

반사율 기법을 이용한 고분자 용액의 계면구조 분석

Reflectometry for Characterization of Polymers Adsorbed at Liquid Surfaces

김세영 | Seyoung Kim

School of Polymer Science & Engineering, Dankook University,
152 Jukjeon-ro, Yongin-si, Gyeonggi 16890, Korea
E-mail: seykim@dankook.ac.kr

1. 서론

천연/합성고분자를 함유한 용액의 계면현상은 화학공학, 식품공학, 화장품 및 의학에 이르기까지 다방면에서 중요한 위상을 지닌다. 일상생활에 널리 사용되는 이멀전(액체-액체 계면)과 폼(기체-액체 계면)에서는 계면적을 안정적으로 유지하기 위한 계면활성제 및 증점제로서 고분자가 쓰이며,¹ 코팅 등 습식공정에서는 기포의 형성이 불량을 초래하기 때문에 소포제(defoamer)로 고분자를 첨가한다.² 또한, 약물전달용 이멀전을 안정화하거나 폐호흡 기능장애를 해소하기 위해 계면활성 효과와 안전성을 갖춘 천연/합성고분자 약제를 개발하는 등, 고분자 용액의 계면현상은 당면한 기술적 과제를 해결하는 데 필수적으로 요청되고 있다.³⁻⁵ 나아가 단순한 선형고분자를 넘어서 표면개질된 나노입자 등 다양한 고분자유래 나노물질이 계면조절을 위해 개발 및 적용되고 있으며, 이러한 물질의 복잡성을 고려한 계면 분석법이 필요하게 되었다(그림 1).⁶

고분자 용액의 계면현상을 심층적으로 이해하기 위해서는 계면에 존재하는 고분자의 흡착량과 이들이 계면 상에서 이루는 구조를 밝히고, 이와 연관된 계면장력과 계면유변물성(interfacial rheology)을 측정해야 한다. 기본적으로 고분자는 액체-액체 계면 혹은 기체-액체 계면에 위치함으로써 두 상 간의 계면에너지를 낮출 수 있어야 용액으로부터 계면으로 이동하며, 이를 흡착(adsorption)이라 부른다. 흡착된 물질의 면밀도 혹은 표면과잉(surface excess)은 용액에서의 농도와 관계되며 Langmuir isotherm 등의 흡착모델을 통해 그 관계를 나타낼 수 있으나, 용해도가 매우 낮은 물질의 경우 물질의 탈착(desorption)을 배제한 단순한 mass balance를 통해 얻어진다.⁷ 한편, 고분자의 surface excess가 증가함에 따라 계면장력이 감소하는데, 그 감소분 혹은 계면압력(interfacial pressure)은 일반적으로 표면과잉에 따라 증가하나 고분자가 계면상에서 취하는 conformation에 따라 종종 정비례 관계를 벗어난다.⁸ 예컨대 고분자는 희박 계면에서는 모든 segment가 계면상에 존재하는 pancake conformation을 갖지만 고밀도 조건에서는 일부 segment가 탈착되는 train-and-loop conformation을 보이며(그림 1a), 후자의 경우 계면압력은 포화상태에 이르게 된다.⁹ 또한, 계면에서 규칙적인 결정성 박막을 형성하는 poly(ϵ -caprolactone) 등은 특징적인 liquid expanded(LE)-to-liquid condensed(LC) 상전이 현상을 보여주는데, 이는 dipalmitoyl phosphatidylcholine 등의 인지질 단층막과 유사하다.¹⁰

Author



김세영

2014 서울대학교 화학생물공학부 (학사)
2020 서울대학교 화학생물공학부 (박사)
2021 홍익대학교 화학공학과 (Post-Doc.)
2023 Purdue University, Chemical Engineering (Post-Doc.)
현재 단국대학교 고분자시스템공학부 조교수

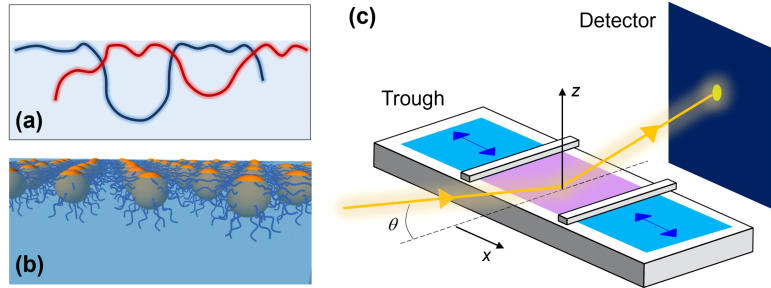


그림 1. (a,b) 용액 계면에서 선형고분자의 train-and-loop conformation과 고분자 브러쉬 나노입자의 단층막 모식도. (c) 랭뮤어 수조(Langmuir trough)를 이용한 동적계면에서 실시되는 반사율 실험의 모식도.

이상의 논의를 종합하면, 계면구조는 용액의 농도 및 그에 따른 흡착량에 의해 결정되는 동시에 계면의 물성을 좌우하는 주요인이다. 그러므로 계면구조를 정확히 측정하는 분석법은 용액의 조성과 계면물성 사이의 연관성을 밝히는 데 필수적이다. 또한, 계면적을 조절할 수 있는 동적계면(dynamic interface)에서 계면의 확장 및 수축에 따른 계면구조를 분석하는 것 역시 중요한 문제이다. 따라서, 본고에서는 고체-액체 계면을 제외한 액체-액체 및 기체-액체 동적계면의 구조 분석법으로서 반사율 기법에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 반사율 기법의 개괄

반사율 기법(reflectometry)은 전자기파 및 입자파를 시료 계면에 조사한 후 반사된 파동의 세기를 측정하는 것으로, 계면을 비파괴적으로 분석할 수 있고 mm 이상의 대면적을 샘플링하므로 현미경 기법에 비해 실험에 미치는 artifact의 영향을 최소화할 수 있다. 또한 계면의 실시간(in situ) 분석이 가능하므로, 액체-액체 및 기체-액체 계면적을 조절할 수 있는 랭뮤어 수조(Langmuir trough)와 연동하여 동적계면의 관찰이 가능하다. 반사율 실험에 주로 이용되는 파동은 가시광선, X선, 중성자선으로, 이들에 대해 각각 굴절률, 전자밀도, 중성자 산란길이밀도(scattering length density, SLD)와 같은 물질 특성이 감응하여 반사를 일으키게 된다. 반사율 실험에 입자가속기(synchrotron) 등의 대형장비를 이용하는 경우 충분한 선속(flux)을 확보하면서 X선 및 중성자선의 spectral width를 줄일 수 있어 sub-nm에 이르는 뛰어난 구조분해능에 도달할 수 있다.

반사율 실험은 일반적으로 입사면과 반사면이 일치하며 또한 입사각과 반사각이 동일한 정반사(specular reflection) 조건에서 진행하며, 이를 통해 계면의 수직 방향(z-축)에 대한 박막의 구조 정보를 얻는다. 박막의 z-축 전자밀도(혹은 중성자 SLD) profile은 푸리에 변환을 거쳐 z-축 산란벡터(q_z) 공간에 표현되며, 따라서 실험은 q_z 를 변화시키며 입사파 대 반사파의 세기 비율인 반사율(R)을 측정하게 된다. q_z 는

파장(λ), 입사각(θ), 입사매질의 굴절률(n)에 의해 다음 식으로 결정된다.

$$q_z = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda/n}$$

따라서 그림 1c와 같은 실험장치를 꾸밀 때, 광학장치를 조절하여 입사각을 바꾸거나 time-of-flight(TOF) 중성자 반사율의 경우와 같이 입파의 스펙트럼을 분해하여 q_z 를 변화시킬 수 있다.

한편, 입사면과 반사면이 동일하지 않은 경우 두 면의 사이각(α)에 따른 계면과 평행한 방향("in-plane"; x축) 성분의 산란벡터(q_x)를 함께 얻을 수 있는데, 2차원 q_x - q_z 공간에는 in-plane 구조 정보까지 얻을 수 있다. 스침각(grazing incidence) 실험은 이러한 정보를 얻기 위해 수행하는데, 이 경우 검출량을 극대화하기 위해 전반사(total reflection) 조건을 이용하므로 박막의 z-축 구조 정보를 확보하기 어렵게 된다. 따라서 정반사 실험과 스침각 실험은 서로 보완적이라 볼 수 있다.

2.2 X선 반사율 기법

X선 반사율 기법(X-ray reflectometry, XR)은 시료 계면에 sub-nm 단위의 파장을 갖는 X선을 조사한 후 반사율을 측정하는 실험이다. 순수한 매질 간의 매끄러운 계면에서 s-편광된(즉, 계면과 평행한 전기장 성분만을 갖는) X선의 반사율은 다음과 같은 Fresnel equation으로 근사할 수 있으나, 전반사를 일으키는 임계산란벡터(q_c)와 가까운 q_z 에서는 위 근사가 성립하지 않는다.¹¹

$$R_F(q_z) = \left(\frac{q_c}{2q_z} \right)^4$$

그런데 물질의 전자밀도가 높을수록 많은 양의 X선을 산란할 수 있고, 따라서 계면에 흡착하는 물질과 매질 간의 전자밀도차가 클수록 반사율 $R(q_z)$ 은 Fresnel model의 $R_F(q_z)$ 로부터 크게 벗어난다. 따라서 XR 실험은 용매에 비해

전자밀도가 높은 무기나노입자¹² 혹은 Cs⁺, Br⁻ 등의 중원소 이온을 함유한 이온성 계면활성제 등의 박막구조를 측정하는데 효과적이다.^{13,14} 반면 비이온성 고분자를 포함하는 대부분의 유기물질은 물 등의 용매와 전자밀도차가 크지 않기 때문에, 이들의 흡착은 X선 반사율에 큰 영향을 주지 못한다. 따라서 XR로는 고분자의 계면상 z-profile을 선명하게 측정할 수 없는 경우가 존재하며, 이를 보완하기 위해 후술할 중성자 반사율(NR) 실험을 수행할 수 있다.

q_z 의 함수로 측정된 반사율은 계면의 전자밀도 z-profile ($\rho_e(z)$)을 피팅하여 계면구조를 예측하는데 사용된다. $\rho_e(z)$ 를 결정하는 모델 변수와 함께 초기조건을 입력하면, 초기 $\rho_e(z)$ 로부터 $R(q_z)$ 계산값을 얻은 후 Levenberg-Marquardt 등의 피팅 알고리즘에 의해 측정값과 계산값 간의 차이를 최소화하는 해를 결정할 수 있다. $\rho_e(z)$ 로부터 $R(q_z)$ 을 계산하는 방법은 (1) 계면을 z-축에 따라 여러 구간으로 쪼갠 후 각 구간 사이의 반사계수를 계산하고 그로부터 $R(q_z)$ 을 얻는 Parratt method와 (2) $q_z \gg q_c$ 조건에서 Parratt method를 단순화하여 다음과 같은 식으로 표현한 kinematic approximation (혹은 Born approximation)이 주로 쓰인다.¹⁵

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = \left| \frac{1}{\Delta \rho_\infty} \int \frac{\partial \rho_e(z)}{\partial z} \exp(-iq_z z) dz \right|^2$$

여기서 $\Delta \rho_\infty$ 은 두 매질의 전자밀도차이다. Kinematic approximation의 단점은 전반사와 근접한 영역($q_z \sim q_c$)을 포함하는 반사율 측정값을 피팅에 이용할 수 없다. 그림 2는 poly(ethylene oxide) (PEO, $\rho_e = 375 \text{ e/nm}^3$)이 수용액($\rho_e = 333 \text{ e/nm}^3$)으로부터 기체-액체 계면으로 흡착된 모델의 profile로부터 두 방법을 이용해 $R(q_z)$ 을 구한 것을 보여주는데, 전반사 영역에 근접할수록 두 계산값이 점점 차이를 보이게 되는 것을 알 수 있다.

장치 측면에서 XR은 후술할 중성자 반사율 기법에 비해 접근성이 높은 분석법으로 볼 수 있다. 우선 X선 발생장치는 대부분의 연구시설에서 보유하고 있을 만큼 범용적이고, 보다 강한 X선을 얻기 위해 입자가속기를 이용할 수 있다. 또한, 대표적 용매인 물에서 $q_c = 0.217 \text{ nm}^{-1}$ 이므로,¹¹ 순수한 물 표면에서 신뢰성 있는 반사율 측정범위($R_F(q_z) > 10^{-7}$)에 해당하는 입사각은 $\theta < 2.4^\circ$ 이며, 이는 가속기뿐 아니라 소형화된 소각X선산란(lab-scale small-angle X-ray scattering) 장치를 통해 도달할 수 있는 영역이다.

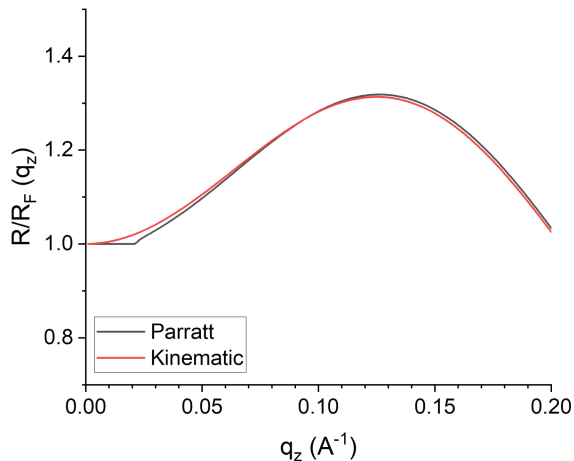


그림 2. Parratt method와 Kinematic approximation을 각각 이용한 두께 2 nm의 PEO 흡착 기체-물 계면의 X선반사율 예측값 비교.

2.3 중성자 반사율 기법

중성자 반사율 기법(neutron reflectometry, NR)은 광학적으로 XR과 유사하여 Fresnel equation, Parratt method, kinematic approximation 등이 동일하게 적용되나, 계면을 이루는 물질의 전자밀도가 아닌 중성자 SLD에 영향을 받는다. 중성자 SLD는 동위원소마다 다른 값을 가지며, 수소를 함유하는 물질에서 수소(¹H)를 중수소(²H, deuterium)로 치환하면 중성자 SLD를 대폭 증가시킬 수 있다.¹⁶ 따라서 계면활성 물질(고분자 등)과 용매의 전자밀도차가 작아 XR로 계면구조를 확인하기 어려운 경우, 계면활성 물질을 선택적으로 중수소 치환하거나 역으로 용매를 중수소 치환하여 중성자 SLD 차를 높일 수 있으며, 따라서 NR을 이용하면 선명한 계면구조 관찰이 가능하다. 또한, 둘 이상의 계면활성제 간의 경쟁적 흡착이나 고분자

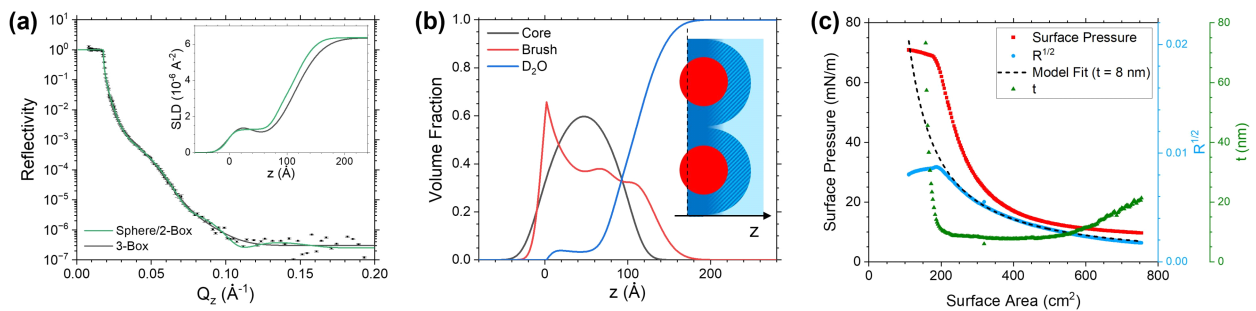


그림 3. 고분자 브러시 나노입자의 기체/액체 계면 단층막 분석. (a,b) 중성자반사율(NR) 실험결과와 이를 해석한 단층막 구조도. (c) Brewster angle microscopy(BAM)에서 측정된 반사율(R)과 이론치의 비교.

	X선반사율(XR)	중성자반사율(NR)	Brewster angle microscopy(BAM)
파동	X선	중성자선	가시광선(레이저)
관여 물질	전자밀도	중성자산란길이밀도(SLD)	굴절률
장치	가속기, 소형SAXS 라인	중성자원	현미경
장점	계면상 무기물 분석에 유리	계면상 유기물/다성분 분석에 유리	설비 구현이 비교적 쉬움
단점	계면상 유기물 분석의 감도가 낮음	접근성이 낮음	입사각을 바꿀 수 없음

브러쉬 나노입자 등 다성분 계면활성제의 흡착을 관찰할 경우 특정 성분만 중수소 치환함으로써 다양한 계면구조 정보를 얻을 수 있다.

NR을 이용한 사례로 그림 3과 같은 고분자 브러쉬 나노입자의 기체-물 계면 흡착을 살펴보면, 나노입자가 이루는 계면 단층막의 profile이 NR 결과와 부합함을 알 수 있다. 이렇듯 NR은 고분자 등 유기물질의 계면구조를 측정하는데 유리하며 중수소 치환을 이용해 다양한 실험을 구사할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 NR은 원자로나 파쇄(spallation) 중성자원이 필요하기에 세계적으로 희소하며, 특히 액체 동적계면을 분석할 수 있는 수평(horizontal) 반사율 장치는 미국(Oak Ridge), 일본(J-PARC), 호주(ANSTO) 등 주요 국가별로 한 곳 정도만을 보유하고 있다. 이렇듯 낮은 접근성은 NR이 계면구조 분석에 다방면으로 쓰이는 것을 제한하는 요소이다.

2.4 Brewster angle 반사율 기법

Brewster's angle(θ_B)은 입사면과 평행한 전기장 성분만을 갖는 p -편광(p -polarization)의 반사율이 0인 입사각으로, 입사매질(n_1)과 굴절매질(n_2)의 굴절률에 따라 다음과 같이 결정된다.

$$\theta_B = \arctan \frac{n_1}{n_2}$$

하지만 두 매질의 계면에 고분자가 흡착될 경우, 박막의 존재로 인해 θ_B 로 입사된 p -편광의 반사가 일정 정도 발생하며, 박막의 굴절률(n_3) 및 두께(d)와 반사율(R) 간의 양적 관계를 수립할 수 있다.¹⁷

$$R = \left(\pi \frac{d}{\lambda}\right)^2 \frac{\left[n_3^2 - (n_1^2 + n_2^2) + \left(\frac{n_1 n_2}{n_3}\right)^2\right]^2}{n_1^2 + n_2^2}$$

이러한 성질을 이용해 입사각을 순수한 굴절매질(=용매)의 θ_B 로 고정한 Brewster angle microscope(BAM) 기반의 실험장치에서 흡착량을 측정할 수 있다. 이 기법은 단일파장(레이저)의 가시광선을 이용하며 가속기 등의 대형장비에

비해 구현이 간단하다는 장점이 있으나, 대체로 입사매질이 기체인 기체-액체 계면 연구에 국한되는 단점이 있다. BAM을 이용해 구한 흡착량은 그 자체로 중요한 정보일 뿐만 아니라 XR 혹은 NR로 분석한 박막구조 결과와 교차검토 가능한 지표로서 의미가 있다.

BAM을 이용한 사례로 기체-액체 동적계면에서 고분자 브러쉬 나노입자의 흡착밀도를 계면적에 따라 측정할 수 있다(그림 3c).⁶ 이 예시에서는 나노입자의 흡착밀도가 계면적에 반비례하는 계면압력구간을 관찰하였으며, 즉 해당 구간에서는 계면으로부터 탈착이 일어나지 않아 나노입자의 총 흡착량이 일정함을 확인하였다. 그러나 계면압력이 임계치를 넘으면 계면적을 줄여도 흡착밀도가 더 이상 상승하지 않게 되었으며, 이 조건에서는 계면상의 나노입자 단층막이 더 이상 압축될 수 없으며 탈착을 통해 응력을 해소하는 거동을 보였다.

3. 결론

가시광선, X선, 중성자선을 이용하는 반사율 기법은 서로 보완성을 지니며, 이들을 표 1에서 정리하여 비교하였다. 이런 반사율 기법을 활용하면 이물질과 폼 등에 응용되는 고분자 용액의 동적계면에서 흡착량과 수직성분의 계면구조를 왜곡 없이 측정할 수 있으며, 이러한 구조 정보를 활용하여 다양한 산업분야에 존재하는 계면 물성을 이해하고 조절할 수 있다. 고분자과학에 기념비적 공헌을 남긴 Paul J. Flory의 1974년 노벨화학상 강연에서의 한 구절을 통해 구조정보에 대한 중요성을 강조하며 맺는다. “고분자와 그 성질에 관한 아이디어와 개념의 증진에는 공간적 배열이 핵심이다(Spatial conformation is central to the growth of ideas and concepts concerning macromolecules and their properties).”

참고문헌

1. N. Tamang, P. Shrestha, B. Khadka, M.H. Mondal, B. Saha, and A. Bhattarai, *Polymers (Basel)*, **14**, 127 (2022).
2. R. Pelton and T. Flaherty, *Polym Int.*, **52**, 479 (2003).
3. T. A. Khan, A. K. Azad, S. Fuloria, A. Nawaz, V. Subramaniyan, M. Akhlaq, M. Safdar, K. V. Sathasivam, M. Sekar, O. Porwal, D. U. Meenakshi, R. Malviya, M. M. Miret, A. Mendiratta, and

- N. K. Fuloria, *Polymers (Basel)*, **13**, 3345 (2021).
4. H. C. Kim, M. V. Suresh, V. V. Singh, D. Q. Arick, D. A. Machado-Aranda, K. Raghavendran, and Y.-Y. Won, *ACS Appl. Bio Mater.*, **1**, 581 (2018).
5. D. J. Fesenmeier, M. V. Suresh, S. Kim, S. Park, K. Raghavendran, and Y.-Y. Won, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **9**, 2716 (2023).
6. S. Kim, S. Park, D. J. Fesenmeier, T. Jun, K. Sarkar, and Y. Y. Won, *Langmuir*, **39**, 13546 (2023).
7. F. Monroy, L. R. Arriaga, and D. Langevin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 14450 (2012).
8. R. Vilanove and F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1502 (1980).
9. D. J. Kuzmenka and S. Granick, *Macromolecules*, **21**, 779 (1988).
10. N. Hasan, C. Fuchs, C. Schwieger, K. Busse, O. Dolynchuk, and J. Kressler, *Polymer (Guildf)*, **196**, 122468 (2020).
11. R. J. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, New York, 2000.
12. I. Kosif, K. Kratz, S. S. You, M. K. Bera, K. Kim, B. Leahy, T. Emrick, K. Y. C. Lee, and B. Lin, *ACS Nano*, **11**, 1292 (2017).
13. W. Wang, H. J. Kim, W. Bu, S. Mallapragada, and D. Vaknin, *Langmuir*, **36**, 311 (2020).
14. E. Sloutskin, L. Tamam, Z. Sapir, B. M. Ocko, C. D. Bain, I. Kuzmenko, T. Gog, and M. Deutsch, *Langmuir*, **38**, 12356 (2022).
15. P. S. Pershan and M. Schlossman, *Liquid Surfaces and Interfaces: Synchrotron X-Ray Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2012.
16. V. F. Sears, *Neutron News*, **3**, 26 (1992).
17. J. G. Fernsler and J. A. Zasadzinski, *Langmuir*, **25**, 8131 (2009).