

피타고라스 원리를 이용한 정적 접촉각 정밀 각도 측정방법

최진영 · 권동준 · 왕작가 · 신평수 · 박종만[†]

경상대학교 나노·신소재융합공학과, 공학연구원
(2014년 3월 11일 접수, 2014년 5월 8일 수정, 2014년 5월 12일 채택)

Precise Static Contact Angle Measurements Using Pythagolas Rule

Jin-Yeong Choi, Dong-Jun Kwon, Zuo-Jia Wang, Pyeong-Su Shin, and Joung-Man Park[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received March 11, 2014; Revised May 8, 2014; Accepted May 12, 2014)

요약: 피타고라스 원리를 이용하면 특정 도형이 보유하고 있는 각도에 대한 계산이 용이해진다. 정적 접촉각 평가방법을 이용할 경우 용액과 고체 물체간의 접촉각의 수치 계산이 가장 중요한 부분이다. 용액과 고체 표면이 이루는 각도 측정을 용이하게 하기 위해서 접촉각을 계산하는 방법을 규격화하는 방법과 접촉각 평가에 따른 실험적 변수 최소화 조건을 마련하였다. 접촉각 실험을 위한 용액의 직경에 따른 접촉각의 각도 계산 오차를 분석하고, 최적의 물방울 직경은 1 mm임을 확인하였다. 피타고라스 원리를 이용한 접촉각 측정방법은 전진각과 후진각을 확인하는데 사용할 수 있으며, 소수성 및 친수성 표면을 분석하는데 적용이 가능하였다. 궁극적으로 일반적인 접선 기기를 통한 각도 계산 결과보다 피타고라스 원리를 이용하여 접촉각 각도 계산을 실시할 경우 비교적 정확한 접촉각 계산 결과를 확인할 수 있었다.

Abstract: Pythagolas rule was used for investigation of static contact angle in particular figures. Static contact angle measurement was important to evaluate the wettability between solid and liquid. Optimum measurement method and standardization of calculation for static contact angle were investigated for practical application. Optimum diameter of droplet for static contact angle measurement was confirmed as 1 mm. Contact angle measurement using Pythagolas rule was also used to calculate advancing, receding angle and wettability of different surface condition. At last, it was concluded that the Pythagolas rule method was more accurate than general lineation method for static contact angle measurement.

Keywords: static contact angle, wettability, hydrophilic, hydrophobic, Pythagolas principle

1. 서 론

순수 재료를 이용하여 다양한 분야에 두 가지 이상의 재료를 혼합한 이종재료가 다양하게 사용된다[1]. 고분자 재료의 경우 사출이나 압출과정을 가지면서 2 가지 종류의 재료 간 혼합이 발생되기도 하며, 고분자 재료의 미관을 꾸미기 위하여 도료 고분자와 기지 고분자 간의 흡착으로 새로운 제품이 생성되기도 한다. 이처럼 두 가지 재료에 대한 혼합 및 결합을 사전에 분석하여 재료와 재료 간의 계면을 분석하는 평가방법이 중요하다[2].

계면을 이루고 있는 이종재료의 전체 물성은 계면의 강도에 의해서 좌지우지된다. 계면의 결합력을 분석하기 위해서는 기계적 평가방법과 열역학적 평가방법이 존재한다[3,4]. 기계적 평가방법은 주로 재료와 재료가 이루는 계면에 대한 전단응력을 확인하는 방법이 일반적이다. 접착재료나 필름과 필름 간의 흡착에 있어서 T-peel 실험과 같은 방법을 이용하여 계면에서 존재하는 응력 또는 힘의 정도를 분석하여 계면 상태를 분석한다[5]. 기계적 평가방법은 산업에서 제품을 제조할 경우 제품에 대한 응력 해석을 시도할 때 중요한 요소로 기계적인 물성을 확보할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 시편을 제조하고, 실제 강도를 분석하기 위한 조건들을 최소화하여 분석하기 위해서

[†]Corresponding author: Joung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

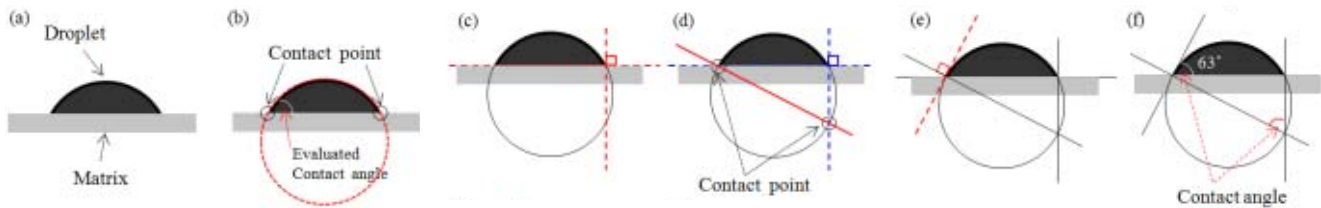


Figure 1. Static contact angle measurement on hydrophilic surface by Pythagoras rule.

소정의 비용과 시간이 소요된다.

열역학적 평가방법은 재료가 가지고 있는 표면에너지 값을 이용하여 두 재료 간의 계면 상태를 예측하는 평가방법이다. 실제로 시편의 상태를 기계적인 수치로 나타내기에는 어려움이 존재하지만, 간단한 수식을 인용하여 고체 시료의 표면에 극성 및 비극성의 용매를 이용하여 물방울과 고체 시료간의 각도를 계산하여 쉽게 재료 및 계면 상태를 분석할 수 있다. 주로 젖음성 평가방법이 가장 쉽게 활용되며, 젖음성 평가방법은 동적 접촉각 평가방법과 정적 접촉각 평가방법 2가지로 나뉜다[6-10]. 고체 시료를 고정시키고 용액의 물방울을 고체 시료 위에 떨어뜨리는 방법이 정적 접촉각 실험방법이다. 반대로 고체시료를 상하로 움직여서 용액 속으로 넣었다 빼면서 발생하는 용액에 가해진 하중을 데이터로 확보하여 각도를 계산하는 동적 접촉각 평가방법이 있다.

학문적인 가치를 본다면 동적 접촉각 평가방법이 매우 가치가 있다. 고체시료가 용액 내로 삽입되면서 발생하는 부력과 재료가 가지는 무게에 따른 영향 및 재료 표면에 발생된 거칠기의 차이에 따른 응력 신호 데이터의 변화도 분석 등 재료의 상태를 설명하는데 동적 접촉각 평가방법은 정적 접촉각 평가방법에 비해 많은 실험적 결과를 도출한다[11-13]. 하지만 데이터를 분석하고 데이터에 대한 실험적 오차를 최소화하기 위해서는 많은 노하우가 필요한 평가방법이기 때문에 산업에서 활용하기에는 애로사항이 존재한다.

정적 접촉각 평가방법의 경우, 동적 접촉각 평가방법과 반대로 실험 평가 방법과 평가 결과는 단순하다. 하지만 확보하는 데이터 결과가 단순히 용액과 고체 시료 간의 각도만을 얻는다는 점에서 젖음성 평가만을 진행하기에 학문적 가치보다는 산업적 응용이 높은 평가방법이다[14]. 정적 접촉각 평가에 대한 가장 큰 문제는 용액과 고체 시료가 이루는 각도에 대한 측정이다. 용액과 고체 시료가 구성하는 접점의 선 굵기 작업에서 오차가 가장 많이 발생되며, 이러한 점은 실험하는 사람의 기호에 따라 결과가 변화됨을 의미한다. 또한 물방울의 크기에 따라 물방울에 가해지는 중력의 변화와 물방울 직경 향상에 따른 고체 표면과 물방울 간의 접촉면적 확대에 대해서 평가가

애매해지기도 한다. 정적 접촉각의 식이다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

식 (1)에서는 표면에너지이며 S 는 고체, L 은 액체, V 는 기체이며 $\cos \theta$ 의 경우 지지재료와 물방울의 각을 나타낸다. Young's equation식에서 중요한 부분은 $\cos \theta$ 를 정확하게 측정해야 보다 정확한 값을 구할 수 있다.

본 연구에서는 정적 접촉각 평가방법에 대한 전반적인 변수에 대한 기초연구를 진행하며, 접촉각 측정에 대한 오류를 최소화 시킬 수 있는 피타고라스 원리를 이용한 각도 계산법을 고안하였다. 접점에 대한 명확한 설정과 그에 따른 용액과 고체 시료간의 접촉각을 측정할 수 있었으며, 전진각 및 후진각에 대한 평가와 기울기가 존재할 경우의 접촉각 평가 등에 피타고라스 원리를 이용한 접촉각 측정방법을 적용하여 향후 정적 접촉각 평가방법에 대한 각도 계산 오류를 최소화하는 방법을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구를 진행하기 위해 USB형 반사 현미경(AM7013M-Fit, 디노라이트, 대만)을 이용하여 접촉각 촬영을 시도하였다. 고체 시편에 대해서는 초소수성 표면을 확인하기 위해 나뭇잎과 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF, 시그마알드리치, 미국)를 활용하였으며, 친수성 표면을 확인하기 위해 폴리프로필렌(롯데케미칼, 한국) 팔렛을 핫프레스로 성형한 필름을 이용하였다. 접촉각 측정을 위한 물방울의 직경 크기에 따른 영향을 분석하기 위해 다이사이클로펜타디엔(METTON, 립텍, 일본) 수지를 경화시킨 시편을 이용하여 분석하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 피타고라스 원리를 이용한 친수성 접촉각 측정

피타고라스 원리를 이용하여 친수성 접촉각을 측정하는 방법은 Figure 1과 같다. Figure 1(a)에서 (f)까지가 접촉각을 계산하기 위한 순서이다. 우선 접선의 오

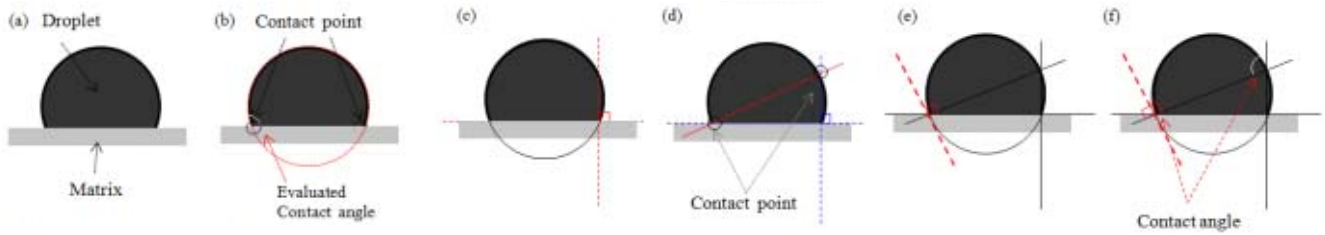


Figure 2. Static contact angle measurement on hydrophobic surface by Pythagoras rule.



Figure 3. Static contact angle of polyvinylidene fluoride plate; (a) original photo, (b) normal method, (c) Pythagoras rule method.

류를 최소화하기 위해 용액의 물방울을 최소 크기로 고체 표면에 떨어뜨린다. 이후 물방울이 나타내는 원형을 물방울 위에 그리고, 고체 기지재료와 접촉하는 접점을 확보한다. 이후 계산하고자 하는 접촉각의 반대편 접점에서 90°로 수직, 수평 선을 그어 Figure 1(d) 단계와 같이 Figure 1(b) 단계에서 그어놓은 원형과 접하는 접선을 확보한다. 이후 Figure 1(e)와 같이 다시 90도 각도에 맞게 선을 긋는다. Figure 1(f)와 같이 피타고라스 원리를 이용한 접촉각 평가방법의 핵심은 엇각이 나타내는 점이 바로 계산하고자 하는 접촉각의 각도라는 점이다. 접촉각을 측정하기 위한 용액에 대한 조성이 원형에 가까울 경우 Figure 1과 같이 접촉각을 측정하며, 중력에 의하여 물방울이 퍼질 경우 타 원과 같은 형상을 나타낼 경우가 있다. 이럴 경우 접촉각 측정 부분에 가장 근접한 원호를 접촉시켜 Figure 1과 같은 원리로 선을 긋는다. 보통 정적 접촉각의 좌, 우 접촉각의 크기는 동일하나, 표면이 거친 상태인 시편을 분석할 경우 좌, 우 결과가 다를 수 있다. 이럴 경우 피타고라스 원리를 이용하는 접촉각 측정방법을 2번 이용하여 접촉각을 계산해야 한다. 또한 접촉각에 대한 기울기가 존재할 경우도 원을 2번 그려 좌, 우에 대한 접촉각 변화를 계산하여야 한다.

2.2.2. 피타고라스 원리를 이용한 소수성 접촉각 측정

피타고라스 원리를 이용하여 친수성과 마찬가지로 접촉각을 측정할 수 있다. 하지만 친수성과 다르게 소수성은 수지의 표면에 형성되는 물방울의 크기가 커지기 때문에 Figure 1의 친수성 기지재료일 경우와 동일하지만 미묘한 차이를 보인다. 친수성과 동일하게 물방울에 Figure 2(a)와 같이 원을 그리고 Figure 2(b)

와 같이 물방울과 기지재료 사이에 접선을 그린다. Figure 2(a)와 Figure 2(b)와 같이 원을 그리고 접선을 그릴 경우 Figure 2(c)와 같이 접선이 위쪽 방향으로 형성되게 된다. 그리고 Figure 2의 (d)처럼 접점에서 물방울과 수지의 접점으로 직선을 피타고라스의 정의에 맞게 그리게 되면 Figure 2(e)와 같은 선을 그을 수 있게 된다. 그리고 기지재료와 물방울 간의 사이의 접선과 Figure 2(e)의 선을 이용하여 각을 측정하게 되면 오차범위가 줄어든 최적의 기울기를 그을 수 있으며 이 각을 측정하게 되면 가장 오차범위가 적은 물방울과 수지 간의 정적 접촉각을 측정할 수 있게 된다.

3. 결과 및 토의

3.1. 일반적인 정적 접촉각 측정방법과 피타고라스 원리를 이용한 정적 접촉각 측정방법의 비교

Figure 3는 동일한 접촉각 사진에 대해서 접촉각 측정에 대한 차이가 존재함을 확인한 결과이다. Figure 3(b)의 결과와 같이 선을 임의로 선정하게 될 경우 각도의 차이는 매우 크게 나타난다. 특히 Figure 3의 결과와 같이 용액과 고체 표면과의 접촉상태가 균일하게 확인되지 못하는 경우 더욱 더 각도 계산에 오류를 범하게 된다.

Figure 3(c)와 같은 경우는 용액이 떨어진 상태가 원형의 상태라고 가정하고 물방울의 주변을 원으로 그림을 그리게 된다. 고체 표면과 원형이 접하는 부분을 접점이라고 가정하게 된다면, 접점에 대한 설정이 용이해졌기 때문에 Figure 1과 같은 피타고라스 원리를 이용한 접촉각 측정 방법을 이용하여 원하는 접촉각을 계산할 수 있다. 실제로 Figure 3(b)의 결과와 Figure 3(c)의 결과를 통하여 볼 때 접촉각에 대한 차이가 약 5도 정도 발생되며, 이러한 각도 차이는 향후 접착 일이나 퍼짐 계수 등 접촉각을 이용하여 확인할 수 있는 열역학적 평가방법에 적용될 경우 큰 오차를 발생시키게 되는 요소가 된다.

3.2. 표면상태에 따른 정적 접촉각 측정

Figure 4은 표면 상태에 따른 접촉각 계산에 대한

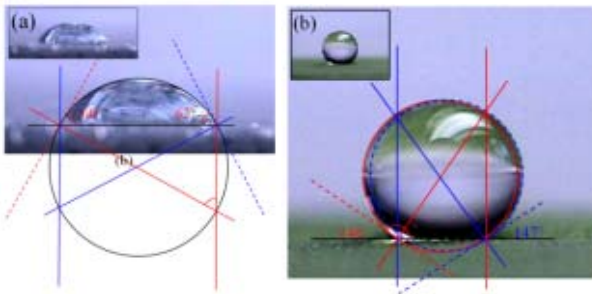


Figure 4. Static contact angle measurement on hydrophobic surface using Pythagoras rule.

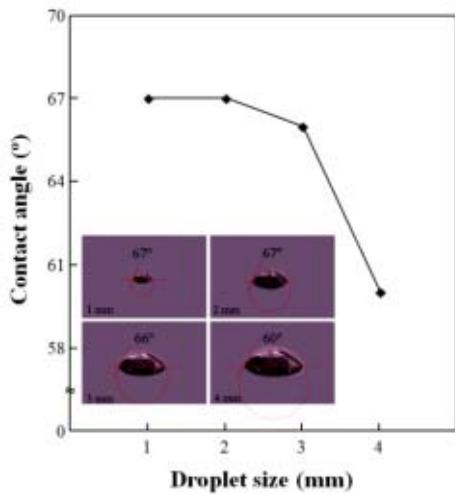


Figure 5. Static contact angle of Polypropylene with different droplet size.

결과를 나타낸 결과이다. 폴리프로필렌의 경우 60° 정도의 낮은 접촉각 각도를 확인할 수 있었다. 피타고라스 원리를 이용한 접촉각 측정방법을 보면 알 수 있듯이 원형을 그리는데 사진의 아래 부분으로 확대하여 각도 계산을 시도하여야 한다. 대략적으로 이렇게 원형을 그리되 사진 아래로 원형을 그리고 선을 긋고 할 경우 친수성과 같은 표면상태를 가진다고 설명할 수 있다.

Figure 4(b)는 초소수성 표면을 나타내는 결과이며, 이럴 경우는 Figure 3(a)와 다르게 원형을 사진 윗부분으로 그리게 된다. 원과 접하는 부분에 대한 결과를 정확하게 나타내기 위해서는 이러한 차이가 보이며, 사진 윗부분으로 그림을 그리게 된다면 소수성 표면을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

또한 Figure 4의 방법을 보면 물방울의 상태에 따른 영향으로 피타고라스 원리를 이용한 접촉각 측정방법에 대한 활용 방법에 차이가 있음을 확인하였다. 접촉각 측정에 있어서 좌, 우 접촉각의 변화를 관찰하는 것이 중요한 부분이다. 접촉각의 좌, 우 결과를 확인

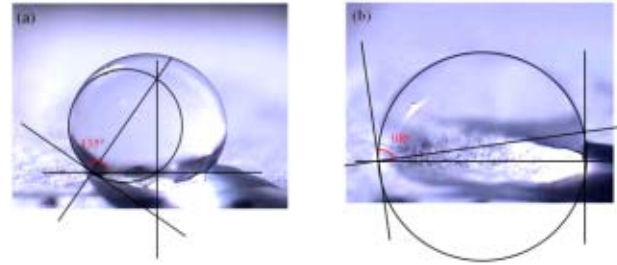


Figure 6. Static contact angle of electrospinning PVDF with different droplet size.

하기 위해서 원을 1개 그려서 분석하는 방법과 원을 2개 그려서 접촉각을 분석하는 방법이 있다. 원을 1개 그리는 방법은 용액에 대한 접촉각 형상이 원형과 같은 형상일 경우 사용할 수 있으며, 대부분의 경우 원을 1개만 그려도 접촉각 상태를 분석할 수 있다. 하지만 원을 2개 그려서 접촉각의 좌, 우 결과를 분석하는 경우는 용액의 부피가 커서 중력에 의하여 일그러지는 경우에 사용할 수 있으며, Figure 1(b) 단계까지 진행하며, 용액과 고체 시료 간의 접점을 확인한 다음 접촉 점을 기준으로 원형을 2개 각각 그려 용액의 형상 일부분과 동일하게 원을 2개 그려서 접촉각을 분석한다. 접촉각에 따른 차이는 크게 3~5° 정도의 차이를 확인할 수 있었다.

3.3. 물방울의 크기에 따른 영향분석

Figure 5는 정적 접촉각 측정에 유의해야 할 변수 중 하나인 물방울 크기에 대한 결과이다. 물방울의 직경에 따라 접촉각을 측정하였고 물방울의 직경에 대한 경향을 확인하고자 하였다. 그래프와 같이 물방울을 1, 2, 3, 4 mm로 떨어뜨려 물방울의 크기 차이를 두어 사진 촬영 결과 표면에 대한 변수보다는 물방울 크기에 따른 중력의 영향으로 인한 물방울의 퍼짐 현상이 발생되었다. 하지만 이러한 상태는 친수성의 표면상태에서는 크게 나타나지 않았으며 소수성의 표면상태는 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 물방울이 클 경우 면적이 넓어지기 때문에 중력에 대한 영향이 더 클 것이며 물방울의 크기가 작으면 상대적으로 물방울 크기가 큰 물방울보다 중력의 영향을 조금 받기 때문이며 큰 물방울보다 각도의 변화가 적은 것을 확인하였다[15,16].

Figure 6과 같이 소수성 표면의 경우 물방울의 일그러짐이 더 쉽게 발생된다. 또한 재료에 대한 차이도 존재 하지만 접촉각 물방울의 직경 차이에 의해서 각도 변화가 크게 발생됨을 확인하였다. 따라서 소수성 표면에 접촉각 물방울을 1 mm로 촬영하여야 최적의 조건을 확보한다는 것을 알 수 있었다[17].

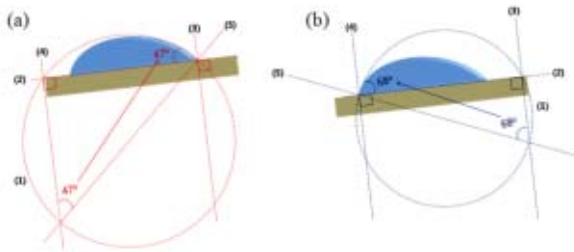


Figure 7. Model of contact angle measurement on slope surface : (a) receding angle, (b) advancing angle.

3.4. 기울기에 따른 접촉각 분석

폴리프로필렌의 기지재료에 물방울을 떨어뜨려 전진각과 후진각에 대해 측정해보았다. 그리고 전진각의 경우 80°가 나오는 것을 확인하였다. 그리고 후진각의 경우에 58°가 나오는 것도 확인할 수 있었다. 전진각과 후진각의 차이는 히스테리시스를 확인할 수 있는데 히스테리시스는 전진각에서 후진각의 뺀 값을 나타낸다. 히스테리시스가 낮을수록 표면상태가 양호하다는 것 또한 확인할 수 있다[17-22]. 폴리프로필렌의 경우 히스테리시스가 22°인 것을 알 수 있었다. 히스테리시스 각이 1°가 큰 영향을 줄 수 있는 변수가 될 수 있으며 보다 정확한 각의 개선이 필요하다. 이에 전진각과 후진각을 측정할 경우에도 피타고라스 원리를 적용시켰으며 그 결과 전진각과 후진각의 오차범위를 줄일 수 있는 점도 확인할 수 있었다.

4. 결 론

일반적으로 사용하는 정적 접촉각의 접촉각 측정을 할 경우에 오차가 크다는 것을 확인하였다. 이에 조금 더 오차범위를 줄이고 개선된 방향으로 연구를 진행하였고 그 결과 정적 접촉각을 보다 정확하고 신뢰성 있는 조건으로 개선시킬 수 있었다. 크게 친수성과 초소수성 표면을 비교하였으며 각각의 경우에 맞는 원호를 그린 후 접촉각을 측정할 수 있으며 표면이 다를 경우에 왼쪽 접촉각과 오른쪽의 접촉각이 다르므로 원호를 두 개를 그리면 양쪽 각 또한 정적 접촉각 측정에 별 문제가 되지 않음을 확인할 수 있었다. 그리고 물방울의 크기에 따라 정적 접촉각의 변화를 살펴보았다. 그 결과 2 mm 미만인 물방울의 크기가 가장 적합하다고 생각된다. 또한, 기울기에 따라 접촉각을 측정하였을 경우에도 피타고라스 원리를 이용한 방법을 통해 측정하여도 문제가 되지 않았다. 연구에서 설정한 방법들을 모두 종합하여 보았을 때 정적 접촉각의 오차범위를 기존의 정적 접촉각 측정방법보다 줄일 수 있는 것을 확인할 수 있었다.



Figure 8. Static contact angle of polypropylene on slope surface.

감사의 글

본 연구는 교육부가 지원하는 기초연구지원사업으로 수행된 것(2013R1A1A2058093)이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Bolzon and M. Talassi, *International Journal of Mechanical Sciences*, **77**, 130 (2013).
2. J. M. Park, T. Q. Son, J. G. Jung, S. J. Kim, and B. S. Hwang, *Journal of Adhesion and Interface*, **7**, 2 (2006).
3. D. Y. Mok, H. D. Shin, D. H. Kim, G. N. Kim, H. S. Moon, and I. S. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**, 2 (2013).
4. S. Wang, S. Dong, R. Zhang, H. Shao, and Y. Liu, *Process Biochemistry*, **49**, 237 (2014).
5. C. Spadaro, C. Dispenza, and C. Sunseri, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **28**, 211 (2008).
6. J. H. Jang, Z. J. Wang, G. K. Joel, G. Y. Gu, and J. M. Park, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 2 (2009).
7. J. M. Park, D. S. Kim, and S. R. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **3**, 2 (2002).
8. H. S. Joo, D. H. Lim, Y. J. Park, and H. J. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **6**, 1 (2005).
9. Y. Lu, N. Tang, R. Lian, J. Qi, and W. Wu, *International Journal of Pharmaceutics*, **465**, 25 (2014).
10. C. W. Lee, H. D. Cho, D. S. Kim, and W. B. Hwang, *Applied Surface Science*, **288**, 619 (2014).
11. Z. Zhou, J. Shi, H. H. Chen, S. R. Schafer, and C.

- L. Chen, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **71**, 593 (2014).
12. Y. Yamamoto, K. Tokieda, T. Wakimoto, T. Ito, and K. Katoh, *International Journal of Multiphase Flow*, **59**, 106 (2014).
13. L. M. M. Carmen, J. M. R. C. Francisco, A. C. V. Miguel, and A. R. V. Miguel, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **404**, 63 (2012).
14. D. Janssen, R. D. Palma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, *Thin Solid Films*, **515**, 1433 (2006).
15. O. A. Arturo, L. Facal, and I. Ion, *Chemical Engineering Science*, **58**, 2835 (2003).
16. X. Wang, Z. Yang, X. Shu, and J. Feng, *Powder Technology*, **235**, 1053 (2013).
17. D. G. Yu, C. W. Choi, and M. H. Kim, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **39**, 60 (2012).
18. J. Xue, P. Shi, L. Zhu, J. Ding, Q. Chen, and Q. Wang, *Applied Surface Science*, **296**, 133 (2014).
19. X. L. Meng, L. S. Wan, and Z. K. Xu, *Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **389**, 213 (2011).
20. M. E. Diaz, J. Fuentes, R. L. Cerro, and M. D. Savage, *Journal of Colloid and Interface Science*, **343**, 574 (2010).
21. E. Chibowski, *Advances in Colloid and Interface Science*, **133**, 51 (2007).
22. S. J. Pogorzelski, Z. Berezowski, and P. Rochowski, *Applied Surface Science*, **258**, 3652 (2012).