

## 접촉각 측정에 의한 표면의 특성연구(II)

—섬유나 막대의 직경이 접촉각에 미치는 영향—

朴 貞 姬

### Characterization of Surfaces by Contact Angle Goniometry

— II. Effect of Curvature on Contact Angle —

Chung Hee Park

Dept. of Polymer Science of University of Lowell

(1991. 8. 13 접수)

#### Abstract

The effect of diameter of rods or fibers on contact angle was studied in a vertical rod configuration. A contact angle measuring device described in the previous paper was optimized for the measurement of small-diameter fibers. It was shown that contact angles of water and hexadecane on nylon 6 monofilaments and glass rods increased with decrease of diameter below a critical diameter, which varied from one system to another. Beyond the critical value, contact angle of the liquid on the vertical glass rod reached to an equilibrium value which is equal to the unique value of the contact angle of the liquid drop on the horizontal glass plate.

#### 서 론

Thomas Young에 의하면 편평한 고체표면 위에서 액체방울이 평형을 이루는 상태는 다음의 식으로 표현될 수 있다: 기체 V 중에서 액체방울 L이 고체표면 S 위에 놓이면 액체는 고체 위에 퍼져서 접촉각  $\theta$ 를 이루게 된다<sup>1)</sup>(Fig. 1).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

단,  $\gamma_{sv}$ : 고체-기체 사이의 계면장력

$\gamma_{sl}$ : 고체-액체 사이의 계면장력

$\gamma_{lv}$ : 액체-기체 사이의 계면장력

$\theta$ : 3상의 계면이 만나는 곳에서 액체가 이루는 접촉각

Young의 식은 자주 인용되어 오메도 불구하고 많은 학자들에 의해서 여러가지 반론이 제기되고 있는데<sup>2~11)</sup>,

그 중 Pethica<sup>5)</sup>는 Young의 평형관계식에는 linear tension이 도입되어야 하므로 액체방울의 크기에 따라 접촉각이 변화한다고 주장하였다. 이러한 linear tension의 개념은 Scheludko 등<sup>6)</sup>에 의한 액체-기체 계면에서의 작은 입자의 부유현상에 관한 보고에서도 나타나 있다. 그 외에도 순수한 상 사이의 계면이 편평하지 않고 곡면일 때, 계면장력은 곡면의 반경에 따라 변화한다는 많은 보고가 있다<sup>7~10)</sup>. Tolman<sup>7)</sup>은 Gibbs의 개념을 토대로 하여 표면장력은 광범위한 환경조건 하에서 액체방울의 크기가 작아짐에 따라 감소할 것이라고 보고하였다.

그러나 작은 액체방울이나 직경이 작은 고체곡면에서 접촉각을 측정하는 일은 쉽지 않으므로 실험에 의한 연구는 많이 보고되어 있지 않다. Leja와 Poling<sup>11)</sup>은

captive bubble method를 사용하여 Lucite (PMMA: polymethylmethacrylate) 위에서 물이 이루는 접촉각을 측정된 결과, 거품의 직경이 감소함에 따라 증가한다는 것을 발견하였다. 또한 Good과 Koo<sup>14)</sup>의 실험에 의하면 액체방울의 접촉각은 한계직경 이하에서는 직경에 따라 접촉각이 변화한다고 보고하였다.

작은 방울이나 거품에 있어 접촉각 측정의 한계나 부정확성으로 인해 접촉각이 직경에 따라 변화 하는가에 대한 여부는 아직도 논란의 대상이 되고있다. 따라서 실험에 의해서나 이론적으로 곡면의 직경에 대한 접촉각의 정확한 관계를 확립하는 것이 바람직하다고 하겠다. 본 연구에서는 이러한 직경에 대한 접촉각의 의존도를 명확히 규명하고자 하며, 접촉각이 더 이상 변화하지 않고 평형에 이르기 시작하는 한계 직경은 이론적으로 계산한 예측치와 실험에 의해 보고된 값이 차이가 크므로 정확

한 측정에 의해 이를 조사하고자 한다. 접촉각의 측정을 위해서 선행논문<sup>15)</sup>에서 보고된 바 있는, 정확하고 신속한 방법으로 직경이 작은 섬유나 다른 여러 곡면에서도 측정할 수 있도록 laser 광선의 투영을 이용한 새로운 기구를 사용하였다(Fig. 2). 극성액체와 비극성액체에 직경이 다른 일련의 filament나 막대를 수직으로 세운 후, 전진 접촉각과 후퇴접촉각, 그리고 평형접촉각(stationary angle)을 각각 측정하였다. 또한 유리막대 표면에 annealing과 silanation 처리를 함에 따라 직경에 대한 접촉각의 의존성이 어떻게 변화하는가를 관찰하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시료

유리 : 유리막대를 본 실험실에서 각각 다른 비율로 연신하여 그 직경이  $2.54 \times 10^{-2}$  cm에서 2.20 cm가 되도록 했다.

nylon 6 : 6가지의 굵기가 다른 Dupont 사 제품 STREN monofilament를 사용하였으며 그들의 직경은 다음과 같다.  $1.35 \times 10^{-2}$  cm,  $1.83 \times 10^{-2}$  cm,  $2.26 \times 10^{-2}$  cm,  $3.30 \times 10^{-2}$  cm,  $3.56 \times 10^{-2}$  cm,  $4.06 \times 10^{-2}$  cm

액체 : 증류수, silicone oil (Aldrich Chemical company, Inc), n-hexadecane ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ : Aldrich

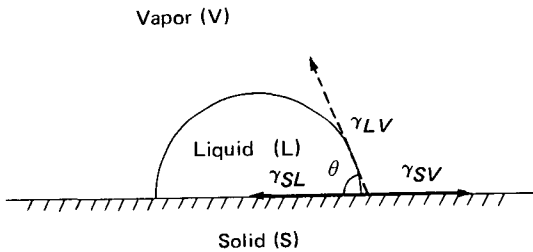


Fig. 1. Contact angle of a sessile drop.

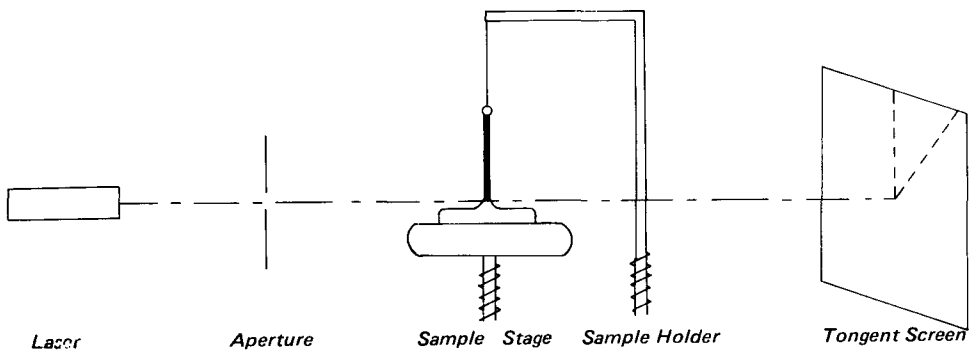


Fig. 2. Schematic view of the instrument with the apparatus to measure the advancing and the receding contact angles.

Chemical Company, Inc)을 사용하였다.

유리막대는 ultrasonic bath를 사용하여, 순수한 에탄올, 아세톤, 질산과 따뜻한 세제용액의 순서로 세척을 한 후에 증류수로 헹구었다. 헹구어진 유리막대와 nylon 6 filament는 실험에 앞서 증류수에 밤동안 담그었다가 건조시킨 후 측정하였다. 유리표면의 annealing은 유리막대의 표면이 가능한 한 모두 노출되도록 하기 위해 유리막대가 서로 닿지 않도록 주의하면서 자동적으로 program이 되어 있는 annealing oven에 밤동안 놓아 두었다가 사용하였다. 유리막대의 표면에너지를 변화시키기 위하여 순수한 trimethylchlorosilane 용액에 10분간 담가두었다.

## 2. 실험 방법

Filament나 유리막대의 접촉각 측정을 위해서 막대 모양의 고체가 액체 속에 수직으로 부분적으로 잠긴 상태에서 액체와 고체 사이에 형성된 접촉각을 측정하였으며, 선행 논문<sup>15)</sup>에서 기술된 바 있는 laser 광선의 투영을 이용한 새로운 접촉각 측정기구를 사용하였다. 고체, 액체, 그리고 공기가 만나는 경계점을 통과하여 screen 위에 투영된 laser 광선은 Fig. 3에 나타난 바와 같다.

수직막대로부터 반사된 광선은 A로 투영되고, 막대 위에서 물이 이루는 곡선에 접선을 그었을때 그 접선 P로부터 반사된 광선은 screen 위에 그 직각 방향인 Q'로 투영된다. 따라서 막대와 물이 이루는 접촉각  $\theta$  즉 T와 P사이의 각은 screen 위에서 A와 Q' 사이의 각으로 결정된다.

전진접촉각과 후퇴접촉각의 측정을 위해서 시료 받침대를 일정한 속도로 (0.0075 cm/sec) 수직으로 움직임으로써 시료받침대 위에 놓인 용기 속의 액체가 올라가거나 내려가도록 했다. 이때에 유리막대를 위에서 고정시키면 액체가 올라갈때 측정된 값을 전진접촉각, 액체가 내려갈때 측정된 값을 후퇴접촉각으로 정하였다(Fig. 2).

모든 접촉각의 측정은 실온에서 하였으며, 한 시료에 대해서 적어도 3번이상 측정하여 그 평균치로 결정하였다.

## III. 결과 및 고찰

섭유 위에서의 접촉각 측정을 위해서 Fig. 3에 나타난 바와 같이 고체-액체-공기 상에서 수직막대법을 사용하

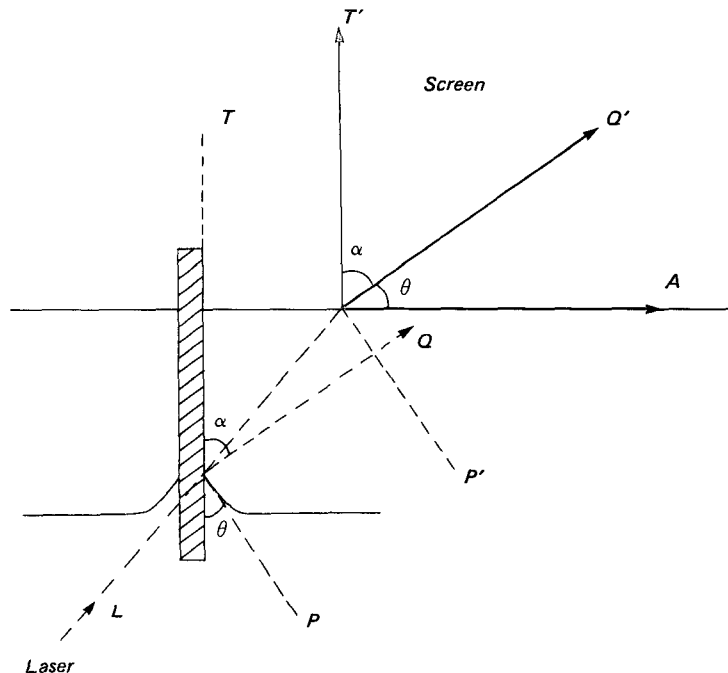


Fig. 3. Vertical rod configuration for contact angle measurement.

였다. 직경이 작은 액체 방울은 준 안정하고 증발하려는 경향이 있으며, sessile drop method의 경우 아주 작은 방울이 주사바늘로부터 고체 표면에 놓일때 고체표면에 의해 반발력을 받거나 외부로부터 힘을 받기 쉬우므로 본 연구에서는 수직 막대법을 사용하였다.

1. Nylon 6

Fig. 4에서는 물, hexadecane과, silicone oil이 nylon 6에 대해 이루는 접촉각이 나타나 있다. Filament의 직경이 감소함에 따라 접촉각은 현저하게 증가하였으며, 이러한 경향은 3가지 액체에서 동일하게 볼 수 있다. 물의 접촉각은 직경  $4.06 \times 10^{-2}$  cm와  $1.35 \times 10^{-2}$  cm 사이에서 최대 접촉각과 최소 접촉각의 차이가 23°나 됨을 알 수 있다. 같은 직경에서의 접촉각 크기는 물에서 가장 크고, silicone oil에서 가장 작게 나타나 있다.

Fig. 4의 결과는 가는 섬유는 접촉각이 직경의 크기에 의존하는 것을 보여주는 좋은 예라고 할 수 있으나, 구입할 수 있는 filament의 크기가 한정되어 있으므로 접촉각에 대한 직경의 영향을 자세하게 연구하기 위해서는 더 넓은 범위의 직경을 필요로 하게 되었다. 따라서, 직경이  $2.54 \times 10^{-2}$  cm에서 2.20 cm에 이르는 유리막대를 본 실험실에서 굵은 유리막대로부터 연신하여 사용하였다.

Fig. 5와 6에서는 유리막대에 대하여 물이 이루는 전진 접촉각, 후퇴접촉각, 그리고 평형접촉각을 볼 수 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 전진접촉각과 후퇴접촉각

모두 직경이 증가함에 따라 현저하게 감소하였으며 직경이 1.50 cm 이상에서는 일정하게 나타났다. 전진접촉각의 평형치는 20°였으며, 후퇴접촉각은 0°에서 평형치를 보였다. 전진접촉각과 후퇴접촉각은 직경이  $3.56 \times 10^{-2}$  cm와 1.50 cm 사이에서 모두 60°정도 감소하였다.

또한 이력현상, 즉 전진접촉각과 후퇴접촉각의 차이는 일정하지 않고 20°와 50° 사이에서 변화를 보였다. Fig. 6에서는 평형접촉각 역시 전진이나 후퇴접촉각과 비슷한 경향으로 변화하고 있으며 그 크기는 전진접촉각과 후퇴접촉각의 사이에 있음을 알 수 있다. 한계 평형치는 직경이 1.50 cm에서 나타나기 시작하였으며, 그 값은 0°로서 평면 위에 놓인 방울로부터 측정된 문헌상의 접촉각과 일치하였다<sup>16)</sup>.

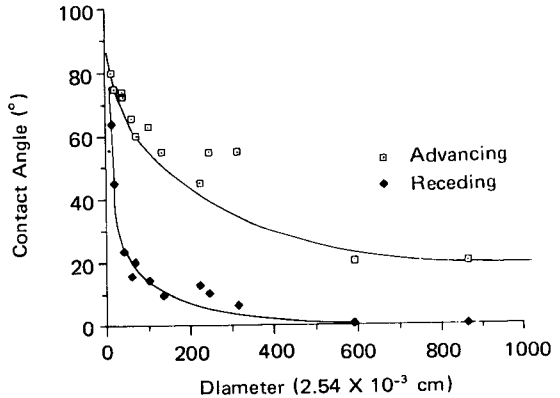


Fig. 5. Advancing and receding contact angles of water on glass rods.

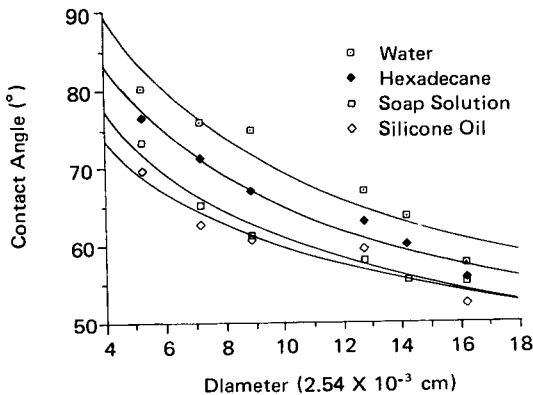


Fig. 4. Stationary contact angles of liquids on nylon 6 monofilaments.

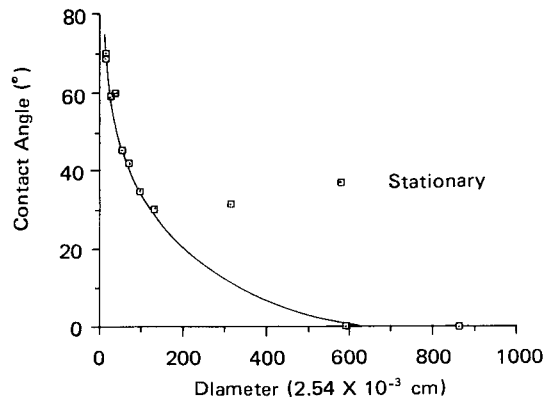


Fig. 6. Stationary contact angles of water on glass rods.

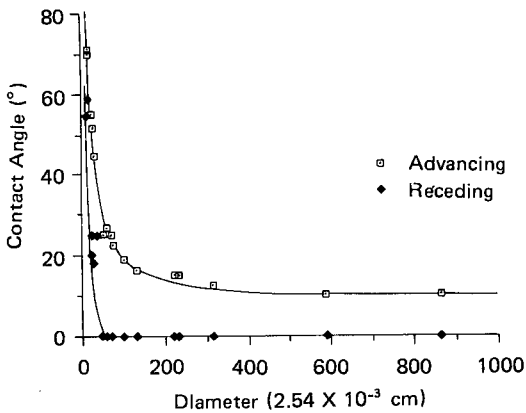


Fig. 7. Advancing and receding contact angles of hexadecane on glass rods.

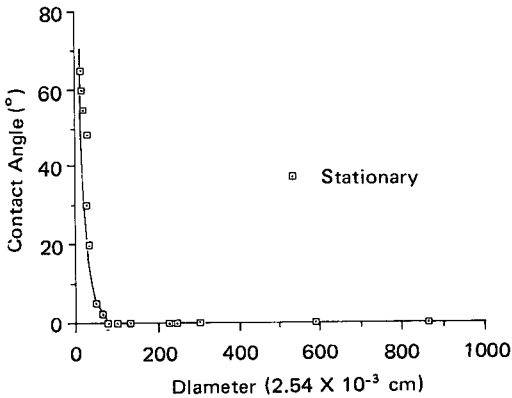


Fig. 8. Stationary contact angles of hexadecane on glass rods.

Fig. 7과 8에서는 유리막대가 hexadecane에 잠겼을 때의 접촉각이 나타나 있다. 여기서도 Fig. 5와 6에 보여진 물 속에서의 접촉각과 같은 경향을 보임을 알 수 있다. 후퇴접촉각과 평형접촉각은 0°에서 평형을 이루었으며, advancing angle은 그 한계 평형치가 10°로서 물에서의 값보다 작게 나타났다. 또한 물에서의 경우보다 작은 직경에서 접촉각이 감소하기 시작하였으며 감소의 기울기는 훨씬 더 급격함을 알 수 있다. 한 시료의 다른 두 곳에서 접촉각을 측정하였을 때 두 측정치는 아주 잘 일치하였다. 평형접촉각의 크기는 전진접촉각과 후퇴접촉각의 사이에 있었으나 다소 후퇴접촉각에 가까운 값을 보였다.

### 3. Annealed glass

굵기가 다양한 유리막대를 만들때 연신비율의 차이로 인해 유리표면에 생긴 strain의 차이로 인해 접촉각이 변화 하는지를 조사하기 위해 본 실험실에서는 유리를 annealing하여 표면의 strain을 제거한 후에 접촉각을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 9~12에 나타난 바와 같다. Fig. 9와 10에는 annealing 처리된 유리표면에서 물이 이루는 접촉각이 나타나 있다. Annealing 후에도 접촉각의 크기는 변하지 않고 annealing 전의 접촉각과 같은 값을 나타냄을 주시할 수 있다. 따라서 본 연구에서 작은 직경에서의 접촉각 변화 현상은 다른 연신비율에 의해 유리표면에 strain이 남아있기 때문에 생기는 현상은 아닌 것으로 추정된다.

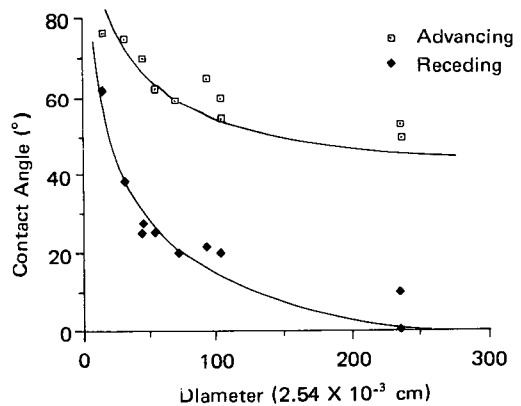


Fig. 9. Advancing and receding contact angles of water on annealed glass rods.

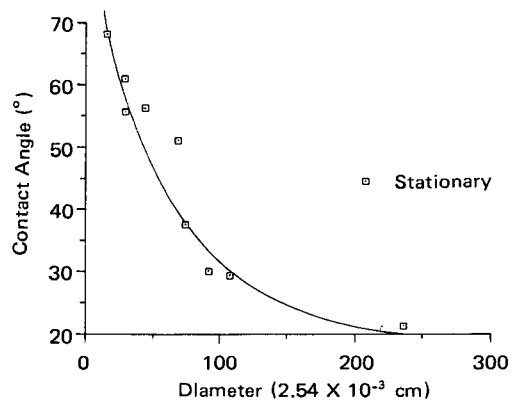


Fig. 10. Stationary contact angles of water on annealed glass rods.

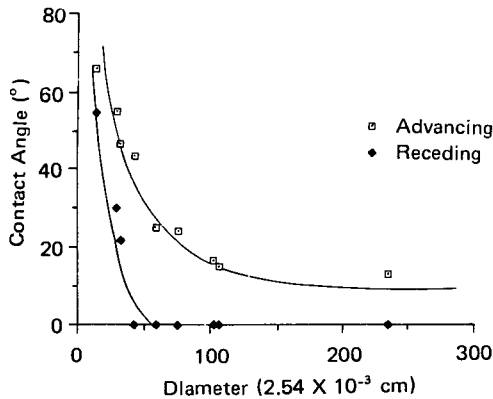


Fig. 11. Advancing and receding contact angles of hexadecane on annealed glass rods

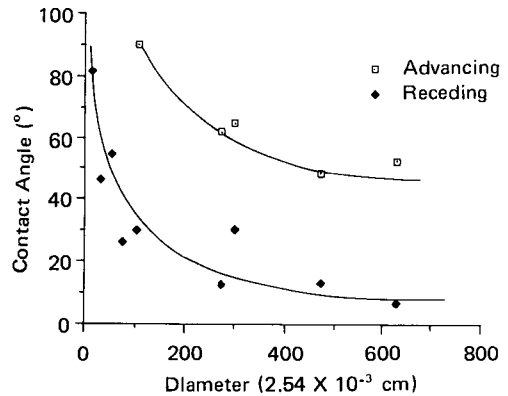


Fig. 13. Advancing and receding contact angles of water on silanated glass rods.

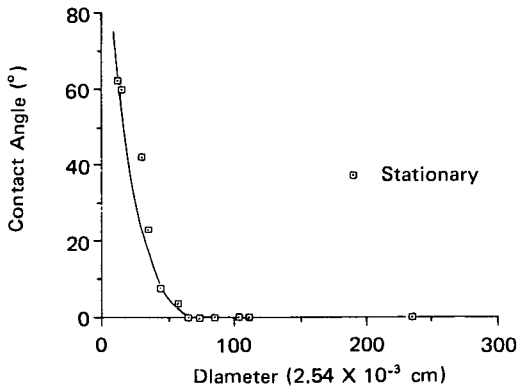


Fig. 12. Stationary contact angles of hexadecane on annealed glass rods.

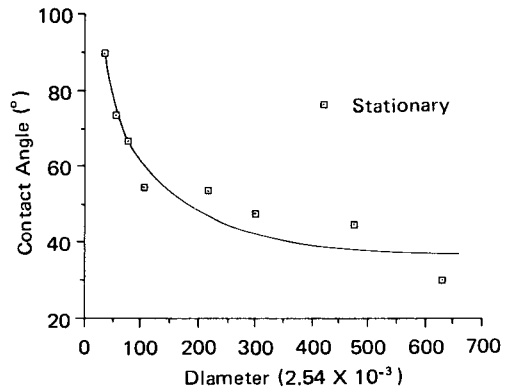
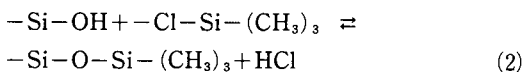


Fig. 14. Stationary contact angles of water on silanated glass rods.

4. Silanated glass

다음 단계로서 표면에너지를 변화시켰을때 접촉각의 직경에 대한 의존도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 trimethylchlorosilane을 표면에 처리 하였다. Trimethylchlorosilane과 접촉하게 되면 식(2)에 나타난 바와 같이 유리표면의 Hydroxyl기는 alkyl기와 반응을 하게 된다.



유리표면의 hydroxyl기가 alkyl기로 치환되면 표면이 더욱 소수성을 띠게 되므로 Fig. 13과 14에서와 같이 물과 이루는 접촉각이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 여기서도 처리 전과 마찬가지로 직경이 감소함에 따

라 접촉각이 증가하는 현상은 변화하지 않았음을 알 수 있다. 평형치는 graph 상에 나타나지는 않았으나 표면의 친수성의 감소로 인하여 0°보다 큰 값을 가질 것으로 기대된다. 그러나 이와는 대조적으로 Fig. 15와 16에서는 silanation을 한 후에는 유리표면과 hexadecane이 이루는 접촉각은 그크기가 변하지 않고 그대로 나타났음을 알 수 있다. 즉 hydroxyl기를 methyl기로 치환했음에도 hexadecane의 접촉각은 변화하지 않고, 직경 감소에 따른 접촉각의 증가 경향도 여전히 동일하게 나타났다. 이는 비극성 액체에서는 접촉각의 변화 현상이 일어나지 않은 Good과 Koo<sup>14)</sup>의 실험결과와는 대조됨을 알 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 이러한 접촉각의 직경에 따른 변화 현상은 액체나 고체표면의 극성에는 관계없이 나타나는 것으로 추정된다.

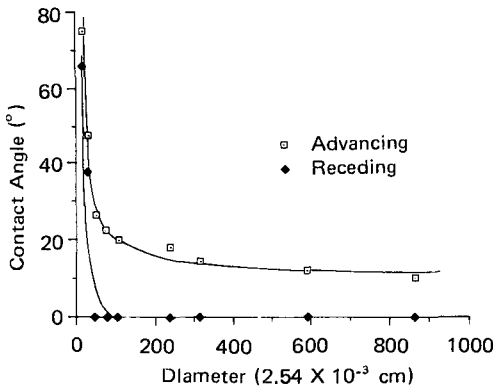


Fig. 15. Advancing and receding contact angles of hexadecane on silanated glass rods.

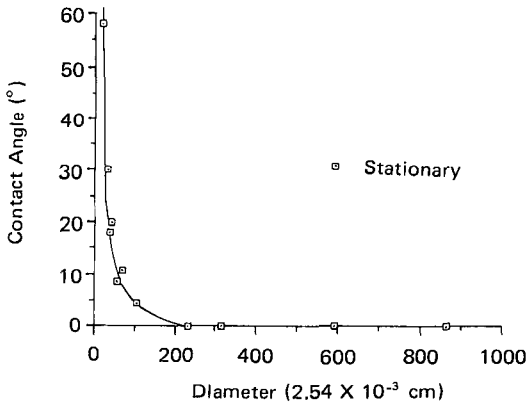


Fig. 16. Stationary contact angles of hexadecane on silanated glass rods.

그밖에 고려할 수 있는 요인으로는 linear tension을 들 수가 있는데 이는 직경이 작은 범위에서는 그 영향력이 커서 실제로 접촉각의 크기를 좌우할 수 있다는 몇몇의 보고가 있다. Pethica<sup>5)</sup>에 의하면 작은 방울이 표면에 접촉하는 경우, 즉 접촉면적에 대한 방울의 원주의 비가 클때는 linear tension의 역할이 중요해질 것으로 기대된다고 하였다. 방울의 접촉각과 linear tension과의 관계는 식(3)에 나타나 있다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta + (\tau/r) \tag{3}$$

단, r : 접촉면의 반경

$\tau$  : linear tension

식(3)에 의하면 접촉면적의 반경, 즉 액체방울의 크기에 따라 접촉각이 변화함을 알 수 있다.

또한 Scheludko등에 의한 액체-기체 계면에 있는 고체입자의 평형식은 다음과 같다<sup>6)</sup>.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta - \frac{\tau}{r} \cos\alpha \tag{4}$$

단,  $\alpha$  : 액체에 잠겨진 고체의 원주를 포함하는 면과 고체표면 사이의 각

식(2)나 (4)를 인용하였을때, 본 연구에서와 같이 액체에 수직으로 잠긴 고체막대의 경우  $\alpha=90^\circ$ 이므로 linear tension을 포함한 항이 0이 되어 접촉각에 영향을 미치지 못하게 된다. 따라서, linear tension의 요인 또한 본 실험결과를 설명하는데는 적당하지 않다고 볼 수 있다.

Tolman<sup>7)</sup>은 Gibbs의 개념을 토대로 하여 작은 액체 방울에 있어서 직경이 감소함에 따라 표면장력이 현저하게 감소할 것이나, 표면장력이 감소하기 시작하는 방울의 직경이 실제로 가능한 크기가 아니므로 실험으로 측정하는 것은 불가능하다고 하였다. 이러한 Tolman의 이론은 역학 또는 열역학적인 이론에 근거하여 수치계산이나 통계역학을 통하여 검토되었다. 그들은 방울의 직경이 감소함에 따라 표면장력이 감소한다는 점에서는 일치하였으나, 표면장력의 변화폭이나 장력의 변화가 시작되는 한계직경에 있어서는 서로 차이를 보였다. 그들에 의한 한계 직경의 크기는  $10^{-9} \sim 10^{-5}$  cm, 즉 inter-molecular scale의 범위에 해당되었다<sup>7~10,17~19)</sup>.

이들의 이론은 방울크기의 감소에 따른 접촉각의 증가 현상을 정성적으로는 설명할 수 있으나 한계 직경이 현실적인 크기가 아니므로 실험에 의해 보고된 한계 직경과 그 크기나 범위가 일치하지 않는다. 본 실험과 Good과 Koo의 실험에서는 직경이 약  $10^{-1}$  cm 이하에서 현저한 접촉각의 변화가 일어남을 알 수 있다. 따라서 실험결과와 이론적 접근 방법에서의 일치를 위해서는 보다 많은 연구가 필요하다고 생각된다. 수평 고체면 위의 액체방울의 경우 액체방울의 직경이 감소함에 따라 액체의 고체에 대한 부착력에 비해 액체끼리의 응집력은 감소할 것으로 추정된다. 반면에, 부분적으로 액체에 잠긴 고체막대의 경우 막대의 직경이 감소함에 따라 액체의 응집력에 비해 고체막대에 대한 액체의 부착력이 감소할 것으로 예상된다. 액체방울이나 고체막대의 직경이 특정한 한계치에 이르면 응집력이나 부착력은 평형치에도달하여 각각의 고체-액체-기체 상에서 고유의 일정한 값을 보일 것이다.

#### IV. 결 론

Laser 광선의 투영을 이용한 새로운 접촉각 측정기구를 사용하여 액체에 부분적으로 잠긴 수직 막대에서 액체가 이루는 접촉각을 측정하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 직경이  $1.35 \times 10^{-2}$  cm에서  $4.06 \times 10^{-2}$  cm의 범위에 있는 nylon 6 monofilament에서 물, hexadecane, silicone oil이 이루는 접촉각은 직경이 감소함에 따라 증가하였다.

2. 직경이  $2.54 \times 10^{-2}$  cm에서 2.20 cm까지 변화하는 유리막대가 극성 액체(물)와 비극성 액체(hexadecane)에서 이루는 접촉각은 모두 특정한 직경 이하에서는 역시 직경이 감소함에 따라 증가하였다. 특정한 한계직경 이상에서 두 액체의 접촉각은 평행에 도달했으며 그 크기는 편평한 유리 위에서 이루는 접촉각과 같았다. 이 한계직경의 크기는 액체의 종류에 따라 차이가 있었으며 고체의 종류가 변함에 따라서도 변화할 것으로 추정된다. 극성 액체와 유리막대에서의 한계직경은 비극성 액체의 경우보다 큰 값을 보였다.

3. 유리막대의 직경에 따라 접촉각이 변화하는 현상은 연신과정 중에 생긴 strain을 annealing에 의해 제거한 후에도 나타났으며, 또한 silanation에 의해 유리의 표면에너지를 변화시킨 후에도 직경에 따른 접촉각의 변화현상은 같은 경향을 보였다.

4. Annealing 처리 후 접촉각의 크기는 변화하지 않고 처리 전과 동일하게 나타났다. 그러나 silanation 후에 물의 접촉각은 그 크기가 현저하게 증가하였는데, 이는 유리표면의 hydroxyl기가 trimethylchlorosilane의 methyl기로 치환되면서 유리표면의 친수성이 감소하기 때문으로 추정된다. 반면에 hexadecane의 접촉각은 silanation 후에도 그 크기가 처리 전과 같은 현상을 보였다. 따라서 액체의 극성은 접촉각의 크기나 한계직경의 크기에는 영향을 미칠 것이나, 접촉각이 직경에 따라 변화하는 현상은 액체의 극성과는 관계없이 일정하게 나타날 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- Adam, N.K., The Chemical Structure of Solid Sur-
- faces as Deduced from Contact Angles, in Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Fowkes, F.M., editor, Advances in Chemistry Series No. 43, American Chemical Society, Washington D.C., 52~56 (1964)
- Collins, R.E. and Cooke, C.E., Fundamental Basis for the Contact angle and Capillary Pressure, *Trans Faraday Soc.*, **55**, 1602~1606 (1959)
- Johnson, R.E., Conflicts between Gibbsian Thermodynamics and Recent Treatments of Interfacial Energies in Solid-Liquid-Vapor Systems, *J. Phys Chem.*, **63**, 1655~1658, (1959)
- Goodrich, F.D., Surface and Colloid Science, Vol 1, Matijevic, E., editor, Wiley, New York, 1, (1969)
- Pethica, B.A., The Contact Angle Equilibrium, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 567~569, (1977)
- Scheludko, A., Toshev, B.V., and Bojadjev, D.J., Attachment of Particles to a Liquid Surface (Capillary Theory of Flootation), *J. Chem Soc., Faraday Trans I*, **72**, 2815~2827, (1976)
- Tolman, R.C., The Effect of Droplet Size on Surface Tension *J. Chem. Phys.*, **17**, 333~337, (1949)
- Rasmussen, D.H., Energetics of Homogeneous Nucleation Approach to a Physical Spinodal, *J. Crystal Growth*, **56**, 45~55, (1982)
- Vogelsberger, W and Marx, G., Zur Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenspannung, *Z. Phys, Chemie, (Leipzig)*, **257**, 580~586, (1976)
- Mahnke, R. and Schmelzer, J., A New General Formula for the Curvature Dependence of Surface Tension of Droplets, *Z. Phys, Chemie (Leipzig)*, **266**, 5, S, 1028~1031, (1985)
- Leja, J. and Poling, G.W., Proceedings, International Mineral Processing Congress, April 6, 1960, Paper No. 17, Group, Inst. Mining and Metallurgy, 44 Portland Place, London, W.I. (1960)
- Mack, G.L., The Determination of Contact Angles from Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops, I. The Spheroidal Segment Method for Acute Angles, *J. Phys Chem.*, **40**, 159~167, (1936)
- Herzberg, W.J. and Marian, J.E., Relationship between Contact Angle and Drop Size, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 161~163, (1970)
- Good, R.J. and Koo, M.N., The Effect of Drop Size on Contact Angle, *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 283~292, (1979)
- Park, C.H., Characterization of Surfaces by Contact



- Angle Goniometry, I. Contact Angle Measurement by Laser Beam Projection, *한국의류학회지*, **15**, 70~75, (1991)
- 16) Fox, H.W., Hare, E.F., and Zisman, W.A., Wetting Properties of Organic Liquids on High Energy Surfaces, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1097~1106, (1955)
- 17) Rowlinson, J.S., The Molecular Theory of Small Systems, *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 251~265 (1983)
- 18) Rowlinson, J.S. and Widom, B., Molecular Theory of Capillarity, Clarendon, Oxford, 25~49, (1982)
- 19) Shreve, A.P., Walton, J.P.R.B., and Gubbins, K.E., Liquid Drops of Polar Molecules, *J. Chem Phys*, **85**, 2178~2186, (1986)