

# Hydrophobic-Hydrophilic 분체의 계면활성제에 의한 Wettability 연구

노 승 백 · 임 미 애

계명대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 9월 10일 접수, 1998년 2월 25일 채택)

## A Study on the Wettability by Surfactant of Hydrophobic-Hydrophilic Powders

Seung-Baik Rho and Mi Ae Lim

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea  
(Received September 10, 1997, Accepted February 25, 1998)

**요 약 :** 분체 형태의 소수성 고분자 polymethylmethacrylate(PMMA), poly vinyl chloride(PVC)와 친수성 금속 aluminium에 대한 water, glycerol, formamide, diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene, acetone, chloroform, benzene, ethanol과 methanol과의 접촉각을 Washburn식을 기본으로 한 wicking법으로 측정하였다. 또한, 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS(sodium dodecyl sulfate)와 양이온 계면활성제 CTAB(cetyl trimethylammonium bromide) 수용액과의 접촉각을 측정하였다. 유기액체들과의 측정된 접촉각으로부터 Zisman plot을 사용하여 임계표면장력,  $\gamma_c$ 를 예측하였으며, 농도에 따른 계면활성제 SDS와 CTAB수용액과의 접촉각으로부터 adhesion tension plot을 사용하여  $\gamma_c$ 를 예측하였다. 유기액체, 계면활성제 SDS와 CTAB수용액에 대해서 분체 PMMA의  $\gamma_c$ 는 각각 43.5, 28.3과 36.2 mNm<sup>-1</sup>이며, 분체 PVC의  $\gamma_c$ 는 각각 44.2, 28.0과 34.8 mNm<sup>-1</sup>값을 얻었다. 이로부터, 고체 표면의 적심성과 성질이 계면활성제의 첨가에 의해 변화됨을 알 수 있었다. 또한, 측정된 접촉각으로부터 조화평균식을 사용하여 각 고체의 표면자유에너지,  $\gamma_s$ 와 그 성분 값들을 결정하였다.

**Abstract :** The contact angle on powder hydrophobic polymer PMMA(polymethylmethacrylate), PVC(poly vinyl chloride) and hydrophilic metal aluminium was measured by wicking method on the base of Washburn equation for water, glycerol, formamide, diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene, acetone, chloroform, benzene, ethanol, methanol, and for anionic surfactant SDS(sodium dodecyl sulfate) and cationic surfactant CATB(cetyl trimethylammonium bromide) aqueous solutions with concentrations. The values of  $\gamma_c$  estimated by Zisman plot and adhesion tension plot for contact angle with organic liquids, SDS, and CTAB aqueous solutions were 43.5, 28.3, and 36.2 mNm<sup>-1</sup> for PMMA and 44.2, 28.0, and 34.8 mNm<sup>-1</sup> for PVC, respectively. From the results, it was considered that wettability and characteristics of solid surface were transformed by adding surfactant. The surface free energy,  $\gamma_s$  and its components of PMMA, PVC, and aluminium were determined using harmonic equation.

### 1. 서 론

고체의 표면은 hydrophobic(소수성)과 hydrophilic(친수성)으로 크게 나누어진다. Hydrophobic 고체는 물분자와 결합하기 어려운 알킬기(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>), 페닐기(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 등 탄화수소의 작용기(functional)를 포함한 것으로, 대부분의 고분자 물질이 여기에 해당된다. Hydrophilic 고체는 작용기 중에서 물분자와의 사이에 결합을 만들기 쉬운 히드록시기(OH), 카르복시기(COOH), 아미노기(NH<sub>2</sub>), 케톤기(CO), 술폰기(SO<sub>3</sub>H)를 포함한 것으로 대부분의 금속, 광물 및 glass bead가 여기에 속한다. 또한, hydrophobic 고체는 저 에너지(low energy)를 가지며, hydrophilic 고체는 고 에너지(high energy)를 가지고 있다. 이와 같이, hydrophobic과 hydrophilic 고체는 정반대의 표면 성질을 가지고 있다. 최근 hydrophobic 고체에 대한 물의 적심성(wettability)을 증가시키며, hydrophilic 고체 표면으로부터 물을 제거하기 위해 첨가되는 계면활성제의 중요한 역할에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 이는 거품 부상법, 세척, 원유 회수 등 산업 전 분야에 적용되고 있다.

Pyter 등은 비극성 고체인 PF(paraffin)과 PMMA(polymethylmethacrylate) 표면에 계면활성제 C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>(penta-(oxyethylene)decylmonoether)의 흡착으로 야기되는 고체의 적심성과 표면 특성에 관한 연구를 수행하였다[1]. Janczuk 등은 여러 가지 광물 표면

에 음이온 계면활성제 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 흡착시킴으로써 광물의 표면 특성과 적심성에 관한 연구를 수행하였는데, 이로부터 계면활성제의 흡착으로 인해 광물의 표면자유에너지가 감소되는 결과를 얻었다[2]. 또한, 1996년 Luner 등은 물에 잘 용해되지 않는 소수성의 Cl-976(2,2-dimethyl-N-[2,4,6-trimethoxyphenyl]dodecanamide)표면에 SDS, AOT(dioctyl sulfosuccinate), Tween 20, HTAB(hexadecyltrimethyl ammonium bromide) 등의 계면활성제 흡착으로부터 고체의 적심성에 대한 연구를 수행하였으며, 접촉각 측정으로부터 고체의 표면자유에너지를 결정하여 표면 특성 변화를 예측하였다[3].

저 에너지 고체의 적심성을 향상시키기 위해서 사용되는 계면활성제는 거품부상법에서 친수성인 금속과 광물 표면으로부터 물을 제거하기 위해 포집제(collector)로 사용된다. 계면활성제 수용액은 임계미셀농도(Critical Micellar Concentration, CMC)이상에서 계면활성제 분자 특유의 구조 때문에 소수기끼리 안쪽에 모여서 친수기를 물쪽으로 향하게 한 형태를 형성하는 미셀이라는 콜로이드 입자를 생성시키고 이로 인한, 계면활성제 분자의 계면 흡착이 포화하기 때문에 여러 가지의 물성값이 CMC에서 심한 변화를 일으킨다. 이와 같이, CMC이하와 이상에서 계면활성제 수용액의 특성은 고체 표면의 적심성 및 표면 특성에 중요한 역할을 한다. 따라서, Hydrophobic-Hydrophilic 고체에 대해 농도에 따른 계면활성

제 분자들의 흡착으로 인한 고체 표면의 적심성과 표면 특성 변화에 대한 많은 연구가 수행되어져야 한다.

일반적으로 계면활성제 수용액에 의한 고체의 표면 특성과 적심성은 고체와 액체의 접촉각 측정으로부터 결정되어진다. 접촉각은 고체를 필름 형태나 판 모양으로 만든 후 면(face)접촉각 측정법, captive bubble법, sessile drop법 또는 Wilhelmy slide법으로 측정하나[4], 분체 형태의 고체 접촉각은 이러한 방법으로 측정이 불가능하다. 그래서, 최근 분체와 액체의 접촉각은 Washburn식을 기본으로 하는 wicking법이 사용되고 있다[5-8].

본 연구에서는 분체 형태의 소수성 고분자 PMMA, PVC(poly vinyl chloride)와 친수성 금속 aluminium과 표면장력 값이 각기 다른 유기액체들과 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 CATB(cetyltrimethylammonium bromide)과의 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 Washburn식을 기본으로 하는 wicking법을 사용하여 측정하였으며, Zisman plot과 adhesion tension plot을 사용하여 임계표면장력값을 예측함으로써 고체 표면의 적심성과 표면 특성을 결정하였다. 또한, 각 고체의 표면자유에너지를 측정된 접촉각으로부터 결정하였다.

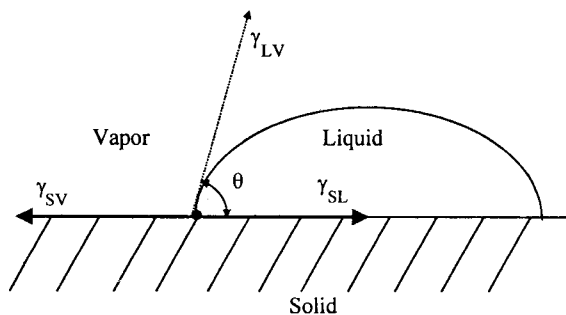


Fig. 1. Contact angles between liquid and solid surface.

$$\Gamma_{SL} = -\frac{1}{RT} \cdot \left( \frac{d(\gamma_{SL})}{d \ln C} \right) \quad (5)$$

여기서,  $\Gamma_{SL}$ 은 고체-액체 계면에서의 표면과잉농도( mole/m<sup>2</sup>), 즉 표면에 흡착되는 양이고, R은 기체상수( J/mole · K), T는 절대온도( K)이다.

식 (4)와 식 (5)를 결합하여 식 (6)을 얻을 수 있다[9-11].

$$\frac{d(\gamma_{LV} \cos \theta)}{d \ln C} = RT\Gamma_{SL} \quad (6)$$

일정온도에서 식 (6)의 ( $\gamma_{LV} \cos \theta$ ) vs. (ln C) plot의 기울기로부터  $\Gamma_{SL}$  을 결정할 수 있다.

## 2. 이 론

### 2.1. 고체와 액체의 접촉각

고체의 표면특성과 적심성을 예측하는데 사용되는 접촉각( $\theta$ )은 고체-액체-기체 상에서 고체 표면과 액체가 접촉하였을 때 일어나게 된다. 액체상이 기체상, 고체상과 평형 상태에 있을 때  $\theta$ 는 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있으며, 이로부터 식 (1)을 얻을 수 있다 [4, 9, 10].

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

또는,

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서,  $\gamma_{SV}$ 은 고체-기체 계면장력 (mNm<sup>-1</sup>),  $\gamma_{LV}$ 는 액체-기체 계면장력 (mNm<sup>-1</sup>)이며,  $\gamma_{SL}$ 은 고체-액체간의 계면장력 (mNm<sup>-1</sup>)이다. 일반적으로, 식 (1)을 Young식이라 하며,  $\gamma_{LV} \cos \theta$  를 점착장력(adhesion tension)이라 한다. 이 계에서 기체, 액체상과 평형 상태에 있는 고체-기체의 계면장력  $\gamma_{SV}$ 는 진공 상태에서 고체의 단위 면적당 자유에너지  $\gamma_S$ 와는 다르며,  $\gamma_S - \Pi$  값을 가진다. 여기서,  $\Pi$ 는 액체상의 기체 흡착으로 야기되는 고체상의 단위 면적당 계면자유에너지의 감소치이다. 즉,  $\Pi$ 는  $\gamma_S - \gamma_{SV}$ 이며, 접촉각이 0보다 큰 균일 고체 표면에서는 무시된다.

고체와 액체의 접촉각은 고체-액체 계면에서 계면활성제의 표면과잉농도 ( $\Gamma_{SL}$ )를 결정하는데 사용되어진다[9]. Young식으로부터 식 (3)을 얻을 수 있다.

$$\frac{d(\gamma_{LV} \cos \theta)}{d \ln C} = \frac{d(\gamma_{SV})}{d \ln C} - \frac{d(\gamma_{SL})}{d \ln C} \quad (3)$$

여기서, C는 계면활성제 수용액의 농도 (mole/l)이며,  $\gamma_{SV}$ 은 계면활성제의 농도에 따라 변하지 않는다고 가정하면  $d(\gamma_{SV})/d \ln C = 0$ 이다. 따라서, 식 (3)은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

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

고체-액체 계면에서의 Gibbs흡착식은 다음과 같다[9].

### 2.2. 분체의 접촉각

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[5-8].

$$h^2 = \frac{t \cdot R \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{2\eta} \quad (7)$$

여기서, h는 시간에 따라 상승하는 액체 높이(cm), R은 충전입자 사이의 세공평균반경(cm),  $\gamma_{LV}$ 는 액체의 표면장력(mNm<sup>-1</sup>)이며,  $\eta$ 는 액체의 점도(cP)이다.

Wicking법으로 접촉각을 측정할 때, 다음과 같은 가정을 한다. 즉, 분체의 입자 크기는 일정하고, 액체가 충전관 내 분체를 통과할 때 야기되는 응집(flocculation)이나 분산(dispersion)에 의해 변하지 않는다. 또한, 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[7].

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{\eta} \quad (8)$$

여기서, c는 적심 상수로 입자크기와 충전층 내에 채워진 분체의 채움 정도에 따라 달라진다. 실험하고자 하는 고체에 대한 c값을 결정하기 위해 상온에서 표면장력 값이 가장 낮아 모든 고체에 대해 완전 적심 액체인 헥산( $\gamma_{LV} = 18.4$  mNm<sup>-1</sup>)을 사용하였다. 먼저, 분체와 헥산은 완전 적심이 이루어지므로  $\theta = 0$ 이며, 헥산의 점도, 밀도, 표면장력 값과 시간에 따른 분체를 적시는 헥산의 적심 질량과의 기울기 값을 결정하여 식 (8)로부터 c값을 계산한다.

계산된  $c$  값과 접촉각 측정에 사용하는 액체의 밀도, 점도, 표면장력 값을 알고 시간에 따른 분체를 적시는 액체의 질량을 측정하면, 이로부터 식 (8)을 사용하여 접촉각을 계산할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험 재료

· Solids : 접촉각 측정에 사용된 분체 형태의 소수성 고분자 PMMA, PVC와 친수성 금속 aluminium은 Aldrich사, 한화(주)와 동진 화학(주)로부터 구입하였다. 각 분체 PMMA, PVC와 aluminium의 입도 분포는 GALAI사의 CIS-1 입도 분석기로 측정하였으며, 그 결과로부터 분체 PMMA, PVC와 aluminium의 평균 입도가 대략 수평균으로  $45.0 \mu\text{m}$ ,  $77.0 \mu\text{m}$ 와  $16.0 \mu\text{m}$ 인 것이 확인되었다. 또한, 입도 구조는 광학 현미경을 사용하여 관찰한 결과, PMMA는 완전한 구모양을 가지며, PVC와 aluminium은 불균일한 모양을 나타내었다.

· Surfactants : 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 CTAB을 Acros사로부터 구입하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력 값은  $6.8 \times 10^{-5} \sim 0.2 \text{ mole/l}$ 의 농도 범위에서 pH를 5.5로 일정하게 하여 ring법을 사용하여 측정하였다. 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액의 임계미셀농도는 계면활성제 수용액의 농도(C)에 따른 표면장력( $\gamma_{LV}$ )값으로부터 결정하였으며, 각각  $8.13 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 와  $9.34 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$ 를 얻었다. 이는 문헌치[12, 13]와 거의 일치함을 알 수 있다.

· Liquids : 물은 이온교환기를 장착한 증류수 장치를 사용하여 두 번 증류하여 사용하였으며, 쌍극성(bipolar)액체로는 glycerol, formamide, 분산액체(비극성분자들로서 분자들간에 작용하는 힘이 분산력에 크게 영향을 받는 표면장력 값이 서로 다른 액체)로는 diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene, chloroform, n-hexane, 극성(polar)액체로는 acetone을 사용하였다.

#### 3.2. 실험 방법

· 표면장력 : 접촉각 측정에 사용된 농도에 따른 계면활성제 SDS와 CTAB수용액의 표면장력은 K-12 processor tensionmeter (KRUSS GmbH Co.)를 사용하여 ring방법으로 측정하였으며, 이때 각 용액의 밀도와 점도는 K-12 processor tensionmeter와 Ostwald점도계를 사용하여 측정하였다. 이 ring방법은 미세저울에 연결된 백금으로 만들어진 ring을 액체의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 액체가 끊어져 떨어질 때의 힘에 의해 측정되어진다. 모든 실험은  $25^\circ\text{C}$ 에서 수행하였으며, 오차를 최소화하기 위해 20번 이상 실험하여 그 평균치를 취하였다. 측정된 표면장력의 편차는  $\pm 1\%$  이내이다. 유기액체들의 표면장력 값은 문헌치[8]를 사용하였다.

· 접촉각 : 분체 PMMA, PVC와 aluminium의 접촉각은 K-12 processor tensionmeter(KRUSS GmbH Co.)를 사용하여 wicking 방법으로 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, 1.5 g의 분체를 3.5 cm 높이로 충전하였다. 분체의 채움 정도를 일정하게 하기 위해서 유리 충전관 내로 분체를 조금씩 첨가하면서 유리 막대를 사용하여 유리 충전관을 가볍게 두드리면서 충전시켰다. 다음에 분체로 채워진 유리 충전관을 액체와 접촉시켜, 시간에 따라 다공성 유리 필터를 통해 충전층 내로 올라가는 액체의 질량을 측정하였다. 실험장치의 개략적인 모습을 Fig. 2에 나타내었다. 모든 실험은  $25^\circ\text{C}$ 에서 수행하였고, 오차를 최소화하기 위해 실험은 각각 20번 이상 측정하고 평균치를 취하였다.

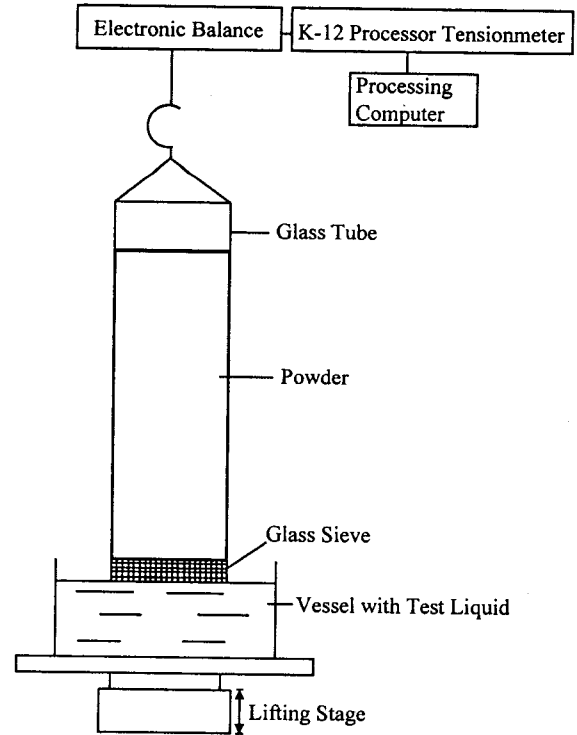


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental set-up for determining the contact angle of powder.

Table 1. Measured Values of Contact Angle with Organic Liquids for the PMMA, PVC, and Aluminium Powder Samples

Liquids	contact angle, degree		contact angle, degree	
	PMMA	PVC	Liquids	Aluminium
Water	89.5(80.0) <sup>a</sup>	89.9(87.0) <sup>a</sup>	Water	47.3(48.0) <sup>b</sup>
Glycerol	71.0	67.0	Diiodomethane	85.0
Formamide	62.2(64.0) <sup>a</sup>	65.0(66.0) <sup>a</sup>	Benzene	6.7
Diiodomethane	46.0	35.0(36.0) <sup>a</sup>	Chloroform	25.3(26.0) <sup>b</sup>
1,1,2,2-tetra-bromoethane	30.3(30.0) <sup>a</sup>	-	Aceton	26.4(27.0) <sup>b</sup>
1-bromonaphthalene	14.5	10.0(11.0) <sup>a</sup>	Ethanol	41.1(41.0) <sup>b</sup>
			Methanol	43.3(46.0) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> : ( ) reference value measured for film PMMA and PVC[8].

<sup>b</sup> : ( ) reference value measured for powder aluminium[14].

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 분체와 유기액체의 접촉각

Wicking법을 사용하여 분체 PMMA, PVC와 aluminium과 완전 적심 액체인 헥산으로 적심 상수  $c$ 를 계산하였다. 이 값들로부터 PMMA, PVC와 aluminium과 유기액체들과의 접촉각은 시간에 따른 액체의 적심 질량 변화로부터 식 (8)에 의해 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한, Fig. 3에 분체 aluminium과 유기액체들과의  $m^2$  vs.  $t$  관계를 나타내었다. Wicking법에 의한 접촉각 측정시 점도가 높은 액체는 측정이 불가능하므로, Table 1에 제시한 분체 PMMA와 PVC에 대한 glycerol의 접촉각은 문헌치[8]

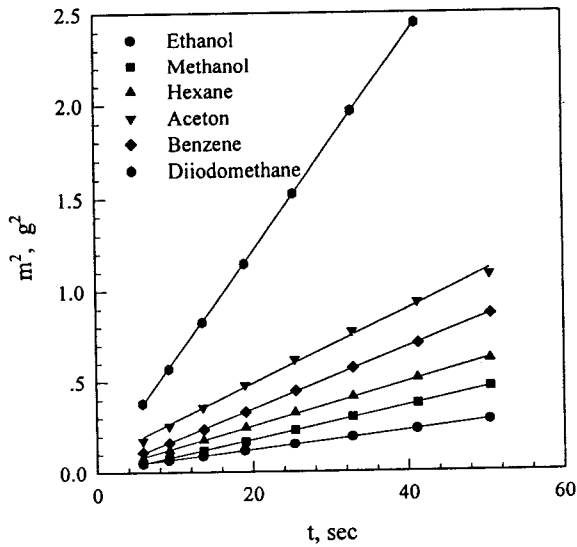


Fig. 3. The wetting results of the aluminium powder sample in various wetting liquids. (symbols : experimental values; lines : calculated values from Eq. (8))

를 사용하였다. 도표에서 보듯이 분체 PMMA와 PVC와 물과의 접촉각은 접촉각 측정에 사용된 유기액체들에 비해 높은 값을 얻었는데, 이는 PMMA와 PVC가 비극성 고분자의 성질을 가지기 때문이다. 분체 aluminium과 물의 접촉각은 47.3°로 PMMA와 PVC에 비해 작은 값을 가지며, 표면장력 값이 낮은 유기액체들과의 접촉각은 비교적 큰 값을 가지는데, 이는 aluminium이 고 에너지의 친수성을 가진 금속이기 때문이다. 또한, 접촉각은 고체와 유기액체들과의 특정한 상호작용으로 야기되는 분자구조와 고체와 액체의 물리적 성질에 따라 다른 값을 가짐을 알 수 있다. 본 실험에서의 분체 PMMA와 PVC와 문헌에 나타난 필름 형태의 PMMA와 PVC와 유기액체들과의 접촉각은 실험 오차 범위 내에서 유사함을 알 수 있으며[6, 8], 분체 aluminium의 접촉각은 문헌치와 거의 일치함을 알 수 있다[14].

4.2. 분체와 계면활성제 수용액의 접촉각

접촉각 측정에 사용된 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 CTAB 수용액의 표면장력 값을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 일정농도에서 SDS와 CTAB 수용액의 표면장력은 CMC까지는 선형적으로 감소하다가, CMC이상에서는 대략 일정한 값을 가진다. CMC에서 계면활성제 SDS와 CTAB수용액의 표면장력은 각각 29.8 mNm<sup>-1</sup>와 40.6 mNm<sup>-1</sup> 값을 얻었다.

분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS 수용액과의 접촉각은 적심 상수 c와 액체의 적심 질량변화로부터 식 (8)에 의해 계산하였다. 분체 PMMA와 SDS수용액과의 m<sup>2</sup> vs. t 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 계면활성제의 농도가 증가하고 표면장력 값이 감소할수록 시간에 따른 적심 질량의 기울기가 증가함을 알 수 있는데, 이는 계면활성제 SDS 수용액의 농도가 증가할수록 분체 PMMA와 PVC와의 적심성이 증가하기 때문이다. 따라서, 계면활성제 SDS의 첨가로 인해 물과 소수성을 가진 PMMA와 PVC와의 적심성과 상호작용이 증가함을 알 수 있다. 분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 SDS수용액과의 접촉각은 m<sup>2</sup> vs. t plot의 기울기 값으로부터 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 접촉각은 계면활성제 SDS수용액의 CMC까지는 천천히 감소하다가, CMC이상에서는 급격히 감소함을 알 수 있

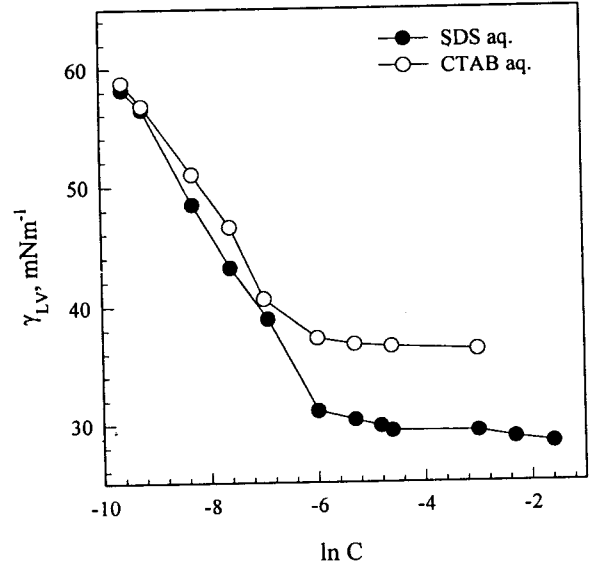


Fig. 4. Surface tensions of SDS and CTAB aqueous solutions as a function of ln C.

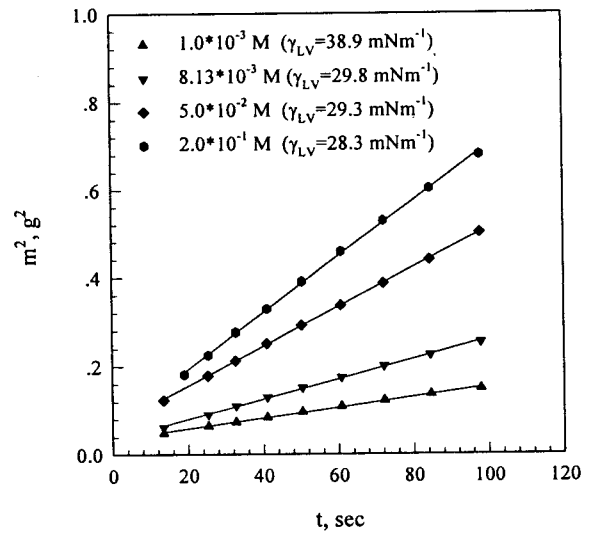


Fig. 5. The concentration effects as a function of time for the PMMA/SDS system.

다. 계면활성제 SDS 수용액의 CMC( $\gamma_{LV}=29.8 \text{ mNm}^{-1}$ )에서 PMMA의 접촉각은 73.0°이며, PVC는 85.4°의 값을 얻었는데, 이로부터 PMMA가 PVC보다 적심성이 더 좋을 것을 알 수 있다. 또한, SDS 수용액의 농도가 0.2 mole/l ( $\gamma_{LV}=28.3 \text{ mNm}^{-1}$ )에서 PMMA는 완전 적심( $\theta=0^\circ$ )이 이루어지나, PVC는 35.5°의 접촉각을 얻음으로써 완전 적심이 이루어지지 않음을 알 수 있다.

분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 양이온 계면활성제 CTAB 수용액과의 접촉각을 계산하였다. Fig. 7에 분체 PMMA와 CTAB 수용액과의 m<sup>2</sup> vs. t 관계를 나타내었으며, Fig. 8에 분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 CTAB수용액과의 접촉각을 나타내었다. 그림에서 보듯이 접촉각은 각 분체에 대해 음이온 계면활성제 SDS수용액과 마찬가지로 계면활성제 CTAB수용액의 CMC까지는 천천히 감소하나, CMC이상에서는 급격하게 감소함을 알 수 있다. 이와 같이 계면활성제 수용액에 따른 분체 PMMA와 PVC의 접촉

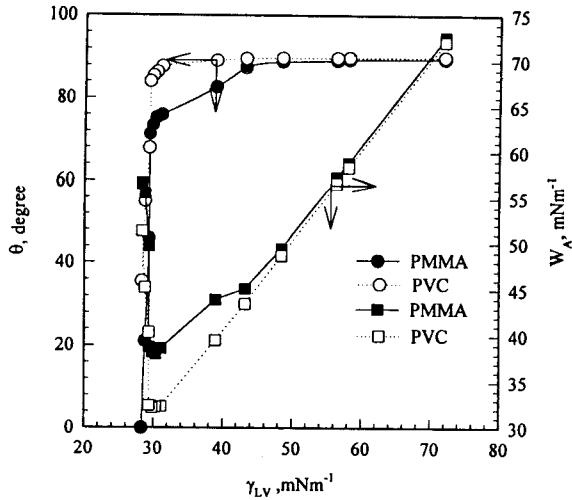


Fig. 6. The contact angles and work of adhesions vs.  $\gamma_{LV}$  measured from the concentration changes in SDS aqueous solution.

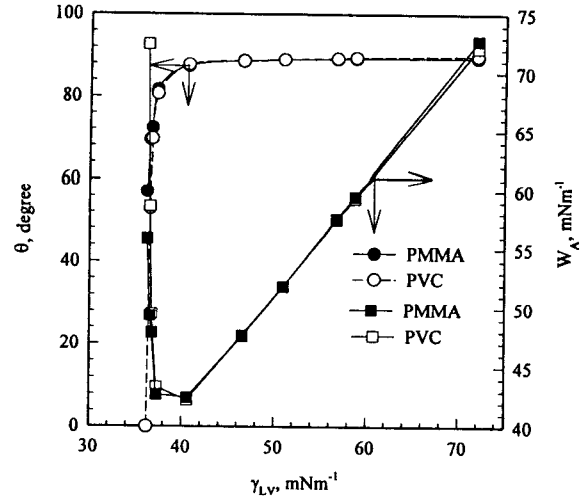


Fig. 8. The contact angles and work of adhesions vs.  $\gamma_{LV}$  measured from the concentration changes in CTAB aqueous solution.

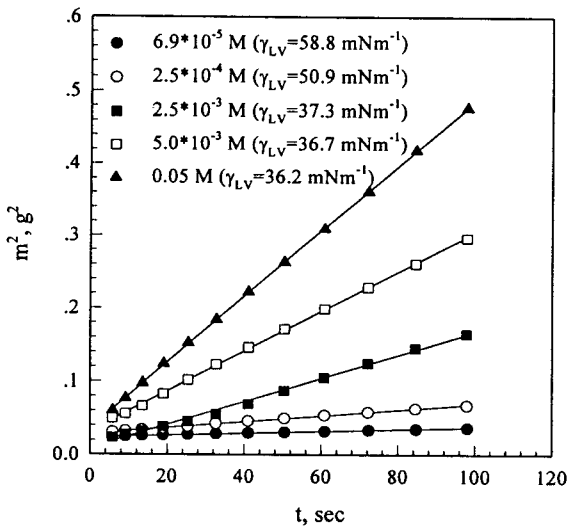


Fig. 7. The concentration effects as a function of time for the PMMA/CTAB system.

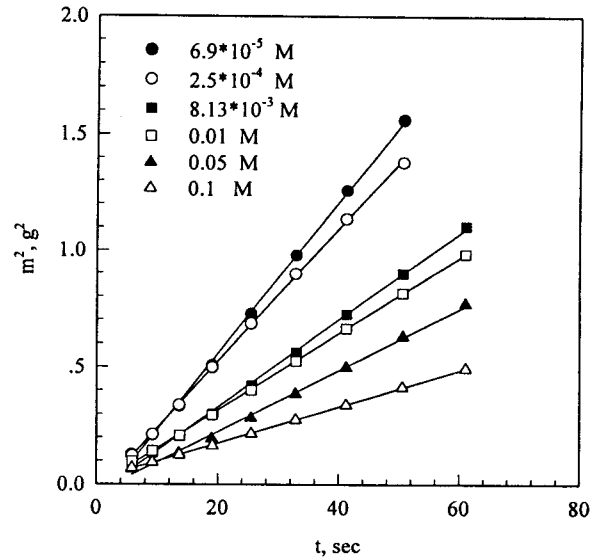


Fig. 9. The concentration effects as a function of time for the aluminium/SDS system.

각 감소 현상은 계면활성제 분자가 고체 표면에 흡착함으로써 소수성 고분자 표면이 물과의 상호작용이 증가하는 친수성 표면으로 변화하였기 때문으로 해석되어진다. 또한, 분체 aluminium과 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS 수용액과의 접촉각을 계산하였으며, Fig. 9와 10에 농도에 따른 SDS수용액과 aluminium의  $m^2$  vs.  $t$  관계와 접촉각을 나타내었다. 계면활성제의 농도가 증가할수록 기울기가 감소하였으며, 접촉각은 계면활성제 수용액의 CMC까지는 천천히 감소하나, CMC이상에서는 급격히 증가하였다. 이로부터 계면활성제 SDS 수용액의 CMC이상에서 친수성 aluminium표면이 물과의 상호작용이 감소하는 소수성 표면으로 변화하였음을 알 수 있다.

분체 PMMA, PVC와 aluminium과 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액과의 측정된 접촉각으로부터 점착일(work of adhesion),  $W_A$ 를 식 (9)로 계산하여, 그 결과를 Fig. 6, 8과 10에 각각 나타내었다.

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (9)$$

Fig. 6과 8에서 보이듯이  $W_A$ 는 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액의 농도가 증가할수록 감소하며 CMC이상에서는 증가함을 알 수 있다. 이는 CMC이상에서 계면활성제 수용액의  $\gamma_{LV}$ 는 일정한 값을 가지는 반면, 접촉각은 급격히 감소하였기 때문인 것으로 추정된다. 또한, Fig. 10에서 분체 aluminium과 계면활성제 SDS수용액과의  $W_A$ 는 농도가 증가할수록 서서히 감소하다가, CMC이상에서는 급격히 감소하는데, 이는 CMC이상의 높은 농도에서 aluminium 표면이 소수성으로 변하여 접촉각이 증가하였기 때문이다.

#### 4.3. 점착장력(adhesion tension)

분체 PMMA, PVC와 aluminium과 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 CTAB과의 측정된 접촉각으로부

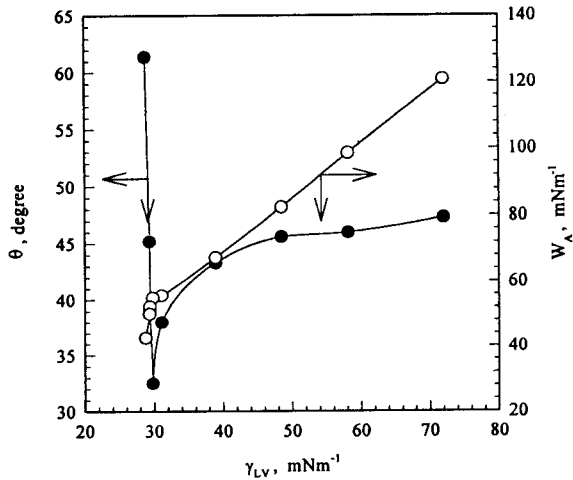


Fig. 10. The contact angles and work of adhesions vs.  $\gamma_{LV}$  measured from the concentration changes in SDS aqueous solution for the aluminium powder.

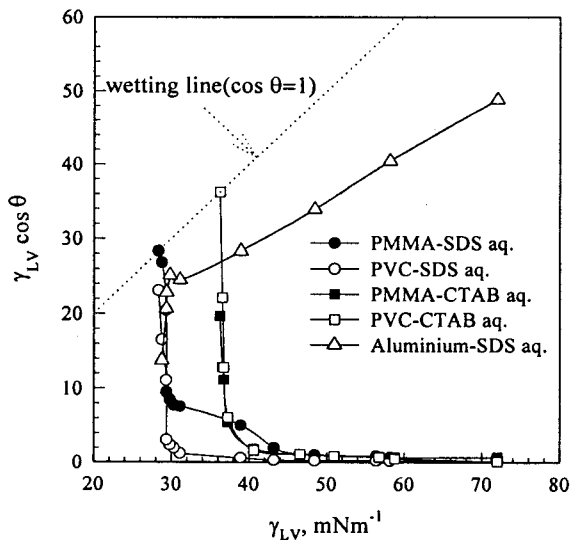


Fig. 11. Adhesion tension vs.  $\gamma_{LV}$  measured from the concentration changes in surfactant aqueous solutions.

터 Fig. 11에 adhesion tension plot ( $\gamma_{LV} \cos \theta$ ) vs.  $\gamma_{LV}$ )을 나타내었다. 그림에서 보듯이 각 분체와 계면활성제의 종류에 따라 다른 모양을 가지는데, 이는 고체 표면에 대한 계면활성제 분자들의 흡착 정도와 구조가 다르기 때문이다. 분체 PMMA와 PVC에 대한 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액과의 접촉장력( $\gamma_{LV} \cos \theta$ )은 계면활성제의 농도가 증가하고, 표면장력 값이 감소할수록 서서히 증가하다가 CMC이상( $\gamma_{LV, SDS} < 29.8 \text{ mNm}^{-1}$ ,  $\gamma_{LV, CTAB} < 40.6 \text{ mNm}^{-1}$ )에서 급격히 증가함을 알 수 있다. 분체 PMMA와 계면활성제 SDS 수용액, 분체 PVC와 계면활성제 CTAB 수용액과의 접촉장력은 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액의  $\gamma_{LV}$ 가 각각  $28.3 \text{ mNm}^{-1}$ 와  $36.2 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 wetting line( $\cos \theta = 1$ )과 접하게 된다. 이로부터 분체 PMMA와 PVC는 각각 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액의 높은 농도에서 완전 적침이 이루어짐을 알 수 있으나, 분체 PMMA와 CTAB 수용액, 분체 PVC와 SDS 수용액의 접촉장력은 높은 농도에서조차도 완전 적침이 이루어지지 않음을 알 수 있다.

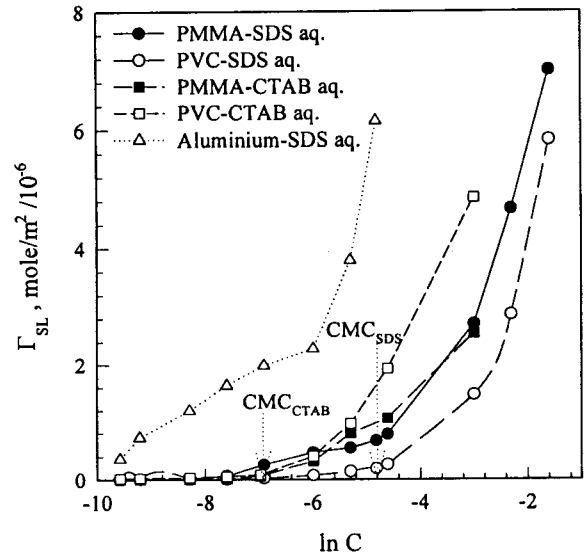


Fig. 12. Adsorbed amount at the solid-liquids interface as a function of  $\ln C$ .

이는 분체 PMMA는 CTAB 수용액보다 SDS 수용액, 분체 PVC는 SDS 수용액보다 CTAB 수용액과 더 잘 흡착되기 때문인 것으로 추정된다. 또한, aluminium은 계면활성제 SDS의 농도가 증가할수록 접촉장력이 감소함을 알 수 있는데, 이는 친수성인 aluminium 표면이 계면활성제 SDS의 흡착으로 인해 소수성으로 변화되어 접촉각이 점차 증가하기 때문이다.

분체 PMMA, PVC와 aluminium과 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액과의 접촉각으로 식 (6)의 ( $\gamma_{LV} \cos \theta$ ) vs. ( $\ln C$ ) plot의 기울기 값으로부터 고체-액체 계면의 표면과잉농도 ( $\Gamma_{SL}$ )를 결정하였으며, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 계면활성제 수용액의 농도가 증가할수록  $\Gamma_{SL}$ 이 증가하며, SDS와 CTAB의 CMC이상에서는 급격히 증가하나, 이는 Gibbs 흡착식의 영향을 받지 않는 걸보기 현상일 수 있다. 실험에서 계면활성제 수용액의 농도가 증가함에 따라 CMC까지는 표면장력 값이 감소하고, 그 이상에서는 감소하는 경향이 급격히 줄어들게 된다. 또한, 고체 표면의 계면활성제의 흡착량 증가로 소수성 표면인 PMMA와 PVC는 계면활성제의 소수기와 결합하여 친수기를 물쪽으로 향하게 하며, 계면활성제가 흡착된 PMMA와 PVC 표면은 친수성 표면화되어 물과의 접촉각이 감소하게 된다. 이러한 현상은 계면활성제의 CMC까지는 서서히 계속되다가, CMC이상에서는 접촉각이 급격히 감소되는 현상을 보이고 있으며, Gibbs 흡착식을 이용한 계면활성제의 표면흡착량 계산에서 CMC이후에는 주로 접촉각의 영향을 받으므로, CMC이후의 표면흡착량은 걸보기 흡착량일 수 있다. 친수성 표면인 aluminium의 경우 위와 반대의 경향을 보이며, Fig. 12에서 보면 CMC 이전에서는 계면활성제의 흡착량이 많아짐을 알 수 있으며 CMC이후의 흡착량 증가는 전술한 바와 같이 걸보기 흡착량일 수 있다.

#### 4.4. 임계표면장력 ( $\gamma_c$ )

일반적으로, 임계표면장력 ( $\gamma_c$ )은 고체와 액체의 접촉각으로부터 Zisman plot ( $\cos \theta$  vs.  $\gamma_{LV}$ )에서 결정되어진다[15-19].  $\gamma_c$ 는 고체와 접촉각 측정에 사용된 유기액체들의 적침 정도와 분자 구조와 성질에 따라 달라진다. Zisman plot에서  $\cos \theta = 1$  일 때의  $\gamma_{LV}$ 을  $\gamma_c$ 로 정의한다. Fig. 13에  $\gamma_{LV}$ 와 측정된 접촉각으로 Zisman plot을 나타내었다. 이 그림으로부터 외삽에 의해 분체 PMMA와

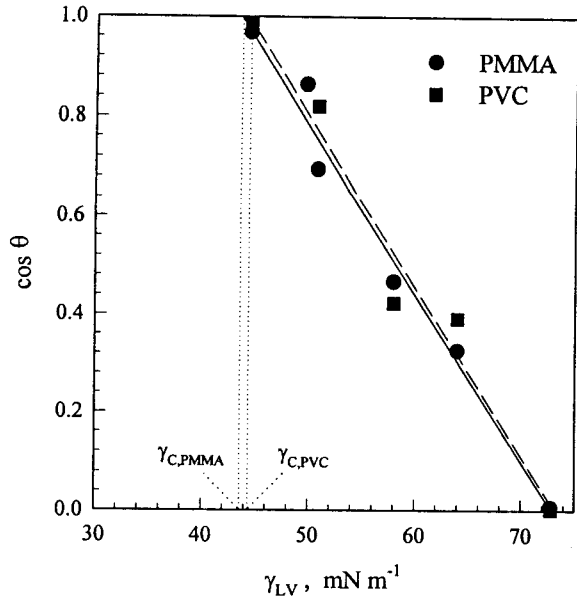


Fig. 13. Zisman plot for the PMMA and PVC powder.

Table 2. Estimated Value of  $\gamma_c$  by Zisman Plot and Adhesion Tension Plot of SDS and CTAB Aqueous Solution for the PMMA and PVC Powder Samples

Polymer Powders	Zisman Plot	Adhesion Tension Plot	
	Organic Liquids	SDS aq.	CTABr aq.
PMMA	43.5	28.3	36.2
PVC	44.2	28.0	34.8

PVC의  $\gamma_c$  값을 Table 2에 나타내었으며, 각각 43.5와 44.2 mNm<sup>-1</sup>를 얻었다. 이 결과로부터  $\gamma_c$ 는 고체의 분자 구조에 의존하며, 탄화수소기로서 구성된 고분자의  $\gamma_c$ 는 43.0~45.0 mNm<sup>-1</sup> 값을 가짐을 알 수 있다. 또한, 분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 계면활성제 SDS와 CTAB 수용액과의 접촉각 측정으로부터  $\gamma_c$  값을 예측하였다. Fig. 11의 adhesion tension plot에서 wetting line과 만나는  $\gamma_{LV}$ 를  $\gamma_c$ 라 정의한다. 이로부터 예측된  $\gamma_c$  값을 Table 2에 나타내었다. 도표에서 보듯이 분체 PMMA와 PVC는 농도에 따른 계면활성제 수용액과의 접촉각으로부터 예측된  $\gamma_c$  값이 유기액체와의 접촉각으로 예측된 값보다 더 작았는데, 이는 PMMA와 PVC의 소수성 표면에 수용액 중의 계면활성제 분자의 소수성기가 흡착 배열하고 계면활성제의 친수성기가 고체 표면 바깥쪽으로 배열하여 불과의 상호작용을 증가시키는 것으로 해석할 수 있으며 이로 인해 접촉각이 감소하고 따라서,  $\gamma_c$  값도 상대적으로 감소하게 되는 것으로 보인다. 또한, 예측된 값으로부터 음이온 계면활성제 SDS를 사용하였을 때 보다 양이온 계면활성제 CTAB를 사용하였을 때 더 큰  $\gamma_c$  값을 나타내는 것을 알 수 있고, 이는 CTAB이 PMMA와 PVC에 더 잘 흡착함을 의미한다.

4.5. 고체의 표면자유에너지

분체 PMMA, PVC와 aluminium에 대한 유기액체들과의 측정된 접촉각으로  $\gamma_s$ 를 결정하였다. 고체나 액체의 표면자유에너지가 두 성분으로 나누어진다는 성분분리이론을 근거로 하여 Wu에 의해 제안된 조화평균식으로부터  $\gamma_s$ 를 결정하였으며, 식 (10)과 같다[6, 8, 18].

Table 3. Values of the  $\gamma_{LV}^d$  and  $\gamma_{LV}^n$  from the Literature[8]

Organic Liquids	$\gamma_{LV}^d$ mNm <sup>-1</sup>	$\gamma_{LV}^n$ mNm <sup>-1</sup>	$\gamma_{LV}$ mNm <sup>-1</sup>
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
Benzene	26.7	1.7	28.4
Chloroform	25.7	1.6	27.5

Table 4. Values of the  $\gamma_s^d$  and  $\gamma_s^n$  Components of the Solid Powders Calculated from Eq. (11)

Solid Powders	Liquid Pairs	$\gamma_s^d$ mNm <sup>-1</sup>	$\gamma_s^n$ mNm <sup>-1</sup>	$\gamma_s$ mNm <sup>-1</sup>
PMMA	WD	36.5	5.23	41.7
	WT	43.3	4.21	47.5
	WB	43.0	4.25	47.3
	GD	36.5	4.01	40.6
	GT	43.3	2.32	45.6
	GB	43.0	2.40	45.4
	FD	36.5	2.75	39.3
	FT	43.3	0.76	44.1
	FB	43.0	0.85	43.9
	WD	41.5	4.28	45.8
PVC	WB	43.7	3.97	47.7
	GD	41.5	4.05	45.6
	GB	43.7	3.49	47.2
	FD	41.9	0.43	42.3
	FB	43.7	0.01	43.7
	WD	18.1	34.7	52.8
Aluminium	WBe	23.6	30.8	54.4
	WC	20.7	32.7	53.4

W : Water, G : Glycerol, F : Formamide, D : Diiodomethane, T : 1,1,2,2-Tetrabromoethane, B : 1-Bromonaphthalene, Be : Benzene, C : Chloroform

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_s - 4 \frac{\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_s^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_s^d} - 4 \frac{\gamma_{LV}^n \cdot \gamma_s^n}{\gamma_{LV}^n + \gamma_s^n} \quad (10)$$

여기서, 첨자 d와 n은 각각 고체와 액체의 비극성과 극성성분 값이다. 식 (1)과 식 (10)을 결합하면 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$\gamma_{LV}(\cos \theta + 1) = 4 \frac{\gamma_{LV}^d \cdot \gamma_s^d}{\gamma_{LV}^d + \gamma_s^d} + 4 \frac{\gamma_{LV}^n \cdot \gamma_s^n}{\gamma_{LV}^n + \gamma_s^n} \quad (11)$$

분체 PMMA, PVC와 aluminium에 대해 극성-비극성 액체 쌍의 두 액체의 접촉각 측정으로부터  $\gamma_s^d$ 와  $\gamma_s^n$ 의 두 방정식을 풀음으로써 식 (11)를 사용하여  $\gamma_s^d$ 와  $\gamma_s^n$ 를 결정하였다. 식 (11)에 사용되는  $\gamma_{LV}^d$ 와  $\gamma_{LV}^n$  값을 문헌치[8]로부터 Table 3에 나타내었다. Table 4에 식 (11)로부터 결정된 분체 PMMA, PVC와 aluminium의  $\gamma_s$ ,  $\gamma_s^d$ 와  $\gamma_s^n$  값을 나타내었다. 도표에서 보듯이 모든 분체의  $\gamma_s$ 와 그 성분들은 사용된 액체 쌍의 성질에 따라 다른 값을 얻었다. 분체 PMMA와 PVC는  $\gamma_s^d$ 가  $\gamma_s^n$ 보다 매우 큰 값을 가지는데 이로부터 분체는 비극성의 성질을 가진 고분자임을 알 수 있다. 분체

aluminium은 고분자와는 달리  $\gamma_s$ 는 작은 반면,  $\gamma_{sv}$ 는 고분자보다 10배 정도 큰 값을 가진다. 이는 금속 aluminium이 물과의 상호작용이 좋은 친수성을 가지기 때문이다.

## 5. 결 론

분체 형태의 PMMA, PVC와 aluminium의 접촉각을 Washburn 식을 기본으로 하여 wicking법으로 측정하였으며, 분체 PMMA와 PVC에 대해 계면활성제의 농도가 증가할수록 접촉각이 감소하였으며, 분체 aluminium에 대해서 계면활성제 SDS의 농도가 증가할수록 접촉각이 감소하다가 급격히 증가하는 결과를 얻었다. 분체 PMMA, PVC와 aluminium에 대한 계면활성제 SDS와 CTAB수용액의 측정 접촉각을 사용하여 ( $\gamma_{LV} \cos \theta$ ) vs. ( $\ln C$ ) plot의 기울기로부터 고체-액체간의 흡착량( $\Gamma_{SL}$ )을 결정하였으며, 이로부터 계면활성제 수용액의 농도가 증가할수록  $\Gamma_{SL}$ 이 증가함을 알 수 있었다. 분체 PMMA와 PVC에 대해 표면장력 값이 각기 다른 유기액체들과 계면활성제 SDS와 CTAB수용액과 접촉각으로 Zisman plot과 adhesion tension plot으로부터  $\gamma_c$ 를 결정하였다. 유기액체, 계면활성제 SDS와 CTAB수용액에 대한  $\gamma_c$ 는 분체 PMMA는 각각 43.5, 28.3과 36.2 mNm<sup>-1</sup> 값을 얻었으며, 분체 PVC는 44.2, 28.0과 34.8 mNm<sup>-1</sup>의 값을 얻었다. 분체 PMMA와 PVC는 농도에 따른 계면활성제 수용액과의 접촉각으로부터 예측된  $\gamma_c$  값이 유기액체와의 접촉각으로 예측된 값보다 더 작았는데, 이는 PMMA와 PVC의 소수성 표면에 수용액 중의 계면활성제 분자의 소수성기가 흡착 배열하고 계면활성제의 친수성기가 고체 표면 바깥쪽으로 배열하여 물과의 상호작용을 증가시킴으로써 접촉각과  $\gamma_c$ 가 감소하였음을 알 수 있었다. 또한, 계면활성제의 첨가로 고체 표면의 적심성과 표면 성질이 변화됨을 알 수 있었다. 측정 접촉각으로 분체들의  $\gamma_s$ 와 그 성분 값들을 결정하였으며, 이로부터 PMMA와 PVC는 비극성의 성질을 가지며, aluminium은 물과의 상호작용이 좋은 극성의 성질을 가짐을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 1997년도 계명대학교 학생·교수 공동 학술특별지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. A. Pyter, G. Zograf, and P. Mukerjee, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 144(1982).
2. B. Janczuk, M. L. Gonzalez-Martin, and J. M. Bruque, *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 383(1995)
3. P. E. Luner, S. R. Babu, and S. C. Menta, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 29(1996).
4. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", Wiley(1982).
5. E. W. Washburn, *Physical Review*, **17**, 273(1921).
6. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", p.148, Dekker, NY(1982).
7. "K-12 User manual", ch.7, KRUSS GmbH, Hamburg(1993).
8. C. J. van Oss, "Interfacial Forces in Aqueous Media", Dekker, NY(1994).
9. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", p.240, Wiley(1989).
10. D. Attwood and A. T. Florence, "Surfactant Systems", Chapman and Hall(1983).
11. E. H. Lucassen-Reynders, *J. Phys. Chem.*, **67**, 969(1962).
12. P. H. Elworthy and K. J. Mysels, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 337(1961).
13. 국윤환, 이정민, 조형채, 여수동, "콜로이드와 계면활성제", p.35, 대광서림, 서울(1995).
14. H. G. Bruil and J. J. Van Aartsen, *Colloid & Polymer Sci.*, **252**, 32(1974)
15. W. Wu, R. F. Giese, and C. J. van Oss, *Powder Technol.*, **89**, 129(1996).
16. C. S. Gau and G. Zograf, *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 1(1990).
17. M. Imoto, "For Understanding the Surface Tension", p.163, Kobunshi Kankokai(1993).
18. K. A. Matis, "Flotation Science and Engineering", Dekker, NY(1995).