

접촉각으로 부터 분체 PMMA에 대한 용질의 흡착 효과와 임계 표면장력 예측

임 미 애, 노 승 백
계명대학교 화학공학과

Estimation of Critical Surface Tension and Effect of Solute Adsorption of Powder PMMA from the Contact Angle

Mi-Ae Lim, Seung-Baik Rho
Dept. of Chem. Eng., Keimyung Univ.

1. 서론

고분자 고체의 임계 표면장력 γ_c 는 유기 액체를 사용함으로 접촉각 측정에 의해 예측할 수 있다. 또한, 젖힘 액체로서 용액을 사용할 때, 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 표면에 용질의 흡착이 일어나서 접촉각과 임계 표면장력값에 영향을 미침을 알 수 있다. 본 논문에서는 분체 형태의 고체 PMMA에 대해 methanol과 ethanol수용액의 물분율에 따른 액체 혼합물의 접촉각과 표면장력값이 각기 다른 순수한 액체들과의 접촉각을 측정하여 PMMA와 methanol과 ethanol수용액간의 용질의 흡착효과로 부터 Gibbs의 흡착등온식과 Zismann Plot, $(1 + \cos \theta)$ vs. $1/\gamma_L^{0.5}$ Plot에서 고체 PMMA의 γ_c 를 결정하였다. 또한, 고체 PMMA에 대한 methanol과 ethanol과 순수한 액체들간의 상호작용 매개변수 ϕ_G 와 접착일 W_A 를 결정하였다.

2. 이론

2.1. 고체에 대한 액체 혼합물의 접촉각에서 용질 흡착의 영향

Gibbs의 흡착 등온식으로 부터 고체와 액체 계에서 액체-기체(LV), 고체-액체(SL), 고체-기체(SV)계면에 용질의 흡착이 일어났다고 하였을 때 다음의 식을 유도할 수 있다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -K \gamma_{LV} + (1+K)\gamma_c \quad (1)$$

(1)식에서 모든 상에서 일어나는 흡착이 같으면 $K=0$ 이 된다.

2.2. $(1 + \cos \theta)$ vs. $1/\gamma_L^{0.5}$ plot

$(1 + \cos \theta)$ vs. $1/\gamma_L^{0.5}$ plot은 고체 고분자 표면 위에서 극성 액체의 접촉각을 사용함으로써 직선을 얻을 수 있다. 그러나, 직선은 접촉각이 액체의 극성에 강하게 의존하기 때문에 원점으로 부터 큰 편차를 보이고 있다. 이런 경우 직선은 실험에 의해 증명된 방정식으로 부터 다음과 같이 표현되어 진다.

$$1 + \cos \Theta = \lambda \cdot \gamma_L^{-0.5} + \varphi \quad (2)$$

임계 표면장력 γ_C 는 $\Theta \rightarrow 0$ 일 때 γ_L 값임으로 λ 와 φ 와의 관계를 (2) 식으로 부터 다음과 같이 표현한다.

$$\lambda = (2 - \varphi) \cdot \gamma_C^{0.5} \quad (3)$$

(3)식과 Young식과 Good-Girifalco식으로 부터 ϕ_G 이 계산되어 진다.

$$\phi_G = \frac{[(2 - \varphi)\gamma_C^{0.5} + \varphi\gamma_L^{0.5}]}{2 \cdot \gamma_S^{0.5}} \quad (4)$$

또한, 점착일 W_A 는 ϕ_G 값과 측정된 접촉각으로 부터 계산되어 진다.

$$W_A = 2\phi_G(\gamma_S \cdot \gamma_L)^{0.5} \quad (5)$$

3. 실험

분체 형태의 고체 PMMA에 대해 물분율에 따른 methanol과 ethanol과 표면장력값이 다른 액체에 대해 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 K-12 KRUSS tensionmeter로 Washburn식을 기본으로 하는 rising height방법으로 측정하였다. 접촉각 측정에 사용된 액체는 water, formamide, methylene iodide, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene이다.

4. 결과 및 토론

Fig. 1의 Zisman Plot에서 얻은 분체 PMMA의 γ_C 는 methanol, ethanol, 순수한 액체에 대해 각각 18.6mN/m, 21.9mN/m, 43.7mN/m이다. 여기서, 액체 혼합물에 대한 접촉각으로 부터 얻은 γ_C 는 용질이 methanol일 때 보다 ethanol일 때 더 큰 값을 가지고, methanol이 PMMA에 더 잘 흡착함을 알 수 있다. 또한, 순수한 액체의 접촉각으로 부터 얻은 γ_C 는 액체 혼합물로 부터 얻은 값보다 매우 큰 값을 가지는데, 이는 용액의 알코올 분자들이 고체 표면 쪽으로 배열하여 용질의 흡착이 일어남으로서 접촉각과 고체의 γ_C 값이 감소하였음을 알 수 있다. Fig. 2에서는 $(1 + \cos \Theta)$ vs. $1/\gamma_L^{0.5}$ plot를 나타내었다. methanol과 ethanol수용액에 대한 액체 혼합물에서 얻은 γ_C 값은 거의 일치하였고, 순수한 액체에 대해 얻은 γ_C 보다는 작은 값을 보였다. Fig. 3과 4에서는 매개변수 φ 와 측정된 접촉각으로 부터 얻은 γ_C 값으로 Zisman plot($\cos \Theta$ vs. γ_L)을

예측하였다. 예측 결과 Zisman plot은 실제적으로 오목한 곡선관계에 있음을 알 수 있다.

Fig. 5에는 PMMA에 대한 γ_L vs. ϕ_G 관계를 나타내었다. ϕ_G 값은 액체의 표면장력값이 증가할수록 감소하였으며, 분체 PMMA의 표면 자유 에너지 값과 액체의 표면장력값과의 차이가 커서 두 계면간의 상호작용이 감소함을 알 수 있다. Fig. 6에는 γ_L vs. W_A 관계를 나타내었는데, 액체의 표면장력값이 감소할수록 W_A 가 증가함을 알 수 있다. 또한, W_A 값으로 부터 고체-액체간의 계면장력값을 계산한 결과, 고체와 액체간에 완전 젖힘이 일어나더라도 계면장력, γ_{SL} 은 0이 되지 않음을 보였다.

5. 참고문헌

1. W. J. Murphy : J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 68, 1190(1972).
2. S. Wu: Dekker, New York, 152~160(1982).
3. YOSHIHISA KANO : J. Adhesion Sci. Technol, 6(11), 1251~1264(1992).
4. 井本: 表面張力の理解のために, 高分子간행회, 163~166(1993).

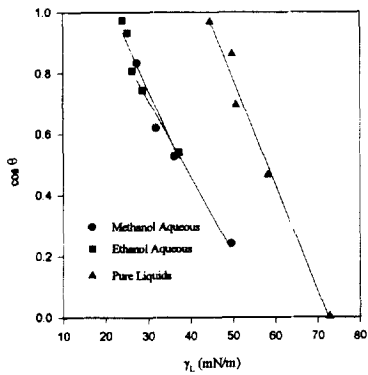


Fig. 1. $\cos \theta$ vs. γ_L plot for PMMA.

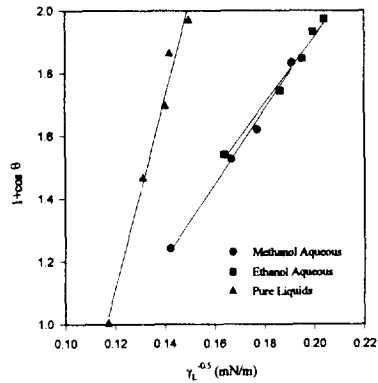


Fig. 2. $1+\cos \theta$ vs. $\gamma_L^{0.5}$ plot for PMMA.

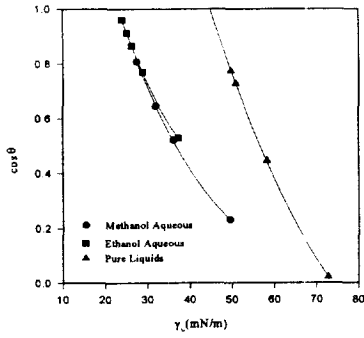


Fig. 3. Empirical Curves of $\cos \theta$ vs. γ_L based on equation $\cos \theta = (2-\phi)(\gamma_C - \gamma_L)^{0.5}(\phi - 1)$ for PMMA.

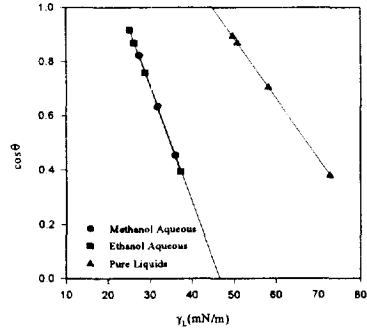


Fig. 4. Empirical Straight Line of $\cos \theta$ vs. γ_L based on equation $\cos \theta = 2 - \gamma_L / \gamma_C$ for PMMA.

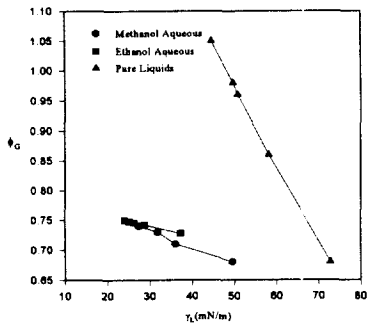


Fig. 5. Relationship between ϕ_a and γ_L for PMMA.

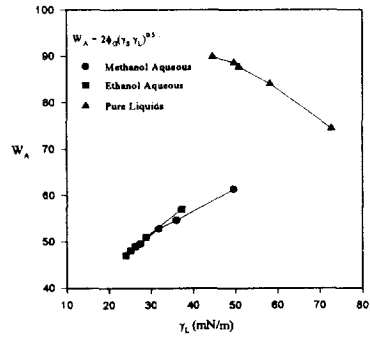


Fig. 6. Relationship between W_A and γ_L for PMMA.