

접촉각 측정에 의한 분체 PMMA에 대한 수용액의 흡착 특성과 임계표면장력 예측

노 승 백[†] · 안 원 술 · 임 미 애

계명대학교 화학공학과
(1996년 11월 16일 접수)

Estimation of Critical Surface Tension and Adsorption Characteristics of Aqueous Solution on PMMA Powder by Measuring Contact Angle

Seung-Baik Rho[†], Wonsool Ahn, and Mi-Ae Lim

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea
(Received November 16, 1996)

요 약: 고분자 고체의 표면 특성을 결정짓는 임계표면장력 (γ_c)을 고체와 여러 유기액체들과의 접촉각 측정으로부터 예측하였다. 분체 PMMA와 표면장력 값이 다른 유기액체들과의 접촉각을 Washburn식을 기본으로 한 wicking법으로 측정하였으며, 필름형태의 PMMA에 대한 유기액체와의 접촉각과 일치하는 결과를 얻었다. 측정된 접촉각으로부터 분체 PMMA의 γ_c 는 Gibbs 흡착 등온식과 Zisman plot으로 예측하였다. γ_c 는 물분율에 따른 메탄올 수용액, 에탄올 수용액에 대해서는 각각 23.7, 26.3 mN·m⁻¹를 얻었으며, 분산액체들에 대해서는 43.6 mN·m⁻¹의 결과를 얻었다. 사용된 액체의 분자구조와 성질에 따라 각기 다른 γ_c 값들을 얻었으며, 이로부터 메탄올, 에탄올 분자의 알킬기가 소수성의 PMMA 표면에 흡착 배열하고 친수성기가 고체 표면 바깥쪽으로 배열하게 되어 물과의 상호작용을 일으킴으로써 접촉각과 γ_c 가 감소됨을 유추할 수 있었다. 또한, 분체 PMMA에 대한 메탄올 수용액, 에탄올 수용액 및 분산액체들의 접촉각으로부터 고체의 표면 성질인 상호작용 매개변수 (Φ_G)와 점착일 (W_A)을 결정하였다.

ABSTRACT: Critical surface tension (γ_c) is one of the important surface characteristics of solid polymers. The contact angle on powder polymethylmethacrylate (PMMA) was measured by wicking method on the base of Washburn equation for several liquids with different surface tensions. The measured values were comparable that of the film type contact angle measurement. The values of γ_c of powder PMMA estimated by Gibbs adsorption isotherm and Zisman plot were 23.7 mN·m⁻¹ for methanol aqueous solution, 26.3 mN·m⁻¹ for ethanol aqueous solution, and 43.6 mN·m⁻¹ for dispersion liquids, respectively, showing different values depending on molecular structures and characteristics of liquids used for contact angle measurement. From the results of γ_c values, it was considered that adsorption of organic molecules occurred at the solid polymer surface, leading to decrease in contact angle and γ_c because of increase of interaction with water. The interaction parameter (Φ_G) and work of adhesion (W_A) were also determined for powder PMMA.

Keywords: contact angle, wicking method, Zisman plot, critical surface tension, adsorption.

서 론

고분자 고체의 표면특성을 결정 짓는 임계표면장력 (γ_c)은 여러 유기액체들과의 접촉각 (θ) 측정에 의해 예측할 수 있다. 1987년 Saito는 한 고체와 여러 가지 액체와의 접촉각을 측정하여 액체의 표면장력 (γ_L)에 따른 $(1 + \cos \theta)$ 의 그림으로부터 γ_c , 고체의 표면자유에너지 (γ_s), 상호작용 매개변수 (ϕ_G), 점착일 (W_A), 고체-액체간의 계면장력 (γ_{SL})을 예측하는 방법을 제안하였다.^{1,2}

액체의 고체 고분자 표면에 대한 적심 (wetting) 정도를 알기 위한 방법으로서 고체와 액체간의 접촉각을 측정하게 되는데, 액체 분자들이 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 계면에 선택적으로 흡착하여 접촉각 (θ)과 임계표면장력 (γ_c)값에 영향을 미친다. 특히, 물은 대개의 고분자 표면에 대한 적심 정도가 좋지 않기 때문에 알코올 수용액을 사용함으로써 알코올 분자들이 고체 표면에 흡착하여 적심 정도를 좋게 하는 것으로 잘 알려져 있다. Gutowski와 Murphy 등은 접촉각 측정에 알코올 수용액을 사용하여 필름 형태의 고분자 고체의 예측한 γ_c 값은 대략 $26 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 로서 순수 액체들만을 사용하였을 때의 γ_c 보다 더 작은 값을 얻었다.^{3,4} 그들은 이러한 이유로써 수용액 중의 유기용매가 고체 표면에 흡착하고, 흡착된 유기 용매 중의 친수성기가 물과의 상호작용을 증가시키기 때문인 것으로 설명하였다.

Fowkes와 Harkins는 paraffin표면에서 butanol, butyric acid, butylamine수용액의 접촉각에 대한 연구로부터 수용액의 친수성기가 고체 표면에 배열하여 표면에 선택적으로 흡착함을 예측하였다.² 또한, Burnett와 Zisman은 polytetrafluoroethylene (PTFE)과 polyethylene (PE)에서 다양한 수용액에 대한 연구를 하였는데, Zisman plot으로 예측된 γ_c 는 고체의 표면 성질과 사용된 액체의 분자 구조에 영향을 받게 됨을 발표하였다.² Dann은⁴ polyperfluorobutene (PPFB), polystyrene (PS), PMMA, PE, paraffin wax 등 여러 고분자 필름 표면에 에탄올 수용액을 포함한 여러 수용액과의 접촉각을 측정하였는데, 그 결과 PTFE 고분자 필름 표면을 제외하고는 액체 수용액으로부터 예측한 γ_c 는 순수 액체들로부터 예측한 γ_c 보다 더 작은 값을 보였다.

실제적으로 분체 형태의 고분자 표면에 대한 용액의 접촉각 측정 연구는 많지 않다. 일반적으로 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 고분자를 필름형태나, 판 모양으로 만든 후 면 (face) 접촉각 측정법, captive bubble법 또는 Wilhelmy slide 법으로 측정하나, 분체 형태의 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 이러한 방법으로 측정이 불가능하다. 그래서, 최근 분체 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 Washburn식을 기본으로 하는 wicking법이 사용되고 있다.⁵

본 연구에서는 분체 형태의 고분자 PMMA에 대한 물분율에 따른 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과의 접촉각과 분산액체 (비극성분자들로서 분자들간에 작용하는 힘이 분산력 (van der Waals force)에 크게 영향을 받는 표면장력 값이 서로 다른 액체)들과의 접촉각을 wicking법을 사용하여 측정하였으며, 이로부터 Gibbs 흡착등온식과 Zisman plot을 이용하여 분체 PMMA의 γ_c 를 추정하였다. 실험에 의한 분산액체들과 분체 PMMA의 접촉각과 문헌치에 수록된 필름 형태의 PMMA의 접촉각을 서로 비교하였다. 또한, 고체 PMMA 표면에 메탄올, 에탄올 분자들의 유기 용매가 흡착함으로써 접촉각과 γ_c 값이 어떻게 변화되는지를 살펴보았다. 그리고, 분체 PMMA와 메탄올, 에탄올 및 분산액체들간의 상호작용 매개변수 (interaction parameter)와 점착일 (work of adhesion)과의 관계를 규명하고자 하였다.

이론적 배경

분체의 접촉각 측정. Washburn식을 기본으로 하는 wicking법은 면 (face) 접촉각 측정기로 측정이 어려운 분체 및 섬유와 같은 물질의 접촉각을 결정하는데 사용되는 방법이다. Wicking법은 고체의 충전층 내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 흐름 속도를 결정함으로써 분체와 액체의 접촉각을 측정하는 방법이고, 이 때 다음의 Washburn식이 적용된다.⁵

$$h^2 = \frac{t \cdot R \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{2\eta} \quad (1)$$

여기서, h 는 시간에 따라 상승하는 액체 높이, (cm), R 은 충전입자 사이의 세공평균반경 (cm),

γ_{LV} 는 액체의 표면장력 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), η 는 액체의 점도 (cP)이다.

접촉각을 측정할 때, 다음과 같은 가정을 한다. 즉, 분체 크기와 채움 정도는 일정하며 충전관을 통과하는 액체는 난류흐름이고, 중력은 무시한다. 이 때 시간 (t)에 따른 충전층의 분체를 적시는 액체의 질량 (m)을 측정하는 수정된 Washburn식은 다음과 같다.⁶

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{\eta} \quad (2)$$

여기서, c 는 적심 상수로 입자크기와 충전층 내에 채워진 분체의 채움 정도에 따라 달라진다. 실험하고자 하는 고체에 대한 c 값을 결정하기 위해 상온에서 표면장력 값이 가장 낮아 모든 고체에 대해 완전 적심 액체인 헥산 ($\gamma_L = 18.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$)을 사용하였다. 먼저, 분체와 헥산은 완전 적심이 이루어지므로 $\theta = 0$ 이며, 헥산의 점도, 밀도, 표면장력 값과 시간에 따른 헥산에 대한 분체의 적심 질량과의 기울기 값을 결정하여 식 (2)로부터 c 값을 계산한다. 계산된 c 값과 접촉각 측정에 사용하는 액체의 밀도, 점도, 표면장력 값을 알고 시간에 따른 분체를 적시는 액체의 질량을 측정하면, 이로부터 식 (2)를 사용하여 접촉각을 계산할 수 있다.

접촉각으로부터 임계표면장력 예측. 적심 액체가 용액일 때 용질은 액체-기체 (LV), 고체-액체 (SL), 고체-기체 (SV) 계면에 흡착되어 접촉각에 영향을 미친다. 묽은 용액에서 용질의 화학포텐셜은 용질의 농도로 나타낼 수 있으며 (활동도 계수는 1로 가정), 또한, 용질의 농도는 활동도로 쓸 수 있으므로 Gibbs 흡착등온식은 계면장력의 변화와 용질의 활동도 변화와의 관계로 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.^{2,7}

$$\Gamma_j = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma_j}{d \ln a_j} \quad (3)$$

여기서, Γ 는 단위 면적당 용질의 표면 과잉 농도, 즉 표면에 흡착되는 용질의 양이고, a 는 용질 활동도값, R 은 기체상수, T 는 절대온도, j 는 SV, LV, SL이다.

고체와 액체의 표면자유에너지를 고체-액체 계면

자유에너지와 접촉각의 함수로 표현한 Young식을 γ_{LV} 로 미분하여 식 (3)의 Gibbs 흡착등온식과 결합하면 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\frac{d(\gamma_{LV} \cos \theta)}{d\gamma_{LV}} = \frac{d(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{d(\gamma_{LV})} = \frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} \quad (4)$$

Γ_{LV} 는 Gibbs 흡착등온식에 의해 계산되어지는데 식 (5)와 같다.

$$\Gamma_{LV} = \frac{1}{RT} \cdot (\gamma_{LV}^0 - \gamma_{LV}) \quad (5)$$

여기서, 윗첨자 0은 순수용매를 의미한다. 그리고, Γ_{SL} 는 식 (6)에 의해 얻어진다.

$$\begin{aligned} \Gamma_{SL} &= \frac{1}{RT} \cdot (\gamma_{SL}^0 - \gamma_{SL}) \\ &= \frac{1}{RT} \cdot (\gamma_{SV} \cos \theta_{LV} \gamma^0 \cos \theta^0) \end{aligned} \quad (6)$$

고체와 용질사이에 특정한 상호 작용이 없으면 표면 과잉 농도는 같다. 즉, $\Gamma_{LV} = \Gamma_{SL}$ 이다. 고체 표면에 용질의 흡착이 일어날 때 단지 물리적인 흡착만 고려한다면 흡착매개변수 K 는 식 (7)과 같이 정의한다.

$$\frac{\Gamma_{SL} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} = -K \quad (7)$$

식 (7)에서 K 는 일반적으로 양의 상수 값을 가진다. 식 (7)에 $\Gamma_{SV} = 0$, Γ_{SL} , Γ_{LV} 는 각각 식 (5), (6)을 대입하여 정리하면 식 (8)이 얻어진다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -K\gamma_{LV} + (K + \cos \theta^0)\gamma_{LV}^0 \quad (8)$$

γ_C 는 θ 가 0일 때, γ_{LV} 의 값으로 $\gamma_C = (\gamma_{LV})_{\theta=0}$ 이며, 이것을 식 (8)에 대입하여 정리하면 식 (9)를 얻을 수 있다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -K\gamma_{LV} + (1 + K)\gamma_C \quad (9)$$

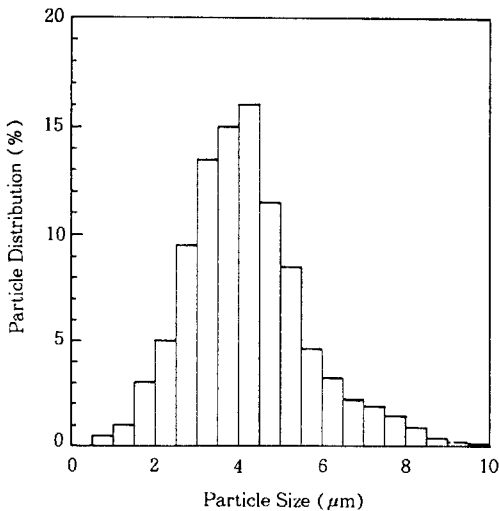


Figure 1. Particle size distribution of PMMA powder.

액체-기체, 고체-액체 계면에서는 흡착이 같고, 고체-기체 계면에서 흡착이 0이면 $K=1$ 이다. 한편, 흡착이 모든 상에서 같으면 (액체-기체, 고체-액체, 고체-기체) $K=0$ 이다. 일반적으로 고체-기체 계면에서 용질의 흡착이 일어난다면 $0 < K < 1$ 이다. 따라서 γ_{LV} 와 K 값을 알고, 접촉각을 알면 식 (9)로부터 γ_C 를 계산할 수 있다.

실 험

실험 재료. 접촉각 측정에 사용된 분체 고분자 PMMA는 Aldrich사로부터 구입하였다. 이 분체 PMMA의 입도 분포를 GALAI사의 CIS-1 입도분석기로 측정하여 Fig. 1에 나타내었으며, 그 결과로부터 이 분체 PMMA의 평균 입도가 대략 수평선으로 4.1 μm 인 것이 확인되었다. 또한, 입자 구조는 광학현미경을 사용하여 관찰한 결과 Fig. 2에 보는 바와 같이 완전한 구모양을 나타내었다.

분체 PMMA와의 접촉각 측정에 사용된 물은 이온교환기를 장착한 증류수 장치를 사용하여 두 번 증류하여 사용하였으며, 분산액체로는 formamide, methylene iodide, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene을 사용하였다. 또한, 접촉각 측정에 사용한 수용액은 메탄올, 에탄올의 농도가 각각 10, 30, 50, 70 및 90 mole%인 것을 만들어 사용하였다.

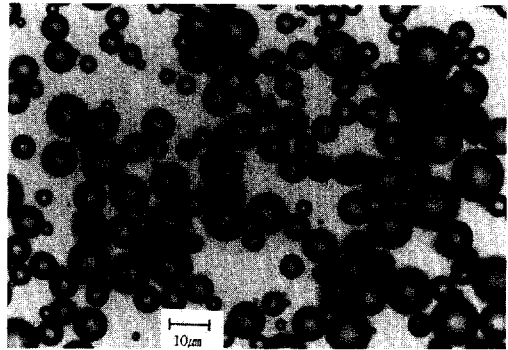


Figure 2. Particle structures of optical micrograph showing PMMA.

실험 방법. 액체의 표면장력은 K-12 processor tensionmeter (KRUSS GmbH Co.)를 사용하여 Wilhelmy plate방법으로 측정하였는데, 미세 저울에 연결된 백금으로 만들어진 plate를 액체의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 액체가 끊어져 떨어질 때의 힘에 의해 측정되어진다. 이로부터 측정된 표면장력 값을 다음의 접촉각 측정에 사용하였다. 분체 PMMA의 접촉각은 같은 장력계를 사용하여 wicking법으로 측정하였다. 분체 PMMA의 접촉각을 측정하기 위해 한쪽 끝이 다공성 유리 필터로 막힌 내경 0.9 cm, 높이 6.0 cm인 원기둥 모양의 유리 충전관을 사용하였으며, 충전층 내 분체의 채움 정도가 일정하게 되도록 분체를 충전하였다. 다음에 분체로 채워진 유리 충전관을 액체와 접촉시켜, 시간에 따라 다공성 유리 필터를 통해 충전층 내로 올라가는 액체의 높이를 측정하였다. 실험장치의 개략적인 모습을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 실험은 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하였고, 오차를 최소화하기 위해 실험은 각각 5번 이상 측정하고 평균치를 취하였다.

결과 및 고찰

메탄올과 에탄올 수용액의 표면장력. Fig. 4는 메탄올 수용액, 에탄올 수용액의 물분율에 따른 표면장력 값을 나타내었다. 일정온도에서 알코올의 농도가 증가함에 따라 액체혼합물의 표면장력 값은 비선형적으로 감소하고, 알코올농도가 변함에 따른 표면장력 값의 변화율은 높은 농도에서보다 낮은 농도에서 더 크다.

이런 현상들에 대하여 Connors와 Wright는⁸ 수용

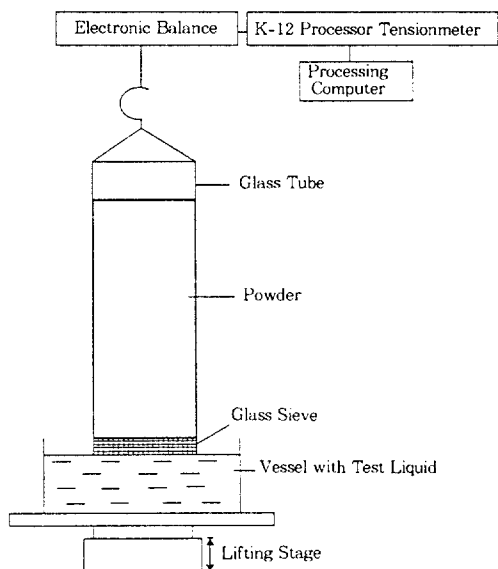


Figure 3. Schematic diagram of experimental set-up for determining the contact angle of powders.

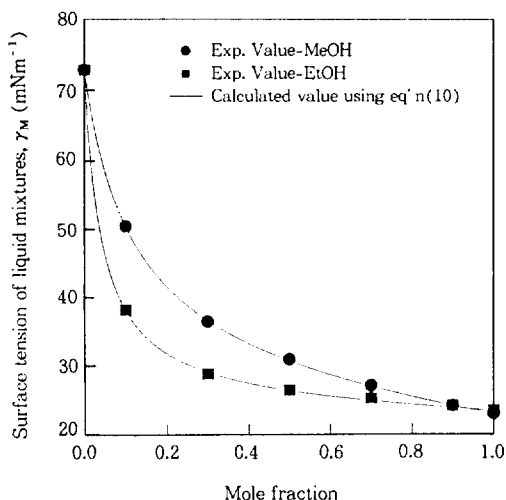


Figure 4. Surface tension of methanol, ethanol aqueous solution.

액에 대한 표면장력 값의 이론식을 다음과 같이 제안하였다.^{9,10}

$$\gamma_m = \gamma_w - \left(1 + \frac{b \cdot x_w}{1 - a \cdot x_w}\right) \cdot x_o \cdot (\gamma_w - \gamma_o) \quad (10)$$

Table 1. Estimation of Experimental Parameters, *a* and *b*, Using Equation (10)

	methanol	ethanol
<i>a</i>	0.8950	0.9596
<i>b</i>	0.7570	0.9147

식 (10)에서 γ_m 은 수용액의 표면장력 값, γ_w , γ_o 는 각각 물과 유기액체의 순수 표면장력 값, x_w , x_o 는 각각 물과 유기액체의 몰분율, *a*, *b*는 실험 매개변수 값이다.

식 (10)을 사용하여 측정한 메탄올 수용액, 에탄올 수용액의 표면장력 값으로 최적의 *a*, *b* 매개변수를 예측하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 매개변수 *a*, *b*는 메탄올 수용액, 에탄올 수용액의 표면장력 값을 예측하는데 사용하며 본 실험에서는 실제 측정된 실험치만을 사용하였다. Fig. 4에 보이는 바와 같이 측정된 메탄올 수용액, 에탄올 수용액의 표면장력 값과 식 (10)으로 계산된 값은 일치하며, 편차는 $\pm 1\%$ 이하였다.

분체 PMMA와 액체의 접촉각. Wicking법을 사용하여 분체 PMMA와 완전 적심 액체인 헥산으로 적심 상수 *c*를 계산하였으며, 몰분율에 따른 메탄올, 에탄올, 분산액체들과의 접촉각을 시간에 따른 액체의 적심 질량변화로부터 식 (2)에 의한 계산 결과를 Table 2에 나타내었다. 이로부터 메탄올, 에탄올의 몰분율이 증가하면 액체의 표면장력 값이 감소하고 접촉각도 감소함을 잘 알 수 있다. 또한, 분체 PMMA와 물의 접촉각은 89.5° 로 가장 크며, 분산액체 중 표면장력 값이 가장 낮은 1-bromonaphthalene과의 접촉각은 14.5° 로 가장 작음을 알 수 있다. 본 실험에서의 분체 PMMA와 문헌에 나타난 필름 형태의 PMMA와 분산액체들과의 접촉각은 실험 오차 범위 내에서 유사함을 알 수 있다.

Zisman Plot으로부터 예측된 분체 PMMA의 임계표면장력. Fig. 5에 실제 측정한 액체의 표면장력 값과 이로부터 계산된 접촉각으로 Zisman plot을 나타내었다. 이 그림으로부터 외삽에 의해 얻은 분체 PMMA의 γ_c 는 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과 분산액체들에 대해 각각 23.7, 26.3, 43.6 mNm⁻¹을 얻었다. 이들 값으로부터 메탄올을 사용했을 때보다 에탄올을 사용했을 때 더 큰 γ_c 값을 나타내는 것을

Table 2. Contact Angle and Surface Tension of Various Liquids for Powder PMMA

liquids	solute mole fraction	surface tension γ_L [mN·m ⁻¹]	contact angle [degree]
methanol/water	0.1	50.4	70.3
	0.3	36.4	44.9
	0.5	30.9	33.0
	0.7	27.1	24.0
	0.9	24.1	12.5
ethanol/water	0.1	38.1	44.6
	0.3	28.8	20.5
	0.5	26.4	0
water		72.8	89.5(80.0)*
formamide		58.2	62.2(64.0)*
methylene iodide		50.8	46.0(41.0)*
1,1,2,2-tetrabromoethane		49.7	30.3(30.0)*
1-bromonaphthalene		44.6	14.5

*() Reference value measured for film PMMA.²

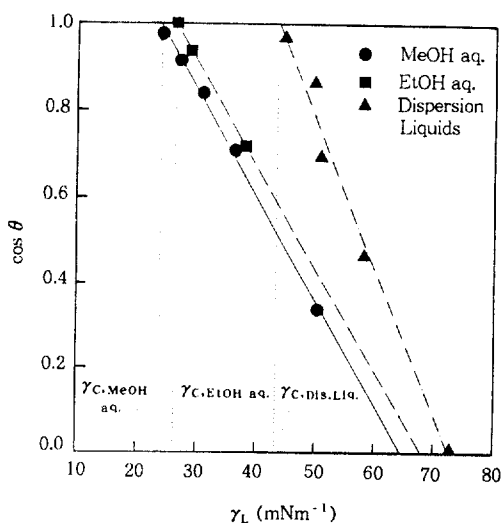


Figure 5. Zisman plot for powder PMMA.

알 수 있고, 이는 에탄올이 PMMA에 더 잘 흡착됨을 의미한다. 한편, 메탄올 수용액, 에탄올 수용액으로부터 얻은 γ_C 는 분산 액체들로부터 얻은 값보다 더 작음을 알 수 있는데, 이로부터 수용액 중의 알코올의 알킬기 분자들이 소수성의 PMMA표면에 흡착 배열하고 알코올의 OH기가 PMMA표면 바깥쪽으로 배열하여 물과의 상호작용을 증가시키는 것으로 해석할 수 있으며, 이로 인해 접촉각이 감소하고, 따라서

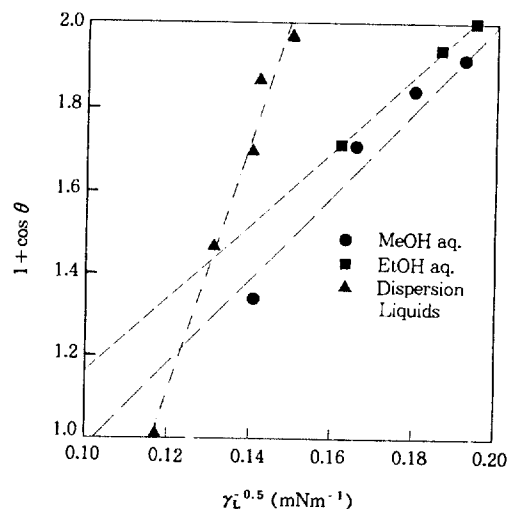


Figure 6. (1 + cos θ) vs. $\gamma_L^{0.5}$ plot for powder PMMA.

γ_C 값도 상대적으로 감소하게 되는 것으로 보인다.

Fig. 6에 분체 PMMA와 메탄올 수용액, 에탄올 수용액, 분산액체들과의 접촉각으로부터 (1 + cos θ) vs. $\gamma_L^{0.5}$ plot을 나타내었다. 그림에서부터 최소자승법에 의해 1차 근사식의 직선을 구하고 기울기 (λ)와 절편 (ϕ)값을 계산하였다. 계산된 값은 뒤에서 보일 고체-액체간의 상호작용 매개변수 Θ_C 값을 예측하는데 사용된다.

고체표면의 흡착에 의한 임계표면장력. Zisman plot으로 예측한 임계표면장력과는 달리 이론적인 식 (9)로부터도 γ_C 를 예측할 수 있다. 물분자에 따른 메탄올과 에탄올 수용액을 사용하였을 때 PMMA 표면에 메탄올, 에탄올의 알킬기 분자의 흡착이 일어나게 된다. 고체-액체, 액체-기체, 고체-기체의 3상 계면에서 일어나는 흡착이 같다면, Gibbs흡착등온식으로부터 유도한 식 (9)에서 값은 0이 된다. 식 (9)을 다시 정리하면 식 (11)과 같다.

$$\gamma_C = \gamma_{LV} \cos \Theta \quad (11)$$

식 (11)의 γ_C 는 점착장력(adhesion tension)과 같다.¹¹⁻¹⁴ Table 3에 식 (11)에서 계산된 임계표면장력(γ_C) 값을 나타내었다. 이 값을 필름 형태의 PMMA와 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과의 접촉각

Table 3. Critical Surface Tension Estimated for Liquids and PMMA Using Zismann Plot and Equation (11)

method	methanol	ethanol	dispersion
	aqueous	aqueous	liquids
Zismann plot	23.7	26.3	43.6
eq. (11)	23.3(23.0)*	26.4(26.5)*	

* () Reference value measured for film PMMA.⁴

으로부터 예측된 γ_c 값과 비교하였을 때, 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 분체 PMMA의 γ_c 는 에탄올 수용액을 사용하였을 때가 메탄올 수용액을 사용하였을 때보다 더 큰 γ_c 값을 나타내었다. 이로써, PMMA의 표면에 에탄올이 메탄올보다 더 잘 흡착됨을 알 수 있었고, 표면에 알코올 알킬기가 흡착하여 접촉각이 감소하였음을 알 수 있었다.

상호작용 매개변수 Φ_G 와 점착일 W_A . Φ_G 를 두 상에 대한 W_{Ci} 의 기하 평균값에 대한 W_A 의 비로 정의하였다.¹⁵

$$\Phi_G = \frac{W_A}{(W_{C1} \cdot W_{C2})^{0.5}} = 4(V_1 \cdot V_2)^{\frac{1}{3}} (V_1^{\frac{1}{3}} + V_2^{\frac{1}{3}})^{-2} \times \frac{3/4(a_1\alpha_1)[2I_1I_2/(I_1+I_2)] + a_1\mu_1^2 + a_2\mu_2^2 + 2/3(\mu_1\mu_2)^{2/3}kT}{[(3/4\alpha_1^2I_1 + 2a_1\mu_1^2 + 2/3\mu_1^4/kT)(3/4\alpha_2^2I_2 + 2a_2\mu_2^2 + 2/3\mu_2^4/kT)]^{0.5}} \quad (12)$$

여기서, 아래 첨자 1, 2는 각각 1상과 2상을 나타내고, W_c 는 응집일(work of cohesion), V 는 몰랄 부피, α 는 편극률, I 는 이온 전위, μ 는 쌍극자 모멘트, k 는 Boltzmann 상수 값이다. Φ_G 는 많은 매개변수를 사용하여 식 (12)에 의해 계산되어지는데, 정확한 값을 계산하기는 어렵다. 그래서, Saito는 Φ_G 를 $(1 + \cos \theta)$ vs. $\gamma_L^{-0.5}$ plot에서 얻어진 절편값 φ 을 사용하여 계산하는 방법을 제안하였다.¹ 즉, Φ_G 와 φ 의 관계를 나타내는 식은 다음과 같이 Good-Girifalco에 의해 유도되었다.^{2,5,15} 그들에 의하면 고체-액체간의 계면장력 값 γ_{SL} 은 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\Phi_G(\gamma_S \cdot \gamma_L)^{0.5} \quad (13)$$

여기서, γ_S , γ_L 은 각각 고체와 액체의 표면장력 값을 나타낸다.

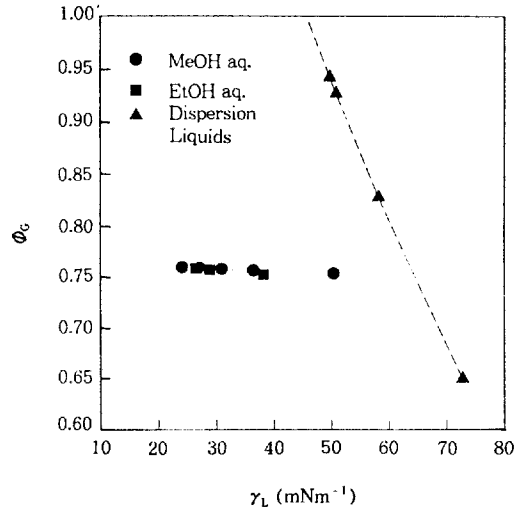


Figure 7. Relationship between Φ_G and γ_L for powder PMMA.

한편, Young식과 식 (13)으로부터 식 (14)가 다음과 같이 유도되며,

$$1 + \cos \theta = 2\Phi_G \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_L} \right)^{0.5} \quad (14)$$

이로부터 Φ_G 는 $(1 + \cos \theta)$ vs. $\gamma_L^{-0.5}$ plot의 1차 직선식과 결합하여 만들어진 식 (15)로부터 계산될 수 있다.

$$\Phi_G = \frac{[(2 - \varphi)\gamma_c^{0.5} + \varphi\gamma_L^{0.5}]}{2 \cdot \gamma_S^{0.5}} \quad (15)$$

식 (15)에 액체의 표면장력, PMMA의 표면자유 에너지 ($\gamma_S = 41.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 절편 (φ) 및 Table 3에 제시한 γ_c 값을 대입하여 Φ_G 값을 계산하였다. 분체 PMMA와 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과 분산 액체들에 대한 Φ_G 와 γ_L 과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 φ 값으로부터 예측된 Φ_G 는 γ_L 이 증가할수록 메탄올 수용액, 에탄올 수용액에 대해서는 작은 범위 내 (0.75~0.76)에서 감소하였으나, 분산액체에 대해서는 급격한 감소를 보였다. 이는 메탄올, 에탄올 분자들에 비해 더 큰 분산력을 가진 분산액체들이 PMMA표면과 상호작용을

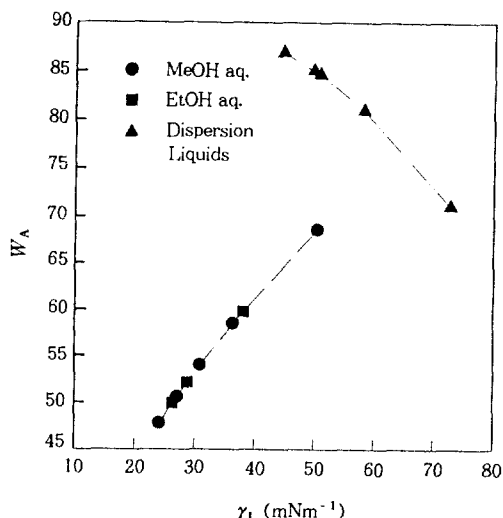


Figure 8. Relationship between W_A and γ_L for powder PMMA.

크게 일으키기 때문이다.

한편, Φ_G 값을 사용하여 다음의 식 (16)으로부터 W_A 를 계산할 수 있다.^{15,16}

$$W_A = 2\Phi_G(\gamma_S \cdot \gamma_L)^{0.5} \quad (16)$$

계산한 W_A 값을 Fig. 8에 나타내었으며, 그림에서 보듯이 분산액체에 대한 W_A 값과는 달리 분체 PMMA와 메탄올 수용액, 에탄올 수용액에 대한 W_A 는 γ_L 이 증가할수록 증가하였으며, 이는 γ_L 의 변화에 대해 Φ_G 가 상대적으로 일정하기 때문이다. 이로부터 W_A 는 Φ_G 와 마찬가지로 접촉각 측정에 사용된 액체와 고체간의 상호작용에 따라 다른 값을 가짐을 알 수 있다.

결 론

물분율에 따른 메탄올 수용액과 에탄올 수용액의 표면장력 값을 Wilhelmy plate법으로 측정하였으며, 일정온도에서 메탄올, 에탄올의 농도가 증가함에 따라 표면장력 값이 감소하였다. 분체 형태의 PMMA의 접촉각을 Washburn식을 기본으로 하여 wicking법으로 측정하였으며, 필름형태의 PMMA와의 접촉각과 거의 일치함을 보였다. 분체 형태의 고분자 고

체와 액체간의 접촉각은 wicking법을 사용함으로써 측정 가능하며, 필름을 사용한 경우와 마찬가지로 정확한 값을 얻음을 알 수 있었다. 분체 PMMA에 대해 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과 표면장력 값이 각기 다른 분산액체와의 접촉각으로 Gibbs 흡착등은 식과 Zisman plot으로부터 γ_C 를 결정하였다. 분체 PMMA의 γ_C 는 메탄올, 에탄올, 분산액체에 대해 각각 23.7, 26.3, 43.6 mN·m⁻¹의 결과를 얻었다. PMMA와 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과의 접촉각으로부터 얻은 γ_C 는 메탄올을 사용하였을 때보다 에탄올을 사용하였을 때 더 큰 값을 가지며, 이로부터 에탄올이 PMMA에 더 잘 흡착함을 알 수 있었다. 한편 메탄올과 에탄올 분자들이 PMMA 고체 표면에 흡착 배열하여 친수성기가 물과의 상호작용을 일으킴으로써 접촉각과 γ_C 가 감소하며, 이러한 수용액 중의 유기분자의 흡착현상은 접촉각과 γ_C 에 큰 영향을 미치게 되는 것을 알 수 있다. 또한, $(1 + \cos \Theta)$ vs. $\gamma_L^{-0.5}$ plot에서 결정된 기울기 ϕ 값과 Zisman plot에서 결정된 γ_C 값으로부터 Φ_G , W_A 값을 결정하였으며, 표면장력 값이 증가할수록 Φ_G 는 감소하였고, W_A 는 증가하였다.

참 고 문 헌

1. T. Hata, Y. Kitazaki, and T. Saito, *J. Adhesion*, **21**, 177 (1987).
2. S. Wu., "Polymer Interface and Adhesion", p. 152, Dekker, New York, 1982.
3. W. Gutowski, *J. Adhesion*, **19**, 29 (1985).
4. W. J. Murphy, M. W. Roberts, and J. R. H. Ross, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **68**, 1190 (1972).
5. C. J. van Oss, "Interfacial Forces in Aqueous Media", p. 96, Dekker, New York, 1992.
6. "K-12 User Manual", ch. 7, KRUSG GmbH, Hamburg, 1993.
7. E. H. Lucassen-Reynders, *J. Phys. Chem.*, **67**, 969 (1963).
8. K. A. Connor and J. L. Wright, *Anal. Chem.*, **61**, 194 (1989).
9. G. Vazquez, E. Alvarez, and J. M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 611 (1995).
10. B. C. Hoke, Jr., and J. C. Chen, *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 322 (1991).

11. E. J. McNally, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**(4), 445 (1992).
12. P. E. Luner, S. R. Babu, and S. C. Mehta, *Int. J. Phar.*, **128**, 29 (1996).
13. B. A. Johnson, J. Kreuter, and G. Zografi, *Colloids and Surfaces*, **17**, 325 (1986).
14. C.-S. Gau and G. Zografi, *J. Colloids and Interface Science*, **140**(1), 1 (1990).
15. Imoto, "For Understanding the Surface Tension", Kobunshi Kankokai, p. 163 (1993).
16. G. W. Smith and J. A. Finch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**(1), 91 (1989).
17. Y. Kano and S. Akiyama, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**(11), 1251 (1992).