

* 첫면의 초록부분까지만 준수하고 이후부터는 자유로이 작성가능(PPT파일 삽입도 가능)

액적증발 침착패턴 형성에 미치는 계면활성제의 효과

정나리나[†]·서해원*·김필원**·유춘상*

The effect of surfactants on deposit patterns in evaporating colloidal droplets

Narina Jung, Hae Won Seo, Pilwon Kim, Chun Sang Yoo

Key Words: Coffee ring effects(커피링 이펙트), ionic surfactants(극성 계면활성제), Marangoni flows(마랑고니 흐름), Monte Carlo methods(몬테칼로 방법)

Abstract

Evaporation of a colloidal droplet typically leaves ring-like deposit patterns on a substrate, now well-known as the coffee ring effect. We investigate the effect of surfactants on the deposit formation in a drying droplet. A coarse grained model has been developed to simulate kinetics of surfactants, and the related deposit formation at the contact line. The model can successfully generate stable surfactant-induced Marangoni eddies which shows a good agreement with recently-reported experiments. We show that adsorption rate and electrostatic repulsion are key factors to generate Marangoni eddies. The effects of surfactants are further investigated by systematically varying adsorption rates, strengths of repulsion, and initial concentrations of surfactants.

기호설명

m_{ij} : 격자 ij 의 계면활성제 입자 (SP)의 개수
 n_{ij} : 격자 ij 의 콜로이드 입자 (CP)의 개수
 M_{ij} : 계면활성제의 표면 입자개수
 H_{SP} or H_{CP} : SP와 CP의 해밀톤 에너지

1. 서 론

기판 위에서 증발하는 콜로이드 액적은 증발 후에 액적 가장자리에 콜로이드 입자의 미세 패턴이 형성된다. “커피링 효과”로 잘 알려진 이 현상은 약 20년 전 Deegan et al.이 기본 원리를 규명한 이후 최근까지 액적의 증발을 응용하는 다양한 분야에서 간단하고 저렴한 패턴링 기술로 활발히 연구되고 있다 [1].

Hu and Larson은 lubrication approximation을 이용하여 온도 혹은 농도 차에 의한 마랑고니 흐름을 고려한 내부 유체의 속도장을 해석적으로 유도하고, 농도 차 마랑고니 효과에 의한 커피링 효과의 억제 현상을 수치적으로도 규명하였다 [2].

최근 극성 계면활성제를 첨가한 콜로이드 액적 실험에서는 접촉각 근처에서 마랑고니 와류(Eddy)의 형성도 관찰되었다 [3]. 또 auto-producing biosurfactants를 사용한 액적의 증발에서도 접촉각 근처에서 마랑고니 와류와 유사한 입자의 반복적 운동이 관찰되었다 [4]. 본 논문에서는 콜로이드 액적이 증발 할 때 농도 차 마랑고니 대류와 와류가 형성되는 모델을 개발하여 콜로이드 입자의 침착 패턴 형성에 미치는 계면활성제의 영향을 수치적으로 고찰해 보고자 한다. 구체적으로는, 계면 활성제의 극성 유무와 흡탈착 kinetics의 변화에 따른 입자 침착 패턴의 형상 변화를 예측하고, 기존의 실험결과 비교 분석하였다.

2. 입자 이동을 위한 격자 가스 모델

[†] 회원, 기계공학과, 기계원자력공학부, UNIST
E-mail : nrjung@unist.ac.kr
TEL : (052) 217-2400 FAX : (052) 217-2309
* 기계공학과, 기계원자력공학부, UNIST
** 수리과학과, 자연과학부, UNIST

* 첫면의 초록부분까지만 준수하고 이후부터는 자유로이 작성가능(PPT파일 삽입도 가능)

반지름 R_0 , 초기 접촉각 θ_0 인 액적의 rz - 단면을 고려하고 2차원 격자를 생성하였다. 액적 표면에서는 1차원 격자를 사용하였다. 두 가지 종류의 입자, 계면활성제(surfactant particles; SP)와 콜로이드 입자(colloidal particles; CP)를 고려하였다. 계면활성제는 표면으로의 흡탈착이 가능하고, 극성을 가질 수 있다고 가정한 반면, 콜로이드 입자는 표면으로의 이동이 불가능하고 중성 입자라고 가정하였다.

2.1 마랑고니 효과를 고려한 속도장

Configurational Hamiltonian을 정의하기 위해, 온도나 농도차에 의한 마랑고니 표면 응력을 고려한 Hu and Larson의 속도장을 이용하였다 [2]. 이 속도장은 microflow convection potential을 유도하기 위해 사용될 것이다. 이 속도장은 계면활성제의 농도와 극성의 영향을 받는다.

2.2 Configurational Hamiltonians

● One configuration

$$\nu_{SP} = \{m_{ij}, M_i | \vec{v}\}$$

$$\nu_{CP} = \{n_{ij} | \vec{v}, M_i\}$$

● Hamiltonians

$$H_{CP} = H_{conv} = \sum f_{ij} n_{ij}$$

$$H_{SP} = H_{conv} + H_{sorp} + H_{elec}$$

$$= \sum f_{ij} m_{ij}$$

$$+ \sum (g_i + 2\kappa_\nu \Gamma_i) m_{ij} I_j$$

$$+ \sum_{\langle i, i' \rangle} \frac{C_{elec}}{\sqrt{a_0}} m_{ij} m_{i'j} I_j,$$

2.2.1 Convective Hamiltonians (H_{conv})

Hu와 Larson의 속도장을 이용하여 내부유동을 따라 수동적으로 흐르는 계면활성제와 콜로이드 입자의 convective Hamiltonian을 각각 정의하였다. 속도장에 의한 Stoke's force를 유도하고 그 힘에 해당하는 potential energy를 계산하였다 [5].

2.2.2 Sorption Hamiltonian for Surfactants (H_{sorp})

위 절에서 계면활성제의 흡탈착을 이용하여

sorption Hamiltonian을 정의하였다. 흡탈착율은 표면의 농도와 표면 바로 아래층의 농도에 의해 결정되고, 또 계면활성제의 극성에 의해서도 영향을 받는다. 본 연구에서는 Fumkin's의 3-parameter isotherm 모델을 사용하여 계면 활성제의 surface and subsurface 농도와 극성의 영향을 모두 고려하였다.

2.2.3 Repulsion Hamiltonian for Surfactants (H_{elec})

계면 활성제의 극성은 마랑고니 흐름과 계면활성제의 표면 흡탈착율에도 영향을 주지만 그 자체의 반발력으로 표면 입자를 재배열하는 힘을 가지고 있다. 입자 반발력에 의한 표면에 있는 입자들의 재배열을 고려한 Hamiltonian은 다음과 같다.

2.3 Monte Carlo Simulation

이 절에서는 위에서 정의한 입자 배열 에너지 (configurational Hamiltonian)의 최소값을 계산하기 위하여 몬테칼로 시뮬레이션법을 사용한다. 액적 형태를 Monte Carlo step에 맞게 변형해 줌으로써 액적의 quasi-equilibrium 증발을 모델링하였다. 각 격자당 최대 입자수를 정의하여 입자의 이동을 최대 입자수를 초과하지 않는 액적 내부 격자로 제한함으로써 입자의 침착상태(deposition)를 모델링하였다.

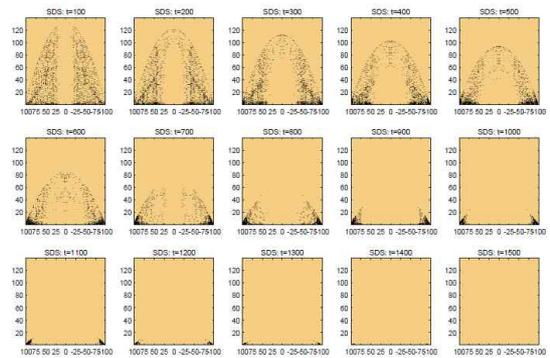


Fig. 1 Time evolutions of surfactant particle motions during evaporation at the interval of MCS = 100 from (a) to (o). The used values are $n_{sds} = 1000$ and $n_{ps} = 1000$, $C_{conv} = 10-3$, and $C_{sorp} = 10.3$, and $C_{elec} = 0$.

* 첫면의 초록부분까지만 준수하고 이후부터는 자유로이 작성가능(PPT파일 삽입도 가능)

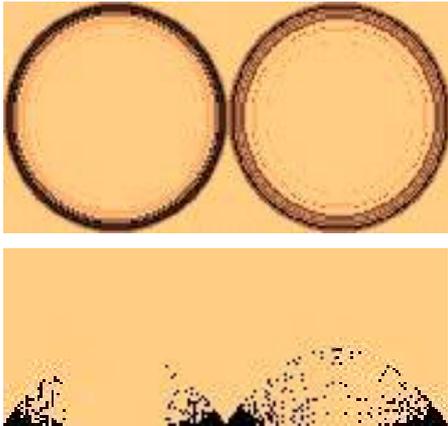


Fig. 2 Final deposit patterns when the strengths of adsorption are $C_{sorp} = 10.3$ and $C_{sorp} = 10.8$ in (a) and (b), respectively, and side views at MCS = 850 when $C_{sorp} = 10.3$ and $C_{sorp} = 10.8$ in (c) and (d), respectively. Other variables are the same for both cases: $n_{sds} = 3000$, $n_{ps} = 2000$, $C_{conv} = 10E-3$, and MCS = 1500.

3. 결과 및 토의

3.1 흡착 kinetics와 마랑고니 효과

Fig. 1 shows the cross-sectional view of the time evolution of surfactant transport toward the contact line when $C_{sorp} = 10.3$ at the equal time interval. In the early time regime, particles near the substrate are convecting faster than those near the subsurface to the contact line because of the Marangoni effect on the surface.

Fig 2 shows the effect of the adsorption strength C_{sorp} of surfactants. In general, when the strength of sorption is larger, $C_{sorp} = 10.8$, in Fig 2 (a), the Marangoni effects are increased, making more distributed patterns. The comparison is made in Fig 2 (c) and (d) when MCS=850.

In Fig 3, we tracks a particles in a droplet with and without Marangoni effects, respectively. In the absence of a Marangoni flow, a particle moves straight to the contact line (in Fig 3(a)), resulting in a coffee ring, while in the presence of a

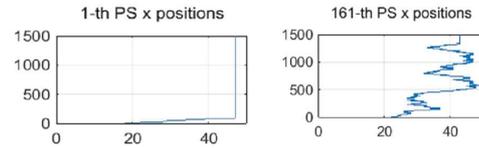


Fig. 3 Tracking of a single particle during evaporation of a droplet (a) without surfactants, and (b) with surfactants. The horizontal axis is radius of a droplet from 0 to 50, and the vertical axis is MCS time from 1 to 1500.

Marangoni flow, a particle moves back and forth near the contact line because of the coupling effects of a convective flow forward and a Marangoni flow backward (in Fig 3 (b)).

Further, the change in the strength of adsorption is possible with varying the initial number or concentration, of surfactants. The effects are shown in Fig 4. When the Marangoni effects become stronger as in Fig 4, the deposition of colloidal particles at the contact line is delayed until the final drying time, thus there are fewer particles deposited at the contact line. Most of particles are deposited inside of the droplet at the later time regime.

3.2 전기 반발력과 마랑고니 와류의 형성

Electrostatic repulsion can affect a sorption kinetics. As shown in Fig 5, adsorption is impeded until particles aggregate to the enough amount to overcome the electrostatic repulsion, making more distributed multi-ring patterns. Fig 5 (b) shows a tracking of a representative particle when there is the impedance of adsorption due to repulsion. It shows the 'Z' shape motion: Initially a particle is moving inward with a Marangoni flow, then outward with a convection, and then finally inward with a Marangoni flow. The first dominance of a Marangoni flow occurs due to the surfactants at its aggregation boundary near center because concentration gradient or surface tension is highest there. On the other hand, the third Marangoni flow occurs with the convected particles aggregated at

* 첫면의 초록부분까지만 준수하고 이후부터는 자유로이 작성가능(PPT파일 삽입도 가능)

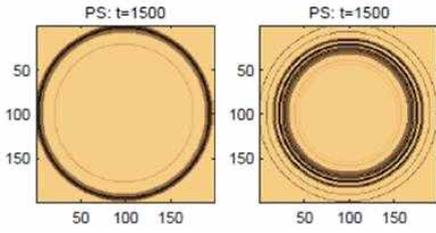


Fig. 4 The effect of n_{sds} when $n_{ps} = 1000$ and (a) $n_{sds} = 1000$ and (b) $n_{sds} = 6000$

the contact line to the center. The results agree well with the observed in experiments of Still et al [15].

Fig 6 shows the effect of the strength of repulsion on particle distributions in the increasing order of C_{elec} at the fixed strengths of C_{sorp} and C_{conv} . The first and the second rows are the distributions of surfactants and colloidal particles, respectively.

Fig 6 (a) shows the distribution without the electrostatic repulsion, $C_{elec} = 0$, for surfactants. The surfactant skin distributed on the entire surface is highlighted while particles near the substrate are convected to the contact line. When $C_{elec} \neq 0$ as in Fig 6 (b) and Fig 6 (c), the surface surfactants are reduced to the number that is predefined by the strength of repulsion, C_{elec} . Since the uniform distribution of surfactants on the surface cannot generate Marangoni eddies, Fig 6 (b) and (e) for colloidal particles show that the Marangoni eddy region is mainly restricted to near the CL. The concentration gradients is locally non-zero due to the newly arriving particles from the center. Since the larger C_{elec} induces the stronger repulsion of particles near the contact line, the region of Marangoni eddy become larger toward the center, leading to the wider distribution of colloidal particles with C_{elec} , as shown in Fig 6 (f).

4. 결론

In summary, we have investigated deposit patterns left after evaporation of a colloidal droplet containing small ionic surfactants. Based on a

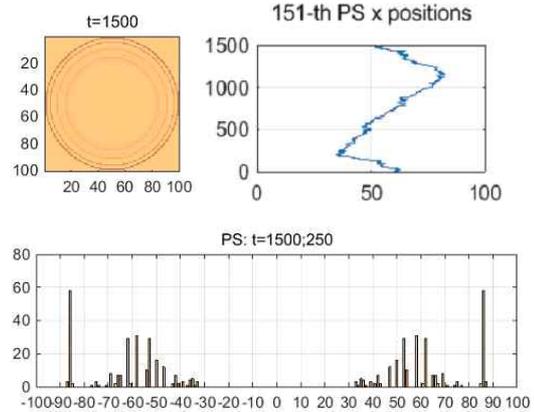


Fig. 5 The effect of electrostatic repulsion (1) the top view of final deposits of colloidal particles, (2) the tracking of a particle, and (3) the side view of the deposit pattern. When $RT=10E-6$; $\kappa_v=10E-6$; $C_{sorp}=10-6$;

coarse-grained lattice model, the role of surfactants in the transport and the deposition of colloidal particles have been systematically investigated.

We found sorption kinetics and electrostatic repulsion alter the dynamic process of deposition formation, resulting in distinct patterns. Further, the electrostatic repulsion plays a crucial role in generating Marangoni eddies. It is responsible for the convection-adsorption-desorption cycles of surfactants. We have also discussed the effect of concentration of surfactants on the resulted patterns.

* 첫면의 초록부분까지만 준수하고 이후부터는 자유로이 작성가능(PPT파일 삽입도 가능)

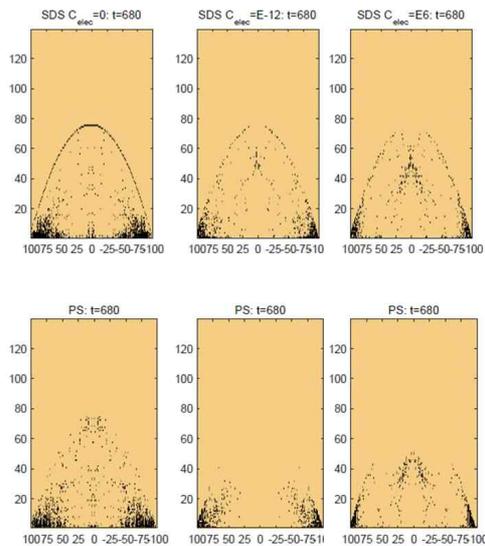


Fig. 6 Side views of SP particles in the first row and CP particles in the second row at MCS=680. With the increasing order of C_{elec} comparison of deposits of surfactants in the first row and colloidal particles in the second row. From left to right, $C_{elec} =$ (a) 0; (b) $10E-12$; and (c) $10E6$. Other values are $C_{sorp} = 10.3$, $MCS = 1500$, $n_{ps} = 1000$, $n_{sds} = 1000$.

참고문헌

- (1) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, 1997, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, Vol. 389, No. 6653, pp. 827 - 829.
- (2) H. Hu, R. G. Larson, 2002, "Evaporation of a sessile droplet on a substrate," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, No. 6, pp. 1334 - 1344.
- (3) T. Still, P. J. Yunker, A. G. Yodh, 2012, Surfactant-induced marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops, *Langmuir*, Vol. 28, No. 11, pp. 4984 - 4988.
- (4) W. Sempels, R. De Dier, H. Mizuno, J. Hofkens, J. Vermant, 2013, Auto-production of biosurfactants reverses the coffee ring effect in a bacterial system, *Nature communications*, Vol. 4,

p. 1757.

- (5) N. Jung, C. S. Yoo, P. H. Leo, 2014, Instability deposit patterns in an evaporating droplet, *The Journal of Physical Chemistry B* Vol. 118, No. 9, pp. 2535 - 2543.