceedings of Second World Congress Particle Technology-Part III*, 461(1990).
19. C. M. Liauw, G. C. Lees, S. J. Hurst, R. N. Rothon and D. C. robin, "Investigation of the Surface Modification of Aluminium Hydroxide Filler and Optimum Modifier Dosage Level",*Plastic, Rubber and Composites Proce-ssing and Applications*, 24(4), 211(1995).
20. 井上昭夫, 眞庭俊嗣, 佐藤富雄, *日本レオロジー學會誌*, 20, 67 (1992).
21. 小石眞純, *化學工學*, 46, 547(1982).
22. Makino Naito, Masahiro Yoshikawa, Toshinari Tanaka and Akira Kondo, "Anaysis of the Powder Composite Process by a Mechanical Method", *KONA*, 11, 229(1993).
23. 山口 格, 田中弘文, 小野堯之, 遠藤道雄, 伊藤 博, 板橋 修, *高分子論文集*, 32, 120(1975).
24. M. Hasegawa, K. Arai & S. Saito, *Chemical Engineering, Japan*, 21, 31(1988).
25. 早川宗八郎, "粉體物性測定法", 朝倉書店, 東京, 1973.
26. 小石眞純, 角田光雄, "粉體の表面科學", 日刊工業新聞社, 東 京, 1975.

KR-97-(C)-35
非金屬鑛物의 附加價値 向上硏究
(p.185~287)

정밀화학 및 전자공업원료 제조기술 연구

전 자 공 업 원 료 분 야

정밀화학 및 전자공업원료 제조기술 연구

Studies on Manufacturing Technology of Materials for Fine Chemical and Electronic Industry Use.

전자공업 원료 분야

최상근, 김병곤, 정헌생, 이재천

S.K. Choi, B.G. Kim, H.S. Chung, J.C. Lee

Summary

Ⅰ. Subject

A Study on Manufacturing Technology of Materials for Electrical and Lubricant Indusry Use

Ⅱ. Objective of Study

Fine natural crystalline graphite which is used as a source material of a high electrically conductive film and an addition of advanced high functional solid lubricant.

For use high electrically conductive film and advanced high functional solid lubricant, add new and advanced high functional properties to fine graphite powder through surface modification with gas and organic materials.

Ⅲ. Surface Modification Methods

① Searching for sutable surfactant to improve dispersing charateristics in aqueous system.

② Adsorption with oxigen on graphite surface to improve dispersing charateristics in oil.

③ Mechanochemical process using hybridization system is to shape control and spontaneous re-arrangement of the surface layer and interaction between the particle surface and extraneous molecules.

Ⅳ. The research results are summarized as follows;

① In aqueous system, the optimum conditins for graphite to disperse is with 0.3 - 0.5% concentrations of surfactant Lomar D PWA-40 at pH range 10 - 11.

② In order to improve dispersing charateristics in oil, the optimum conditins to adsorb over 3.5% with oxygen on graphite surface are as follows :

o. Tip speed --> 3.9m/sec,

o. Reaction time --> at least 30min. at 120°C

o. innert gas and pressure --> dried air, 1 kgf/cm^2

③ The oxygen contents acts critical point for dispersing graphite in oil system so needs to control oxygen contents by use of air pressure in reacting mill.

④ Chemical methods for coating with Stearic acid and Paraffin need above 15 weight % to graphite powders.

⑤ Mechanochemical process using hybridization system is to shape control and spontaneous re-arrangement of the surface layer and interaction between the particle surface and extraneous molecules.

목 차

Summary

제 1 장 서 론 195

제 1 절 연구의 개발현황과 목적 195

제 2 절 연구의 내용 및 범위 197

제 2 장 시료 및 실험장치 199

제 1 절 시료의 특성 및 제조방법 199

제 2 절 실 험 장 치 209

제 3 장 분 산 212

제 1 절 이론적 배경 212

1. 분산 개요 212

2. 계면활성제 215

3. 계면장력 및 표면장력 219

4. HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) 224

제 2 절 실험에 사용한 분산제 특성 230

제 4 장 실험 및 결과 고찰 234

제 1 절 초미립흑연분체의 분산성 실험 234

제 2 절 산소 흡착에 의한 표면처리 250

1. 개요 250

2. 실험방법 252
3. 실험결과 256
제 3 절 유기물에 의한 표면개질 267
1. 개요 267
2. 화학적 방법에 의한 표면개질 271
(1)실험방법 271
(2)실험결과 273
제 4 절 기계적 방법에 의한 유기물 표면개질 276
1. 개요 276
2. 실험 방법 및 결과 277

제 5 장 결 론 280

참 고 문 헌

List of Table

표 1. 본 시료 및 상기와 같은 방법으로 미립화한후 화학분석결과

표 2. 카본블랙의 계면 활성제의 흡착량

표 3. 액체의 표면 장력과 계면 장력

표 4. 계면활성제의 표면장력, 계면장력, 접촉각

표 5. HLB와 계면 활성제의 용도, 성상

표 6. 친수기와 소수기의 각 원자단에 의한 HLB group number

표 7. 계면활성제의 HLB

표 8. 세라믹스용 계면활성제

표 9. The effect of surface modification

List of Figure

Fig. 1. Flow diagram of milling system

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of graphite depend on particle size

Fig. 3. Particle size distribution of grinded graphite

Fig. 4. Contact angle

Fig. 5. Apparatus for dispersing test(Andersen pipett)

Fig. 6. Pulpdensity changes depend on various times

Fig. 7. Dispersing states depend on height

Fig. 8. Dispersing rate depends on various pH without surfactant

Fig. 9. Dispersing rates depend on various surfactant at pH 10

Fig. 10. Dispersing rate depend on various concentration

Fig. 11. Particle size distrbution at point A

Fig. 12 . Particle size distrbution at point B

Fig. 13. Operating principles of viscometer

Fig. 14. Viscosity depends on various concentration of surfactants

Fig. 15. Viscosity depends on various pH

Fig. 16. Schematic drawing of grinding and surface modification equipment

Fig. 17. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 400rpm in inner oxygen gas pressure 1kgf/cm^2

Fig. 18. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner oxygen gas pressure 1kgf/cm^2

Fig. 19. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 400rpm in inner oxygen gas pressure 2kgf/cm^2

Fig. 20. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner oxygen gas pressure 2kgf/cm^2

Fig. 21. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner air pressure 1kgf/cm^2

Fig. 22. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner air pressure 2kgf/cm^2

Fig. 23. Powder surface modification technology

List of Photo

Photo 1. 초미립 흑연 분체 제조장치(산업용) 202

Photo 2. SEM of grinded graphite 208

Photo 3. Surface modification equipment for scale-up test 210

Photo 4. Equipment of graphite oxidation 211

Photo 5. Effect coating with organic materials 274

Photo 6. Surface modified graphite to round type 279

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 개발현황과 목적

국내 기능성 흑연원료 및 첨단 흑연 제조 산업 분야는 전자파 차폐용도료, 고급윤활유 첨가제, 도전성 도료 등으로 전량 관련 원료를 수입하므로 , 완전한 상태의 산업 기반이 이루어 지지 못하고 있다. 더우기 흑연관련 원료소재는 항공기, 원자로등 미래의 국가 전략 산업과 깊은 관계가 있으므로 흑연원료 소재의 국산화는 절실히 필요한 실정이다.

高分散性을 지닌 膠質(colloidal)黑鉛은 선진국에서는 이미 개발하여 전자소재용 및 고기능성 윤활유 첨가제용 등으로 상용화되어 있는 흑연첨단산업의 모 기술임이며 선진국에서는 현재 이 기술을 모 기술로하여 흑연첨단산업 소재부품으로 쓰이는 제 2차 제품 생산에 주력하고 있고 이들은 국내 산업계에서 전량 수입에 의존하고 있다. 단순한 첨가제나 증량제로서 사용되는 것이 아니라 고기능성을 가진 복합제로 첨단산업 분야에 널리 사용되고 있으며 사용량이 날로 증가 하고 있다.

당 연구소에서 수행하고 있는 "정밀화학 및 전자공업원료 제조 기술연구" 사업의 전자공업원료 분야 핵심 기술은 Colloidal Graphite 제조인데, 이는 초미립 흑연분체에 표면처리 및 개질을 하는 첨단 기술이다. 선진국에서 이미 산업화한 표면처리기술은 국내 미보유 첨단기술로서 초미립분체에 유기

물에 의한 표면처리 및 표면개질에 필요한 기초기술 개발이 필요하다.

KIGAM은 이미 1992~1995 기간중 인상흑연의 고품위화 및 초미립화에 대한 기술을 확립하여 이를 동원세라믹공업(주)에 기술이전, 현재 년간 72톤 정도의 초미립(평균입도 0.7㎛) 인상흑연을 생산하고 있다. 그러나 초미립화된 인상흑연 분체를 표면처리 혹은 표면개질을 통하여 二次가공시 쉽게 膠質화 될 수 있도록 표면에 임의의 특성을 부여하면, 독특한 기능을 가진 기능성 첨가제의 역할을 하기 때문에 부가가치가 훨씬 향상 된다.

현재 선진 외국에서는 전자파 차폐에 대한 국제 규제 강화로 전자파 차폐용 도료 (T.V 브라운관 등) 수요 급증과 기계 및 장치산업의 발달에 따른 고급 윤활유 급증 (Engine oil용 및 산업윤활유 용)등으로 인하여 이들이 독점하고 있는 첨단산업용 고기능성 초미립 특수 흑연분말의 제조기술의 공개나 이전을 기피하고 있는 실정이다. 따라서 이 분야에 대한 국내기술 개발이 필수적이며, 특히 가장 기본이 되는 흑연 초미립분체제조 기술은 이미 완료하였으나, 초미립분체 표면에 기능성을 부여하기위한 표면처리 및 표면개질에 대한 연구는 미미한 실정이다.

분산형 고체윤활제의 분산계에서는 윤활성만이 아니고 적절한 레올로지 특성, 내구성 등 실용적인면에 있어서 여러 가지 성질이 요구되며 이와같은 분산계의 조제에는 입자의 분산기술과 더불어 사용중 또는 저장중에 있어서 입자의 응집이나 치밀한 케이크 생성 등의 트러블을 표면개질 혹은 표면처리등을 통하여 방지하는 기술이 필요하다.

금년도의 연구 목표는 극성이 대단히 적은 흑연표면이 액체의 극성 유무에 관계없이 분산이 매우어려워, 흑연 표면의 습윤을 개선하기 위해 액체의 표면장력을 저하시키는 계면활성제를 개발하고 또한 흑연 표면에 관능기를 생성시키는 산소흡착에 의한 산화처리나 유기물 coating에 의한 내구성의 유기반응층을 형성시켜 표면처리하는 방법을 개발하는 것이 본 연구의 목표이다.

제 2 절 연구의 내용 및 범위

전자파 차폐용도료나 기계오일 혹은 엔진오일에 첨가되어 고기능성을 나타내기 위한 첨가제로 사용되는 초미립흑연 분체는 몇 가지 필수적인 품질 요건을 가지고 있어야 한다. 전자파 차폐용도료등 도전성 원료로 쓰이는 흑연은 흑연자체가 가지고 있는 전기적 특성을 손상시키지 않고 미립화하는 것이 중요하다. 즉 흑연이 가지고 있는 결정학적 특성이 손상되지 않도록 하여야 한다.

극성이 대단히 적은 흑연표면이 액체의 극성 유무에 관계없이 분산이 매우 어려워, 흑연표면의 습윤을 개선하기위해 액체의 표면장력을 저하시키는 계면활성제를 개발하고 또한 흑연표면에 관능기를 생성시키는 산소흡착에 의한 산화처리나 유기물 coating에 의한 내구성의 유기반응층을 형성시켜 표면처리하는 방법을 개발하는 것이 본 연구의 목표로서, 윤활유속에서의 흑연입자의 분산 안정성은 graphite 표면의 oxygen content에 크게 좌우되기 때문에 graphite의 oxygen함량을 사용한 mill내에서 dry grinding하는

동안 air나 혹은 oxygen의 분압 등을 조절하여 최적의 oxygen content를 갖는 표면흡착기술을 개발하고자 한다.

초미립흑연 분체의 표면개질 scale-up test 조건은 전년도 기초실험에서 얻어진 최적 조건인 유기물첨가량(core particle 무게 대비 10%), 유기물 coating효과를 높여주기 위한 표면개질(rotor speed 15,000 rpm) 및 유기물 coating과 capsuling현상을 일으키게 하는 rotor speed 20,000 rpm을 실험 조건으로 고정하여 전년도 연구결과에 대한 재현성과 당 연구팀이 scale-up test용으로 제작한 장치의 효능 및 양산화 가능성을 확인하고, 또한 본 실험에서는 초미립 흑연 분체를 수용액 혹은 유기용액 속에서 분산시켜 colloidal 상태로 유지시키기 위한 방법을 찾고자 현재 시판중인 각종 분산제 및 계면활성제를 각각 조건하에서 실험을 실시하여 최적의 분산조건을 찾고자 한다.

제 2 장 시료 및 실험장치

제 1 절 시료의 특성 및 제조방법

본 실험에 사용한 시료는 중국 산동성산 고순도 정제 흑연을 구입하여 국내에서 초미립으로 특수가공한 시료로 전기전도도 및 윤활성이 우수한 도전성도료, 고체윤활유에 사용되고 있는 초미립 (1.0㎛ 이하) 흑연분말을 산업용으로 대량 생산한 시료이다.

초미립흑연 가공방법은 특수한 장치 및 방법을 사용하는데, 본 기술은 한국자원연구소에서 개발하여 산업체에 기술이전, 시제품으로 생산중에 있다. 흑연 고유의 결정학적 특성때문에 초미립흑연으로 가공하는데는 고도의 기술이 필요한데, 여기서 기술 특성을 과거년도 연구결과를 바탕으로 간단히 요약 설명하면[1], 흑연은 육각판상형의 layer들이 층상을 이루는 lamellar 구조를 이루고 있어, 미립화 하기 위하여 충격을 가하면 layer 면들간이 a - 방향으로 쉽게 미끄러져 자체 윤활제 역활을 하기 때문에 분쇄하여 미립의 분말을 얻기가 매우 어렵다. 또한 흑연격자사이 즉, layer와 layer사이, cluster와 cluster사이, particle과 particle사이에 미량의 수분이나 공기가 존재하여 미립화를 방해한다[3]. 특히 건식방법에 의한 미립화 경우 이들이 치명적인 요인이 된다. 분쇄시 초미립 분쇄생성물의 particle shape 조절이 매우 중요한 문제인데 만일 particle shape가 blocky type 이나 cubic type으로 변하게 되면 열적 및 전기전도도와 윤활성은 떨어지게 된다[2]. 그런데, 초미립 흑연분말에서 요구하는 열적 및 전기전도도와 윤활성은 a - 축 방향으로는 매우 높지만 c - 축 방향으로는 낮고, 미끄러짐 현상 즉, 윤활

성은 a - 방향이 좋기 때문에 미립화시 c -축을 잘라 주는 방법으로 미립화를 하여야 한다.[3] 다시말하면 a - 축의 길이의 비에 대한 c -축 길이의 비 값을 나타내는 Aspect ratio (a / c)값이 크게 grinding을 하여야만 흑연이 가지고 있는 고유의 성질을 그대로 유지시킨채 초미립의 흑연 분체를 얻을 수 있다.[9]

본 연구의 목표인 colloidal graphite제조 역시 최종제품의 분산성, 윤활성 및 전기전도성이 좋아야하므로 미립화시 흑연이 가지고 있는 이러한 특성들이 손상되지 말아야 한다. 기존의 제조방법은 vibration mill에 의한 습식방법으로 이 방법의 단점은 미립화 시간이 장시간 요구되며, 미립화 완료후 탈수, 건조, 재분쇄, 분급 등 처리공정이 매우 복잡하다는 점이다. 장점으로는 비교적 particle shape가 손상을 덜 입은 상태로 미립화가 되기 때문에 전기전도도, 윤활성 등 흑연 고유의 물리적 특성을 유지할 수 있다는 점이다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 습식방법은 많은 에너지 소모를 필요로 하여 단위 생산량당 생산원가가 높을 뿐만 아니라 생산시설의 규모가 커져야 한다는 점이 가장 큰 단점으로 지적되고 있다. 이러한 단점들을 제거한 새로운 방법(건식방법에 의한 초미립흑연분말 제조 방법과 제조장치)을 당 연구소에서 개발하여 2건의 실용신안 (제 93-19212호 : 초미립분말제조용 고진공 초미립화 장치, 제 94-13493호 : 자동급배출식 진공미분쇄장치)을 출원하였다. 본 방법의 가장 큰 기술적 특징은 건식방법에 의한 진공중에서 미립화인데, 완전히 건조된 시료와 grinding media를 grinding chamber내에 넣고 진공중에서 미립화를 실시한다. 이 방법의 가장 중요한 요인은 미립화진행시 미립화가 일어나는 grinding chamber 및 시료 내에 잔류수분을 완전히 없애주며, 흑연층간에 존재하는 미립화 방해물질을 없애

주고, 미립화가 진행되는 동안 외부로부터 수분 및 공기의 침투를 막아 주어야 하는 것 등이다. 금년도 본 연구인 교질흑연(Colloidal graphite)제조연구에 사용된 시료는 상기와 같은 방법을 국내 기업에 기술이전하여 기업에서 산업용으로 생산된 제품이다.

사진 1 은 본 실험에 사용한 초미립 흑연 시료 제조장치는 산업용으로 당연구소에서 개발하여 산업화 시킨 장치로 년간 72톤(8시간/일, 250일/년 작업기준) 생산 규모이다.

생산공정도는 그림 1 과 같다.[1] 생산 설비 및 보다 자세한 공정에 대해서는 '95년도 한국자원연구소 발행 "비금속 광물의 부가가치 향상 연구" 보고서에 나타내었다.

본 장치의 특징은 제조 방법면에서 외국산과 비교하여 보면 외국산의 경우는 습식방법임에 반하여 당 연구소에서 개발하여 산업화 시킨 제조방법은 건식법에 의한 진공중에서의 미립화 방법으로 습식 방법이거나, 건식방법이지만 대기중에서 미립화한 것보다 미립화 효율이 훨씬 뛰어났으며, 미립화 시간의 단축과 초미립 분쇄 생성물의 뒷처리가 용이하여 매우 경제적일 뿐만아니라, 원료의 투입에서부터 제품의 포장까지 1 cycle로 간단히 진행되므로 제조시간의 단축 등 제조 공정이 훨씬 간단하며, 생산장비가 차지하는 면적 또한 매우 작은 장점이 있다. 또한 사용목적에 맞는 최종 분쇄산물을 생산하는데 필요한 미립화 시간은 습식방법을 사용하는 외국의 경우 12시간 이상의 긴시간이 걸려 에너지 소모가 매우 크다. 따라서 단위 생산량당 생산원가가 높은 반면에, 당 연구소에서 개발하여 산업화 시킨 제조방법은 미립화 시간이 2시간에서 2시간 30분이면 충분하므로 제조시간이 외국에 비하여 1/5 - 1/6로 대폭 단축되어 외국산에 비하여 에너지 소모가

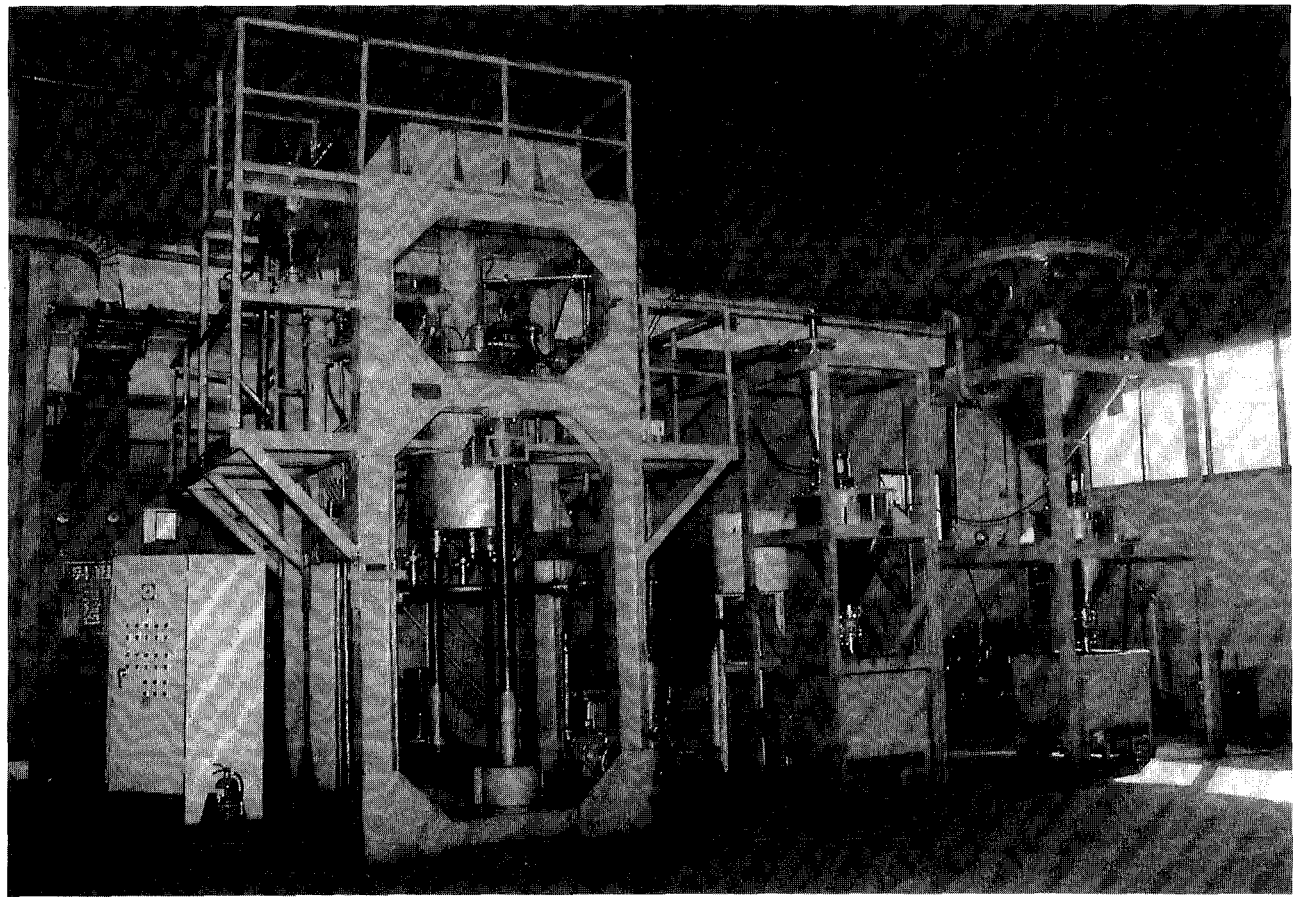


Photo 1. 초미립 흑연 분체 제조장치(산업용)

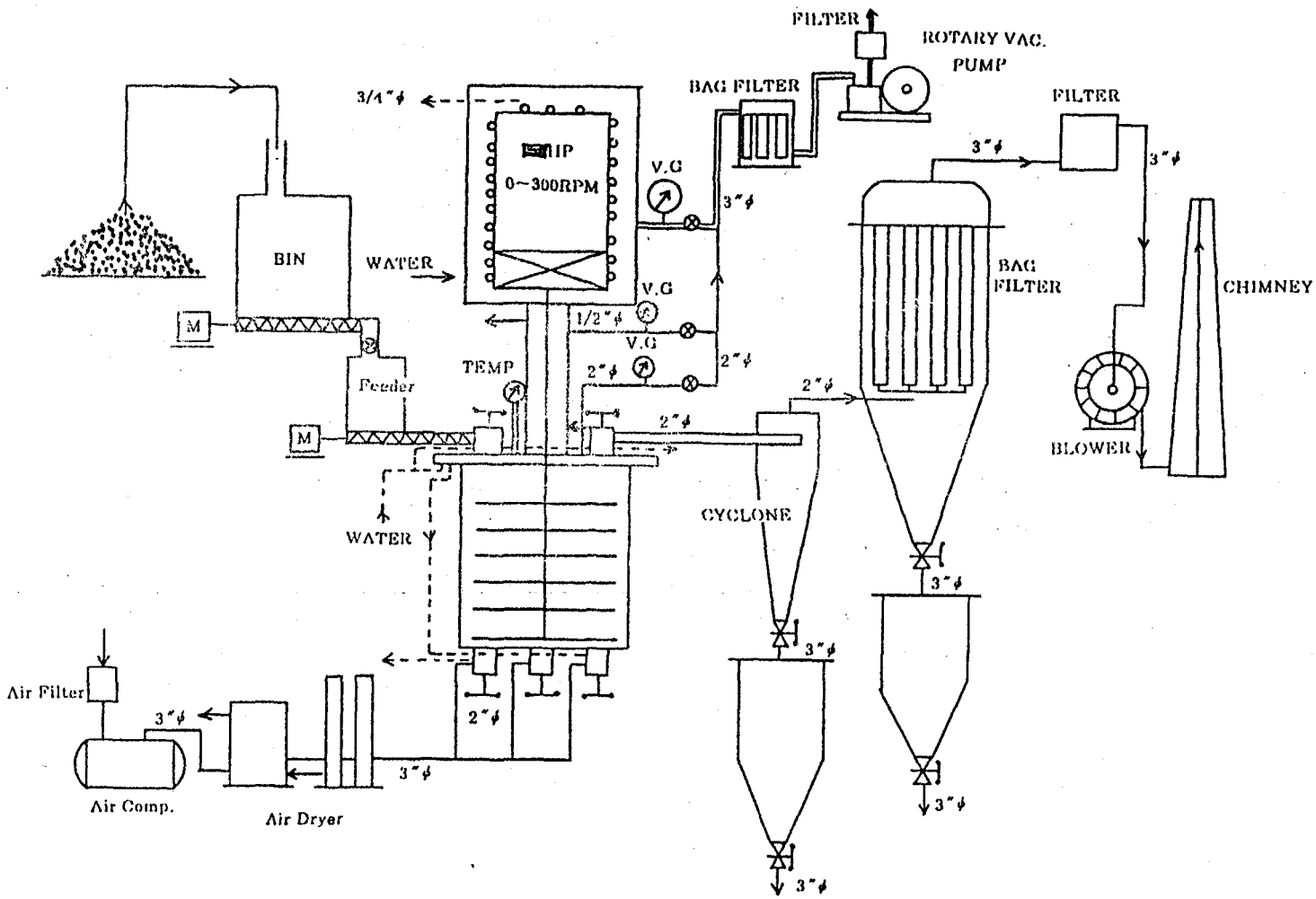


Fig. 1. Flow diagram of production line

적고, 단위 시간당 생산량이 많아 생산원가가 저렴한 특징을 가지고 있다.

본 장치의 기본설비 및 핵심인 미립화와 표면처리가 동시에 일어나는 반응 용기의 사양은 아래와 같다.

설 비 명	전 체 기 본 설 비
설 비 구 성	1) 원료 투입 장치
	2) 진공 미립화 장치(표면처리 겸용) ① Steel Structure ② Vessel (Grinding Chamber) ③ Shaft & Housing ④ Lifter ⑤ Fluid Motor (150HP×3ϕ×380v) ⑥ 압축공기 투입구 ⑦ 원료투입구 ⑧ 원료배출구
	3) Air Compressor
	4) Collector System
	5) Vacuum System
	6) Controll Pannel

본 연구에 필요한 시료인 전자파 차폐 도료용 및 윤활유 첨가제용 초미립 흑연 분말을 제조하기 위한 최적조건은 grinding chamber 내부 진공도 10^{-2} torr 에서 미립화 시간은 출발 입도가 -325 mesh (평균입도 : 인상흑연 35㎛, 인조흑연 37 ㎛) 인경우 2시간 30분 일때가 가장 경제적이다.

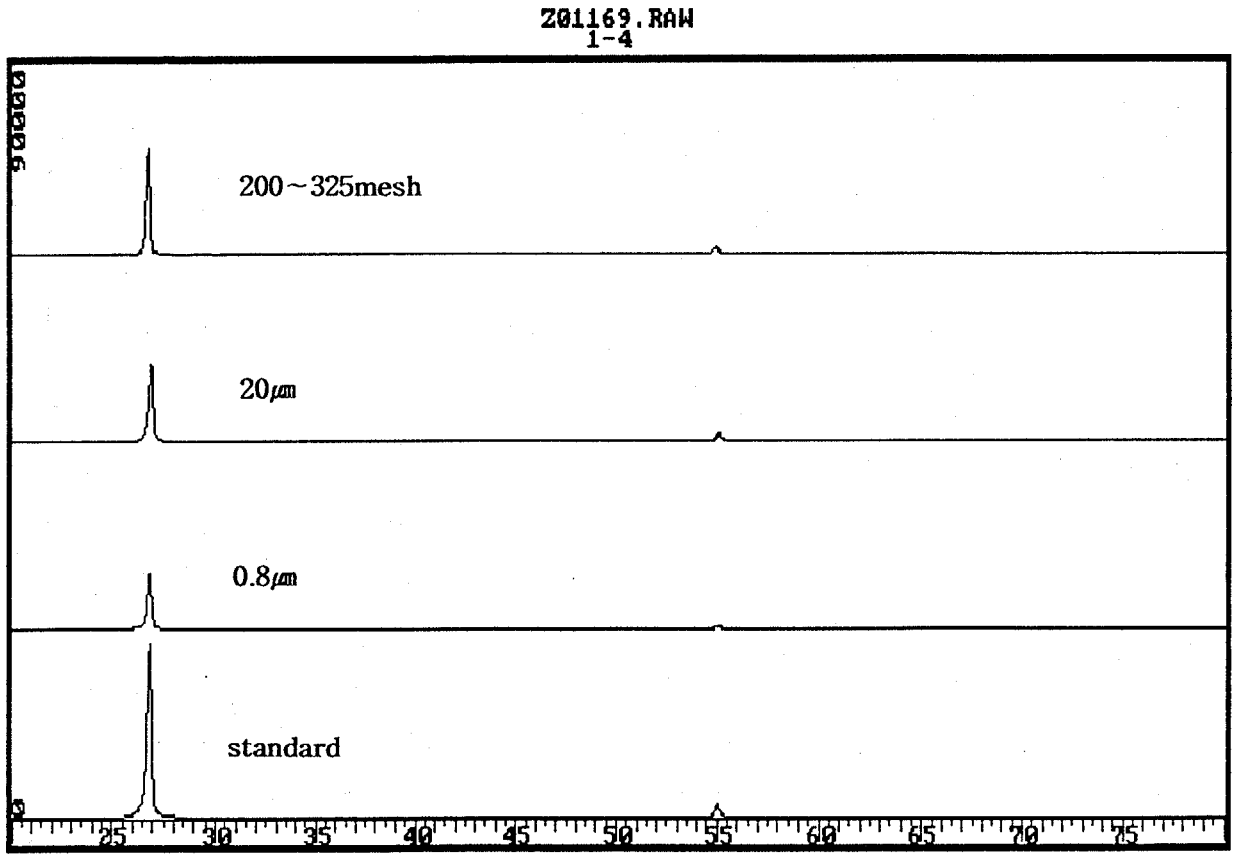


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of graphite depend on particle size

그림 2에 본 실험에 사용한 시료의 모원료인 중국산 수입 흑연 및 미립화된 입자에 대한 XRD 분석결과를 나타내었고, 표 1에 본 시료 및 상기와 같은 방법으로 미립화한 후 화학분석결과를 나타내었으며, ash함량을 100%로 환산하였을 경우 ash속의 각종 불순물 함량 백분율을 나타내었다. 사진 2는 미립화된 평균입도 0.8㎛의 현미경 사진이다.

표 1. 본 방법으로 미립화한 화학분석결과

	F.C	V.M	ASH	Cr	MnO	K_2O	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Ni
중국산원광	98.56	0.85	0.73									
0.8㎛	97.2	0.84	1.96	1.96	0.33	0.76	31.62	30.52	21.13	7.88	4.10	1.42
4.4㎛	97.78	0.65	1.45	0.091	8.45	0.93	19.26	35.64	16.11	10.13	9.14	0.023

표 1에서 보는 바와 같이 본 실험에 사용한 시료는 고순도 정제 흑연이며 주요 불순물은 Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 이며 석영, 장석, 운모 등 점토광물 형태로 존재한다.

그림 3에 전술한 방법으로 제조한 초미립 흑연분체의 입도분석 결과를 나타냈으며, 사진 2는 이를 전자현미경으로 본 사진이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 D(v,0.5) = 0.83㎛, D(v,0.9) = 1.98㎛, D(v,0.1) = 0.31㎛, D(4,3) = 0.98㎛, D(3,2) = 0.65㎛, 5㎛이하가 100%, 3㎛이상이 약 1.1%, 2㎛이상 3㎛이하가 약 8.6%, 1㎛이상 2㎛이하가 약 30% 이며, 1㎛이하가 전체의 약 60% 정도이다. 이중 0.4㎛에서 1㎛ 사이가 전체의 약 43%를 차지하는 초미립 인상흑연 분체이며 Specific surface area는 9.6872 sq.m./cc 이다.

Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under
0.10	0.2	0.55	29.5	2.98	98.1	16.3	100
0.11	0.3	0.61	34.4	3.32	98.9	18.1	100
0.12	0.4	0.68	39.5	3.69	99.4	20.1	100
0.14	0.6	0.75	45.0	4.10	99.7	22.4	100
0.15	1.0	0.83	50.6	4.56	99.9	24.9	100
0.17	1.5	0.93	56.0	5.07	100	27.7	100
0.19	2.3	1.03	61.5	5.64	100	30.8	100
0.21	3.4	1.15	66.8	6.27	100	34.2	100
0.23	4.9	1.28	72.0	6.97	100	38.1	100
0.26	6.6	1.42	77.0	7.75	100	42.3	100
0.29	8.6	1.58	81.7	8.62	100	47.1	100
0.32	11.0	1.75	85.9	9.58	100	52.3	100
0.36	13.7	1.95	89.5	10.7	100	58.2	100
0.40	17.0	2.17	92.6	11.8	100	64.7	100
0.44	20.8	2.41	95.0	13.2	100	71.9	100
0.49	25.0	2.68	96.8	14.6	100	80.0	100

Result source=Sample
Record No. = 0
Focal length = 45 mm.
Presentation =stnd
Volume distribution
Beam length = 2.2 mm.
Obscuration =0.2540
Volume Conc. = 0.0050 %
Residual = 5.484%
Model indp

D(v,0.5) = 0.83 µm
D(v,0.9) = 1.98 µm
D(v,0.1) = 0.31 µm
D(4,3) = 0.98 µm
D(3,2) = 0.65 µm
Span = 2.0
Spec. surf. area
9.6872 sq.m./cc.

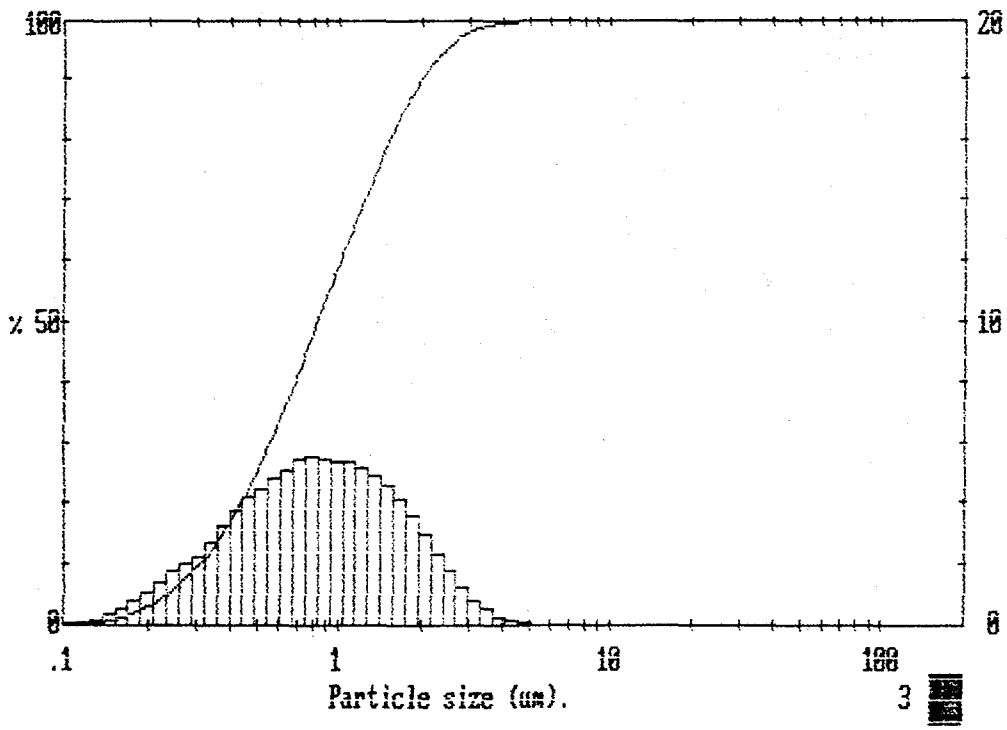


Fig. 3. Particle size distribution of grinded graphite

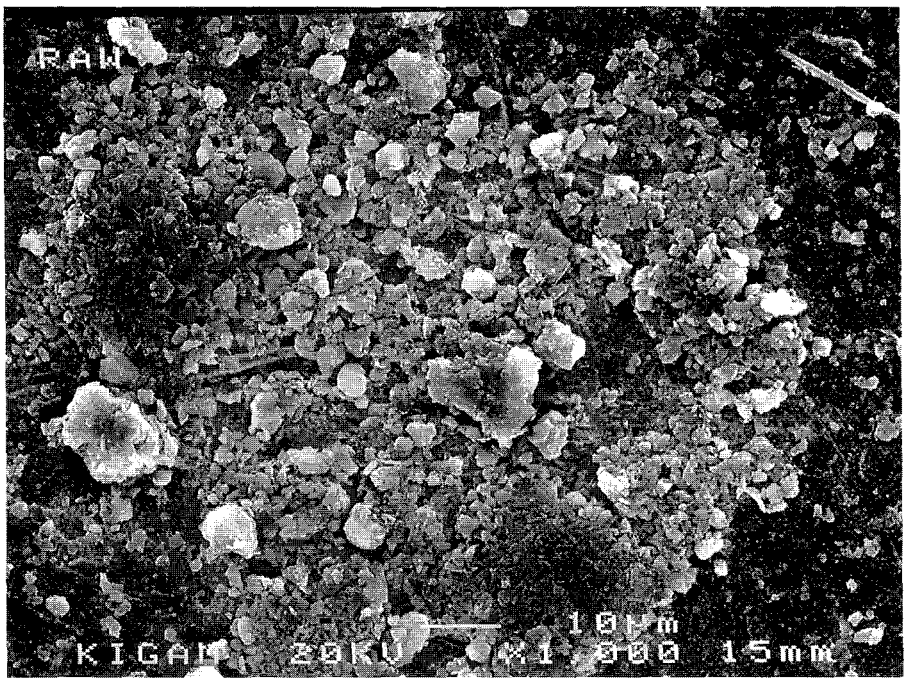


Photo 2 SEM of grinded graphite

이 시료를 이용하여 금년도 연구목표인 분산 및 표면개질등의 실험을 실시하였다.

제 2 절 실 험 장 치

본 실험에서 사용한 실험장치들은 초미립흑연을 제조하기 위한 분쇄장치와 입도분석장치(Malvern사 mastersizer MS 20 및 Seishin사 lazer micron sizer LMS-30) 표면형상제어나 물리적 표면 처리를 위한 표면개질장치, 초미립흑연을 수용액이나 유기용액 중에 분산시키기 위한 분산장치 및 homogeniger 등이 주요 장치이다.

분산성을 간접적으로 측정하기 위한 방법으로 표면장력 변화에 의한 viscosity 변화를 측정하였다. 또한 흑연분체의 전위값을 측정하기위하여 Zeta potential meter를 사용하였다.

실험에 사용할 시료 제조용 초미립흑연 분쇄장치는 산업용 plant로 앞 사진 1에 나타내었고, 표면개질장치는 실험실용으로는 일본 NARA maschine 사 Hybridization system을, 규모확대시험용으로는 이 장치를 응용하여 자체 제작한 표면개질장치(사진 3)를 사용하였다. 또한 초미립흑연은 수용액이나 유기용액 중에 분산시 흑연표면의 산소흡착 상태에따라 분산효율이 크게 달라지는데 이 때 critical point로 작용하는 표면산소를 흡착시키는 장치는 자체적으로 사진 4와 같이 제작하여 사용하였다. 실험 후 산소흡착량 분석은 Gas determinator Model RC-436, LECO, Co.를 사용하였다.

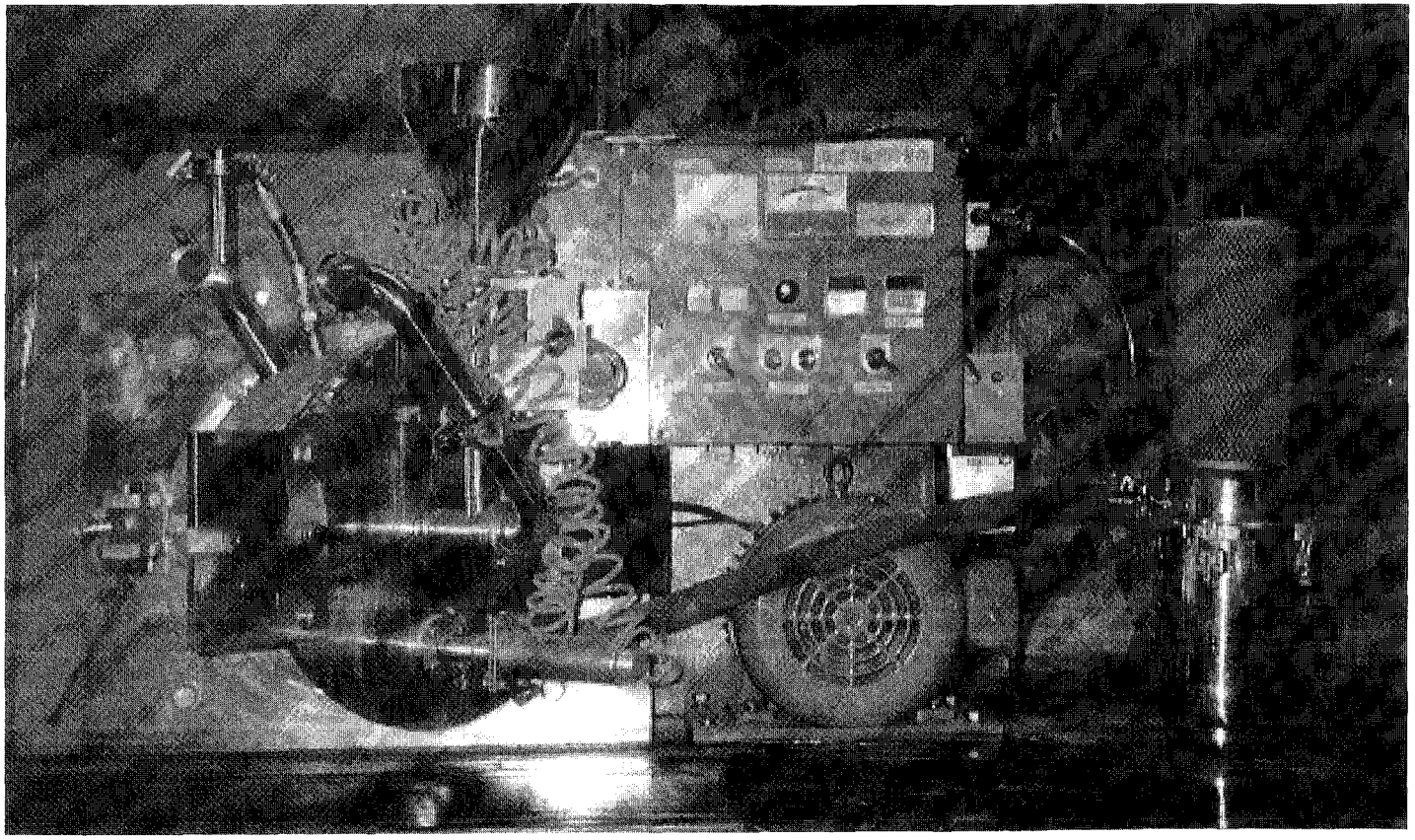


Photo 3. Surface modification equipment for scale-up test

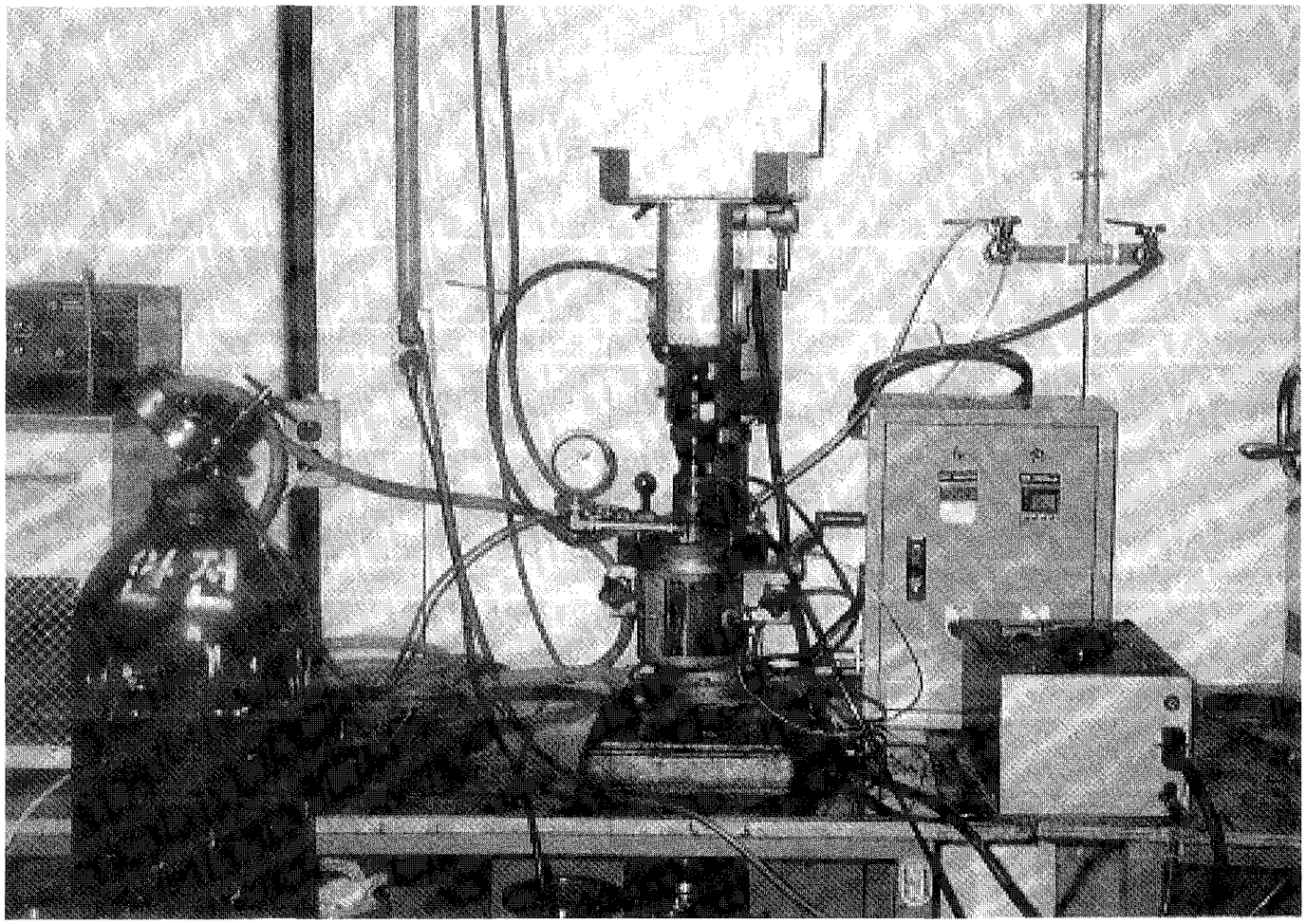


Photo 4. Equipment of graphite oxidation(coated with oxygen)

제 3 장 분 산

제 1 절 이론적 배경

1. 분산 개요

물에 녹지 않는 미립자들이 물 속에 많이 흩어져 있을 때 이 입자들의 표면은 물에 대한 친화성이 작기 때문에 입자들이 뭉쳐서 물과 접촉면적을 작게 하려고 하는 경향이 있다. 이 때 계면활성제를 첨가하면 입자 한 개 한개가 물과 접촉되어 서로 엉키지 않는다. 이와 같은 계면활성제의 성질을 분산이라고 한다. 일반적으로 고체분말은 그것을 잘 적시는 액중에서는 잘 분산하고 적시지 않는 액중에서는 응결한다. 이 경우 응결하기 쉬운 분산입자의 응결을 억제하는 작용을 분산작용이라고 부른다. 분체의 역학적 성질에 관한 가장 기본적인 특성 값은 입도, 입도 분포, 입자의 형상 및 밀도, 분체의 마찰계수, 유동성 등의 특성 값들이 서로 복잡하게 관련되어 입자표면의 성질에 중대한 영향을 미칠 때가 많다. 부착력은 마찰력과 함께 분체의 유동성을 지배하는 결정적인 인자가 된다. 부착은 분체의 종류 부착의 형태, 주위조건, 취급방법에 의해서 달라지며, 원인으로는 유동성이 있는 부착액면에 대한 계면력과 흡착층에 의한 부착 즉 입자가 흡착층을 가지고 접촉하면 이 층을 통하여 응집 부착한다.

계면활성제의 분산력에 영향을 미치는 인자로는

① 계면활성제의 알킬기 길이

② 계면활성제의 농도

③ 온도 및 용액의 pH 등이 있다.

또한 분산제는 다음과 같은 특성을 가지고 있다.

①분산하는 고체표면에 대해 적셔지기 쉬운 계면활성제를 선택하여 고체입자와 용매와의 친화력을 높인다.

②고체입자 표면에 흡착하여 입체적으로, 전기적으로 타입자의 접근을 방지한다.

고체표면이 소수성표면일 때 계면활성제를 넣으면 물은 고체표면에서 구르지 않고 표면을 균일하게 적셔준다. 이와 같은 계면활성제의 성질을 습윤이라고 한다. 즉 습윤이란 고체표면 또는 액체표면에 있는 한 가지 유체를 다른 유체로 치환하는 현상을 말한다.

습윤현상은 변화하는 계면자유에너지의 종류 및 그 상호관계에 따라 확장습윤, 접착습윤, 침지습윤 세가지 형으로 분류된다.[4, 5]

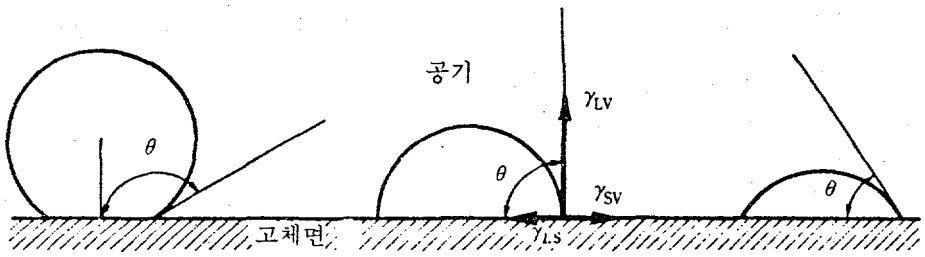


Fig. 4. Contact angle

그림 4는 고체의 액체에 의한 습윤의 세가지 유형을 나타낸 것이다. 액체의 종류와 고체면의 종류에 따라 고체면과 방울과의 각도 즉, 접촉각(contact angle)이 달라지게 된다. 방울이 표면을 따라 흐르는 경우 즉 접촉각이 0 혹은 0에 매우 가까울 때는 액체는 spreding 된다고 하고 면은 wetting된다고 하는데 이와 같은 계면활성제를 습윤성(wettability)이 좋다고 한다. T. Young은 $\theta>0$일 때에는 퍼지지 않으며, 이보다 작으면 퍼지고, $\theta=0$ 이면 액은 자유롭게 퍼지며 방울의 크기와는 관계가 없고 물방울이 고체 면에서 평형상태로 존재할 때에는 다음의 식이 성립한다.[5]

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \times \cos\theta$$

여기서 γ_{SV} 는 고체와 증기간의 계면장력, γ_{SL} 는 고체와 액체간의 계면장력, γ_{LV} 는 액체와 증기간의 계면장력, θ는 접촉각이다.

분체의 분산은 침적된 습윤이고 습윤은 $\theta<90^{\circ}$ 에서 생긴다. $\theta=0$인 확장습윤에 있어서는 액적이 고체표면상에 젖어 퍼지게 되며 분산 및 윤활의 좋은 조건이 된다. 습윤은 계면에 작용하는 상호작용이 강할수록 향상되며 극성이 큰 산화물 표면은 극성이 큰 액체에 잘 젖게 된다.

또한 계면활성제의 침투력에 영향을 미치는 인자로는 계면활성제농도, 첨가염류, 온도, 용액의 pH 등이 있다.

계면활성제가 계면장력을 현저히 낮추고 접촉각을 작게하여 고체표면에 퍼지는 것은 습윤성과 관계가 있으며, 액의 침투성을 크게한다. 상이 다른 경계면에서의 계면흡착은 계면활성제의 특성으로 0.01% ~ 0.001% 이하의

매우 묽은 용액에서 일어나며 농도가 과도하게 높아지면 활성이 저하될 뿐만 아니라 용질로서 용액에 남아있게 되며, 이것이 문제가 되어 여러 가지 특이한 현상을 일으키기도 한다.

그러나 흑연의 경우 극성이 대단히 적은 흑연 표면이 액체의 극성 유무에 관계없이 분산이 매우 어려워, 흑연표면의 습윤을 개선하기 위해 액체의 표면장력을 저하시키는 적절한 계면활성제를 사용하여야 할 뿐만 아니라 흑연 표면에 관능기를 생성시키는 산소흡착에 의한 산화처리나 유기물 coating에 의한 내구성의 유기반응층을 형성시켜 표면처리하는 방법을 개발하여야 한다.

2. 계면활성제

물에 무기염류나 저급알콜, 에테르 등을 용해시키면 평형상태에서는 균질용액이 되는데 계면활성제를 첨가시키면 마치 용해하는 것 같으나 비교적 급속히 공기와의 계면에 응집하여 규칙적인 분자배열이 일어난다. 이 현상은 공기와의 계면 이외에도 모든 상이 다른 곳에서도 일어난다. 즉 계면활성제가 약간 첨가된 수용액은 계면흡착이 일어난 계면에서 농도의 상승이 있는 것이 특징이다. 이와 같은 성질을 갖는 물질을 계면활성제(surface active agent, surfactant, capillary active agent)라고 부른다. 상이 다른곳에서 행해진 흡착(adsorption)에는 van der waals힘에 의한 물리흡착과 화학반응과 같은 고에너지의 흡착열을 발생하며 일어나는 화학 흡착이 있다. 일반적으로 물리흡착은 2,000~10,000 cal/mol의 발열가열로 가역적으로 진행되나 화학흡착은 반응열에 상당하는 10,000~100,000cal/mol의 높은 발열로 가역성이 적다.[6]

계면활성제의 흡착은 화학흡착과 유사한 것으로 액의 표면과 내부는 처음에는 동일하지만 공기와 계면에서 행해지는 흡착이 비교적 신속한데, 그 속도는 계면활성제의 성질에 다라 달라지게 된다. 일반적으로 소수기의 길이가 증가함에 따라 계면흡착속도는 빨라진다.[7] 계면활성제의 흡착량은 J. W. Gibb의 흡착식으로 구할 수 있는데,

$$\Gamma = - c/RT \times d\gamma/dc$$

Γ는 계면활성제의 액면 혹은 계면의 농도이며, γ는 표면장력 혹은 계면장력, R,T는 상수, c는 농도, $d\gamma/dc$는 액의 농도변화에 의한 장력의 변화이다. 여기서 Γ가 양의 값을 가지면 계면의 농도는 용액속보다도 커서 흡착이 진행되며, 반대로 음의 값이 커지면 계면의 농도가 용액의 농도보다 작게되나, 그 예는 거의 없다. 공기 혹은 액체상 계면에 있어사 흡착은 대개 이동성이 있으나, 고체 표면에 있어서의 흡착에서는 계면활성분자는 흡착면에 따라 다소 차이가 있지만 대개 단분자층으로 고정되며 그 표면 압은 $\pi = \gamma_0 - \gamma$로 표시할 수 있다. 여기서 π는 표면압, γ_0는 흡착층이 존재하지 않을 때의 계면장력, γ는 흡착층이 존재할때의 계면장력이다.

용해 계면활성제의 농도가 높을 때에는 서로 같은 종류의 전하는 반발하거나 수화작용을 나타내는데, 전해질이 존재하지 않는 극히 묽은 용액에서는 가스의 경우와 마찬가지로 I. Langmuir가 제시한 식과 일치하는 흡착식을 보인다.

$$\pi (A - A_0) = kT$$

A_0는 계면활성제의 면적, A는 단위분자의 단면적 k는 Boltzmann 상수로 1.3808×10^{16}erg/t, T는 절대온도 273 + ℃ 이다. 대개 계면활성제 수용액은 액면에 단분자층으로 배위한다.

활성탄소는 흡착성이 강한 탄소인데 이들의 흡착력은 그 표면적과 밀접한 관계가 있는데, 미리스트산나트륨 비누에 대해서는 표면적 $100m^2/g$ 이상인 것은 $200m^2/g$ 까지 급속히 흡착량이 증가한다. 카본블랙은 단면적 $25Å^2$, $3.7Å^2$인 벤젠 한분자에 의해 $41Å^2$ 의 면적이 피복되는데, 벤젠에 알킬기가 결합되면 탄소면과 수평적으로 흡착되지 못하여 가동적인 상태로 되므로 다른 알킬벤젠의 흡착을 방해하는데 이것은 알킬기가 길수록 영향이 크다.

계면활성제의 농도가 비교적 높은(약 30%까지) 용액에서는 계면활성제 단분자와 미셀이 공존하고 있으며, 냉각시키면 이온성 계면활성제에서는 일정한 온도에서 겔이나 결정이 침전한다. 온도가 충분히 높거나 낮으면 단분자(중성상태 및 이온상태)로 용해된다. 고농도에서도 결정이나 겔로 침전하며 종종 비정상의 고점도와 전도도를 나타내기도 한다. 이 영역은 결정석출 직전인 paracrystallin phase로 저탄성을 갖는 판상조직의 액정형태의 겔을 형성하는데 이것은 희석 혹은 온도상승에 의하여 차차 해제 되어 미셀이나 분자상으로까지 분산되는데, 각 단계의 격자간 거리를 X-ray로 측정하면 이 거리가 계면활성제의 함수율(moisture content)과 관계가 있다. 이 결정 혹은 겔은 어느 농도에 도달하면 급속하게 다시 용해되는데 그 온도 경계는 비교적 좁은 것이 특징이다. 이 임계용해온도(Critical solubility temperature)를 Kraft point라고 한다.[8]

표 2. 카본블랙의 계면 활성제의 흡착량

계 면 활 성 제	최고흡착량, g/g×10^4	온도, ℃
라우르산나트륨 비누	212	70
미리스트산나트륨 비누	528	70
팔미트산나트륨 비누	1206	70
스테아르산나트륨 비누	1480	70
올레산나트륨 비누	1029	70
라우릴황산나트륨	809	50
미리스틸황산나트륨	1018	50
세틸황산나트륨	1396	50
스테아릴황산나트륨	1325	70
라우릴 모노클로라이드 모노황산나트륨	940	50
Igepon T	1325	50
Igepon A	1606	50
ABS	905	50
Aerosol OT	1110	50
세틸피리디늄 클로라이드	1657	50
세틸트리메틸암모늄 클로라이드	1560	50
Nonionics	약 1200	30

3. 계면장력 및 표면장력

액체는 각각의 표면장력에 의해서 공기와 접하는 액체의 물방울을 최소화하려는 성질을 가지고 있으며 공기와의 접촉면에서의 성질을 표면장력이라 부른다. 액체의 끓는점, 비중, 굴절율 등과 마찬가지로 물질의 고유의 물리적 성질로 그 단위는 dyne/cm이다. 일반적으로 온도가 상승함에 따라 거의 직선적으로 감소하며 임계온도에서는 거의 0 이 된다. 표면장력은 공기와의 접촉면에서의 값을 의미한다. 표면이 공기와 접촉하지 않고 다른 액체와 접촉하는 경우에는 보통 그 물질에 대한 표면장력이라고 하지않고 계면장력(interfacial tention)이라고 부른다. 즉 표면장력이 액체-기체 또는 고체-기체의 표면 그 표면을 깨뜨리는 데 필요로 하는 힘인데 반하여 계면장력은 액체-액체 또는 액체-고체간의 계면을 깨뜨리는 데 필요로 하는 힘이다.

계면활성제는 수용액 중에서 일정농도에 도달하면 미셀을 형성하고 그 미셀 형성 임계농도까지는 수용액의 표면장력을 급격히 감소시킨다. 그러나 그 농도 이상이 되면 표면장력은 거의 변하지 않는다. 또한 계면활성제 수용액의 표면장력-농도곡선은 종종 극소점을 나타내는 수가 있는데 이것은 계면활성제 내에 불순물이 존재하기 때문이다.

① 표면장력 저하능

· 동일 친유성기를 갖고 있는 계면활성제는 친수성이 작을수록 표면장력도 작다.

· 이온성 계면활성제는 친유성을 부여하는 염기에 따라 표면장력 저하능이 다르다.

· 표면장력 저하능은 비이온 계면활성제>음이온 계면활성제>양이온 계면 활성제의 순이다.

· 단순히 계면활성제 자신이 갖는 친유성, 친수성밸런스는 수용액의 표면장력 저하능이 큰 것일수록 친유성이 크다.

② 계면장력 저하능

계면장력 저하에 영향을 미치는 인자로는 계면활성제의 화학구조와 유류 화학구조와 유사성, 유류의 계면활성제 용해력, 계면활성제 친유성기의 탄소수, branch, 방향족, 복소환(複素環)의 유무, 이온성 계면활성제의 경우는 이온성기, 농도, 온도 등이 있다. 한편 계면장력 저하능은 유화성(乳化性), 침투성, 세정성에 큰 영향을 미친다.

③ 표면장력 및 계면장력에 미치는 효과

· 온도 : 습도에 따라 크게 변하지는 않지만 표면장력의 최소치를 나타내는 활성제농도는 온도상승에 따라 고농도쪽으로 이동함과 동시에 최소치가 커지는 경향이 있다.

· 전해질 : 소량 첨가함으로써 비누수용액의 표면장력은 증가하는 반면 비가수분해형 음이온활성제수용액의 표면장력은 저하된다.

· 기타 : 시간, 용액의 pH, 대립이온, 분자량분포, 용매 등이 있다.

계면장력은 극미량의 계면활성제에 의해서도 현저히 저하되는 경향이 있다. 경우에 따라 계면장력이 증가하는 경우도 있으나 이는 무기염이나 계면불활성제를 첨가한 경우 등으로 매우 드문 일이다. W.Gibbs는 계면장력

이 저하되는 경우는 액면 혹은 경계면에 있어서 새로 첨가한 물질이 액의 내부보다 다량으로 흡착될 때이며, 계면장력이 증가하는 경우는 그 반대로 액의 표면 혹은 양액의 경계면보다 액의 내부에 있어서 첨가물의 농도가 커진다고 설명하는데, 전자의 경우는 (+)의, 후자의 경우는 (-)의 계면 흡착이 일어났다고 말한다. 즉 흡착량은 Γ는 농도에 따라 표면장력이 감소하므로 다음식에 의하여 계산이 가능하다.[9]

$$\Gamma = -C\ d\gamma/dc \times dc/dP$$

(C는 농도 , γ는 표면장력 , P는 삼투압)

묽은 용액에있어서는 Van't Hoff의 법칙에 따라 $dP/dc = RT$ 이므로 $\Gamma = -C/RT \times d\gamma/dc$로 된다. 표면장력이 상승한다고 하는 것은 무기염의 경우에 일어나는데 그 영향은 작다. 표 3에 액체의 표면장력과 계면장력을 나타내었다.

계면활성제에 의한 물의 표면장력 저하는 농도의 함수 이다. 계면활성은 활성제의 농도가 매우 낮아도 나타나는 것이 특징인데 표 4에 계면활성제별 표면장력, 계면장력, 접촉각을 나타내었다. 계면장력은 0.1% 용액에서 0.4%용액으로 농도가 상승함에 따라 저하하는 경향을 보인다. 즉 계면활성제가 계면활성 작용을 충분히 하기 위해서는 0.1% - 0.5% 정도의 낮은 농도에서도 충분하다는 것을 의미한다.

표 3. 액체의 표면 장력과 계면 장력

액 체	온 도 (℃)	표면 장력(dyne/cm)	물과의 계면 장력(dyne/cm)
물	20	72.8	-
벤젠	15	28.8	34.4
에테르	〃	17.5	10.6
아닐닌	〃	42.2	43.8
니트로벤젠	〃	43.2	24.7
클로로포름	〃	26.7	33.3
사염화탄소	〃	〃	43.8
부티르산	75	21.6	-
카프로산	〃	23.0	2.1
에난트산	20	28.31	7.00
카프릴산	18.1	28.82	8.217
카프르산	75	25.1	8.0
라우르산	〃	25.9	8.7
미리스트산	〃	27.3	9.2
올레산	20	32.50	15.59
〃	90	27.49	-
〃	95	27.52	-
스테아르산	90	26.99	-
리시놀레산	16	35.81	14.25
올레산에틸	20	-	21.34

표 4. 계면활성제의 표면장력, 계면장력, 접촉각

계면 활성제의 종류	pH	농도 (%)	25~26℃에서의 표면장력 (dyne/cm)	25~26℃에서의 계면장력		접촉각 (θ)
				대 파라핀유	대 레드오일	
음이온 활성제						
올레산나트륨 비누	10.0	0.1	25.0	2.7	5.3	30.8
		0.4	24.9	1.9	5.7	28.3
수지산나트륨	10.0	0.1	39.2	19.2	6.9	73.4
		0.4	38.2	9.2	5.2	64.3
라우릴황산나트륨	7.6	0.1	33.4	9.7	0.4	58.5
		0.4	33.0	9.0	0.2	66.4
황산화지방산모노글리세리드	-	0.1	30.3	7.2	1.7	62.7
		0.4	31.6	6.4	0.5	63.8
도데실벤젠술폰산나트륨	-	0.1	32.4	3.8	1.9	55.1
		0.4	31.6	4.3	0.5	52.3
알킬벤젠술폰산나트륨		0.1	33.7	6.0	1.3	55.6
	5.0	0.4	33.3	5.7	0.4	60.8
이소프로필벤젠술폰산나트륨	-	0.1	46.1	21.4	5.7	87.2
		0.4	36.4	10.6	2.5	66.9
모노부틸페닐페놀황산나트륨	8.6	0.1	35.0	10.9	3.8	66.6
		0.4	29.5	2.8	2.1	47.3
디부틸페닐페놀황산나트륨	-	0.1	31.9	5.4	2.6	53.2
		0.4	29.5	2.7	1.6	43.6
디옥틸술포숙신나트륨	4.7	0.1	30.2	5.4	1.8	52.3
		0.4	27.4	3.5	1.2	39.4
석유술폰산나트륨	-	0.1	32.1	6.8	2.0	60.8
		0.4	31.4	5.5	1.0	53.6

계면 활성제의 종류	pH	농도 (%)	25~26℃에서의 표면장력 (dyne/cm)	25~26℃에서의 계면장력		접촉각 (θ)
				대 파라핀유	대 레드오일	
비이온 활성제						
p-이소옥틸페놀모노에틸렌글리콜에테르	6.5	0.1 0.4	29.7 29.9	2.8 2.3	3.9 3.3	45.5 46.8
p-이소옥틸페놀데카에틸린글리콜에테르	-	0.1 0.4	29.7 30.4	3.2 2.8	3.8 3.2	45.6 49.8
라오르산폴리에틸렌글리콜(400)축합물	4.2	0.1 0.4	32.0 30.2	5.0 4.0	4.4 3.9	61.0 56.6
톨유 지방산 폴리에틸렌글리콜(400)축합물	5.6	0.1 0.4	38.2 37.3	6.9 6.7	3.4 2.5	75.0 69.2
모노라우르산 소르비탄폴리에틸렌글리콜 축합물	5.6	0.1 0.4	35.1 34.9	7.4 6.9	1.8 1.1	70.6 71.0
올레일폴리에틸렌글리콜에테르	5.6	0.1 0.4	37.2 38.7	8.0 7.6	2.6 2.1	76.4 77.4

계면활성제가 계면장력을 현저히 낮추게 되면 접촉각이 작아지고 고체표면에 액체가 흐르게 되어 습윤이 되는데 이는 액중에서 분산이 잘 된다는 것을 의미한다.

4. HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)

계면활성제는 1/1,000~1/10,000 이하의 낮은 농도의 수용액에서도 현저한 계면 흡착이 일어나는데, 계면 활성제의 특이한 성질은 약간 진한 용액에 있어서 단분자 혹은 이온화된 분자가 수십개가 미셀을 형성하고 있다는 것이다. 이 성질 때문에 보통 사용하는 농도에서 계면 활성제는 콜로이드에

가까운 성질을 가지며, 삼투압, 확산 속도는 이상하게 작고, 특히 이온 미셀은 큰 하전을 갖기 때문에 전도도는 예상보다 훨씬 크게 되어 보통의 콜로이드와는 다른 소위 Colloidal electrolyte을 형성한다.

이와 같이 계면 활성제가 여러 가지 성질을 갖고 있는 것은 그 화학 구조가 소수기와 친수기의 적당한 조합으로 이루어져 있기 때문인데, 만일 친수기에 대해 소수기(친유기)의 작용 성질이 지나치게 작으면 물에 대한 용해도는 현저히 증가하지만, 계면 활성 작용은 그 반대로 저하되며, 소수기의 성질이 지나치게 크면 거의 물에 녹지 않게 되어, 어느 경우에서도 계면 활성제에 있어서 친수기와 소수기의 관계는 계면 활성제로서의 사용목적에 따라 합리적으로 조정하여 분자 내에서 균형을 이루어야 되는 매우 중요한 인자이다. 계면 활성제의 구조적 성질을 정량적으로 나타내기 위해서 Atlas Powder사의 W. D. Griffin은 계면 활성제의 친수성-친유성(소수성)의 균형(Hydrophilic-Lipophilic Balance) 혹은 HLB를 제안하였는데, 이것은 계면 활성제의 거동, 성능 등을 총괄적으로 나타낼 수 있다. 따라서 같은 종류의 계면 활성제일지라도 이 균형이 달라지면 전혀 다른 성질과 특성을 나타낼 수가 있다. W. C. Griffin은 여러 가지 계면 활성제에 대해 그 균형을 나타내기 위해 다음과 같은 부호를 써서 정성적으로 보여 주었다.[4]

친수성이 아주 강한 것	HH
친수성이 약간 강한 것	H
친수성과 친유성이 비슷한 것	N
친유성이 약간 강한 것	L
친유성이 아주 강한 것	LL

그 이후 이것을 개정하여 친수성이 가장 강한 것을 40으로, 친수성이 가장 약한 것을 1 로 하여 전체적인 친수성-친유성 균형, 즉 HLB를 1~40 사이의 숫자로 나타내는 방법을 제안하였다. 그 수치의 예는 표 5에 나와 있다. 아래의 표에 계면활성제의 용도, 성상에 대하여 나타내었다.

표 5. HLB와 계면 활성제의 용도, 성상

HLB	용도	성상
18		
16	15~18 --- 가용화제	13~40 --- 투명하게 용해
14	13~15 --- 세정제	
12		8~18 --- O/W형 유화제
↑ 10		10~13 --- 분산 용이
		8~10 --- 분산 약간 용이
8	7~ 9 --- 습윤제	
		6~ 8 --- 약간 분산
6		
4	3.5~6 -- W/O형 유화제	3~ 6 --- 겨우 분산
2	1.5~3 --- 소포제	1~ 3 --- 분산 곤란
0		

원소간의 이온결합성의 비율이 큰 산화물 표면은 분극된 산소원자로 피복 되어 있어 물분자를 흡착하여 OH기가 생성되어 있다. 공유결합으로 된 흑연의 표면에도 대단히 적기는 하나 Carbon Black과 유사한 OH, COOH,

표 6. 친수기와 소수기의 각 원자단에 의한 HLB group number

친 수 기		소 수 기	
$-SO_3 \cdot Na$	38.7		
$-COO \cdot K$	21.1	$-CH_3$ $-CH_2-$ $>CH-$ $=CH-$	-0.475
$-COO \cdot Na$	19.1		
$\geqslant N$(3차 아민)	9.4		
$-COO \cdot R$ ----------	2.4		
$-COOH$ ----------	2.1		
$-OH$ ----------	1.9		
$-O-$	1.3		
$-CH_2-CH_2-O-$	0.33		
$-CH_2-CH_2-CH_2-O-$	0.15		

등의 기가 존재한다. 표 6에 친수기와 소수기의 각 원자단에 의한 HLB group number를, 표 7에 계면활성제의 HLB를 나타내었다.

이러한 표면 관능기는 분산계 조제의 계면 설계에 있어서 중요한 요인이 된다. 산화물을 물에 분산시켰을 때 수중의 물분자와 고체입자표면에서 결

합하여 표면수산기를 만든다. 이 수산기는 물 속의 H^+와 결합하여

$$-OH + H^+ \rightarrow OH^+_2 \qquad \text{-----} \quad ①$$

가 되고 물속의 OH 에서 H^+가 뺐겨

$$-OH + OH^- \rightarrow -O^- + H_2O \qquad \text{-----} \quad ② \text{ 로도 된다}$$

①의 반응이 일어나면 입자표면은 플러스 전하를 ②의 반응이 일어나면 마이너스 전하를 가지게 된다. 만일 액속에 H^+가 산성에서는 ①식이 일어나기 쉽고 OH 가 많은 염기성의 경우에는 ②의 식이 일어나기 쉽다. 이와 같이 산화물 입자의 전하는 pH에 따라 극성이 바뀌게 된다. 이 경계선상의 pH에서 전하가 없는 곳이 있는데 그 곳을 등전점이라고 한다.

산화물은 그 등전점보다 낮은 pH용액에서는 플러스 전하를, 높은 pH 용액에서는 마이너스 전하를 갖는다. 카본블랙과 비슷한 흑연의 경우 물에 분산시키면 -OH는 $-O^+ + H^+$로, 그리고 -COOH 는 $COO^- + H^+$로 해리하여 마이너스 전하를 갖는다.

극성이 대단히 적은 흑연표면은 액체의 극성 유무에 관계없이 젖기가 어려워 습윤을 개선하여 액체의 표면장력을 저하시키는 계면활성제가 사용되나 고체표면에 관능기를 생성시키는 산화처리나 내구성의 유기반응층을 형성시켜 표면처리하는 방법을 응용하기도 한다.

표 7. 계면활성제의 HLB

기 호 법		수 치 법	
음이온 계면 활성제		**음이온 계면 활성제**	
스테아르산나트륨 비누	HH	올레산나트륨 비누	18
라우르산칼륨 비누	HH	올레산칼륨 비누	20
라우릴황산나트륨	HH	라우릴황산나트륨	약 40
크실렌술폰산나트륨	HH	올레산트리에탄올아민 비누	12
나프탈렌술폰산나트륨	HH	ABS 나트륨	11.7
알킬나프탈렌술폰산나트륨	HH	모노스테아르산글리세린에스테르	5.5
황산화올레산나트륨	H	**양이온 계면 활성제**	
황산화피마자유나트륨	H	N-세틸-N-에틸모르포늄에틸황산	25~30
모노스테아르산글리세린에스테르 (고급알코올 황산에스테르나트륨 함유)	H	**비이온 계면 활성제**	
모노스테아르산글리세린에스테르(비누함유)	LH	트리올레산소르비탄에스테르	1.8
스테아르산리튬비누	L	트리스테아르산소르비탄에스테르	2.1
스테아르산마그네슘 비누	LL	세스퀴올레산소르비탄에스테르	3.7
스테아르산알루미늄비누	LL	모노올레산소르비탄에스테르	4.3
양이온 계면 활성제		모노스테아르산소르비탄에스테르	4.7
4차 암모늄 클로라이드	HH	모노팔미트산소비탄에스테르	7.7
알킬아민염산염	HH	모노라우르산소르비탄에스테르	8.6
비이온 계면 활성제		모노스테아르산 글리세린에스테르	3.8
지방족알코올의 폴리에틸렌옥사이드에테르	HH-H	모노올레산디에틸글리콜에스테르	4.7
지방산의 폴리에틸렌옥사이드에스테르	HH-H	모노스테아르산디에틸글리콜에스테르	4.7
다가 알코올 지방산 에스테르의 폴리에틸렌옥사이드에테르	HH-LL	모노라우르산디에틸렌글리콜에스테르	6.1
		모노스테아르산테트라에틸렌글리콜에스테르	7.7
지방족 알코올의 폴리프로필렌 옥사이드에테르	H-L	모노올레산테느라에틸렌글리콜에스테르	7.7
		모노라우르산테트라에틸렌글리콜에스테르	9.4
다가 알코올 지방산 에스테르의 폴리프로필렌옥사이드에테르 레시틴	H-L	모노스테아르산헥사에틸렌글리콜에스테르	9.1
레시틴	H-L	모노라우르산소르비탄에스테르의 폴리에틸렌옥사이드(21mol)의 축합물	16.7
라놀린	L-LL	모노라우르산소르비탄에스테르의 폴리에틸렌 옥사이드(6mol) 축합물	17.3
콜레스테롤 및 지방산 에스테르	L-LL		

제 2 절 실험에 사용한 분산제 특성

수용액속에 흩어져 있는 흑연입자들의 표면은 용매와 친화성이 작기 때문에 흑연입자들 끼리 뭉쳐 접촉면적을 작게하려고 하는 경향이 있다.

본 실험에서는 초미립 흑연분체를 수용액 혹은 유기용액 속에서 분산시켜 colloidal 상태로 유지시키기 위한 방법을 찾고자 분산하는 흑연표면과 용매와의 계면장력을 변화시켜 접촉각을 작게하여 적셔지기 쉽도록하는 현재 시판중인 선택된 각종 계면활성제를 각각의 조건하에서 실험을 실시하여 흑연입자와 용매(수용액 혹은 유기용액)와의 친화력을 높이고 최적의 분산조건을 찾고자 하였다.

본 실험에 사용한 몇가지 계면활성제(상품)에 대한 특성을 간추리면 다음과 같다.

① CS50CF

CS50CF는 세라믹스용으로 새로 개발한 수계 분산제로 분산성이 뛰어나 저점도의 슬러리 작성에 적당하다. 또한 S(유황)화합물을 함유하고 있지 않기 때문에 물성상 S화합물 및 알칼리금속을 피하여야 하는 경우에 적합하다. 일반적 성상으로는 황갈색 액상이며 주요 조성은 폴리카르본산 암모늄이며, 음이온계 분산제이다. 고형분(%)은 약 40%, 5%수용액에서 pH 는 6.8, 25℃에서 점도는 85 cps, 비중 1.15 이다.

세라믹스 분산질에 대해 0.2~1%(고형분 환산)의 범위로 전첨 또는 분할 첨가하여 사용한다.

② CS40CF

CS40CF는 점토광물용 分散劑로서 고농도 슬러리에서 분산효과가 좋으며 특징으로는 고농도로 저점도의 슬러리 제조가 가능하기 때문에 슬러리 수송시 펌프 이송이 용이하다. 분산성이 탁월하여 미립화시 밀에서의 분쇄시간이 단축되며, 소량의 첨가로 저점도의 슬러리를 제조할 수 있다. 나트륨의 함량이 분산제로 사용되고 있는 물유리에 비해 극히 소량이기 때문에 나트륨에 의한 트러블의 염려가 없고, 물유리와 달리 가수분해하지 않으므로 점도 안정을 기할 수 있다.

③ LDPA-40

LDPA-40은 축합나프타렌술폰산암모늄염으로 고체입자를 수중으로 분산시키는 모든 분야에서 이용할 수가 있어, 많은 수중분산물의 점도저하제로서 사용된다. 폭넓은 pH영역에서 우수한 분산력을 가지고 있어, 특히 표면장력을 저하시키고 싶을 때에는 음이온 및 비이온 형 계면활성제와 함께 사용할 수 있다. 또한 암모늄염이므로 회분을 피해야 하는 용도, 예를 들어서 전자공업용 세라믹스, 페라이트의 분산 등에 적합하다. 일반적인 특성으로는 흑갈색 액상이며, 회분 : 0.06%, 용해성이 좋아 물에 잘 녹는다. 2%수용액에서 pH는 7.5이며. 음이온계 분산제이다.

주용도로는 고점도 슬러리의 점도를 저하시키기 때문에 스프레이건조를 용이하게 하며 건조시간을 단축해주며 회분이 극히 적기 때문에 전기부품이나 전자공업용의 정밀한 요업제품에 적합하다고 알려져있다. 또한 안료나 도료 슬러리의 점도저하제로 사용할 수 있으며, 사용량은 분산될 안료나

충전제의 종류, 그 입자의 크기, 습윤성 등에 따라서 달라지지만, 안료나 도료의 중량에 대해 0.2~2.0%(고형분/고형분)정도이다. 분쇄조제로서 사용한 경우, 오직 집합입자에 대해서 뿐만이 아니라, 개개의 입자에서도 분쇄효과를 주기 때문에 고농도슬러리의 분쇄공정에 적용할 수 있으며, 카본블랙을 라텍스에 분산시키는 경우에 좋으며, 칼슘이나 나트륨을 포함하고 있지 않기 때문에 도료 표면의 특성을 좋게하여 주는 역할을 한다. LDPA-40은 에멀젼페인트용 분산제로 널리 사용되고 있으며, 사용량은 일반적으로 페인트 100kg에 대하여 0.6~2.5kg의 첨가량으로 충분한 효과가 있으며, 페인트의 표면이 균일화되어 색분이나 안료의 침강을 방지해주는 역할을 한다.

첨가량은 일반적으로 0.1~1.0%(고형분/고형분)의 첨가로 충분한 분산효과를 얻을 수 있으며, 0℃ 이하에서 장기보관했을 경우 동결(샤벳상태)하기 때문에 용해 후 교반해서 사용하여야 한다.

아래의 표 8에 현재 시판중인 몇 가지 계면활성제에 대하여 나타내었다.

표 8. 세라믹스용 계면활성제

구분	품명	성분	적용				특징	사용량 %DRY	회분 %DRY	이온성
			프레스	주입	압출	테프				
수계분산제	CERASPERSE 44CF	폴리카르본산 소다 42%	○	○	○	○	도료, 도자기용 수지, 무기산화물의 해교	0.1-0.5	-33-	음이온
	CERASPERSE 44LD	특수음이온계 40%		○	○		칙소성이 작음, 주입성형시 특히 유효	0.1-0.5	-30-	음이온
	CERASPERSE 55CF	폴리카르본산 소다 30%	○	○	○	○	탈크 및 미립자에 유효	0.1-1.0	-23-	음이온
	CERASPERSE 5120CF	폴리카르본산암모늄 40%	○	○	○	○	알루미나, 훼라이트에 유효	0.3-1.5	0.01이하	음이온
	CERASPERSE 5468CF	폴리카르본산암모늄 40%	○	○	○	○	미립알루미나,훼라이트,지르코니아,PZT에 유효	0.3-1.5	0.01이하	음이온
	LOMAR PWA-40	나프탈렌설폰산암모늄40%	○	○	○	○	알루미나, 훼라이트에 유효	0.3-1.5	0.1이하	음이온
	SN-PW-40	나프탈렌설폰산소다 40%	○	○	○	○	무기안료, 카본블랙, 무기산화물에 유효	0.3-1.5	-35-	음이온
분말분산제	LOMAR D	나프탈렌설폰산소다 100%	○	○	○	○	세멘트 PREMIX혼화제로 유효	0.2-0.8	-35-	음이온
수·용제계분산제	SN-DISPERSANT 7347C	알킬암모늄계 20%	○	○		○	질화규소, 탄화규소등 질화물, 비산화물에 유효	0.2-0.8	PPM 이하	양이온
용제계분산제	SN-DISPERSANT 9228	에스테르계 100%	○	○		○	알루미나 테프성형용 분산제	0.4-1.0	0.1이하	비이온
	SN-DISPERSANT 3260	폴리아민계 50%	○	○		○	테프성형용 분산제	0.2-1.0	0.1이하	양이온
	TENLO 70	비이온계 100%	○	○		○	테프성형용 분산제	0.2-1.0	0.1이하	비이온
습윤제	NOPCOWET 50	에스테르계 50%	○	○	○	○	탈크분산용 습윤제	0.2-0.6	0.1이하	음이온
수계소포제	NOPCO 8034-L	시리카계 100%	○	○		○	전기용세라믹스이외에 사용, 탈크분산시 유효	0.05-0.2	6-7	비이온
	SN-DEFOAMER 483	에테르계 100%	○	○		○	알루미나, 훼라이트에 사용	0.05-0.2	1이하	비이온
	SN-DEFOAMER 485	에테르계 100%	○			○	전기용세라믹스용, PVA에 특효	0.05-0.2	0.5이하	비이온
	NOPCO CDL	에스테르계 100%	○			○	알루미나, 훼라이트에 사용, 주입성형에 특효	0.05-0.3	0.1이하	비이온
	SN-DEFOAMER 5013	아마이드계 100%	○	○		○	알루미나, 훼라이트용, 주입성형에 특효	0.05-0.3	0.1이하	비이온

제 4 장 실험 및 결과 고찰

분산형 고체 윤활제에서는 입자가 마찰 기반면에 쉽사리 배향되는 일차 입자의 분산상태가 이상적이다. 일반적으로 입자간의 응집력이 큰 미세한 윤활성 고체분말을 액체중에 투입한 단계에서는 고체-기체-액체 3상으로 된 응집구조가 생성된다. 이것을 분산상태로 하기 위해서는 기상을 액상으로 치환하거나 교반 등의 기계력에 의해 입자간의 결합을 끊게하는 분산조작이 필요하다. 편평한 윤활성 입자에서는 층면과 단면과의 교차점 또는 선접촉에서 형성된 응집체의 분산이 비교적 용이한데 반하여 층면이 배향된 치밀한 응결체의 분산에는 큰 기계적인 힘이 필요하다. 분산조작에는 유기 흡착층 형성에 의한 입자의 재응집을 방지하는 분산제가 일반적으로 사용된다.

제 1 절 초미립흑연분체의 분산성 실험

본 실험은 Andresen pipett(그림 5)을 이용하여 초미립으로 분쇄된 흑연 입자가 외부의 아무런 조건변화 즉 계면활성제의 첨가없이 중성상태의 물속에서 어느정도 분산 혹은 부유되는지 상태를 알기 위하여 침강성 시험을 실시하였다. 분산시키고자 하는 초미립흑연 분체의 입도는 D(v,0.5) = 0.83 ㎛, D(v,0.9) = 1.98㎛, D(v,0.1) = 0.31㎛, D(4,3) = 0.98㎛, D(3,2) = 0.65㎛, 5㎛이하가 100%, 3㎛이상이 약 1.1%, 2㎛이상 3㎛이하가 약 8.6%, 1㎛이상 2㎛이하가 약 30% 이며, 1㎛이하가 전체의 약 60% 정도이다. 이중 0.4㎛에

서 1㎛ 사이가 전체의 약 43%를 차지하는 초미립 인상흑연 분체 이며 Specific surface area 는 9.6872 sq.m./cc 이다.

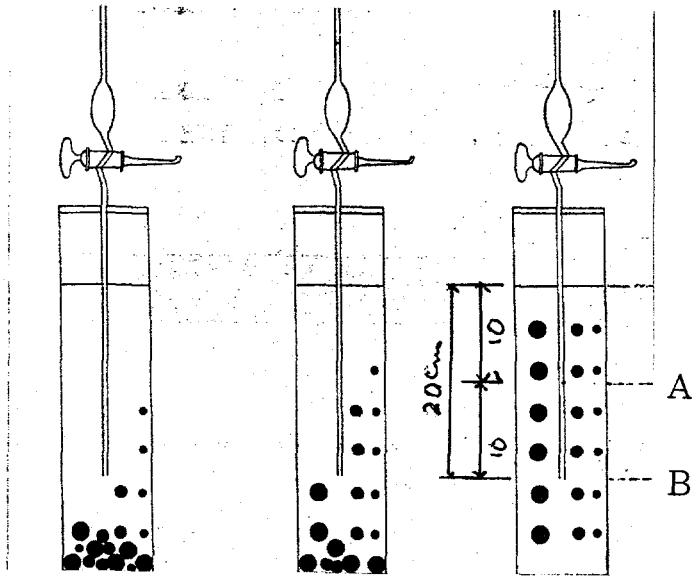


Fig. 5. Apparatus for dispersing test(Andersen pipett)

광액농도(pulp density)는 5%로하고, Andresen pipett의 측정 point (sampling지점)는 윗 상한 눈금으로부터 20cm 지점으로 고정하여 10분간격으로 10ml씩 sampling하여 그 속에 들어 있는 흑연입자의 량을 측정하여 광액농도(pulp density)로 환산 후 분산상태를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 분산시킨 후 60분까지는 처음 분산시켰을 때와 마찬가지로 광액농도(pulp density) 5%를 거의 유지하여 침강이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 분산시킨 후 50분이 지나면서 서서히 침전이 일어

나기 시작 한다. 50분 이후 120분까지는 sampling point에서의 광액농도 (pulp density) 증가 rate는 0.1%/분이 되는 속도로 침전하는데, 120분 이후 광액농도 증가가 현저하게 둔화되는 것으로 보아 더 이상 침전되지 않고 부유상태를 유지하는 것으로 볼 수 있다.

그림 7은 분산시킨 흑연 입자가 Andresen pipett 실린더 높이 따라서 분산상태가 어떻게 달라지는가를 보다 구체적으로 학인해 보기 위해 윗 상한 눈금으로부터 20cm지점(그림 6)과 10cm되는 지점을 선택하여 그 지점에서 광액농도의 변화를 측정하여 한 그림에 도시하였다. 10cm되는 지점에서의 광액농도 변화 역시 분산시킨후 약 50분까지는 변화없이 초기 농도와 같은 5%를 유지하나 그 후로는 계속 감소하는데, 그 비율 역시 0.1%/분 이다. 즉 평균입도 0.83㎛인 초미립흑연분체는 중성인 물 중에 분산시킬 경우 약 50분까지는 거의 완전한 분산상태를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 아울러 평균입도 D(v,0.5)가 2㎛ 이상인 입자는 분산시키자마자 바로 침전하는 현상을 실험을 통하여 알 수 있었다.

그림 8은 pH 변화에 따른 분산정도를 알아 보기 위하여 pH를 중성 및 10, 11, 12로 변화시키면서 침전된 양을 측정하여 분산율로 환산시켜 그림으로 나타내었다. pH조절제로는 NH_4OH용액을 사용하였으며, sampling위치는 위에서부터 20cm지점으로 앞의 실험 경우와 동일하다. pH를 조절하지 않은 중성에서의 경우 분산시킨후 약 8시간이 지나면 약 65%정도의 분산율을 보이지만 pH 10 이상에서는 약 70%이상의 분산율을 보이고 이 상태는 약 20시간 전후까지 유지되지만 이후부터는 분산율이 급격히 저하되어 침전하기 시작한다. 경향은 비슷하지만 pH 10-11일때가 분산상태가 가

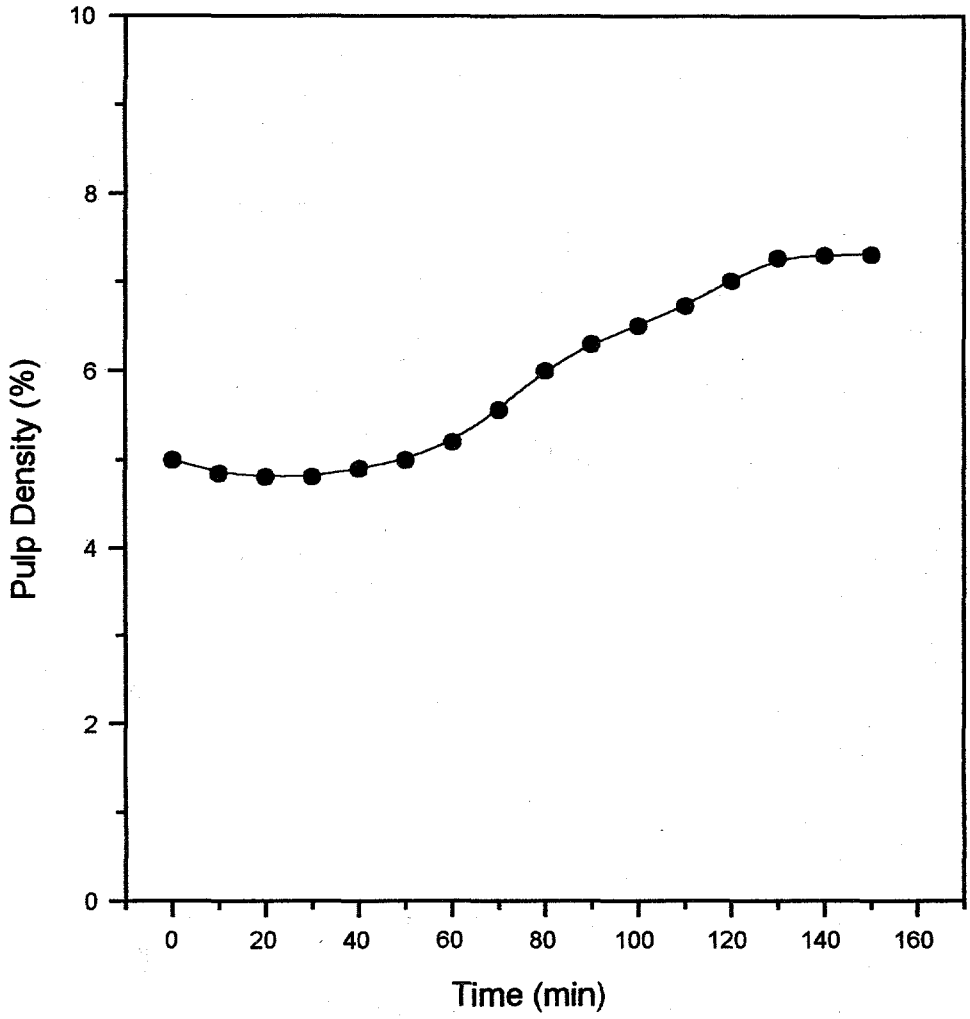


Fig. 6. Pulpdensity changes depand on various times

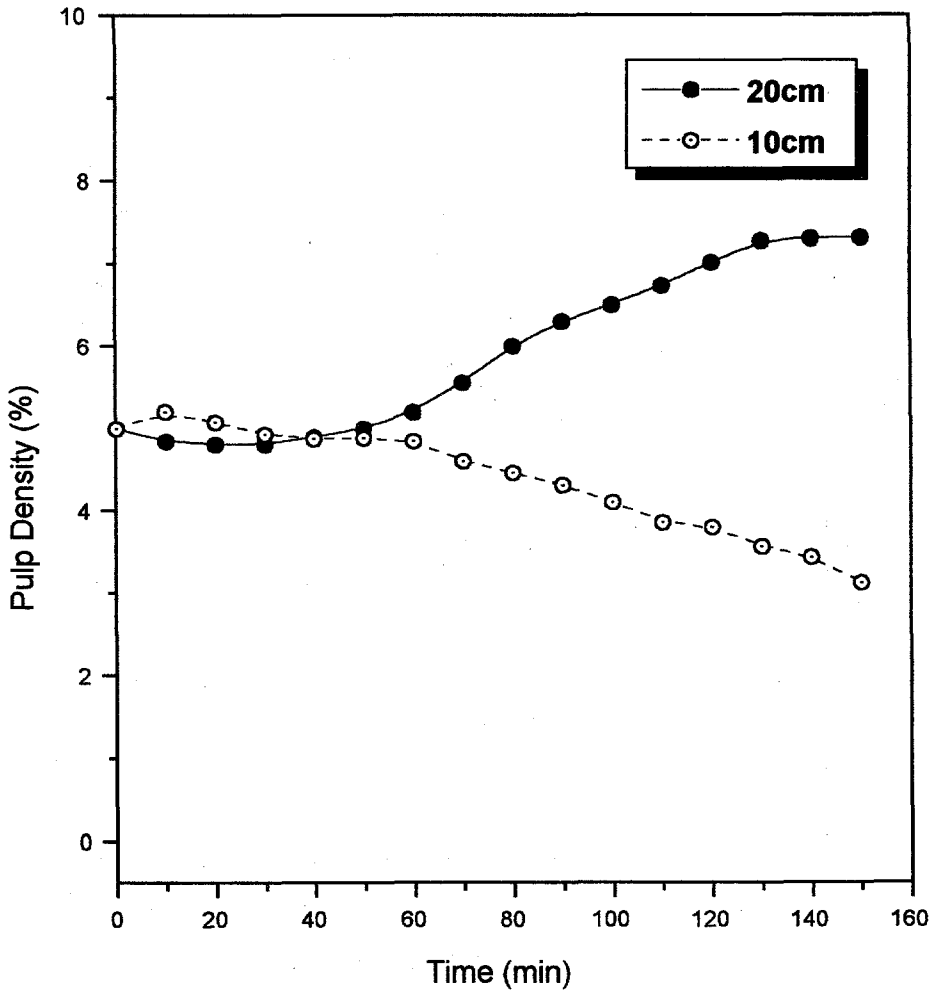


Fig. 7 . Pulpdensity changes depand on various times .

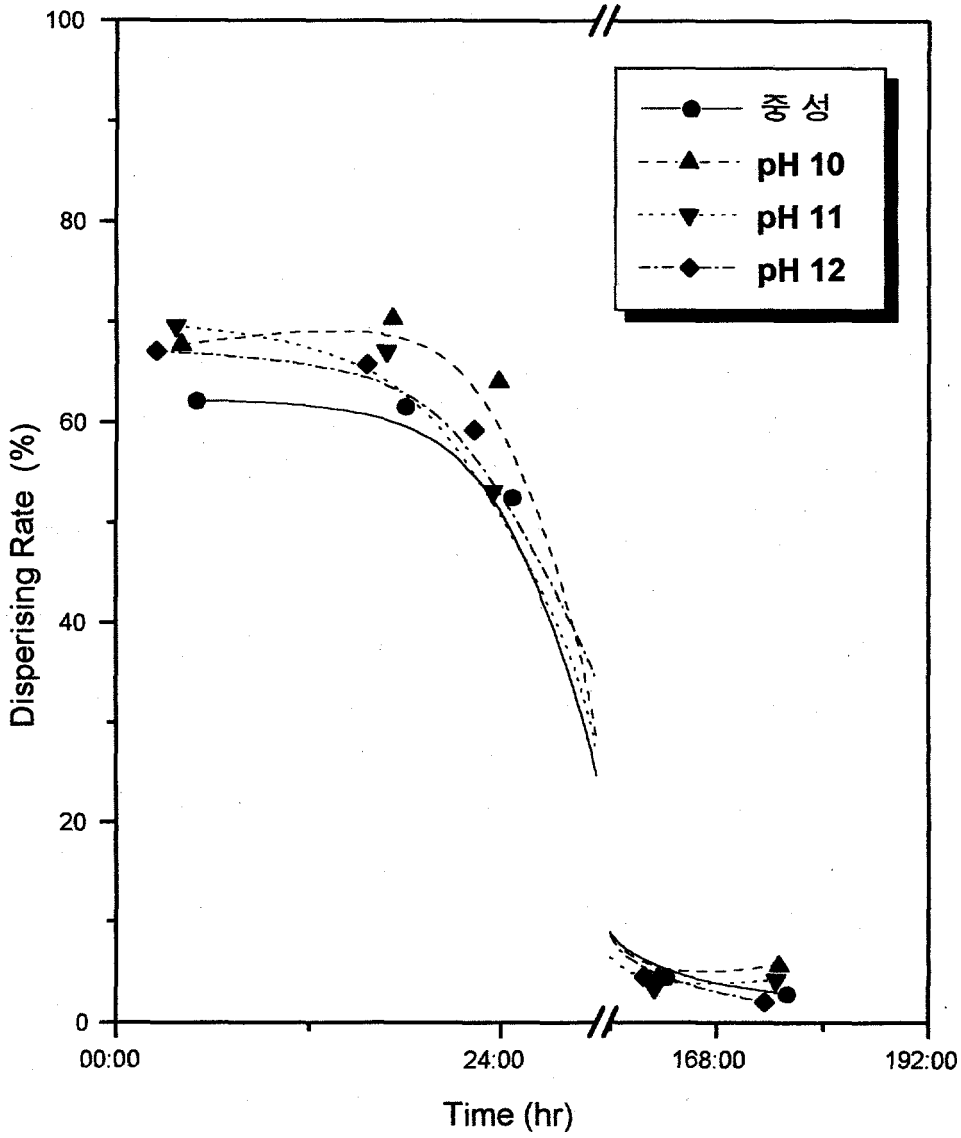


Fig. 8. Dispersing rate depends on various pH without surfactant

장 좋게 나타 났다.

계면활성제의 종류별 성질 및 첨가량에 따라 수용액의 표면장력에 크게 영향을 미쳐 분산 상태를 크게 좌우 한다. 앞의 그림에서 pH 10-11일때가 분산상태가 가장 좋게 나타 났으므로, pH 10에서 최적의 분산제를 선택하기위하여 계면활성제의 종류에 따라 분산율의 차이를 그림 9에 나타내었다. 사용한 계면활성제는 나프탈렌설폰산암모늄이 40%들어 있는 LDPA-40과 주성분이 폴리카르본산소다(42%)인 CS40CF, 폴리카르본산 암노늄이 주성분인 CS50CF 등을 0.5% 수용액으로 만들어 그 속에 초미립 흑연 분말을 분산시켰다. 앞의 그림 8과 비교하여 볼 때 분산효과가 월등함을 알 수 있으나, 계면활성제의 종류에따라 그 효과가 약 30%이상 차이가 남을 알 수 있는데, LDPA-40이 분산효과가 가장 좋아 분산시킨 후 5시간이 지나도 분산율이 90%정도가 되며, CS40CF의 경우 약 85%, CS40S는 70%의 분산율을 가진다. 약 24 시간이 지나면 LDPA-40의 경우는 분산율이 약간 감소하기는 하였으나 큰 차이가 없이 분산상태가 우수하나, NOP 50를 제외한 나머지는 분산율이 5 - 10% 정도 감소하는 경향을 보인다. 즉 초미립흑연을 분산시키는데는 LDPA-40이 분산효과가 가장 좋음을 알 수 있었다.

그림 10에는 LDPA-40의 최적 첨가량을 알기위하여 지금까지의 실험결과에서 얻어진 최적 조건인 pH 10과 11에서 첨가량을 0.3 - 0.7%까지 변화시키면서 실험하였다.

첨가량이 같을 경우 pH 10이나 11은 0.7% 첨가했을때의 경우를 제외하고는 거의 비슷한 분산율을 보이나 첨가량이 달라지면 비교적 큰 차이를 보이게 됨을 알 수있다. pH 10, 11의 경우 첨가량이 0.3%이면 분산시킨 후

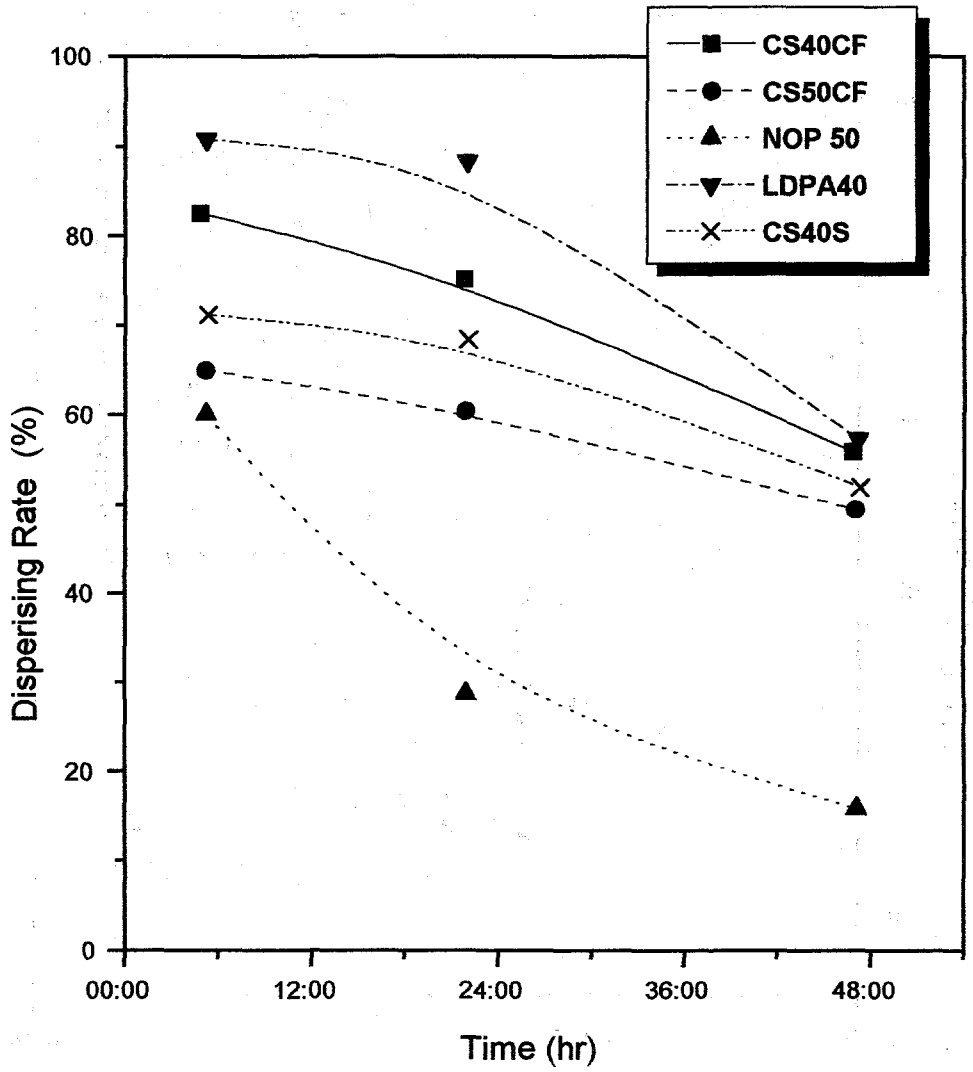


Fig. 9. Dispersing rates depend on various surfactant at pH 10

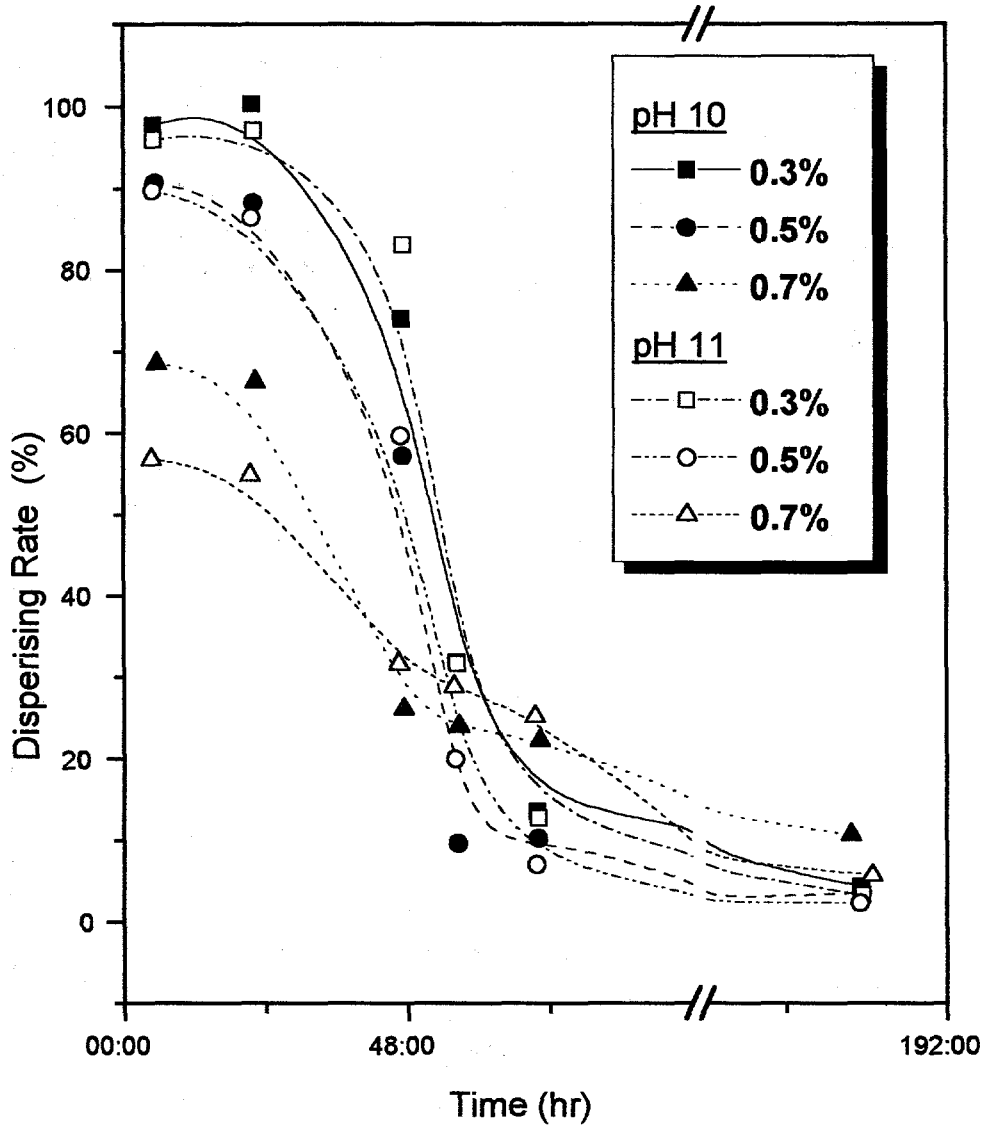


Fig. 10. Dispersing rate depend on various concentration of LDPA40 at pH 10, 11

24시간까지는 분산율이 95%이상으로 거의 완전한 분산상태를 이루고 있음을 알 수 있다. 첨가량이 0.5%일 경우는 분산율이 약 90%정도를 유지하나 첨가량을 0.7%로 늘릴 경우 분산율은 급격히 저하되어 pH 10일 때 분산율이 약 70%, pH 11에서는 약 55%로 급격히 저하 되는 것을 알 수 있다.

본 실험에 사용한 시료인 평균입도 0.83㎛인 흑연 분말을 pH 10에서 분산제 0.3%를 첨가시킨 수용액 중에서 분산시킨 다음 24시간 후에 그림 5의 두지점(A, B)에 분산되어 있는 흑연 입자의 입도분포를 측정하여 분산상태를 확인하고자 하였다. 그림 11은 A 지점의 입도분석결과표로 평균입도가 0.91㎛, 1㎛ 이하가 약 55%, 1-2㎛ 사이가 약 35%정도의 입도 분포를 보인다. 그림 12는 B지점의 입도분석 결과표로 평균입도가 1.05㎛, 1㎛ 이하가 약 47%, 1-2.3㎛ 사이가 약 45%정도의 입도 분포를 보인다. 이상의 입도분포표에서 알 수 있듯이 위치에따라 상대적으로 큰입자가 약간 침강하여 두 지점에서의 평균입도가 약간 커지기는 하였으나 원 시료의 평균입도 대비 값의 차이가 작은 것으로 보아 그림 10에 나타낸 분산율 95%의 거의 완전한 분산상태를 상대적으로 검증하여 주고 있다.

계면활성제의 영향에 의한 분산성을 상대적으로 비교 측정하는 또다른 방법은 분산시키고자 하는 물질이 수용액 속에 들어 있는 slurry상태의 혼합용액에 대한 viscosity를 측정하므로써 분산상태를 간접적으로 측정할 수 있다. 즉 계면활성제 투여후 계면장력의 변화에 따라서 slurry의 viscosity가 변하게 되고, 이 값이 감소하면 분산이 잘 이루어지는 상태이다.

본 실험에서는 10% slurry를 만들어 viscometer(Tokyo Keiki co., Ltd. Model B viscometer)를 사용하여 측정하였다.

Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under	Size µms.	% under
0.10	0.1	0.55	25.3	2.98	97.2	16.3	100
0.11	0.2	0.61	29.7	3.32	98.3	18.1	100
0.12	0.3	0.68	34.6	3.69	99.0	20.1	100
0.14	0.5	0.75	39.8	4.10	99.5	22.4	100
0.15	0.8	0.83	45.3	4.56	99.7	24.9	100
0.17	1.2	0.93	50.8	5.07	99.9	27.7	100
0.19	1.8	1.03	56.3	5.64	100	30.8	100
0.21	2.7	1.15	61.9	6.27	100	34.2	100
0.23	3.9	1.28	67.5	6.97	100	38.1	100
0.26	5.3	1.42	72.9	7.75	100	42.3	100
0.29	7.0	1.58	78.1	8.62	100	47.1	100
0.32	8.9	1.75	82.8	9.58	100	52.3	100
0.36	11.3	1.95	87.0	10.7	100	58.2	100
0.40	14.1	2.17	90.5	11.8	100	64.7	100
0.44	17.4	2.41	93.3	13.2	100	71.9	100
0.49	21.2	2.68	95.5	14.6	100	80.0	100

Result source=Sample
Record No. = 0
Focal length = 45 mm.
Presentation =stnd
Volume distribution
Beam length = 2.2 mm.
Obscuration =0.2354
Volume Conc. = 0.0047 %
Residual = 4.705%
Model indp

D(v,0.5) = 0.91 µm
D(v,0.9) = 2.14 µm
D(v,0.1) = 0.34 µm
D(4,3) = 1.07 µm
D(3,2) = 0.72 µm
Span = 2.0
Spec. surf. area
8.8607 sq.m./cc.

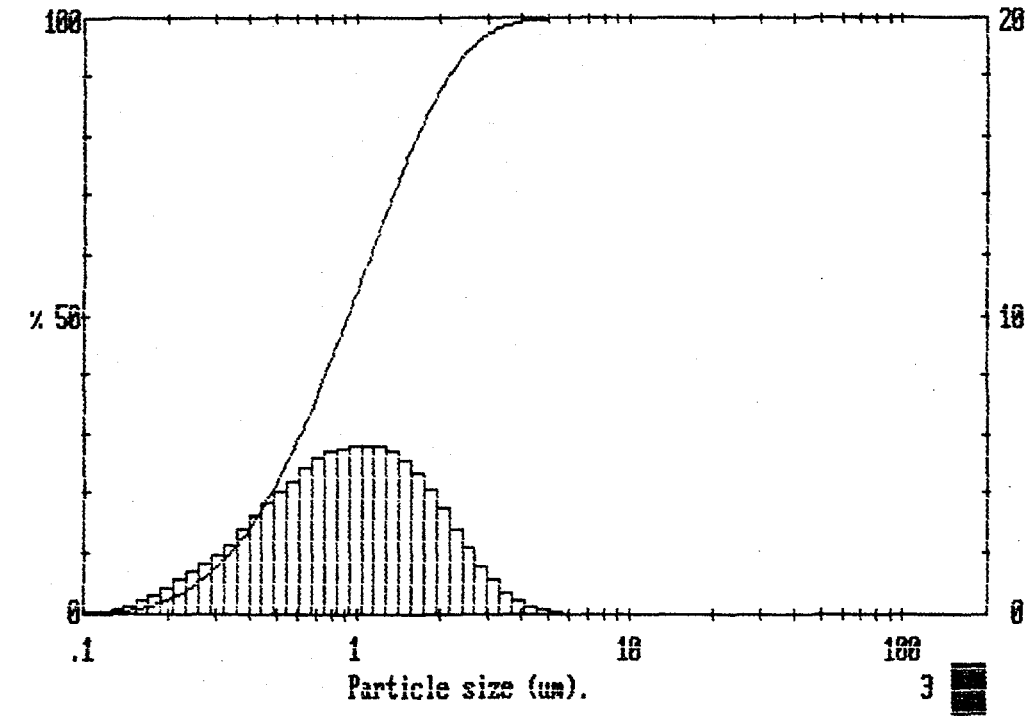


Fig. 11. Particle size distrbution at point A

Upper Size	% in	Lower Size	% under	Upper Size	% in	Lower Size	% under
		80.0	100	3.49	2.1	2.83	96.8
80.0	0.0	64.9	100	2.83	4.9	2.30	92.0
64.9	0.0	52.7	100	2.30	8.9	1.86	83.1
52.7	0.0	42.8	100	1.86	11.9	1.51	71.2
42.8	0.0	34.7	100	1.51	12.5	1.23	58.7
34.7	0.0	28.1	100	1.23	11.5	1.00	47.2
28.1	0.0	22.8	100	1.00	10.7	0.81	36.5
22.8	0.0	18.5	100	0.81	9.3	0.66	26.7
18.5	0.0	15.0	100	0.66	8.5	0.53	18.2
15.0	0.0	12.2	100	0.53	6.6	0.43	11.5
12.2	0.0	9.91	100	0.43	4.8	0.35	6.8
9.91	0.0	8.04	100	0.35	3.1	0.28	3.7
8.04	0.0	6.52	100	0.28	1.9	0.23	1.8
6.52	0.0	5.29	99.9	0.23	1.1	0.19	0.8
5.29	0.2	4.30	99.7	0.19	0.6	0.15	0.2
4.30	0.8	3.49	98.9	0.15	0.1	0.12	0.1

Result source=Sample
Record No. = 0
Focal length = 45 mm.
Presentation =stnd
Volume distribution
Beam length = 2.0 mm.
Obscuration =0.2215
Volume Conc. = 0.0049 %
Residual = 1.577%
Model indp

D(v,0.5) = 1.05 µm
D(v,0.9) = 2.21 µm
D(v,0.1) = 0.40 µm
D(4,3) = 1.17 µm
D(3,2) = 0.83 µm
Span = 1.7
Spec. surf. area
2.3873 sq.m./gm.

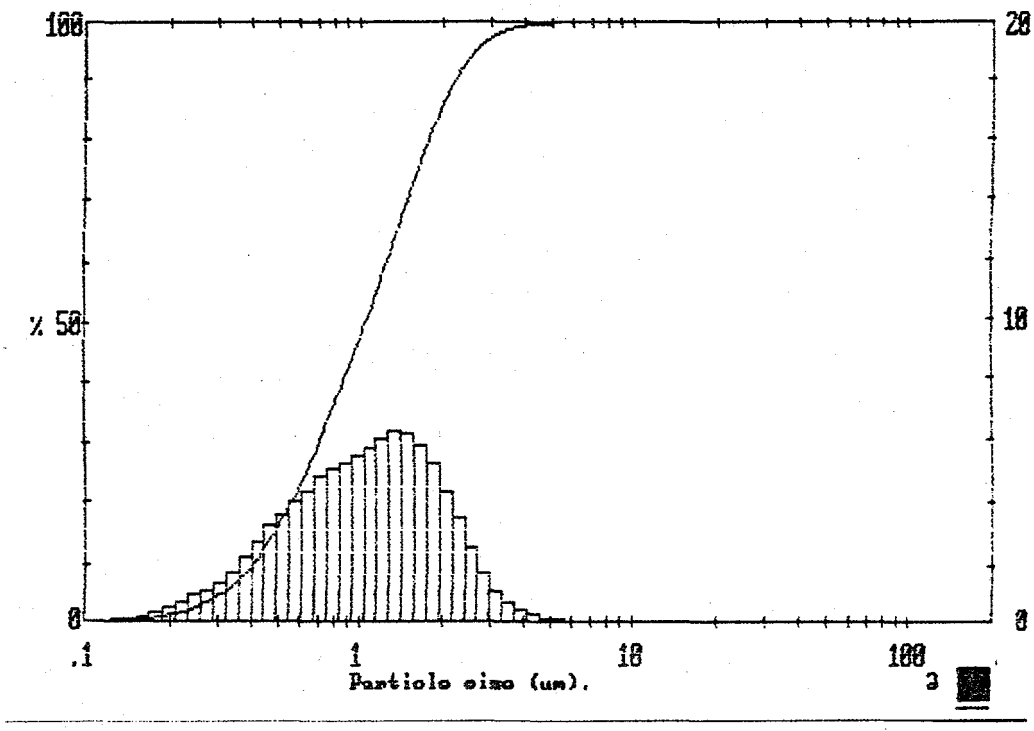


Fig. 12 . Particle size distrbution at point B

용액 속에서 회전하는 disc나 cylinder에 걸리는 torque 저항값을 측정하는 원리로 mechanism을 간단하게 그림 13에 나타내었다.

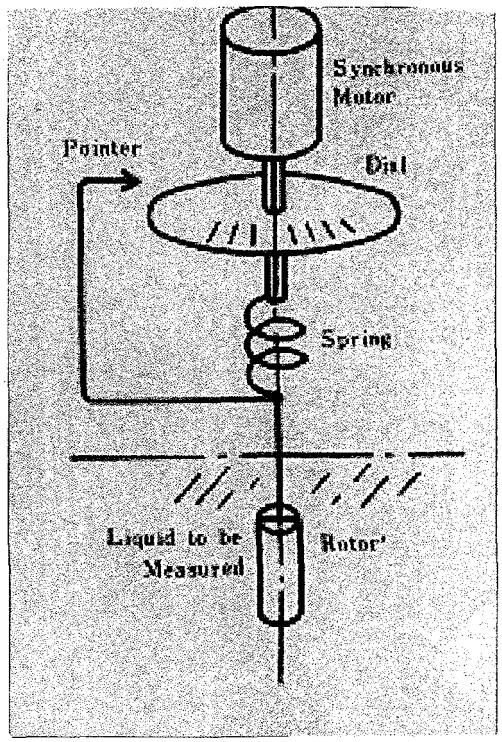


Fig. 13. Operating principles of viscometer

그림 14는 중성에서 계면활성제 종류 및 첨가량에 변화에 따른 viscosity 변화값을 나타내었다. 계면활성제의 종류에 관계없이 첨가량이 광액농도 대비 0.3%로 증가함에 따라 viscosity 가 현저하게 감소하는 현상을 보이며 그 이상의 첨가량에서는 다시 서서히 증가하여 0.7%이상에서는 안정을 이룬다. 본 실험에 사용한 계면활성제는 LDPA-40과 CS40CF, CS50CF 인데

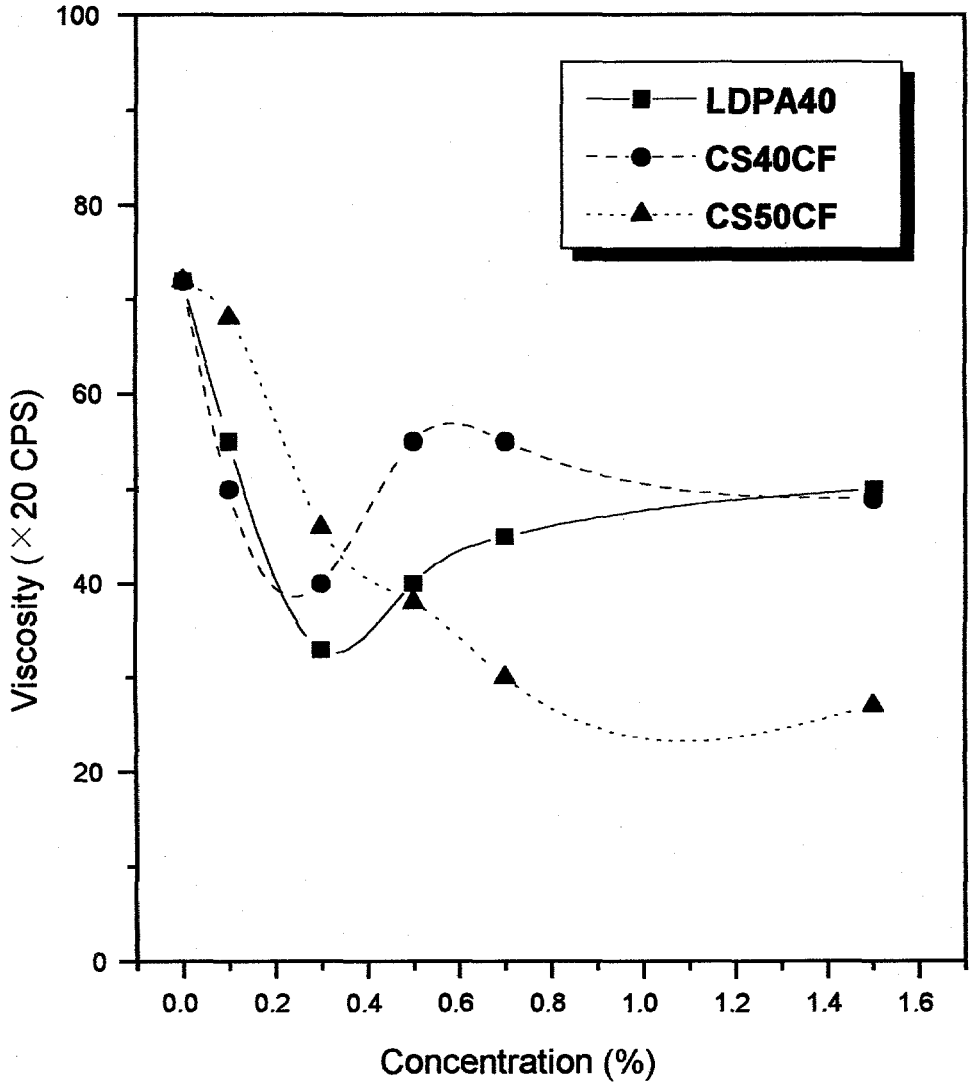


Fig. 14. Viscosity depend on various concentration of surfactants

이중 viscosity가 가장 작은 것은 LDPA-40 이다.

그림 15는 viscosity가 가장 낮은 LDPA-40을 사용하여 pH를 10, 11, 12로 변화시키면서 pH영향에 따른 viscosity의 변화를 측정하여 최적의 조건을 찾아 지금까지의 실험 결과에 대한 검증을 하고자 하였다.

그림에서 보는 바와 같이 pH 변화에 따라 viscosity 값이 변하는데 pH 11일때가 가장 작다. 광액의 viscosity 가 감소된다는 것은 계면장력이 작아 진다는 것을 의미하며 따라서 분산성이 좋아진다는 것을 의미한다. 이 그림에서 얻은 결과는 앞의 실험에서 얻은 결과와 일치하는 것이다.

이상의 결과를 종합하여 보면 초미립흑연을 분산시키는데는 pH 10 -11에서 계면활성제로 LDPA-40 0.3-0.5% 수용액을 사용하는 것이 분산효과가 가장 좋고, 또한 칼슘이나 나트륨 성분이 없기 때문에 전자파 차폐용 도료등에 사용 할 때 최종제품에서 트러블이 발생하지 않는다.

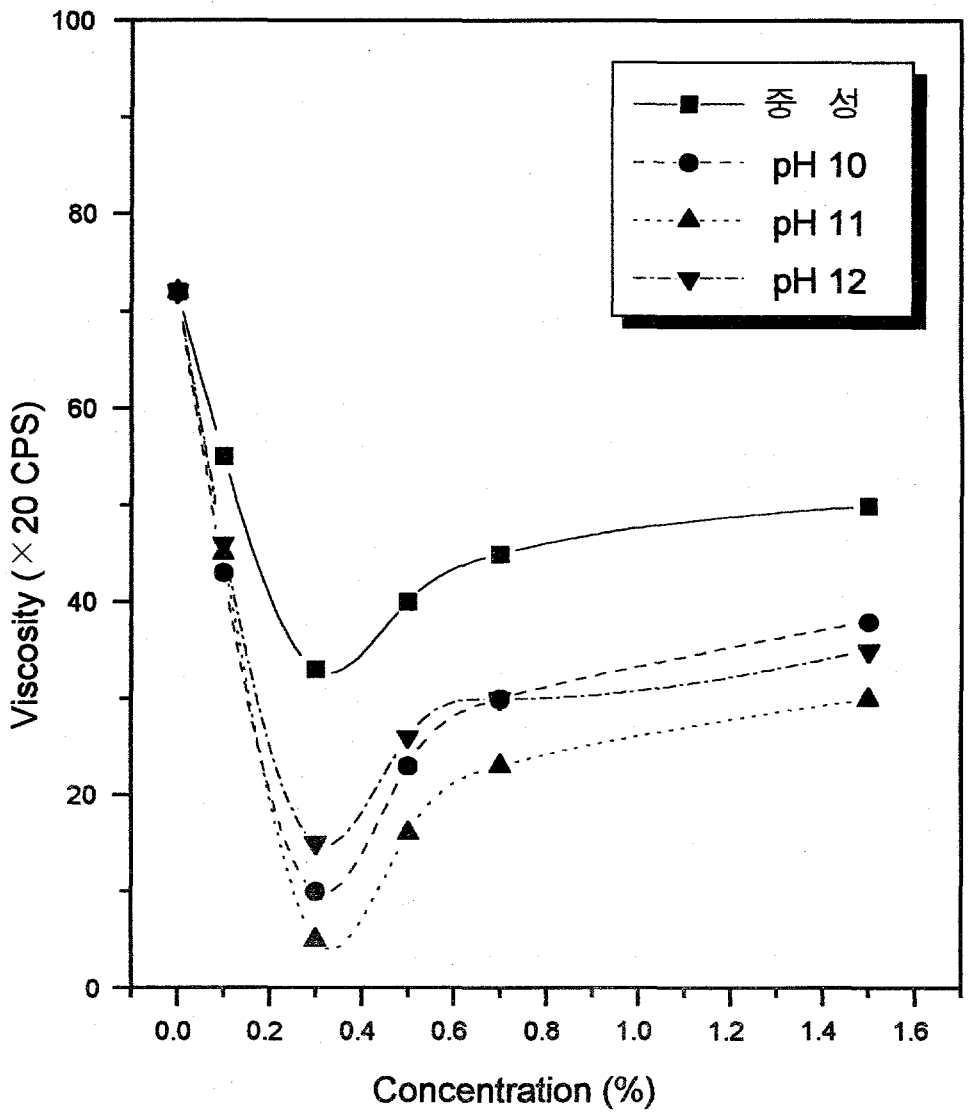


Fig. 15. Viscosity depends on various pH(surfactant LDPA40)

제 2 절 산소 흡착에 의한 표면처리

1. 개요

고체가 기체에 노출되면 기체분자는 고체표면에 충돌하여 일정한 시간 동안 표면에 붙어 있게 되는데 이러한 현상을 흡착(adsorption)이라고 한다.

기체의 흡착량은 고체와 기체사이의 성질 및 흡착이 일어나는 온도와 압력에 따라서 달라진다. 기체의 흡착량은 고체의 무게증가량을 측정하거나(중량법), 흡착에 소비된 기체의 부피를 측정하는 방법이 있다.

흡착현상은 물리흡착과 화학흡착으로 구분된다. 물리흡착은 van der Waals흡착이라고도 하며, 분자간 상호작용력에 의해서 생기는 것으로써 이렇게 물리적으로 흡착된 흡착층은 증기가 고체표면에 액상으로 응축된 것과 같다고 설명할 수 있다. 따라서 이와 같은 물리흡착은 흡착기체의 임계온도 이하의 저온에서만 중요하다. 또한 물리흡착에 의한 흡착열량은 흡착기체의 응축열량과 같으며, 물리적으로 흡착된 흡착층은 마치 2차원 액체(액막)처럼 거동함도 밝혀져 있다.

한편 화학흡착은 흡착제와 흡착질 사이에 약간의 화학적 상호작용이 존재하므로, 흡착에너지는 화학결합이 형성될 때의 에너지와 견줄 만큼 아주 큰 값이다. 따라서 물리흡착은 온도를 높이고 압력을 낮추면 탈착이 쉽게 일어나지만, 화학흡착에서는 탈착이 쉽게 일어나지 않는다.

또한 고체 입자간의 인력에 의해 부착하는데 이는 van der waals인력에 의한 부착으로 입자 표면에 기체분자의 흡착층이 있으면 부착력이 약해진다. 이 같은 성질을 이용하여 흑연 초미립분체의 유동성 및 분산성을 향상

시키기위하여 표면을 산소로 흡착층을 만들어 주는 실험을 하였다.

일정한 온도에서(흡착질 기체의 끓는점 부근) 흡착된 기체의 부피 V를 흡착이 일어나는 기체압력 p, 포화증기압 p_0에 대한 상대압 p/p_0와 비교하는 그래프가 흡착등온선이다.

전자파 차폐용 도료나 기계오일 혹은 엔진오일에 첨가되어 고기능성을 나타내기 위한 첨가제로 사용되는 초미립흑연 분체는 몇가지 필수적인 품질요건을 가지고 있어야 한다.

전자파 차폐용 도료등 도전성 원료로 쓰이는 흑연은 흑연자체가 가지고 있는 전기적 특성을 손상시키지 않고 미립화하는 것이 중요하다. 즉 흑연이 가지고 있는 결정학적 특성이 손상되지 않도록 하여야 한다.

앞에서 언급한 바와 같이 분쇄시 초미립 분쇄생성물의 particle shape 조절이 매우 중요한 문제인데 만일 particle shape가 blocky type 이나 cubic type으로 변하게 되면 열적 및 전기전도도와 윤활성은 떨어지게 된다.[14]

그러나 이와 같은 특성에 맞게 분쇄하는 것이 매우 어려우며 장시간을 요구하는 아주 어려운 기술이다. 따라서 이같은 문제점을 해결하자면 미립화시 손상된 particle shape 에 전기전도성이나 혹은 윤활성을 미립화 후에 다시 부여해 주는 방법을 고려해 볼 수있다. 그 방법 중에 하나는 2000°C이상의 고열 및 고압으로 처리하여 흑연 결정의 재 배열 이 일어나도록 하는 방법인데, 이는 많은 비용이 들어가 산업적으로 적용하기가 매우 곤란하다.

2. 실험방법

본 연구에서는 미립화 과정에서 손상을 입은 흑연 입자에 산소로 표면처리 및 개질을하여 이 같은 문제점을 해결하고자 하였다. 산소는 흑연입자 표면에 부착되어 흑연입자와 입자들간의 마찰을 감소시켜 윤활성을 증가시켜줄 뿐만아니라 수용액 혹은 oil 내에서 습윤이 잘 되어 분산성을 좋게하여 준다. 즉 slurry상태의 최종제품을 만들기 전에 먼저 산소로 표면을 흑연입자의 표면을 coating하면 흑연입자는 수용액 혹은 유기 용액속에서 분산안정성을 이룬다.

산소표면처리 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌수 있는데 화학적방법으로는 Aqueous solution of Alkaline, Permanganate, Hydrogen peroxide, Ozone solution 등을 이용하는 방법이 있으며, 물리적 방법에는 Fluidized bed of air and graphite와 공기나 혹은 산소 분위기에서 Milling방법으로 표면처리하여 주는 방법이 있다. 화학적인 방법보다 물리적인 방법이 coating 효율이 다소 떨어지나 제품의 생산성 이나, 공정의 간편성 면에서는 물리적인 방법이 보다 좋으며, Fluidized bed of air and graphite 방법보다는 공기나 혹은 산소 분위기에서 Milling방법으로 표면처리하여 주는 방법이 보다 좋다는 것을 기초 실험을 통하여 알 수 있었다.

본 실험에서 사용한 장치는 과거 흑연 초미립분체 제조연구[1,3]시 사용하였던 장치로 개략도를 그림 16에 과거 연구결과를 참고하여 나타내었다.

본 장치는 산업용 plant로 제작되어 산업화시킨 장치(사진 1)로 본 장치의 원리를 이용한 기초실험이나 규모확대 시험에서 얻은 결과는 바로 산업용 plant의 작업 data로 사용할 수 있는 장점이 있다. 본 실험에서 사용한 장치의 규모는 기초실험용 2 liter로부터 5 liter, 30 liter등 scale-up 및

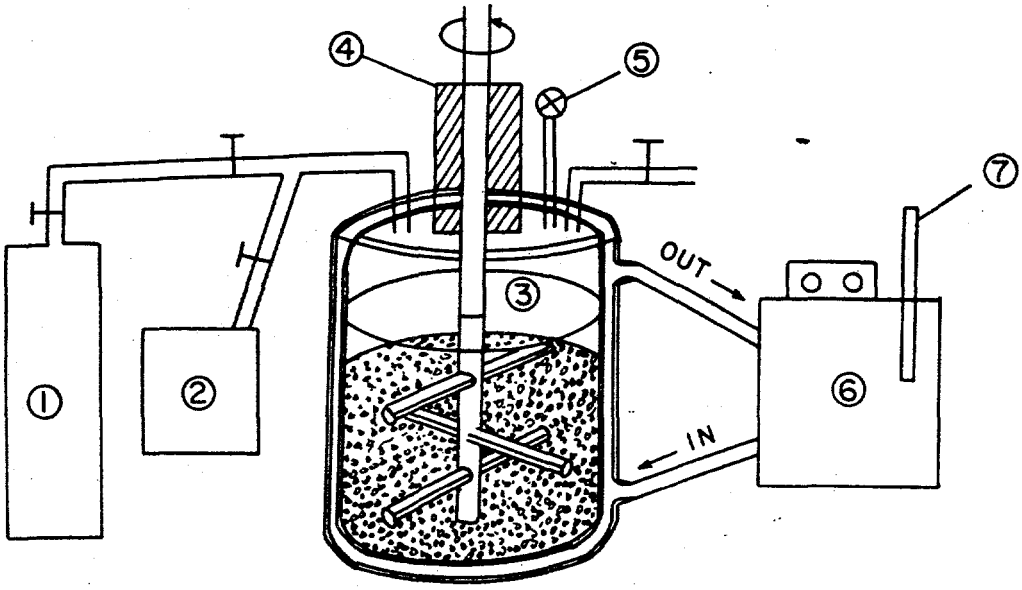
bench scale 규모까지 실시하였다. 2 liter용 실험장치는 사진 4와 같다.

이상의 장치에 의한 초미립흑연분말 제조 및 산소에 의한 표면처리 공정을 전년도 연구보고서 (KR-96(C)-20-2 비금속광물의 부가가치 향상 연구, 한국자원연구소, 1996)에서 인용한 그림 16에서 설명하면 다음과 같다.

1) main power on
2) sealing 장치부분 냉각수 on → ⑧
3) chamber 내부 온도조절용 circulator 혹은 heater power on → ⑥
4) lotating shaft 를 서서히 회전시킨다 → ⑨
5) dry oven에서 충분히 건조된 sample 투입 → ⑩
6) ②의 vacuum pump를 통하여 ③의 chamber 내부를 서서히 감압시킨다.
7) ③의 chamber내부가 5 torr정도로 감압되면 ⑨의 lotating shaft의 회전속도를 400~450 rpm 정도로 상승시킨다.
8) ③의 chamber내부온도를 실험의 목적에 맞도록 100~350℃ 까지 ⑥의 항온순환펌프 및 heater로 조절한다.
9) ③의 chamber내부 진공도가 실험의 목적에 맞도록 10^{1}~10^{3} torr 까지 ②의 vacuum pump 로 조절하며, 일정한 진공에 도달하면 vacuum pump의 작동을 중지시킨다.
10) 일정한 시간이 지나 미립화가 완료되면 ①의 gas line을 open하여 특정의 gas(본 실험에서는 산소 혹은 공기)로 특정 온도 및 특정 압력하에서 초미립의 흑연분말의 표면을 처리한다. 공기를 산소 caoting재로 사 용할 경우에는 air compressor를 사용, 압축공기를 만든 다음 수분을

제거한 후에 사용하였다.

11) 표면처리가 완료되면 ⑤를 통하여 제품을 회수한다.



1. Gas 2. Vacuum pump 3. Chamber 4. Sealing equipment
5. Vacuum gage 6. Circulator 7. Thermometer

Fig. 16. Schematic drawing of grinding and surface modification equipment.

이상의 공정은 dry oven에서의 건조 공정만 제외하고 모든 공정이 연속식으로 진행되었다.

윤활유속에서의 흑연입자의 분산 안정성은 graphite의 oxygen content에 크게 좌우되며 graphite의 oxygen함량은 본 실험에 사용한 mill내에서 dry grinding하는 동안 air나 혹은 oxygen의 분압 등을 조절함으로써 가능하였다.

본 실험의 목적은 첫째, 윤활제용 및 전자파 차폐 도료용으로 사용하기 위하여 graphite 입자크기를 1㎛이하로 제조하여 윤활유속에 기능성 부여를 위하여 분산시켰을 경우 윤활유 속에서 윤활유와 분리되지 않고 입자나 침강물이 없어 oil filter를 막지 않도록 하여야 하며, 둘째, 흑연표면 위에 coating된 Oxygen 함량이 최소 1% 이상, 4wt% 내외가 되도록 하여 윤활유 속에서 분산 특성을 극대화시키는 것이다.

그 방법으로는 첫째, Oxygen을 함유한 분위기에 흑연을 dry grinding하므로써 particle의 oxydization이 일어나게 하여야 하는데, 1 단계로 진공중에서 100~350mesh의 graphite를 dry grinding하여 평균입자의 크기를 0.8㎛로 한 후 산소를 포함한 분위기에서 가열하면서 2 단계로 dry grinding을 실시하여며 산소의 함량이 graphite 총무게의 3~5 %가 되게 충분한 산소분위기를 유지시켜주면서 dry grinding 한다. Graphite를 dry grinding하는 동안 표면에 oxygen의 화학흡착(chemisorbed)이 일어나 산화되어 graphite 분산이 보다 강하게 일어나며, oil 속에서 흑연 분산의 안정성에 critical factor가 된다. 흑연 표면의 산화(산소 coating)를 위하여 mill의 내부온도를 100~350℃ 까지 변화시키면서 실험하였다.

실험후 graphite표면에 부착(coating)된 산소의 함량 분석은 gas chromatography 및 산소분석기로 실시하였다. gas chromatography에 의한 정량 방법은

① Tube furnace에서 750℃로 heating하여

② 모든 volatile oxygen compounds를 없앤후

③ 1060℃의 반응용기에서 Helium으로 많은 active carbon을닦아내면

④ 모든 oxygen compounds가 carbon monoxide로 converted되어 gas chromatography에 의하여 정량되어진다. 즉 carbon monoxide의 생성으로 graphite표면의 oxygen함량을 계산할 수 있다.

3. 실험결과

그림 17~22에 coating재로 사용한 산소 및 공기와 Milling시간 및 mill shaft의 회전속도를 변화시키면서 mill jar내부의 온도를 변화시키면서 흑연입자 표면 위의 산소흡착 정도를 알아 보아 그림으로 나타내었다. 그림 17은 coating재로 산소를 사용하여 mill jar내부의 산소압이 1 kgf/cm^{2}이 되게 하고 mill shaft의 회전속도를 400 r.p.m으로 고정한후 내부의 온도를 100~140℃ 까지 변화시키면서의 mill시간에 따른 흑연입자 표면 위의 산소흡착량을 조사하였다.

그림 17는 평균입도 0.8㎛ 시료를 대상으로 산소 1kgf/cm^{2}하에서 rotating shsft의 회전속도를 400 r.p.m으로 고정한 후 반응용기(미립화용기)의 내부 온도를 100~140℃ 까지 20℃ 간격으로 승온시키면서 흑연 표면위의 산소흡착량을 흑연시료 무게 대비로 환산하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 온도와 관계없이 반응용기 내부에서 산소와 흑연과의 접촉시간이 30분 까지는 급격히 증가하나 그 이후는 완만하게 증가한다.

반응용기 내부에서 산소와 흑연과의 접촉시 온도는 140℃일때가 가장 좋아 반응시간 30분 일때는 산소 흡착량이 약 3.2%, 60분 일때는 3.9%이다.

흑연이 유기물 중에서 분산시 가장 좋은 효과를 발휘하는 산소 흡착량은 3 - 5% 이므로 이러한 기준에서 볼 때, 본 실험 조건 즉 산소압이

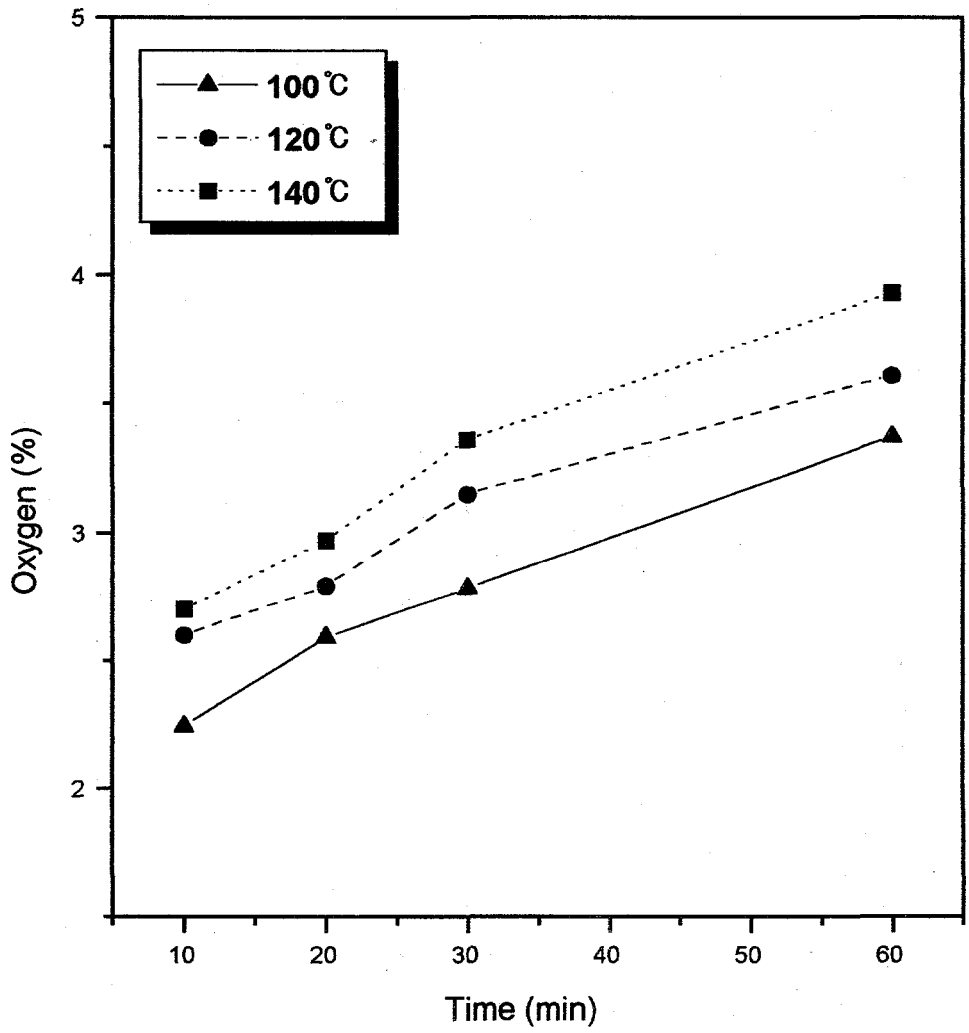


Fig. 17. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 400rpm in inner oxygen gas pressure 1kgf/cm^2

1kgf/cm^2 , rotating shaft의 회전속도가 400 r.p.m 에서는 반응시간이 온도가 140℃일때는 40분 (산소흡착량 3.5%)이상이 되어야하며, 120℃ 일때는 60분 이상이어야만 가장 좋은 분산효과를 나타낼 수 있는 흑연 분체를 얻을수 있다. 그러나 온도가 100℃ 일때는 최소 90분 이상 반응 시켜야만 산소흡착량 약 3.5%를 얻을 수 있다.

그림 18은 위와 똑같은 조건에서 rotating shaft의 회전속도를 700 r.p.m으로 높여 산소와 흑연입자를 보다 강하게 접촉시켜보았다. 그림에서 보는 바와 같이 rotating shaft의 회전속도가 400 r.p.m에서 700 r.p.m으로 변함에 따라 산소흡착량이 월등이 증가하였음을 알 수 있다. 즉 산소와 흑연의 접촉시간 즉 반응시간이 10분 만 되어도 산소흡략량은 온도와 관계없이 거의 3% 대에 이르며, 20분일때는 140℃에서 약 3.5%대로 본 실험에서 얻고자하는 값을 얻을 수 있으며, 반응시간이 30분에 이르면 120℃에서도 약 3.5% 이상의 산소 흡착량을 보인다. 또한 100℃ 의 경우도 반응시간이 40분에 이르면 역시 3.5%이상의 산소흡착량을 얻을 수 있다.

그림 19는 산소압을 2kgf/cm^{2}로 높이고 rotating shaft의 회전속도를 400 r.p.m으로 하였을 때 산소분압의 압력변화와 반응온도 및 반응시간 변화에 따른 산소흡착량 변화를 조사하여 나타내었다. 앞의 그림 18과 비교하여보면 산소압이 1kgf/cm^2 로 높아 졌지만, rotating shaft의 회전속도가 400 r.p.m으로 낮아짐에 따라 산소흡착율이 현저히 떨어졌음을 알 수 있다. 즉 반응시간이 30분이 되어도 산소흡착율이 약 3% 정도밖에 되지 않고 60분이 지난 140℃에서도 약 3.5%에 지나지 않음을 알 수 있다.

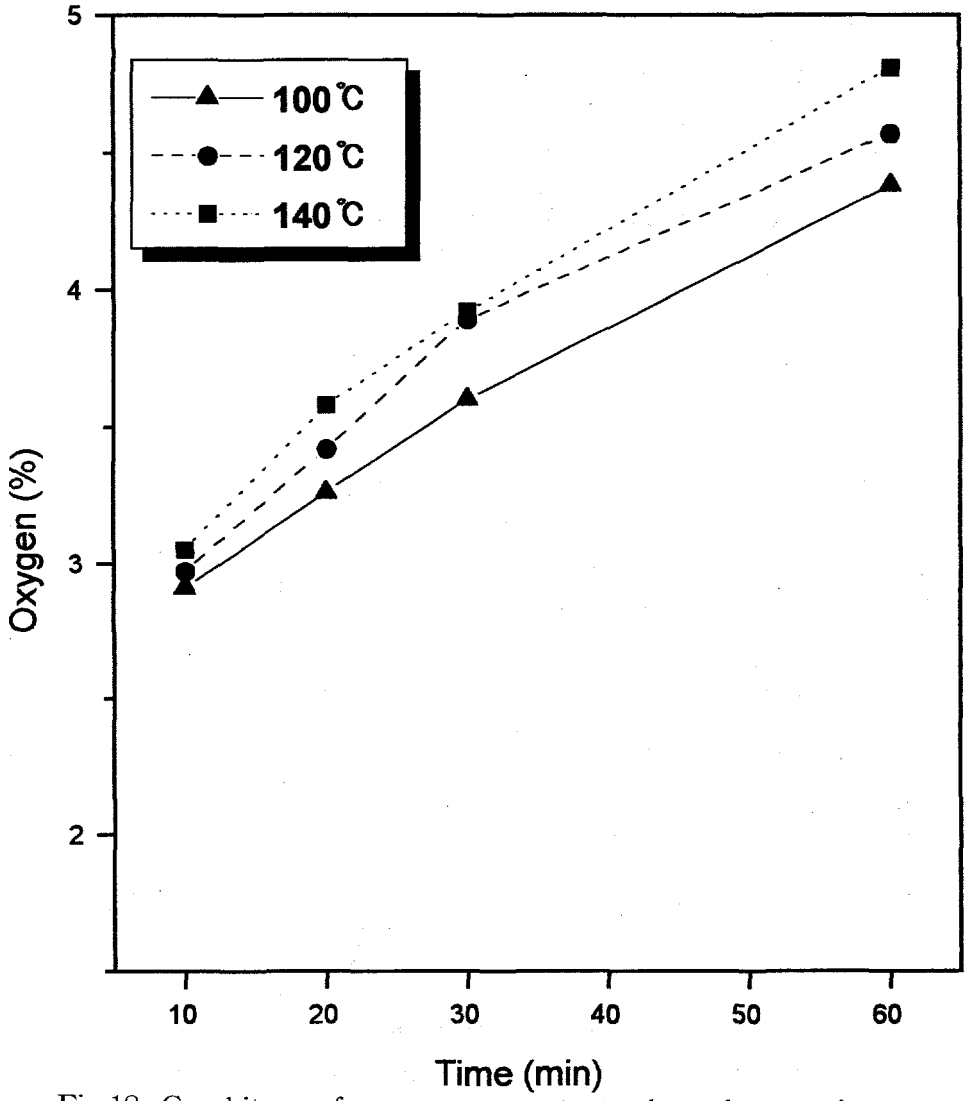


Fig.18. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner oxygen gas pressure 1kgf/cm^2

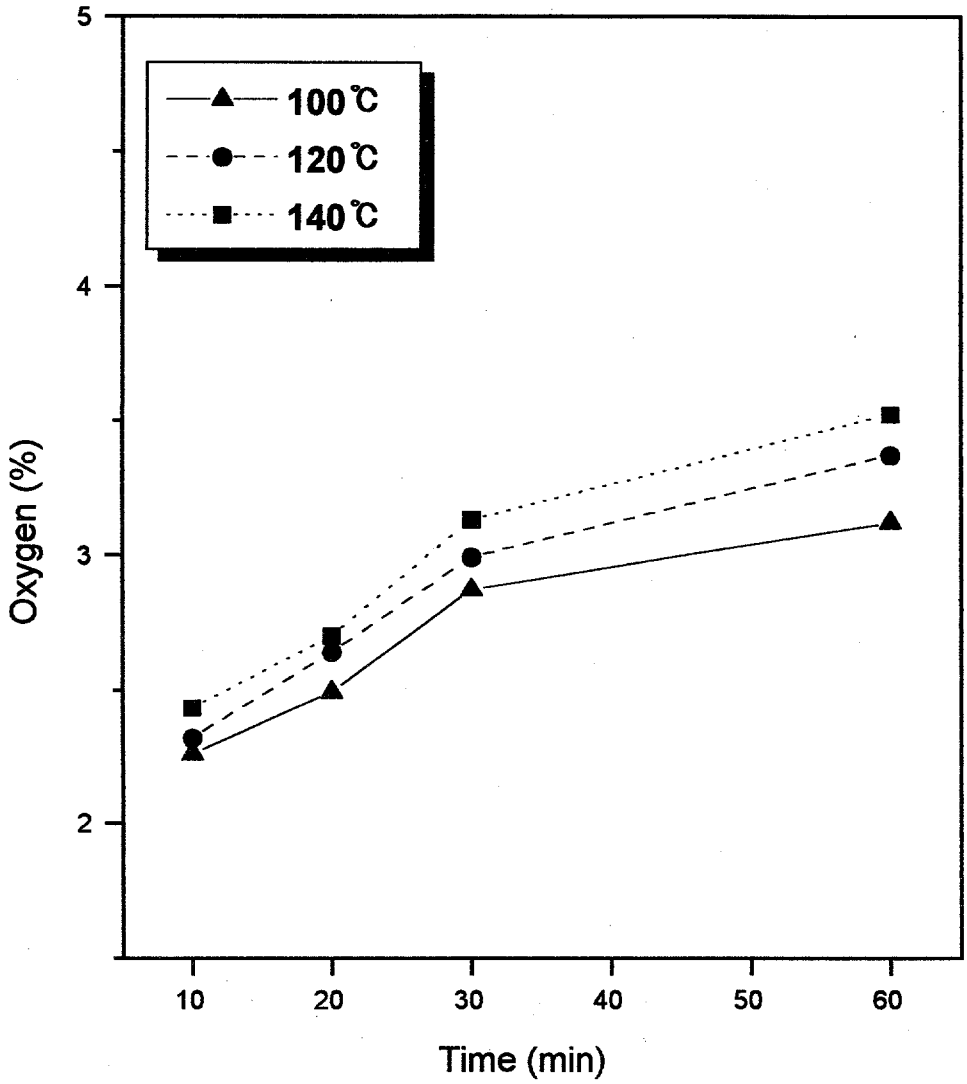


Fig.19. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 400rpm in inner oxygen gas pressure 2kgf/cm^2

그림 20은 산소압을 2kgf/cm^{2}로 , rotating shaft의 회전속도를 700 r.p.m으로 하여 산소흡착율을 조사하였다. 앞의 그림과 비교하여 볼 때 똑같은 조건에서 회전속도 만 700 r.p.m으로 증가하면 산소흡착량이 현저히 증가하여 반응온도가 120℃ 이상에 이르면 반응시간 30분에서 산소흡착량이 3.5%이상임을 알 수 있고 반응시간이 약 50분 이상이 되면 산소흡착량이 4% 이상이 되어 충분한 효과를 얻을 수 있다.

산소압은 다르지만 회전속도를 700 r.p.m으로한 그림 18과 비교하여 볼 때 산소압 보다는 rotating shaft의 회전속도가 산소흡착에 미치는 영향이 큼을 검증할 수가 있다.

이상의 결과를 종합하면 산소gas를 이용하여 흑연 초미립 분체 표면위에 산소를 흡착 coating시키고자할 때 가장 큰 영향을 미치는 인자는 흑연미립자에 강한 충격을 주어 산소와의 접촉을 보다 강하게 일으키게 하는 요인인 rotating shaft의 회전속도를 700 r.p.m (Tip speed 3.9m/sec)으로 하는 것과 이 조건에서 반응시간은 30분 이상 이며, 반응온도는 높을수록 좋으나 120℃이면 유기물중에서 초미립흑연 분체가 분산안정성을 유지하는데 필요한 표면산소흡착량 하한값인 3.5%를 충분히 얻을 수가 있다.

이때 반응 용기 내부의 산소압은 1kgf/cm^{2}이면 충분하다.

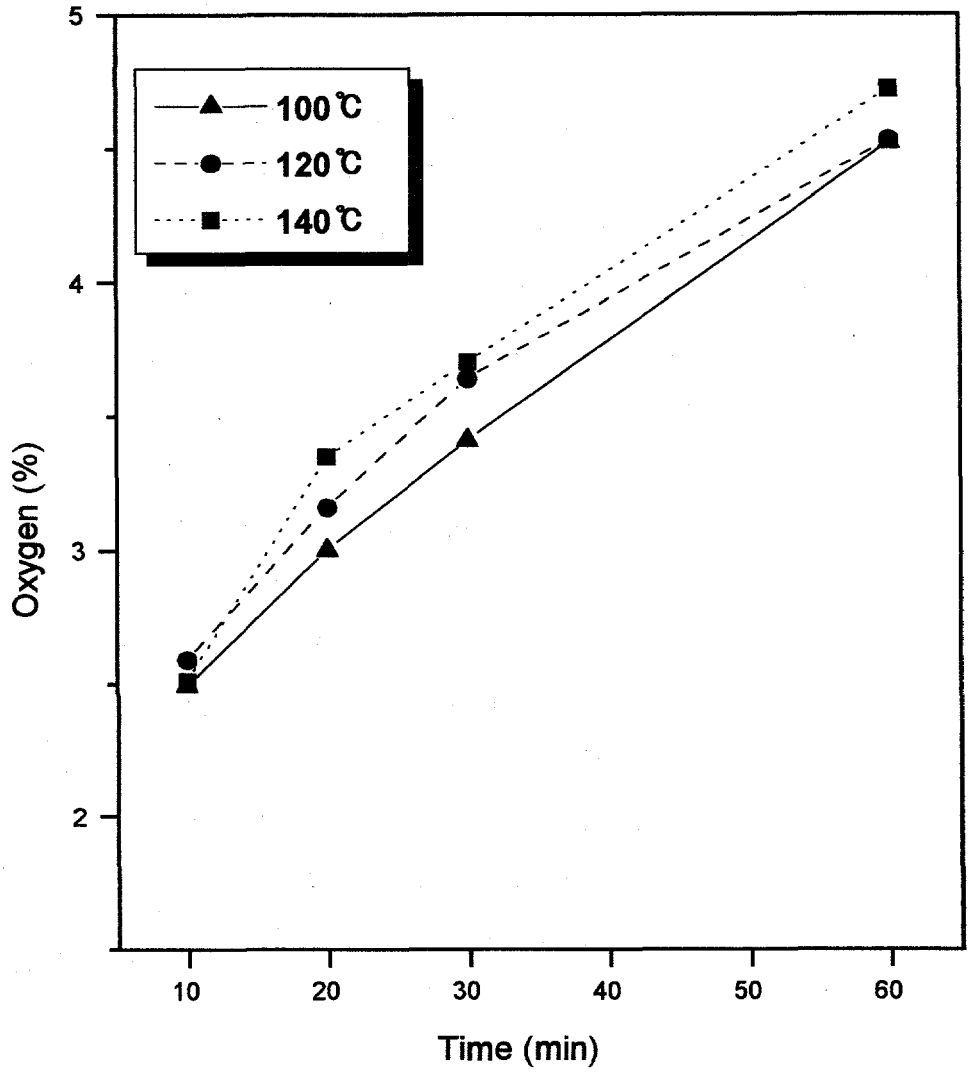


Fig. 20. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner oxygen gas pressure 2kgf/cm^2

그림 21~22는흑연표면 산소 coating재로 산소 대신 압축공기를 이용 하였다. 이를 생산하는 설비의 구성은 air-compressor, air filter, cooler, air dry로 구성되어 있다. 산소 coating재로 산소 대신 압축공기를 사용한 이유는 산소에 비해 생산현장에서 직접 제조하여 사용할 수 있고 제조비용이 보다 경제적이기 때문이다.

그러나 압축공기를 이용할 때에는 여러 가지로 주의하여야 한다.

air-compressor에 의해 생산된 압축공기는 대기중의 수분, oil mist등을 함유하고 있어 이들이 그대로 반응 용기속으로 들어가면 진공상태에서 이미 초미립화된 흑연분체가 서로 응집하는 매개체 역할을 할 뿐만아니라 흑연표면의 산소coating을 방해하는 물질로 작용한다. 따라서 압축공기로 만든 뒤에 air filter, cooler, air dry 등으로 수분 및 oil mist 등을 완전히 제거한 후 반응용기에 투입하여 표면처리하였다.

그림 21은 공기압 1kgf/cm^{2}에서 rotating shaft의 회전속도를 700r.p.m으로 고정하고 반응용기 내부의 온도를 조절하면서 반응시간에 따른 산소흡착율을 조사하였다. 똑같은 조건에서 산소를 coating재로 사용한 경우와 비교하여 보면 산소 흡착율이 다소 떨어지는 경향을 보였다. 즉, 반응시간이 30분 이면 반응온도 140℃에서 약 3.6%의 흡착율을 보였으며, 그 이하의 온도에서는 약 3.3%정도의 산소흡착율을 보이고 있다. 100℃, 120℃의 경우 흡착율을 3.5%이상으로 올릴려면 반응시간이 40분 이상이어야 함을 알 수 있었다. 그림 22는 공기압을 2kgf/cm^{2}로 승압시켰을 때 산소흡착량을 나타낸 그래프 이다. 공기압이 1kgf/cm^{2}에서 에서 2kgf/cm^{2}로 승압되어도 산소흡락량에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

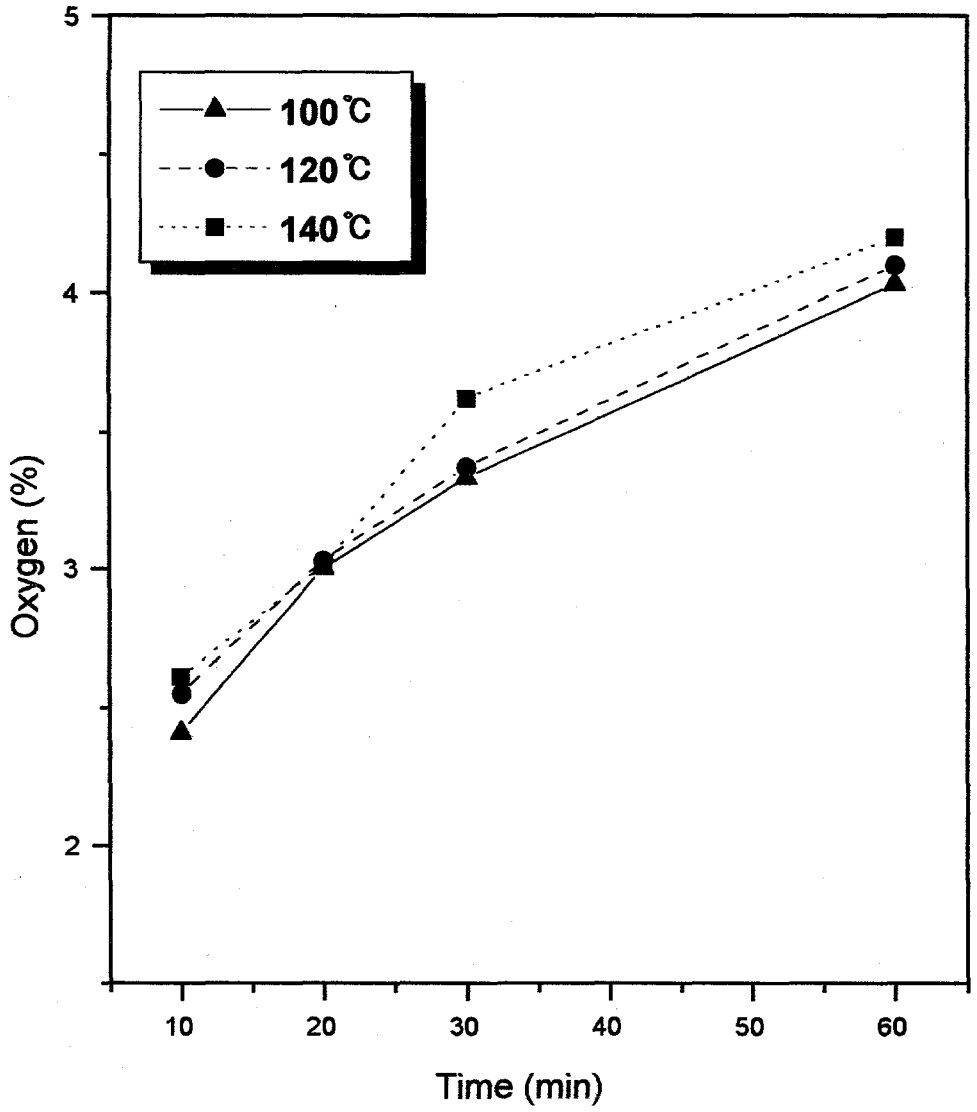


Fig. 21. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner air pressure 1kgf/cm^2

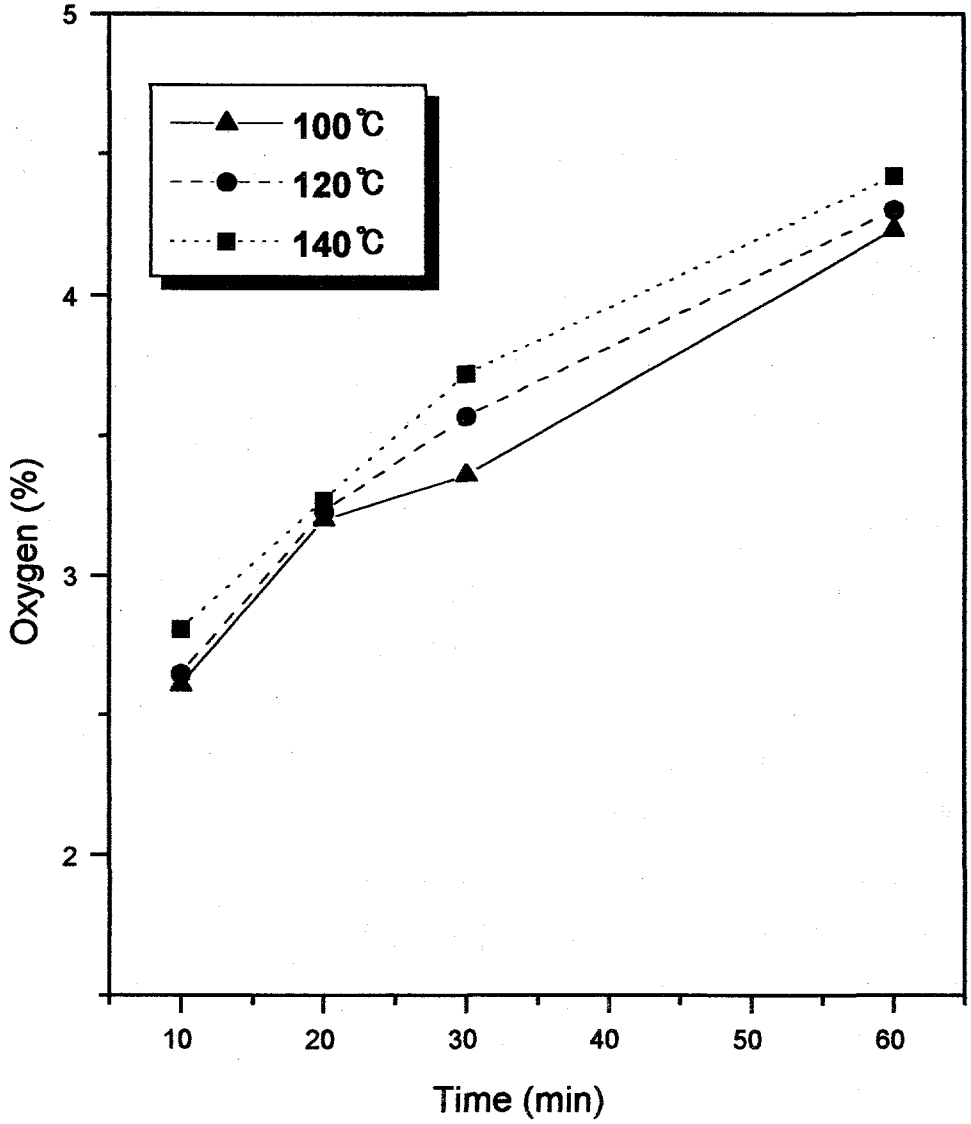


Fig. 22. Graphite surface oxygen contents depend on various temperature at 700rpm in inner air pressure 2kgf/cm^2

이는 앞의 산소를 coating재로 사용하였을 경우와 같은 결과이다.

압축공기를 이용하여 흑연 초미립 분체 표면위에 산소를 흡착 coating시키고자할 때 역시 rotating shaft의 회전속도를 700 r.p.m (Tip speed 3.9m/sec)으로 하는 것과 이 조건에서 반응시간은 30분 이상 이며, 반응온도는 높을수록 좋으나 120℃이면 유기물중에서 초미립흑연 분체가 분산안정성을 유지하는데 필요한 표면산소 흡착량 하한값인 3.5%를 충분히 얻을 수가 있다. 이 때 반응 용기 내부의 공기압은 1kgf/cm^{2}이면 충분하다.

산소나 공기를 이용하여 흑연 초미립 분체 표면위에 산소를 흡착 coating 시키는 실험에 대한 종합적인 결론은 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 흑연미립자에 강한 충격을 주어 산소와의 접촉을 보다 강하게 일으키게 하는 요인인 rotating shaft의 회전속도(700 r.p.m (Tip speed 3.9m/sec))와 이 조건에서의 반응시간은 30분 이상 이며, 반응온도는 높을수록 좋으나 120℃이면 유기물중에서 초미립흑연 분체가 분산안정성을 유지하는데 필요한 표면산소흡착량 하한값인 3.5%를 충분히 얻을 수가 있다. 이 때 반응 용기 내부의 산소 혹은 공기압은 모두 1kgf/cm^{2}이면 충분하며, 또한 산소 gas를 이용하는 것보다 압축공기를 이용하여 산소를 흡착시키는 것이 흡착율 면에서는 약간 차이가 있으나 산업현장에서 직접 제조하여 사용할 수있다는 점에서 보다 경제적이다.

제 3 절 유기물에 의한 표면개질

1. 개요

입자가 가지고 있는 전하의 크기에 의해서도 부착력은 크게 차이가 나는데, 이와같이 어떤 미세 수분에 의한 부착을 방지하고 분체자체의 유동성을 향상시키며, 수용액이나 유기용액 중에서 분산성을 향상시키기 위해 본 연구에서는 흑연 초미립분체표면에 유기물coating을 하였다. 즉 electrical charge distribution 이나, water absorptive capacity 낮게 하여주기 위하여 유기물로 표면처리하는 것이다.

Coating 방법으로는 크게 화학적인 방법과 물리화학적인 방법으로 나눌 수있는데, 화학적인 방법은 유기물을 먼저 유기용매에 녹인 후 coating하고자하는 분체를 유기용매 속에 넣은후 침적, 흡착시켜 여과후에 건조하면 유기용매는 휘발되어 날아가고 유기물만 분체표면에 coating되어 남는다. 이 방법의 장점은 coating하고자 하는 분체 입자의 크기가 초미립이어도 아주 고르고 균일하게 coating된다는 점이다.

단점으로는 다량의 유기용매가 필요하고 탈수 여과 건조 등의 복잡한 공정을 거치면서 환경을 오염시킬 우려가 있고 비용이 많이 든다는 점이다. 그러나 비중이 작은 초미립분체의 경우 이 방법을 많이 사용한다.

물리화학적인 방법으로는 mechanochemical hybridization system을 이용하는데 이방법은 coating물질과 coating시키고자 하는 물질을 고속으로 충돌시켜 그 충격으로 표면위에 부착 및 capsuling시키는 방법으로 특정 gas 분위기 속에서 실시하기도 한다. 건식의 microcapsule화 처리로 masking

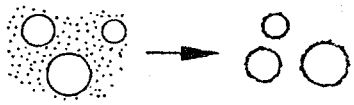
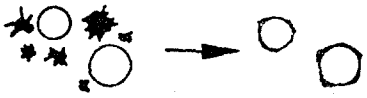
및 유동성의 충전밀도, 표면적 조절 등을 목적으로 금속이나 수지의 소성변형성 및 무기물의 brittle한 성질을 이용하여, 충격력으로 인한 불정형립자 형상을 구형화한다.

이들의 처리에 있어서는, 입자경, 형상, 열적성질, 목적용도, 제조비용과 배합조건 및 운전조건이 커다란 변수가 된다.

표 9에 표면개질 효과 및 그림 23에 표면개질 원리를 나타내었다.

이 방법의 장점은 coating물질과 coating시키고자 하는 물질끼리의 종류와 관계없이(특별한 경우 제외) 대량의 물질을 쉽게 다량으로 처리 할수 있다는 점과 processing진행중에 오염이 적어 의약품, 식품공업 등에서 많이 사용한다. 또한 불규칙한 입자의 형상을 고르게(round type으로)하여 주고 powder간의 혼합을 좋게한다. 또한 각각 서로 다른 multi layer 구성이 용이하며, 원래의 특성에 영향을 주지 않는 장점이 있다. 그러나 단점으로는 재료에 따라 부착coating이 어려운 경우도 있으며, coating면과 층이 고르지 못하며 부착강도가 약하다는 단점이 있다, 또한 coating물질(son particle)과 coating시키고자 하는 물질(core particle)간의 입자크기의 비가 1 : 10 정도는 되어야 하며 , 두물질간의 hardness 차가 커야 한다는 제약이 있다. 따라서 ceramic물질 대 ceramic물질 간의 경우는 효과가 좋지 않으며, ceramic물질 대 금속, ceramic물질 대 유기물, 금속 대 유기물 조합의 경우는 아주 좋은 효과를 기대할 수 가 있다.

표 9 The effect of surface modification

	Material		Effect
A	Spherical particles of different size		Surface coating
B	Irregularly-shaped particles		Coating, combined with rounding
C	Products of similar particle size but different grindability		Coating, combined with size reduction
D	Round particles and agglomerates		Dispersion/ coating
E	Fine metal powders		Precision mixing

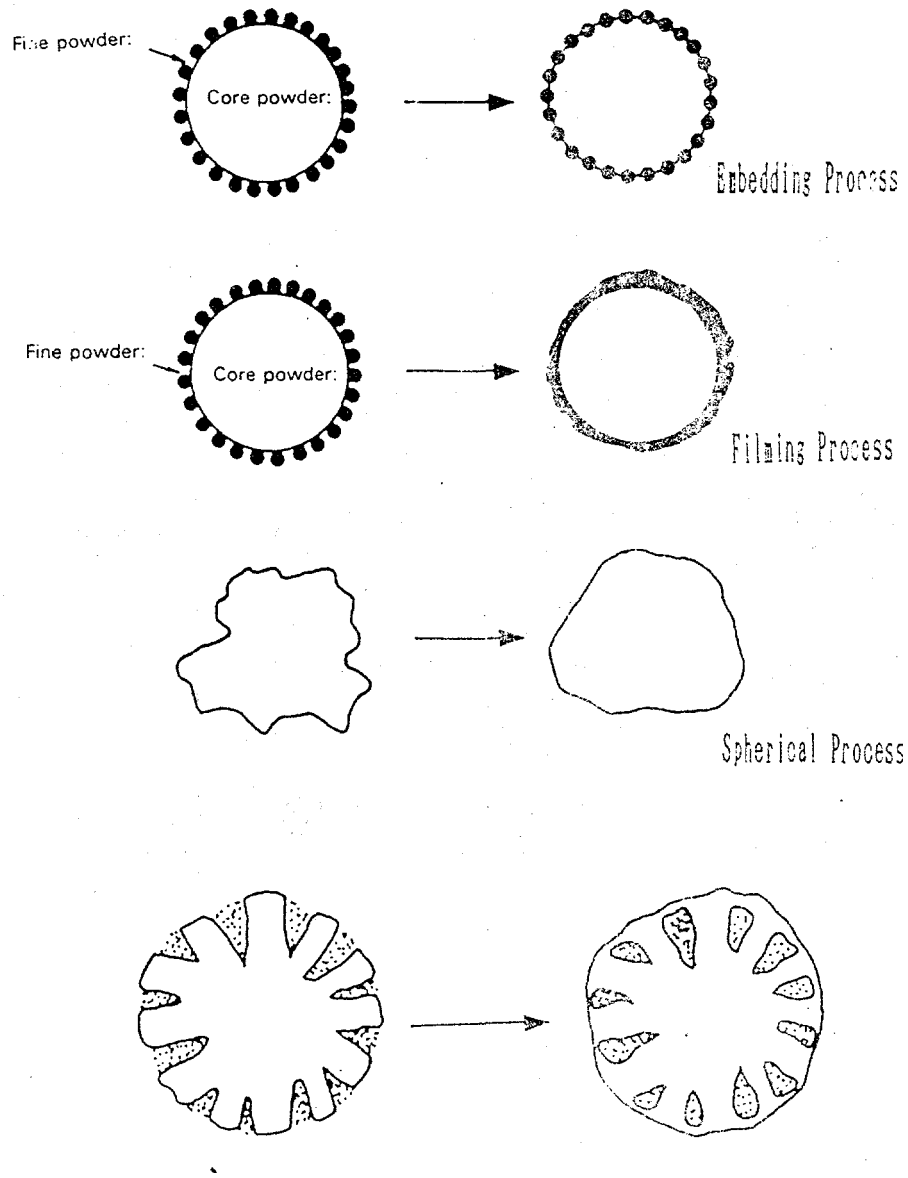


Fig. 23. Powder surface modification technology

2. 화학적 방법에 의한 표면개질

(1)실험방법

Stearic acid ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$ = 284.49 , melting point : 64 - 70.0℃ neutral oil : to pass test, mineral acid : to pass test, ignition residue (as sulfate) : below 0.1%) 및 Paraffin(C_nH_{2n+2}, 고체비중 약 0.9)을 용매중에 녹인후 graphite미립자의 표면 위에 dopping시켜서 표면coating하였다.

Stearic acid를 녹이는 용매로는 약간 가열된 아세톤을 사용하였다. Paraffin의 경우는 melting point가 60~62℃인 것을 Ethyl alcohol에 녹여서 사용하였다. coating재로 사용한 Stearic acid 와 Paraffin은 시료 무게대비 5%~15%까지 첨가량을 변화시키면서 실험하였다.

Stearic acid를 표면개질제로 사용한 이유는 electrical charge distribution 이나, water absorptive capacity 낮게 하여주기 위함이며, paraffin을 표면개질제로 사용한 이유는 초미립흑연 분체가 고기능성 윤활유 첨가제로 투여 될 때 paraffin base의 산업용 윤활유 내에서 친유성을 갖도록 하기 위함이었다. 아래 표는 당 연구소에서 제조한 초미립흑연분체를 산업용 오일속에 첨가한후 첨가한 흑연 분체의 양 및 압력 변화에 따른 유막이 파괴실험을 ASTM D-3233법에 의하여 국내 대기업 윤활유 연구소에 의뢰하여 과거 연도에 얻은 실험 결과이다.

Charateristics	Test Method	Results		
		I	II	III
Falex Wear, kg	ASTM D-3233	100↓	430	900

- sample I : base oil P-31 : 100wt%
- sample II : base oil P-31 : graphite = 98 : 2wt%
- sample III : base oil P-31 : graphite = 95 : 5wt%

위 표에서 보는 바와 같이 흑연이 첨가되지 않은 base oil-31은 falex wear 100kg이하에서 유막이 파괴 되지만 base oil-31에 2%의 흑연을 첨가하여 주면 유막파괴 점이 400kg, 5%첨가시 900kg으로 상승하여 탁월한 기능성이 부여되었음을 알 수 있다. 이 실험에 사용한 시료는 표면처리가 되지 않은 것으로 윤활유 내에서의 친유성, 분산성 등은 고려하지 않은 것 이다.

그러나 실제 사용할 때에는 이러한 것들이 윤활유 내에서 아주 중요한 factor로 작용 한다. 따라서 이러한 기능을 부여해 주기 위하여 paraffin으로 표면처리 하였다.

본 실험에서 사용한 시료는 위 표의 극압성 test에서 사용한 시료와 제조 방법 및 입도 분포가 거의 비슷한 평균입도 약 0.8㎛로 초미립분체 이기 때문에 기계적 방법으로 표면처리 하기 위한 core particle 사용하기에는 부적합하다. 이는 coating물(sun particle)질로 사용되는 Stearic acid와

Paraffin입자의 크기를 core particle의 1/10 정도인 0.08㎛ 정도로 가공한 다음에 사용하여야 하는데, 많은 비용과 기술적인 어려움이 있어 화학적인 방법으로 실시하였다. 또한 0.8㎛ 초미립흑연 분체 비중이 작아 물리적 방법은 적당하지 않았다.

(2)실험결과

측정방법으로는 내부마찰계수와 부착력 양자의 영향을 총합하여 안식각으로 표시하는 방법이 있으나 재료의 종류나 입자의 형상 치수 등에 의해 안식각이 동일해도 실용상의 안식각은 동일하지 않는 경우가 있다. 또 다른 측정방법으로는 용기 아래부분에 구멍을 내서 분체를 유출시키고 그 유출속도로 재료의 유동성을 규정하는 방법이 있으나 장치의 형상, 치수의 영향에 따라 결과 값이 달라질 수가 있지만 특정재료에 대하여 특정한 장치를 사용하여 단순 비교하는데는 효과적이다. 진동 스퍼테르법은 금속스퍼테르에 전기적 진동을 주어 분체를 공급하면 유동성이 좋은 분체는 균일하게 떨어지고 유동성이 나쁜 재료는 단속적으로 불균일하게 떨어진다. 이것을 일정한 속도로 이동하는 각구간이 나누어진 상자에 받아 각 구간에 낙하한 분체의 무게를 측정하여 낙하량의 시간적 변동으로 유동성을 표시할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 Stearic acid 와 Paraffin에 의해 표면coating된 흑연 미립자를 물 속에 넣어 부유되는 정도로 coating 효과를 간접적으로 측정하였다. Homogenizer를 이용하여 물속에서 강하게 분산시킨후 침강 혹은 부유되는 정도를 관찰하여 사진 5에 나타내었다. (a)는 Stearic acid 로 coating한 것이며, (b)는 Paraffin으로 coating한 것이다.

(a) Coated with stearic acid

(b) Coated with paraffin

사진 5 Effect of coating with oraanic materials

Stearic acid 와 Paraffin의 coating의 효과에 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. Stearic acid 및 Paraffin의 경우 흑연 미립분체 무게 대비 15%이상은 되어야만 충분한 coating 효과를 얻을 수 있다. 이렇게 많은 양이 있어야만 하는 것은 시료로 사용한 초미립흑연입자의 비표면적(specific surface area = 9.6872 sq.m./cc.)이 매우 크기 때문이다. coating 효과면에서 볼 때 10% 이하에서는 Stearic acid 나 Paraffin의 coating의 효과를 구별하기 힘드나 15% 이상에서는 Stearic acid를 사용한 경우가 약간의 침전물이 생성하나, paraffin의 경우는 침전물이 거의 없음을 알 수 있어 paraffin의 coating 효과가 좋음을 알 수 있다.

제 4 절 기계적 방법에 의한 유기물 표면개질

1. 개요

본 실험에서는 전년도 연구결과를 바탕으로 scale-up test를 위한 장치를 시험설계, 제작하였다.

본 장치는 高速氣流中에서 충격법에 의한 분체/분체계의 표면을 개질하여 주는 system으로 미립 흑연 뿐만 아니라 미립 비금속, 금속, 세라믹 분체를 유기물 혹은 각각의 분체들을 건식방법으로 고속 기류를 이용하여 氣相中에 분산 시켜서 입자의 상호작용 및 충격, 마찰, 전단 등의 기계적 작용을 연속적으로 받아 입자표면을 고르게 한 후 충격량을 주체로 하는 기계적, 열적 에너지 형태로 입자에 부여하여 단시간(1~5분)에 고정화 되는 피막을 형성 capsuling 현상에 의한 표면 coating 및 개질하는 장치로서 Scale-up test용이다.(사진 3)

• 표준사양 - 장 치 외 형 : Table type ,
재 질 : 분체접촉부 : SUS304, Buff #250
전 원 : 220V 60Hz, 100A ϕ3
전원설비용량 : 250KVA
공급압축공기 : P=5kg/cm^2
용 량 : 700 liter/min
connector : 15A socket 1ea

• 제작사양 - ⓐ 처 리 량 : max. 200g/bach

ⓑ 소 요 동 력 : 11kw, 2P, Inverter속도제어

ⓒ 회 전 수 : max. 10,000 rpm (180Hz)

ⓓ 구 동 방 식 : 전기구동축 + "V" pully

ⓔ 공급압축공기 : P=5kg/cm^2 · 전원 : 220V, 60Hz, 100A

ⓕ 안 전 장 치 : front cover open/close확인 limit switch (cover open시 無 動作)

ⓖ 재 질 : 분말접촉부 : SUS304, Buff #250

ⓗ 고주파 모터 : 15HP 220V 2P ⓘ Rotor : SUS304 Φ 250mm/water cooling

ⓘ control panel : 비방폭구조, main breaker, RPM meter, 전류계, Timer, Main전선 : V.C.T 4P-3m

2. 실험 방법 및 결과

초미립흑연 분체의 표면개질 scale-up test 조건은 전년도 기초실험에서 얻어진 최적 조건인 유기물 첨가량 (core particle 무게 대비 10%), 유기물 coating효과를 높여주기위한 표면개질(rotor speed 15,000 rpm) 및 유기물 coating과 capsuling현상을 일으키게 하는 rotor speed 20,000 rpm을 실험 조건으로 고정하여 전년도 연구결과에 대한 재현성과 당 연구팀이 scale-up test용으로 제작한 장치의 효능 및 양산화 가능성을 확인하고자 하였다.

먼저 흑연입자 자체 표면의 형상을 개질하기 위하여 coating제 첨가없이

15,000 rpm에서 표면을 round type으로 개질한 후(사진 6) stearic acid를 첨가하여 1차적으로 흑연 분체와 ordered mixture 상태를 이루게한 다음, 흑연표면위에 stearic acid를 부분 부착시킨 뒤 rotor speed 20,000r.p.m으로 강한 충격을 주어 stearic acid가 coating된 미립의 흑연 분체를 얻을 수 있었다.(사진 7)

이 결과는 전년도 기초연구 결과와 같은 결과로 동일조건에서 scale-up 및 양산화 가능성이 있음을 알 수 있다.

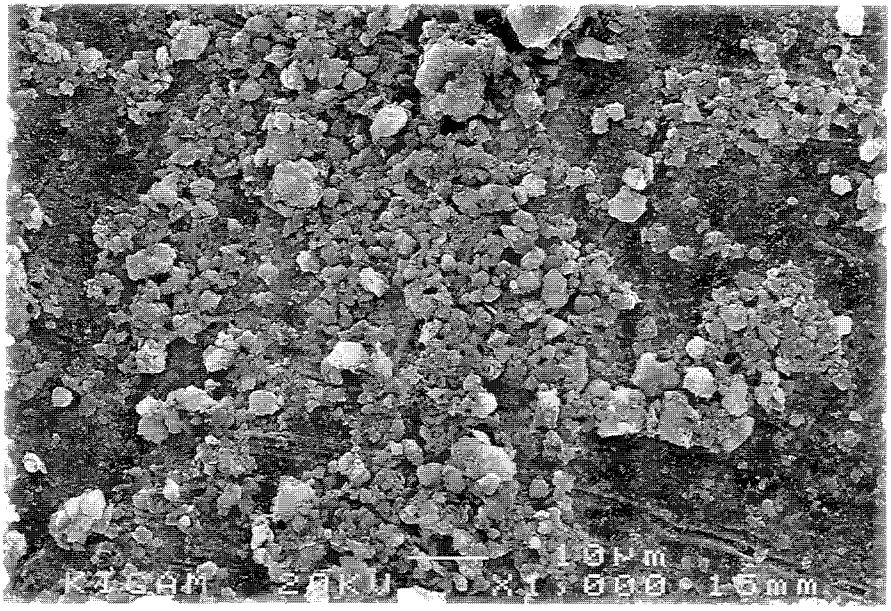


사진 6 Surface modified graphite to round type

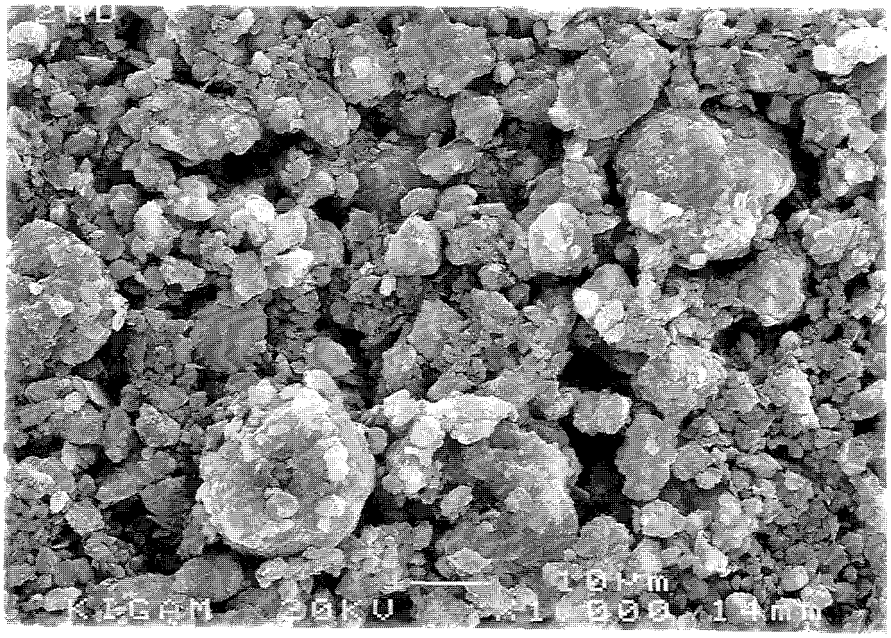


사진 7 graphite coated with stearic acid

제 5 장 결 론

전자파 차폐용도료나 기계오일 혹은 엔진오일에 첨가되어 고기능성을 발휘하는 초미립흑연 분체는 몇가지 필수적인 품질요건을 가지고 있어야 한다. 흑연자체가 가지고 있는 결정학적 특성이 손상되지 않도록 미립화하여 윤활특성 및 전기적 특성이 그대로 유지되도록 하여야 하는데, 이는 매우 어렵다.

따라서 미립화 과정에서 손상된 특성들을 보완하고 또한 극성이 대단히 적은 흑연표면이 액체의 극성 유무에 관계없이 분산이 매우어려워 , 흑연표면의 습윤을 개선하기위해 액체의 표면장력을 저하시키는 계면활성제를 개발하고 또한 흑연표면에 관능기를 생성시키는 산소흡착에 의한 산화처리나 유기물 coating에 의한 내구성의 유기반응층을 형성시켜 표면처리하는 방법을 개발하는 연구에 대한 결론은 다음과 같다.

1) 초미립흑연을 분산시키는데는 pH 10 -11에서 계면활성제로 Lomar D PWA-40 0.3-0.5% 수용액을 사용하는 것이 분산효과가 가장 좋고, 또한 칼슘이나 나트륨 성분이 없기 때문에 전자파 차폐용 도료등에 사용 할 때 최종제품에서 문제를 발생하지 않는다.

2) 윤활제용 및 전자파 차폐 도료용으로 사용하기 위하여 graphite 입자크기를 1㎛이하로 제조하여 윤활유속에 기능성 부여를 위하여 분산시켰을 경우, 흑연표면위에 coating된 Oxygen 함량이 최소 1% 이상, 4wt% 내외가 되도록 하여 윤활유 속에서 분산 특성을 극대화시켜야 한다.

3) 산소나 공기를 이용하여 흑연 초미립 분체 표면위에 산소를 흡착 coating시키는 실험에 대한 종합적인 결론은 흡착에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 흑연미립자에 강한 충격을 주어 산소와의 접촉을 보다 강하게 일으키게 하는 요인인 rotating shaft의 회전속도 (700 r.p.m (Tip speed 3.9m/sec))와 이 조건에서의 반응시간은 30분 이상 이며, 반응온도는 높을수록 좋으나 120℃이면 유기물중에서 초미립흑연 분체가 분산안정성을 유지하는데 필요한 표면산소흡착량 하한값인 3.5%를 충분히 얻을 수가 있다. 이때 반응 용기 내부의 산소 혹은 공기압은 모두 1kgf/cm^{2}이면 충분하며, 또한 산소gas를 이용하는 것보다 압축공기를 이용하여 산소를 흡착시키는 것이 흡착율 면에서는 약간 차이가 있으나 산업현장에서 직접 제조하여 사용할 수있다는 점에서 보다 경제적이다.

4) 윤활유속에서의 흑연입자의 분산 안정성은 graphite의 oxygen content에 크게 좌우되며 graphite의 oxygen함량은 본 실험에 사용한 mill내에서 dry grinding하는 동안 air나 혹은 oxygen의 분압 등을 조절함으로써 가능하였다.

5) 화학적 방법에 의한 Stearic acid 및 Paraffin coating의 경우 흑연 미립분체 무게 대비 15%이상은 되어야만 충분한 coating 효과를 얻을 수 있다. 이렇게 많은 량이 있어야 만 하는 것은 시료로 사용한 초미립흑연입자의 비표면적 (spec. surf. area = 9.6872 sq.m./cc.)이 매우 크기 때문이다. coating 효과면에서 볼 때 10%이하에서는 Stearic acid 나 Paraffin의

coating의 효과를 구별하기 힘드나 15% 이상에서는 Stearic acid를 사용한 경우가 약간의 침전물이 생성하나, paraffin의 경우는 침전물이 거의 없음을 알 수 있어 paraffin의 coating 효과가 좋음을 알 수 있다.

6) 먼저 흑연입자 자체 표면의 형상을 개질하기 위하여 coating재 첨가없이 15,000 rpm에서 표면을 round type으로 개질한 후 stearic acid를 첨가하여 1차적으로 흑연 분체와 ordered mixture 상태를 이루게한 다음, 흑연표면위에 stearic acid를 부분 부착 시킨 뒤 rotor speed 20,000 rpm으로 강한 충격을 주어 stearic acid가 coating된 미립의 흑연 분체를 얻을 수 있었다.

이 연구결과에서 교질흑연 제조를 위한 scale-up 및 양산화 가능성이 있음을 알 수 있다.

參 考 文 獻

1. 김병곤, 최상근, 정종희, "비금속 광물의 초미립 분체제조 연구", 한국자원연구소, 동원세라믹공업주식회사 1995
2. 김병곤, 최상근, 정헌생, "흑연팽창에 의한 불순물 분리특성에 관한 연구" 한국자원공학회지, Vol.30 No.2 / April 1993 , PP 93-101
3. 최상근, 김병곤, 정종희, "흑연의 미립화 연구", 한국자원연구소, 동원 세라믹공업주식회사 1995
4. "신계면활성제" 이상순역, 세화
5. Buckton, G. "Contact angle, adsorption and wettability - A review with respect to powders", Powder Tech., 61(3) : 237(1990)
6. S. Brunauer : The adsorption of gas and vapours, vol. 1, princeton Unv., press 1943.
7. G. M. Schwab : 2nd, Intern. congress of surface activity, vol. 2, p.230, 1952
8. W. D. Hakins, E. C. H. Davies and G. L. Clark : J. Amer. Chem. Soc. 1917, 39. 5411
9. D. H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press (1983), Chapters 10 and 12.
10. 本田宏隆, 小石眞純, "粉體の表面改質による粒子 設計と粒子界面制御," 粉碎, NO 34, 49(1990).
11. "최근 미립자의 특성 평가기술" 분체공학 기술 교육 세미나 강연집, 한국화학공학회, 1995.

12. 김병곤, 최상근, "고기능성 충진제용 고순도 미립 실리카 분체 제조 연구" 1996. 통상산업부.

13. 강석호 "분체공학" 희중당, 1995.

14. 서태수, "기능성 분체재료 설계기술," 기술교육세미나-분체의 물성, 재료 설계와 응용, 현대경영개발원(1990).

15. Masumi Koishi : "Particulate Designs - Particulate interface controlling technology", Funtai to Kogyo, 21(9), 25 (1989).

16. 清山吉雄, "技能性素材の微粒化技術の動向," 工業材料,34(13), 26(1986).

17. 川口春馬, "高分子微粒子の設計," 第 2回 新技術公開セミナー要旨集, 材料技術研究協會, p.20(1986).

18. 字律木弘, "無機粉體の表面處理とその應用," 第 4回 東京談話會(第 64回)講演要旨(1986).

19. 小石眞純, "期待ちれる表面改質技術," 化學處理, NO. 5,33(1987).

20. R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science, volume I, Clarendon press, Oxford(1987), Chapters 6 and 7.

21. P. C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2/e, Marcel Dekker, Inc (1986), Chapters 11 and 12.

22. T.P. Meloy : 'Particle characterization : Future approaches :, Handbook of powder science and technology", Van Nostrand Reinhold Company Inc., p. 69, (1983).

23. Introduction to Colloid and Surface Science, D. J. Shaw, 4th edn, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991

24. Introduction to Colloid and Surface Science, W. J. Popiel, Exposi-

tion Press, New York, 1978

25. Advances in Fine Particles Processing, J. Hanna and Y. A. Attia, Elsevier, New york, 1990
26. Advances in Mineral Processing, P. Somasundaran (ed.), Am. Inst. Min. Engrs, Littleton, Colorado, 1986
27. Solid/Liqukd Dispersions, Th. F. Tadros (ed.), Academic Press, London, 1987
28. M.J.MANKOSA, G.T.ADEL and R.H.YOON, "Effect of Operating Parameters in Stirred Ball Mill Grinding of Coal", Powder Technology, 59 (1989) 255 -260
29. M. Gutcho, "Capsule Technology and Microen-capsulation," NoYes Data Corp., New Fersey, USA(1972).
30. Electrical Phenomena at Interfaces, edited by A. Kitahara and A. Watanabe, Marcel Dekker, Inc (1984), Chapters 2 and 3.
31. Trans. Coun. Acad. Sci. 1876, 3, 491
32. M. L. Corrin, E. L. Lind, A. Roginsky and W. D. Harkins ; J. Colloid Sci. 1949. 4. 485
33. Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic, New York, 1967
34. Kerker, M. "Surface Chemistry & Colloids", Butterworths, Woburn, 1975
35. Valenzuela, "Adsorption equilibrium data handbook", Prentice Hall, New York, 1989

36. Alpay, E. and D. M. Scott, "Adsorbent particle size effects in the separation of air by rapid pressure swing adsorption", Chem. Eng. Sci., 49(18):3059(1944)

37. Brunauer, S., P. H. Emmet and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layer", Journal of American Chemical Society, 60 : 309(1938)

38. Campbell, K. C., and D. T. Duthie, "Surface Area Changes of evaporated nickel Films following Chemisorption", Trans. Farad. Soc., 61 : 558(1965)

39. Carman, I. P. C., and P. B. R. malherbe, "Routine Measurement of Surface Area of paint pigment and Other fine powder", Soc. Chem. Ind., 69 : 134(1950)

40. Dalla Valle, J. M., C. Orr, and H. G. Blocker, "Research on Surface Properties of fine particles", Georgia Institute of Technology, Engng. Expt. Station, 181(1593)

41. Fujihara, Y., and Y. Yoshimura, "Estimation of an adhesion force among particles in graphite powders : electric resistance and effect of relative humidity on the force", 분체공학회지, 16(4) : 192(1975)

42. Jimbo G. and J. Tsubak, "The factors which affect the adhesion force of powder particles", 4th. Int'l Symp. on Agglomeration, Toronto, Canada, 697(1985)

43. Kaiho, M., G. Kurihara, and M. Chikazawa, "Effect of adsorbed water on fluidity of powder particles(part Ⅰ, Ⅱ)", 분체공학연구회지,

12(6) : 324, 328(1975)

44. Lam, K. K, and J. M. Newton, "Effect of temperature on particulate solid adhesion to a substrate surface", Powder Tech., 73(3) : 267(1992)

45. Bruil, H. G., and J. J. Van Artsen, "Determination of contact angles of aqueous surfactant solutions on powders", Colloid Poly. Sci., 252(1) : 32(1974)

研究報告 KR-97(C)-35

非金屬鑛物의 附加價値 向上研究

1997년 12월 일 인쇄
1997년 12월 일 발행

발 행 소 : 대전광역시 유성구 가정동 30
재단법인 한국자원연구소
발 행 인 : 이 경 운

인 쇄 : 태 영 문 화 사