

나노섬유의 특성분석을 위한 레이저 접촉각 측정기의 효율성 연구

신경인 · 안선훈 · 김성훈*

한양대학교 섬유고분자공학과, *기능성고분자 신소재연구센터

Feasibility Study of Laser Contact Angle Measurement for Nano-fiber Characterization

Kyung In Shin · Seon Hoon Ahn · Seong Hun Kim*

Dept. of Fiber & Polymer Engineering,

*Center for Advanced Functional Polymer, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(2003. 1. 14. 접수)

Abstract

A newly developed contact angle measurement instrument by laser beam projection allows for rapid and direct determination of contact angles. The instrument may have a possibility to characterize newly developed nano-fibers. When the laser beam impinges on an edge of an interface of liquid and solid, projected beam were split across and made two straight lines on a tangent screen. From the result, it could measure the contact angle directly by reading the angle between two split beams. The purpose of this study was to prove reliability and reproducibility of the contact angle measurement instrument by laser beam projection compare to the conventional one by microscope through the comparative experiment and questionnaire. Test samples were selected by consideration of hydrophilic and hydrophobic, such as nylon 6 and polypropylene, respectively. The laser contact angle measurement has accurate, fast and convenient method to measure contact angle, and it can be a unique method to characterize nano-fibers.

Key words: nano-fiber, contact angle, laser beam projection, sessile drop method; 나노섬유, 접촉각, 레이저빔, 고착된 물방울에 의한 접촉각 측정법

I. 서 론

초극세 섬유의 직경보다 매우 작은 수십에서 수백 나노미터의 직경을 가지는 나노섬유에 대한 연구가 미국, 일본 및 국내에서도 활발히 진행되고 있다. 기존의 섬유재료를 나노직경의 섬유로 방사하면 동일 재료이더라도 벌크상태의 특성과는 상이한 특이 특성을 발현할 수 있음에 국내외 연구자들로부터 mega-trend의 각광을 받고 있다. 나노섬유의 방사를 위한 전하유도 방사법(electro-spinning) 및 유무기 나

노분체(nano-particle)를 기존의 섬유재료에 충전하면 특이한 물리적, 기계적, 유변학적 특성을 창출하는 연구도 진행되고 있다(Ahn & Kim, in preparation; Kim & Ahn, in preparation). 접촉각이란 액체가 고체 표면 위에서 고체-액체-기체의 삼중점이 열역학적으로 평형을 이룰 때 형성되는 각을 의미하며, 고체와 액체 사이에서 이루는 접촉각의 측정은 나노섬유의 특성분석, 접착, 표면처리 및 분석, 나노입자 충전 섬유재료의 특성분석 등 응용성이 다양한 기술이다. 이러한 접촉각은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된 물방울의 형태에 의해 측정된다. 낮은 접촉각은 젖음성(친수성)과 높은 표면 에너지를 나타내고, 높은 접촉각은 낮은 젖음성(소수성)과 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 평평한 고

본 연구는 산업자원부 차세대 신기술개발사업 중, 유무기 나노혼성체의 분산 및 구조분석 평가기술 개발사업의(Project No. A18-05-07) 연구비지원으로 수행되었음.

체표면에 안착된 액체의 접촉각은 액체-고체-기체 삼성분의 삼중점에서 고체표면의 끝단에서 형성되는 물방울 표면의 끝점에서 측정된다. 이때 액체면과 고체면이 이루는 각을 접촉각이라 한다. 또한 액체와 고체의 이러한 현상을 젖음이라 하고 접촉각은 젖음을 수치화한 것이다. 젖음은 액체와 고체의 상호작용에서 일어나고 접촉각의 값은 액체의 표면장력과 고체의 표면장력에 의존한다.

접촉각은 정적접촉각과 동적접촉각으로 나뉘어진다. 정적접촉각은 일반적으로 젖음성 측정을 위해 사용되며 주로 세실 드랍(sessile drop)방법을 이용하여 측정된다. 세실 드랍 방법은 주로 현미경과 같은 확대 광학 기구를 이용하여 측정하는데, 이는 최소의 액체로 측정이 가능하며 또 아주 적은 부분의 접촉각 측정이 가능하다. 그리고 극성 또는 비극성 용액으로 접촉각을 측정하면, 나노섬유의 분산성 및 극성을 조사할 수 있는 특성이 있다. 접촉각 측정은 한 방울의 액을 시료 표면에 떨어뜨려 생긴 각을 측정하는데, 이 경우에 액의 휘발성 및 표면의 젖음성에 따라 접촉각이 급격하게 변하게 된다. 그러므로 이 경우에 측정의 신뢰성을 갖기 위해서는 세실 드랍이 형성된 후 몇 초 후 측정이라는 일정한 공정이 반복되어야 한다. 이는 시료의 표면변화가 큰 경우에는 매우 신뢰성이 없는 방법이다. 이를 보완하기 위한 방법이 동적인 방법이다. Captive drop method는 대표적인 동적인 방법의 하나로써, 액체를 기질 위에 떨어뜨린 다음 syringe를 통하여 액체의 양을 서서히 증가시키면서 고체-기체-액체의 3상에서의 계면을 관찰하여, 이때 계면이 움직이기 직전의 각을 전진각(advancing angle), 그와 반대로 바늘을 통해 서서히 액체의 양을 감소시킴에 따라 3상의 계면이 움직이기 직전의 각을 후진각(receding angle)으로 측정하는 방법이다. 이 외에도 Wilhelmy plate method, Single fiber method 등이 있으며, 액체의 특성 및 시료의 종류에 따라 다양한 접촉각 측정방법이 사용되고 있다(윤여경, 최규석, 1994; 황현숙, 1997).

이와 같은 접촉각 측정에 의한 분석방법은 장비가 저렴하고, 측정이 간편하기 때문에 그 측정결과를 신속히 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다. 특히 접촉각은 표면의 화학적 변화에 아주 민감하게 반응하기 때문에, 나노섬유의 특성분석 및 섬유 및 의류 분야뿐만 아니라, 반도체 제조 공정에도 적용되고 있다. 접촉각의 측정은 실리콘 웨이퍼나 하드 디스크의 청정

도, 청결한 표면의 유무기물에 의한 미세오염 조사, 친수성-소수성의 확인, 확산속도 및 CMC 조사 (Diffusion rates and Critical Micelle Concentration determination)의 Surfactant Dynamics, 생의약품이나 생의용품 검사 및 단백질의 거동조사, 잉크나 코팅제의 성능평가, 소수성 박막의 성분 유추(Supposition of chemical structure on low energy surfaces), 분체의 흡습률 및 패킹 밀도 조사(Adsorption rate, packing density), 플라즈마 표면 처리 후 표면의 특성 검사, 친수성 또는 소수성의 판단, 용융 납의 유동성 및 접촉성 평가, 표면장력 및 계면장력의 측정(노승백 등, 1997; 이관수 등, 2000), 표면 거칠기, 화학적 성분 분포조사(김성훈 등, 1997) 등을 할 수 있다. 또한, 섬유 표면 흡착력 측정(황현숙, 1997), 고분자 복합재료의 접촉각도 측정(김원택 등, 1979) 등 다양한 표면 특성을 측정하는 방법으로 쓰이고 있다.

따라서 이러한 접촉각을 측정하는 방법도 다양하다. 광학현미경을 이용하는 방법(오동원 등, 1997), 영상 측정법(김경희, 1999; 이찬용 등, 2001), 접촉각 측정의 한 방법으로 레이저 빔을 이용하여 접촉각을 측정한 보고(박정희, 1991)가 있다.

레이저 광선의 조사에 의한 접촉각 측정방법은 가느다란 레이저광선이 액체와 고체 사이 계면의 끝을 통과하여 측정판(tangent screen)의 각도를 재는 눈금상에 중심으로부터 방사상으로 두 개의 선이 나타나게 될 때, 눈금상에 투영된 두 개의 레이저광선 사이의 각도를 접촉각으로 결정하는 방법이다. 이 방법은 종래의 광학현미경 타입에 비하여 측정자의 눈이 덜 피로하고 신속, 정확성을 높인 획기적인 새로운 방법이다. 또한, 기존의 방법들이 가지고 있던 측정각도를 결정함에 있어서 실험자의 주관적 판단으로 인한 정확성의 결여, 렌즈나 섬유표면의 곡면에 있어서의 부적합성, 미소 표면 위의 아주 작은 드랍의 접촉각 측정에 있어서의 불편성 등을 어느 정도 해소하는 방법이라 할 수 있겠다. 그러나 기존의 레이저 광선을 이용한 측정법은 광선의 직경이 2mm 정도의 것이어서 실제 접촉각을 측정하는데 광선의 두께로 인하여 실험자의 주관적 판단에 따라 결과치가 상당히 차이가 날 수 있는 가능성이 많았다.

따라서 본 연구에서는 레이저 빔 가이드의 미세공을 통과시켜 레이저 광선의 직경을 0.2mm까지 가늘게 하여 접촉각 측정의 정확성을 피하고자 한다. 이를 증명하기 위하여 기존의 방법들의 결과와 비교함

으로써 그 정확성을 조사하고자 하였다. 추후, 나노섬유의 특성분석을 위하여, 기존의 방법들과 비교하여, 레이저 접촉각 측정법의 신속성, 편의성, 정확성을 비교 조사하고자 하였다.

II. 실험

1. 피실험자

피실험자는 총 20명이며, 이 중 남자는 14명, 여자는 6명이었다. 피실험자 모두 섬유 공학과, 의류학과 및 화학공학 등 관련 전공자들로서 접촉각에 대한 기본적인 이해는 갖고 있는 대상자들이나 이전에 접촉각 측정을 전혀 해보지 않은 집단이다. 이들 중 15명은 처음 이 실험을 통해 접촉각 측정을 하였고 나머지 5명도 이전에 접촉각 측정을 한 적은 있지만 본 실험에 사용된 레이저를 이용한 접촉각 측정이나 현미경을 이용한 접촉각 측정 방법이 아닌 다른 접촉각 측정 방법으로 실험을 한 대상자들이다. 그러므로 피실험자 20명 모두 본 연구에 사용된 접촉각 실험 측정 숙련도는 없는 상태이다. 본 연구가 정확한 이론값을 내고자 하는 실험보다는 실험 대상자들의 측정치 값들의 비교를 통해서 레이저 방법의 정확성을 입증하는 실험이다. 따라서 피실험자들의 실험에 대한 숙련도가 매우 낮기 때문에 결과치의 절대적인 값보다는 레이저 방법의 비교 우위를 검증하는 데에 주안점을 두었다.

2. 시 료

본 연구에 사용된 시료는 나일론 6과 폴리프로필렌으로서, 이들 고분자 펠렛을 24시간 동안 진공오븐 하에서 건조한 후에, 압축 성형기(compression molding machine)를 이용하여 2×2cm 크기로 표면이 균일한 필름상으로 준비 하였다. 이때 각 시료는 얇고, 표면이 평활한 필름으로서 슬라이드 글라스 위에 고정시켜서 시료를 준비하였다.

3. 접촉각 측정실험

본 실험은 레이저를 이용한 측정법의 정확성과 객관성을 입증하는 실험이므로, 실험에 사용된 측정방법은 레이저를 이용한 측정법과 이 레이저 방식과 비

교하기 위하여 기존의 측정 접촉각 측정 방식중의 하나인 현미경을 이용한 측정법(G-type 접촉각 측정장치)을 사용하였다. 레이저를 이용한 측정방법, 현미경을 이용한 측정법 모두 피실험자에게 두 번씩 반복하여 측정하였다.

1) 레이저를 이용한 접촉각 측정순서

- (1) 샘플판 위에 시료를 놓는다.
- (2) 레이저빔으로 시료를 투영시켜 측정판(tangent board)에 90도 방향으로 선이 발생하는 것을 확인한 후, 마이크론 단위로 액적을 만들 수 있는 정밀 주사기(micro-syringe)를 이용하여 10 μ l의 액적을 만든다.
- (3) 시료의 표면과 액적의 경계면, 그리고 공기가 만나는 삼중점에 레이저빔을 조사하면 접촉각에 해당하는 빔이 Fig. 1과 같이 각도판(tangent board)에 투영된다.
- (4) 각도판 (tangent board)를 이용하여 각 시료의 접촉각을 측정한다.
- (5) 광에너지가 약해 인체에 해를 주지않는 He-Ne 레이저를 이용한 접촉각 측정장비의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다.

2) 현미경을 이용한 접촉각 측정순서(G-type 접촉각 측정장치)

- (1) 샘플판 위에 시료를 놓는다.
- (2) 정밀 주사기(micro-syringe)로 10 μ l의 액적을 만든다.
- (3) 현미경을 이용하여 액적의 위치를 찾고, 정확한 측정을 위해 초점을 맞춘다.
- (4) 현미경으로 측정시에 물방울에 의해 생성된 실제 액적과 바닥 판에 반사된 그림자가 함께 나타나는데, 접촉각 측정을 위해 실제 물방울에 해당하는 지점을 대안렌즈의 기준선(baseline)과 일치 시킨다.
- (5) 물방울과 시료 사이의 접촉면에서의 접선과 일치하도록 각도를 읽어 접촉각을 측정한다.

4. 설문조사

피 실험자 20명 각각에게 실험이 끝난 직후 설문조사를 하였다. 피실험자에게 각 접촉각 측정방법을 설명한 후에 두 개의 시료에 대하여 두 번씩 측정하도

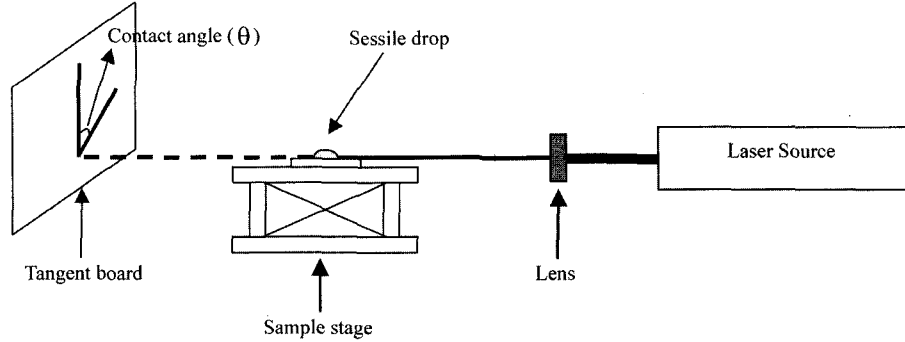


Fig. 1. Schematics of the contact angle measurement instrument using He-Ne laser beam projection.

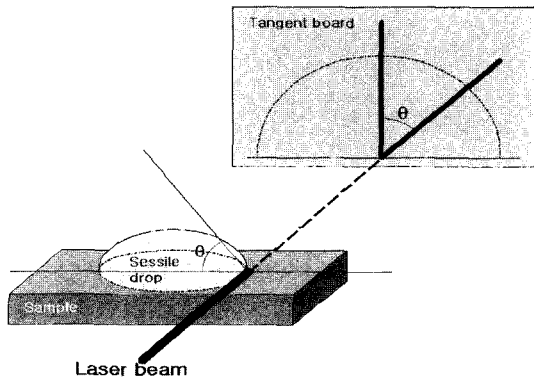


Fig. 2. Reflection of the laser beam from the liquid drop on a flat solid surface.

특 한 후, 이때의 측정시간을 기록 하였다. 실험종료 후 기존의 측정법과 비교하여 편리성, 정확성, 신속성 등을 설문조사하고, 장단점을 기술하도록 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 접촉각 측정 결과

실험을 통하여 얻은 전체적인 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 시료의 이론적인 접촉각은 나일론 6은 64°이고, 폴리프로필렌은 90°이다. 이 이론값을 이용하여, 측정치중 차이가 큰 값을 제외하고 평균과 표준편차, 분산을 계산하였다.

전체적으로 1차 실험에서보다는 2차 실험에서 표준편차 및 분산이 적은 값을 나타내었다. 이는 실험시 참가한 피실험자들이 이전에는 접촉각 실험을 직접 실행한 적이 없는 숙련자가 아니었기 때문에 다시

재 실험을 할 때에는 1차 보다는 2차가 어느 정도 실험에 대한 이해도나 숙련도가 증가되어 보다 2차에서 보다 정확한 결과를 얻어진 것이라 생각된다.

1, 2차 실험을 평균한 접촉각을 비교하였을 때 현미경을 이용한 방법의 평균치가 폴리프로필렌은 92.4, 나일론은 65.5이며, 레이저를 이용한 방법에서 측정된 접촉각은 폴리프로필렌은 87.4, 나일론은 64.0으로 폴리프로필렌보다는 나일론의 값이 실제 이론값에 가까운 것을 볼 수 있는데, 이는 폴리프로필렌이 나일론보다는 소수성이 커서 접촉각의 크기가 커지므로 실제로 측정할 때 나일론의 이론값 보다는 편차가 더 커지는 것으로 사료된다.

폴리프로필렌은 현미경을 이용한 것이나 레이저를 이용한 것 모두 측정값의 편차가 큰 편이었다. 이는 레이저, 현미경 모두 접촉각의 측정방법이 실제로는 사람의 눈으로 측정하는 것이어서 폴리프로필렌과 같은 소수성 물질의 측정에서 접촉각을 측정하는 것이 사실 힘들어지기 때문이라고 볼 수 있다.

한편, 소수성인 폴리프로필렌과는 달리 나일론에서는 레이저를 이용한 측정값의 편차가 현미경에 비해서 그 값이 월등하게 작게 나타나고 있다. 즉, 현미경을 이용한 측정방법보다 레이저를 이용한 측정방법이 측정자간 분산이 더 적은 값을 보이고 있는데, 이는 실험의 재현성 측면에서 레이저를 이용한 방법이 더 우수함을 입증하고 있다고 볼 수 있다.

2. 접촉각 측정시간

접촉각 측정에 소요된 시간은 레이저를 이용한 방법의 경우 시료당 평균 1.1분이 걸리는데 반해 현미경을 이용한 방법은 시료당 평균 2.1분이 소요되었다.

Table 1. Comparative experiment results of contact angle measurement using laser beam projection and microscope

Sample Method	폴리프로필렌				나일론 6			
	Microscope		Laser		Microscope		Laser	
	No.	I (°)	II (°)	I (°)	II (°)	I (°)	II (°)	I (°)
1	95	92	75	77	64	62	75	77
2	96	91	74	85	61	62	58	55
3	83	80	70	63	64	62	60	63
4	91	84	-	-	76	74	-	-
5	113	99	67	85	52	54	65	55
6	96	97	92	93	69	67	65	67
7	98	98	90	89	63	61	63	65
8	100	102	94	98	65	69	65	67
9	89	92	81	83	64	61	61	62
10	96	94	83	73	83	82	63	67
11	96	100	90	100	47	51	68	67
12	82	84	89	90	82	75	62	64
13	91	89	87	89	74	71	68	67
14	92	93	94	95	68	68	62	67
15	100	102	83	75	86	85	60	57
16	90	88	87	91	78	82	63	66
17	87	86	87	82	57	66	62	64
18	94	91	85	85	96	97	55	62
19	58	57	83	63	58	48	68	68
20	83	95	89	90	56	55	62	63
평균	92.8	92.1	87.3	87.5	64.6	66.5	63.3	64.8
표준편차	29.1	25.4	16.4	12.9	36.3	25.4	8.5	8.3
분산	5.4	5.0	4.0	3.6	6.0	5.0	2.9	2.9

Table 2. The questionnaire results of contact angle measuring time

	현미경이 매우 빠르다	현미경이 조금 빠르다	두 방법이 비슷하다	레이저가 조금 빠르다	레이저가 매우 빠르다
응답 인원	1	3	5	8	3

Table 3. The questionnaire results of convenience of contact angle measurements

	현미경이 훨씬 쉽다	현미경이 조금 더 쉽다	두 방법이 비슷하다	레이저가 조금 더 쉽다	레이저가 훨씬 쉽다.
응답 인원	1	0	4	13	2

이는 피실험자들이 모두 접촉각 측정이 처음이며 숙련되지 않은 대상자들로서, 소요된 시간이 거의 2배가 차이가 나고 있음은 레이저를 이용한 방법이 현미경을 이용한 방법보다는 쉽게 측정할 수 있고, 빨리 숙련될 수 있음을 보여주고 있다.

접촉각 측정에 있어서 측정시간이 중요한 이유는, 세실 드랍이 시간에 따라 점차 무너지는 경향을 보이기 때문에 빠른 측정이 요구되는데, 레이저를 이용한 방법이 현미경을 이용한 방법보다 2배 가량 빠른 측

정이 가능하며, 레이저를 이용한 측정방법이 보다 정확한 측정이 가능함을 보여주고 있다.

3. 설문 결과 종합

개별측정이 끝나고 피실험자들에게 설문지 조사를 함으로써 현미경을 이용한 것과 레이저를 이용한 측정방법들의 장단점을 조사한 설문 결과는 Table 2과 Table 3에 요약하였다.

우선 현미경을 이용한 측정법의 단점으로 지적된 것은 실제 물방울과 반사된 물방울을 구별하기 힘들어 접촉각 측정시 기준선을 잡기 어려움이 있었다는 것과, 삼중점에서 물방울의 접선에 해당하는 위치에서 대안렌즈에 부착된 각도기를 읽어야 하지만, 접선의 위치가 관측자의 주관에 의존하여 개인간 편차가 심하다는 것이었다. 레이저를 이용한 측정법의 단점으로는 레이저빔의 굵기가 너무 두꺼워서, 정확성이 떨어진다는 것과 측정위치의 레이저빔의 집점이 난해하다는 것으로 나타났다. 또한 측정시 개선해야 할 사항으로는 첫번째로는 측정시 레이저 빔 때문에 눈이 부셔 쉽게 눈이 피로해짐으로 이에 따른 레이저 보안경의 착용이 요구되었다. 둘째로, 각도판의 위치를 이동할 수 있는 장치의 필요성을 들었다. 즉 필름의 종류등에 따라 기준선의 위치가 달라짐에 따라 각도판의 위치를 바꾸는 것이 불편함을 지적하였다. 셋째로, 접촉각이 큰 시료의 경우 시료받침에 빛이 반사되어 원래의 접촉각보다 적은 수치가 나오므로 따라서 샘플판의 크기를 줄여야 함을 알 수 있었다.

실문 결과를 종합해 볼 때 접촉각 측정시에 레이저를 이용한 방법이 현미경을 이용한 방법보다 신속한 측정이 가능하였고, 측정 방법 역시 용이하였다고 평가되었다.

IV. 결 론

가까운 미래에 실현될 나노섬유로 직조된 의류의 특성 평가를 위한 레이저 빔을 이용한 접촉각 측정장비의 효율성을 확인하기 위하여 임상실험을 통한 설문 조사결과 레이저를 이용한 접촉각 측정 방법이 현미경을 부착한 방법보다, 좀더 객관적 평가가 가능하였고, 재현성 있는 방법임을 확인하였다. 특히, 접촉각 측정에 소요되는 시간이 단축됨으로써 좀더 정확한 접촉각의 측정이 가능하였다. 레이저빔의 두께가 충분히 가늘지 못하여 측정에 오차요인으로 작용하고 있으므로 이의 개선이 요구되었다.

나노섬유로 방사되거나 나노미세입자가 충전된 섬유 및 직편물의 특성분석에 레이저를 이용한 접촉각 측정법이 피복재료의 특성을 제공할 수 있음을 기초 실험을 통하여 확인하였다.

참고문헌

- 김경희. (1999). 접촉각 영상 측정법에 의한 폴리이미드의 임계 표면 장력 계산. *Applied Chemistry*, 3(1), 425-427.
- 김성훈, 박정희, 김유탉, 최영엽. (1997). 플라즈마 표면 처리 후 표면의 특성 검사. *한국섬유공학회지*, 34(4), 246-251.
- 김원택, 김상욱, 노시대. (1979). 고분자 복합재료의 접착강도에 관한 연구(VI). *Polymer (Korea)*, 3(5), 321-325.
- 노승백, 안원술, 임미애. (1997). 접촉각 측정에 의한 분체 PMMA에 대한 수용액의 흡착 특성과 임계표면장력 예측. *Polymer (Korea)*, 21(1), 103-111.
- 박정희. (1991). 접촉각 측정에 의한 표면의 특성연구-I. 레이저 광선 투영에 의한 접촉각의 측정방법-. *한국의류학회지*, 15(1), 70-75.
- 오동원, 이광배, 심현주, 홍철재. (1997). 가연사에서 광학 현미경을 이용한 겉보기 접촉각 측정. *한국섬유공학회지*, 34(12), 846-851.
- 윤여경, 최규석. (1994). Alkyl Polyglucoside 계면활성제의 물리적 거동에 관한 연구 (II). *공업화학*, 5(3), 457-465.
- 이관수, 지성, 이동욱. (2000). 판-판 열교환기의 착상 거동에 대한 표면 접촉각의 영향. *공기조화·냉동공학 논문집*, 12(1), 95-101.
- 이찬용, 김철환, 최경민, 박종열. (2001). 접촉각 측정에 의한 사이즈도 분석. *농업생명과학연구*, 35, 67-72.
- 황현숙. (1997). 동적 접촉각 측정값에 의한 섬유표면 흡착력에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, 34(10), 673-680.
- Ahn, S. H., & Kim, S. H. (2003). Mechanical properties and thermal stability of silica nano-particle filled PEN. *Polymer*, submitted.
- Kim, S. H., & Ahn, S. H. (2003). Crystallization kinetics and nucleating activity of the silica nano-particle filled PEN. *Polymer*, submitted.