

표면장력계를 이용한 표면 젖음성 분석

Surface Wettability Analysis Using Plate Force Tensiometer

류 민 · 이효민 | Min Ryu · Hyomin Lee

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,
77 Cheongam-Ro, Nam-Gu, Pohang, Gyeongbuk 37673, Korea
E-mail: hyomin@postech.ac.kr

1. 서론

표면이나 계면에 대한 연구는 이슬, 김서림, 흡착, 마찰 등을 포함한 다양한 자연현상을 이해하고 표면을 공학적으로 설계하는데 있어서 매우 중요하다. 표면 에너지(surface energy)는 서로 다른 매질이 접촉하는 계면 사이에 발생하는 분자간 힘의 차이에 기인하는 에너지이다. 표면 에너지는 표면 및 계면장력 뿐만 아니라 흡착력(adhesion force), 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration, CMC), 표면 접촉각(surface contact angle) 등과도 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 이러한 표면 에너지를 측정하기 위해서는 측각기(goniometer)를 통해 표면장력을 알고 있는 여러 종류의 액체(probing liquid) 방울의 표면 접촉각을 측정하거나 표면장력계(force tensiometer)를 이용하는 것이 가장 일반적이다. 측각기를 이용한 표면에너지 측정은 기관에서의 다양한 액체 방울들의 젖음성 정보를 바탕으로 비교적 간단하게 표면 에너지에 대한 정보를 얻을 수 있지만 주로 고체 기관에 대해서만 적용 가능하다. 반면, 표면장력계는 고체 및 액체, 계면의 표면에너지 측정까지 확장하여 적용할 수 있고, 물리적인 힘을 직접적으로 측정하기 때문에 입자나 액적의 흡착력이나 접착력 측정에도 적용할 수 있는 등 보다 넓은 확장성과 응용성을 가지고 있다.¹⁻³

본 분석총설에서는 표면장력계를 이용한 표면장력 측정과 분석 방법들에 대해 설명하고 표면 젖음성 분석을 포함한 여러 응용에 대해 살펴보고자 한다. 이를 위하여, 먼저 표면장력계에서 힘을 측정할 때 사용되는 Du Noüy 고리법(Du Noüy ring)과 Wilhelmy 평판법(Wilhelmy plate)에 대해 서술하고, 표면장력계를 이용하여 특정 액체에 시편을 입수 및 철수(immersion/emersion)를 반복하며 시편에 인가되는 알짜 힘(net force)의 측정을 통해 표면장력을 구하는 방법에 대해 소개하고자 한다. 끝으로, 이러한 표면장력계를 이용한 표면 젖음성(surface wettability) 분석과 이의 변화에 따른 시편의 표면 상태를 분석하는 응용 사례들을 간단하게 소개하면서 본 총설을 마무리하고자 한다.

2. 본론

2.1 표면장력계를 이용한 힘 측정

Du Noüy 고리법과 Wilhelmy 평판법을 기반으로 표면장력계를 이용할 때, 시편에 가해지는 알짜 힘은 시편의

Author



류 민

2019

2019-현재

포항공과대학교 화학공학과
(학사)
포항공과대학교 화학공학과
(석박통합과정)



이효민

2009

2014

2014-2017

2017-2021

2021-현재

서울대학교 화학생명공학부 (학사)
Massachusetts Institute of
Technology 화학공학과 (박사)
Harvard University 응용물리학과
(Post-Doc.)
포항공과대학교 화학공학과 조교수
포항공과대학교 화학공학과 부교수

무게를 제외하고 계면장력, 점성력, 부력의 영향을 받게 되며 낮은 모세관 수(capillary number)에서 점성력은 무시할 수 있다. Du Noüy 고리법과 Wilhelmy 평판법에 주로 사용되는 시편은 오염, 변성, 변질에 강한 백금을 일반적으로 사용하며, 시편의 기하학적 구조에 따라 표면장력계에서 발생하는 힘이 크게 달라지기 때문에, 시편에 인가되는 힘의 측정과 이의 정확한 분석을 위해서는 사용하고자 하는 시편의 구조를 정교하게 제어하고 사전에 그 구조 정보를 파악해야 한다.

먼저 Du Noüy 고리법을 사용하는 경우, 표면장력에 사용시 고리에 인가되는 알짜 힘(F)은 고리의 무게(w_{ring})와 고리의 내·외부 둘레에 작용하는 표면장력으로 구성되어 있다(그림 1a).

$$F = w_{ring} + 2\pi\gamma_L(r_i + r_o) \quad (1)$$

γ_L 은 액체의 표면장력, γ_i , γ_o 는 각각 내·외부 반지름을 가리킨다. 이때, 고리의 두께가 매우 얇아 내·외부 직경 차이가 작다면 아래와 같이 그 사이의 평균값(R)으로 대체할 수 있다.

$$F = w_{ring} + 4\pi\gamma_L R \quad (2)$$

고리에 인가되는 알짜 힘은 고리가 액체 계면을 탈출하는 순간 최대(F_{max})가 되며 이 때의 힘의 값을 이용하여 다음과 같이 표면장력을 구할 수 있다(그림 1b).⁴

$$\gamma_L = \frac{F_{max}}{4\pi R} \psi \quad (3)$$

여기서 ψ 는 실제로 발생하는 메니스커스(meniscus)에 따라 발생하는 편차를 보정해주는 상관인자(correlation factor)로 다음과 같다.⁵

$$\psi = 0.7250 + \sqrt{\frac{1.452F_{max}}{4\pi^2 R^2(\rho_1 - \rho_2)} + 0.04534} - \frac{1.679}{R/r} \quad (4)$$

Du Noüy 고리법은 비교적 간단하게 원하는 단일 액체의 표면장력을 측정할 수 있을 뿐만 아니라 두 개의 섞이지 않는

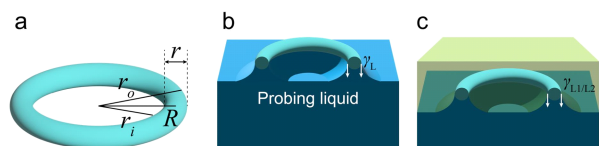


그림 1. (a) Du Noüy 고리의 기하 구조, (b) Du Noüy 고리를 이용한 표면장력 측정, (c) Du Noüy 고리를 이용한 계면장력 측정.

액체를 동시에 사용하고 두 액체의 계면을 통과하는 과정에서의 최대 힘을 측정하면 계면장력까지 측정할 수 있다(그림 1c). 단, 해당 Du Noüy 고리법을 사용할 때 고리와 용기 벽면까지의 거리가 가까우면 용기가 메니스커스의 모양에 영향을 줄 수 있어 각별히 주의해야 한다.⁶

또한, Du Noüy 고리법은 표면장력과 계면장력에 더하여 임계 마이셀 농도를 측정할 때도 널리 사용된다. 여기에서 임계 마이셀 농도는 계면활성제나 콜로이드 등이 마이셀 구조를 자발적으로 형성하기 시작하는 최소 농도로 정의된다. 양친매성(amphiphilic)을 띠는 계면활성제는 액체와 공기(air)의 계면에 정렬하려는 경향이 있어 농도가 증가함에 따라 액체의 표면장력이 감소하지만 단분자층(monolayer)을 형성하고 난 이후에는 표면장력이 더 이상 감소하지 않고 액체 내부에 마이셀을 형성하려는 경향이 생기기 때문에 계면활성제의 농도를 증가시키며 앞서 언급한 표면장력을 지속적으로 측정할 경우, 아래와 같이 임계 마이셀 농도를 측정할 수 있다(그림 2).

다음으로, Wilhelmy 평판법을 사용하는 경우, 앞서 언급하였듯이 평판 형태의 기관 표면에 작용하는 힘은 기관의 둘레에 적용되기 때문에, 측정되는 힘의 정확한 해석을 위해서는 기관의 폭과 너비의 정교한 제어와 사전 측정이 필수적이다. Wilhelmy 평판법에서 알짜 힘은 다음 식으로 표현될 수 있다(그림 3).⁷

$$F = P\gamma\cos\theta - \rho gAx \quad (5)$$

여기서 P 는 접촉면의 둘레, θ 는 기관에서의 액체의 접촉각, ρ 는 액체의 밀도, g 는 중력가속도, A 는 기관의 단면적이며 오른쪽의 두 항들은 각각 기관에 작용하는 표면력과 부력을 의미한다. 표면장력과 계면장력을 측정하기에 용이한 Du Noüy 고리법과 달리 Wilhelmy 평판법은 θ 로 대변되는 기관의

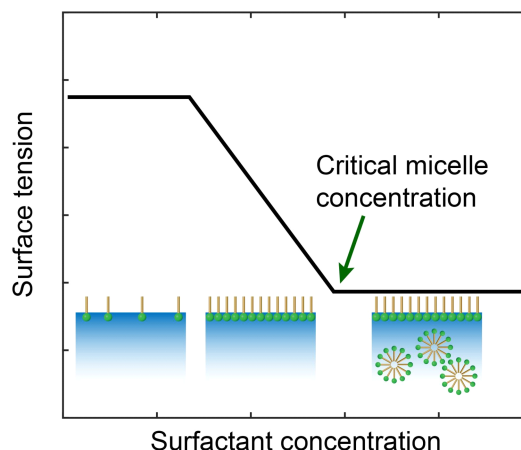


그림 2. 임계 마이셀 농도의 측정.

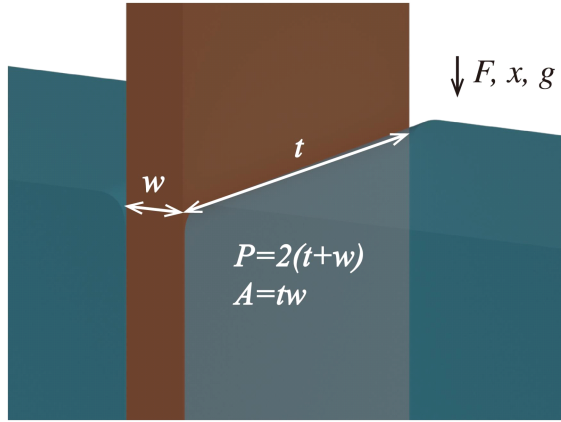


그림 3. Wilhelmy 평판의 기하학적 구조.

액체에 대한 표면 젖음성 정보가 고려되어야 한다. 이때, 기관이 $\theta=0$ 인 완전 젖음성(complete wetting) 상태일 경우, 알짜 힘의 측정을 통해 표면장력 값을 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$\gamma = \frac{F}{P \cos \theta} \quad (6)$$

또한, 기관을 액체 내부로 완전히 잠기게 하여 표면력에 해당하는 항을 소거할 경우, 액체의 밀도를 역으로 구하는데도 사용될 수 있다.

2.2 표면장력계를 이용한 동적 접촉각 측정

주어진 기관의 표면 젖음성(surface wettability)을 분석하기 위해서는 표면장력을 알고 있는 액체 방울의 평형상태에서의 접촉각(equilibrium contact angle)을 측정해야 하지만 실험적으로 측정하기 매우 어렵기 때문에 일반적으로는 측각기를 이용하여 액체 방울을 표면에 얹고 그 크기를 키워가며 전진 접촉각(advancing contact angle)을 측정하고, 반대로 줄여가며 후진 접촉각(receding contact angle)을 측정한다. 이러한 동적 접촉각(dynamic contact angle) 값들은 대체로 주어진 기관에서 일관성 있게 나오며 평형 접촉각의 상한선과 하한선을 결정해줄 뿐만 아니라 그 둘의 차이인 접촉각 히스테리시스(contact angle hysteresis)를 통해 주어진 기관의 동적 젖음성을 판단할 수 있기 때문에 매우 유용하다. 이러한 측각기를 이용한 접촉각 측정의 경우, 표면에 얹어진 액체 방울 형상의 이미지 분석을 통해 얻기에 2° 내외의 실험적 오차가 항상 수반될 뿐만 아니라 시편의 성질 및 위치에 따라 그 값이 차이가 있을 수 있어 샘플링 방법(횟수, 위치 등)에 민감할 수 있다. 반면, 표면장력계에서는 시편이 액체 내에 immersion하는 과정에서 측정되는 힘을 통해 시편 전반의 전진 접촉각을, 그리고 emersion 과정에서는 후진

접촉각을 얻을 수 있다. 앞서 액체의 표면장력을 구했던 것과 달리, 해당 기관의 액체에 대한 두 접촉각들을 얻기 위해서는 액체의 표면장력을 사전에 알고 있어야 하며, 무차원화를 통해 다음과 같이 단순화된 식을 얻을 수 있다.

$$\hat{F} = \cos \theta - B\hat{x} \quad (7)$$

이때 $\hat{F} = F/P\gamma$, $\hat{x} = x/\sqrt{2}l_{cap}$, $l_{cap} = (\gamma/\rho_L g)^{1/2}$, $B = \sqrt{2} A/P l_{cap}$ 이다. 여기에서 immersion 및 emersion 과정 중 측정된 위치-힘 그래프 내 각 과정의 초기 구간은 메니스커스가 발달하는 구간이며, 그 이후 구간에서는 기울기 변화가 없는 유사-정상상태(pseudo-steady state)이기에 선형 회귀를 통해 앞서 언급한 동적 접촉각들을 구할 수 있다(그림 4).

이러한 표면장력계를 이용한 시편의 표면 젖음성 분석은 강성재료뿐만 아니라 PDMS(polydimethylsiloxane)나 폴리우레탄(polyurethane) 같은 연성재료 표면의 동적 접촉각을 측정하는데에도 적용 가능하다.⁹ 또한, Wilhelmy 평판법을 이용한 표면 젖음성 파악은 비교적 단순한 평판 구조에서의 동적 접촉각을 측정할 때 뿐만 아니라 규칙적으로 반복되는 구조, 단일 섬유(fiber), 혹은 더 나아가 모양이 불규칙한 형태에도 정확한 기하학적 정보만 사전에 확보되어 있다면 표면장력계를 통해 얻은 위치-힘 그래프 결과로부터 동적 접촉각 정보를 확보할 수 있다.¹⁰⁻¹²

2.3 표면장력계를 이용한 표면 젖음성 변화 분석

표면장력계를 이용할 경우, 주어진 기관의 특정 액체에 대한 표면 젖음성을 측정하는 것뿐만 아니라, 이의 변화를 통해 기관의 표면 상태 변화까지도 유추할 수 있다. 일반적으로 표면의 젖음성을 제어하기 위해 주어진 기관 위에 고분자 혹은 나노 입자 등으로 이루어진 코팅을 적용하는데 이때

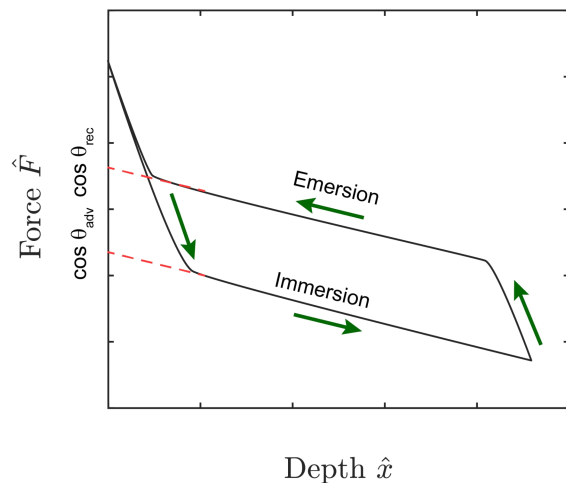


그림 4. 표면장력계의 위치-힘 그래프를 이용한 동적 접촉각 측정.⁸

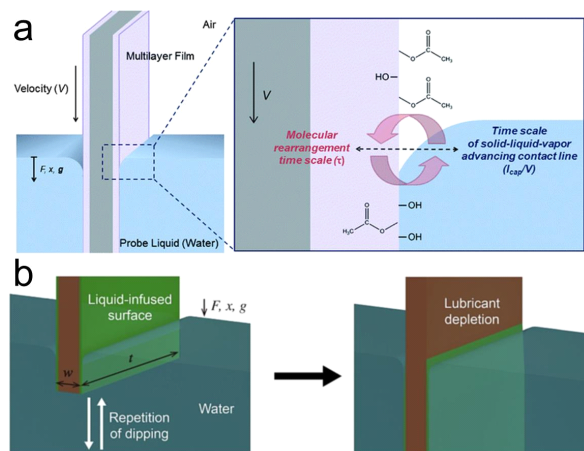


그림 5. (a) PEG 후처리된 고분자 코팅막의 젖음성 변화,⁷ (b) 액상 박막 담지 표면에서의 윤활액 지속성 분석.⁸

표면장력계를 통해 이러한 코팅재의 손상 및 변질을 포함하여 표면 작용기의 배열 변화 등의 다양한 변화를 즉각적으로 관찰할 수 있다.

한 예로 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol), PEG)로 후처리된 고분자 코팅막이 처음에는 소수성(hydrophobicity)을 띠지만 물에 장시간 접촉하면서 PEG 작용기가 표면으로 나오게 되면서 재배열되며 친수성으로 변화하고, 다시 건조시킬 경우 소수성으로 가역적 변화를 갖는 표면에 적용된 바 있다(그림 5a). 해당 연구에서는 물의 온도와 표면장력계 내에서 고분자 코팅막이 처리된 시편의 immersion · emersion 속도를 달리하고 아레니우스식(Arrhenius equation)을 활용함으로써 작용기 재배열에 대한 동역학 거동을 분석하였다.⁷

또한, 표면장력계가 액상 박막 담지 표면(liquid-infused surface)의 액상 박막 안정성을 평가하는데도 활용된 바 있다. 액상 박막 담지 표면은 기능화된 나노구조를 갖는 표면에 알맞은 액상 박막을 담지함으로써 방오, 자가세정 등의 다양한 표면 비젖음성 특성을 극대화할 수 있다. 하지만, 이러한 비젖음성은 액상 박막에 크게 의존하기 때문에, 시간이 지속되면서 액상 박막이 소실될 경우, 그 우수한 특성을 잃는 경향이 있었다(그림 5b). 해당 연구에서는 표면장력계 측정을 반복하며 액상 박막에 대한 전단력이 지속적으로 가해지는 환경 하에서 시간에 따른 동적 접촉각 변화로, 이러한 액상 박막의 지속성을 판단하였다.⁸

3. 결론

본 분석총설에서는 표면장력계의 이용법과 이를 활용하여

기판의 특정 액체에 대한 표면 젖음성을 분석하는 방법에 대해 구체적으로 알아보았다. 표면장력계는 위치에 따라 시편에 인가되는 힘을 넓은 범주에서 매우 정교하게 측정할 수 있는 장비로 가장 일반적으로는 표면장력, 계면장력, 흡착력 등을 측정하는데 이용되며, 본 총설에서는 그 중에서도 가장 대표적인 Du Noüy 고리법과 Wilhelmy 평판법을 이용하는 방법에 대해 자세히 살펴보았다. 특히 Wilhelmy 평판법의 경우, 기판의 기하학적 구조에 대한 정보가 사전에 주어졌을 경우 동적 접촉각도 측정할 수 있음을 살펴보았다. 더 나아가, 액체와의 접촉 환경에 따라 표면 젖음성이 변화하는 성질을 활용할 경우, 기판의 표면상태 변화까지도 즉각적으로 확인할 수 있음을 알아보았다. 표면장력계는 이러한 사례들뿐만 아니라 접착제나 부식 등 여러 계면에서의 힘을 정교하게 측정하는데도 활용될 수 있기에 해당 장비에 대한 추가적인 이해와 응용은 표면/계면 연구 전반에 있어서 매우 유용할 것으로 기대한다.

참고문헌

1. D. Rossi and N. Realdon, in *Surface Science and Adhesion in Cosmetics*, John Wiley & Sons, Hoboken, pp 309–352 (2021).
2. D.-h. Jung, D.-u. Lim, B.-g. Baek, S.-h. Yim, J.-h. Yoon, and J. P. Jung, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **24**, 1 (2017).
3. H. Iikura, H. Takizawa, S. Ozawa, T. Nakagawa, Y. Matsui, and H. Nambu, *Sci. Rep.*, **10**, 14480 (2020).
4. H. Zuidema and G. Waters, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 312 (1941).
5. B.-B. Lee, E.-S. Chan, P. Ravindra and T. A. Khan, *Polym. Bull.*, **69**, 471 (2012).
6. D. N. Furlong, P. A. Freeman, I. M. Metcalfe, and L. R. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 1701 (1983).
7. J. A. Kleingartner, H. Lee, M. F. Rubner, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, *Soft Matter*, **9**, 6080 (2013).
8. M. Ryu, H. Choi, J. Yoon, Y.-N. Choi, S. Lee, H. Kim, M. Chae, J. W. Lee, J. Kang, and H. Lee, *Chem. Eng. J.*, **451**, 138657 (2023).
9. C. Wang, S. Nair, and K. J. Wynne, *Polymer*, **116**, 565 (2017).
10. J. A. Kleingartner, S. Srinivasan, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, *Langmuir*, **29**, 13396 (2013).
11. S. Qiu, C. A. Fuentes, D. Zhang, A. W. Van Vuure, and D. Seveno, *Langmuir*, **32**, 9697 (2016).
12. J. Park, U. Pasaogullari, and L. Bonville, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 273 (2018).