

Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 기법을 이용한 표면 에너지 및 고유접착에너지 측정

이 대 호* · 이 동 윤 · 조 길 원[†]

Measurement of Surface Energy and Intrinsic Work of Adhesion Using Johnson-Kendall-Roberts (JKR) Technique

Dae Ho Lee*, Dong Yun Lee, and Kilwon Cho[†]

요 약

본 실험에서는 Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 기법을 이용하여 고체물질의 표면에너지 및 두 물질 사이의 고유접착에너지를 측정하였다. JKR 기법의 원리는 기본적으로 접촉역학(contact mechanics)에 기본을 두고 있으며 이를 통하여 기존의 접촉각 측정 방식을 통한 고체 표면에너지 측정 및 peel test와 같은 고전적인 방법을 통한 접착에너지의 측정에서의 한계점을 극복할 수 있는 새로운 방법으로 받아들여지고 있다. 본 연구에서는 polydimethylsiloxane (PDMS)를 이용하여 표면에너지를 측정함으로써 JKR 기법을 통한 측정 결과와 이의 응용가능성에 대해 알아보고자 하였다.

ABSTRACT

By using JKR technique, the surface energy of a solid material and the intrinsic work of adhesion between two materials were determined. JKR technique is based on the contact mechanics, and is now being accepted as a new method which can overcome the demerits of the existing test methods such as contact angle measurement and other adhesion test. In this study, the surface energy of polydimethylsiloxane (PDMS) is measured by JKR method and the experimental results and the applicability of JKR apparatus were discussed.

KEYWORDS : WORK OF ADHESION, JOHNSON-KENDALL-ROBERTS, SURFACE ENERGY, POLYDIMETHYLSILOXANE

• 2004년 월 일 접수(received), 2004년 월 일 채택(accepted)

• 포항공과대학교 환경공학부*/화학공학과(School of Environmental Science and Engineering*, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea)

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: kwcho@postech.ac.kr

1. 서론

결합하고 있는 물질을 떼어내 새로운 표면을 형성시키는 과정에 있어서 물질에 가해준 모든 일이 오로지 새로운 표면을 형성하는 데에만 쓰여졌다면, 이때 가해준 일은 고유접착 에너지 (work of adhesion)가 되며 다음과 같이 정의된다.^[1]

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

(γ_1 : 물질 1의 표면에너지, γ_2 : 물질 2의 표면에너지, γ_{12} : 물질 1, 2 사이의 계면 에너지)

물질 1, 2가 같은 물질인 경우,

$$W = 2\gamma \quad (2)$$

가 된다.

위 정의식에서 알 수 있는 바와 같이 두 물질 사이의 접착에는 물질의 표면에너지 및 계면에너지가 관여를 하게 된다. 표면에너지의 경우, 접촉각 측정에 의한 방법이 널리 이용되고 있다. 이는 고체 물질 위에 제 3의 액체 방울을 떨어뜨려 고체표면과 이루는 접촉각을 관찰하고 이 값으로부터 여러가지 모델에 의거해 고체의 표면에너지를 간접적으로 예측하는 방식이다. 이 방법은 고체 표면 위에서의 액체의 퍼짐성을 정밀하게 측정한다는 장점이 있으나 이 값으로부터 고체의 표면에너지로부터 구하는 과정에서 각각의 모델, 근사식에 따라 값이 다르고 또한 사용한 액체와 고체시료와의 특정한 반응 및 상호작용을 배제할 수 없다는 단점이 있다.^[2]

접착력을 측정하는 경우, 실험방법에 있어서 측정되는 접착에너지는 접착제가 피착제에서 떨어질 때 접착제 또는 피착제 변형에 의한 에너지를 포함하는 경우가 대부분이므로 고유접착에너지보다는 항상 큰 값이 측정되게 된다. 이러한 물질의 변형에 의한 영향이 포함된 접착에너지(G)는 일반적으로 다음과 같이 표현된다.^[3]

$$G = W(1 + \Phi) \quad (3)$$

(Φ : 변형에 의한 에너지 인자)

G의 경우, 일반적으로 Φ 에 의한 영향이 아주 크기 때문에 $G \gg W$ 일 때가 많다. 또한 변형에 의한 항은 실험조건이나 방법(온도, 속도, 테스트

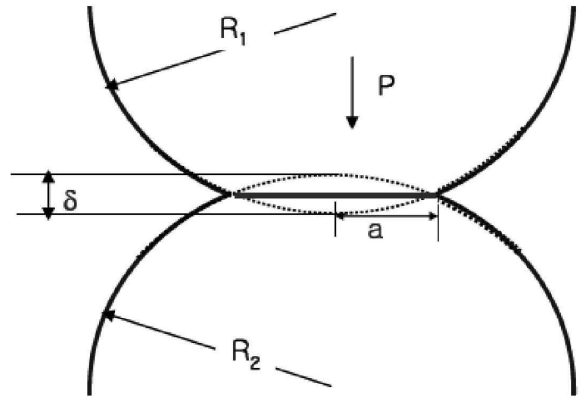


Figure 1. Two elastic bodies (radius of curvature R_1, R_2) in contact with load P , contact radius a , and vertical displacement δ .

형태 등)에 따라 변하는 값이므로 고유접착에너지(W)를 얻기는 아주 힘들게 된다.

이상 살펴보았듯이, 두 물질간의 접착에 대한 근본적인 이해를 위해서는 물질의 표면에너지 혹은 고유접착에너지를 정량적으로 측정하는 것이 아주 중요한 일이다. 본 연구에서 소개할 Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 기법은 접촉역학 (contact mechanics)에 기반을 둔 장치로서 앞서 설명한 접촉각에 의한 방식이나 peel test 와 같은 측정방법의 단점을 극복할 수 있는 새로운 방식의 표면에너지 및 고유접착에너지 측정 방법이다.^[4]

접촉역학은 1890년대에 제안된 Hertz 이론으로 거슬러 올라간다.^[5] Hertz는 다음 Figure 1 과 같이 완전 탄성체인 두개의 반구가 접촉할 때 접촉하는 힘과 이때 발생하는 접촉반경 및 수직 변위 사이에 다음과 같은 관계가 있음을 발표하였다.

$$a^3 = \frac{RP}{K} \quad (4)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (5)$$

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}, \quad K = \frac{4}{3} \left[\frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \right]^{-1}$$

(a: 접촉반경, P: 힘, δ 수직변위, R: 반구의 곡률, K: 탄성상수, ν : Poisson's ratio)

이후 1970년대 들어서 많은 실험을 통하여 관

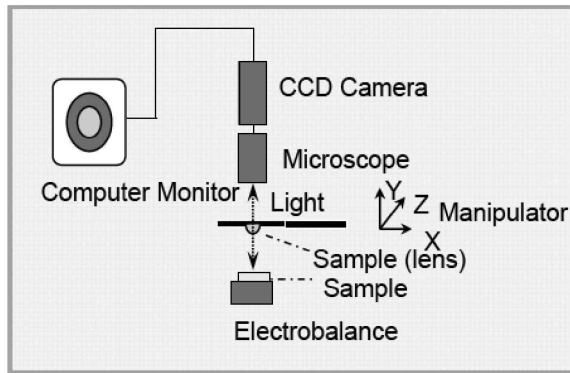


Figure 2. General system of JKR apparatus

찰한 결과 실제 측정되는 접촉반경은 Hertz가 제안한 값보다 늘 크다는 것을 알게되었고 이러한 현상의 근본적인 이유가 두 물질 사이에 작용하는 상호작용 때문인 것으로 알려지게 되었다. 1971년 Johnson, Kendall, Roberts는 이러한 상호작용에 의한 영향으로서 고유접착에너지를 고려한 새로운 식을 제안하였는데^[6] 이 식이 현재 널리 사용되고있는 JKR 이론이며, 다음과 같다.

$$a^3 = \frac{R}{K} [P + 3\pi WR + (6\pi WRP + (3\pi WR)^2)^{1/2}] \quad (6)$$

$$P_{off} = -\frac{3}{2} \pi RW (P_{off}: \text{pull-off force}) \quad (7)$$

위 식에서 두 물질간에 상호작용이 전혀 없을 때, 즉 $W=0$ 일 때는 다시 Hertz 식으로 되는 것을 알 수 있다. 위 JKR식이 지니는 중요한 점은 두 물체가 접촉할 때 그 접촉반경이나 힘을 측정하면 두 물체사이의 고유접착에너지를 얻을 수 있다는 점이다. 또한 같은 물질을 접촉시키는 경우 $W=2\gamma$ 이므로 물체의 표면에너지를 측정할 수 있게 되며, 이는 접촉각 측정방식에서와 같이 제 3의 액체시료에 의한 간접적인 방법이 아닌 두 물체를 직접 접촉시켜 표면에너지를 구할 수 있다는 큰 장점을 지니게 된다.

이와 같은 실험을 하기 위해서 고안된 장치로서 접촉할 때 발생하는 힘을 측정하는 전자저울, 접촉반경을 측정할 수 있는 광학현미경장치, 샘플을 정밀하게 움직일 수 있는 이송장치를 중심으로 이루어진 기기를 일반적으로 JKR 장치라고 하며 아래 Figure 2에 그 도식적인 그림을 나타내었다.

JKR 장치에 적합하기 위해서는 그 시료가 반

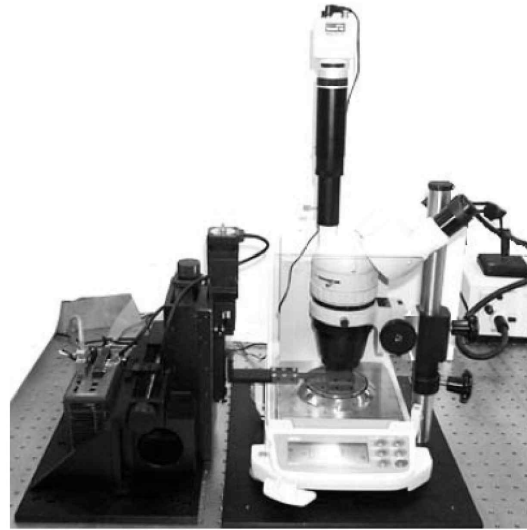


Figure 3. The picture of lab-made JKR apparatus.

구 형태를 가져야 되고, 탄성체의 성질을 지녀야 되며, 또한 접촉반경을 관찰하기 위해서는 투명해야된다. 이러한 조건을 가장 잘 만족시키는 물질 중의 하나가 경화된 polydimethylsiloxane (PDMS)이다. 본 연구에서는 PDMS를 사용하여 실제로 JKR 장치를 이용하여 표면에너지를 구해보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

Polydimethylsiloxane (PDMS)는 Dow Corning 에서 생산하는 Sylgard 184 제품을 사용하였다. Sylgard A, B를 질량비 10:1로 혼합한 후, 원하는 형태의 모양을 만든 후 진공하에서 약 60°C에서 하루 정도 충분히 경화시켰다. 편평한 시트 형태의 모양은 Petridish에 넣고 제조하였으며, 반구형태의 모양은 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl) trichlorosilane이 처리된 실리콘 웨이퍼 위에 drop을 형성시켜 제조하였다. 이때 제조된 렌즈의 곡률은 약 1 mm 정도이다.

2.2. JKR 실험

JKR 장치는 본 실험실에서 자체 제작하였으며 (Figure 3) 정밀전자저울, 광학현미경장치, 서보모터를 주축으로 이루어져있으며 컴퓨터를 통하

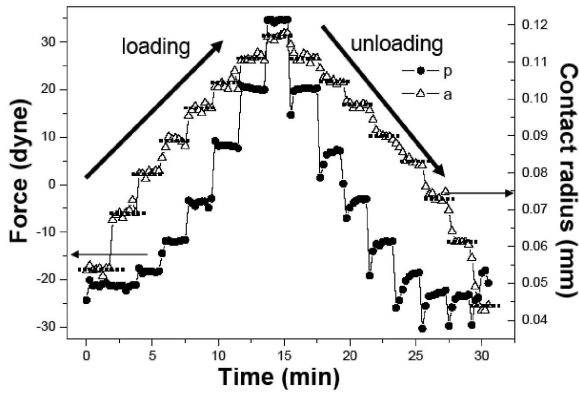


Figure 4. Contact radius (a) and force (P) from JKR experiment (system : PDMS lens / PDMS sheet).

여 모든 과정이 자동 제어되며 측정되는 접촉반경 및 접촉힘은 실시간으로 저장될 수 있도록 하였다. 주위 진동 효과 최소화 및 온도, 습도 조절을 위하여 진동방지 테이블 위의 조절 챔버내에 모든 장치를 설치하였다.

JKR 실험에서 가장 흔히 사용되는 형태는 렌즈와 시트 형태이다. 이 경우 전체 시스템의 곡률 ($R=R_1R_2/(R_1+R_2)$)은 시트의 곡률 $R_2=\infty$ 이기 때문에 사용한 렌즈의 곡률 R_1 으로 결정된다. 초기 PDMS 렌즈와 시트의 접촉 후, 1 μm 스텝으로 총 7 스텝을 압착(loading)하였으며 각 스텝마다 2분의 평형시간을 두었다. 최종 압착이후 같은 방법으로 (1 μm 스텝 간격) 렌즈가 시트로부터 떨어질 때까지 탈착(unloading) 과정 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접촉 반경 및 힘 측정

JKR 식(식-6)은 기본적으로 기계적/열적 평형 상태에서 적용되는 식이므로 실험상에서 매순간 접촉시 평형상태의 값을 얻는 것이 중요하다. 경화된 PDMS의 경우 완전탄성체에 가깝기 때문에 짧은 시간내 평형상태에 도달하게된다. 본 실험에서는 매 스텝 접촉시 2분의 평형시간을 두었다. 이때 얻어지는 힘 및 접촉반경의 결과는 다음 Figure 4와 같다.

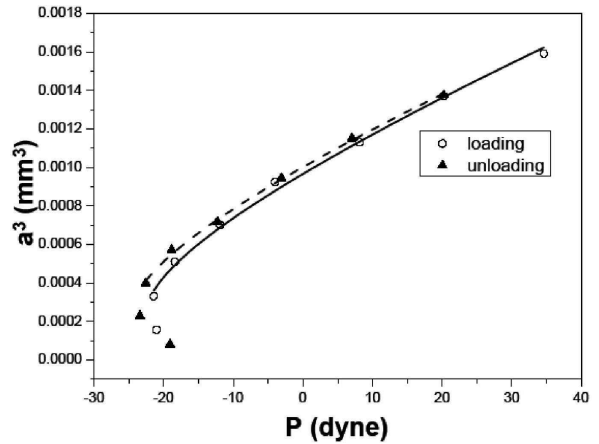


Figure 5. a^3 -P plot from data of Figure 4 for loading and unloading process.

3.2. 고유접착에너지

앞서 얻은 접촉 반경 및 힘의 데이터로부터 고유접착에너지를 얻기 위하여 a^3 -P 플롯을 하면 Figure 5와 같다.

이때, 고유접착에너지(W)와 탄성상수(K) 값은 압착과정에서의 데이터로부터 JKR 식(1)을 이용하여 이변수 근사법으로 구하게 된다. 이는 압착과정에서의 접촉 반경 및 힘이 평형을 이루고 있을 경우 주어진 힘에서 나타나는 접촉반경의 크기가 고유접착에너지에 의하여 결정된다고 보기 때문이다. 이 실험에서는 두 물질 모두 PDMS를 사용하였기 때문에 $W=2\gamma=48.6\pm 0.9 \text{ mJ/m}^2$ 으로부터 PDMS의 표면에너지는 $24.4\pm 0.5 \text{ mJ/m}^2$ 이며 탄성상수는 $0.92\pm 0.02 \text{ MPa}$ 임을 알 수 있다. 이로부터 PDMS의 모듈러스는 $E=9/8 K$ (Poisson's ratio=0.5)= 1.04 MPa 가 됨을 알 수 있으며 γ , E 모두 문헌에 알려진 값 ($22\sim 25 \text{ mJ/m}^2$, $\sim 1 \text{ MPa}$)^[7]과 매우 유사함을 알 수 있다.

반면, 탈착(unloading)과정에서는 압착(loading)과정에서와 다른 경향을 보여주고 있다. Figure 5를 보면 같은 힘을 가하고 있을 때 접촉면적이 좀더 크다는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 접착 히스테리(adhesion hysteresis)라고 하며 대부분의 JKR 실험에서 관찰이 된다. 탈착과정의 데이터들을 압착과정에서와 같이 JKR 식(1)을 통하여 이변수 근사법으로 구하게 되면 $W_{UL}=52.9\pm 0.7 \text{ mJ/m}^2$, $K_{UL}=0.96\pm 0.01 \text{ MPa}$ 이며 압착과정에서 구한 값보다 다소 큰 것을 알 수 있다. 이러한 현상이 나타나는 원인으로

는 표면 거칠기, 계면에서의 분자들의 엉킴(entanglement 혹은 interdigitation), 계면에서의 두 물질간의 특정한 상호작용, 접촉하는 물질의 점탄성(viscoelasticity) 등 주로 계면에서의 다양한 현상에 기인하는 것으로 알려져있다.^[8] 본 실험에서 나타난 adhesion hysteresis는 사용한 PDMS의 표면거칠기가 매우 작고, 압착과정 시 대부분 기계적 평형상태에 도달한 것으로 보아 접촉시 계면에서 PDMS 네트워크 혹은 미경화된 사슬간의 interdigitation 혹은 entanglement 현상 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 JKR 실험에서 가장 흔히 쓰이는 투명 탄성체인 PDMS를 이용하여 표면에너지를 직접 측정해보았다. 그 결과 표면에너지 및 탄성상수값이 문헌값과 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. JKR 실험에서의 제약조건이라면 사용되는 렌즈의 형태, 즉 투명한 탄성체이어야 한다는 것인데, 최근 들어 다양한 형태로의 응용이 이루어지고 있다. 예를 들어 PDMS 렌즈에 다른 물질을 얇은 필름으로 코팅할 수 있으며, 또한 다양한 표면 개질을 위해 렌즈 표면에 실란(silane) 계통의 물질로 자기조립박막을 형성함으로써 다양한 표면에너지를 가지는 렌즈의 제조가 가능하다.^[9] JKR 장치는 두 물질의 접촉 및 탈착과정을 통하여 계면에서 발생하는 여러가지 현상을 살펴볼 수 있는 기기로서 나노수준의 박막에서의 접촉현상 규명^[10], 미세 입자의 접촉현상, 생체내 현상을 모사하는 바이오 접착, 점탄성을 지니는 물질의 접촉 등 여러 분야에서 최근 그 응용이 확대되고 있다.

감사의 말씀

이 연구는 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며 (KRF-2002-005-D00008) 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Dupr, *Thorie Mchanique de la Chaleur*, Cauthier-Villars, p369 (Paris, 1869).

2. (a) S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, p169 (Marcel Dekker, Inc., 1982). (b) S. Wu, *J. Adhesion*, **5**, 39 (1973).
3. (a) A. J. Kinloch, *Adhesion and adhesive*, p270 (Chapman & Hall, 1987). (b) A. Ghatak, K. Vorvolakos, H. She, D. L. Malotky, and M. K. Chaudhury, *J. Phys. Chem B*, **104**, 4018 (2000). (c) M. Ruths, S. Granick, *Langmuir*, **14**, 1804 (1998). (d) M. Ruths, S. Granick, *J. Phys. Chem B*, **102**, 6056 (1998). (e) E. Barthel, S. Roux, *Langmuir*, **16**, 8134, 2000. (f) S. Bistac, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 210 (1999).
4. (a) K. L. Johnson, *Brit. J. Appl. Phys.*, **9**, 199 (1958). (b) M. Deruelle, M. L. Leger, and M. Tirrell, *Macromolecules*, **28**, 7419 (1995). (c) H. R. Brown, *Science*, **263**, 1411 (1994). (d) M. K. Chaudhury and M. J. Owen, *Langmuir*, **7**, 1013 (1991).
5. H. Hertz, in *Miscellaneous Papers*, Macmillan, London, p146 (1896).
6. K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond A*, **324**, 301 (1971).
7. (a) A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhesion*, **3**, 281 (1972). (b) D. Maugis, in *Adhesive Bonding*, L. H. Lee, Ed., Plenum Press, New York (1991). (c) D. Tabor, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 2 (1977). (d) G. Y. Choi, S. Kim, and A. Ulman, *Langmuir*, **13**, 6333 (1997).
8. V. S. Mangipudi and M. Tirrell, *Rubber Chem & Tech*, **71**, 407 (1998).
9. (a) M. K. Chaudhury, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 669 (1993). (b) V. S. Mangipudi, E. Huang, M. Tirrell, and A. V. Pocius, *Macromol. Symp.*, **102**, 131 (1996).
10. D. H. Lee, D. Kim, T. Oh, and K. Cho, *Langmuir*, **20**, 8124 (2004).