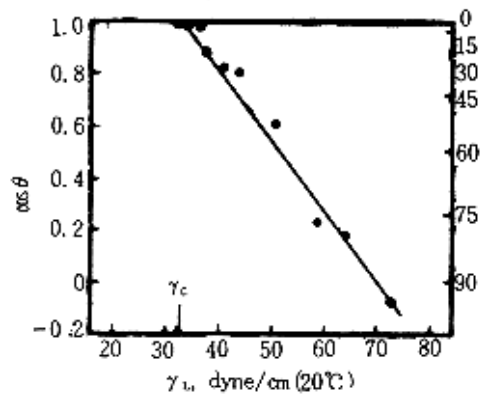


## 섬유의 표면에너지를 구하는 방법

고분자 고체 표면의 젖음 현상은 섬유 공업을 비롯하여 접착, 도장, 인쇄 등 많은 분야와 관계가 있다. 특히 섬유 공업에서는 염색, 가공의 각 공정에서 그 성공여부에 영향을 끼칠 뿐 아니라 그 소비 과학적 의미에 있어서도 중요하다. 더욱이 이 문제는 계면에 있어서의 분자간 상호작용이라는 학문적 관점에서도 흥미를 끈다. 그리하여 근년에 와서 Zisman 등이 제안하는 임계 표면장력(critical surface tension,  $\gamma_c$ )의 개념을 비롯하여 Fowkes의 식 Kaelble의 식 및 확장된 Fowkes의 식 등에 의한 젖음 현상의 해석 결과로부터 고체의 표면장력  $\gamma_s$ 를 추정해 내는 이론이 전개되고 있다. 이 글은  $\gamma_s$ 를 산출해 내는 위에 열거한 몇 가지 방법에 관하여 설명코자 하는 것을 그 목적으로 한다.

### Zisman의 임계 표면 장력

고분자 고체 표면에 대하여 각종 유기 액체의 접촉각  $\theta$ 를 측정한 다음 액체의 표면 장력  $\gamma_L$ 과  $\cos \theta$ 와의 관계를 도시하면, 예컨대, n-alkane류와 같은 동족열에 속하는 액체에 있어서 그림1과 같이 대체로 직선 관계가 성립한다. 이 직선을 외삽했을 때  $\cos \theta = 1$ 에 상당하는 표면 장력치를 그 고체표면의 임계 표면 장력이라 한다. 결국 표면장력이  $\gamma_c$  이하인 액체는 그 고체 표면을 완전히 적시나,  $\gamma_c$  이상의 액체는 유한의 접촉각을 나타냄을 뜻한다. 각종 섬유 고분자의 임계 표면 장력 및 물에 대한 접촉각을 표1에 표시한다. 임계 표면 장력이 작을수록, 또 물에 대한 접촉각이 클수록 섬유는 물에 젖기 어려우며 소수성인 것으로 생각된다.



<그림 1> Polyethylene 표면의 임계 표면 장력

<표 1> 각종 섬유 고분자의 임계 표면장력 및 단섬유의 물에 대한 접촉각

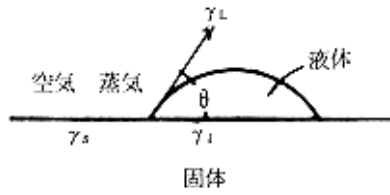
| 섬 유 고 분 자                  | 臨界表面張力 $\gamma_c$<br>(dyne/cm) | 接 触 角 $\theta$<br>(°) |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Cellulose (rayon)          | —                              | 38                    |
| Cellulose (綿)              | —                              | 59                    |
| 羊 毛                        | —                              | 81                    |
| Polyacrylonitrile          | —                              | 53                    |
| Nylon 6                    | 46                             | 64                    |
| Polyethylene terephthalate | 43                             | 67                    |
| Polyvinylidene chloride    | 40                             | —                     |
| Polyvinyl chloride         | 39                             | 65*                   |
| Polyvinyl alcohol          | 37                             | —                     |
| Polyethylene               | 31                             | 88*                   |
| Polypropylene              | 25~28                          | 90                    |
| Teflon                     | 18                             | 98*                   |

\* 膜에 대한 측정치

Zisman의  $\gamma_c$ 는 다음과 같이 해서, 저에너지 고체 표면에서는 고체의 표면 장력으로 생각된다. 즉, Zisman의 정의에 따라

$$\cos \theta = 1 \text{에서 } \gamma_L = \gamma_c \dots \dots \dots (1)$$

한편 그림2에 표시하는 것과 같이  $\gamma_L, \gamma_s, \gamma_i$  (=고체-액체 계면의 계면 장력) 및  $\theta$  사이에는 수평 방향의 힘의 균형 조건으로부터



<그림 2> Young식의 설명

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_L \cdot \cos \theta \dots\dots\dots(2)$$

로 표시되는 Young의 식이 성립한다.

따라서 식(1)을 식(2)에 대입하면

$$\gamma_s = \gamma_i + \gamma_L = \gamma_i + \gamma_c$$

또 저에너지 표면을 탄화수소가 적실 때에는  $\gamma_i = 0$ 으로 생각되므로

$$\gamma_s = \gamma_c \dots\dots\dots(3)$$

가 된다.

더구나, Fowkes의 이론에 따르면

$$\gamma_i = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \dots\dots\dots(4)$$

가 성립한다. [식(8)의 유도 과정 참조]

즉,  $\gamma_s^d$  및  $\gamma_L^d$  : 각각 고체 및 액체 분자간의 분산력의 표면 장력에 대한 기여

식(4)와 식(2)에 의하여

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \dots\dots\dots(5)$$

가 유도된다. 액체가 탄화수소 또는 극성이 낮은 유기 액체인 경우에는  $\gamma_L^d$

$\gamma_L$ 로 놓을 수 있으므로 식 (5)는

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_s^d} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma_L}} \dots\dots\dots(6)$$

$\cos \theta = 1$  일 때  $\gamma_L = \gamma_c$ 라 하면 식(6)으로부터

$$\gamma_s^d = \gamma_c \dots \dots \dots (7)$$

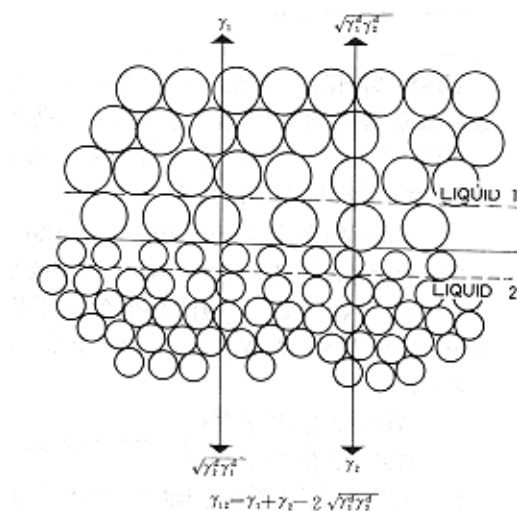
식(7)은 식(3)에 상당하는 식이며, Zisman의  $\gamma_c$ 는 Fowkes의 식의  $\gamma_s^d$ 에 해당됨을 알 수 있다.

### Fowkes의 식

수은과 같은 액체에는 금속 결합 및 london분산력의 두 가지 주요한 원자간력이 있다. 결과적으로 수은의 표면 장력( $\gamma_{Hg}$ )은 두 성분으로 나눌 수 있게 되는데 그 하나는 분산력에 기인되는 것이고 ( $\gamma_{Hg}^d$ ) 다른 하나는 금속 결합에 기인되는 것이다. ( $\gamma_{Hg}^m$ )

$$\gamma_{Hg} = \gamma_{Hg}^d + \gamma_{Hg}^m$$

유리한 식이 물 또는 그 밖의 극성 액체의 표면 장력에 대해서도 적용될 수 있다. 지금 수은 및 적당한 기준액체, 되도록이면 포화탄화수소액을 그림 3에서와 같이 생각기로 한다.



<그림 3> 매우 간단한 계면 모형

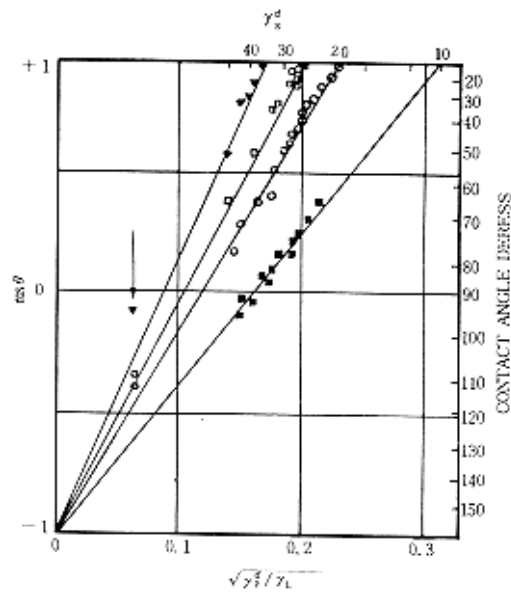
포화 탄화수소계열의 액체가 기준 액체로 사용될 수 있는데 그 까닭은 이들 액체내의 분자간력은 전적으로 London 분산력에 기인하는 것이기 때문이다. 이 때 계면은 두 이웃하는 계면 영역으로 이루어지므로 계면장력은 이 둘 각 영역에 있어서의 장력의 합계이어야 한다. 탄화수소의 계면 영역에서 분자들은 탄화수소의 표면 장력( $\gamma_1$ )과 같은 장력을 생성하려는 경향이 있는 분자간력에 의해서 탄화수소의 분자 집단 쪽으로 끌리게 된다. 그러나 계면에는 계면 영역의 탄화수소 분자들에 대하여 수은의 London 분산력에 의한 인력 또한 작용한다. 이들 분자들은 이러한 상호 작용으로 말미암아 탄화수소 표면의 분자들과는 다른 힘의 장에 놓여 있는 셈이며 따라서 이 층에 있어서의 장력은 탄화수소의 표면 장력과 탄화수소-수은간의 London 분산력의 상호 작용에 의해서 생기는 인력과 차와 함수관계를 갖는다. 계면인력이 계면에 있어서의 장력에 미치는 영향은 탄화수소와 수은의 표면 장력의 분산력 성분의 기하 평균( $\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$ )에 의해서 예측될 수 있다. 즉, 탄화수소의 계면영역에 있어서의 장력은  $\gamma_1 - \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$  와 같다. 마찬가지로 수은의 계면영역에 있어서 수은 집단의 인력은 일부 탄화수소의 인력에 의해서 균형이 잡히게 됨으로써 이 층에 있어서의 장력은  $\gamma_2 - \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$  와 같다. 그러므로 이 때의 계면 장력  $\gamma_{12}$ 는 이들 두 층에 있어서의 장력의 합계이다.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \dots\dots\dots(8)$$

식(8)의 관계는 바로 고체와 액체간의 계면장력에도 적용될 수 있다. [식(4)]

식(5)에 따르면  $\sqrt{\gamma_L^d / \gamma_L}$  대  $\cos \theta$  의 그림은  $\cos \theta = -1$ 인 원점과 기울기  $2\sqrt{\gamma_s^d}$  인 직선을 나타내야 한다. 원점이 고정되어 있으므로 접촉각을 한번만

측정하면 고체의 표면에너지의 분산력 성분( $\gamma_s^d$ )을 결정하기에 충분하다. 식 (5)에 따라 주로 탄화수소로 이루어지는 많은 액체들에 대해서 도성한 결과가 그림4이다. 원점을 공통으로 갖는 좋은 직선성을 나타내고 있다. 접촉각 측정 결과로부터 얻어진 몇 가지  $\gamma_s^d$ 값을 표2에 제시한다.



<그림 4> 네가지 저에너지 표면상의 많은 액체들의 접촉각

▼ : Polyethylene,

□ : Paraffin wax,

○ :  $C_{36}H_{74}$ ,

■ : 백금상의 fluorododecan산의 일분자층

<표 2> 저에너지 고체의  $\gamma_s^d$

|                                               |                           |
|-----------------------------------------------|---------------------------|
| Pt上의 $\phi$ -dodecanoic acid                  | 10.4 ergs/cm <sup>2</sup> |
| Polyhexafluoropropylene                       | 18.0                      |
| Polytetrafluoroethylene                       | 19.5                      |
| n-C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> wax crystal | 21.0                      |
| Pt上의 n-Octadecylamine                         | 22.1                      |
| Paraffin wax                                  | 25.5                      |
| Polytrifluoromonoethylen                      | 30.8                      |
| Polyethylene                                  | 35.0                      |
| Polystyrene                                   | 44.0                      |

## Kaelble의 산정법

고체와 액체간의 계면에서의 상호 작용이 분산력에 의한 성분과 극성력에 의한 성분으로 이루어진다고 가정하면 그 전부착일  $W_a$ 는 식(9)와 같이 표시된다.

$$W_a = W_a^d + W_a^p \dots \dots \dots (9)$$

즉  $W_a^d$  및  $W_a^p$  : 각각 부착일의 분산력에 의한 성분 및 극성력에 의한 성분 또한 이 때  $W_a^d$  및  $W_a^p$ 는 식(10)과 같이 표시된다.

$$W_a^d = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (10)$$

$$W_a^p = 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$

즉  $\gamma_s^p$  및  $\gamma_L^p$ : 각각 고체 및 액체의 표면 장력의 극성 성분

따라서 식(10)을 식(9)에 대입하면

$$W_a = 2[(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}] \dots \dots \dots (11)$$

을 얻게 된다.

그러므로 식(11)을 잘 알려진 Young-Dupre의 식(12)에 대입하면 식(13)을 얻게 된다.

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \dots \dots \dots (12)$$

<표 3> 액체의 표면 장력에 대한 분산 성분과 극성성분의 기여(T=20°C)

| Number | Liquid                             | $\gamma_L$<br>(dyne/cm) | $\gamma_L^d$<br>(dyne/cm) | $\gamma_L^p$<br>(dyne/cm) |
|--------|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1      | Water                              | 72.8                    | 21.8                      | 51.0                      |
| 2      | Glycerol                           | 63.4                    | 37.0                      | 26.4                      |
| 3      | Formamide                          | 58.2                    | 39.5                      | 18.7                      |
| 4      | Methylene iodide                   | 50.8                    | 48.5                      | 2.3                       |
| 5      | Trichlorobiphenyl<br>(Aroclor1242) | 45.3                    | 44.0                      | 1.3                       |
| 6      | Tricresylphosphate                 | 40.9                    | 39.2                      | 1.7                       |
| 7      | n - Hexadecane                     | 27.6                    | 27.6                      | 0.0                       |

<표 4>접촉각 측정 결과에 바탕을 둔 액체와 고체사이의 부착 일.

| Liquid Number |                                                                                                                               | 1                                       | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Number        | Solid                                                                                                                         | Work of Adhesion (erg/cm <sup>2</sup> ) |      |      |      |      |      |      |
| 1             | Nylon 6, 6                                                                                                                    | 97.7                                    | 95.1 | 95.6 | 89.2 | 88.1 |      |      |
| 2             | Polyethyleneterephthalate                                                                                                     | 84.1                                    | 85.1 | 86.4 | 90.8 | 88.6 |      |      |
| 3             | Polystyrene                                                                                                                   | 71.6                                    | 73.2 | 74.2 | 92.4 | 87.6 |      |      |
| 4             | n-Hexatriacontane (s. c. - CH <sub>3</sub> )                                                                                  | 46.7                                    | 55.7 | 56.2 | 62.2 | 58.5 | 53.5 | 46.8 |
| 5             | Paraffin                                                                                                                      | 50.3                                    | 56.7 | 57.2 | 71.2 |      | 60.1 | 52.2 |
| 6             | Polyethylene                                                                                                                  | 67.7                                    | 75.5 | 71.3 | 82.1 |      | 74.8 |      |
| 7             | Polyhexafluoropropylene                                                                                                       | 43.2                                    |      | 43.2 | 48.2 |      |      | 40.5 |
| 8             | Polytetrafluoroethylene                                                                                                       | 50.3                                    | 52.4 | 56.2 | 51.6 | 51.5 | 51.5 | 46.8 |
| 9             | Polytrifluoroethylene                                                                                                         | 70.3                                    | 72.2 | 72.2 | 67.4 |      | 67.7 | 49.7 |
| 10            | Polyvinylidene fluoride                                                                                                       | 82.9                                    | 79.8 | 88.2 | 73.9 |      | 77.0 | 52.8 |
| 11            | Polyvinyl fluoride                                                                                                            | 85.4                                    | 89.2 | 92.4 | 84.2 |      | 77.0 |      |
| 12            | Perchloropentadecanecarboxylic acid : m. l. - $\text{C}=\text{C}(\text{Cl})_2$                                                | 103.0                                   | 98.8 |      | 92.9 |      | 81.6 |      |
| 13            | Polyvinylidene chloride                                                                                                       | 85.4                                    | 94.2 | 86.4 | 95.2 |      | 81.2 |      |
| 14            | Polyvinyl chloride                                                                                                            | 76.6                                    | 88.2 | 81.8 | 91.9 |      | 80.6 |      |
| 15            | Perfluorolauric acid (m. l. - CF <sub>3</sub> )                                                                               | 53.9                                    | 50.2 |      | 39.4 | 42.1 | 45.9 | 33.4 |
| 16            | $\omega$ -monohydroperfluoroundecanoic acid (m. l. - CF <sub>2</sub> H)                                                       | 63.9                                    | 64.6 |      |      |      | 58.2 | 38.5 |
| 17            | n-Octadecylamine (m. l. - CH <sub>3</sub> )                                                                                   | 57.7                                    | 57.9 | 67.3 | 71.5 | 67.3 | 58.2 | 50.0 |
| 18            | Polymethylsiloxane                                                                                                            | 58.9                                    | 54.6 |      | 68.2 |      | 60.7 | 50.0 |
| 19            | Poly(C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CH <sub>2</sub> OOC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> )                                   | 37.5                                    |      | 37.2 | 44.8 | 44.2 |      | 35.0 |
| 20            | Poly(C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )CH <sub>2</sub> OOCCH=CH <sub>2</sub> ) | 38.3                                    |      | 39.3 | 44.5 | 45.3 |      | 35.9 |
| 21            | 80TFE : 20 Kel-F cop.                                                                                                         | 60.1                                    | 56.7 | 57.2 | 56.1 |      | 56.9 | 49.6 |
| 22            | 60TFE : 40 Kel-F cop.                                                                                                         | 67.7                                    | 66.6 | 73.3 | 63.1 |      | 63.8 | 52.8 |
| 23            | Polychlorotrifluoroethylene                                                                                                   | 72.8                                    | 72.2 | 66.3 | 73.1 |      | 70.3 |      |
| 24            | 50TFE : 50 Ethylene cop.                                                                                                      | 69.0                                    | 68.9 | 69.3 | 69.0 |      | 64.4 | 54.6 |

s. c. = single crystal surface.

m. l. = adsorbed oriented monolayer.

$$\cos \theta + 1 = \frac{2}{\gamma_L} (\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p}) \quad \dots\dots\dots (13)$$



Kaelble의 산정법은 저에너지 고체의  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  및  $\gamma_s(\gamma_s^d + \gamma_s^p)$ 를 결정하기 위하여 식(13)의 특수형인 다음 식(14)의 동시해에 바탕을 둔다.

$$\begin{aligned} (Wa/2)_i &= (\sqrt{\gamma_L^d})_i \sqrt{\gamma_s^d} + (\sqrt{\gamma_L^p})_i \sqrt{\gamma_s^p} \\ (Wa/2)_j &= (\sqrt{\gamma_L^d})_j \sqrt{\gamma_s^d} + (\sqrt{\gamma_L^p})_j \sqrt{\gamma_s^p} \end{aligned} \quad ] \dots\dots\dots(14)$$

이들 관계는 공통의 고체 s에 대한 액체 i와 j의 측정 부착 일의 반값 (Wa/2)을 나타내고 있다. 식(14)에서 괄호 속의 모든  $\gamma_L^d$ 와  $\gamma_L^p$ 는 표3의 값을 이용하면 되고 Wa는 표4에 나와 있는 것을 이용하거나 직접 측정한  $\theta$ 의 값을 식(12)에 대입하여 계산해 내도 좋다. 즉 공통의 고체에 대한 두 가지 상이한 액체 i와 j의 부착 일을 사용하여 식(14)를 풀면  $\gamma_s^d$ 와  $\gamma_s^p$ 를 직접 얻게 되는 것이다. 실제로 이 방법은 공통의 고체 표면에 대하여 서로 다른 모든 액체 i와 j를 짝지워 적용시킨다. 예컨대, 표4에서 나일론 66의 경우 모두 다섯개(n=5)의 Wa의 값들이 이용될 수 있으며 최고 10개[c=n(n-1)/2=10]의 식(14)의 동시해가 있게 된다.  $\gamma_s^d$ 와  $\gamma_s^p$ 에 관한 이들 동시해의 평균치, 그리고 이것을 합친  $\gamma_s$ 의 평균치, 또 평균치로부터의 표준편차가 각각 계산될 수 있다.

식(14)는 표준 행렬식의 형태로 재정리 될 수 있다.

$$D = \begin{vmatrix} (\sqrt{\gamma_L^d})_i (\sqrt{\gamma_L^p})_i \\ (\sqrt{\gamma_L^d})_j (\sqrt{\gamma_L^p})_j \end{vmatrix} \dots\dots\dots(15)$$

$$\gamma_s^d = \frac{\begin{vmatrix} (Wa/2)_i (\sqrt{\gamma_L^p})_i \\ (Wa/2)_j (\sqrt{\gamma_L^p})_j \end{vmatrix}}{D^2} \dots\dots\dots(16)$$

$$\gamma_s^p = \frac{\left| \frac{(\sqrt{\gamma_L^d})_i (Wa/2)_i}{(\sqrt{\gamma_L^d})_i (Wa/2)_\tau} \right|}{D^2} \dots\dots\dots(17)$$

여기서  $i$ 와  $j$ 는 표3과 표4에 있는 액체의 식별 번호를 가르킨다. 이들 번호는  $i=1, 2, \dots, (n-1)$  및  $j=2, 3, \dots, n$ 이 된다.  $i$ 와  $j$ 를 규정짓는 이러한 방법에 의하여 장황한 계산을 하지 않고도  $i=1$  및  $j=2$ 에서 출발하여  $i=(n-1)$  및  $j=n$ 에 이르는 각 쌍의 액체에 대하여 하나씩의 동시해가 얻어진다.

Kaelble은 식(14)의 해답이 식(15)의  $D$ 값에 의하여 좌우되므로  $D$ 값이 어떤 최소치보다 커야만 믿을만한 식(14)의 해답을 얻게 됨을 알아냈다. 표3에 있는 액체에 대한  $D$ 의 절대치를 표5에 제시한다.  $0 < |D| < 1.0$ 이고 액체의 쌍이  $i-j=4-6$ 인 경우, 식(16)과 식(17)에서 터무니 없이 작은  $D^2$ 값으로 말미암아 실제보다 큰  $\gamma_s^d$  및  $\gamma_s^p$  값이 계산되어 나온다.

<표 5> 액체( $i-j$ )쌍에 대한 determinant  $|D|$ 의 값

| Liquids<br>$i-j$ | $ D $<br>(dyne/cm) <sup>a,s</sup> | Liquids<br>$i-j$ | $ D $<br>(dyne/cm) <sup>a,s</sup> |
|------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| 1 - 2            | 19.45                             | 3 - 4            | 20.58                             |
| 1 - 3            | 24.69                             | 3 - 5            | 21.52                             |
| 1 - 4            | 42.65                             | 3 - 6            | 18.87                             |
| 1 - 5            | 42.05                             | 3 - 7            | 22.70                             |
| 1 - 6            | 38.62                             | 4 - 5            | 2.12                              |
| 1 - 7            | 37.52                             | 4 - 6            | 0.36                              |
| 2 - 3            | 5.99                              | 4 - 7            | 7.97                              |
| 2 - 4            | 26.55                             | 5 - 6            | 1.51                              |
| 2 - 5            | 27.14                             | 5 - 7            | 5.99                              |
| 2 - 6            | 24.24                             | 6 - 7            | 6.85                              |
| 2 - 7            | 26.99                             |                  |                                   |

따라서 식(14)~(17)을 사용하는 일련의 계산에서 미리 정해 놓은 어떤 값보

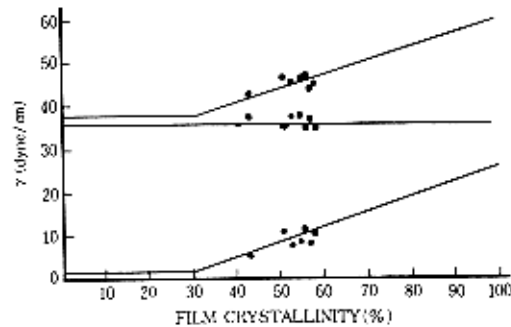
다 작은  $|D|$  값으로부터 얻어진 데이터는 제외시켜야 된다. 표4에 있는 데이터를 사용하여 계산할 때  $|D| \geq 1.0$ 으로 잡으면  $i-j=4-6$ 만이 제외되는 반면에  $|D| \geq 10.0$ 으로 잡으면  $i-j=2-3, 4-5, 4-6, 4-7, 5-6, 5-7$  및  $6-7$ 이 제외된다. 나일론66에 대하여  $|D| \geq 10.0$ 으로 놓고 계산한 구체적 결과를 표6에 표시한다. (1-2)=(물-glycerol)과 같은 극성인 액체 쌍에 대한 계산 결과는 이 고체가 극성 특성을 갖고 있음을 강력히 시사해 준다. 반면에 (3-5) = (formamide-trichlorobiphenyl)와 같은 극성이 덜한 액체쌍은 이 고체가 비극성 특성을 갖고 있음을 시사해 준다. 그러나  $(\gamma_s^d)_m$ ,  $(\gamma_s^p)_m$ 의 산술적 값들을 시정해 줌을 알 수 있다. 더구나 평균치로부터의 표준 편차는 평균치에 비하여 일반적으로 작은 편이다. 나일론 66에 대한  $\gamma_s^d = 33.65$  및  $\gamma_s^p = 7.76$  이란 값들은 이 중합체의 표면 장력에의 극성 인력의 기여가 크음을 나타내고 있다.

<표 6> 나일론 66의 표면에너지( $|D| \geq 10.0$ )

| Liquids<br>i - j                                                        | $\gamma_s^d$<br>(dyne/cm) | $\gamma_s^p$<br>(dyne/cm) | $\gamma_s$<br>(dyne/cm) |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1 - 2                                                                   | 20.74                     | 14.92                     | 35.66                   |
| 1 - 3                                                                   | 27.76                     | 11.52                     | 39.29                   |
| 1 - 4                                                                   | 32.83                     | 9.57                      | 42.40                   |
| 1 - 5                                                                   | 37.90                     | 7.92                      | 45.83                   |
| 2 - 4                                                                   | 34.96                     | 5.07                      | 40.04                   |
| 2 - 5                                                                   | 40.19                     | 3.05                      | 43.25                   |
| 3 - 4                                                                   | 34.19                     | 6.52                      | 40.72                   |
| 3 - 5                                                                   | 39.93                     | 3.49                      | 43.42                   |
| $(\gamma_s^d)_m = 33.65$ $(\gamma_s^p)_m = 7.76$ $(\gamma_s)_m = 41.33$ |                           |                           |                         |
| $\delta_m = \pm 2.23$ $\delta_m = \pm 1.45$ $\delta_m = \pm 1.10$       |                           |                           |                         |

그림5에 Kaelble의 산정법을 이용하여 polyethylene terephthalate의 결정화도

가 표면 장력에 미치는 영향을 검토한 결과를 제시한다.



<그림 5> Polyethylene terephthalate 필름의 결정화도 대 표면장력

$\gamma_s$  (윗 곡선), 분산성분(가운데 곡선) 및 극성 성분  $\gamma_s^p$  (아래 곡선)의 플롯

복기 등은 Fowkes의 식을 확장하여, 유기물질의 표면 자유 에너지  $\gamma_s$  가 분산력에 기인하는 항  $\gamma_s^a$ , 수소 결합 이외의 극성 분자간력에 의한 항  $\gamma_s^b$ , 수소 결합성 분자간력의 항  $\gamma_s^c$ 의 3성분으로 구성되어 있는 것으로 하여, 고체 표면이 액체에 의하여 젖게 되는 경우에 관하여, 고체 및 액체의 양 표면장력  $\gamma_s$  및  $\gamma_L$ 을 식(18)과 같이 표시하였다.

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \gamma_s^a + \gamma_s^b + \gamma_s^c \\ \gamma_L &= \gamma_L^a + \gamma_L^b + \gamma_L^c \end{aligned} \quad ] \dots\dots\dots(18)$$

또한 그 계면에 있어서의 계면 자유 에너지  $\gamma_i$ 는 양자의 표면 장력의 합계로부터 대응하는 성분의 기하 평균의 합계만큼 감소한다고 가정하여 식 (19)를 제시했다.

$$\gamma_i = \gamma_s + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_s^a \cdot \gamma_L^a} + \sqrt{\gamma_s^b \cdot \gamma_L^b} + \sqrt{\gamma_s^c \cdot \gamma_L^c}) \quad \dots\dots\dots(19)$$

여기서 부착 일에 관한 식(20)과 Young의 식(2)를 식(19)에 대입하면 식(21)을 얻을 수 있다.

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_i \dots\dots\dots(20)$$

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^a \cdot \gamma_L^a} + 2\sqrt{\gamma_s^b \cdot \gamma_L^b} + 2\sqrt{\gamma_s^c \cdot \gamma_L^c} \dots\dots\dots(21)$$

$\gamma_L^a$ ,  $\gamma_L^b$  및  $\gamma_L^c$  성분을 미리 아는 액체에 의하여 접촉각을 측정하면 식(21)을 사용하여 고체의  $\gamma_s$  및 그 성분을 구할 수 있다. 표7에 여러 가지 액체의  $\gamma_L^a$ ,  $\gamma_L^b$  및  $\gamma_L^c$  성분의 예를 든다. 표에서 A계열 액체란  $\gamma_L = \gamma_L^a$  형의 것, B계열 액체란  $\gamma_L = \gamma_L^a + \gamma_L^b$  형의 것, C계열 액체란  $\gamma_L = \gamma_L^a + \gamma_L^b + \gamma_L^c$  형의 것, E G계열 액체란  $\gamma_L = \gamma_L^a + \gamma_L^c$  형의 것을 각각 뜻한다. 각 액체에 의하여 얻어진 접촉각 측정치와 액체의  $\gamma_L$  각성분을 사용하여 식(21)로부터  $\gamma_s^a$ ,  $\gamma_s^b$  및  $\gamma_s^c$ 를 산출해내는 방법은 다음과 같다. 즉, A계열 액체에 의하여 접촉각 측정이 가능한 경우 이 값을 식(21)에 대입하는 것만으로  $\gamma_s^a$ 가 구해지는데 이것은  $\gamma_L^b$ ,  $\gamma_L^c$ 가 다함께 0이므로 식(21)의 우변 제2, 제3항이 각각 소거되기 때문이다. 구한  $\gamma_s^a$ 와 B계열 액체 한가지와의 접촉각으로부터  $\gamma_s^b$ 가, 또한 C계열 액체와의 접촉각과  $\gamma_s^a$ ,  $\gamma_s^b$ 로부터  $\gamma_s^c$ 를 구할 수 있게 된다.