

## 초임계 유체를 이용한 피복형 복합입자의 합성

○류한원, 김정환, 김영도, 신건철

강원대학교 재료공학과

< 초 록 >

CO<sub>2</sub> gas를 초임계상태의 유체로하고 그 용매에 코팅물질인 파라핀을 용해시켜 초임계 분출법(RESS)에 의해 핵입자 코팅을하여 복합입자를 제조하였고 그 용출 특성을 고찰하였다. 핵입자로는 입도분포가 다른 Glass beads, Brilliant Blue(이하 BB)를 피복한 Glass beads, 분무건조법으로 제조한 염기성 탄산마그네시아의 Microcapsule(이하 MHC MC)을 사용하였다.

제조된 복합분체 표면을 SEM으로 관찰하였고 FT-IR을 사용하여 표면의 성분분석을 하였다. BB로 피복시킨 Glass beads는 Spectrophotometer로 BB가 용출되는 시간을 측정하였고 AA로 MHC MC중 Mg<sup>2+</sup> ion의 용출특성을 조사하였다.

FT-IR 분석 결과 표면에 파라핀이 코팅되었음을 확인하였고 Spectrophotometer의 측정 결과 코팅전후 BB의 용출시간은 각각 30sec, 6hr으로 코팅한 시료의 용출시간이 더 길었다. AA 분석결과 코팅전과 코팅후 반응벽에서 포집한 경우, 반응부에서 포집한 경우 각각의 Mg<sup>2+</sup> ion의 release time이 7min, 26min, 30min으로 반응부에서 포집한 시료의 용출특성이 제일 우수하였다.

### 1. 서 론

세라믹스가 신소재화 되기 위해서 기존에는 미세화에 초점을 맞추어 분체의 연구가 이루어졌으나 근래에는 분체 자체의 기능성에 중점을 두어 연구되고 있으며 더욱이 현재 동향은 단분산화, 표면개질, 복합화라 할 수 있다[1].

최근에는 종래의 방법으로 제조된 분체를 이용해서는 각종 제품의 성능을 향상시키는 것이 곤란하다는 인식하에 분체의 표면을 개질하여 고기능의 제품을 제조하거나 특히 분체자체로써 기능을 갖도록 하는 연구가 여러 분야에서 주목받고 있는 실정이다[2].

표면을 개질하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 그 중에서 입자 코팅은 입자 표면에 적당한 물질을 피복시키는 것으로 부식 방지, 흡착 방지, 빛에 의한 열화 및 마모 방지나 용해 속도의 제어 등 목적에 맞는 표면 개질을 행하는 기술로써 최근에는 화학공업, 식품공업, 특히 농업이나 의약분야에 널리 이용되고 있다[3].

입자를 코팅하는 방법에는 크게 기상법, 액상법, 고상법, 표면 코팅법, 조립법으로 나눌 수 있다. 그 중에서도 유동층에 의한 코팅 방법은 핵입자를 열풍으로 유동시키고 그 위에 코팅 물질을 분무하여 핵입자에 부착시키고 그것을 건조하여 피막을 형성하는 새로운 process로써 대량 생산이 가능하다는 장점을 갖고 있다[1].

그러나 분무 액적이 핵입자에 도달하기 전에 건조되면 코팅막을 형성하기 어렵고 반대로 건조가 늦어지면 핵입자끼리 응집이 일어나 성장하여 응집덩어리가 형

성된다는 단점이 있다[3]. 그러나 초임계 분출법에서는 응축상이 존재하지 않는 건조한 상태에서 조작할 수 있기 때문에 유동화시킬 수 있는 입자라면 모두 코팅이 가능하고 상기한 바와 같은 광범위한 공업적 응용이 기대된다[3].

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험장치 및 방법

실험에 사용한 장치의 개략도는 Fig.1과 같다. 본 연구에서는 핵입자로서 입도 분포가 다른 두 종류의 Glass beads(500~590 $\mu$ m, 74~149 $\mu$ m)와 Brilliant Blue(이하 BB)를 피복한 Glass beads, 분무건조법으로 합성한 Magnesium hydroxide carbonate의 Microcapsule(이하 MHC MC)을 사용하였으며 코팅 물질로는 파라핀을 사용하였고 그 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

위와 같은 조건으로 각각의 핵입자를 코팅하였으며 SEM으로 각 표면 형상을 관찰하였고 FT-IR을 사용하여 코팅 표면의 성분분석을 하였다. 특히 Ex-4 경우 수용액중에서 BB의 용출시간을 측정하기 위해 Spectrophotometer를 사용하였으며 Ex-5의 경우는 0.2g을 500ml Buffer solution 속에 넣어 시간에 따른 Mg<sup>2+</sup> ion의 용출특성을 AA로 측정하였다.

### 2.2 분무 건조법에 의한 MHC MC의 제조

분무건조법에 사용한 장치도를 Fig. 2에 나타내었으며 Table 2는 원료의 properties를 Table 3은 실험 조건을 나타내었다.

현탁액이 30%정도 open된 Tube pump로 이송된 후 Automizer에서 12,000rpm의 속도로 회전시키면서 분무하면 가열공기에 의해 현탁액은 건조되어 미립의 MHC MC를 포집부에서 회수하게 된다. 핵입자로 사용된 MHC MC의 Core/Shell의 체적비는 0.34/0.66이었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 코팅전후의 SEM사진으로 서로 다른 morphology를 보이고 있는데 파라핀이 입자 표면에 코팅된 것이라고 사료된다. Fig. 4는 FT-IR band로 코팅을 한 경우는 모두 비슷한 주파수에서 C-H band를 나타내므로 표면에 파라핀이 코팅되었음을 알 수 있다. Fig.5는 Spectrophotometer 측정결과로 BB가 100% 용해되는데 소요된 시간이 코팅 전후 각각 30초, 6시간이었다. 이는 입자 표면에 파라핀이 코팅되어 BB의 용해 속도를 지연시킨 것이라 생각된다. Fig. 6은 AA 측정결과로 Release time( $t_{50}$ )을 구한 것이다. 코팅전, 반응벽에서 포집한 경우, 반응부에서 포집한 경우의 Release time( $t_{50}$ )은 각각 7분, 26분, 30분으로 반응부의  $t_{50}$ 이 제일 우수하였다. 이는 코팅이 균일하였기때문이라고 사료된다.

## 4. 결 론

상기의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초임계 분출법에 의한 입자의 코팅이 가능하였다.

2. SEM 사진에 의한 표면관찰 결과 MHC MC를 coating한 경우 반응벽에서 포집한 시료보다 반응부에서 포집한 시료의 coating이 균일하였다.
3. Brilliant blue가 100% 용해되는데 소요되는 시간은 coating 전후 각각 30sec, 6hr으로 coating한 경우의 용출 특성이 우수하였다.
4.  $Mg^{2+}$  ion의 용출특성을 조사한 결과  $t_{50}$ 은 coating하지 않은 경우, 반응벽에서 포집한 경우, 반응부에서 포집한 경우 각각 7min, 26min, 30min으로 coating후의 용출특성이 coating하지 않은 경우보다 우수하였고, 반응부에서 포집한 경우의 용출특성이 가장 우수하였다.

### 참 고 문 헌

- 1) 北條純一, 機能粉体を作る-粒子設計と新しい機能, NEW CERAMICS, 9, 45~51 (1990).
- 2) 정철원, 허화범, 박종현, 신건철, 기능성 미분말 제조 공정에 관한 연구 :  
I. 분무 건조법에 의한 Microcapsule 제조, Journal of KACG, 6(4), 521~531 (1996).
- 3) 峯尾知子, 堤敦可, 吉田邦夫, 超臨界噴出法による流動層コーティングプロセスの開発, ケミカル・エンジニアリング, 11, 14~18 (1994).
- 4) 山田則行, 安部英一, 廣末英晴, 大小二成分粒子懸濁液の噴霧乾燥による無機質殻マイクロカプセルの製造と製品特性, 化學工學論文集, 18(6), 781~789 (1992).

Table1 Condition of Experiments

No	Core Particles	Particie Size Distribution ( $\mu m$ )	CO2 flow rate ( $\ell / min$ )	Inner Temp. ( $^{\circ}C$ )	Reaction time (min)
Ex-1	Glass beads	500~590	1.4	40	20
Ex-2	Glass beads	500~590	7	41.8	60
Ex-3	Glass beads	74~149	7	42.5	60
Ex-4	Glass beads covered with BB	500~590	7	45.1	60
Ex-5	MHC MC	44~149	2.1	34.2	90

Table2 Properties of Raw Materials for MC

Materials		Mean Particle Size (nm)	Solid Concentration (wt%)	Density ( $g/cm^3$ )	Volumn Fraction
Shell	Si500	6	29.6	2.5	0.54
	Si80P	80	39.6	2.1	0.12
Core	SiC#4000	6	.	3.2	0.14
	MHC	2,000	.	2.16	0.20

Table3 Condition of Experiment in Spray Drying

Automizer revolutions (rpm)	Inlet Temp. ( $^{\circ}C$ )	Outlet Temp. ( $^{\circ}C$ )	Roller Pump open limit(%)	Tube ID (mm)
12,000	105	86	30	5

96 초임계 유체를 이용한 피복형 복합입자의 합성

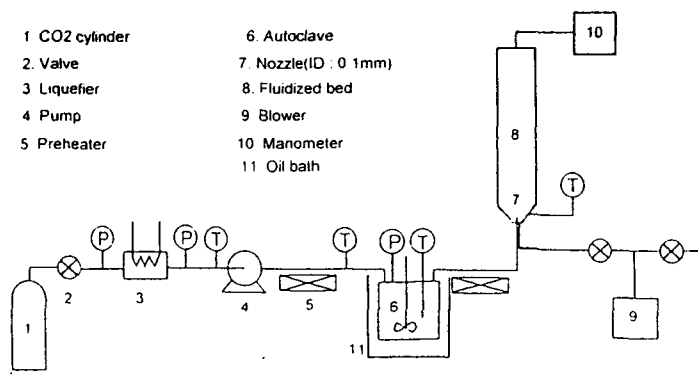


Fig. 1 Experimental Apparatus

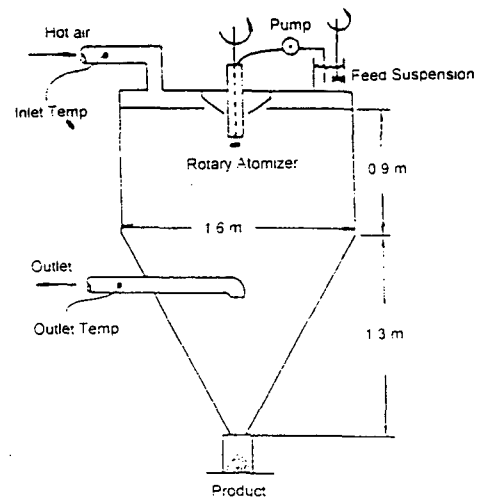


Fig. 2 Schematic diagram of co-current spray-dryer

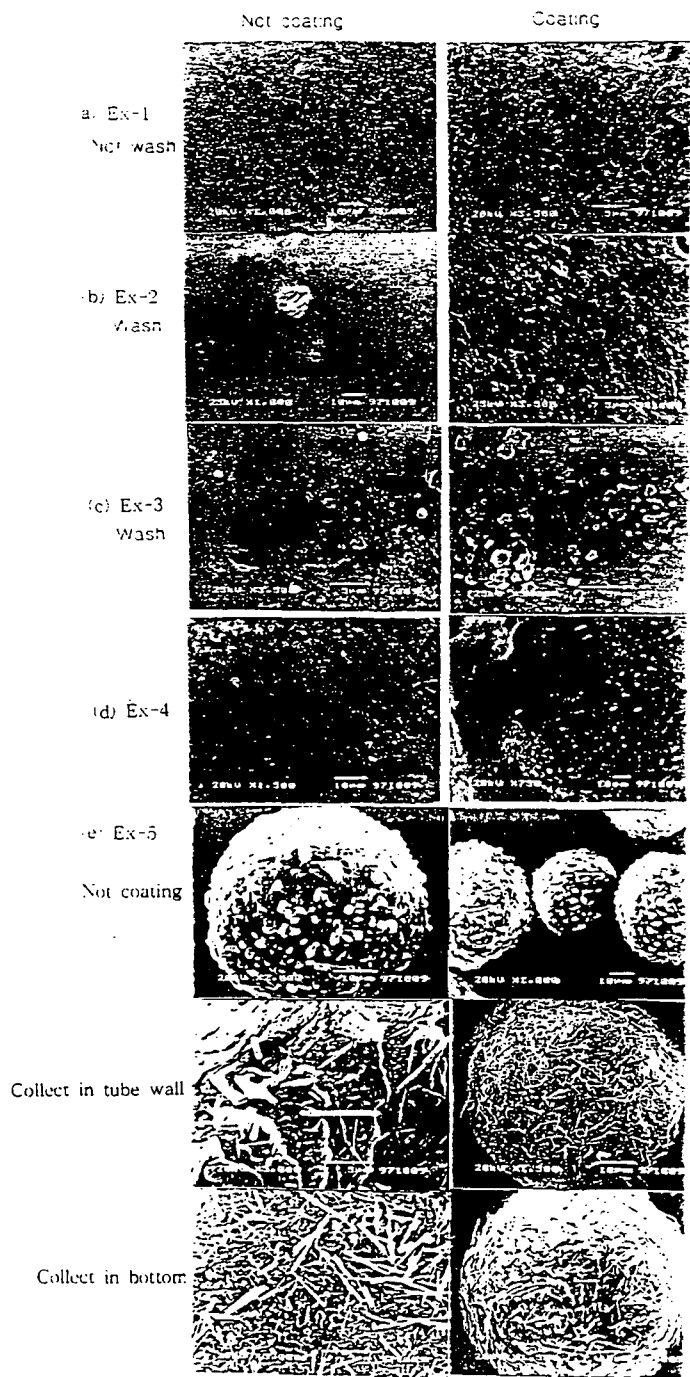


Fig. 3 SEM photograph

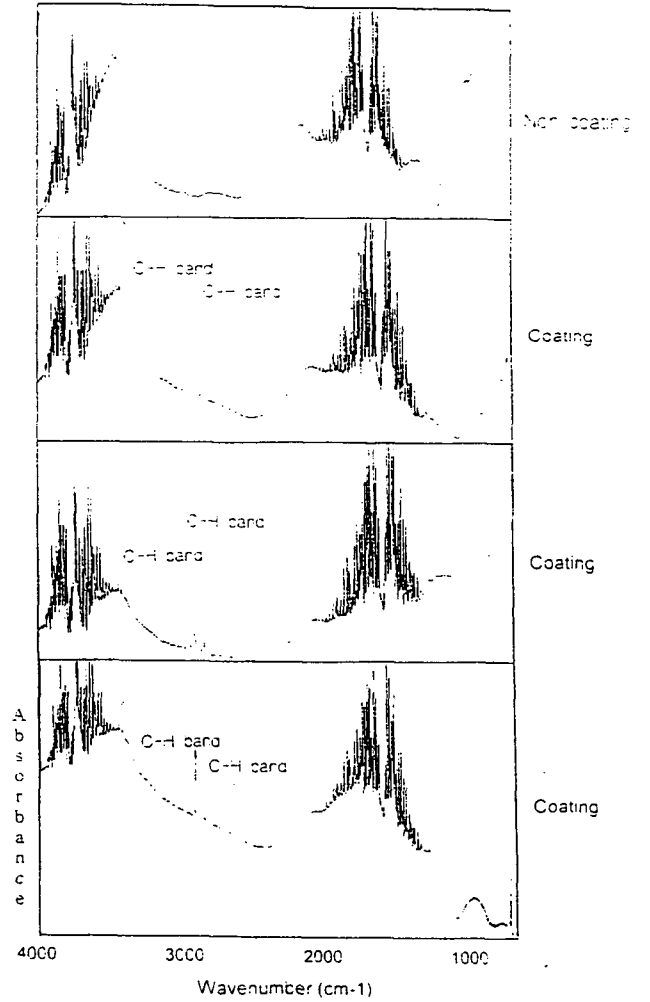


Fig. 4 FT-IR band of glass beads

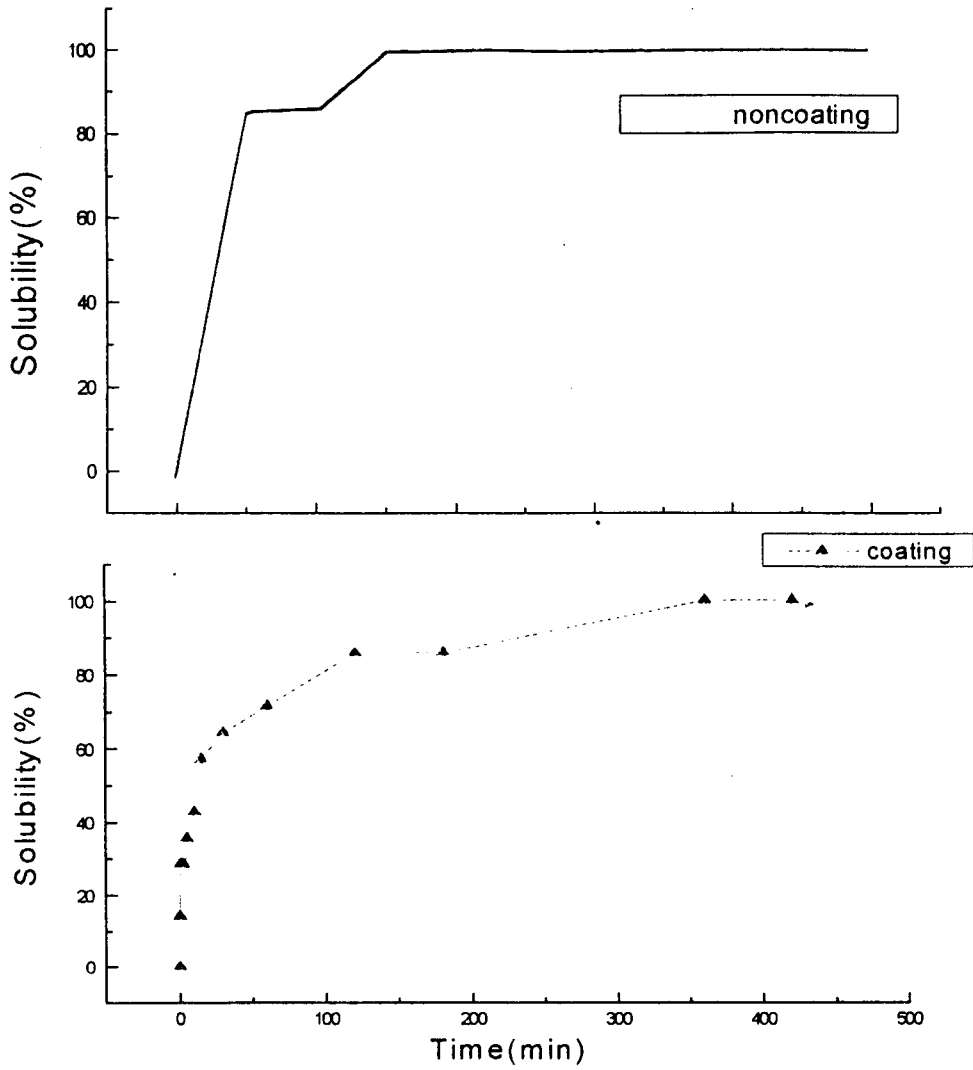


Fig. 5 Desolution curve of BB in H<sub>2</sub>O

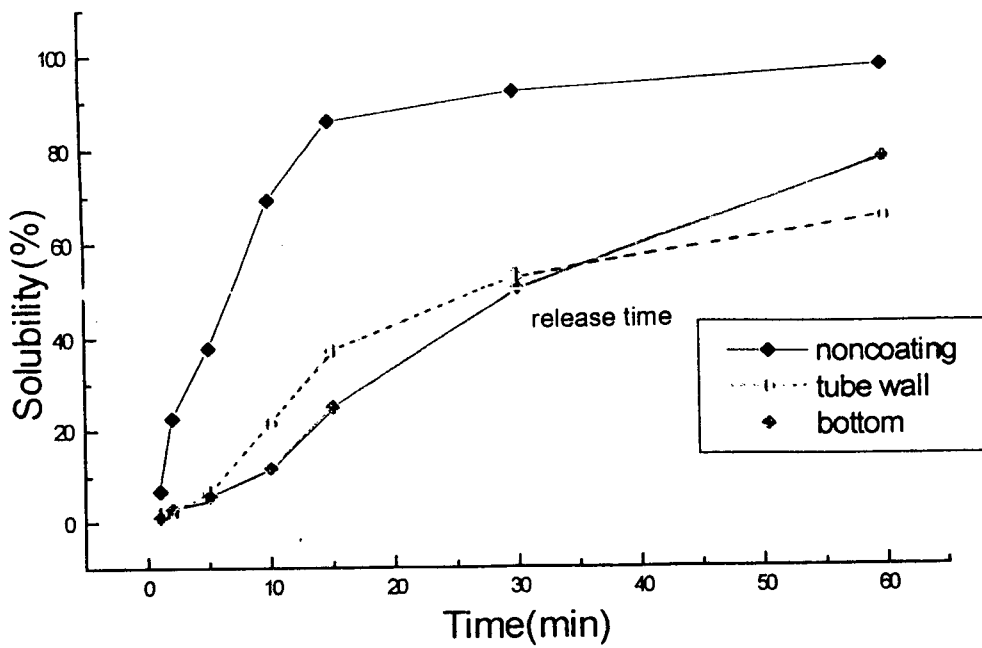


Fig. 6 Release time of Mg<sup>2+</sup> ion desolving