

분체층 내 액체 침투 속도의 해석에 대한 분체 표면 성질의 평가 :  
(3) 표면에너지와 산·염기 평가

하중학\*, 최우식<sup>1</sup>

부산대학교 제약학과<sup>1</sup>, 대학원 학과간 분체공학협동과정  
(blacksky@hananet.net\*)

Evaluation of solid surface properties by analysis of liquid penetration rate in tbtet :

(3) Free surface energy and acid-base of analysis

Jong Hak Ha\*, Woo Sik Choi<sup>1</sup>

Dept. of Pharm. Manuf.<sup>1</sup>, Interdisciplinary Program in Powder Technology, Graduate  
School, Pusan National University  
(blacksky@hananet.net\*)

서론

분체를 다루는 분야에 있어서 분체의 표면성질의 판단은 아주 중요한 사항이다. 본 연구에서는 분체의 표면성질을 평가하기 위해서 Washburn식과 wicking법을 사용하여 접촉각을 구하고 이 값으로부터 표면장력을 구한다. 이 때 구해진 표면장력 값  $v_s$ 를 극성성분  $v_s^p$ , 분산성분  $v_s^d$ 로 나누어서 해석하고, 나아가서 산성 부분  $v_s^+$ , 염기성 부분  $v_s^-$ 로 나누어 해석함으로써 분체 표면성질의 종합적 평가를 시도하였다. 이번 측정에는 난용성 의약품인 DDB, UDCA, Phenytoin등을 사용하여 표면장력 및 산·염기 성분을 구하고자 한다. 측정용 액체는 Octane, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub>, DMF, Ethylene Glycol, Formamide, Water를 사용하였다.

Washburn식으로부터 OWRK의 식의 정리

분체층 중을 액체가 침투할 때, 그 침투 속도는 Hagen-Poiseuille식으로부터 다음과 같이 나타내진다<sup>1)</sup>.

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

여기서  $r$ 은 분체층 내의 입자가 형성하는 모세관 반경,  $l$ 은  $t$ 시간에 액체가 분체층을 침투하는 거리,  $\eta_L$ 은 매액의 점도,  $\Delta P$ 는 이 계에 작용하는 압력이다.

$\Delta P$ 는 일반적으로 바깥으로부터의 압력,  $\Delta p$ 와 표면장력에 의한 젖음의 효과로 나눌 수 있으며, 다음 식으로 나타낸다.

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

여기서  $\gamma_L$ 은 매액의 표면장력,  $\theta$ 은 매액과 고체표면이 이루는 접촉각이다.

(1), (2) 식에서 침투 속도  $u$ 는

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

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

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

으로 되며, (4)식을 Washburn식으로 불리고 있다<sup>2)</sup>.

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

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

식(5)를 식(4)에 대입해서 풀면

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

이 되고, 이 식을 다시 정리해서 풀면

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

여기서  $c = \pi^2 r^5 n^2 / 2$ 로 정의되는 장치상수,  $\rho$ 는 액체의 밀도이다.

또한 다음과 같은 액체 및 고체의 표면장력 또는 표면에너지 관계식을 식(8)~(14)와 같이 표시할 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{Young Eq.}) \quad (8)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p, \quad \gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (\text{Fowkes Eq.}) \quad (9),(10)$$

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (\text{Dupre Eq.}) \quad (11)$$

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (\text{Young - Dupre Eq.}) \quad (12)$$

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{Owens - Wendt Eq.}) \quad (13)$$

다시 식(12)과 식(13)를 이용해서 정리하면, 식(14)의 Owens · Wendt · Rabal · Kaelble 의 식이 된다<sup>3)</sup>.

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (\text{OWRK Eq.}) \quad (14)$$

\* $\gamma_L$  : surface free energy of the liquid(N/m)

\* $\gamma_S$  : surface free energy of the solid(N/m)

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

\*  $\gamma^p$  : Polar part of surface free energy

\*  $\gamma^d$  : Dispersive part of surface free energy

실험 데이터의 식(14)에 의한 회귀 분석에서 기울기와 절편 값으로부터 시료의 표면장력의 극성부분과 분산부분을 구분하여 구할 수 있다.

### 실험장치 및 방법

젖음성 측정장치는 전자저울(0.00), 잽(손잡이를 한바퀴 돌릴 때 약 5 mm 움직임), cell(스테인레스), 여지(2호), dish를 사용하였다.

측정 시료로서는 난용성 약제인 DDB(Biphenyl Dimethyl Dicarboxylate;  $x_{50}=26.23 \mu\text{m}$ ,  $1.45 \text{ g/cm}^3$ )와 Phenytoin( $x_{50}=33.63 \mu\text{m}$ ,  $1.27 \text{ g/cm}^3$ )을 사용하였다.

측정 시 사용한 용액은 Table 2에 나타내었다.

여지는 시료가 세는 것을 막기 위해 cell 아래쪽에 단단히 고정시켰다. 분체층의 내부

고조를 일정히 하기 위해 tapping 실험을 Multi Tester를 사용해서 10 mm의 높이로 500 회 하였다. 용액은 비이커에 약 20 ml 채웠다. 그 후 cell을 용액에 3 mm 정도 담겨진 상태로 측정하였고, 측정시 온도는 실온(약 20°C)로 하였다.

Table 1. Properties of matter of liquid

Liquid	SFT (mN/m) (1.77 mm <sup>2</sup> )	Disperse (mN/m)	Polar (mN/m)	Viscosity (mPas)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$\sqrt{\gamma^p/\gamma^d}$ (-)
Octane	21.8	21.7	0	0.542	0.703	0
Tetrachloromethane (CCl <sub>4</sub> )	27.0	26.7	0.3	0.969	1.594	0.1060
Dichloromethane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	28.6	26.5	2.1	0.437	1.327	0.2815
Nitroethane (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> · NO <sub>2</sub> )	31.9	27.5	4.4	0.720	1.045	0.4000
N,N-Dimethylformamide	37.1	29.0	8.1	0.899	0.949	0.5285
Ethylene Glycol	48.3	29.3	19.0	21.810	1.109	0.8053
Formamide	58.2	28.7	29.5	3.812	1.133	1.0138
Water	72.8	26.0	46.8	1.002	0.998	1.3416

**연구결과 및 고찰**

1) 각 용액의 기준에 따른 DDB의 cosθ값과 식(14)의 X, Y값.

Table 2. DDB

liquid	W <sup>2</sup> /t (g <sup>2</sup> /s)	c (cm <sup>5</sup> )	cosθ (-)	θ (°)	X	Y
Octane	0.00432	2.175E-6	1	0	0	4.669
CCl <sub>4</sub>	0.00859	2.106E-6	0.576	54.827	0.106	4.118
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.00243	2.106E-6	0.100	84.262	0.282	3.056
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub>	0.00335	2.106E-6	0.329	70.793	0.400	4.402
DMF	0.00216	2.106E-6	0.276	73.985	0.528	4.395
Ethylene Glycol	0.00044	2.106E-6	0.763	40.280	0.805	7.865
Formamide	0.00184	2.106E-6	0.445	63.550	1.014	7.851

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

2) 식(14)의 회귀 분석에서 구한 DDB의 자유 표면에너지 값

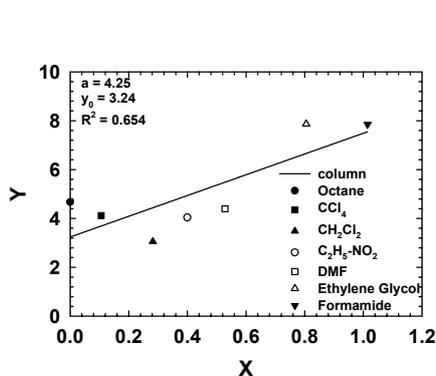


Fig. 1. DDB

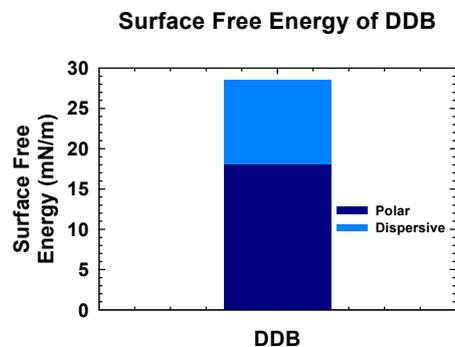


Fig. 2. Polar=18.06 mN/m  
Dispersive=10.50 mN/m

3) 각 용액의 기준에 따른 Phenytoin의  $\cos\theta$  값과 식(14)의 X, Y 값.

liquid	$W^2/t$ (g <sup>2</sup> /s)	c (cm <sup>5</sup> )	$\cos\theta$ (-)	$\theta$ (°)	X	Y
Octane	0.00889	4.528E-6	1	0	0	4.669
CCl <sub>4</sub>	0.03022	4.528E-6	0.943	19.502	0.106	5.073
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.03734	4.528E-6	0.716	44.308	0.282	4.766
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NO <sub>2</sub>	0.02026	4.528E-6	0.925	22.354	0.400	5.860
Ethylene Glycol	0.00116	4.528E-6	0.942	19.645	0.805	8.665
Formamide	0.00496	4.528E-6	0.559	55.045	1.014	8.476

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

4) 식(14)의 회귀 분석에서 구한 Phenytoin의 자유 표면에너지 값.

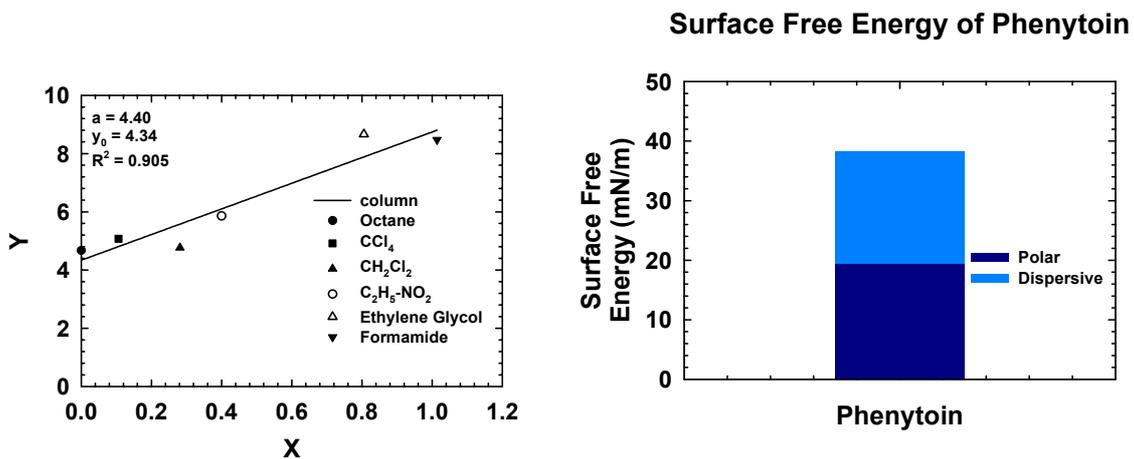


Fig. 3. Phenytoin

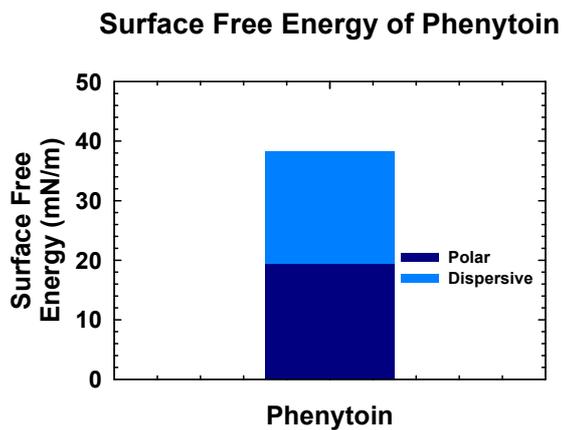


Fig. 4. Polar=19.36 mN/m  
Dispersive=18.84 mN/m

### 참고문헌

- 1) Kurematsu, K., Wada, M. and Koishi, M. : ZAIRYO GIJUISU, Japan, 5(1), 34 (1987).
- 2) Seung-Baik Rho, Wonsool Ahn, and Mi-Ae Lim : Polymer(Korea); Vol. 21, No. 1, 103-111(1997).
- 3) Wu, W., Giese, R. F. and van Oss, C. J. : *Powder Technology*, **89**, 129(1996)
- 4) Seung-Baik Rho, Mi-Ae Lim : HWAHAK KONGHAK; Vol. 36, No. 2, April, 1988, 215-222 (1988).