

표면 힘 측정기를 이용한 고분자의 물리적 성질 측정

Measuring Physical Properties of Polymers Using Surface Forces Apparatus (SFA)

임찬웅 · 이동욱 | Chanoong Lim · Dong Woog Lee

School of Energy and Chemical Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology,
50, UNIST-gil, Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan 44919, Korea
E-mail: dongwoog.lee@unist.ac.kr

1. 서론

표면 힘 측정기(surface forces apparatus, 이하 SFA)는 두 표면간의 정적 및 동적 간섭력을 직접 측정하고 분석하여 계면에서 일어나는 물리적 현상을 분자적인 수준에서 연구하기 위하여 개발된 장치이다. SFA는 1969년 Tabor와 Winterton에 의해 처음 개발되었고 1970년대, 중반에 Israelachvili와 Tabor에 의해 크게 발전되었다. SFA는 거리측정을 위해 최초로 반복 간섭법(multiple beam interferometry, 이하 MBI)을 도입한 장비로, 'jump method'를 이용해 공기 중에서 표면과 표면 사이의 normal force 및 반데르발스힘을 측정할 수 있었다.¹ 이후 1970년대 중반에는 piezoelectric bimorph strain gauge를 도입하여 'resonance method'를 이용한 힘 측정법이 개발되었다.^{2,3} SFA는 두 표면 사이에 절대 거리(absolute distance)와 표면에서 일어나는 물리적인 힘, 예를 들어 반데르발스힘, Casimir effect, 액체 또는 증기상에서 정전기력(electrostatic force), 소수성 상호작용(hydrophobic interaction), 접착력과 모세관 힘(adhesion and capillary forces), 고분자 매개 steric/depletion 힘, 표면 및 액체의 구조에 따른 힘과, 건조마찰이나 윤활마찰 등을 측정하는데 수년간 사용되었다. 현재는 최신 모델로 SFA2000이 사용되고 있으며, 용도에 맞는 다양한 부속품들을 부착하여 사용 가능하다.

2. 본론

2.1 SFA의 원리

MBI는 일정한 위상차의 다수 광파가 중첩될 때 반사되는 빛과 투과되는 빛 사이의 간섭현상을 측정하는 원리로 일반적인 SFA 실험에서 표면 사이의 거리를 측정하고 표면의 형상을 판단하는데 사용된다. SFA 실험의 기질(substrate)로는 한 쌍의 투명한 표면을 필요로 하는데, 일반적으로 분자단위에서도 매우 매끈한 운모(mica)가 사용된다. 마주보는 두 운모 표면의 바깥쪽 면에는 주로 은(silver)을 50 nm 가량 코팅해주어 빛의 간섭

Author



임찬웅

2011 경북대학교 생명공학부 (학사)
2017 포항공과대학교 시스템생명공학부 (석사, 박사 통합)
2017-현재 울산과학기술원 에너지 및 화학공학부 (Post-Doc.)



이동욱

2008 한국과학기술원 생명화학공학과 (학사)
2014 University of California, Santa Barbara, 화학공학과 (박사)
2014-2016 University of California, Santa Barbara, 화학공학과 (Post-Doc.)
2016-현재 울산과학기술원 에너지 및 화학공학부 조교수

패턴을 생성할 수 있게 한다. 운모 표면은 각각 두 원통형의 유리 디스크에 부착되며 교차-원통형(cross-cylindrical geometry) 배열을 통하여 구체-평면 구조(sphere-on-flat geometry)와 수학적으로 동일한 구조를 구상한다(그림 1). 두 표면의 수직 방향으로 백색광이 조사되면 빛은 두 은층(silver layer) 사이에서 반복적으로 반사되고 특정파장의 빛만이 보강간섭을 일으켜 투과할 수 있게 된다(그림 1). 두 표면의 가장 가까운 접촉 부분(contact point)에서 투과된 빛은 뉴턴링(Newton's rings)을 생성하게 되며, 이는 대물렌즈를 통해 확인 가능하다. 투과된 빛은 분광계를 통해 FECO(fringes of equal chromatic order, 그림 2)라 불리는 불연속적인 특정한 파장의 세트로 가시화 된다.⁴ 기본적인 샘플의 두께와 이동거리는 FECO 이미지를 통해 분석되며, 두 표면사이의 최소 0.1 nm의 거리 해상도와 10 nN 수준의 힘을 측정하는 해상력을 가진다.⁵

SFA의 기본적인 기능인 접착력 측정은 두 표면 중 아래쪽

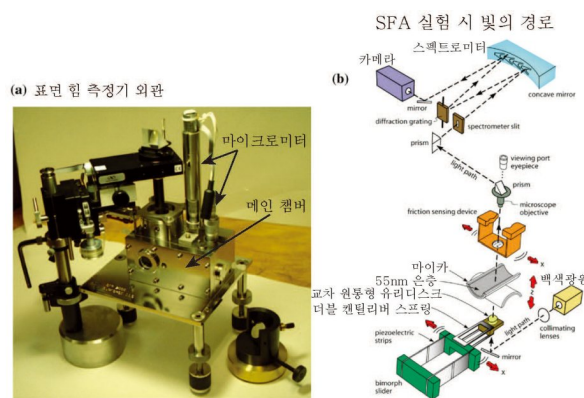


그림 1. (a) SFA200의 사진, (b) SFA 실험에서의 빛의 흐름과 FECO 측정을 나타내는 모식도. 그림에서는 마찰 장비의 부속품인 bimorph slider가 장착된 형태.⁵

표면에 부착된 캔틸레버 스프링의 스프링 상수값(k)과 마주보는 두 표면이 떨어질 때, 이동한 거리 또는 jumping distance를 혹은 법칙을 이용하여 계산하는 것이다. 그리고 SFA에 사용되는 표면은 교차 원통 형태의 곡면이기 때문에 측정된 힘은 Derjaguin 근사법을 사용하여 두 평평한 표면 사이에 단위 면적 당 상호작용 에너지로 계산될 수 있다.⁶

2.2 SFA를 이용한 고분자 연구

SFA는 고분자 및 고분자 팔름 사이의 간섭력 및 물리적 특성을 이해하는데 유용한 장비이다. 특히, 고분자가 코팅된 표면 사이의 간섭력, 고분자 brush 또는 mushroom 구조 사이의 간섭력, 흡착되지 않는 고분자의 depletion 인력, 고분자가 제한된(confined) 상태에서의 박막점도(film viscosity),

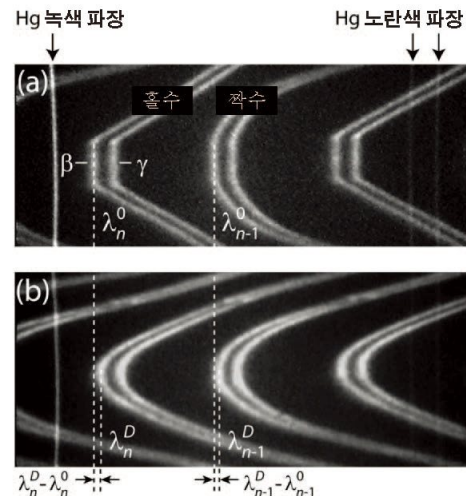


그림 2. 공기 중에서 운모 표면의 FECO 이미지, (a) 두표면이 접촉하였을 때 $D=0$, (b) 두표면이 일정 D 만큼 떨어진 경우. 이미지의 가장자리에 있는 수직선은 보정용 초록색 및 노란색 Hg 선.⁵

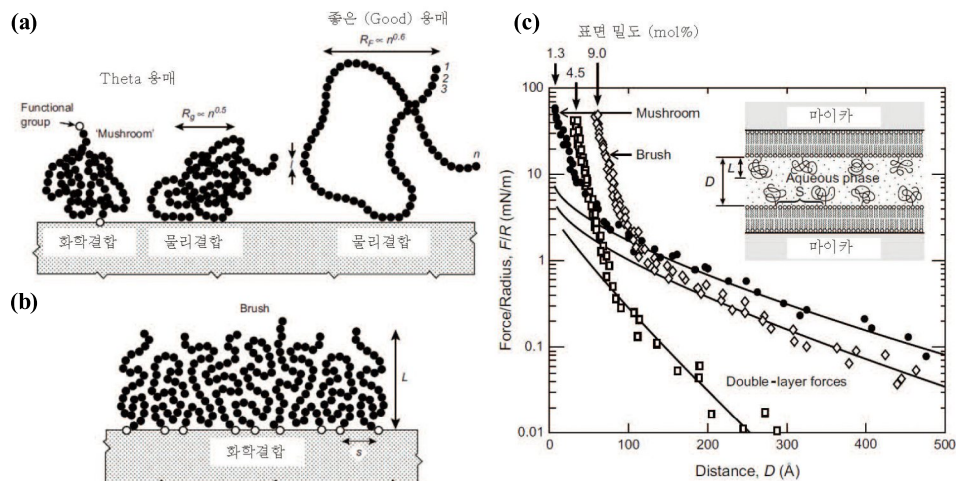


그림 3. 표면에 부착된 (a) mushroom 구조, (b) brush 구조의 고분자 및 (c) 고분자가 부착된 표면의 힘-거리 커브들의 예.^{6,7}

고분자, 고분자막 사이의 마찰력 등을 측정하는데 유용하게 사용되어 왔다.

2.2.1 고분자 Brush/Mushroom 구조 사이의 간섭력 측정(그림 3)

표면에 그래프팅된 고분자 brush/mushroom 구조들이 서로 overlap 될 경우, 입체 반발력(steric repulsion)이 발생한다.⁶ 즉, 두 표면 사이의 거리가 R_g 의 수배보다 작아지게 되면 엔트로피에 의해 삼투성 척력(repulsive osmotic force)이 발생하게 되는데 SFA를 사용해 이 힘을 측정할 수 있으며 Alexander-de Gennes, Milner, Zhulina 등의 다양한 이론들에 접목시켜, 고분자 brush/mushroom 구조의 표면 밀도와 두께를 계산할 수 있다.⁶ 그림 3c는 고분자의 표면 coverage에 따라 측정된 간섭력의 변화를 보여준다.⁷ 표면의 고분자 coverage가 7 mol%일 경우에는 brush형의 간섭력 힘-거리 curve가 측정되었고, 1.3 mol%인 경우에는 mushroom형의 간섭력이 측정되었음을 알 수 있다.

2.2.2 고분자 사이의 Intersegment 및 Bridging 인력 측정(그림 4)

고분자로 연결된 두 표면 사이에 intersegment 또는 bridging 인력이 발생할 수 있다. 고분자가 코팅된 두 표면이 나쁜 용매상에서 서로 접근하게 되면 최외각 segment들이 최초의 intersegment 인력을 느끼게 된다. 표면이 조금 더 가까워 짐에 따라, 입체반발력이 intersegment 인력보다 커지게 되고, 알짜힘은 척력을 띄게 된다. 그림 4는 화학 결합에 의한, 또는 물리 흡착된 polystyrene 층이 theta 온도 아래에서 간섭력을 측정한 그래프이다. 온도를 증가시키면

로써 나쁜 용매 상태에서 좋은 용매 상태로 바뀌면 intersegment 인력은 없어지게 되고, 모든 구간에서 척력이 작용함을 알 수 있다.

고분자 사이의 intersegment 인력뿐만 아니라, 반대 편의 표면에 접착되어 bridging 인력이 발생할 가능성도 있다. Bridging 인력은 non-specific한 물리흡착, 또는 specific한 화학적 결합으로 나눌 수 있다.

2.2.3 비흡착 고분자의 Depletion 인력 측정(그림 5)

고분자가 표면에 붙지 않는 경우, 두 표면사이의 간섭력에 영향을 주지 않을 것이라 생각하기 쉬우나, 이런 경우에 비교적 약한 depletion 인력이 작용하게 된다.⁸ Bulk 고분자 용액과 depleted zone($D < R_g$) 사이에 고분자 농도 차이가 발생하게 되는데 이로 인하여 삼투압이 형성된다. 이 삼투압으로 인해 depleted zone의 용매가 bulk로 나가려는 힘이 발행하게 되고, 이 힘은 두 표면을 서로 가깝게 끌어 당기는 depletion 인력을 발생시킨다. 그림 5는 두 지질 이중층 사이에 위치한 polyethylene oxide 용액의 농도에 따라 depletion 인력이 증가하는 것을 SFA를 통해 측정한 그래프이다.⁸

2.2.4 고분자의 마찰력/윤활력 측정(그림 6)

마찰력 측정 부가장치가 장착된 SFA를 이용해, 고분자가 코팅된 표면간, 또는 고분자 용액, 고분자 melt가 주입된 표면간의 마찰력과 하중(load)을 동시에 측정할 수 있다.⁵ 마찰력 vs 하중 그래프를 그려, 그 기울기인 마찰상수를 구할 수 있으며, 또한 표면에 언제 마모가 생기는지 관찰할 수 있다.

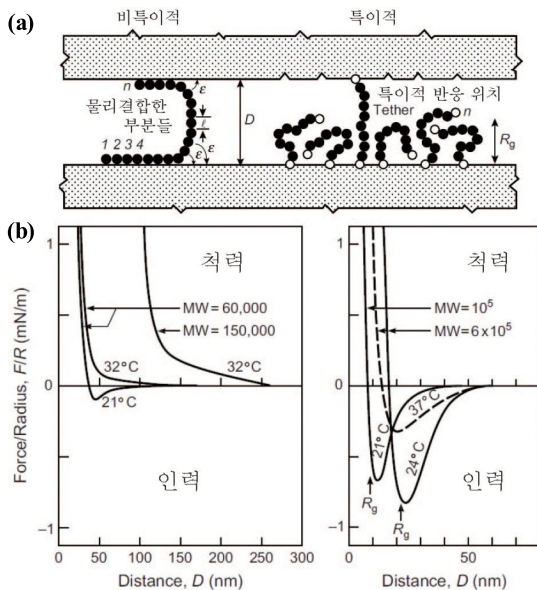


그림 4. (a) 양쪽 표면에 specific하게 또는 nonspecific하게 접착된 고분자의 구조, (b) 고분자에 의한 intersegment 인력 및 bridging 인력을 보여주는 힘-거리 커브.⁶

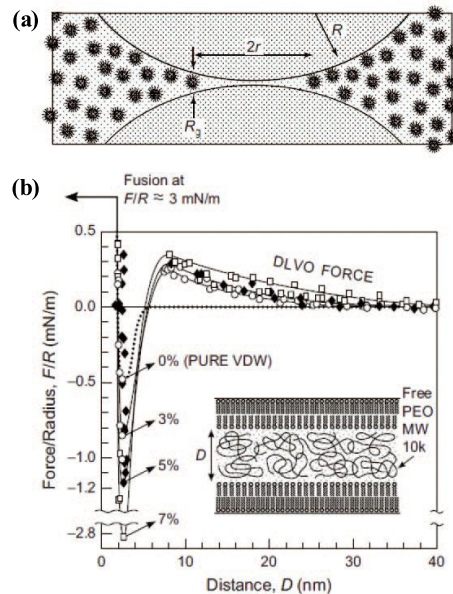


그림 5. (a) 비흡착 고분자의 도식 및 (b) depletion 인력을 보여주는 힘-거리 커브의 예. Reproduced with permission of *Macromolecules*, Copyright (1998) American Chemical Society.⁸

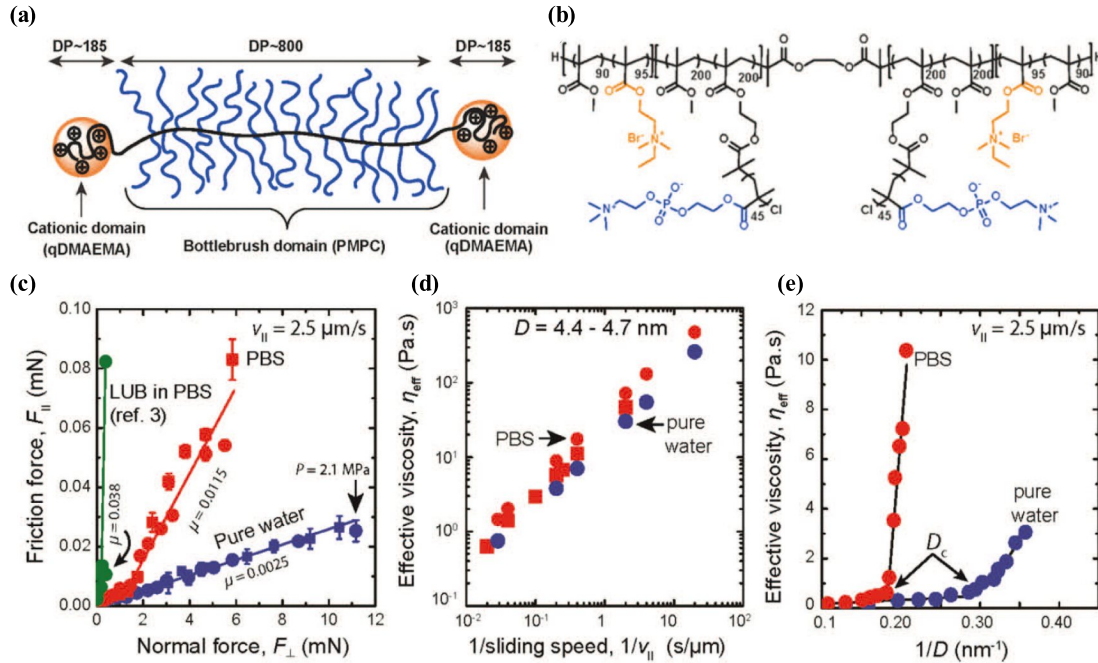


그림 6. (a, b) lubricin 모방 고분자의 구조 및 (c) 마찰력-하중 커브, (b) 전단속도-점성도 커브, (e) 고분자필름두께-점성도 커브. Reproduced with permission of *J. Amer. Chem. Soc.* Copyright (2014) American Chemical Society.⁹

그림 6은 사람의 관절에 들어있는 lubricin이라는 단백질을 모사한 고분자 용액의 마찰력을 측정하는 실험 결과이다.⁹ 마찰력, 하중, 마찰상수 뿐만 아니라 두 표면사이의 거리, 또는 전단 속도에 따른 고분자 용액의 점성도도 구할 수 있다.

2.2.5 고분자의 박막점도 측정(그림 7)

SFA에 위치하게 되는 두 표면 중 위 표면을 piezo electric crystal에 부착시켜, 위 표면에 z-방향으로 특정 주파수와 진폭을 갖고 있는 진동을 유도할 수 있다. 두 표면이 멀리 떨어져 있을 경우, 아래 표면은 위 표면에 영향을 받지 않지만, 두 표면이 가까운 위치에 있게 되면 viscous coupling 작용에 의해 아래 표면이 특정 phase 차이로 위 표면과 함께 진동하게 된다. 이를 이용해 두 표면의 거리(또는 두 표면사이의 있는 고분자의 두께)에 따른 점도를 구할 수 있다.¹⁰ 보통 고분자는 bulk 상태의 점도보다 confined된 상태의 점도가 훨씬 크게 측정된다.

2.3 기타 활용 분야들

이 밖에도, 두 표면 사이에 고분자 melt를 주입시킨 후 두 표면을 분리시켜 고분자의 neck이 끊어질 때의 탈착힘을 측정하는 동시에 계면에서 발생할 수 있는 Saffman-Taylor fingering instability를 관찰할 수 있고,¹¹ 광학현미경 이용해 마찰 시 일어날 수 있는 고분자의 구조적 변화도 관찰할 수 있다.¹²

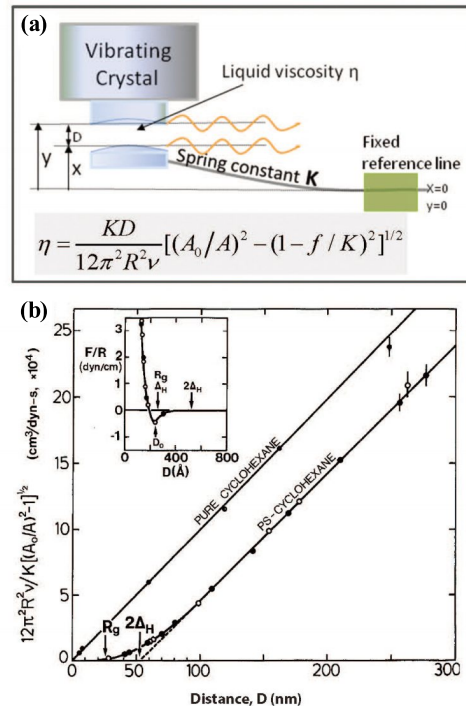


그림 7. (a) 고분자의 박막점도 측정 실험 개요도 및 (b) 결과 커브: 결과 커브의 기울기의 역수가 점성도이다.¹⁰

3. 결론

실리콘 시대에서 고분자 시대로 넘어옴에 따라서 기존 금속들을 대체할 수 있는 고분자의 활용성은 증가하고 있다.

표 1. SFA 주요 부가장치

장치명	세부용도
Piezoelectric top mount	기본 시스템의 일부로 일반적인 힘을 측정하는데 사용. 1 μ m 범위 내에서(최대 1,000 V) 최소 1 nm/V 의 표면 거리 조절이 가능. 기본 거리 분해능은 0.1 nm이고 0.1 Å/sec ~ 1 nm/sec 의 속도로 표면을 움직여 줄 수 있음(속도 최저 값은 thermal drift 따라, 최대값은 표면 사이의 물질의 점도에 따라 달라질 수 있음).
Main translation stage bottom mount	기본 시스템의 일부로 일반적인 힘을 측정하는데 사용. 힘측정에 사용되는 스프링의 강도는 30 N/m에서 5 x 10 ⁵ N/m 까지 지원함. 최대 압축 강도는 0.5 MPa(5,000 atm).
Friction device top mount	마찰 장치는 전단 운동(shear motion)을 생성하고 측정하는 일체형으로 구성. 상단 표면의 슬라이딩 동작은 디지털 엔코더 제어 모터로 구동되며 표면에 작용하는 전단/마찰력은 이중-캔틸레버 스프링에 부착된 반도체 스트레인 게이지로 측정됨.
Bimorph slider bottom mount	이중-캔틸레버 구조에서 두 평행한 형태로 구획된 bimorph를 통해 측면 또는 전단 운동을 생성. Sinusoidal, saw-tooth, step-function 등이 micro-Hertz에서 kilo-Hertz 범위의 주파수에서 생성 가능함.
High-speed / large displacement rotating disk	마찰력 측정용으로 더 넓은 범위와 더 높은 슬라이딩 속도를 제공해주는 장치. 구면 vs. 평면의 구조를 가지며 하부의 평면 표면은 약 최대 5 m/s의 속도로 회전 가능.

표 2. SFA 활용 가능 분야

연구분야	세부용도
Dispersion science	두 표면 사이의 액체 또는 기체에서의 colloidal forces 측정
Adhesion science	두 표면 사이의 접착력 측정
Surface chemistry	서로 다른 두 표면간의 간섭력 및 electrochemical interaction 측정
Detergency/food research	계면활성제 또는 lipid monolayer/bilayer 사이의 간섭력 측정
Biomaterials and biosurfaces	단백질 등의 생분자 물질 또는 고분자로 코팅된 표면간의 간섭력 측정
Biomedical interactions	리간드-리셉터, 단백질-세포막 사이의 간섭력 측정
Tribology	두 표면사이의 마찰, 윤활, 마모 및 박락점성도 측정
Powder technology	두 표면 상호작용간 capillary effects와 표면 deformation 측정
Materials research	두 금속 또는 산화금속 표면 사이의 기계적 특성 측정
Corrosion science	압력 또는 electric potential에 따른 표면의 부식/침식 측정

1980년대 후반부터 고분자 박막, 멜트 및 용액의 다양한 물리적 성질을 측정하는데 SFA가 유용하게 사용되어 왔고, 그 이후 개발된 바이모프 슬라이더, 광학현미경 부가장치 등에 의해 그 활용성은 더욱 커졌다.⁵ 또한, 최근 개발된 고속 회전 디스크, 형광현미경 부가장치로¹³ 인해 더욱 더 광범위한 분야에 유용하게 쓰일 것으로 보인다. SFA에 부착할 수 있는 부가장치와 SFA의 다양한 활용분야는 표 1과 표 2에 각각 정리하였다.

참고문헌

1. D. Tabor and R. H. S. Winterton, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A (Math. Phys. Sci.)*, **312**, 435 (1969).
2. J. N. Israelachvili and D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A (Math. Phys. Sci.)*, **331**, 19 (1972).
3. J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *Nature*, **262**, 774 (1976).
4. J. N. Connor and R. G. Horn, *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 4601 (2003).

5. J. N. Israelachvili, Y. Min, M. Akbulut, A. Alig, G. Carver, W. Greene, K. Kristiansen, E. Meyer, N. Pesika, K. Rosenberg, and H. Zeng *Rep. Prog. Phys.*, **73**, 36601 (2010).
6. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd Edition, Academic, San Diego, 2010.
7. T. L. Kuhl, D. E. Leckband, D. D. Lasic, and J. N. Israelachvili, *Biophys. J.*, **66**, 1479 (1994).
8. T. L. Kuhl, A. D. Berman, S. W. Hui, and J. N. Israelachvili, *Macromolecules*, **31**, 8250 (1998).
9. X. Banquy, J. Burdyńska, D. W. Lee, K. Matyjaszewski, and J. N. Israelachvili, *J. Amer. Chem. Soc.*, **136**, 6199 (2014).
10. J. N. Israelachvili, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 1060 (1986).
11. H. Zeng, J. Huang, Y. Tian, L. Li, M. V. Tirrell, and J. N. Israelachvili, *Macromolecules*, **49**, 5223 (2016).
12. X. Banquy, D. W. Lee, S. Das, J. Hogan, and J. N. Israelachvili, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3152 (2014).
13. D. W. Lee, K. Kristiansen, S. H. Donaldson, Jr., N. Cadirov, X. Banquy, and J. N. Israelachvili, *Nat. Commun.*, **6**, 7238 (2015)