

Wicking법에 의한 분체 고분자의 접촉각과 표면자유에너지 결정

노승백[†] · 임미애

계명대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 8월 21일 접수, 1998년 1월 21일 채택)

Determination of Contact Angle and Surface Free Energy of Polymer Powder by Wicking Method

Seung-Baik Rho[†] and Mi Ae Lim

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea
(Received 21 August 1997; accepted 21 January 1998)

요 약

분체 polymethylmethacrylate(PMMA), polyvinylchloride(PVC)와 polyvinylidene fluoride(PV₂F)에 대한 water, glycerol, formamide, diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene과 hexadecane과의 접촉각을 Washburn식을 기본으로 한 wicking법으로 측정하였으며, 필름 형태의 고분자에 대한 유기액체들과의 접촉각과 일치하는 결과를 얻었다. Wicking법으로부터 충전관내의 분체를 적시는 액체의 적심(wetting) 질량과 높이를 측정하여 입자사이의 세공평균반경을 결정하였다. 측정된 접촉각으로부터 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 임계표면장력(γ_c)은 Zisman plot으로 예측하였으며, 각각 43.5, 44.2와 27.7 mNm⁻¹ 값을 얻었다. 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 표면자유에너지(γ_s)와 그 성분 값들을 기하평균식, van Oss 접근법과 Neumann의 상태방정식으로부터 결정하였으며, 각각 37.0-41.0, 37.0-43.4와 32.3-33.1 mNm⁻¹ 값으로 필름 형태의 PMMA, PVC 및 PV₂F의 γ_s 값과 일치하는 결과를 얻었다. 실험결과로부터 실험에 쓰인 고분자들은 비극성, 염기성 성질을 가지며, PV₂F는 PMMA와 PVC에 비해 극성(polar) 성질이 큰 고분자임을 알 수 있었다. 또한, 분체 PMMA, PVC 및 PV₂F와 물, 그리고 유기액체와의 고체-액체 계면자유에너지(γ_{sl})와 점착일(W_a)을 계산하여 얻어낼 수 있었다.

Abstract—The values of contact angle on powder type polymethylmethacrylate(PMMA), polyvinylchloride(PVC) and polyvinylidene fluoride(PV₂F) were determined by wicking method on the basis of Washburn equation for water, glycerol, formamide, diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene, and hexadecane. Measured values were consistent with these of film types polymers. Average pore radius was determined from measured values of wetting height and mass of liquid in the powder packed column. From the measured contact angle, the values estimated of γ_c of powder PMMA, PVC and PV₂F by Zisman plot were 43.5, 44.2, and 27.7 mNm⁻¹, respectively. The values of γ_s of powder PMMA, PVC and PV₂F were determined by using geometric mean, van Oss approach method and equation of state of Neumann, 37.0-41.0, 37.0-43.4 and 32.3-33.1 mNm⁻¹, respectively. From the results, it was considered that powder PMMA and PVC have a non-polar and basic characteristics, powder PV₂F has a weak polar characteristics. The solid-liquid interfacial free energy(γ_{sl}) and work of adhesion(W_a) were also determined for powder PMMA, PVC, and PV₂F to water and organic liquids.

Key words: Wicking Method, Contact Angle, Pore Average Radius, Critical Surface Tension, Surface Free Energy

1. 서 론

계면현상은 고체의 표면 특성과 거동뿐만 아니라, 거품부상법, 원유 회수, 세정 등 많은 화학공정에서 중요한 분야 중의 하나이다. 일반적으로, 고체의 표면 특성과 계면현상을 이해하기 위해서 고체의 표면자유에너지(γ_s)가 유용하게 사용되어지고 있다.

γ_s 는 침잠열, 흡착, 제타 전위, 접촉각측정과 같은 방법으로부터 결정되는데, 이 중 고체와 액체의 표면자유에너지(γ_s , γ_L)를 고체-액체 계면자유에너지(γ_{sl})와 접촉각(θ)의 함수로 표현한 Young식을 기본으로 하는 접촉각 측정방법이 가장 널리 사용되어지고 있다[1, 2].

γ_s 를 결정하는 데는 기본적으로 두 가지 이론이 사용되어진다. 첫째는 성분분리이론으로, γ_s 가 다른 내부 분자간의 상호작용에 의해 여러 성분으로 나누어진다는 가정으로부터 표면자유에너지의 분산 성분(γ_s^d)과 비분산성분(γ_s^p)의 기하평균식과 조화평균식 또는 γ_s 의 조

[†]E-mail: rhosb@kmucc.keimyung.ac.kr

화평균식과 γ_s 의 기하평균식의 합으로 표현되어진다[1, 2]. 또한, 최근 van Oss에 의해 Lifshitz-van der Waals성분의 기하평균식과 두 상의 전기-공여체와 전기-수용체의 기하평균식으로 표현되는 산-염기성분과의 합으로 나타난 van Oss접근방법이 발표되어 널리 사용되어지고 있다[3-5].

γ_s 를 결정하는 두 번째 이론은 Girifalco와 Good에 의해 제안되어졌는데, γ_s 는 여러 성분으로 나누지 않고 물질의 고유한 성질인 상호작용 매개변수 ϕ 값으로 각 상이 가지는 표면자유에너지의 기하평균식으로 표현되어진다[6, 7]. 그러나, 고체-액체 계에 대해 ϕ 값을 계산하는 것은 매우 어려운 문제임으로, 1990년 Neumann에 의해 γ_{SL} 과 ϕ 와의 선형관계임을 가정한 상태방정식이 제안되어 이로부터 γ_s 를 결정하였다[6].

Janczuk와 Bialopiotrowicz는 접촉각 측정으로부터 paraffin, polytetrafluoroethylene(PTFE), polyethylene(PE), polyethyleneterephthalate(PET), polymethylmethacrylate(PMMA) 등 여러 고분자 필름의 γ_s 를 결정하였으며[7], 광물 cassiterite와 fluorite의 γ_s 를 결정하였다[3, 4]. 또한, Luangtana-anna와 Fell은 필름 형태의 고분자 PMMA와 PTFE를 여러 유기액체들과의 접촉각으로부터 성분분리이론에 의해 γ_s 를 결정하였는데, 각각 36.0, 18.0 mNm⁻¹값을 얻었다[8].

실제적으로, 분체 형태의 고분자 표면과 유기액체와의 접촉각 측정 연구는 많지 않다. 일반적으로 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 고분자를 필름 형태나, 판 모양으로 만든 후 면(face) 접촉각 측정법, sessile drop법, captive bubble법 또는 Wilhelmy slide법으로 측정하나, 분체 형태의 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 이러한 방법으로 측정이 불가능하다. 그래서, 분체 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 Washburn식을 기본으로 하는 wicking법이 사용되고 있다[9-14].

본 논문에서는 분체형태의 고분자 PMMA, polyvinylchloride(PVC)와 polyvinylidene fluoride(PVdF)와 물과의 접촉각과 쌍극성(bipolar) 액체와 비극성(apolar)액체(비극성분자들로서 분자들간에 작용하는 분산력에 크게 영향을 받는 액체)들과의 접촉각을 wicking법을 사용하여 측정하였으며, 이로부터 기하평균식, van Oss접근방법에 의해 γ_s 의 각 성분 값과 Neumann의 상태방정식에 의해 γ_{SL} 값을 결정하였다. Wicking법으로 충전층내의 각 고체입자사이의 세공평균반경을 결정하였다. Wicking법으로 측정된 분체 PMMA, PVC와 PVdF와 유기액체들과의 접촉각과 γ_s 를 문헌치에 수록된 필름 형태의 PMMA, PVC와 PVdF의 접촉각과 γ_s 와 서로 비교하였으며, 결정된 γ_s 와 그 성분 값들로부터 고체의 표면 특성을 예측하였다. 또한, 분체 PMMA, PVC와 PVdF와 물과 유기액체들간의 γ_{SL} 과 W_A 를 예측하였으며, 그 관계를 규명하였다.

2. 이 론

2-1. Wicking법에 의한 분체의 접촉각

Washburn식을 기본으로 하는 wicking법은 면(face) 접촉각 측정기로 측정이 어려운 분체와 섬유와 같은 물질의 접촉각을 결정하는데 사용되는 방법이다. Wicking법은 고체의 충전층내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 분체와 액체의 접촉각을 측정하는 방법이고, 이때 다음의 Washburn식이 적용된다[9-14].

$$h^2 = \frac{t \cdot R \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta}{2\eta} \quad (1)$$

여기서, h 는 시간에 따라 상승하는 액체 높이(cm), R 은 충전입자 사이의 세공평균반경(cm), γ_L 는 액체의 표면장력(mNm⁻¹), Θ 는 고체와 액체의 접촉각, t 는 접촉각 측정시간(sec), η 는 액체의 점도(cP)이다.

식 (1)로부터 고체와 완전 적심 액체($\Theta=0$)인 알칸족 액체(헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸)와 시간(t)에 따른 액체의 적심 높이(h)를 측정하여 충전관내 분체 입자간의 세공평균반경, R 을 계산할 수 있다[10, 11, 13].

Washburn식으로부터 충전관내 분체와 액체의 접촉각을 측정할 때, 다음과 같은 가정을 한다. 즉, 분체 크기와 채움 정도는 일정하며 충전관을 통과하는 액체는 난류흐름이며, 중력은 무시한다. 이때 시간에 따른 충전층의 분체를 적시는 액체의 질량(m)을 측정하는 수정된 Washburn식은 다음과 같다[12].

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \Theta}{\eta} \quad (2)$$

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

2-2. 고체의 표면자유에너지(γ_s) 결정

고체의 표면자유에너지(γ_s)는 식 (3)으로 표현되는 Young식으로부터 고체와 액체와의 접촉각을 기본으로 하여 결정된다.

$$\gamma_s - \gamma_{SL} - \Pi_{el} = \gamma_L \cos \Theta \quad (3)$$

여기서, γ_{SL} 은 고체-액체계면자유에너지, Θ 는 고체와 액체의 접촉각이며, Π_{el} 은 고체 표면의 필름 압력으로 접촉각이 0보다 더 큰 균일 고체 표면에서는 일반적으로 무시한다.

Fowkes에 의해 제안된 성분분리이론을 근거로 하여 고체와 액체의 표면자유에너지, γ_s 는 London 분산 힘(γ^d), Debye 유도 힘(γ^i), Keesom 쌍극자-쌍극자 힘(γ^p), 수소결합(γ^h)간의 상호작용에 의해 여러 성분으로 나누어진다고 하였다. 이 이론으로부터 γ_s 는 식 (4)와 같이 표현되어진다[1, 2, 15-17].

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p + \gamma^h \quad (4)$$

그러나, 실제적으로 γ 는 분산(γ^d)과 비분산($\gamma^i = \gamma^p + \gamma^h$)성분의 합으로 표현되어진다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i \quad (5)$$

γ^d 와 γ^i 과의 기하평균식으로부터, γ_{SL} 은 식 (6)과 같이 표현되어진다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_s^i \cdot \gamma_L^i} \quad (6)$$

성분분리이론을 근거로 하여 γ 를 결정하는 다른 접근방법은 van Oss에 의해 제안되어졌는데[1-4], 식 (7)과 같이 두 성분으로 나누어진다.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (7)$$

여기서, γ^{LW} 은 비공유 Lifshitz-van der Waals상호작용으로부터, γ^{AB} 은 Lewis-acid-base 상호작용으로부터 야기되어진다. γ^{LW} 은 식 (8)과 같이 표현되어지며,

$$\gamma^{LW} = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^p \quad (8)$$

γ^{AB} 는 전기-공여체(γ^+)와 전기-수용체(γ^-)의 기하평균의 함수로 표현되어진다.

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (9)$$

van Oss의 접근방법을 사용하여 γ_{SL} 은 식 (10)으로 표현되어진다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} - 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} - 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (10)$$

Girifalco와 Good은 각 상의 고유한 성질로부터 야기되는 상호작용 매개변수 ϕ 에 의해 고체와 액체의 표면자유에너지값의 기하평균 함수로써 γ_{SL} 을 식 (11)과 같이 나타내었다[15].

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi\sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L} \quad (11)$$

고체-액체 계에서 ϕ 의 계산은 매우 어렵기 때문에 Neumann은 ϕ 와 γ_{SL} 과의 선형관계식을 제시하였다[6, 16-19].

$$\phi = -\alpha\gamma_{SL} + \beta \quad (12)$$

식 (12)에서 α , β 는 실험상수 값으로, 각각 0.0075, 1값을 가진다. 식 (11)과 (12)로부터 γ_{SL} 에 대한 상태방정식을 식 (13)과 같이 얻을 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L})^2}{1 - 0.015 \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L}} \quad (13)$$

그러나, 식 (13)에서 분모 항이 0이 되면, γ_{SL} 값이 무한대로 된다. 이런 문제점으로 인해 Neumann은 새로운 상태방정식을 제안하였는데, 다음의 식 (14)와 같다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_L - \gamma_S - 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \cdot \exp[-\beta(\gamma_L - \gamma_S)^2] - 1 \quad (14)$$

여기서, $\beta=0.0001247(\text{m/mN})^2$ 이다.

식 (6), (12), (14)와 식 (3)을 결합하여 식 (15), (16), (17)을 얻을 수 있다.

$$\gamma_L (\cos\Theta + 1) + \Pi_{el} = 2\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^n \cdot \gamma_L^n} \quad (15)$$

$$\gamma_L (\cos\Theta + 1) + \Pi_{el} = 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \quad (16)$$

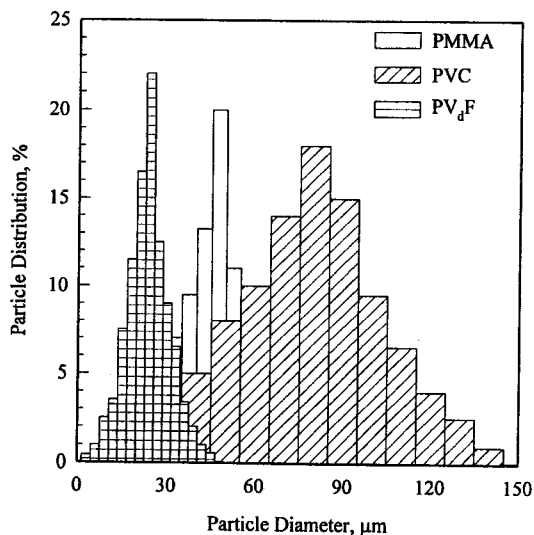
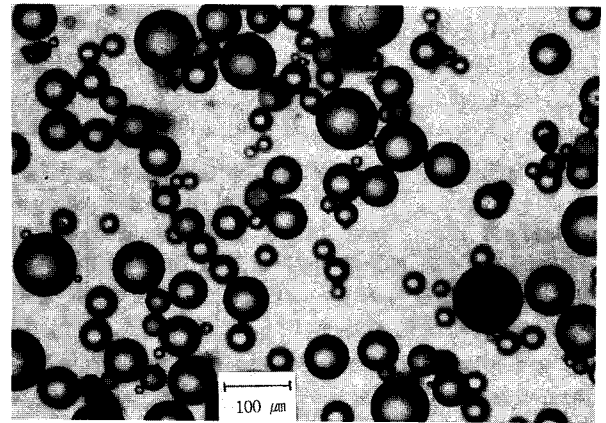


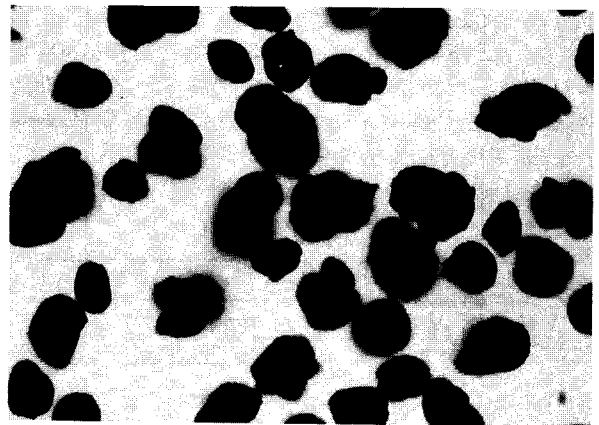
Fig. 1. Particle size distributions of the PMMA, PVC, and PV_dF.

$$(\cos\Theta + 1) + \Pi_{el} = 2\sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}} \cdot \exp[-0.0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2] \quad (17)$$

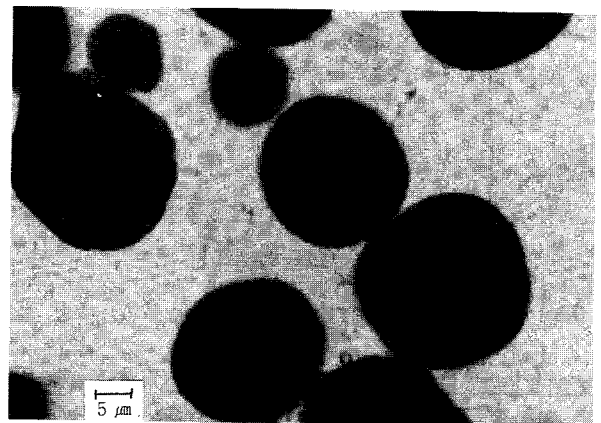
Π_{el} 값을 알면, 미지수 γ_S^d 와 γ_S^n 의 두 방정식을 풀음으로써 두 액체의 접촉각 측정으로부터 식 (15)를 사용하여 고체의 표면자유에너지 성분 γ_S^d 와 γ_S^n 를 결정할 수 있다. 또한, Π_{el} 값을 알면, 주어진 고체 표면에서의 3가지 다른 액체들과의 측정된 접촉각을 사용하여 식 (16)으로부터 γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^- 값을 결정할 수 있다. 식 (17)의 경우, Π_{el} 을 무시한다면 γ_S 는 단지 한 액체와의 접촉각 측정으로부터 결정할 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Optical micrographs showing particle structures of (a) PMMA, (b) PVC, and (c) PV_dF.

3. 실험

3-1. 실험 재료

접촉각 측정에 사용된 분체 고분자 PMMA, PVC와 PV₂F는 Aldrich 사, 한화중합화학(주)와 du Pont사로부터 구입하였다. 이 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 입도 분포는 GALAI사의 CIS-1 입도분석기로 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과로부터 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 평균입도가 대략 수평균으로 45.0 μ m, 77.0 μ m와 23.0 μ m인 것이 확인되었다. 또한, 입도 구조는 광학현미경을 사용하여 관찰한 결과 Fig. 2에 보는 바와 같이 PMMA와 PV₂F는 완전한 구모양을 나타내었으나, PVC는 불균일한 구모양을 나타내었다.

분체 PMMA, PVC와 PV₂F와의 접촉각 측정에 사용된 물은 이온 교환기를 장착한 증류수 장치를 사용하여 두 번 증류하여 사용하였으며, 쌍극성액체로는 Aldrich사로 구입한 순도 99.9%의 glycerol, formamide, 비극성액체로는 diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene, hexadecane을 사용하였다.

3-2. 실험방법

분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 접촉각은 K-12 Processor Tensionmeter (KRUSS GmbH Co.)를 사용하여 wicking법으로 측정하였다. 분체의 접촉각을 측정하기 위해 한쪽 끝이 다공성 유리 필터로 막힌 내경 0.9 cm, 높이 6.0 cm인 원기둥 모양의 유리 충전관을 사용하였으며, 1.5 g의 분체를 3.5 cm 높이로 충전하였다. 분체의 채움 정도를 일정하게 하기 위해서 유리 충전관내로 분체를 조금씩 첨가하면서 유리 막대를 사용하여 유리 충전관을 가볍게 두드리면서 충전시켰다. 다음에 분체로 채워진 유리 충전관을 액체와 접촉시켜, 시간에 따라 다공성 유리 필터를 통해 충전층내로 올라가는 분체를 적시는 액체의 적심 질량을 측정하였다. 실험장치의 개략적인 모습을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 실험은 25 $^{\circ}$ C에서 수행하였고, 오차를 최소화하기 위해 실험은 각각 20번 이상 측정하고 평균치를 취하였다.

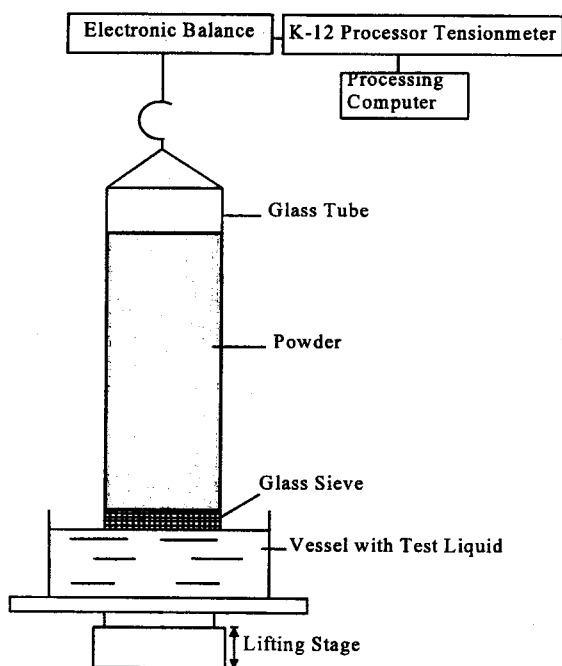


Fig. 3. A schematic diagram of the experimental set-up for determining the contact angle of powders.

4. 결과와 고찰

4-1. 세공평균반경

충전관내 분체 입자간의 세공평균반경(R)은 분체와 완전 적심($\theta = 0$)을 이루는 액체를 사용하여 wicking법으로 시간에 따른 액체의 적심 질량으로부터 결정하였다. 충전관내 입자의 충전 구조를 개략적으로 Fig. 4에 나타내었으며, 이로부터 분체를 적시는 액체의 적심 질량 m과 적심 높이 h와의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \cdot \text{충전관내 부피} & V = \pi \cdot r^2 \cdot h \\ \cdot \text{충전관내 빈 공간의 부피} & V' = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \varepsilon \\ \cdot \text{충전관내 빈 공간의 액체의 무게} & m = \pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \varepsilon \cdot \rho \end{aligned}$$

여기서, r은 충전관의 반경(cm), ε 은 공극률이고 ρ 는 액체의 밀도이다. 액체의 적심 질량과 적심 높이와의 관계식을 다음의 식 (18)과 같이 나타낼 수 있다.

$$h^2 = \frac{m^2}{(\pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon \cdot \rho)^2} \quad (18)$$

Wicking법으로 분체 PMMA, PVC와 PV₂F에 대한 완전 적심 액체인 알칸족 액체(헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸)들과의 시간에 따른 적심 질량을 측정하고, 식 (18)로부터 h^2 값을 계산하였다. 이때 충전층내 입자의 공극률은 PMMA는 0.6, PVC는 0.8, PV₂F는 0.85로 하였다. 액체들의 표면장력, 점도와 h^2 vs. t의 기울기를 사용하여 식 (1)로부터

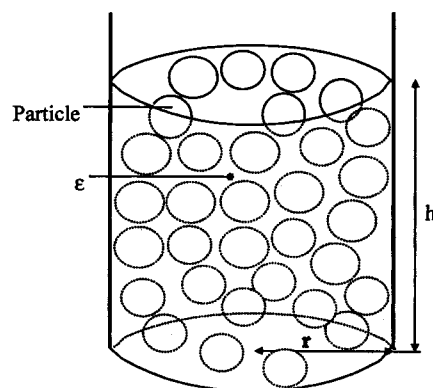


Fig. 4. Packing structure of particles in packed column.

Table 1. The wicking results of n-alkane liquids for the solid powders at 25 $^{\circ}$ C

Solid powders	Liquids	γ_L (mNm ⁻¹)	η (cP)	Correlation ^a coefficient	Slope (cm ² /s)	R (μ m)
PMMA	n-hexane	18.4	0.33	0.9994	0.2038	0.751
	n-heptane	20.4	0.40	0.9999	0.1900	0.745
	n-octane	21.8	0.54	0.9994	0.1503	0.745
	n-decane	25.6	0.92	0.9997	0.0931	0.717
PVC	n-hexane	18.4	0.33	0.9994	0.2671	0.958
	n-heptane	20.4	0.40	0.9994	0.2471	0.969
	n-octane	21.8	0.54	0.9988	0.2089	1.030
	n-decane	25.6	0.92	0.9988	0.1500	1.160
PV ₂ F	n-hexane	18.4	0.33	0.9993	0.1175	0.421
	n-heptane	20.4	0.40	0.9993	0.0981	0.385
	n-octane	21.8	0.54	0.9998	0.0812	0.402
	n-decane	25.6	0.92	0.9997	0.0560	0.431

a: Least-square linear plot of h^2 vs. t

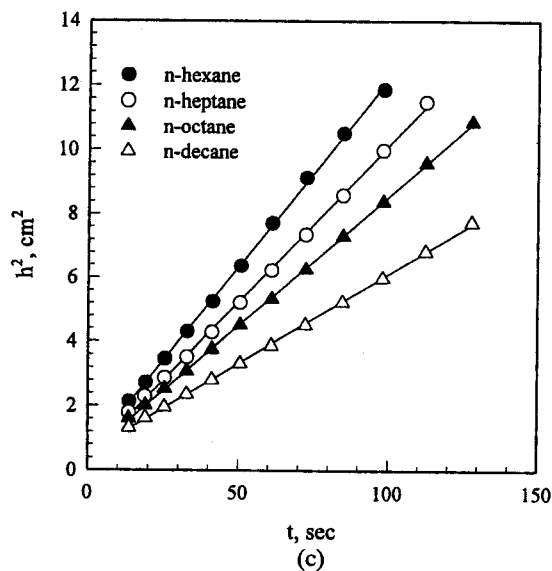
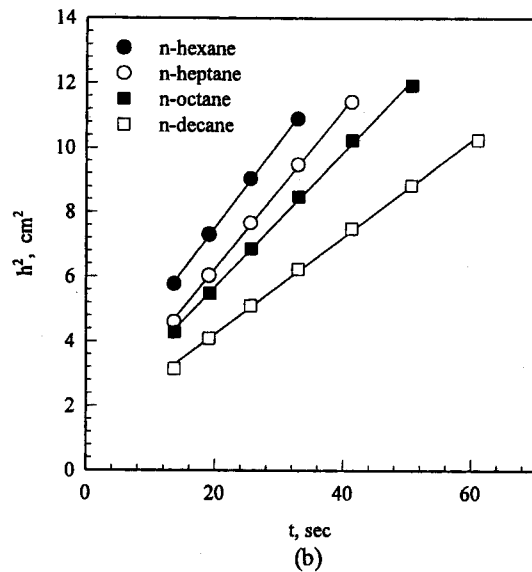
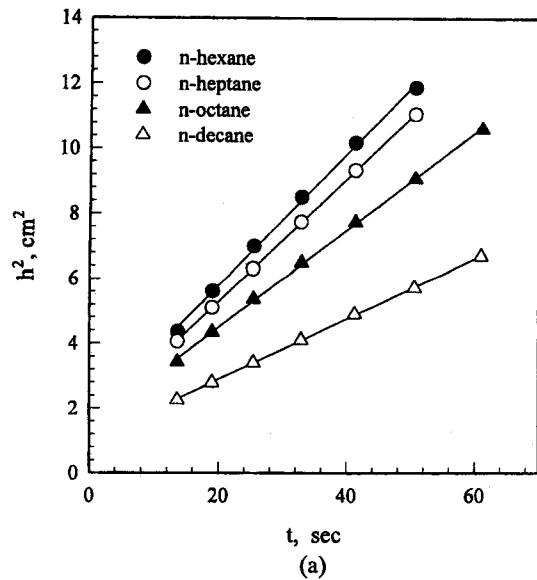


Fig. 5. The wicking results of n-alkane series on several powders (a) PMMA, (b) PVC, and (c) PV_F.

Table 2. Measured values of contact angle with organic liquids for the PMMA, PVC and PV_F powder samples

Solid powders	Θ_w	Θ_G^a	Θ_F	Θ_D	Θ_T	Θ_B	Θ_H
PMMA	89.5 (80.0)*	71.0	62.2 (64.0)*	46.0 (41.0)*	30.3 (30.0)*	14.5	—
PVC	89.9 (87.0)*	67.0	65.0 (66.0)*	35.0 (36.0)*	—	10.0 (11.0)*	—
PV _F	89.7 (82.0)	75.0	57.0 (59.0)*	55.0	—	42.0 (42.0)*	24.0 (24.1)*

W: Water, G: Glycerol, F: Formamide, D: Diiodomethane, T: 1,1,2,2-tetrabromoethane, B: 1-Bromonaphthalene, H: Hexadecane. a: value obtained from reference[16]. *() reference value measured for film PMMA, PVC and PV_F[16].

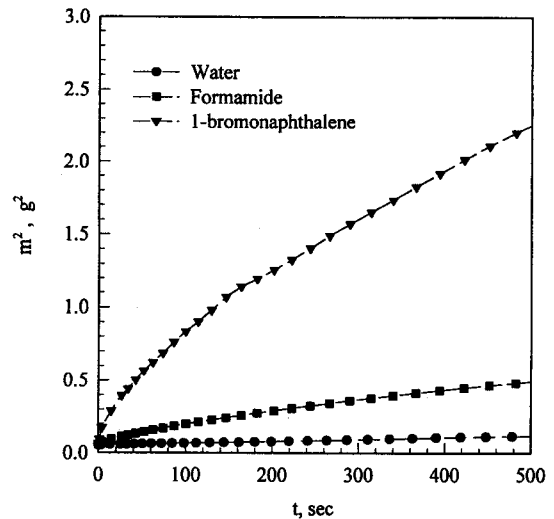


Fig. 6. Plot of $m^2(g^2)$ vs. $t(sec)$ obtained by wicking method on PMMA surface with several different organic liquids.

터 R값을 계산하였다. Table 1에 사용된 액체들의 물리적 성질, 기울기와 R값을 나타내었으며, 분체 PMMA, PVC와 PV_F의 R은 각각 0.73 μm , 1.03 μm 와 0.41 μm 값을 얻었다. Fig. 5에 분체 PMMA, PVC와 PV_F와 알칸족 액체들과의 h^2 vs. t 의 관계를 나타내었다.

4.2. 분체와 액체의 접촉각

Wicking법을 사용하여 PMMA, PVC와 PV_F와 완전 적심 액체인 hexan으로 적심 상수 c 를 계산하였으며, 접촉각은 시간에 따른 액체의 적심 질량변화로부터 식 (2)에 의해 계산하였다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한, Fig. 6에 분체 PMMA와 water, formamide, 1-bromonaphthalene과의 m^2 vs. t 관계를 나타내었다. Wicking법에 의한 접촉각 측정시 점도가 높은 액체는 측정이 불가능하기 때문에 Table 2에 제시한 각 분체들에 대한 glycerol의 접촉각은 문헌치[16]를 사용하였다. 도표에서 보이듯이 γ_c 값이 감소할수록 접촉각이 감소하였다. 분체 PMMA, PVC와 PV_F와 물의 접촉각은 각각 89.5°, 89.9°, 89.7°로 접촉각 측정에 사용된 유기액체들에 비해 높은 값을 얻었는데, 이로부터 PMMA, PVC와 PV_F는 비극성 성질을 가진 고분자임을 알 수 있다. 또한, PMMA, PVC와 PV_F와 비극성액체인 1-bromonaphthalene의 접촉각은 각각 14.5°, 10.0°, 42.0° 값을 얻었다. 표면장력 값이 같은 비극성액체에 대해 분체 PV_F는 PMMA와 PVC에 비해 큰 접촉각을 가지는데, 이는 PMMA와 PVC가 PV_F보다 큰 γ_s 를 가지며 PV_F는 1-bromonaphthalene보다 작은 γ_s 를 가지기 때문이다.

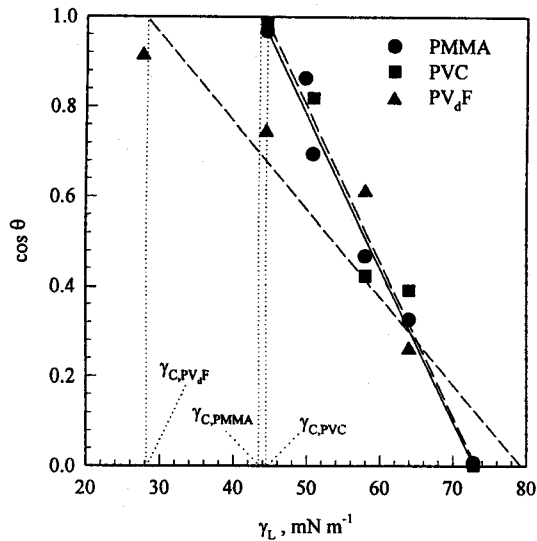


Fig. 7. A Zisman plot for the PMMA, PVC, and PV₄F powder.

로 해석할 수 있다. 또한, PV₄F는 PMMA와 PVC에 비해 극성(polar) 성질이 큰 고분자임을 알 수 있다. 본 실험에서의 분체 PMMA, PVC와 PV₄F와 문헌에 나타난 필름 형태의 PMMA, PVC와 PV₄F와 유기 액체들과의 접촉각은 실험 오차 범위내에서 유사함을 알 수 있으나, 물과의 접촉각은 큰 차이를 보였다. 이로부터 Washburn식을 기본으로 하여 분체의 접촉각 측정에 사용되는 wicking법은 점도가 크거나, 분체와 아주 상반되는 성질을 가진 액체에는 부적절함을 알 수 있다.

4-3. 임계표면장력

일반적으로, 임계표면장력(γ_c)은 고체와 액체의 접촉각으로부터 Zisman plot($\cos \theta$ vs. γ_L)에서 결정되어진다[15]. γ_c 는 고체와 접촉각 측정에 사용된 유기액체들의 적심 정도와 분자 구조와 성질에 따라 달라진다. Zisman plot에서 $\cos \theta = 1$ 일 때의 γ_L 을 γ_c 로 정의한다. Fig. 7에 γ_c 와 측정된 접촉각으로 Zisman plot을 나타내었다. 이 그림으로부터 외삽에 의해 분체 PMMA, PVC와 PV₄F의 γ_c 값은 각각 43.5, 44.2와 27.7 mNm⁻¹를 얻었다. 이 결과로부터 γ_c 는 고체의 분자 구조에 의존함을 알 수 있으며, 본 실험에서 사용된 탄화수소기의 분자 구조를 가진 PMMA와 PVC의 γ_c 는 43.0-45.0 mNm⁻¹이며, CH₂-CF₂의 분자 구조를 가진 고분자의 γ_c 는 28.0 mNm⁻¹임을 알 수 있다. 문헌치[16]에 수록된 필름형태의 PMMA, PVC와 PV₄F의 γ_c 값은 각각 39.0, 39.0과 25.0 mNm⁻¹로 본 실험에서 예측된 값과 비교하면 대략 ± 3.0 -5.0 mNm⁻¹의 차이를 보였다. 이는 Table 2에서 보듯이 분체형태와 필름형태의 고분자가 물과의 접촉각 차이로 인한 것으로 추정된다.

4-4. 고체의 표면자유에너지

PMMA, PVC와 PV₄F에 대한 6가지 유기액체들과의 측정된 접촉

Table 3. Values of the γ_L^d and γ_L^s from the literature[13]

Liquid	γ_L^d	γ_L^s	γ_L
Water	21.8	51.0	72.8
Glycerol	34.0	30.0	64.0
Formamide	39.0	19.0	58.0
Diiodomethane	50.4	0.38	50.8
1,1,2,2-Tetrabromoethane	49.7	0.0	49.7
1-Bromonaphthalene	44.4	0.0	44.4
Hexadecane	27.6	0.0	27.6

Table 4. Values of the γ_s^d and γ_s^s components of the solid powders calculated by Eq. (15)

Solid powders	Liquid pairs	γ_s^d	γ_s^s	γ_s	γ_{sw}	W_A
PMMA	WD	35.4	1.54	36.9	36.4	73.3
	WT	43.1	0.70	43.8	43.3	73.3
	WB	43.0	0.71	43.7	43.3	73.3
	GD	35.2	2.03	37.2	34.6	75.5
	GT	43.1	0.57	43.7	44.4	72.1
	GB	43.0	0.58	43.6	44.3	72.4
	FD	35.4	1.56	37.0	36.4	73.4
	FT	43.1	0.13	43.2	49.5	66.5
	FB	43.0	0.15	43.2	49.2	66.8
	PVC	41.3	0.82	42.1	42.0	72.9
PVC	WB	43.7	0.61	44.3	44.2	72.9
	GD	40.8	1.74	42.5	36.8	78.5
	GB	43.7	1.61	45.3	38.3	79.9
	FD	42.1	0.03	42.1	51.8	63.1
	FB	43.7	0.00	43.7	54.8	61.7
	PV ₄ F	30.2	2.34	32.5	32.1	73.2
	WB	33.7	1.76	35.5	35.8	72.8
	WH	26.3	3.38	28.7	28.3	73.2
	GD	30.2	2.25	32.5	32.6	72.7
	GB	33.7	1.37	35.1	37.0	70.9
PV ₄ F	GH	25.3	4.01	29.0	26.2	76.0
	FD	29.2	6.39	35.6	21.8	86.6
	FB	33.7	3.83	37.5	28.1	82.2

W: Water, G: Glycerol, F: Formamide, D: Diiodomethane, T: 1,1,2,2-Tetrabromoethane, B: 1-Bromonaphthalene, H: Hexadecane

각으로 4-5종류의 각기 다른 액체쌍에 대해 식 (15)로부터 γ_s^d 와 γ_s^s , 식 (16)으로부터 γ_s^w , γ_s^s 와 γ_s 를 결정하였다. 식 (17)에서 각 액체에 대한 γ_s 를 결정하였다. 식 (15), (16)과 (17)에서 분체 PMMA, PVC와 PV₄F의 접촉각은 0보다 크기 때문에 $\Pi_a = 0$ 으로 가정하였다.

분체 PMMA, PVC와 PV₄F에 대해 선택된 극성-비극성, 쌍극성-비극성 액체쌍의 액체들과의 측정된 접촉각으로 식 (15)를 사용하여 γ_s^d 와 γ_s^s 를 결정하였다. 식 (15)에 사용되는 γ_L^d 와 γ_L^s 값을 문헌치로부터 Table 3에 나타내었다. Table 4에 식 (15)로부터 결정된 분체 PMMA, PVC와 PV₄F의 γ_s^d , γ_s^s 와 γ_s 값을 나타내었다. 이 결과로부터 분체 PMMA에 대해 비극성 액체인 diiodomethane을 사용한 액체쌍 WD, FD, GD(Table 4 참조)에서 얻어진 γ_s^d 는 35.4 mNm⁻¹로 거의 일치하였으며, 그 외의 나머지 액체쌍 WT, WB, FT, FB, GT, GB(Table 4 참조)로 얻어진 γ_s^d 는 대략 43.0 mNm⁻¹이다. 또한, γ_s^s 는 액체쌍 중 극성 액체의 γ_L^d 와 γ_L^s 에 무관하며, 비극성액체의 표면장력 성

Table 5. Values of the γ_L^{LW} , γ_L^+ , and γ_L^- values from the literature[1, 2]

Liquids	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-	γ_L^{AB}	γ_L
Water	21.8	25.5	25.5	51.0	72.8
Glycerol	34.0	3.92	57.4	30.0	64.0
Formamide	39.0	2.28	39.6	19.0	58.0
Diiodomethane	50.8	0.72	0.0	0.0	50.8
1,1,2,2-Tetrabromoethane	49.7	3.13	0.0	0.0	49.7
1-Bromonaphthalene	44.4	0.0	0.0	0.0	44.4
Hexadecane	27.6	0.0	0.0	0.0	27.6

Table 6. Values of the γ_s^{LW} , γ_s^+ and γ_s^- components of the solid powders calculated by Eq. (16)

Solid powders	Liquid pairs	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{AB}	γ_s	γ_{sw}	W_A
PMMA	WGD	34.8	0.62	1.03	1.60	36.4	35.9	72.9
	WFD	34.2	0.45	1.40	1.59	35.8	35.3	73.3
	WGT	39.2	0.28	0.88	1.00	40.2	39.7	73.3
	WFT	38.4	0.10	1.47	0.77	39.2	37.8	73.3
	FDG	31.2	0.11	13.6	2.45	33.7	13.8	92.7
	FTG	31.2	0.11	13.8	2.46	33.7	13.5	93.0
PVC	WFD	40.0	0.006	2.06	0.22	40.2	38.6	74.4
	WDG	41.2	0.23	0.64	0.77	42.0	41.6	73.2
PV ₂ F	WFD	30.6	0.47	2.11	1.99	32.6	32.2	73.2
	WDG	29.3	0.58	2.20	2.26	31.6	31.2	73.2

W: Water, G: Glycerol, F: Formamide, D: Diiodomethane, T: 1,1,2,2-Tetrabromoethane, B: 1-Bromonaphthalene, H: Hexadecane

분 값에 의존함을 알 수 있다. 분체 PVC에 대해 비극성 액체인 1-bromonaphthalene을 사용한 액체쌍 WB, GB, FB(Table 4참조)에서 얻어진 γ_s 는 43.7 mNm⁻¹로 거의 일치하였으며, γ_s 는 FD, FB액체쌍에서 가장 작은 값을 얻었다. 또한, 분체 PV₂F와 액체쌍 WB, GB, FB(Table 4 참조)에서의 γ_s 는 33.7 mNm⁻¹로 거의 일치하였으며, γ_s 은 사용한 액체 쌍들에 따라 다른 값을 얻었다. 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s 는 γ_s^{LW} 에 비해 매우 큰 값을 가지는데, 이로부터 분체들은 비극성 성질이 강한 고분자임을 알 수 있다. 또한, PV₂F는 PMMA와 PVC에 비해 큰 γ_s 값을 가지며, 극성 성질이 큰 고분자임을 알 수 있다. 여러 액체쌍들로부터 결정된 γ_s 는 분체 PMMA에 대해서 36.9-43.8 mNm⁻¹, PVC는 42.1-45.3 mNm⁻¹이며, PV₂F는 28.7-37.5 mNm⁻¹의 값을 얻었다.

식 (16)에 사용된 water, glycerol, formamide, diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, bromonaphthalene과 hexadecane의 γ_s^{LW} , γ_s^+ 와 γ_s^- 값을 Table 5에 나타내었다. 이 값들과 측정된 접촉각으로부터 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s^{LW} , γ_s^+ 와 γ_s^- 값을 결정하였다. 극성-비극성-비극성액체쌍으로부터 계산된 각 성분 값들을 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있듯이 모든 액체쌍으로 계산된 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s^{LW} 는 γ_s^{AB} 보다 큰 값을 가지며, γ_s 는 γ_s^{LW} 보다 큰 값을 가진다. 분체 PV₂F에 대해 FDG, FTG 액체쌍으로 계산된 γ_s^{LW} 은 다른 액체쌍으로 계산된 값보다 작았으며, γ_s 는 10배정도 큰 값을 얻었다. 이는 formamide와 glycerol이 비슷한 상호작용을 일으키기 때문이다. 따라서, 고체의 표면자유에너지 결정은 비슷한 상호작용을 일으키는 액체들로 이루어진 액체쌍으로는 부적절함을 알 수 있다. 계산된 결과로부터 분체 PMMA, PVC와 PV₂F는 강한 비극성과 염기성을 가진 고분자임을 예측할 수 있다. 여러 액체쌍에서 계산된 γ_s^{LW} , γ_s^+ 와 γ_s^- 는 비극성액체의 γ_s^{LW} , γ_s^+ 와 γ_s^- 값에 따라 다른 결과를 보였다. Table 6에 계산된 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s 는 각각 33.0-40.0, 41.0, 32.1 mNm⁻¹값을 얻었다.

6가지 유기액체로부터 측정된 접촉각으로 식 (17)로 계산된 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s 값을 Table 7에 나타내었다. PMMA와

Table 7. Values of the surface free energy, interfacial free energy and work of adhesion of the solid powders calculated by Eq. (17)

Solid powders	Liquids	γ_s	γ_{SL}	W_A
PMMA	Water	29.3	41.5	60.6
	Glycerol	33.9	27.8	70.1
	Formamide	34.6	21.0	71.6
	Diiodomethane	37.6	10.5	77.9
	1,1,2,2-Tetrabromoethane	43.4	3.4	89.7
	1-Bromonaphthalene	43.0	-1.6	89.0
PVC	Water	29.1	41.7	60.2
	Glycerol	36.2	25.4	74.8
	Formamide	33.0	22.6	68.4
	Diiodomethane	42.5	5.5	87.8
	1-Bromonaphthalene	43.7	-2.3	90.4
PV ₂ F	Water	29.2	41.6	60.4
	Glycerol	31.7	30.1	65.6
	Formamide	37.4	19.1	76.3
	Diiodomethane	33.1	15.0	69.0
	1-Bromonaphthalene	34.3	7.4	71.3
	Hexadecane	2.3	-0.6	53.5

PVC는 물과의 접촉각으로 계산된 γ_s 값이 가장 작았으며, PV₂F는 비극성액체인 hexadecane에 대해 가장 작은 γ_s 값을 얻었다. 식 (15), (16)으로부터 얻은 결과와 비교하였을 때 사용된 액체에 따라 다른 결과를 보였으며, 각 분체에 대해 비극성액체와의 접촉각으로부터 얻은 값과 일치함을 보였다. 이로부터 Neumann의 상태방정식은 고체-비극성액체 계에만 적용됨을 알 수 있다.

위의 세 가지 접근방법으로 결정된 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 평균치 γ_s 와 그 성분 값을 Table 8에 나타내었다. 문헌에 수록된 필

Table 8. Average values of the surface free energy

Solid powders	Geometric mean			van Oss approach				Equation of state	Reference value[13, 16]
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s	γ_s	γ_s
PMMA	40.5	1.12	41.6	34.8	0.28	5.36	37.3	37.0	35.0-41.1
PVC	42.6	0.80	43.4	40.6	0.32	1.15	41.8	36.9	41.5-43.8
PV ₂ F	29.6	3.28	32.9	30.1	1.98	1.14	33.1	32.3	33.2-36.5

름 형태의 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s 값과 일치하는 결과를 보였다. Table 8에서 보이듯이 PV₂F의 γ_s^w 는 PMMA와 PVC에 비해 작은 값을 가지나, γ_s^w 는 4배정도 더 큰 값을 가지는데 이로부터 PV₂F는 PMMA와 PVC에 비해 극성 성질이 큰 고분자임을 알 수 있다. 또한, γ_s 값과 그 성분 값을 사용하여 고체와 물의 계면자유에너지, γ_{sw} 을 식 (6)과 (10)으로부터 계산하였으며, Table 4와 6에 각각 나타내었다.

기하평균식을 사용하여 분체 PMMA, PVC와 PV₂F와 물과의 γ_{sw} (Table 4 참조)는 사용한 액체쌍에 따라 차이가 있었으며, 이 값들로부터 PV₂F가 물과의 상호작용이 가장 좋음을 알 수 있다. 또한, van Oss 접근방법에 의해 얻어진 γ_{sw} 는 PMMA에 대해 액체쌍 FDG, FTG (Table 4 참조)를 제외하고는 35.0-40.0 mNm⁻¹ 값을 얻었으며, PVC는 각 액체쌍 WFD, WDG에 대해 38.6과 41.6 mNm⁻¹ 값을 얻었다. 또한, PV₂F는 모든 액체쌍에 대해 비슷한 값을 얻었다. 결정된 γ_{sw} 값으로부터 분체 PMMA, PVC와 PV₂F는 물과의 접촉각이 크기 때문에 적십이 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다.

식 (14)를 사용하여 Neumann의 상태방정식으로부터 얻어진 γ_s 와 접촉각으로부터 유기액체들의 γ_{st} 를 계산하였으며, Table 7에 나타내었다. γ_c 이 감소할수록 γ_{st} 도 감소하였으며 PMMA와 PVC와 1-bromonaphthalene, PV₂F와 hexadecane의 γ_{st} 은 음의 값을 얻었는데 이는 고체와 액체가 비슷한 상호작용을 일으키는 분자구조를 가짐으로써 두 상간에 용해성(solubility)이 증가하기 때문이다.

Table 5와 7에서 γ_s 와 γ_{sw} 값을 사용하여 각 고체 표면과 물과의 점착일(work of adhesion)을 식 (19)로부터 계산하였다.

$$W_A = \gamma_s + \gamma_w - \gamma_{sw} \quad (19)$$

기하평균식과 van Oss 접근방법에 의해서 얻어진 γ_s 와 γ_{sw} 값을 사용하여 계산된 W_A 값을 Table 4와 6에 각각 나타내었다. 또한, Neumann의 상태방정식으로부터 얻어진 γ_s 와 각 고체와 유기액체와의 γ_{st} 값으로 유기액체와의 점착일을 식 (19)로 계산하여 Table 7에 나타내었으며, γ_c 이 감소할수록 γ_{st} 이 감소하며 W_A 가 증가함을 알 수 있다.

5. 결 론

분체 형태의 PMMA, PVC와 PV₂F에 대해 물, 쌍극성액체들과 극성액체들과의 접촉각을 Washburn식을 기본으로 하는 wicking법으로 측정하였으며, 실험결과로부터 얻은 값들을 필름 형태의 PMMA, PVC와 PV₂F와의 접촉각과 거의 일치함을 보였다. 분체 형태의 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 wicking법을 사용함으로써 측정가능하며 필름을 사용한 경우와 마찬가지로 정확한 값을 얻을 수 있다. Wicking법으로 시간에 따른 액체의 적심 질량과 높이를 측정하여 충전층내 PMMA, PVC와 PV₂F 입자의 세공평균반경, R을 결정하였으며, 각각 0.73, 1.03과 0.41 μ m의 값들을 얻었다. 측정된 접촉각과 각 유기액체의 표면장력 값으로부터 기하평균식, van Oss접근방법과 상태방정식에 의해 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s 값을 결정하였는데, 각각 37.0-41.0, 37.0-43.4와 32.3-33.1 mNm⁻¹ 값으로 필름 형태의 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_s 값과 일치하는 결과를 얻었다. 결정된 γ_s^w , γ_s , γ_s^w , γ_s , γ_s 성분 값들로부터 분체 PMMA, PVC는 각각 비극성과 염기성 고분자의 성질을 가지며, PV₂F는 PMMA와

PVC에 비해 극성 성질이 큰 고분자임을 알 수 있었다. 접촉각 측정으로부터 고체의 표면자유에너지를 결정할 수 있었으며, 이로부터 고체의 표면특성을 예측할 수 있었다. 또한, γ_s 는 사용된 액체쌍에 따라 다른 결과를 얻었으며, 이 결과로부터 표면장력 성분 값이 비슷한 formamide와 glycerol은 액체 서로간에 비슷한 상호작용을 일으키기 때문에 γ_s 의 결정에는 부적절함을 알 수 있었다. γ_s 의 결정에 있어서 Neumann의 상태방정식은 고체-비극성 액체 계에만 적용가능함을 알 수 있었다. 분체 PMMA, PVC와 PV₂F의 γ_c 는 각각 43.5, 44.2와 27.7 mNm⁻¹의 결과를 얻었다. 측정된 접촉각과 γ_s 값으로부터 γ_{st} 과 W_A 를 결정하였으며, γ_c 이 감소할수록 γ_{st} 가 감소하며 W_A 가 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Janczuk, B., Bruque, J. M., Gonzalez-Martin, M. L. and Pozo, M. D.: *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 209(1993).
2. Janczuk, B., Chibowski, E., Bruque, J. M., Kerkeb, M. and Caballero, G.: *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 421(1993).
3. Janczuk, B., Wejcik, W. and Zdziennicka, A.: *Powder Technol.*, **76**, 233(1993).
4. Janczuk, B., Bruque, J. M., Gonzalez-Martin, M. L. and Morere del poze, J.: *Powder Technol.*, **80**, 127(1994).
5. Janczuk, B. and Zdziennicka, A.: *J. Material Sci.*, **29**, 3559(1994).
6. Li, D. and Neumann, A. W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 304(1990).
7. Janczuk, B. and Biolopodtrowicz, T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 189(1989).
8. Luangtana-Anan, M. and Fell, J. T.: *Powder Technol.*, **52**, 215(1987).
9. Bruil, H. G. and Van Aartsen, J. J.: *Colloid & Polymer Sci.*, **252**, 32(1974).
10. Che-An, K., Joseph, D. H., Ranjani, S. and Lloyd, R.: *J. Colloid Interface Sci.*, **106**, 377(1985).
11. van Oss, C. J., Giese, R. F., Li, D., Murphy, K. and Norris, J.: *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 413(1992).
12. "K-12 User manual", ch.7, KRUSG GmbH, Hamburg(1993).
13. van Oss, C. J.: "Interfacial Forces in Aqueous Media", Dekker, NY(1994).
14. Wu, W., Giese, R. F. and van Oss, C. J.: *Powder Technol.*, **89**, 129(1996).
15. Imoto: "For Understanding the Surface Tension", Kobunshi Kan-kokai, p. 163(1993).
16. Wu, S.: "Polymer Interface and Adhesion", Dekker, NY, p. 184(1982).
17. Adamsom: "Physical Chemistry of Surface", Wiley(1982).
18. Janczuk, B. and Biolopodtrowicz, T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 362(1990).
19. Spelt, J. K., Absolom, D. R. and Neumann, A. W.: *Langmuir*, **2**, 620(1986).