

幾何學的 原理에 依據한 接觸角의 測定

金東秀 · 表羅英 · 徐承希 · 崔佑鎮* · 權永植**

梨花女子大學校 環境工學科, *水原大學校 環境工學科, **水原科學大學 環境工業科

Development of a Contact Angle Measurement Method Based Upon Geometry

Dong-Su Kim, Na-Young Pyo, Seung-Hee Seo, Woo-Jin Choi* and Young-Shik Kwon**

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

**Department of Environmental Engineering, Suwon University*

***Department of Environmental Engineering, Suwon Science College*

요 약

간단한 기하학적 원리에 의해 접촉각을 계산할 수 있는 방안을 모색하였다. 접촉각 측정에 일반적으로 이용되는 기기를 사용하지 않고, 단지 고체 표면의 용액 렌즈가 형성하는 접촉원의 지름과 렌즈의 높이를 측정함으로써 상당한 신뢰성을 가진 접촉각의 크기를 계산할 수 있었다. 이 방법의 신뢰성을 확인하기 위하여 동일한 용액 렌즈에 대해 일반적인 접촉각 측정 장치로 접촉각을 측정하여 그 값들을 상호 비교한 결과 오차 한계의 범위내에서 거의 일치함을 확인하였다.

주제어: 기하학, 접촉각, 부유 선별, 플라스틱 분리.

ABSTRACT

A new way of contact angle measurement is derived based on simple geometrical calculation. Without using complicated contact angle measurement instrument, just measuring the diameter and height of liquid lens made it possible to calculate the contact angle value with a reasonable reliability. To validate the contact angle value obtained by this method, contact angle of the same liquid lens is measured using conventional goniometer and it is verified that two values are nearly same within the limit of observational error.

Key words: Geometry, Contact angle, Flotation, Plastic separation.

1. 서 론

부유 선별법은 자원 재활용 분야에서 그 응용 범위가 넓어 매우 중요하게 다루어지는 분리법이다. 이는 혼재하는 다양한 종류의 고체 입자들을 각각의 표면특성에 의해 서로 분리하는 법이다.¹⁾ 여러 종류의 고체가 혼재하는 용액에 기체를 불어 넣어 용액내에 형성되는 기체 방울이 소수성의 고체 표면에 붙게 되면 고체에 기체가 흡착되어 형성되는 합체의 겉보기 밀도는 낮아져서 그 결과로 부상하게 된다.²⁾

부유 선별법은 초기에 광산업에서 유용광물과 무용광물을 분리하는 방법으로 개발되었으며, 현재는 주로 황화광물과 산화광물 중에서 구리, 납, 몰리브덴, 아연, 인 등을 농축시키는데 사용되는 등³⁾ 서로 다른 금속 함유 광물 입자들을 분리하는데 사용된다. 또한, 물의 정화에서 불필요한 고체 입자들을 제거하기도 하고, 플라스틱의 상호 분리, 고지로부터의 잉크제거, 무기 물질의 입상 혼합물로부터 유리의 부선, 동제련 공정에서 발생하는 슬래그로부터의 동 회수,⁴⁾ 모래로부터의 사금 회수⁵⁾ 등 광물 처리 이외에 여러 가지 분야, 특히 자원 재활용 분야에서 중요한 분리 기술로 활용되고 있다.¹⁻⁹⁾

* 1998년 8월 31일 접수, 11월 10일 수리

* E-mail: 982eng13@mm.cwha.ac.kr

일반적으로 소수성을 띤 고체 표면위에 존재하는 물은 습윤(wetting)되어지지 않고 고체 표면과 일정한 각도를 이루면서 물방울의 형태로 존재하게 된다. 이때 고체 표면과 고체 표면 위에 형성된 용액 렌즈, 그리고 기체가 서로 접하는 점에서 용액 렌즈의 표면에 접선을 그어, 이 직선과 고체 표면이 이루는 각을 접촉각이라고 말한다. 이 접촉각은 부유 선별에 있어서 아주 중요한 의미를 갖고 있다. 즉, 접촉각이 커질수록 고체 표면의 소수성은 증가함을 뜻하며 이는 부유 선별시 그 고체의 기체방울에의 흡착성이 증대됨을 의미한다. 반대로 접촉각이 작아질수록 고체의 소수성은 감소하게 되고 결과적으로 친수성이 증가하여 수중에 부유 선별시 기체에 흡착되지 않고 수중에 존재하려는 경향이 증대하게 된다.

접촉각과 부유 선별과의 상호 관계에 있어서, 특히 고체 표면에서 0°의 접촉각을 형성하는 용액의 표면장력을 그 고체의 임계표면장력 (γ_c) 이라고 한다. γ_c 값으로 다른 고체들의 혼합물이 존재할 때, 이를 대상으로 부유 선별에 의해 이들을 상호 분리하고자 할 경우, 이들 고체들의 γ_c 값 사이의 적당한 표면장력값을 갖는 액체를 매체로 사용하면 부유 선별을 통해 이러한 고체들을 상호 분리할 수 있다. 따라서, 고체 혼합물을 부유 선별에 의해 분리하기 위해서는 각 고체들의 γ_c 값을 알아야함이 필수적이다. 이러한 γ_c 값은 일련의 표면장력값들을 갖는 액체들의 고체 표면에서의 접촉각들을 측정함으로써 구할 수 있다.

일반적으로 접촉각을 측정하는데 사용되고 있는 방법은 goniometer를 사용하여 직접 측정하는 것이다. 이 방법은 고체 표면위의 액체나, 액체중의 고체 표면에 형성되는 기포의 접촉각을 확대경을 통해 그 각을 직접 측정하는 방법으로 측정자 및 측정 조건에 따라 약 $\pm 5^\circ$ 정도의 오차 한계를 갖는다. 그런데, 본 연구에서는 이러한 측정 장치를 이용하지 않고 고체 표면에 형성되는 용액 렌즈의 기하학적인 원리에 의거하여 간단한 계산에 의해 접촉각을 유도해 낼 수 있는 방법을 고안하였다. 이 논문에서는 특별한 장비의 구비없이 실험실 차원에서 손쉽게 접촉각을 구할 수 있는 방안을 제시하고자 하며, 이러한 방법은 자원재활용 분야에서 매우 유용하게 적용될 수 있을 것이라고 사료된다.

2. 접촉각 계산의 기하학적 원리

고체 표면의 용액 렌즈가 구형의 일부 형태를 취한다는 가정하에 형성되는 접촉각이 90°인 경우를 기준으로 다음

의 두 경우로 나누어 기하학적 원리에 의하여 접촉각을 계산하는 방법을 모색해 볼 수 있다.

2.1 접촉각이 90° 이상인 경우

접촉각을 θ 라 할 때 Fig. 1과 같이 중심이 원점 O이고 그 반지름이 r인 원을 가정하면, 원의 중심 O와 고체, 액체, 그리고 기체가 상호 만나는 점 C를 연결한 선분 OC의 길이는 원의 반지름인 r과 같다.

O에서 원의 정점 A와 C를 잇는 선분 AC에 수선을 내려 그 수선과 AC와의 교점을 H라고 하면,

$$\begin{aligned} \triangle OCH &\sim \triangle ABC \\ (\because \angle OCH &= \angle CAB \\ \angle OHC &= \angle CBA = \angle R) \end{aligned}$$

그러면,

$$\begin{aligned} \overline{OC} : \overline{CH} &= \overline{AC} : \overline{AB} \text{이므로 } \overline{BC} = d, \overline{AB} = h \text{라 하였을 때,} \\ r : \sqrt{h^2 + d^2} / 2 &= \overline{AC} : h \text{가 되며} \end{aligned}$$

피타고라스 정리에 의해 얻어진 $\overline{AC} = \sqrt{h^2 + d^2}$ 를 위의 식에 대입하면

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{h^2 + d^2} \cdot \sqrt{h^2 + d^2} / 2 \\ &= (h^2 + d^2) / 2h \text{가 된다.} \end{aligned}$$

중심 O, 반지름 $\overline{OA} = \overline{OC} = r = (h^2 + d^2) / 2h$ 인 원의 방정식은 다음 식으로 표현된다.

$$x^2 + y^2 = \left\{ \frac{(h^2 + d^2)}{2h} \right\}^2 \tag{1}$$

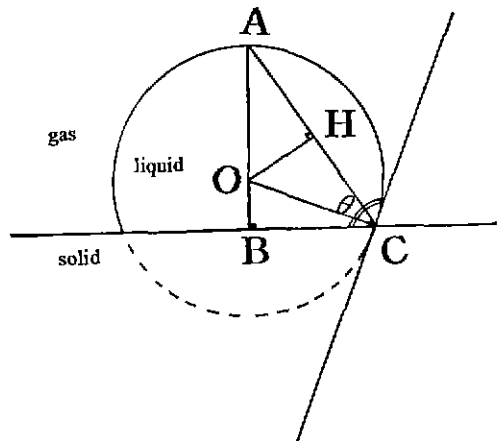


Fig. 1. Geometrical configuration of contact angle calculation in the case of contact angle greater than 90°.

한편, 점 C에서의 원에 대한 접선의 방정식은 원점 O에 대한 점 C의 좌표가 (d, -(h-r))이므로 다음과 같다.

$$y - \{(d^2 - h^2)/2h\} = m(x - d) \quad (2)$$

식 (2)를 식 (1)에 대입하면

$$x^2 + \{m(x-d)\} + \{(d^2 - h^2)/2h\}^2 = \{(h^2 + d^2)/2h\}^2$$

이를 x에 대한 내림차순으로 정리하면,

$$(m^2 + 1)x^2 + (md^2/h - mh - 2m^2d)x + (m^2d^2 - d^2 - md^2/h + mhd) = 0$$

접선의 경우 판별식, D는 0이 되므로,

$$D = (md^2/h - mh - 2m^2d)^2 - 4(m^2 + 1)(m^2d^2 - d^2 - md^2/h + mhd) = 0$$

이 식을 정리하면,

$$m^2(d^4/h^2 + h^2 - 2d^2) + m(4d^3/h - 4hd) + 4d^2 = 0$$

이 방정식을 m에 대해 풀면,

$$m = \frac{\{(4hd - 4d^3/h) \pm \sqrt{(4d^3/h - 4hd)^2 - 4(d^4/h^2 + h^2 - 2d^2)4d^2}\}}{2(d^4/h^2 + h^2 - 2d^2)} \\ = (2hd)/(h^2 - d^2)$$

즉, 접선의 기울기 m은,

$$m = (2hd)/(h^2 - d^2) \\ = \tan(\pi - \theta) \\ = \tan\theta$$

즉, $\tan\theta = (2hd)/(h^2 - d^2)$ 가 된다.

따라서, $\theta = \tan^{-1}\{(2hd)/(h^2 - d^2)\}$ 로 표현되므로 용액 렌즈의 높이와 액체/고체와의 접촉면에서 형성되는 원의 직경만을 측정함으로써 접촉각의 tangent값을 계산할 수 있으며, 이로부터 접촉각을 유도해 낼 수 있다.

2.2 접촉각이 90° 미만인 경우

Fig. 2에서 보듯이 $\triangle OAB$ 와 $\triangle OAD$ 에서, $\angle AOD$ 는 공통이므로 두 삼각형은 닮은꼴이다. 따라서, $\angle OAD = \angle OBA$ 이다.

또한, $\angle ABC + \angle BAC = \angle OCA$ 이고,

$\angle OAC = \angle OAD + \angle CAD$ 이므로

$\angle ABC = \angle OAD$ 인 관계로부터

$\angle BAC = \angle CAD$ 가 된다.

접촉각 θ 는 $\angle BAD$ 이고,

$\angle BAD = \angle BAC + \angle CAD$

$= 2(\angle CAD)$ 이므로

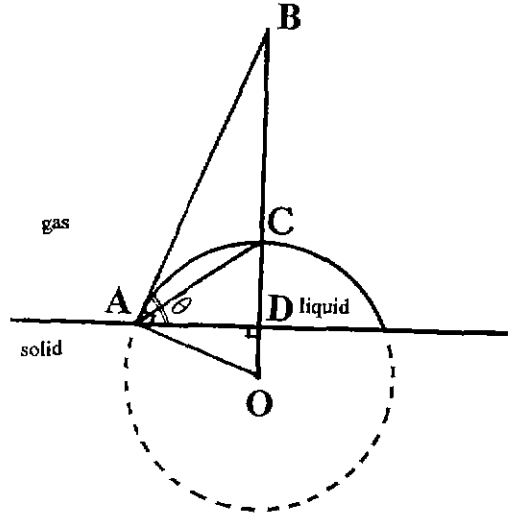


Fig. 2. Geometrical configuration of contact angle calculation in the case of contact angle smaller than 90°.

$\theta = 2(\angle CAD)$ 가 성립된다.

여기서, $\overline{AD} = d$, $\overline{CD} = h$ 라고 하면, $\tan(\angle CAD) = h/d$ 가 된다.

따라서, $\tan(\theta/2) = h/d$ 이다.

즉, 이 경우에 있어서도 $\theta = 2 \times \tan^{-1}(h/d)$ 로서 용액 렌즈의 높이와 원의 직경만을 측정하여 접촉각을 도출할 수 있다.

3. 플라스틱 부유 선별에의 응용

3.1 실험방법

부유 선별법으로 서로 다른 플라스틱들의 혼합물을 상호 분리하는 사례를 상징하여 위에서 유도한 접촉각 측정방법을 적용하는 방안을 모색하여 보았다. 플라스틱의 혼합물로는 용기 제조용으로 가장 많이 사용되는 Polyethylene Terephthalate(PET)와 High-Density Polyethylene(HDPE)와의 혼합물의 경우를 상징하였다. 즉, 표면의 평활도가 아주 높은 판상의 PET와 HDPE 표면에 일련의 서로 다른 표면장력값을 갖는 액체들을 준비하여(Table 1) 스포이드로 조심스럽게 용액 렌즈를 형성시킨 다음, 렌즈의 높이와 접촉면에서의 원의 직경을 신속히 측정하였다. 측정기구로는 0.01 mm까지 측정 가능한 버니어 캘리퍼스를 이용하였으며, 모든 측정은 적어도 15회 이상 실시하여 그 평균값을 계산하였다. 또한, 기하학적 원리에 의해 유도한 접촉각에 대한 신뢰성을 확인하기 위해 기존의 goniometer를 이용하여 동일한 용액 렌즈의 접촉각을 동시에 측정하여 상호 비교하였다.

Table 1. Surface tension of methyl alcohol in water at 20°C^o

Vol.% of alcohol	0.0	7.5	10.0	25.0	50.0	60.0	80.0	90.0	100.0
γ (dyne/cm)	72.75	60.90	59.04	46.38	35.31	32.95	27.26	25.36	22.65

Table 2. Contact angle (θ), its standard deviation and $\cos\theta$ of liquid lens with different surface tensions on PET and HDPE

γ (dyne/cm)	72.75	60.90	59.04	46.38	35.31	32.95	27.26	25.36	22.65
θ (PET)	84.34	73.97	70.07	58.47	43.57	38.31	31.81	20.53	12.38
Standard deviation (\pm)	3.836	2.960	3.003	2.764	3.000	2.238	2.270	3.836	2.068
$\cos\theta$	0.099	0.276	0.341	0.523	0.725	0.785	0.850	0.936	0.977
θ (HDPE)	83.41	74.40	73.01	69.69	53.32	52.23	51.17	42.89	29.61
Standard deviation (\pm)	1.677	3.773	3.617	3.652	2.095	3.078	3.668	3.114	2.520
$\cos\theta$	0.115	0.269	0.292	0.347	0.597	0.612	0.627	0.733	0.869

3.2 결 과

PET와 HDPE에 대해 Table 1의 내용에 의거하여 methyl alcohol의 수중 Vol.%에 따라 일련의 표면장력을 갖는 액체들의 접촉각을 측정된 결과 및 그 표준편차를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 유도값들은 기존의 goniometer를 이용해 측정된 접촉각과 비교시 약 3° 이내의 범위에서 일치하는 결과를 보였다. 이는 일반적으로 goniometer에 의한 접촉각 측정에서 측정조건에 따른 오차한계를 감안할 때 그 정확도가 충분히 신뢰할만한 수준의 것이라고 간주할 수 있다. 이렇게 유도된 접촉각들의 cosine 값을 취하여 각 액체의 표면장력에 따라 도시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

전술한 바와 같이 부유선별에 의한 물질의 분리에 있어 그 물질의 γ_c 는 매우 중요한 의미를 갖는 수치이다. 특정 고체의 γ_c 를 측정하기 위해서는 그 고체 표면에서 접촉각 0°를 형성하는 액체의 표면장력을 알아야 하는데, 실제적으로 0°의 접촉각에 대해서는 정의하기가 용이하지 않다. 따라서, 이의 대안으로 우선 일련의 표면장력을 가진 액체들이 고체 표면에서 형성하는 접촉각들을 측정하고, 이의 cosine 값을 취해 각 액체의 표면장력에 따라 그 값들을 도시한 후 이 값들을 대표적으로 나타내는 직선을 외삽하여 $\cos\theta$ 가 1일 때의 표면장력값을 그 고체의 γ_c 로 간주하고 있다. 이러한 방법에 의해 PET 및 HDPE의 γ_c 를 도출하는 과정을 Fig. 3에 표현하였으며, 이로부터 구한 γ_c 값은 각각 22 및 6 dyne/cm 정도였다.

Fig. 3의 하부 그림은 고체의 γ_c 와 부유 선별성과의 관계를 도식적으로 나타낸 내용이다. 즉, 부유 선별에 있어서 액체의 표면장력이 고체의 γ_c 보다 클 경우에는 액체가 고체 표면을 완전히 습윤하지 않으므로 액체중에 도입된 기체가 고체 표면에 흡착될 여지가 존재하게 된다. 따라서, 이 경우에는 부유 선별시 고체가 기체 방울에 흡착되어 부상할 것이라고 생각할 수 있다. 이와는 반대로 액체의 표면장력이

고체의 γ_c 보다 작은 상황에서는 고체 표면에 액체가 완전히 습윤되어 기체의 흡착이 불가능해지고, 결과적으로 고체의 부상은 이루어지지 않을 것이라고 간주할 수 있다. 그러므로, Fig. 3에서 액체의 표면장력이 A 영역에 속할 경우 PET와 HDPE는 모두 부상 가능하리라 생각할 수 있으며, B 영역의 경우에는 PET는 부상 가능하되 HDPE는 부상하

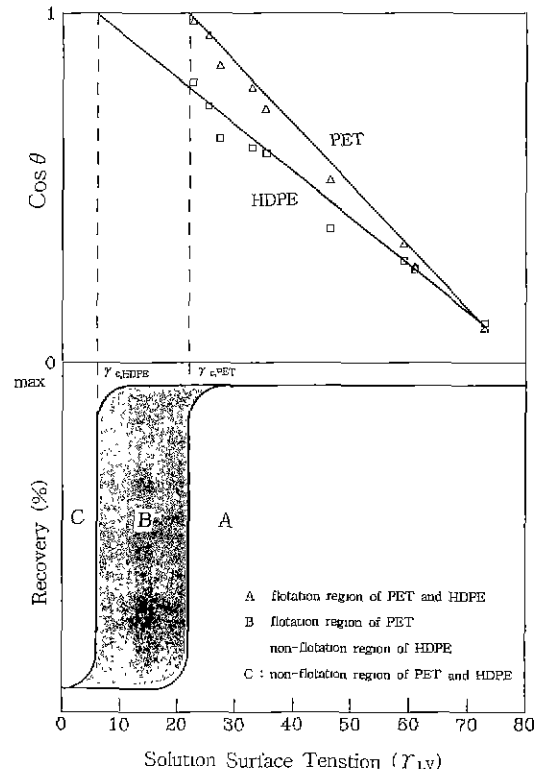


Fig. 3. Concept of critical surface tension of solids and its relationship with flotability.

지 않고 액체중에 잔존할 것이라고 예측된다. 또한, C 영역의 표면장력을 갖는 액체중에서는 PET와 HDPE 모두 부상하지 않을 것이라고 볼 수 있다. 따라서, 이들 두 플라스틱을 부유 선별에 의해 상호 분리하고자 할 경우에는 B 영역에 속하는 표면장력을 가진 액체를 부유 선별의 매체로 이용해야 분리가 가능할 것으로 예측할 수 있다.

부유 선별의 일반적인 경우에 있어서는 액체로서 물을 사용하고 있다. 따라서, 위의 과정에 의해 고체 혼합물을 부유 선별로 분리하는 조건을 설정하고자 할 때, 액체의 표면장력을 변화시키기는 용이하지가 않다. 따라서, 고체들의 γ_c 를 조절하여 이들 γ_c 값들의 사이에 물의 표면장력값이 위치하게끔 조치하여야 한다. 고체의 γ_c 를 변화시키는데 있어 보편적으로 사용되고 있는 방법은 계면 활성제를 이용하는 것이다. 본 논문에서 부유 선별의 대상으로 상정하고 있는 플라스틱은 일반적으로 소수성이 상당히 크므로 계면 활성제 가운데 습윤제(wetting agent)를 사용하여 그 γ_c 값을 증가시킬 필요가 있다. 용액의 조건을 적절히 조절하고 적당한 습윤제를 선택하면, 플라스틱의 종류에 따라 습윤제의 흡착 양상을 변화시킬 수 있고, 이에 따라 γ_c 값의 변화정도도 달라질 것이므로 물을 매체로 한 플라스틱의 부유 선별은 효과적으로 수행될 것이라고 예측할 수 있다.

4. 결 론

기하학적 원리에 의거하여 고체 표면위의 용액 렌즈가

고체와 접하는 원의 직경과 이 용액 렌즈의 높이를 측정함으로써 일련의 계산 과정을 통해 접촉각을 유도할 수 있었다. 이 값을 기존의 goniometer를 이용하여 측정한 접촉각의 값과 상호 비교했을 때 신뢰할만한 수준의 결과를 보이고 있음을 확인하였다. 이러한 접촉각 유도법을 플라스틱의 부유 선별 분리방안 사례를 상정하여 그 적용방안을 모색하였다. 본 연구 방법은 자원 재활용 분야를 비롯한 기타 여러 분야에서 그 활용도가 매우 높을 것이라고 사료된다.

참고문헌

1. W. Adamson : Physical chemistry of surfaces, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., p. 498 (1990).
2. B.A. Wills : Mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery, 4th ed., pergamon press, p. 458 (1989).
3. Encyclopedia of chemical technology, 3rd ed., Vol. 10., John Wiley & Sons, Inc., p. 523 (1980).
4. 자원리사이클링의 실제, 한국자원리사이클링학회 편저, 동화기술, pp. 60-65 (1994).
5. W. Wenqian and G.W. Poling : Methods for recovering fine placer gold, CIM Bulletin, 76(860), 47-56 (1983).
6. Weast, Handbook of chemistry and physics, 73ed., CRC Press, London, pp. 6-127 (1993).