

Polytetrafluoroethylene 의 접촉각 및 표면자유에너지

韓 能 源

全南大學校 工科大学 化學工學科

(접수 74. 11. 7)

The Contact Angles and the Surface Free Energy of Polytetrafluoroethylene

Neung-Won Han

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
 Chon-nam University, Chon-nam, Korea*

요 약

여러가지 다른 方法에 의하여 형성된 Polytetrafluoroethylene 표면에 있어서 유기액체들의 접촉각과 히스테레시스를 측정하고 접촉각과 히스테레시스와의 관계를 체계화시켜 이를 분석함으로써 평형접촉각을 推定하는 方法을 提案하였다.

몇가지 유기액체들의 평형접촉각을 이 方法에 의하여 推定하여 고체의 표면자유에너지 算定이론에 사용한 결과 一貫性있는 PTFE 의 표면자유에너지 값이 구해졌다.

Abstract

The contact angles and the hysteresis of organic liquids on the polytetrafluoroethylene surfaces which were prepared by various techniques were measured. The relations of contact angles to hysteresis were then systematized and a method was proposed for estimating the equilibrium contact angle by analyzing the relationships.

When the estimated equilibrium contact angles of several organic liquids were used in the theory for the estimation of solid surface free energy, fairly consistent values of the surface energy of PTFE were obtained.

서 론

氣液 혹은 液·液界面이 고체面과 사이에 이루는 角

을 접촉각이라 한다. 이角은 固液間의 젖음 접촉 세탁 작용 등의 界面현상을 지배하는 중요한 因子이며 近來에 發表된 界面에너지 理論은 평형접촉각으로부터 고체의 표면자유에너지를 求하는 가능성을 보여주고 있다.

Polymer 表面의 접촉각 측정値는 주로 Zisman 等¹⁻⁴⁾에 의하여發表되어 있다. 그들은 液滴法을 사용하여 정지상태의 접촉각을 측정하였는데 이角들은 평형접촉각이라 보기어렵다. 접촉각은 언제나 固體面에 있어서의 액체의 前進이나 後退에 의하여 형성되며 理想的固體面이 아닌 以上 두경우의 角이 서로 一致하지 않는다. Harkins 및 Fowkes⁵⁾는 吸着單分子膜을 사용하여 前進 및 後退접촉각이 一致한 결과를 報告하였으나 傾斜板法에 의한 측정에 있어서 振動을 作用시킨 點으로보아 실험성이 可靠하다고 본다. 한편 Vermeulen 等⁶⁾은 깨끗한 유리面에 특수한 方法으로 dimethyl-dichloro-silane을 입혀서 실험한 결과 히스테레시스를 없앨 수 있었으나 재현성이 있다면 극히 드른 例가 될것이다.

접촉각 히스테레시스의 원인에 관하여는 많은 說이 제안되어 있다. Wenzel^{7,8)}은 고체面의 粗面度가 접촉각에 영향을 미침을 간단한 式으로 나타내었고 Johnson 및 Dettre⁹⁾는 단순한 粗面모형을 가지고 히스테레시스의 發生을 설명하였다. 粗面이 히스테레시스의 중요한 원인임은 明白하나 實으로 粗面度의 定義나 측정 및 이것과 접촉각과의 定量的 關係의 確立은 가까운 장래에 기대하기 어려운 複雑한 問題이다. 한편 Good 및 Neumann¹⁰⁾은 고체面에 있어서 表面에너지의 不均一性이 히스테레시스의 원인중 하나임을 설명하였다. 또한 Ablette¹¹⁾를 비롯한 動접촉각의 研究결과¹²⁻¹⁶⁾는 접촉각이 界面의 移動速度의 영향을 받음을 보여주고 있다. 요약컨대 히스테레시스의 원인으로서 固體面의 粗面性, 不均一性 그리고 速度영향을 들수 있는데 其中的 速度영향은 측정이 가능하나 外因子들에 대한 定量的 해석은 현재로서는 不可能한 形편이다.

$$\phi = \frac{3/4 \cdot \alpha_1 \alpha_2 \cdot \frac{2I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} + 0.66 \frac{(\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2)}{2} + \frac{2}{3kT} \times 0.435 \mu_1^2 \mu_2^2}{(3/4 \cdot \alpha_1^2 I_1 + 0.66 \alpha_1 \mu_1^2 + \frac{2}{3kT} \times 0.435 \mu_1^4)^{1/2} \cdot (3/4 \cdot \alpha_2^2 I_2 + 0.66 \alpha_2 \mu_2^2 + \frac{2}{3kT} \times 0.435 \mu_2^4)^{1/2}} \quad (4)$$

단약 두성분이 모두 非極性이면

$$\phi = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \quad (5)$$

여기서 I = 이온화에너지

α = 편극율

μ = 쌍극자율

이 理論은 液·液界面에 대해서 잘 適用됨이 證明되었으므로 Good 等은 이 理論의 固液界面에의 適用可能性을 示唆하였다.

Eq. (1)과 Eq. (2)를 結合하면

$$\cos \theta_y = 2\phi \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} - 1 - \frac{\pi}{\gamma_L} \quad (6)$$

本 研究에서는 먼저 polytetrafluoroethylene (PTFE) 표면에서의 히스테레시스를 可能な 限 줄이기 위한 表面의 처리方法에 많은 노력을 경주하였으며 이러한 과정에서 얻어진 접촉각 및 히스테레시스의 데이터를 體系化시켜 평형접촉각을 推定하는 方法을 제안하였다. 다음 여기에서 얻어진 접촉각들을 界面自由에너지 算定理論에 사용하여 고체의 表面자유에너지를 算出하였고 여러가지 液體에 대한 算出된 값의 一貫性으로부터 이러한 方法에 의한 表面자유에너지 算定法의 타당성을 제시하였다.

이 론

평형접촉각, θ_y 는 Young¹⁷⁾에 의하여 고체의 表面자유에너지, γ_S 와 다음의 관계를 갖는다.

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta_y + \pi \quad (1)$$

$$\pi = \gamma_S - \gamma_{SV}$$

π 는 평형확장장壓이다.

Good 및 Girifalco¹⁹⁻²¹⁾는 두相사이의 界面自由에너지 γ_{12} 와 각 순수성분의 表面장력, γ_1 및 γ_2 사이에 다음과 같은 관계식을 제안하였다.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad (2)$$

여기서 ϕ 는 interaction parameter이다. 界面 또는 表面自由에너지는 접착 또는 응집에너지, ΔF 와 관계되며 ΔF 는 分子間作用에너지, e 에 관계되므로

$$\phi = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}}{2\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} = \frac{-\Delta F_{12}}{\sqrt{\Delta F_1 \cdot \Delta F_2}} = \frac{e_{12}}{\sqrt{e_{11} \cdot e_{22}}} \quad (3)$$

分子間에너지 理論으로부터 유도된 式은

低에너지表面에서는 $\pi \ll \gamma_L$ 이므로

$$\gamma_S \sim \frac{\gamma_L (\cos \theta_y + 1)^2}{4\phi^2} \quad (7)$$

실 험

(1) 접촉각의 측정 (수직板法)

무한히 넓은 수직板에 형성된 메니스커스의 접촉각, θ 는 다음式에 의하여 메니스커스의 높이, h 로부터求해진다²²⁾.

$$\sin \theta = 1 - \frac{\Delta \rho g h^2}{2\gamma_L} \quad (8)$$

실제로 板의 넓이가 2 cm 以上이면 위의 조건에 부합된다²³⁾.

Fig. 1.에서 試驗板(1)은 arm (4)에 추(5)를 利用, 수직으로 고정시켰으며 變速모타장치(7)에서 축(8) 및 screw(9)를 통하여 上下로 움직여진다. 액체는 저장병(6)으로부터 용기(2)에 옮겨진다.

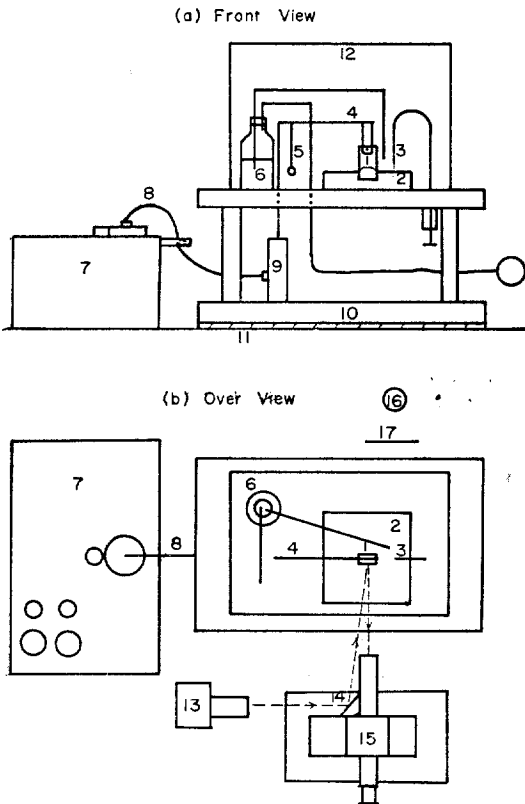


Fig. 1 Vertical plate apparatus

용기의 크기는 $10\text{cm}^2 \times 1.5\text{cm}$ 이며 액체는 가득 채워야한다. stainless steel needle (3)은 액면의 레벨을 구하기 위한 것인데 바늘끝이 액면에 아주 접근되게 한다. 液面의 정확한 높이는 바늘끝의 높이와 액면에 비친 그의像의 높이를 측정하여 그의 中間點을 얻음으로서 求해진다. 무거운 stainless steel table (10)은 外部의 진동을 방지하기 위하여 실험대위에 깔아진 얇고 부드러운 종이層(11)위에 놓여져있고 측정제는 앞뒤로 유리창이 달린 덮개(12)로 덮어서 内部공기를 측정액의 증기로 포화시킨다.

固氣液접촉선의 높이를 측정하기 위하여 녹색거울(14)과 光源(13)을 설치하였다. 光源(13), 거울(14)

試驗板(1) 및 Cathetometer(15)의 상호위치나 角度는 光源으로부터의 光이 板에서 반사되어 바로 Cathetometer의 망원경으로 들어오도록 조정한다. 이때에 板의 표면이 충분히 매끄러우면 접촉선은 明暗의 경계선으로 보여진다. 板의 上下移動速度는 變速모타(7)의 회전속도와와 관계에서 얻어진다.

사용한 Cathetometer의 정밀도는 $1 \times 10^{-4}\text{inch}$ 인데 메니스커스의 높이, h 는 접촉선과 액면과의 레벨의 차이로서 求해점으로 3개의 측정치가 필요하다. 따라서 전체적인 측정의 정밀도는 $3 \times 10^{-4}\text{inch}$ 이며 이는 약 20분의 접촉각에 해당된다.

(2) 使用物質

PTFE는 市販品(Cadillac Co.)을 사서 $1'' \times 1.5'' \times 0.2''$ 의 크기로 절단하여 사용하였고 표면의 준비에 앞서 300°C 로 가열하여 천천히 냉각시켰다. 사용한 유기 액체들은 試藥級(Eastman)으로서 이들은 알루미늄나뭇잎의 칼럼을 통과시켜 表面活性物質을 제거시켰다. 物性値는 文獻^{24, 25)}에 의하였다.

(3) 표면의 준비

표면을 닦는 操作은 기술에 속하는 문제여서 그의 정확한 記述이 어려움고 또 紙面의 제약이 있어 특징의 대강만을 적는다.

a) Grinding

試驗板의 背面에 같은 크기의 金屬板을 탄하고 ground glass (G. G) 板上에 grinding 한다. ground glass는 市販品 및 實驗室製(#600 silicone carbide 분말사용)의 二種을 사용하였다. grinding 中에는 먼지의 防止等 細心한 주의를 要한다. 이方法은 Neumann 등²⁶⁾에 의하여 보고되어 있다.

b) 압박法

Zisman 등²⁷⁾에 의하여 사용된 方法인데 試驗板을 같은 크기의 깨끗한 유리板 사이에 끼워 油壓機에서 300°C 로 가열함과 동시에 400psi 정도의 壓力을 加한 다음 천천히 냉각시킨다.

c) Wiping

試驗板을 마이크로토포스에 水平으로 고정하고 마이크로토포날로 가볍게 반복 wiping 한다.

d) Surfacar Polishing

研磨벨트를 쓰는 表面研磨機(Surfmet, Buehler Co.)에서 一定方向의 polishing 을 한다. 벨트는 #180, #240, #320 등을 사용하였으며 試驗板은 벨트면에 될수록 가볍게 댄다.

(4) 洗滌

준비된 試驗板은 먼저 acetone 으로 抽出한 다음 4-클로로벤조에 2시간以上 담갔다가 증류수로 씻고 최후로 acetone으로 다시 抽出하여 60°C에서 건조한다. 試驗板의 취급은 항상 집게로서 하였다.

(5) 電子현미경사진

Calspan Research Co. (Buffalo, N. Y.)에 비치된 走査式電子현미경(SEM)에 의하였다.

결과 및 고찰

A) 평형접촉각

여러가지 方法으로 만든 PTFE표면에서의 *n*-decane 및 benzene의 접촉각 측정결과를 Tables 1, 2에 실었다. 나타난 접촉각들은 고체面の 넓이의 約 절반에 걸

Table 1. Contact angles* of *n*-decane/PTFE

Surface Preparation	θ_A	θ_R	H
Ground on commercial G. G. 1st. Prep., Room Temp.	40°10'	15°50'	24°20'
Ground on commercial G. G. 2nd. Prep., Room Temp.	39°15'	10°15'	29°00'
Ground on commercial G. G. 3rd. Prep., Room Temp.	36°20'	14°00'	22°20'
Ground on commercial G. G. low temp., 2nd. Prep.	38°47'	21°30'	17°17'
Ground on lab. prep. G. G. room temp.	38°45'	17°10'	21°35'
Pressing against glass surf. with heating	36°55'	14°50'	22°05'
Wiping, unidirectional	40°00'	13°00'	27°00'
Surfacer polishing #180 grit belt, short term polishing	39°00'	22°50'	16°10'
Surfacer polishing #240 grit belt, 1st. prep.	37°00'	26°00'	11°00'
Surfacer polishing #180 grit belt, prolonged polishing	37°00'	26°05'	10°55'
Surfacer polishing #240 grit belt, 2nd. prep.	37°20'	26°55'	10°25'
Surfacer polishing #240 grit belt, 3rd. prep.	39°00'	27°55'	11°05'
Surfacer polishing #240 grit belt, wiped with cotton in acetone	38°10'	28°50'	9°20'

* measured at 1mm/min, 23°C

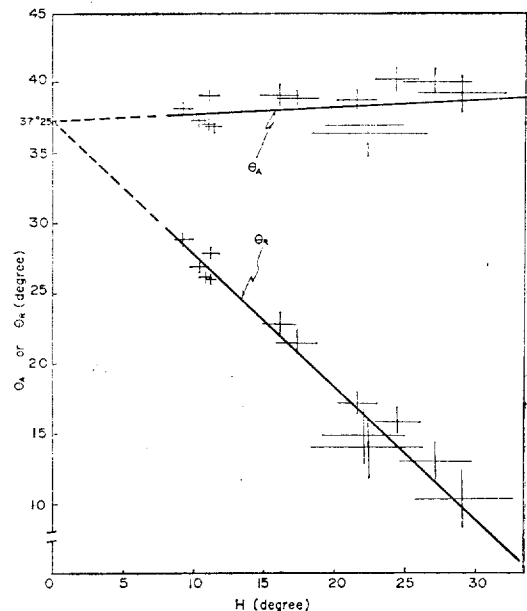
Table 2. Contact Angles* of Benzene/PTFE

Surface Preparation	θ_A	θ_R	H
Ground on commercial G. G. Room Temp. 1st. Prep.	57°40'	33°05'	24°35'

Ground on commercial G. G. Room Temp. 2nd. Prep.	58°05'	28°20'	29°45'
Ground on commercial G. G. low temp. 1st. Prep.	58°45'	32°50'	25°55'
Ground on commercial G. G. low Temp. 2nd. Prep.	57°55'	39°50'	18°05'
Pressing against glass with heating	55°45'	37°15'	18°30'
Wiping, unidirectional	57°30'	35°30'	21°50'
Surfacer polishing, #320 grit belt	56°40'	46°30'	10°10'
Surfacer polishing, #240 grit belt	54°30'	45°00'	9°30'
Surfacer polishing, #320 grit belt, wiped with cotton in acetone	57°45'	46°50'	10°55'

* Measured at 1mm/min, 23°C

쳐 측정된 값들의 평균값이다. 고체面이 一定方向의 wiping이나 polishing에 의하여 준비된 경우는 접촉각선을 그와 同一方向으로 前進 또는 後退시켰다. Table들의 결과로부터 surfacer에 의한 一定方向의 polishing法이 가장 効果的인 것으로 판명되었으며 유리面이나 研磨벨트의 粗面度는 決定的 要因이 되지 않는것 같다. 같은 傾向이 다른 液體들을 사용했을 때에도 나타났다. Figs 2, 3은 Tables 1, 2의 θ_A 나 θ_R 을 히스테레시스에 따라 배열시킨 것이다. 히스테레시스는 그의 發生要因들로부터 나타난 결과이기 때문에 이 Fig들은 히스테레시스의 原因因子들과 접촉각들과 사이의

Fig. 2 Contact angles of *n*-decane/PTFE, 1mm/min

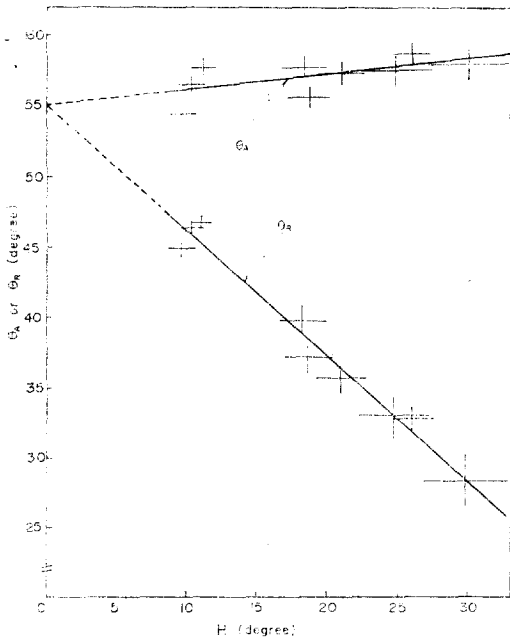


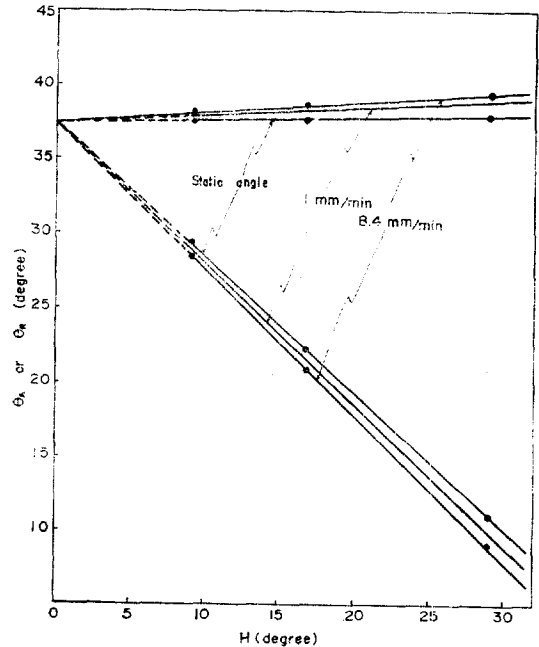
Fig. 3 Contact angles of benzene/PTFE, 1 mm/min

관계를 간접적으로 나타낸 것이라고 볼 수 있을 것이다.

Fig. 2로부터 우선 θ_A 가 θ_R 에 비하여 훨씬, 一貫性이 있음을 알 수 있는데 이는 지금까지 前進접촉각을 近似的으로 平衡접촉각視 하여온 근거를 확인한 셈이다. 고체面上的 위치에 따른 접촉각의 變動은 H 가 클수록 크며 또 前進접촉각때 보다 後退접촉각일 때 더 심함을 알 수 있었다.

Figs 2 및 3에서 히스테레시스에 따른 θ_A 나 θ_R 의 變動에 있어서 直線關係가 나타난 것은 特記할 일인데 이들을(最少平方線) 히스테레시스 零에 외삽하면 自然히 θ_A 와 θ_R 가 같아지는 값이 된다. 따라서 重要な 문제는 이 外삽의 可能性 與否이다. 外삽이 가능할 條件으로서서는 먼저 히스테레시스 發生因子들이 全 히스테레시스에 걸쳐 恒等한 影響을 미치는 것이다. 서론에서 말한 히스테레시스의 因子中의 하나인 速度의 影響은 이를 個別的으로 측정할 수 있으므로 n -Decane/PTFE系에 대하여 조사한 바 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 static angles는 접촉선의 前進 혹은 後退를 멈춘후 3分후에 측정한 값이다. Fig. 4의 결과로부터 접촉각의 速度 影響은 別로 크지 않으며 이는 또 히스테레시스에 比例함을 알 수 있다. 따라서 外삽의 결과는 速度의 影響을 받지 않는다.

Fig. 4 Velocity effect of contact angle, n -decane/PTFE

PTFE表面에는 $-\text{CF}_3$ ($\gamma_c=6$ dyne/cm)와 $-\text{CC}_2-$ ($\gamma_c=18$ dyne/cm)의 두 group의 있을 수 있겠으나²⁷⁾ 이러한 分子규모의 不均一性은 히스테레시스의 原因이 되지 못한다¹⁰⁾. 此外의 不均一性으로서서는 서로 다른 相들의 存在이다. 그러나 研磨한 固體面은 一般的으로 Beilby layer²⁸⁾가 形成되는 것으로 알려져 있다. Beilby는 이를 극히 얇은 溶着층이라 하였고 그후로 Raether²⁹⁾는 이것이 微細結晶層이라 하였다. 如何튼 이로 미루어보아 Polishing 面은 單一相으로 存在할 가능성이 큰 것이다.

以上の 결과나 고찰로 부터 PTFE 표면의 히스테레시스는 主로 粗面에 기인한다고 볼 수 있다. Fig. 5, 6, 7 및 8은 몇몇 PTFE 표면의 走査式電子顯微鏡 사진이다. 粗難한 表面에서 큰 히스테레시스가 發生함을 알 수 있으며 가장 작은 히스테레시스面 역시 高倍率의 사진으로부터 粗面임을 알 수 있다. 따라서 粗面이 히스테레시스의 主原因 임을 假定한다. 이렇게 히스테레시스의 發生因子를 한가지로 볼때 Fig. 2 및 3의 外삽值, θ_s 는 平衡접촉각으로 볼 수 있다. 以上の 推定法은 다른 液體들을 가지고도 시험하였으며 종합한 결과는 Table 3에 나타나있다.

Fig. 9는 Table 3의 결과로부터 그린 Zisman式 臨界面表面張力 Fig.이다. 無理없는 直線이 形成되었으며

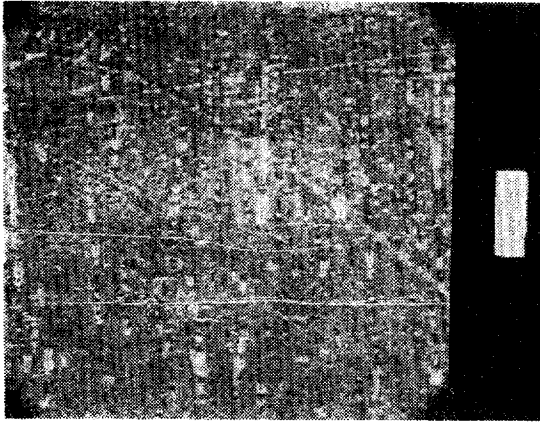


Fig. 5 SEM photograph, pressed surface, 20KV, 45°, X220

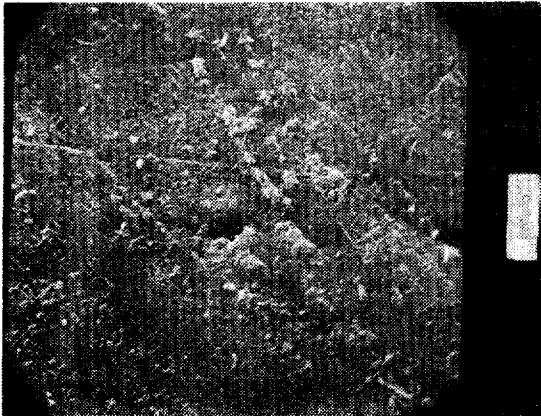


Fig. 6 SEM photograph of wiped surface, 20KV, 45°, X600

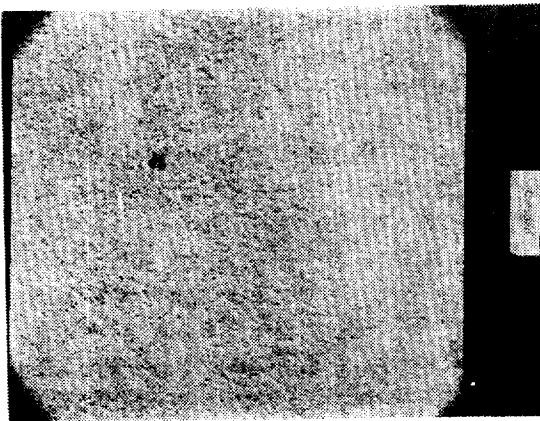


Fig. 7 SEM photograph of surfacer polished surface (cotton wiped) X600, 45°, 20KV

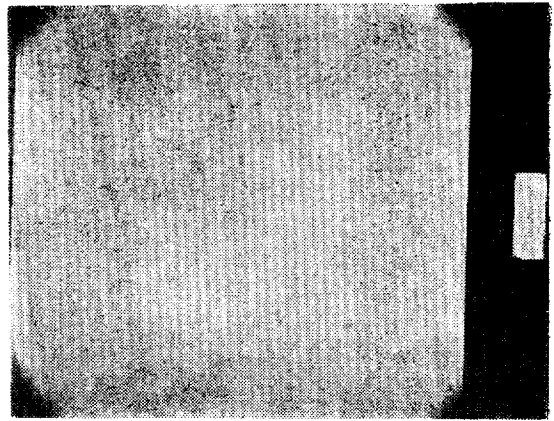


Fig. 8 SEM photograph of surfacer polished surface (cotton wiped) X3,000, 45°, 20KV

Table 3. Estimated equilibrium contact angles, 23°C

Liquid	γ_L (dyne/cm)	θ_0	$\cos \theta_0$
<i>n</i> -Heptane	19.85	23°30'	0.9171
<i>n</i> -Decane	23.54	37°25'	0.7942
Cyclohexane	25.20	39°50'	0.7679
Benzene	28.48	55°00'	0.5736
Chlorobenzene	33.25	63°20'	0.4488

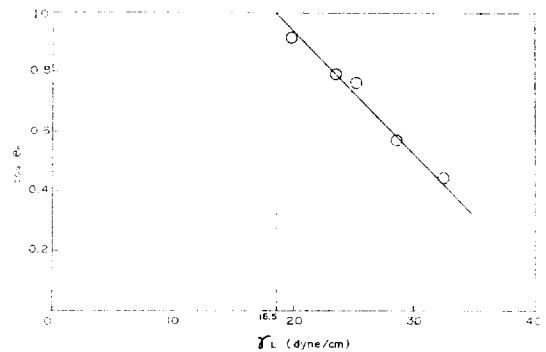


Fig. 9 Critical surface tension of PTFE

이로부터 臨界表面張力 18.5dyne/cm가 얻어졌다.

b) 표면자유에너지의 算定

前項에서 論한 평형접촉각의 추정법을 이용하여 Good 및 Girifalco의 界面自由에너지 理論에 근거한 Eq. (7)에 의하여 PTFE의 표면자유에너지를 算定하였다. Table 4는 ϕ 의 계산에 사용한 分子파라메타이다. 분극율, α' 는 굴절율, n' 로 부터 다음式으로 算出하였으

며 그외의 파라미터들은 문헌³⁰⁾ 및 기타情報³¹⁾에 의하였다. PTFE는 非極性物質($\mu=0$)로 가정하였다.

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (8)$$

Table 4. Molecular parameters and Interaction parameters

Substances	$\alpha \times 10^{23} \text{cm}^3$	μ (debye)	I (ev)	ϕ
n-Heptane	1.369	0	10.35	0.970
n-Decane	1.922	0	10.19	0.968
Cyclohexane	1.098	0	11.00	0.978
Benzene	1.038	0	9.24	0.955
Chlorobenzene	1.235	1.58	10.50	0.956
PTFE	—	0	17.00	—

사용한 물질中 Chlorobenzene만이 極性物質이다. 따라서 Chlorobenzene의 ϕ 는 Eq. 4에 의하여 계산하였고 餘他物質의 ϕ 는 Eq. 5로부터 얻었다.

계산한 고체의 표면자유에너지값은 Fig. 10에 나타내었다. 사용한 分子파라메터값들의 부정확성이나 이론의 전개에 있어서의 여러가지 假定等을 감안할때 Fig. 10의 γ_s 값의 一貫性(표준편차=0.57)은 아주 좋은 편으로 볼수 있다. 이결과를 제안된 평형접촉각의 추정법이나 界面自由에너지이론의 固液계에의 適用이 同時에 타당할 확률이 큼을 증명한다고 본다.

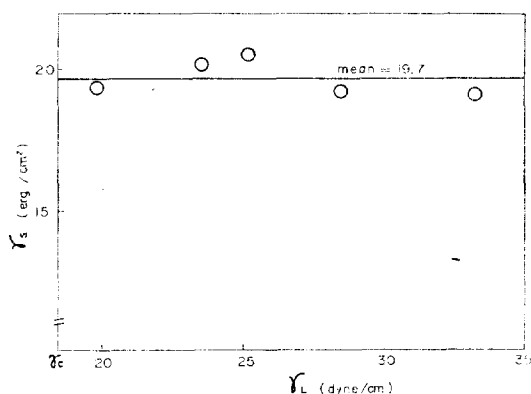


Fig. 10 Surface energy of PTFE, 23°C

결 론

1. 접촉각 히스테레시스를 줄이는 고체面の 준비법으로서 一定方向의 polishing法이 가장 효과적이었다.
2. 고체面에 있어서 위치에 따른 접촉각의 變動이나 速度영향은 히스테레시스가 클수록 크다.

3. 여러가지 다른 方法으로 준비한 고체面の 접촉각과 히스테레시스를 측정하고 그결과를 체계화 함으로써 평형접촉각의 推定이 가능하다.

4. 液·液界面에너지理論을 바탕으로한 固體의 표면자유에너지 算定式에 前項의 평형접촉각을 사용한 결과 여러가지 液體들에 대하여 一貫性 있는 표면자유에너지 값이 얻어졌다.

Aknowledgements

The author expresses his sincere gratitude to Dr. Robert J. Good at the Department of Chemical Engineering, State University of New York at Buffalo for his guidance and encouragements during this research.

The author also wishes to express thanks to Mr. Gaesaki at Calspan Research Cooperation in Buffalo for his kind helps in taking scanning electron microscope photographs.

Nomenclature

- g : Gravitational constant
 H : Contact angle hysteresis [degree]
 h : Height of meniscus [cm]
 N : Avogadro's number
 n : Reflective index
 γ_L : Surface tension of liquid [dyne/cm]
 γ_s : Surface free energy of solid [erg/cm²]
 γ_{SV} : Solid-Vapor interfacial free energy [erg/cm²]
 γ_{SL} : Solid-liquid interfacial free energy [erg/cm²]
 π : Equilibrium spreading pressure [dyne/cm]
 θ_y : Equilibrium contact angle [degree]
 θ_0 : Estimated equilibrium contact angle [degree]
 $\theta_A(\theta_R)$: Advancing (Receding) contact angle [degree]
 $\Delta\rho$: Liquid density—vapor density [gr/cm³]
 ϕ : Interaction parameter

References

1. W. A. Zisman and H. W. Fox; *J. Colloid Sci.*, **5**, 514 (1950)
2. W. A. Zisman and H. W. Fox; *ibid.*, **7**, 107 (1952)
3. W. A. Zisman and H. W. Fox; *ibid.*, **7**, 428

- (1952)
4. W. A. Zisman and M. K. Burnett; *J. Phys. Chem.*, **64**, 1292(1960)
 5. F. M. Fowkes and W. D. Harkins; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3377(1940)
 6. W. J. Herzberg, J. E. Marian and T. Vermeulen; *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 164(1970)
 7. R. N. Wenzel; *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988(1936)
 8. R. N. Wenzel; *J. Colloid Sci.*, **53**, 1466(1949)
 9. R. H. Dettre and Johnson Jr.; Sym. Contact Angle, Bristol, (1966)
 10. A. W. Neumann and R. J. Dood; *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 341(1972)
 11. R. Ablette; *Phil. Mag.*, **46**, 244(1923)
 12. F. E. Bartell and C. W. Bjorklund; *J. Phys. Chem.*, **56**, 453(1952)
 13. R. J. Hansen and M. Miotto; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1765(1957)
 14. G. E. P. Elliott and A. C. Riddiford; *Nature*, **195**, 795(1962)
 15. W. Rose and R. W. Heins; *J. Colloid Sci.*, **17**, 39(1962)
 16. R. J. Hansen and T. Y. Toong; *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 196(1971)
 17. T. Young; *Trans. Roy. Soc. (London)* **95**, 65 (1805)
 18. R. J. Good and L. A. Girifalco; *J. Phys. Chem.*, **61**, 904(1957)
 19. R. J. Good and L. A. Girifalco; *J. Phys. Chem.*, **64**, 561(1960)
 20. R. J. Good; 142nd. National Meeting, A. C. S., Atlantic City (1962)
 21. R. J. Good; "Treatise on Adhesion" R. C. Patrick Ed., Vol. 1, Marced Dekker, N. Y. (1967)
 22. A. W. Neumann; *Z. Phys. Chem. (N. E.)*, **41**, 339(1964)
 23. R. J. Good and A. W. Neumann; "The Measurement of Contact Angle" to be published
 24. Handbook of Physics and Chemistry, 54th ed. CAC Press (1973)
 25. J. J. Jasper; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 914 (1972)
 26. A. W. Neumann and W. Tanner; *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 1(1970)
 27. R. E. Baier, E. G. Shafrin and A. W. Zisman; *Science*, **166**, 1360(1968)
 28. G. Beilby; "Aggregation and Flow of Solids" MacMillan, N. Y. (1921)
 29. H. Raether; *Z. Physik*, **124**, 286(1948)
 30. Mc Clellan; "Tables of Experimental Dipole Moment" (1960)
 31. R. J. Good; Personal information