수제 접촉각 측정기와 영상 분석 프로그램을 이용한 표면에너지의 측정

조서린 · 조한국^{†,*}

박문여자고등학교

[†]인천대학교 화학과

(접수 2013. 6. 20; 게재확정 2013. 7. 1)

Determination of Surface Energy by Means of Home-Made Goniometer and Image Analyzing Software for Contact Angle Measurement

Seo-Rin Cho and Han-Gook Cho^{†,*}

Bakmun Girl's High School, 1 Bakmun-ro, Dong-gu, Incheon 401-818, Korea

[†]Department of chemistry, University of Incheon, 12-1 Songdo-dong, Yonsu-ku, Incheon 406-840, Korea.

*E-mail: hgc@incheon.ac.kr

(Received June 20, 2013; Accepted July 1, 2013)

요 약. 기초 화학 실험에서 쉽게 만들고 운용할 수 있는 접촉각 측정기를 구성했다. LED 손전등과 시료 거치대, 디지털 카메라를 광학보드에 고정했고, 시료부는 양쪽에 구멍이 뚫린 암실 상자로 덮었다. 공개된 영상분석 프로그램(ImageJ)과 플러그인(Drop_analysis)을 이용해서 고체 표면 위에 형성된 액체 방울의 사진으로부터 접촉각을 측정했다. 구성된 측정기와 해석 프로그램을 이용해 여러 액체와 다양한 표면에서의 접촉각을 측정해 측정기의 성능을 확인했다. 측정된 H₂O와 CH₂I₂ 접촉각으로부터 결정된 고체의 표면에너지들은 알려진 값들과 대체로 일치하며 표면의 특성과 개질, 비극성 및 극성 기여도 등을 충실히 보여준다. 이 논문에 소개된 수제 접촉각 측정기와 측정법을 활용해 기초 화학을 배우는 학생들이 젖음성, 친수성, 발수성 등 표면 특성들과 분자 간 상호작용을 이해하고 관련된 힘의 평형, 광학, 수식의 전개 등을 경험할 수 있다.

주제어: 접촉각, 표면에너지, 영상 분석, 접촉각 측정기, 발수성

ABSTRACT. We report a contact angle goniometer that can be easily assembled and used in high school and general chemistry experiments. It consists of an LED flash, a sample stand, and a camera fixed on an optical bread board, and the sample area is covered to block light from outside with a box with holes on both sides. ImageJ, free image analyzing software and a JAVA plugin (Drop_analysis) were used to determine the contact angle of liquid drop resting on solid surface. The contact angles of various liquids were successfully measured on various surfaces. The solid surface energies have also been determined using the Owen-Wendt method from the contact angles of H₂O and CH₂I₂. The results reasonably agree with the previously reported values, showing the surface characteristics and modification as well as the dispersive and polar contributions. These contact angle goniometer and method for determination of the contact angle and surface energy can be applied to observation of various surface properties including wettability, hydrophilicity, and water repelling. Students can learn how the surface properties are related to the intermolecular interactions and gain experience about the equilibrium between the related forces, optics, and mathematical derivations.

Key words: Contact angle, Surface energy, Image analysis, Goniometer, Water repellability

서 론

표면에너지는 과학적으로 뿐만 아니라 산업적으로도 매우 중요하다.¹ 젖지 않은 등산복에서부터 때가 끼지 않은 타일과 건물 외벽, 테플론 코팅된 프라이팬, 발수성 자동차 유리창 세정제 등은 표면에너지를 낮추는 기술들이고, 반대로 김 서림 방지제는 고체 표면에너지를 높여주는 표면 개질 제제이다. 표면에너지(정확히는 표면에너지

밀도, surface energy density)는 주로 고체 표면에 사용하는 용어로, 액체에 대해서는 표면장력이라는 용어를 더 자주 사용한다. 이들은 계면에너지로 기본 단위는 mJ/m² 이고 이는 mN/m, erg/cm², dyne/cm와 같다. 이 논문에서는 일선에서 가장 많이 사용되는 dyne/cm를 사용하기로 한다. 표면에너지는 분자 간 인력의 결과로 극성 및 비극성 기여도의 합으로 나타난다.²

액체의 접촉각은 표면에너지들과 표면의 거칠음에 의

해 결정된다.³ 낮은 표면에너지를 갖는 대표적인 물질로 테플론, 파라핀, 실리콘(silicone, 고분자)이 있다. 이들 물질들은 20 dyne/cm 이하의 표면에너지를 가져(각각 18.4, 19–35, 19.8 dyne/cm), 물의 표면장력(72 dyne/cm)과 비교되고 결과적으로 발수성(큰 접촉각)을 보이게 된다.⁴ 보통 접촉각이 90° 이상이면 액체와 고체 경계면에서 반발력이 작용하는 상태로 소수성(疏水性) 혹은 발수성(撥水性)이라고 부른다. 극단적으로 낮은 표면에너지는 발유성까지 갖게 해, 때가 타지 않는 표면을 가능하게 한다.⁵ 또한 표면의 거칠음은 표면을 실질적으로 넓혀서 표면 효과가 증대되고(Wenzel domain), 털이나 돌기가 많은 표면에서는 액체 방울과 표면 사이에 공기층이 형성되어 액체-고체 경계면이라기 보다는 액체-기체 경계면에 가까운 현상을 보이게 된다(Cassie-Baxter domain).⁶

따라서 액체 방울의 접촉각 측정은 액체의 표면장력, 고체의 표면에너지, 응집력, 점착력, 반발력 같은 경계면 현상들에 대한 실증적이고 체험적인 지식을 제공하며, 미래 과학자들을 위한 비교적 간편하고도 수준 높은 과학 실험에 해당한다. 그러나 접촉각 측정기는 고가의 전문 연구장비이며 지속적인 유지 관리가 필요하다. 따라서 이를 중고등학교나 일반화학 실험용으로 사용하는 것은 무리다. 본 연구는 LED 손전등과 디지털 카메라를 이용해서 초급 화학 실험실에서 쉽게 제작하고 운용할 수 있는 접촉각 측정기를 소개한다. 이 장치를 이용해 실제 시료들의 접촉각을 측정했으며, H₂O와 CH₂I₂ 접촉각들로부터 고체 표면에너지를 결정할 수도 있었다. 측정된 값은 알려진 값들과 대체로 일치하고 극성 및 비극성 기여도 역시 예상된 경향성을 보여 준다.

접촉각과 표면에너지들

Young의 관계식

고체 표면에 형성된 액체 방울에 작용하는 표면에너지들과 결과적으로 발생하는 접촉각(θ)은 1805년 발표된 Thomas Young의 관계식 (1)으로 설명된다.⁷

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (1)$$

Fig. 1에서 고체-기체 표면에너지(γ_{SG})는 고체-액체 표면에너지(γ_{SL})와 액체-기체 표면에너지의 수평 성분($\gamma_{LG} \cos(\theta)$)의 합과 크기가 같고 방향이 반대이다. γ_{LG} 은 액체의 표면장력(γ)으로도 불린다. θ 는 접촉각이다.

접촉각(θ)이 90°인 경우 γ_{SG} 는 γ_{SL} 와 같다. 이는 액체가 기체처럼 작용하는 경우로 고체 액체간에 상호작용이 없는 것처럼 작용한다. 접촉각이 90°보다 작아지면서 γ_{SL} 가

Figure 1. Schematic of a liquid drop showing quantities in Young's equation. The solid-gas surface energy (γ_{SG}) is equal in sized to the sum of solid-liquid interfacial tension (γ_{SL}) and liquid-gas interfacial energy ($\gamma_{LG} \cos(\theta)$) and the directions are opposite.

γ_{SG} 보다 작아지게 되는데 이는 고체와 액체 사이에는 인력이 작용함을 의미한다. 접촉각이 0°에 이르게 되면 액체는 고체 표면에 퍼져 적시게 되고 이 때 γ_{SG} 와 γ_{LG} 가 같아지고 γ_{SL} 은 사라진다. 이때의 액체 표면장력(γ_{LG})을 임계 표면장력(γ_c)이라고 부르고 고체 표면에너지(γ_{SG})와 크기가 같다. 이점은 보통 Zisman 곡선을 이용해서 찾는다.⁸ 반대로 >90°인 경우 고체와 액체간에 반발력이 작용하고 이는 소수성(혹은 발수성)으로 분류된다.⁹ 접촉각이 150°를 넘는 경우는 초소수성(초발수성, superhydrophobic)이라 한다.

실 험

수제 접촉각 측정기의 구성

Fig. 2는 이번 연구에서 구성되고 사용된 접촉각 측정기(contact angle goniometer)의 구조를 보여준다. 광원으로 LED 손전등(Cateye HL-AU230)이 사용되었다. HL-AU230는 밝기(250 cd)가 충분하고 배터리 수명(30 시간)이 길어 장시간 실험에 적합했다. 시료 거치대로 기울임이 가능한 Thorlab GN05를 사용하였다. 이 거치대는 양쪽으로 ±15°까지 기울일 수 있어 전진 및 후퇴 접촉각(advancing and retreating contact angle)도 측정 가능하다. 본 연구에서는 시료의 수평을 조절하는데 기울임 기능을 활용하였다. 카메라로 접사 렌즈를 장착한 Nikon D600를 사용하였다. 해당 카메라의 높은 해상도(2.43×10^7 pixel)와 USB 접속, 100% 시야 뷰파인더, 수평도 측정, 초당 5번 연사 등의 기능들은 액체 방울의 이미지 촬영에 적합했다. 접사 렌즈로 Nikon AF Micro Nikkor 105 mm f/2.8D(최근접 촬영거리 32 cm, 최대 실물: 영상 재현비율 1:1)를 사용하였다. 광원, 시료 거치대, 카메라는 모두 광학판(optical bread board, Thorlab 60×45 bread board, MB4560M)에 고정해서 사용했다.

초점과 노출은 수동으로 설정했다. Nikon Micro Nikkor 105 mm 렌즈의 경우 물체까지의 거리는 35 cm로 고정했으며, 노출은 조리개 f/16 셔터 속도 1/800초로 설정해 가장 선명한 액체 방울 이미지를 얻을 수 있었다. 작은 조리개 설정(f/16)으로 심도(depth of field)가 비교적 커(~0.5 cm)

Figure 2. (a) Schematic of the contact angle goniometer assembled and used in this study. The light from the LED flash is softened by the tracing paper used as diffuser, and the image of the illuminated liquid drop on solid surface is taken by a camera equipped with a close-up lens. The sample area is covered with a box with holes on both sides to block the light from outside. (b) Photograph of the contact angle goniometer used in this study with the light blocking box (white box) removed. The LED light source, sample stand, and digital camera are clearly shown. (c) Water drop on glass slide. (d) Image of water drop on glass slide taken with our contact angle goniometer.

접사임에도 대상이 되는 액체 방울에 대해 초점이 어긋나는 일은 드물었다. 외부 빛을 차단하기 위해 시료부는 25×16×18.5 cm 크기의 암실 상자로 덮었다. 상자의 양쪽에는 지름 6.6 cm(카메라 렌즈 직경)의 구멍을 뚫었고 LED 광원 쪽으로 향한 구멍은 트레이싱 종이(tracing paper)로 덮어서 일종의 산광기(散光器, diffuser) 기능을 하게 했다.¹⁰ 따라서 LED 광원으로부터의 빛은 균일하고 부드러운 역광(back illumination)으로 작용해 밝은 배경에 투영된 검은 액체 방울로 촬영되었다(Fig. 2와 3).

액체 방울은 마이크로 피펫(Eppendorf 20 μ L)을 이용해서

10 μ L 부피로 만들었다. 액체 방울을 형성한 직후 암실 상자를 덮고 바로 영상을 촬영했다. 한번 적셔진 고체 표면에서의 접촉각은 이전 접촉각에 비해 감소한다(젖음 접촉각). 마른 표면이라도 액체 방울을 형성한 후 시간이 지나면서 고체의 표면이 젖게 되어 접촉각이 감소해서 젖음 접촉각에 접근하게 된다. 액체 방울과 카메라의 높이는 같도록 조절했으며 이전 연구는 3° 이내의 미세한 높이 차이는 측정된 접촉각에 별 영향을 주지 않는다고 보고한 바 있다.¹⁰ 본 연구에 사용된 고체 표면들에 대한 특별한 측정 전 처리는 없었다.

시약 및 표면 시료

본 연구에 사용된 유기 용매들은 모두 시약급으로 Aldrich, Junsei Chemical, 대정화금, 동양제철화학 제품들이었다. 이들 시약들은 별도의 처리 없이 사용되었다. 물은 2차 증류수가 사용되었다. 고체 시료들로 양초(emart 러빙홈 생활양초), parafilm(Whatman), Magic Tape(3M), Teflon tape(한양화학), aluminum foil(신광 300 mm×30 HO), stainless steel(Swiss knife), polyethylene(슈퍼마켓봉지), 유리슬라이드(Marientfeld 76×26×1 mm), 자기(젓가락 거치대), PET(삼다수 물병), 스티로폼(제작자 알 수 없음)이 사용되었다. 이외에도 플리스(fleece, Columbia Omniprotect), 등산복(Redface Triple Function), 우비(Rain coat, Izod PerformX), 전극용 구리판이 사용되었다. 유리 표면 처리제로는 발수성 유리세정제(Bullsone RainOK)와 김서림방지제(Bullsone), 수용성 왁스(Carex 고광택왁스), 물비누(소키 Drum)를 사용했다.

영상분석 소프트웨어

촬영된 고체 표면 위 액체 방울의 이미지는 공개된 영상 분석 소프트웨어인 ImageJ를 이용했으며,¹¹ 접촉각 측정용 JAVA plugin으로는 Drop_analysis를 사용했다.¹² Drop_analysis plugin은 두 가지 접촉각 측정 방식(DropSnake법과 LBADSA법)을 제공한다.¹² DropSnake법은 배경과 액체 방울 사이의 명암 차를 이용해서 경계선을 찾는다(Fig. 3(a)). 이 방법은 간편하며 작은 접촉각 측정에도 사용할 수 있으나, 충분한 명암 대비를 가진 흑백 사진을 요구하고 우측과 좌측의 접촉각에 차이가 있다. LBADSA법은 Young-Laplace 식을 액체 방울의 모양에 맞추는 방법으로 관련된 계수값들을 조절해서 액체 방울 형태를 최적으로 재현하는 접촉각을 찾게 된다(Fig. 3(b)). 이 방법은 안정적이고 좌우 값들이 같다는 장점이 있으나, 사용이 번거롭고 접촉각이 30° 미만이면 Young-Laplace 곡선이 얻어지지 않았다. 본 연구에서는 DropSnake법을 사용했다. 최대 측정 오차 범위는 ~8% 정도로 평가된다.

Figure 3. (a) DropSnake and (b) LBADSA methods provided by Drop_analysis. The DropSnake method locates the liquid surface at a given number of places and connects them with B-spline method to determine the contact angle, whereas one adjusts the parameters of the Young-Laplace curve for the LBADSA method to fit the shape of liquid drop. Each method has pros and cons (see text). Shown are screen captured images of the operating windows of ImageJ with the Dropanalysis plugin.

접촉각 측정 결과

접촉각 측정기의 구성과 사용은 매우 간편해서 일반 고등학생들이 구성, 분해, 유지, 활용하는데 특별한 문제가 없었다. 다음은 본 접촉각 측정기와 ImageJ를 이용한 접촉각 측정 결과이다.

용매들의 접촉각

유리 슬라이드 위에서 측정된 물과 유기용매들의 접촉각들이 Table 1에 열거되어 있다. 높은 표면 장력을 가진 액체들이 일반적으로 큰 접촉각을 갖는 경향이 있음을 확인할 수 있다.¹³ 물의 비교적 큰 접촉각(32°)은 물의 강

한 응집력의 결과이며, 글리세린($C_3H_5(OH)_3$) 역시 여러 -OH 작용기들을 통한 분자들 간 수소결합에 의한 응집력이 큰 접촉각(32°)으로 나타났다. 가장 높은 접촉각(45°)을 보인 액체는 diiodomethane(CH_2I_2)이었다. Diiodomethane은 강한 분자간 분산력(London force)을 보이는 반면 유리 표면과의 접착력은 상대적으로 작아 높은 접촉각을 보인다. 알려진 바와 같이 알코올 류는 작은 접촉각들을 보였으며^{2,4} 이는 알코올의 낮은 표면장력과 고체 표면과의 높은 접착력 기인한다.

여러 표면에서의 접촉각

Fig. 4는 여러 표면에서 측정된 물의 접촉각들을 보여

Table 1. Measured Contact Angles of Water and Organic Solvents at 23 °C^a

Compound	Formula	Surface Tension (dyne/cm) ^b	Contact Angle (°C)
Water	H ₂ O	71.99	31.6
Nitromethane	CH ₃ NO ₂	36.53	14.8
Chloroform	CHCl ₃	26.67	11.7
Toluene	CH ₃ C ₆ H ₅	27.93	22.9
N,N'-dimethyl formamide (DMF)	HCON(CH ₃) ₂	37.10 ^c	15.2
Methanol	CH ₃ OH	22.07	0 (wet)
Ethyl acetate	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	23.39	7.2
Isopropanol	(CH ₃) ₂ CHOH	20.93	4
n-Heptanol	C ₇ H ₁₅ OH	27.10 ^d	12.4
Glycerin	C ₃ H ₅ (OH) ₃	64.00 ^c	32.3
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	19.65	7.1
Tetrahydrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	26.59 ^c	10.8
Diiodomethane	CH ₂ I ₂	50.80	45.0

^aAll measurements were done with our home-made contact angle goniometer and ImageJ with Drop_analysis plugin.

^bCRC Handbook of Chemistry and Physics 79th ed.

^c20 °C value. DataPhysics Instruments.

^dValue for Octanol.

^eDDB Explorer Edition in Dortmund Data Bank.

Figure 4. Contact angles of water drop on various surfaces. The contact angle of water varies greatly (32–153°) with surface. The highest contact angle (153°) is measured on the surface of Teflon coated fleece (Columbia Omniprotect). It is considerably higher than those on Teflon and parafilm (134 and 105°), which are traditionally regarded as water repelling materials. The surface roughness (hairy surface in this case) is evidently one of the determining factors for contact angle.

준다. 측정된 접촉각은 작게는 32°(유리 표면)에서 가장 큰 경우는 플리스 위에서의 153°이었다. 해당 플리스는 테플론 코팅이 된 제품으로 측정된 153°는 극단적인 발수성 범주(>150°)에 드는 예로 발수성이 높은 물질들인 테플론과 파라핀 상에서의 값들 (134와 105°)보다 더 큰 값이다. 따라서 그 같이 큰 접촉각은 표면에너지뿐만 아니라 털이 많은 표면 성상(性狀)의 결과임을 알 수 있다. 이는 Cassie-Baxter 범주⁶에 드는 경우로 털들 사이사이에 공기층이 형성되어 플리스와 액체의 상호작용은 사실상 공기와 액체의 상호작용과 유사하다. 결과적으로 거의 완전한 물방울 형태를 보이는 초발수 표면에 해당한다.⁶

양초와 파라필름은 둘 다 주성분이 파라핀으로 거의 같은 접촉각들 (107과 105°)을 보였으며, 이 값들은 이전에 보고된 파라핀 상 물의 접촉각들 (107–110°)과 오차 범위 내에서 일치한다.⁴ 등산복 표면에서 측정된 접촉각은 파라핀에서 측정된 값보다 더 컸으나, 테플론 상에서의 접촉각보다는 작았다. 이는 등산복이 비가 와도 잘 젖지 않는다는 사실과 일치하는 결과로, 해당 제품의 표면이 파라핀 표면보다도 더 발수성이 높은 것을 알 수 있다. 그 외의 표면들 (금속, 고분자, 난 등)에서 측정된 접촉각들은

유리표면과 파라핀 표면에서 측정된 값들의 중간에 해당한다. 본 연구에서 다루어진 표면들 중에는 플리스, 테플론, 등산복, 파라핀, 구리 표면이 발수성 표면($\theta > 90^\circ$)에 해당한다. 사용된 우비의 경우 물을 투과시키지는 않지만, 접촉각은 76°로 발수성 소재는 아닌 것으로 나타났다.

고체 표면에너지

측정된 물과 CH_2I_2 접촉각들로부터 고체 표면에너지들 (γ_{SG})도 결정했다. 이들 값들은 이전에 보고된 값들과 대체로 일치한다. γ_{SG} 결정을 위한 H_2O – CH_2I_2 조합, 사용된 수식의 유도, 결정된 고체에너지가 아래에 소개된다.

H_2O – CH_2I_2 조합

고체의 표면에너지를 결정하는 방법으로 가장 많이 사용되는 방법은 Zisman 곡선법을 이용한 액체 임계 표면장력 측정법^{8,10}과 Owen-Wendt 식을 이용해 두 개 이상의 액체 접촉각으로부터 결정하는 방법^{4,14}이 있다. 이 연구에서는 측정된 H_2O 와 CH_2I_2 접촉각들과 Owen-Wendt 법을 이용해 고체 표면에너지를 결정했다. Fig. 5는 여러 고체 표면에서 측정된 물과 diiodomethane의 접촉각들을 보여준다. H_2O 와 CH_2I_2 접촉각들의 크기는 표면에 따라 크게 변함을 알 수 있다. 대개 H_2O 의 접촉각이 CH_2I_2 의 접촉각

Figure 5. Measured contact angles of H_2O and CH_2I_2 on various surfaces. The estimated experimental error based on the variation in the measured values are also shown. The contact angles on the glass surface treated with water repellent (RainOk), detergent (water soap, Soki Drum), and car-cleaning wax (Carex) are also shown.

보다 크지만, 유리처럼 극성 표면에서는 CH_2I_2 의 접촉각이 더 크게 관찰되었다. H_2O 와 CH_2I_2 는 대표적인 극성(polar) 및 분산(dispersion 혹은 London) 상호작용을 하는 액체들로, 이 두 액체의 조합은 고체의 표면에너지 측정에 주로 사용된다.

Owen-Wendt 관계식의 적용

Young의 관계식 (1)로부터 고체의 표면에너지를 직접 구하는데 문제가 되는 것은 고체-액체 계면에너지(γ_{SL})를 직접 측정하지 못한다는 사실이다. 따라서 이 값을 예측하기 위해 여러 이론들이 개발되었는데, 이들 중에 가장 잘 알려지고 많이 사용되는 관계식은 Owen-Wendt식 (2)이다.¹⁴

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - 2(\gamma_{SG}^d \cdot \gamma_{LG}^d)^{1/2} - 2(\gamma_{SG}^p \cdot \gamma_{LG}^p)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 윗첨자 d와 p는 분산 및 극성 상호작용 기여도 부분들을 나타낸다. Owen-Wendt 식 (2)과 Young의 식 (1)을 조합하면 아래 식 (3)을 얻는다.

$$\gamma_{LG}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_{SG}^d \cdot \gamma_{LG}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SG}^p \cdot \gamma_{LG}^p)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 θ 는 접촉각이다. 고체의 표면에너지는 분산과 극성 상호작용 기여도들의 합이다 (4).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SG}^d + \gamma_{SG}^p \quad (4)$$

따라서 H_2O 와 CH_2I_2 의 접촉각을 알면 두 개의 식이 나오고, 얻어진 연립방정식을 풀어 고체 표면에너지를 구할 수 있다. 물의 표면에너지 중 분산 및 극성 기여도 성분들은 각각 $\gamma_{LG}^d = 22.85 \text{ dyne/cm}$, $\gamma_{LG}^p = 50.3 \text{ dyne/cm}$ 이고, CH_2I_2 의 성분들은 $\gamma_{LG}^d = 48.5 \text{ dynes/cm}$, $\gamma_{LG}^p = 2.3 \text{ dynes/cm}$ 이다.^{4,14} 따라서 두 개의 연립방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4.785x + 7.902y \quad (5)$$

$$C_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 6.964x + 1.517y \quad (6)$$

여기서 $C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\gamma_{LG, \text{H}_2\text{O}}(1 + \cos\theta_{\text{H}_2\text{O}})}{2}$, $C_{\text{CH}_2\text{I}_2} = \frac{\gamma_{LG, \text{CH}_2\text{I}_2}(1 + \cos\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2})}{2}$, $x = \gamma_{SG}^d$, $y = \gamma_{SG}^p$ 이다. 따라서 연립방정식을 아래와 같이 풀면, 표면에너지의 분산 및 극성 성분들 (γ_{SG}^d 와 γ_{SG}^p)을 구할 수 있다.

$$\gamma_{SG}^d = x^2 = \left[\begin{array}{cc} C_{\text{H}_2\text{O}} & 7.092 \\ C_{\text{CH}_2\text{I}_2} & 1.517 \end{array} \right]^{-2} \cdot \left[\begin{array}{cc} 4.785 & C_{\text{H}_2\text{O}} \\ 6.964 & 7.092 \end{array} \right]^2, \quad \gamma_{SG}^p = y^2 = \left[\begin{array}{cc} 4.785 & C_{\text{H}_2\text{O}} \\ 6.964 & C_{\text{CH}_2\text{I}_2} \end{array} \right]^{-2} \cdot \left[\begin{array}{cc} 4.785 & 7.092 \\ 6.964 & 1.517 \end{array} \right]^2 \quad (7)$$

Figure 6. Determined solid surface energies and the dispersive (London) and polar contributions. Notice the large dispersive contributions to the Teflon and paraffin surface energies. Also notice reduction of the polar contribution of glass surface energy via treatment of a water repellent.

고체 표면에너지

Fig. 6은 결정된 여러 고체 표면에너지들을 보여준다. 테플론, 파라핀, 등산복 같이 발수성 표면들은 낮은 표면 에너지와 높은 분산력 기여도를 보임을 알 수 있다. 결정된 테플론, 파라핀, 스티로폼의 표면에너지는 각각 10.0, 23.2, 35.5 dyne/cm로 이전에 보고된 값들 (18.4, 19–35, 40.7 dyne/cm)과 대체로 일치한다.⁴ 테플론의 경우 분산 및 극성 기여도는 각각 9.7과 0.3 dyne/cm, 파라핀 22.9와 0.3 dyne/cm, 스티로폼 22.3과 13.2 dyne/cm로 모두 분산력 기여도가 표면에너지의 대부분을 차지한다. 이는 이들 물질들의 분자 간 인력이 주로 비극성 결합력이란 사실과도 일치한다.⁴

유리의 경우 SiO_2 , Na_2O 등으로 구성되어 극성기여도가 높고 전체적인 표면에너지도 높은 것을 알 수 있다. 결과적으로 유리는 친수성 물질로 물의 접촉각은 상대적으로 작다($\sim 30^\circ$). 발수성 유리세정제(RainOK)로 표면 처리 후 낮은 표면에너지는 분산력 기여도가 높은 실리콘(silicone)계 물질이 표면을 덮음으로써 극성기여도가 크게 감소한 결과이다. 물리누로 유리 표면을 처리한 경우 계면활성제 성분의 친수성 작용기에 의해 극성기여도가 증가한 것으로 해석된다.¹⁵ 수용성 왁스로 유리를 처리한 경우도 유사한 결과를 보였다. 등산복의 낮은 표면에너지(15.3 dyne/cm) 역시 대부분 분산력(14.8 dyne/cm)에 기인한다. 우비의 큰 극성 기여도 (19.0 dyne/cm)는 측정된 낮은 발수성과 일치한다.

결론

LED 손전등, 간단한 시료 거치대, 디지털 카메라, 암실 종이 상자로 기초 화학 실험실에서 쉽게 만들고 사용할 수

있는 수제 접촉각 측정기를 구성하고 공개된 소프트웨어인 ImageJ와 Drop_analysis plugin을 이용해 영상을 분석해 접촉각을 측정했다. 해당 수제 접촉각 측정기를 이용해 물과 유기용매의 접촉각을 측정했으며 여러 고체 표면에서의 물과 CH_2I_2 의 접촉각도 측정했다. 표면에너지가 낮은 물질로 알려져 있는 테플론과 파라핀 상에서 물은 문헌에 보고된 바와 같이 100° 이상의 높은 접촉각을 보이는 발수성 물질임을 확인할 수 있었다. 또한 시판되는 유리 표면 처리제들이 실제로 물의 접촉각을 크게 변화시킴을 알 수 있었다.

측정된 H_2O - CH_2I_2 조합의 접촉각들과 Owen-Wendt 및 Young의 관계식으로부터 얻어진 연립방정식을 이용해 고체 표면에너지를 얻었다. 얻어진 값들은 이전에 알려진 값들과 대체로 일치했으며, 테플론, 파라핀, 스티로폴 등 알려진 발수성 표면들의 표면에너지가 낮을 뿐 아니라 주로 분산력에 기인한다는 사실을 확인할 수 있었다. 이 논문에서 소개된 수제 접촉각 측정기의 구성과 운용을 통해 분자 간 상호작용, 힘의 평형, 광학, 수학 등 과학 전반에 걸쳐 학생들의 지적 능력을 향상시킬 수 있으며, 실제 문제들과 연계해 흥미로운 프로젝트의 소재로도 활용할 수 있다.

Acknowledgments. 이 연구는 인천대학교 2012년도 자체연구비 지원에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

- (a) Lugscheider, E.; Bobzin, K. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 142–144, 755. (b) Dalet, P.; Papon, E.; Villenave, J.-J. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1999**, 13, 857. (c) Gesser, H. D.; Krause, P. *J. Chem. Edu.* **2000**, 77, 58–59.
- (a) Bayer, I. S. *Measurement and Interpretation of Contact Angles in Surface Energetics and Droplet Impact*; University of Illinois at Chicago: Chicago, 2006. (b) Nguyen, T.; Johns, W. E. *Wood Sci. Technol.* **1978**, 12, 63–74.
- (a) Wenzel, R. N. *J. Phys. Chem.* **1949**, 53, 1466–1467. (b) Bikerman, J. J. *J. Phys. Chem.* **1950**, 54, 653–658.
- (a) Petrie, E. M. Theories of Adhesion. In *Handbook of Adhesive and Sealants*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 2006. (b) Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Colloid Sci.* **1950**, 5, 514–531. (c) Kinlock, A. J. *Adhesion and Adhesives*; Chapman and Hall: New York, 1987; p 5.
- Tsujii, K.; Yamamoto, T.; Onda, T.; Shibuichi, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1011–1012.
- Lim, H. S. *KIC News* **2012**, 15, 11–22.
- (a) Young, T. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, 95, 65. (b) Zielecka M. *Polimery* **2004**, 49, 327. (c) Tadmor, R. *Langmuir* **2004**, 20, 7659–7664.
- (a) Fox, H. W.; Zisman, W. A. *J. Colloid Sci.* **1950**, 5, 514–531. (b) Zisman, W. A. *ACS Adv. Chem. Ser.* **1964**, 43, 1–51. (c) Kabza, K.; Gestwicki, J. E.; McGrath, J. L. *J. Chem. Edu.* **2000**, 77, 63–65.
- (a) Lafuma, A.; Quere, D. *Nature Materials* **2003**, 2, 457–460. (b) Lotus effect. http://en.wikipedia.org/wiki/Lotus_effect.
- Lamour, G.; Hamraoui, A.; Buvailo, A.; Xing, Y.; Keuleyan, S.; Prakash, V.; Bftekhari-Bafrooei, A.; Borguet, E. *J. Chem. Edu.* **2010**, 87, 1403–1407.
- (a) Collins, T. J. *BioTechniques* **2007**, 43, S25–S30. (b) Barboriak, D.; Padua, A.; York, G.; Macfall, J. *J. Digit. Imaging* **2005**, 18, 91–99.
- (a) Stalder, A. F.; Melchior, T.; Miller, M.; Sage, D.; Blu, T.; Unser, M. *Colloids Surf.*, **2010**, 364, 72–81. (b) Stalder, A. F.; Kulik, G.; Sage, D.; Barbieri, L.; Hoffmann, P. *Colloids Surf.*, **2006**, 286, 92–103. (c) Drop Shape Analysis. Drop_analysis plugin, consult its website. <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>.
- Jasper, J. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 1, 841–1009.
- Rudawska, A.; Jacniacka, E. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2009**, 29, 451–457.
- Chan, C. J.; Slaita, K. *J. Chem. Edu.* **2012**, 89, 1547–1550.