

표면화학 관련 여러가지 물성 측정방법

마 택 무 역

사장 이 춘 호

목 차

1. Du Nöuy Ring Method and Wilhelmy Plate Method
2. Spinning Drop method
3. DYNAMIC SURFACE TENSION
4. Maximum Bubble Pressure Method
5. Drop Volume Tensiometer
6. Contact Angle
7. Sessile Drop Method
8. Wilhelmy Plate Method
9. Powder Contact Angle

표면화학 관련 여러가지 물성 측정방법

表面化學에는 기체과 액체,액체와 액체 그리고 고체와 액체등 여러가지 像 (phase)에 대한 이론과 이를 검증하기 위한 다양한 측정방법이 있을수 있으나 이곳에서는 표면장력(Surface Tension),계면장력(Interfacial Tension) 그리고 접촉각(Contact Angle)을 이용한 표면에너지(Surface Free Eergy) 값을 측정하는 여러가지 방법에 대하여만 논하기로한다.

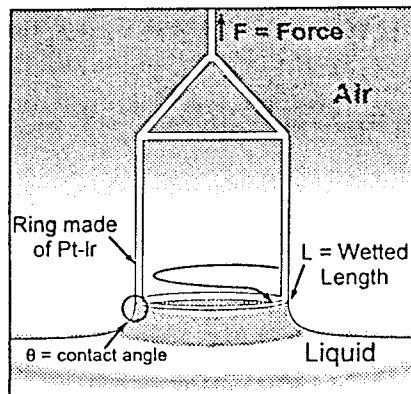
표면장력과 계면장력을 측정하는 방식에는 정적(static)측정방식과 동적(dynamic) 측정방식이 있는데 우선 정적(static)인 측정방식에 대하여 설명을 하기로한다.

1. Du Nöuy Ring Method and Wilhelmy Plate Method

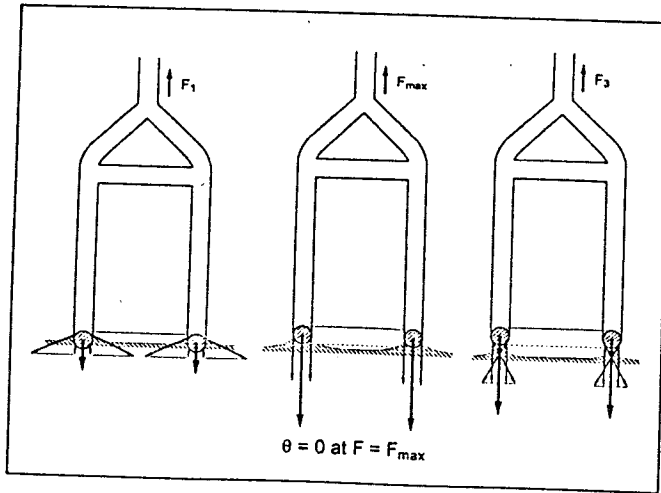
대부분의 사람들은 처음으로 표면장력이나 계면장력을 측정했을때 가장널리 알려진Du Nöuy ring 방법을 써보았을 것이다. 이는 이미 금세기 초 부터 개발되어 사용되던 방법으로 현재까지도 사용의 편리성과 양호한 정밀성으로 가장널리 사용되고 있는 방법이다.

Ring Method는 platinum 혹은 platinum-iridium을 사용해서만드는데 이는 이러한 물질들이 표면 에너지값이 매우높아 어떤 액체와도 젖음성이 월등하기 때문이다.

Ring을 액에 넣은다음 서서히 끌어당면 우측과 같은 모습이 나타난다. (Fig. 1)

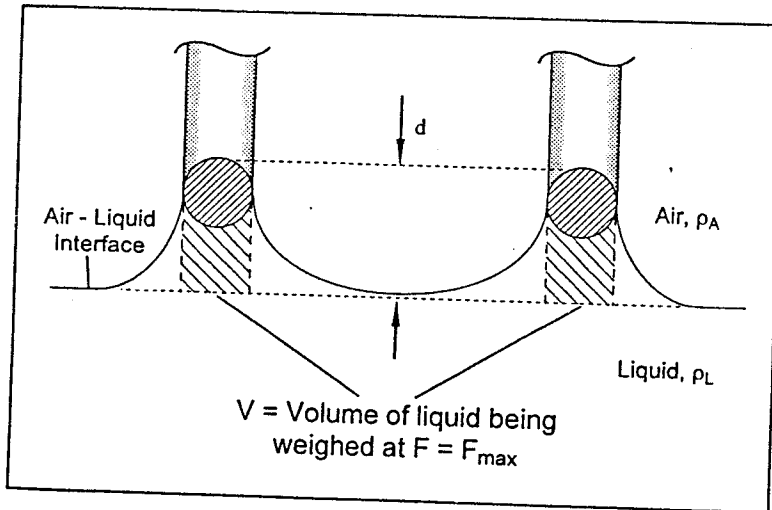


이 Ring을당길대 진행되는 현상은 아래와같다(Fig 2)



이 그림에서 보듯이 서서히 당김에 따라 접촉각은 줄어들게되고 최고의 힘 (F_{max})에 도달하게되면 접촉각은 0° 가 된다. 이값을 공식에 대입하면 표면장력의 값(σ)을 얻게된다.

그러나 아래그림(Fig. 3)에서 보듯이 최고의 힘 (F_{max})에 도달하였을 경우 수면위로 따라올라온 빗금친 부분의 액체의 밀도에 의한 무게만큼 힘이 더걸리게 되어 이값을 보정해야만 정확한 표면장력의 값을 측정할 수 있다.



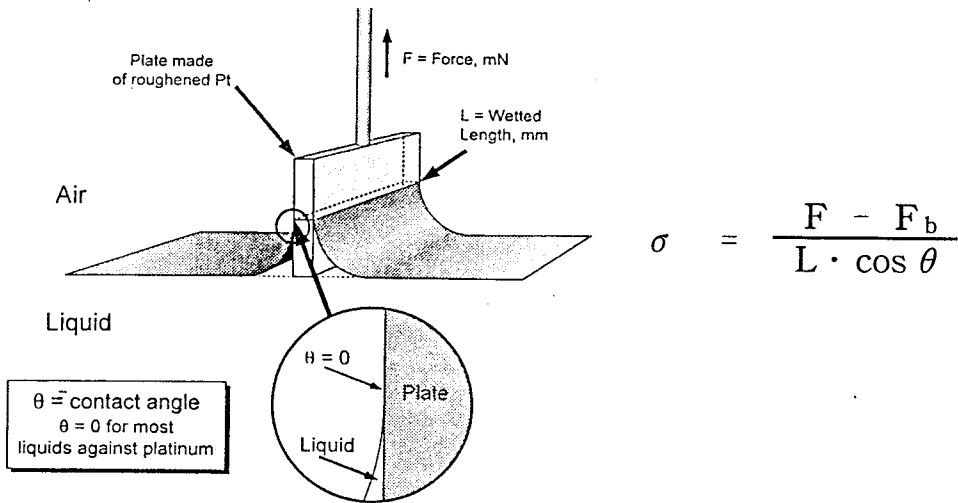
그러므로 정확한 측정을 위한 표면장력 공식은 아래와 같다.

이는 Harkins & Jordan equation에 의하여 보정된다.

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_v}{L \cdot \cos \theta}, \quad F_v = gV(\rho_L - \rho_A)$$

Wilhelmy Plate 방식으로 표면장력을 측정하게 위해서는 Platinum으로 만들어진 직사각형모양의 plate를 사용한다. (Fig. 4)

Wilhelmy Plate Method



이는 접액되는 부분이 바로 수면과 일치하므로 보정을 할 필요가 없고 또 Ring Method 와 달리 표면장력의 증감에 따른 변화된 값을 표면을 변화시키지 않고 지속적으로 측정할 수 있다. 그러나 이 방식은 낮은값에서는 정밀도가 떨어지므로 10mN/m 의값이하에서는 Ring 방식을 쓰는것이 좋다.

2. Spinning Drop method

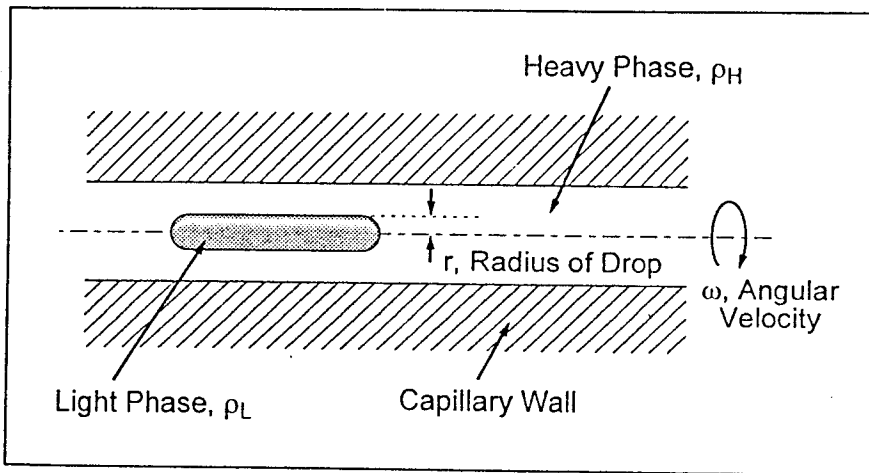
Spinning Drop Tensiometer 는 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mN/m 정도의 아주 미세한 계면장력을 측정하기 위해 특별히 고안된 기기로써 이는 독일의 Deep Drilling & Oil

Extraction Tedchnology Institute of Clausthal Eellerfeld에서 Tertiary Oil Extraction을 위하여 개발되었다.

이 측정원리는 기본적으로 고속으로 회전하는 액적은 중력의 영향을 받지 않는다는 원리에 기초하였다. 이에따라 Dense Phase가 채워진 유리관에 오일 액적을 주사하여 이를 고속으로 회전시킴으로써 이에의하여 회전축의 방향으로 길게 늘어나는 오일 액적의 지름과 회전수 등의 값을 측정공식에 대입하므로써 계면장력 (Interfacial Tension) 의 값을 계산할 수 있다.

단, 이 회전축 방향으로 늘어난 액적의 길이가 액적의 지름 보다 4배 이상길어야만 정확한 측정이 가능하다. 만일 이면 회전수에 이러한 비율(4:1) 이 되지 않을 경우 회전수를 올려 이 조건을 맞춰주어야 한다.

이러한 상황에서 Capillary 의 회전속도, 온도, 밀도차, 액적의 지름등은 계면장력의 값과 밀접한 관계가 있다. (Fig. 5)



Spinning Drop Method of Interfacial Tension Measurement

$$\sigma_i = Kr^3 \omega^2 (\rho_H - \rho_L)$$

- σ_i = Interfacial Tension
- r = Droplet Radins
- ω = Angular Speed
- ρ_H = Liquid density for heavy phase
- ρ_L = Liquid density for low light phase

이러한 Spinning Drop Tensiometer를 이용한 방식으로는 5mN/m 이하의 값만 측정이 가능하므로 이 이상의 값을 측정할 경우에는 Du Nöuy ring 방법등을 이용하여 측정하여야 한다.

3. DYNAMIC SURFACE TENSION

동적 표면장력(Dynamic Surface Tension) 은 새로운 Interface가 형성되었을 때, 어떻게 gas/liquid 계면이 변화되는가를 측정하는 것이다.

전통적으로 표면장력을 측정하는 Du Nöuy ring 방식이나 Wilhelmy Plate방식은 표면이 평형상태(equilibrium) 임을 전제로 측정한다.

많은 Du Nöuy ring 방법의 사용자들은 계면의 상태가 평형 상태로 되어야 한다는 것을 인식하지 못하는 경우가 있다. 즉 이방법에서는 측정을 위하여 ring을 최대의 힘의 위치까지 당겨야 하는데 이경우 순수한 액체에는 큰 문제가 없으나, 계면활성제가 들어 있는 액체의 경우 이계면활성제가 새로 생성된 표면으로 이동하므로써 표면장력을 낮추게 된다. 이러한 과정은 수초 혹은 수분내에 진행될 수 있다. 이와 같이 ring이 상승하면서 영역이 변화가 생김으로 평형상태에 이르기까지는 많은 시간이 걸리게 된다.

Wilhelmy Plate 방식은 이러한 면에서 ring 방식보다 월등한 장점을 갖고 있다. 비록 Plate가 gas/liquid interface에 닿고 있는 동안 내부적으로 새로운 표면이 형성이 되지만 그접촉면은 평형을 유지하게 된다. 그러므로 plate Method에서 평형(equilibrium)에 도달하는 시간은 ring method에서 보다 10배 이상 빠르게 진행된다.

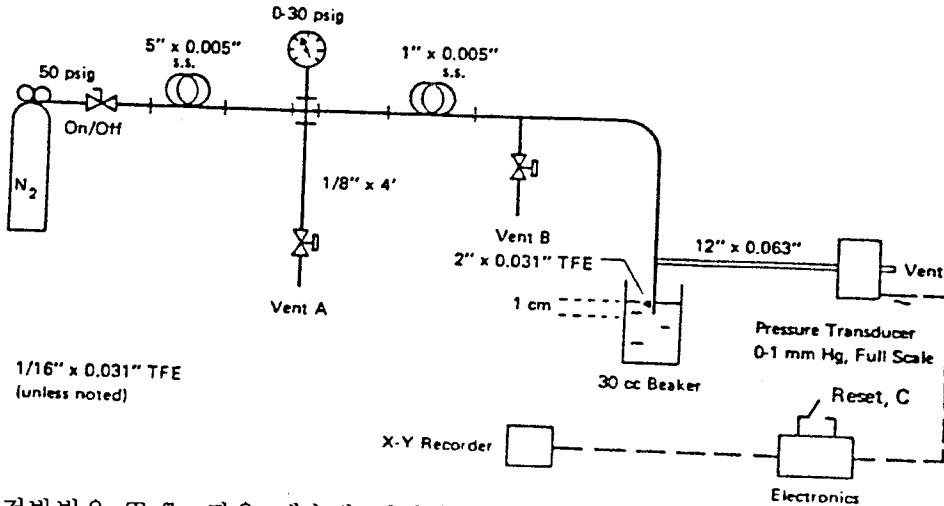
용액속의 surfactant는 계면에 확산하는데 시간을 요한다. 이 계면(Interface)에서는 계면활성제의 분자들이 회전하고 재배열 과정을 통하여 최소의 표면에너지(Surface Tension)가 되도록 정렬을 하게된다. 이러한 방향정위(定位)의 시간은 대부분의 Surfactant에서 이러한 현상은 몇초 혹은 영점 몇초 내에 일어난다.

이러한 계면활성제중 어느것은 다른 surfactant보다 훨씬 빠르게 확산과 방향정위를 하여 보다 빠르게 새로운 Surface를 생성하기도 한다.

Dynamic Surface Tension의 기술은 이와 같이 빠르게 변화하는 표면의 물성을 연구하기 위한 방법이다. 이러한 연구들은 Evaluating Surfactant formulation, fountain solutions for lithographic printing ink, Pharmaceuticals and agricultural Spray formulations등에 적용이 될 수 있다.

4. Maximum Bubble Pressure Method

Maximum Bubble Pressure Tensiometer Teflon으로 된 내경이 1.0 mm 인 관과 연결되어 gas를 공급하여 주는 장치 그리고 발생하는 압력을 측정하는 Pressure Transducer 로 구성된다. (Fig 6)

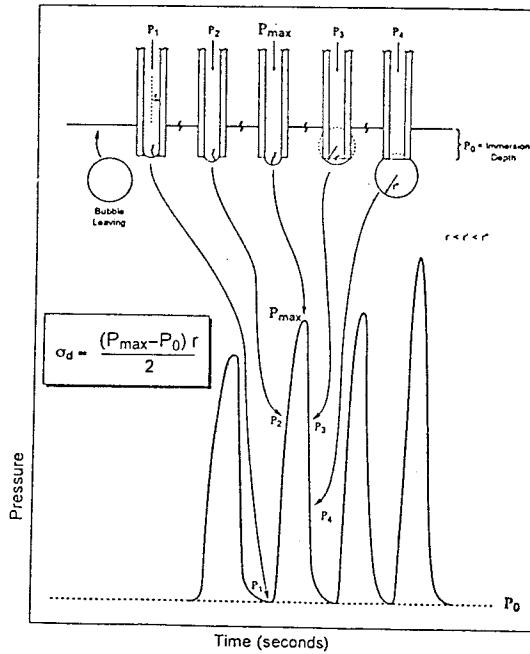


측정방법은 Teflon관을 액속에 일정한 깊이로 잠근다음, gas를 관을 통하여 공급하게 된다.

이렇게 함으로써 관에서 Bobble이 형성되기 시작하게 되며 이때 변화되는 gas의 압력을 측정하게 된다. 이러한 Bubble Pressure Tensiometer gas의 공급량을 지속적으로 적은 유량 부터 많은 유량까지 조절할 수 있다. 압력을 지속적으로 측정하면서 Gas를 공급해 주면 첫째로 관내부에 Liquid Gas 계면이 형성이 되며 다음, 압력이 증가함에 따라 계면을 tube아래로 밀어 내게 되며, 이에따라 압력은 bubble 이 반구체 상태가 될때 최대로 증가하게 된다. 이 최대 압력(P_{max})는 surface Tension과 직접적인 관계가 있다.

여기서 gas를 계속 공급하게 되면 압력은 급격하게 줄어들고 bubble은 분리되게 된다.(Fig. 7)

Maximum Bubble Pressure Method



이와 같은 방법으로 측정된 압력을 아래공식에 대입함으로써 표면 장력의 값을 구할수 있다.

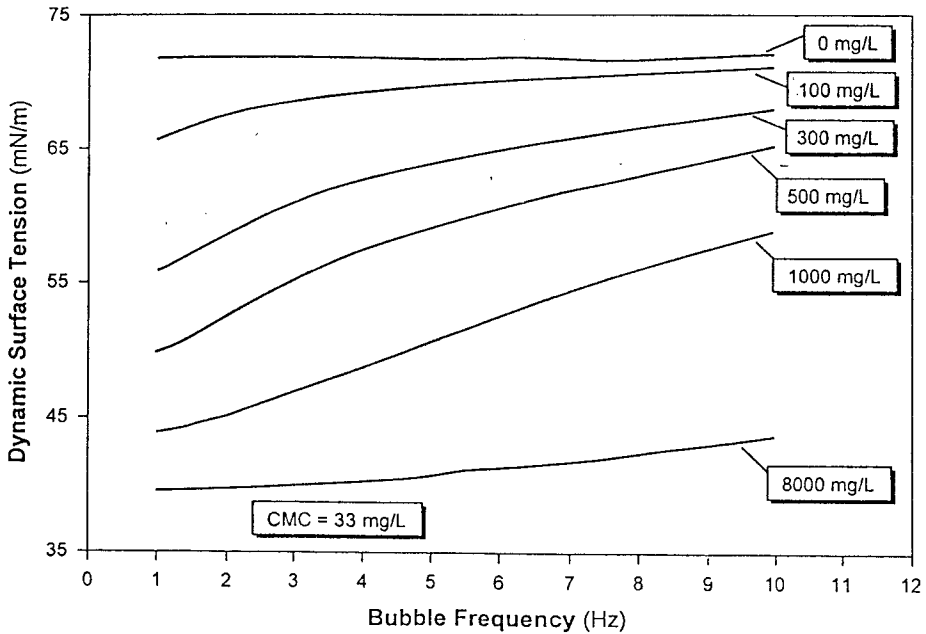
우리는 bubble rate를 조절함으로써 surface age를 조절할 수 있다.

$$\sigma_d = \frac{(P_{max} - P_0)r}{2}$$

아래 그림은(Fig. 8) Nonyl Phenol Ethoxylate 샘플을 농도에 따라 Dynamic Surface Tension을 측정한 Curve들이다.

이 그림에서 보듯이 순수한 물은 bubble rate에 따라 전혀 표면장력의 변화가 일어나지 않았다. 그러나 Surfactant의 농도가 증가함에 따라 Dynamic Surface Tension의 값이 서서히 감소함을 알 수 있다.

Dynamic Surface Tension of Nonylphenol Ethoxylate Solutions



CMC 값(33mg/l)의 3배 해당하는 양이 들어간 액체에 대한 Surface age 1/2 초간의 표면장력은 단지 65 mN/m 로 CMC Value 28mN/m 보다 두배이상 훨씬 높게 나타났다.

여기에서 보듯이 surface 의 수명은 표면장력의 값에 지대한 영향을 주었다. 단지 1/2초간의 Surface 수명은 Surfactant분자가 확산되어 gas/liquid 주변에 방향정위를 하는데 충분한 시간이 되지 못한다. 이와 반면에 Static Surface Tension은 Surfactant가 평형상태에 도달하는데 충분한 시간이 있는 Surface에서 측정한다.

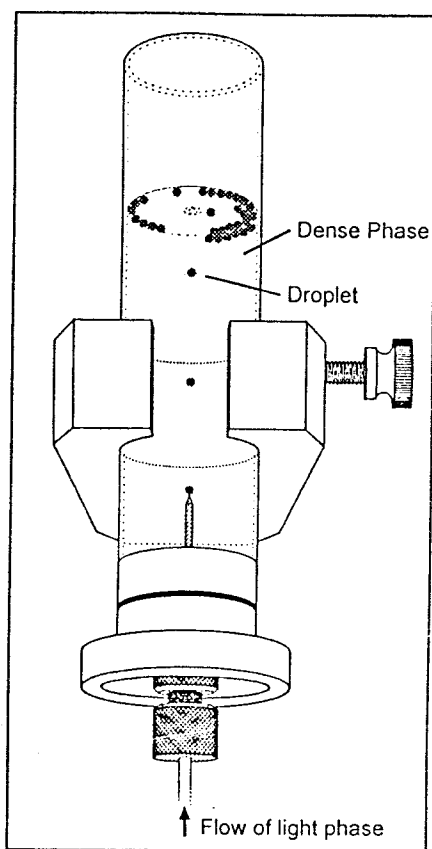
가파른 경사의 커브는 새로운 계면이 형성함에 따라 민감하게 영향을 받는다는 것을 의미하며 완만하거나 경사가 없는 커브는 Surfactant가 충분히 빠르게 확산, 재배열되며, 잘 녹거나, 새로운 Surface 표면장력을 낮추는데 충분한 농도 임을 의미한다.

상기 그림에서 보듯이 Static Surface Tension(CMC) 값을 (28mN/m) Dynamic Surface Tension방법으로 도달하려면 적어도 240배 정도의 농도의 Srfactant가 필요하다. 이 경우에는 다른 두가지 혹은 여러가지의 Surfactant를 혼합하는 것

이 훨씬 경제적이라 할 수 있다.

5. Drop Volume Tensiometer

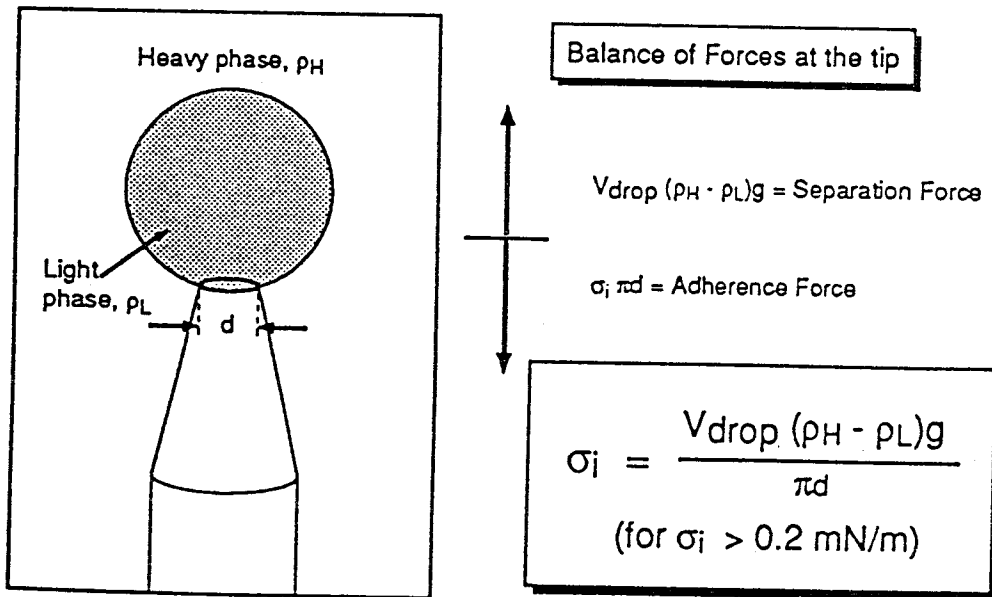
Drop Volume Tensiometer는 Dynamic Interfacial Tension을 측정하는데 이용된다. 유리관에 Denser liquid를 넣고 이 유리관 아래쪽에 아주 작은 구멍을 뚫은 관을 Syringe Pump 에 연결한 장치로 되어있다. (Fig. 9)



이 실린지 펌프는 Lighter liquid를 Capillary를 통하여 Denser liquid로 일정한 속도로 주입을 해주는데 사용된다. 캐필러리 위에 설치되어 있는 광센서는 Drop으로 생성되어 지나가는 액적들의 갯수를 세게 된다. 이러므로써 일정한 시간 안에

지나간 액적의 갯수를 세게되고 실린지 펌프를 통하여 이 시간동안 공급된 액의 양을 계산하면 각 Drop의 크기를 계산할 수 있다. 아래그림(Fig. 10) 에서 보듯이 Droplet이 형성시 힘의 평형이 Drop이 떨어져 나갈 만큼 충분히 커질때까지 유지된다. 이 경우 Drop의 Volum은 두상(Phase)상의 계면장력과 직접적인 관련이 있게 된다. 또한 펌프의 유량을 조절함에 따라 Drop 이 유지되는 시간(즉 Interface 가 유지되는 시간)을 조절할 수 있다.

Figure 3. Drop Volume method



아래 Table 1에서 보듯이 순수한 Chemical과 물과의 계면장력의 값은 Dynamic Interfacial Test 방식이나 전통적인 Static Interfacial 방식이나 큰 차이가 없이 대동소이하다. 그러나 Surfactant가 포함되어 있는 액체의 Interfacial Tension 값은 큰 차이가 발생한다.

물에 녹아있는 계면활성제는 Static 측정방법과 비교할때 Dynamic 측정방법의 경우 현저하게 다른 현상이 발생한다.

아래 그림(Fig. 11)에서 보듯이 전형적인 Anionic Surfactant가 함유되어 있는 액체의 경우 주입하는 액체의 유량에 따라 변화되는 Dynamic Surface Tension값은

Table 1. Comparison of Interface Tension Data for Water Against Pure Liquids

Liquid	Density (g/cm ³)	Drop Volume	Literature
		Method (mN/m)	Value (mN/m)
2-Methyl-1-propanol	0.803	2.0	2.0
Ethyl acetate	0.902	6.5	6.8
2-Hexanone	0.812	9.9	9.6
Dichloromethane	1.325	28.1	28.0
Chloroform	1.492	31.0	31.6
Benzene	0.874	33.9	34.1
Toluene	0.867	36.5	36.1
Carbon tetrachloride	1.594	43.7	43.7
Cyclohexane	0.779	50.1	50.0
n-Heptane	0.684	50.7	50.2
n-Dodecane	0.750	52.4	51.9

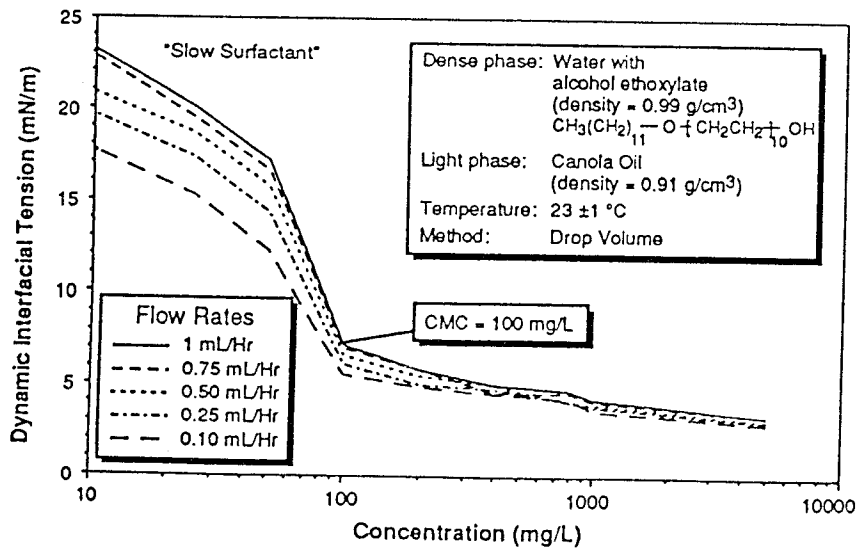
All values measured using a flow rate of 1.0mL/Hr at 22±2°C. Each phase was saturated with the other prior to measurement. Most literature values were measured using the penfant drop method, although spinning drop and du Noüy ring were also used.

그리 크지 않다. 즉 유량이 빨라짐에 따라 새로운 계면은 더 빨리 생성이 된다. 이때 Surfactant는 계면장력을 낮추는데 필요한 효율을 계속 유지하고 있다는 의미이다.

이러한 현상은 세척과정에서 Oil을 제거하는 것이나, Hard Surface Cleaning, 새로운 Oil/water 계면에서의 신속한 유화공정등에서 나타난다고 할 수 있다. 이 방법은 또한 CMC(Critical Micelle Concentration)를 측정하는데 이용 될 수 있다.

이와 반면에 아래그림(Fig. 12)Nonanionic Surfactant는 낮은 농도상태에서는 유량에 따라 아주 민감하게 변화를 한다. 예를 들면 10mg/L 의 농도에서는 Dynamic Interfacial Tension이 15.6mN/m(at 0.1 mL/Hr) 에서 24.2mN/m(at 1.0 mL/Hr) 의 차이가 난다.

Figure 12. Dynamic Interfacial Tension Data for Alcohol Ethoxylate Solutions



이러한 Dynamic Interfacial Tension이 값은 유량이 CMC값에 도달하기 전까지 큰 차이를 나타낸다. 이는 Ssurfactant가 평형상태의 계면장력값 4.1mN/m 의 값에 도달 할 정도로 충분히 효과적이지 못하다는 것을 의미한다.

Dynamic Interfacial Tension의 Data는 각각의 계면활성제를 혼합하여 최적의 조합비를 만드는데 유용하게 이용될 수 있다

6. Contact Angle

고체표면에 물성에대한 연구는 여러다방면의 산업공정이나 R & D 그리고 환경산업의 QC에 이르기 까지 다양하게 이용된다. 고체의 표면에너지(Surface Free Energy)를 측정하는데 이용되는 접촉각 측정방법은 여러 공정중에 일어나는 고체의 젖음(Wetting),접착(Adhesion),흡착(Adsorption)현상등을 예측가능하게 한다.

예를들면 Polypropylene을 Flaming을이용하여 표면에너지를 올리므로써 PP재질로 만든 범퍼에 칠을하는 페인트의 접착성을 올려줌으로써 제품의 질과 수명을 향상시킬수 있다. 제약산업에서 알약에 표면활성물질을 첨가함으로써 약효가 발효가 되는 부위를 조절할 수 있다. 또 여러 고분자 합성물질은 표면의 물성을 바꿈으로써 인쇄성의 향상, 가공성증대,접착성,인쇄성등을 증가시킴으로 보다 다양한 용도로 사용이 가능하고 또한 환경에 보다 무해한 물질로 변환시키는데 에도 이용할 수 있다.

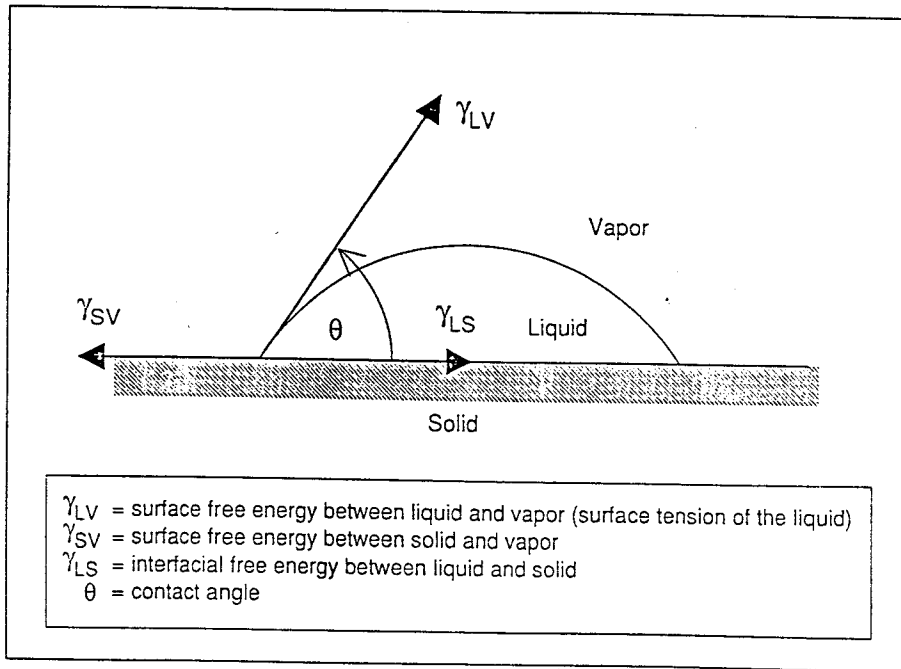
이러한 접촉각을 측정하는 방법으로는 크게 두가지 방법이 있다.

- Sessile Drop Method
- Wilhelmy Plate Method

이외에 최근에는 그동안 측정하기 어려웠던 파우더의 접촉각(Powder Contact Angle)을 측정하는 법이 개발되어 분체,제약,화장품,안료등 파우더의 물성이 제품의 품질에 영향을 주는 여러 산업에서 다양하게 응용되고 있다. 여기에서는 이 세가지 방법에 대하여 간단하게 설명하고자 한다.

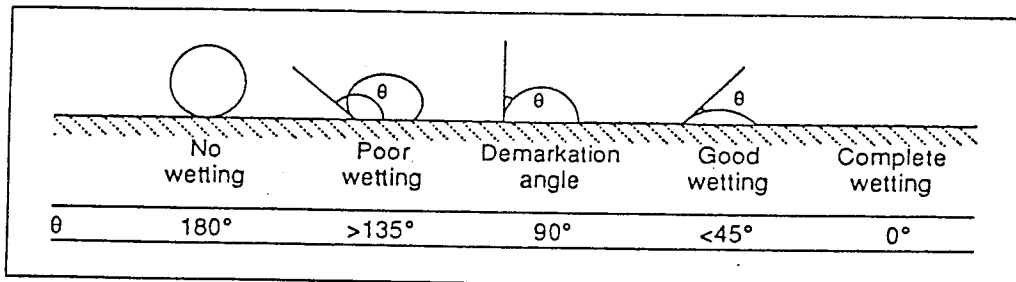
7. Sessile Drop Method

Sessile Drop Method는 액을 고체표면위에 떨어뜨려 이로인해 생기는 각을 측정하는 것으로 이러한 접촉각이 형성되기 위해서는 액체,고체 그리고 기체간의 여러 상호작용에 기인된다 (Fig 13).



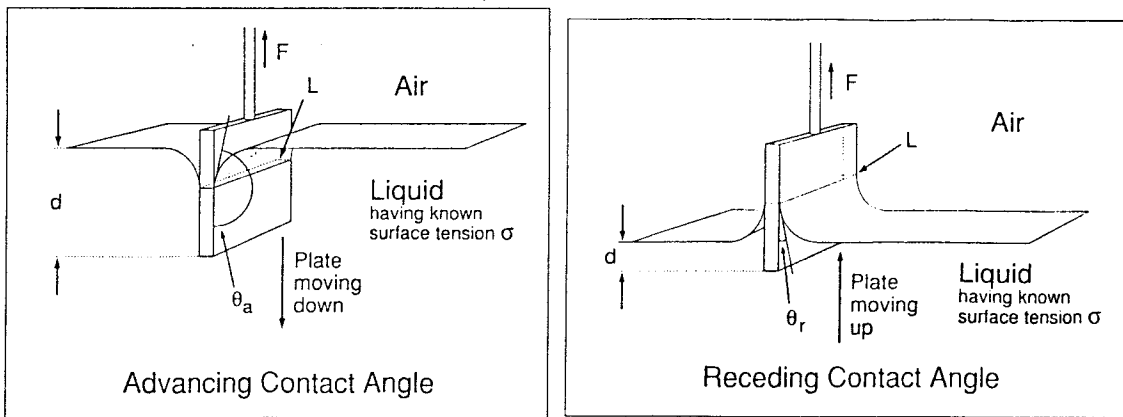
접촉각은 주로 젖음성(Wettability)을 측정하는데 이용된다. 아래 그림에서 (Fig 14) 보듯이 완전히 젖는 경우에는 접촉각이 0° 가 되며 완벽하게 젖지 않을 경우에는 접촉각이 180° 가 된다.

이러한 젖음성등을 이용하여 고체물질의 친수성(Hydrophilicity), 소수성(Hydrophobicity) 등의 물성을 측정할 수 있다. Sessile Drop Method는 주로 현미경과 같은 광학의 기구를 이용하여 직접 재는데 이는 최소의 액체로 측정이 가능하며 또 아주 적은 부분의 접촉각 측정이 가능하다.



8. Wilhelmy Plate Method

Wilhelmy Plate Method로 접촉각을 재는 방법은 주로 Dynamic Contact Angle 측정방법이라고 하는데 이는 아래그림 (Fig 15)에서 보듯이 Plate를 지속적으로 액 속에 담가주면서 발생하는 힘의 값(F)을 측정하여 접촉각을 계산하기 때문이다. plate를 담그면서 측정하는 각을 Advancing Contact Angle, Plate를 액에서 빼주면서 측정하는 각을 Receding Angle 이라한다.



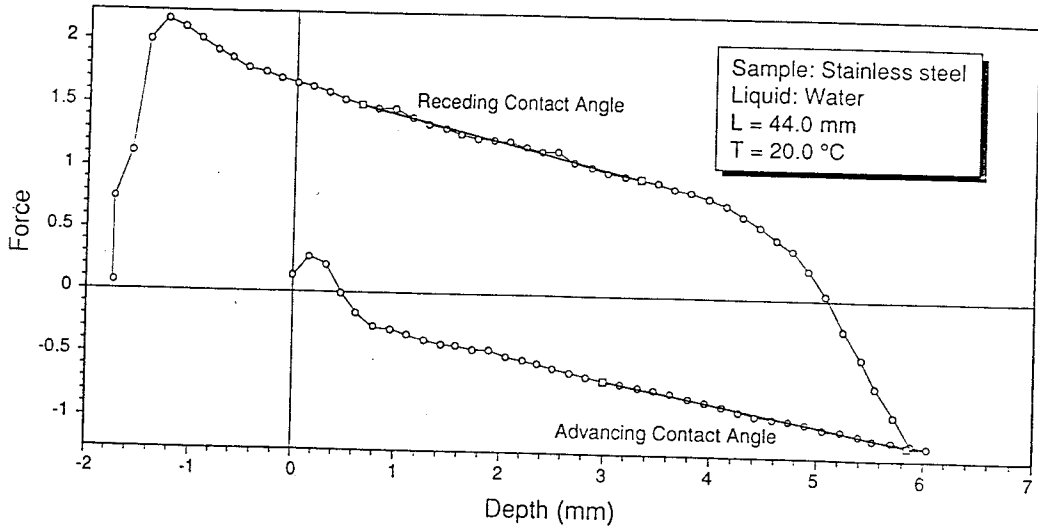
여기에서 보듯이 Wilhelmy Plate 방법은 고체면의 전체적인 접촉각(즉 표면에 너지 값)을 계산할 수있고 이러한 측정방법은 주로 컴퓨터를 이용하여 측정하므로 보다 신빙성있는 값의 측정이 가능하나 측정원리상 고체면의 앞뒷면이 같은 물성 즉 대칭성(Symmetric Charactor)을 갖고 있어야 한다

아래 그림(Fig. 16)은 Wilhelmy plate방법으로 측정한 값을 도표로 옮긴것이다. 여기에서 Y 축은 $\cos\theta$ 의 값이고 기울기는 측정 Plate의 부력(Buoyancy)때문에 생기는 것이다.

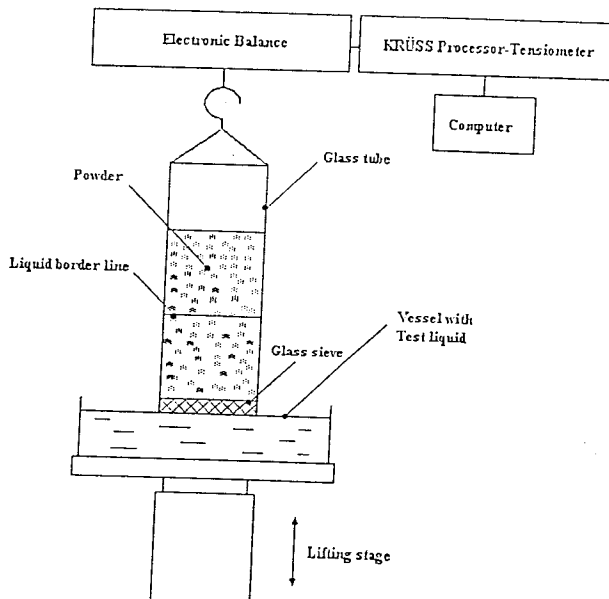
9. Powder Contact Angle

지금까지 파우더의 접촉각을 측정하기 위해서는 파우더를 압착하여 Pellet type 으로 만든후 이 위에 액을떨어뜨려 Sessile Drop 방법으로 접촉각을 측정하

Force versus Plate Depth



였다. 그러나 이러한 측정방법은 Pellet으로 만든 파우더의 공극으로 인하여 쉽게 흡수현상이 나타났고 또 엄밀한 의미에서는 이미 Pellet으로 만들어진 파우더는 더이상 분체의 물성을 간직하고 있다고 하기가 어려웠다. 그래서 이러한 방식의 접촉각 측정방법은 널리 사용되지 못했다. 그러나 최근 실린더에 채워진 파우더를 Wilhelmy Plate방법과 같이 액에 접액을 시킨후 이 파우더의 공극을 통하여 젖어 올라오는 액의 Wicking Rate를 통하여 파우더의 접촉각을 측정한다. 이러한 측정장치는 아래그림 (Fig 17)과 같다.



이러한 파우더의 접촉각을 계산하기 위해서는 Washburn equation 을 이용한다.

아래의 공식에서 측정장치는 시간에 따른 젖음속도 dm^2/dt 값을 측정하여 공식에대입 계산함으로써 접촉각의 값을 계산하게된다.

$$m^2 = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\eta} \cdot t$$

$$c = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}$$

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{\rho^2 \cdot \sigma \cdot c}$$

$$c = 1/2 \cdot \pi^2 \cdot r^5 \cdot n_k^2$$

t = time

m = mass of the sucked liquid

h = capillary rising height

η = viscosity of the liquid

ρ = density of the liquid

σ = surface tension of the liquid

Θ = contact angle between powder and liquid

c = material constant, c-constant or c-factor

r = capillary radius

n_k = number of capillaries

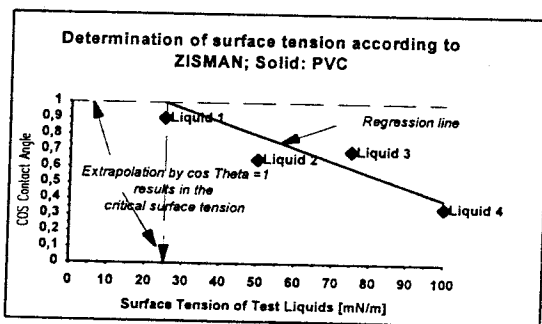
이러한 여러가지 방법으로 측정된 접촉각의 값들은 고체의 표면물성에너지를 계산하는데 이용된다.

표면에너지를 측정하기위한 방법에는 여러가지 공식이 있다.

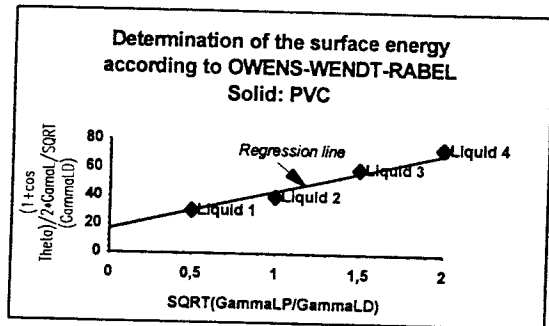
이러한공식들은 고체표면의 성질과 또 원하는 정보에 따라 다양하게 적용된다.

DETERMINATION OF SURFACE FREE ENERGY

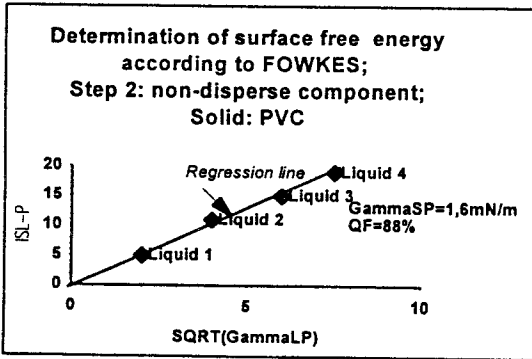
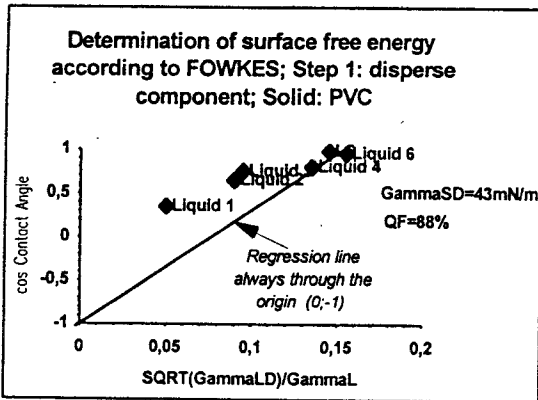
- Determination of critical surface tension according to ZISMAN



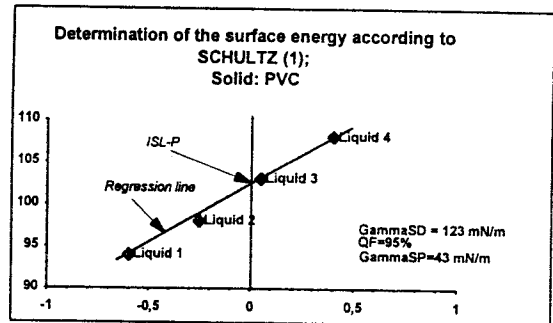
- Calculation of surface free energy and its disperse and polar components according to OWENS, WENDT, RABEL and KAELEBLE:



- Calculation of surface free energy and its disperse and non disperse components according to FOWKES:



- Calculation of surface free energy and its disperse and polar components of a solid immersed in a liquid according to SCHULTZ:



- Calculation of surface free energy and its disperse and polar components according to WU.

Moreover there is the possibility to figure the contact angle as a function of the time:

