

용액의 농도변화에 따른 친수성-소수성 분체의 표면 특성 연구  
- 계면활성제 SDS, CTABr 수용액에 대한  
분체 PMMA, PVC, PV<sub>d</sub>F와 Aluminum의 접촉각 -

노승백<sup>†</sup> · 임미애

계명대학교 공과대학 화학공학과

(1999년 2월 9일 접수)

A Study on the Surface Characteristics of Hydrophobic-Hydrophilic Powders  
with Concentration Change of Solutions

- Contact Angles of the Powder PMMA, PVC, PV<sub>d</sub>F and Aluminum on the  
Surfactant SDS, CTABr Solutions -

Seung-Baik Rho<sup>†</sup> and Mi Ae Lim

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : rhosb@kmucc.keimyung.ac.kr

(Received February 9, 1999)

요약: 분체 PMMA, PVC, PV<sub>d</sub>F와 aluminum에 대해 유기액체, 물분율에 따른 메탄올, 에탄올 수용액, 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 CTABr 수용액과의 접촉각을 Washburn식을 기본으로 한 wicking법을 사용하여 측정하였다. 이로부터, 접촉각은 고체와 액체의 화학적 구조와 물리적 성질에 따라 다른 값을 가짐을 알 수 있었다. 측정된 접촉각으로부터 고체의 표면 특성을 결정짓는 임계표면장력을 Zisman plot으로부터 예측하였으며, 이로부터 고체의 표면 특성은 계면활성제의 첨가에 의해 상당한 변화가 야기됨을 알 수 있었다. 계면활성제 SDS 수용액을 흡착시킨 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS의 SDS 농도에 따른 표면자유에너지와 그 성분 값을 결정하였는데, 그 결과 고체 표면에 계면활성제 분자의 흡착으로 인해 소수성 고체 표면에 친수성의 수산기가 흡착됨으로써 분산 성분이 감소하는 반면, 극성 성분은 급격히 증가함을 알 수 있었다.

**ABSTRACT:** Contact angles of polymethyl methacrylate (PMMA), polyvinyl chloride (PVC), polyvinylidene fluoride (PV<sub>d</sub>F), and aluminum powders were measured by wicking method based on Washburn equation for the organic liquids, methanol and ethanol, sodium dodecyl sulfate (SDS), and cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) aqueous solutions. It was observed that the values of contact angle became different depending on chemical structures and physical characteristics of liquids and solids. The critical surface tensions were estimated by Zisman plot using the values of experimentally measured contact angles. From the results, it was clearly observed that the surface characteristics considerably changed with adding surfactants. The surface free energy and its components (dispersive, polar) for PMMA and PVC, of which surfaces were adsorbed from SDS aqueous solution with several different concentrations, were also determined. The dispersive component decreased as the nondispersive component increased significantly, which was caused by the increase of the amount of the adsorption of hydrophilic hydroxyl groups on the hydrophobic solid surface.

*Keywords:* contact angle, wicking method, critical surface tension, surface free energy.

서 론

용액의 농도 변화에 따른 고분자 표면의 특성에 관한 연구는 1982년 Pyter 등에 의해 비극성 고체인 paraffin (PF)과 polymethylmethacrylate (PMMA) 표면에 계면활성제  $C_{10}E_5$  (penta-(oxyethylene) decylmonoether)의 흡착으로 야기되는 고체의 적심성으로부터 수행되어졌다.<sup>1</sup> Janczuk 등은 여러 가지 광물 표면에 흡착된 계면활성제 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 흡착시킴으로써 광물의 표면 특성과 적심성에 관한 연구를 수행하였는데, 이로부터 계면활성제의 흡착으로 인해 광물의 표면자유에너지가 감소되는 결과를 얻었다.<sup>2</sup> 또한, 1996년 Luner 등은 물에 잘 용해되지 않는 소수성의 Cl-976 (2,2-dimethyl-N-[2,4,6-trimethoxyphenyl]dodecanamide) 표면에 SDS, dioctyl sulfosuccinate (AOT), Tween 20, hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HTAB) 등의 계면활성제 흡착으로부터 고체의 적심성에 대한 연구를 수행하였으며, 접촉각 측정으로부터 고체의 표면자유에너지를 결정하여 표면 특성 변화를 예측하였다.<sup>3</sup>

고체의 표면은 친수성과 소수성으로 크게 나누어진다. 친수성 고체는 작용기 중에서 물분자와의 사이에 결합을 만들기 쉬운 히드록시기 (OH), 카르복시기 (COOH), 아미노기 (NH<sub>2</sub>), 케톤기 (CO), 술폰산기 (SO<sub>3</sub>H)를 포함한 것으로 대부분의 금속, 광물 및 glass bead가 여기에 속한다. 소수성 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 작용기를 포함한 것으로, 대부분의 고분자 물질이 여기에 해당된다. 또한, 친수성 고체는 낮은 표면자유에너지를 가지는데, 표면자유에너지는 고체 표면적 1 cm<sup>2</sup>을 증가시키는데 필요한 일의 양으로 정의되며, 단위는 ergs/cm<sup>2</sup>이다. 소수성 고체는 높은 표면자유에너지를 가진다. 일반적으로, 낮은 표면자유에너지는 100 ergs/cm<sup>2</sup>이하의 값을 가지며, 높은 표면자유에너지는 100~1000 ergs/cm<sup>2</sup>의 값을 가진다. 이와 같이, 친수성과 소수성 고체는 정반대의 표면 성질을 가지고 있다. 최근 친수성 고체 표면으로부터 물을 제거하며, 소수성 고체에 대한 물의 적심성을 증가시키기 위해 첨가되는 계면활성제의 중요한 역할에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 이는 거

품 부상법, 세척, 원유 회수 등 산업 전 분야에 적용되고 있다.<sup>4</sup>

고체 표면의 적심성을 향상시키기 위해 사용되는 계면활성제 수용액은 임계미셀농도 (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 포화되기 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, 친수성-소수성 고체에 대해 농도에 따른 계면활성제 분자들의 흡착으로 인한 고체 표면의 적심성과 표면 특성 변화에 대한 많은 연구가 수행되고 있다.<sup>4</sup>

계면활성제 수용액에 의한 고체의 표면 특성과 적심성은 고체와 액체의 접촉각 측정으로부터 결정되어진다. 일반적으로 고분자 고체와 액체와의 접촉각은 고체를 필름 형태나 판 모양으로 만든 후 면 (face) 접촉각 측정법, captive bubble법, sessile drop법 또는 Wilhelmy plate법으로 측정하나,<sup>5</sup> 분체 형태의 고체 접촉각은 이러한 방법으로 측정이 불가능하다. 그래서, 최근 분체와 액체의 접촉각은 Washburn식을 기본으로 하는 wicking법이 사용되고 있다.<sup>6-9</sup>

본 연구에서는 농도에 따른 알코올 수용액과 이온성 계면활성제 수용액의 흡착으로 인한 친수성-소수성 분체의 표면 특성 변화와 흡착 메커니즘에 대해 중점적으로 연구를 수행하였다. 고분자 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F와 금속 aluminum 분체에 대해 유기액체, 물분율에 따른 메탄올, 에탄올 수용액, 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 cetyltrimethylammonium bromide (CTABr)수용액과의 접촉각을 wicking법을 사용하여 측정하였으며, half-angle법을 사용하여 필름형태의 고분자의 접촉각을 측정하였다. 측정된 접촉각으로부터 고체의 표면 특성을 결정짓는 임계표면장력 ( $\gamma_c$ )을 예측하여 알코올 수용액과 계면활성제 수용액의 첨가에 따른 친수성-소수성 분체의 적심성과 표면 특성변화에 대해 살펴보았다. 또한, 음이온 계면활성제 SDS를 흡착시킨 고체와의 접촉각을 측정하고 흡착으로 인한 표면자유에너지 ( $\gamma_s$ )와 그 성분 값들의 변화를 알아

보았다.

## 실 험

**재 료.** 분체 형태의 소수성 고분자 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F와 친수성 금속 aluminum은 Aldrich사, (주) 한화화 (주)동진 화학으로부터 구입하였다. 분체 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F와 aluminum의 입도 분포는 GALAI사의 CIS-1 입도 분석기 (particle size analyzer)로 측정하였으며, 그 결과로부터 분체 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F와 aluminum의 평균 입도가 대략 수평균으로 45.0, 77.0, 23.0 μm와 16.0 μm인 것이 확인되었다.<sup>10</sup> 또한, 입자 구조는 광학 현미경을 사용하여 관찰한 결과, PMMA와 PV<sub>2</sub>F는 완전한 구모양을 가지며, PVC와 aluminum은 불균일한 모양을 나타내었다.<sup>10</sup>

물은 이온교환기를 장착한 증류수 장치를 사용하여 증류한 것을 사용하였으며, Aldrich사로 구입한 순도 99.9%의 glycerol, formamide, diiodomethane, 1,1,2,2-tetrabromoethane, 1-bromonaphthalene, acetone, chloroform, *n*-hexane, benzene, methanol과 ethanol을 사용하였다. 또한, 접촉각 측정에 사용한 메탄올, 에탄올 수용액의 농도가 각각 10, 30, 50, 70 및 90 mole%인 것을 만들어 사용하였다.

**방 법.** 접촉각 측정에 사용된 물분율에 따른 메탄올과 에탄올 수용액과 농도에 따른 계면활성제 SDS와 CTABr 수용액의 표면장력은 K-12 processor tensionmeter (KRUSS GmbH Co.)를 사용하여 ring방법으로 측정하였으며, 이 때 각 용액의 밀도와 점도는 K-12 processor tensionmeter와 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였다. 이 ring방법은 미세 저울에 연결된 백금으로 만들어진 ring을 액체의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 액체가 끊어져 떨어질 때의 힘에 의해 측정되어진다. 모든 실험은 25 °C에서 수행하였으며, 오차를 최소화하기 위해 20번 이상 실험하여 그 평균치를 취하였다. 측정된 표면장력의 편차는 ±1% 이내이다. 유기액체들의 표면장력 값은 문헌치들<sup>9</sup> 사용하였다.

접촉각 측정에 사용된 음이온 계면활성제 SDS와 양이온 계면활성제 CTABr은 Acros사로부터 구입하였다. 계면활성제 수용액의 표면장력 값은  $6.8 \times$

$10^{-5} \sim 0.2$  mole/L의 농도 범위에서 pH를 5.5로 일정하게 하여 ring법을 사용하여 측정하였다. 농도에 따른 계면활성제 수용액의 표면장력값 ( $\gamma_{LV}$  vs.  $\ln C$ ) 으로부터 SDS 와 CTABr 수용액의 임계미셀농도를 결정하였으며, 각각  $8.13 \times 10^{-3}$  mole/L와  $9.34 \times 10^{-4}$  mole/L값을 얻었다. 이는 문헌치와<sup>11,12</sup> 거의 일치함을 알 수 있다.

또한, 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS를 흡착한 분체 PMMA와 PVC에 대한 접촉각을 측정하기 위해 흡착 실험을 수행하였다. 여러 가지 농도에 따른 계면활성제 SDS 수용액 1 L에 분체 PMMA와 PVC 100 g을 각각 첨가하고, pH를 5.5로 조절한 후 상온에서 평형상태에 도달할 때까지 혼합시켰다. 평형에 도달하는 데는 적어도 24시간이 필요하며 일정한 비표면적에서 단위 면적당 흡착되는 양은 고체의 양에 무관하였다. 평형에 도달한 후, 계면활성제 수용액과 분체를 분리하여 여과지에 여과한 후 bulk 내에 잔존하는 계면활성제 수용액의 표면장력을 측정하였다. 측정된 표면장력 값으로부터 계면활성제 수용액의  $\gamma_{LV}$  vs.  $\ln C$  plot의 검정선 (calibration curve)을 사용하여 흡착 후의 계면활성제의 농도 값을 알고 초기농도와의 차로써 분체 표면에 흡착된 계면활성제의 양을 산출하고 이로부터 흡착량을 계산하였다. 계면활성제가 흡착된 분체는 온도 65 °C, 0.34 bar의 진공건조기에서 24시간 건조시켰다.

분체 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F와 aluminum의 접촉각은 K-12 processor tensionmeter (KRUSS GmbH Co.)를 사용하여 wicking법으로 측정하였다. 분체의 접촉각을 측정하기 위해 한쪽 끝이 다공성 유리 필터로 막힌 내경 0.9 cm, 높이 6.0 cm인 원기둥 모양의 유리 충전관을 사용하였다. 분체의 충전 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. 1에 나타내었다.

Washburn식을 기본으로 하는 wicking법은 면 (face) 접촉각 측정기로 측정이 어려운 분체 및 섬유와 같은 물질의 접촉각을 결정하는데 사용되는 방법

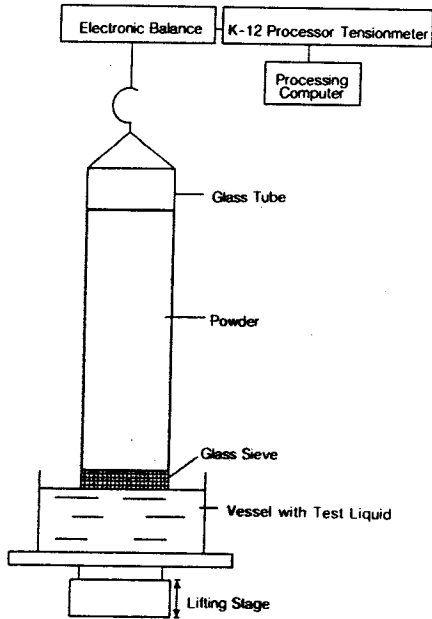


Figure 1. A Schematic diagram of the experimental set-up for determining the contact angle of powder samples.

이다. Wicking법은 고체의 충전층 내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 분체와 액체의 접촉각을 측정하는 방법이고, 이 때 다음의 Washburn식이 적용된다.<sup>6-9</sup>

$$h^2 = \frac{t \cdot R \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{2\eta} \quad (1)$$

여기서,  $h$ 는 시간에 따라 상승하는 액체 높이 (cm),  $R$ 는 충전입자 사이의 세공평균반경 (cm),  $\gamma_{LV}$ 는 액체의 표면장력 (mN/m)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 응집이나 분산에 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.<sup>8</sup>

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

여기서,  $c$ 는 적심 상수로 입자크기와 충전층 내에 채워진 분체의 채움 정도에 따라 달라진다. 실험하고자 하는 고체에 대한  $c$ 값을 결정하기 위해 상온에서 표면장력 값이 가장 낮아 모든 고체에 대해 완전 적심 액체인 헥산 ( $\gamma=18.4$  mN/m)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 (2)로부터  $c$ 값을 계산한다. 계산된  $c$ 값과 접촉각 측정에 사용하는 액체의 밀도, 점도, 표면장력 값을 알고 시간에 따른 분체를 적시는 액체의 질량을 측정하면, 이로부터 식 (2)를 사용하여 접촉각을 계산할 수 있다. 모든 실험은 항온조를 사용하여 실험장치 내부를 25 °C로 설정하여 수행하였다.

필름 형태의 고분자의 접촉각을 contact angle meter (Tantec Inc.)를 사용하여 측정하였다.<sup>12</sup> 고분자 필름의 접촉각을 측정하기 위해 먼저, chloroform과 tetrahydrofuran (THF)이 든 비이커에 각각 분체 PMMA와 PVC를 넣어 혼합시켜 고분자를 완전히 녹인다. 여기에 깨끗이 세척한 glass slide를 담근 후 꺼내어 온도 50 °C, 0.34 bar의 진공건조기에서 1시간 동안 건조시켜 PMMA와 PVC 필름을 만든다. 다음에 PMMA와 PVC 필름 표면 위에 미세 주사기를 사용하여 접촉각 측정에 사용할 액체 액적을 떨어 뜨려 half-angle 방법에 의해 각도계로 직접 접촉각을 측정하였다. 모든 실험은 25 °C에서 수행하였고, 오차를 최소화하기 위해 실험은 각각 20번 이상 측정하고 평균치를 취하였다.

### 결과 및 고찰

분체와 유기액체의 접촉각. Wicking법을 사용하여 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F와 aluminum과 완전 적심 ( $\theta=0^\circ$ ) 액체인 헥산으로 적심상수  $c$ 를 계산하였다. 이 값으로부터 각 분체들과 유기액체들과의 접촉각은 시간 ( $t$ )에 따른 액체의 적심질량 ( $m$ ) 변화로부터 식 (2)에 의해 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한, 분체 aluminum과 유기액체들과

**Table 1. Contact Angles of Various Liquids for the PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F, and Aluminum Powder Samples**

liquids	contact angle, degree			liquids	contact angle, degree
	PMMA	PVC	PV <sub>2</sub> F		
W	89.4(80.0) <sup>a</sup>	89.9(87.0) <sup>a</sup>	89.7(82.0) <sup>a</sup>	W	47.3(48.0) <sup>c</sup>
	83.3 <sup>b</sup>	92.0 <sup>b</sup>		F	35.2
G	71.0	67.0	75.0	D	85.0
				Be	6.7
F	62.2(64.0) <sup>a</sup>	65.0(66.0) <sup>a</sup>	57.0(59.0) <sup>a</sup>	C	25.3(26.0) <sup>c</sup>
	58.5 <sup>b</sup>	65.7 <sup>b</sup>		A	26.4(27.0) <sup>c</sup>
D	46.0	35.0(36.0) <sup>a</sup>	55.0	E	41.1(41.0) <sup>c</sup>
	49.5 <sup>b</sup>	34.0 <sup>b</sup>		M	43.3(46.0) <sup>c</sup>
T	30.3(30.0) <sup>a</sup>	-	-		
B	14.5	10.0(11.0) <sup>a</sup>	42.1(42.0) <sup>a</sup>		
	14.0 <sup>b</sup>	12.7 <sup>b</sup>			
H	-	-	21.0(24.1) <sup>a</sup>		

W: Water, G: Glycerol, F: Formamide, D: Diiodomethane, T: 1,1,2,2-Tetrabromoethane, B: 1-Bromonaphthalene, H: Hexadecane, Be: Benzene, C: Chloroform, A: Acetone, E: Ethanol, M: Methanol.

<sup>a</sup> From reference values of PMMA, PVC and PV<sub>2</sub>F films.<sup>13</sup>

<sup>b</sup> Measured values of PMMA and PVC films using contact angle meter.

<sup>c</sup> From reference values of aluminum powder.<sup>15</sup>

의 시간에 따른 액체의 적심질량 변화 관계는 문헌치의<sup>4</sup> 데이터를 사용하였다. Wicking법에 의한 접촉각 측정시 점도가 높은 액체 ( $\eta > 10.0$  cP)는 측정이 불가능하기 때문에 Table 1에 제시한 각 분체들에 대한 glycerol의 접촉각은 문헌치를<sup>9</sup> 사용하였다.

Table 1에서 보이듯이 분체 PMMA, PVC, PV<sub>2</sub>F의 접촉각은  $\gamma_{LV}$  값이 감소할수록 감소하였다. 물과의 접촉각은 각각 89.4, 89.9, 89.7°로 접촉각 측정에 사용된 유기액체들에 비해 높은 값을 얻었는데, 이는 PMMA, PVC와 PV<sub>2</sub>F가 분산력이 큰 고분자의 성질을 가지기 때문이다. 또한, PMMA, PVC와 PV<sub>2</sub>F와 비극성액체인 1-bromonaphthalene의 접촉각은 각각 14.5, 10.0, 42.0° 값을 얻었다. 비극성액체에 대해 분체 PV<sub>2</sub>F는 PMMA와 PVC에 비해 큰 접촉각을 가지는데, 이는 PMMA와 PVC가 PV<sub>2</sub>F보다 큰 표면자유에너지를 가지며 PV<sub>2</sub>F는 1-bromonaphthalene보다 작은 표면자유에너지를 가지기 때문으로 해석할 수 있다. 또한, PV<sub>2</sub>F는 약한 극성 (polar) 성질을 가진 고분자임을 알 수 있다.

분체 aluminum과 물의 접촉각은 47.3°로 PMMA, PVC와 PV<sub>2</sub>F에 비해 작은 값을 가지며, 표면장력 값이 낮은 유기액체들과의 접촉각은 비교적 큰 값을 가지는데, 이는 aluminum이 높은 표면자유에너지의 친수성을 가진 금속이기 때문이다. 또한, 비극성액체인 diiodomethane과의 접촉각은 85.0°로 매우 큰 값을 얻은 반면, 쌍극성 (bipolar) 액체인 formamide와는 35.2°의 값을 얻었는데, 이로부터 aluminum이 극성의 성질을 가진 금속임을 알 수 있다. 이와 같이, 고체와 액체의 접촉각 측정으로부터 접촉각은 고체와 유기액체들과의 특정한 상호작용으로 야기되는 분자구조와 고체와 액체의 물리적 성질에 따라 다른 값을 가짐을 알 수 있다.

또한, 필름 형태의 고분자 PMMA와 PVC의 접촉각은 half-angle법을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 분체 PMMA, PVC와 PV<sub>2</sub>F와 필름 PMMA와 PVC와 문헌에 나타난 필름 형태의 PMMA, PVC와 PV<sub>2</sub>F와 유기액체들과의 접촉각은 실험 오차 범위 내에서 유사하며,<sup>9</sup> 분체 aluminum의 접촉각은 문헌치와<sup>14</sup> 거의 일치함을 알 수 있다.

분체와 액체수용액의 접촉각. 메탄올 수용액과 에탄올 수용액의 물분율에 따른 표면장력 값을 ring법을 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 일정농도에서 알코올의 농도가 증가함에 따라 액체 혼합물의 표면장력 값을 비선형적으로 감소하고, 알코올 농도가 변함에 따른 표면장력 값의 변화율은 높은 농도에서 보다 낮은 농도에서 더 크다. 분체 PMMA와 PVC와 물분율에 따른 메탄올과 에탄올 수용액과의 접촉각은 시간에 따른 액체의 적심질량 변화로부터 식 (2)에 의해 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이로부터 메탄올과 에탄올의 물분율이 증가하면 액체의 표면장력 값이 감소하고 접촉각도 감소함을 알 수 있다. 또한, 측정된 접촉각으로부터 분체 PMMA와 PVC는 메탄올보다 에탄올에 의해 완전 적침 ( $\theta = 0^\circ$ )이 이루어지는데, 이는 에탄올이 PMMA와 PVC표면에 더 잘 흡착되기 때문이다.

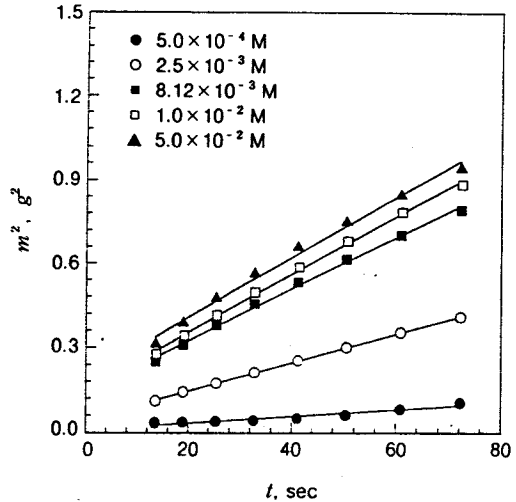
분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS 수용액과의 접촉각은 적심상수  $c$ 와 액체의 적심질량 변화로부터 식 (2)에 의해 계산하였

**Table 2. Contact Angles and Surface Tensions of Methanol and Ethanol Aqueous Solutions for the PMMA and PVC Powder Samples**

liquids	solute mole fraction	surface tension (mN/m)	contact angle, degree	
			PMMA	PVC
methanol/water	0.1	50.4	70.3	64.0
	0.3	36.4	44.9	42.0
	0.5	30.9	33.0	32.8
	0.7	27.1	24.0	20.5
	0.9	24.1	12.5	8.2
ethanol/water	0.1	38.1	44.6	40.2
	0.3	28.8	20.5	17.5
	0.5	26.4	0	0

다. 분체 PMMA와 SDS 수용액과의 시간에 따른 액체의 적심질량 관계로부터 계면활성제의 농도가 증가하고 표면장력 값이 감소할수록 시간에 따른 적심 질량의 기울기가 증가함을 알 수 있는데, 이는 계면활성제 SDS 수용액의 농도가 증가할수록 분체 PMMA와 PVC의 적심성이 증가하기 때문이다. 따라서, 계면활성제 SDS의 첨가로 인해 물과 소수성을 가진 PMMA와 PVC와의 적심성과 상호작용이 증가함을 알 수 있다.<sup>4</sup>

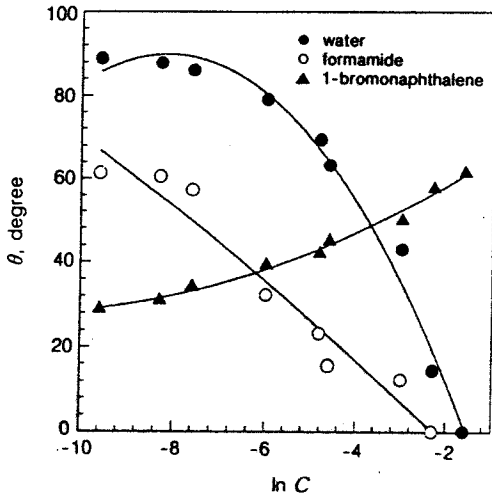
적심상수  $c$  값을 사용하여 분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 SDS 수용액과의 계산된 접촉각은 계면활성제 SDS 수용액의 CMC까지는 천천히 감소하다가, CMC이상에서는 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한, 분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 양이온 계면활성제 CTABr 수용액과의 접촉각을 계산하였다. 이 결과로부터 계면활성제 수용액에 따른 분체 PMMA와 PVC의 접촉각 감소 현상을 알 수 있었는데, 이는 계면활성제 분자가 고체 표면에 흡착함으로써 소수성 고분자 표면이 물과의 상호작용이 증가하는 친수성 표면으로 변화하기 때문으로 해석되어진다. 분체 aluminum과 농도에 따른 음이온 계면활성제 SDS 수용액과의 접촉각은 계면활성제의 농도가 증가할수록 기울기가 감소하였으며, 접촉각은 계면활성제 수용액의 CMC까지는 천천히 감소하나, CMC 이상에서는 급격히 증가하였다. 이로부터 계면활성제 SDS 수용액의 CMC 이상에서 친수성 aluminum표면이 물과의 상호작용이 감소하는 소수성 표면으로 변화하였음을 알 수 있다.<sup>4</sup>



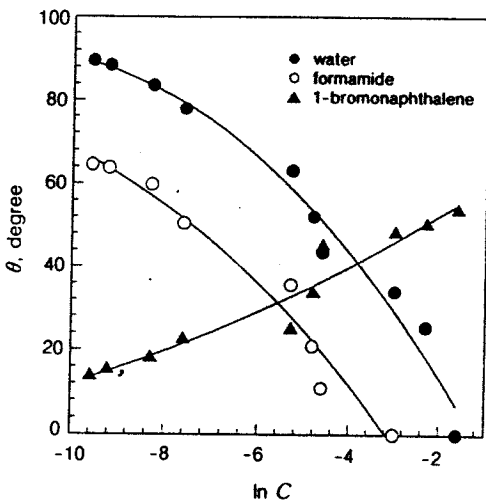
**Figure 2.** The wetting results of the PMMA powders, of which surfaces are adsorbed by SDS with different concentrations in aqueous solutions (symbols : Experimental values ; line : Calculated values from Eq. (2)).

계면활성제가 흡착된 분체 PMMA와 PVC의 접촉각. 농도에 따른 계면활성제 SDS를 흡착시킨 분체 PMMA와 PVC에 대해 물, formamide와 1-bromonaphthalene과의 접촉각을 계산하였다. 분체 PMMA/ SDS와 PVC/SDS의 적심상수  $c$ 는 계면활성제 SDS의 흡착으로 인해 표면이 친수성으로 전환되기 때문에 완전 적심 액체로 핵산 대신 극성 액체인 에탄올을 사용하여 결정하였다.

분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS의 적심상수  $c$ 와 시간에 따른 액체의 적심질량 변화로부터 식 (2)에 의해 접촉각을 계산하였다. 분체 PMMA/SDS와 물과의 시간에 따른 액체의 적심질량 변화 관계를 Fig. 2에 나타내었으며, Fig. 3과 Fig. 4에 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS에 대한 물, formamide와 1-bromonaphthalene과의 접촉각을 나타내었다. 그림에서 보이듯이 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS에 대해 SDS의 농도가 증가할수록 물과 formamide와의 접촉각은 감소하고, 높은 농도에서 완전 적심이 이루어지며, 비극성 액체인 1-bromonaphthalene과의 접촉각은 증가하고, 적심은 점차 어려워짐을 알 수 있다. 이로부터 계면활성제 SDS의 흡착으로 인해 분체 PMMA와 PVC표면이 소수성에서 친수성으로



**Figure 3.** The contact angles of the PMMA powders, of which surfaces are adsorbed by SDS with different concentrations in aqueous solutions, in water, formamide, and 1-bromonaphthalene.



**Figure 4.** The contact angles of the PVC powders, of which surfaces are adsorbed by SDS with different concentrations in aqueous solutions, in water, formamide, and 1-bromonaphthalene.

변환되었음을 알 수 있다.

분체 PMMA와 PVC와 농도에 따른 계면활성제 SDS 수용액과의 접촉각과 계면활성제 SDS를 흡착시킨 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS와 물과의 접

촉각을 비교하였다. Fig. 3과 Fig. 4로부터 계면활성제 SDS 수용액의 CMC ( $8.12 \times 10^{-3}$  mole/L,  $\gamma_{LV} = 29.8$  mN/m)에서 분체 PMMA와 PVC와 SDS 수용액과의 접촉각은 각각  $73.0^\circ$ 와  $85.4^\circ$ 이며, 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS와 물은 각각  $69.4^\circ$ 와  $52.0^\circ$ 임을 알 수 있다. 계면활성제 SDS를 흡착시킨 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS와 물과의 접촉각이 더 작은 값을 얻었는데, 이는 소수성 고체 표면 바깥 쪽으로 이미 계면활성제 SDS의 극성기인 dodecyl sulfate ( $DS^-$ ) 이온들이 흡착되어 표면의 일부분이 친수성으로 변환됨으로써 고체 표면에 대한 물분자들의 흡착속도가 증가하며, 따라서 충전관 내의 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS를 적시는 물의 적심 속도가 증가하였기 때문이다. 이로 인해, 고체 표면에 대한 물의 흡착 및 적심 속도는 계면활성제 SDS의  $DS^-$  이온들의 흡착이 진행되면서 친수성으로 변환되는 분체 PMMA와 PVC표면에서보다 계면활성제 SDS를 흡착시켜 친수성으로 변환된 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS표면에서 더 빠름을 알 수 있다. 이로부터, 고체 표면에 대한 계면활성제 분자들의 흡착 정도에 따라 액체와의 접촉각과 고체 표면의 성질이 달라짐을 알 수 있다.

**임계표면장력.** 일반적으로 임계표면장력 ( $\gamma_c$ )은 고체와 액체의 접촉각으로부터 Zisman plot ( $\cos \theta$  vs.  $\gamma_{LV}$ )에서 결정되어진다.<sup>15-18</sup>  $\gamma_c$ 는 고체와 접촉각 측정에 사용된 유기액체들의 적심 정도와 분자 구조와 성질에 따라 달라진다. Fig. 5와 6에 액체의 표면장력 값과 이로부터 계산된 접촉각으로 Zisman plot을 나타내었다. 그림으로부터 외삽에 의해 얻은 분체 PMMA, PVC와 PV<sub>2</sub>F의  $\gamma_c$ 를 Table 3에 나타내었다. 이들 값으로부터 분체 PMMA와 PVC에 대해 메탄올을 사용했을 때보다 에탄올을 사용했을 때 더 큰  $\gamma_c$ 값을 얻었는데, 이는 에탄올이 PMMA와 PVC에 더 잘 흡착됨을 의미한다. 한편, 메탄올 수용액과 에탄올 수용액으로부터 얻은  $\gamma_c$ 는 유기액체들로부터 얻은 값보다 더 작았는데, 이는 수용액 중의 알코올의 알킬기 분자들이 소수성의 고체 표면에 흡착 배열하고 물과의 상호작용을 증가시키는 것으로 해석할 수 있으며, 이로부터 접촉각이 감소하고 따라서  $\gamma_c$ 값도 상대적으로 감소하게 되는 것으로 보인다. 또한, 이 결과로부터  $\gamma_c$ 는 고체의 분자 구조에 의존하며,

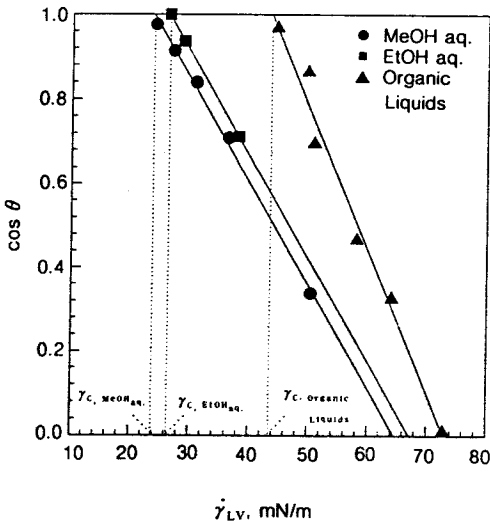


Figure 5. A Zisman plot for the PMMA powder samples.

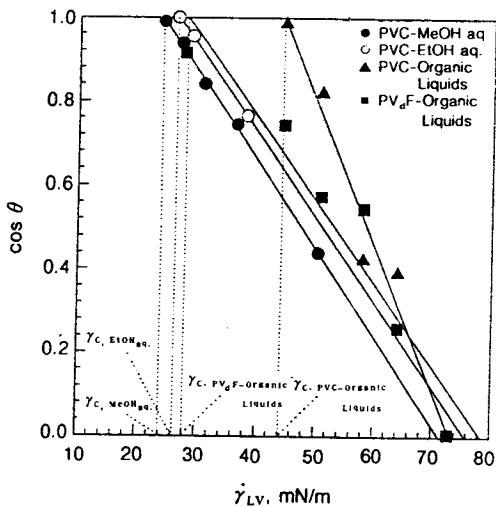


Figure 6. A Zisman plot for the PVC and PV<sub>d</sub>F powder samples.

분체의 접촉각 측정으로부터 Zisman Plot에 의해 고분자 분체의 임계표면장력을 구하면, organic liquid에서 탄화수소기로 구성된 고분자 분체의  $\gamma_c$ 는 43.0~45.0 mN/m이며, CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>의 분자 구조를 가진 고분자 분체의  $\gamma_c$ 는 약 28.0 mN/m 값을 가진다.

계면활성제가 흡착된 시료 분체의 표면자유에너지 ( $\gamma_s$ ) 결정. 일반적으로 고체의 표면 특성을 결정짓기

Table 3. Critical Surface Tensions Estimated by Zisman Plot for the PMMA, PVC, and PV<sub>d</sub>F Powder Samples

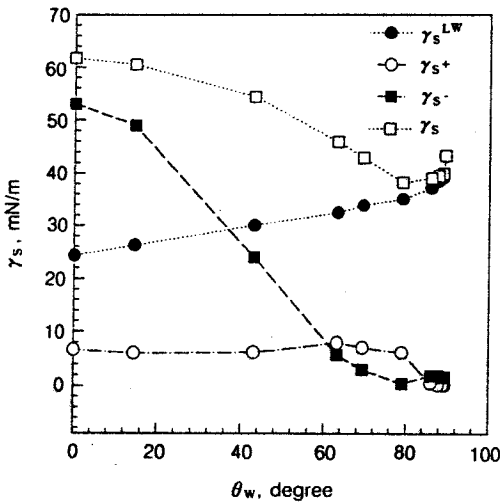
polymer powders	critical surface tension, $\gamma_c$ (mN/m)		
	methanol aq.	ethanol aq.	organic liquids
PMMA	24.2	26.9	43.5
PVC	23.8	26.8	44.2
PV <sub>d</sub> F	-	-	27.7

위해서 표면자유에너지,  $\gamma_s$ 가 사용된다.  $\gamma_s$ 는 침잠열 (heat of immersion), 흡착 (adsorption), 제타전위 (zeta potential)와 접촉각 (contact angle)과 같은 방법으로부터 결정되는데, 이 중 고체와 액체의 표면 자유에너지 ( $\gamma_s$ ,  $\gamma_{LV}$ )를 고체-액체 계면자유에너지 ( $\gamma_{SL}$ )와 접촉각의 함수로 표현한 Young식을 기본으로 하는 접촉각 측정 방법이 가장 많이 사용되어지고 있다.<sup>7,9</sup> 농도에 따른 계면활성제 SDS 수용액을 흡착시킨 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS 표면의 특성 변화를 살펴보기 위해 물, formamide와 1-bromonaphthalene과의 접촉각으로부터  $\gamma_s$ 를 결정하였다. 그러나, 액체의 표면자유에너지가 두 성분으로 나누어진다는 성분분리 이론을 근거로 하여 Wu에 의해 제안된 기하평균식으로부터  $\gamma_s$ 와 그 성분값들을 결정하였으며, 식 (3)과 같다.

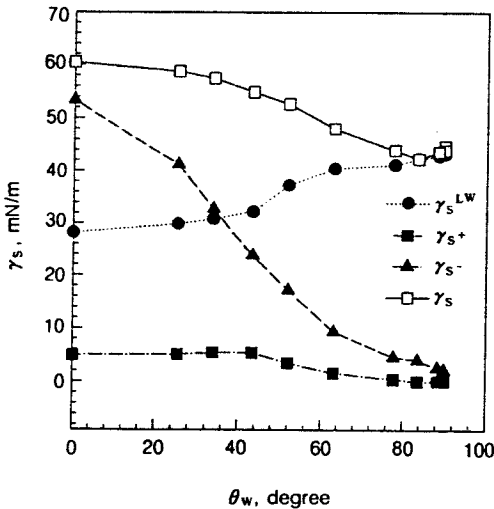
$$\gamma_{LV} (\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_{LV}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \cdot \gamma_{LV}^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \cdot \gamma_{LV}^+} \quad (3)$$

여기서, 첨자 LW는 Lifshitz-van der Waals, +는 전자-공여체, -는 전자-수용체값들이다.<sup>7,9,19</sup> 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS에 대해 물, formamide와 1-bromonaphthalene과의 측정된 접촉각으로 식 (3)을 사용하여 계산된  $\gamma_s^{LW}$ ,  $\gamma_s^+$ 와  $\gamma_s^-$  값을 물과의 접촉각에 따라 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이 물과의 접촉각이 감소할수록  $\gamma_s^{LW}$ 는 감소하고  $\gamma_s^+$ 는 증가하다가 일정한 값을 가지는 반면,  $\gamma_s^-$ 는 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 계면활성제 분자의 흡착으로 인해 소수성 고체 표면에 수산기의 수가 증가함으로써 친수성으로 변화되었음을 나타낸다.





**Figure 7.** The surface free energy calculated from Eq. (3) for the PMMA powders, of which surfaces are adsorbed by SDS with different concentrations in aqueous solutions as a function of contact angle with water.



**Figure 8.** The surface free energy calculated from Eq. (3) for the PVC powders, of which surfaces are adsorbed by SDS with different concentrations in aqueous solutions as a function of contact angle with water.

상호작용 자유에너지. 고체 표면과 계면활성제 분자들간에는 Lifshitz-van der Waals (LW) 힘, 산-

염기(acid-base : AB) 힘 및 정전기적 (electrostatic) 힘에 의해 상호작용이 일어난다. LW 상호작용은 항상 인력이 작용하나, AB와 정전기적 상호작용은 인력과 반발력이 동시에 작용할 수 있다. 고체의 물상을 통과하는 계면활성제 SDS의  $DS^-$  이온들의 LW 힘과 AB 힘에 의한 상호작용 자유에너지 ( $\Delta G_{1W2}$ )는 식 (4)와 같이 표현되어진다.<sup>19-22</sup>

$$\Delta G_{1W2} = \Delta G_{1W2}^{LW} + \Delta G_{1W2}^{AB} \quad (4)$$

여기서,  $\Delta G^{LW}$ 는 LW 힘에 의해 야기되는 자유에너지,  $\Delta G^{AB}$ 는 AB 힘에 의해 야기되는 자유에너지이며, 아래첨자 1, 2와 W는 각각 고체, SDS와 물상을 나타낸다.

Van Oss 등은 식 (4)의  $\Delta G_{1W2}^{LW}$ 와  $\Delta G_{1W2}^{AB}$ 를 각각 식 (5)와 같이 나타내었다.<sup>19-22</sup>

$$\begin{aligned} \Delta G_{1W2}^{LW} = & (\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_2^{LW}})^2 - (\gamma_1^{LW} - \sqrt{\gamma_W^{LW}})^2 \\ & - (\sqrt{\gamma_2^{LW}} - \sqrt{\gamma_W^{LW}})^2 \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1W2}^{AB} = & 2[\sqrt{\gamma_W^{AB}} \cdot (\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_W^-}) \\ & + \sqrt{\gamma_W^-} \cdot (\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_W^-}) \\ & - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+}] \end{aligned} \quad (5b)$$

식 (5)에서 고체 PMMA, PVC와 aluminum, SDS와 물에 대한 각각의  $\gamma^{LW}$ ,  $\gamma^+$ 와  $\gamma^-$  값을 사용하여 물상을 통과하는 SDS와 PMMA, PVC와 aluminum과의 값을 계산하였다. PMMA, PVC와 aluminum의  $\Delta G_{1W2}$  값은 식 (3)으로 계산된 값들의 평균치 (PMMA :  $\gamma_s^{LW}=34.5$ ,  $\gamma_s^+=0.28$ ,  $\gamma_s^-=5.36$ , PVC :  $\gamma_s^{LW}=40.6$ ,  $\gamma_s^+=0.32$ ,  $\gamma_s^-=1.15$ , Aluminum :  $\gamma_s^{LW}=3.17$ ,  $\gamma_s^+=80.9$ ,  $\gamma_s^-=22.5$ )를 사용하였으며, 물의  $\gamma_{LV}^{LW}$ ,  $\gamma_{LV}^+$ 와  $\gamma_{LV}^-$  값은 문헌치들<sup>9</sup> 사용하였다.

Van Oss와 Constanzo는 계면활성제 SDS의 표면 자유에너지를 polar head와 hydrocarbon chain의 두 부분으로 나누어 결정하였으며, SDS의 hydro-

**Table 4. Values of the  $\gamma_s^{LW}$ ,  $\gamma_s^+$ , and  $\gamma_s^-$  Components for the SDS Solid, in mN/m**

solid	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s$
SDS <sup>a</sup> -polar head	27.1	0.76	42.6	11.4	38.5
SDS <sup>b</sup> -hydrocarbon chain	23.8	0	0	0	23.8

<sup>a</sup> Calculated from Eq. (3) using the contact angle for water, glycerol, and diiodomethane taken from literature.<sup>21</sup>

<sup>b</sup> The values taken from literature.<sup>21</sup>

carbon chain에 대한 표면자유에너지는 n-decane과 같은 값을 가진다고 간주하였다.<sup>22</sup> 또한, 그들은 DS<sup>-</sup> 이온들의 polar head에 대한  $\gamma_s^{LW}$ ,  $\gamma_s^+$ ,  $\gamma_s^-$ ,  $\gamma_s^{AB}$ 와  $\gamma_s$ 값들은 유리 판 위에 형성된 SDS필름에서 측정된 접촉각으로 계산하였다. 이 계에 대해 접촉각은 물은 46.0°, glycerol은 56.0°이며, diiodomethane은 47.3°를 얻었다. 문헌치<sup>22</sup> 접촉각을 사용하여 식 (3)으로부터 SDS의  $\gamma_s^{LW}$ ,  $\gamma_s^+$ 와  $\gamma_s^-$ ,  $\gamma_s^{AB}$ 와  $\gamma_s$ 값을 계산하여 Table 4에 나타내었다. 또한, 이 값들로부터 식 (4)와 식 (5)에서 계산된  $\Delta G_{1W2}^{LW}$ ,  $\Delta G_{1W2}^{AB}$ ,  $\Delta G_{1W2}$ 값을 Table 5에 각각 나타내었다.

Table 5에서 보듯이 PMMA와 PVC의  $\Delta G_{1W2}$ (1)와  $\Delta G_{1W2}$ (2)를 비교해 보면, hydrocarbon chain과의 인력이 더 큰 영향을 미치는데, 이로부터 소수성인 PMMA와 PVC 표면이 SDS의 hydrocarbon chain과 더 많은 상호작용을 일으킴을 알 수 있다. PMMA와 PVC표면과 SDS사이의 상호작용 자유에너지,  $\Delta G_{1W2}$ 는 LW 힘에 의해 야기되는  $\Delta G_{1W2}^{LW}$  보다 AB 힘에 의해 야기되는  $\Delta G_{1W2}^{AB}$ 에 의해서 더 많은 영향을 받는다. 또한, PMMA와 PVC 표면에 형성된 SDS필름은 LW 힘에 의해 물상 내부에 있는 PMMA와 PVC입자간의 인력으로 야기되는 상호작용을 감소시키며, AB 힘으로 야기되는 상호작용은 증가시킴을 알 수 있다. PMMA와 PVC에 대해  $\Delta G_{1W2}$ (1)과  $\Delta G_{1W2}$ (2)는 모두 음의 값을 가지는데, 이는 물상에서 PMMA와 PVC와 SDS의 polar head와 hydrocarbon chain간에는 인

력에 의한 상호작용만이 야기됨을 알 수 있다. Aluminum과 계면활성제 SDS와의  $\Delta G_{1W2}$ (2)는 양의 값을 가지는데, 이는 SDS의 hydrocarbon chain 부분과 aluminum간에는 상호작용이 잘 일어나지 않음을 나타낸다. 또한, aluminum에 대해  $\Delta G_{1W2}$ (1)는 인력이 작용하는 반면,  $\Delta G_{1W2}$ (2)는 반발력이 작용함을 알 수 있다. 따라서, 결정된  $\Delta G_{1W2}$ 값으로부터 PMMA와 PVC는 계면활성제 SDS와의 적심성이 비슷하고, aluminum은 PMMA와 PVC의 표면과 상반되는 성질을 가짐을 알 수 있다. 따라서, 물상을 통과하는 계면활성제와 고체간의  $\Delta G_{1W2}$ 값을 결정함으로써 고체와 계면활성제간의 적심성과 표면 특성을 예측할 수 있다.

### 결론

농도에 따른 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과 이온성 계면활성제 SDS와 CTABr 수용액의 흡착으로 인한 분체 형태의 고분자 PMMA, PVC, PV<sub>d</sub>F와 금속 aluminum분체의 표면 특성 변화를 wicking법으로 접촉각 측정 실험을 수행하였다. 메탄올과 에탄올 수용액의 물분율이 감소하면 액체의 표면장력 값이 감소하고 분체 PMMA와 PVC와의 접촉각도 감소함을 알 수 있었다. 분체 PMMA와 PVC와 계면활성제 SDS와 CTABr 수용액과의 접촉각은 계면활성제 수용액의 CMC까지는 서서히 감소하다가 CMC 이상의 높은 농도에서는 급격히 감소하였는데, 이로부터 계면활성제 분자가 고체 표면에 흡착함으로써 소수성 고분자 표면이 물과의 상호작용이 증가하는 친수성 표면으로 변화하였음을 알 수 있었다. 분체 PMMA, PVC와 PV<sub>d</sub>F에 대해 메탄올 수용액, 에탄올 수용액과 표면장력 값이 각기 다른 유기액체들과의 접촉각으로 Zisman plot( $\cos \theta$  vs.  $\gamma_{LV}$ )로부터 고체의 표면특성을 결정짓는 임계표면장력( $\gamma_c$ )을 결정하였으며, 이로부터 수용액 중의 알코올의 알킬기

**Table 5. Values of the Interaction Free Energy Between Solid and SDS Through Water, in mN/m**

solid powders	$\Delta G_{1W2}^{LW}$ (1)	$\Delta G_{1W2}^{AB}$ (1)	$\Delta G_{1W2}$ (1)	$\Delta G_{1W2}^{LW}$ (2)	$\Delta G_{1W2}^{AB}$ (2)	$\Delta G_{1W2}$ (2)
PMMA	-1.32	-25.8	-27.1	-0.52	-73.3	-73.8
PVC	-1.83	-19.7	-21.6	-0.72	-85.5	-86.2
Aluminum	3.10	-14.2	-11.1	1.21	36.8	38.0

분자들이 소수성의 고체 표면에 흡착배열하고 물과의 상호작용을 증가시켜 접촉각과  $\gamma_c$  값을 상대적으로 감소시킴을 알 수 있었다. 농도에 따른 계면활성제 SDS 수용액을 흡착시킨 분체 PMMA/SDS와 PVC/SDS의  $\gamma_s$ 와 그 성분 값을 결정하였다. 이로부터 계면활성제 분자의 흡착으로 인해 소수성 고체 표면에 수산기의 수가 증가함으로써 친수성으로 변화되었음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. I. 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. S. B. Rho and M. A. Lim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 177 (1998).
5. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", Wiley, NY, 1982.
6. E. W. Washburn, *Physical Review*, **17**, 273 (1921).
7. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", p. 148, Dekker, NY, 1982.
8. "K-12 User manual", ch.7, KRUSS GmbH, Hamburg, 1993.
9. C. J. van Oss, "Interfacial Forces in Aqueous Media", Dekker, NY, 1994.
10. S. B. Rho and M. A. Lim, *J. of Korean Ins. Chem. Eng.*, **36**, 215 (1998).
11. P. H. Elworthy and K. J. Mysels, *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 331 (1966).
12. E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, "Interaction of Surfactants with Polymer and Proteins", CRC Press, US, 1993.
13. "Introduction Manual for Contact Angle Meter Model CM-MICRO", p. 2-9, Tanteq Inc., Schaumburg, 1996.
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, Kyoto, 1993.
18. K. A. Matis, "Flotation Science and Engineering", Dekker, NY, 1995.
19. C. J. van Oss and R. J. Good, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **9**, 355 (1988).
20. C. J. van Oss and R. J. Good, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **11**, 75 (1990).
21. B. Janczuk, M. L. Gonzalez-Martin, J. M. Bruque, C. Dorado-Calasanz, and J. Moreno Del Pozo, *J. Colloid Interface Sci.*, **176**, 1 (1990).
22. B. Janczuk, J. M. Bruque, M. L. Gonzalez-Martin, and E. Romain-Gialan, *Colloid Surfaces*, **93**, 103 (1995).