Capillarity

Dong-Myung Shin
Hongik University
Department of Chemical Engineering

Capillarity – **Introduction**

Capillarity(모세관 현상)

표면이나 계면의 영향으로 인하여 거시적 유체의 유동이 있는 것.
원인은 두 액체 영역 사이의 압력 차이가 존재하기 때문이다.
유동 방향은 압력 차를 줄이려는 방향이다.
압력차이가 없어지면 유동이 멈춘다. **(flow ceased).**

Capillary effect (모세관 효과**)**는 유체 역학등과 비교하여 상당히 큰 중요성을 갖으면서 **surface and colloid science**에서 접할 수 있다.

예로, 두개의 액체 구가 합쳐지면서 더 큰 구가 되는 **coalescence process**의 경우 유체 역학적인 요소는 상당히 제한적으로 작용하거나 실제적으로 거의 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 흡수되면서 적시는 경우나 심지에 액체가 타고 올라가는 경우, 모세관에서의 액체 유동 등에는 유체 역학의 중요성이 크게 증가한다. 그림 참조

Capillarity – ***Introduction***

- **Capillary forces in practical situation**

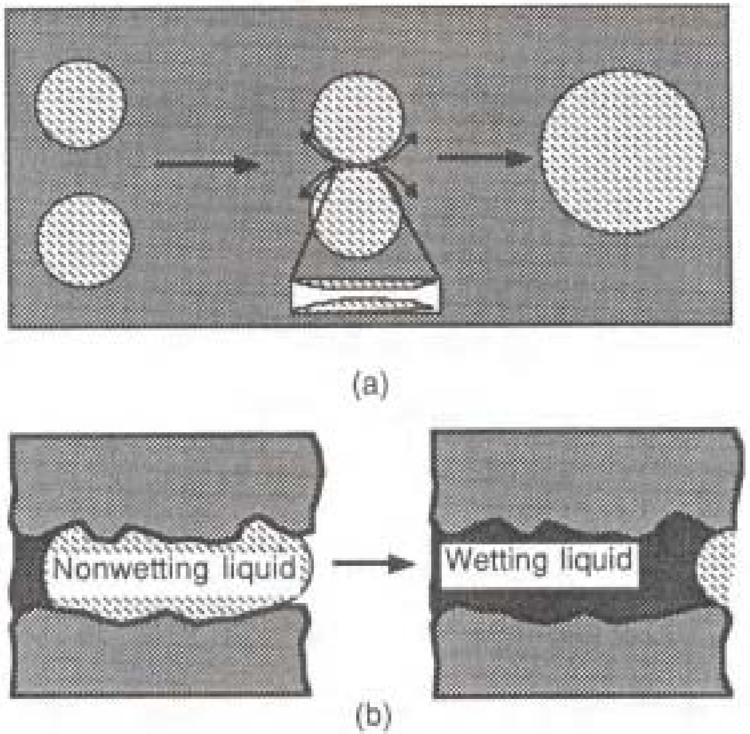


Figure 6.1. Important functions of capillary forces in practical situations: (a) as twoemulsion drops approach, the pressure at the nearest surfaces increases, deforming the drops and enlarging the radius of curvature in the immediate area. That deformation causes the capillary pressure in the regions outside that area to decrease in a relative sense, sunctioning continuous phase from between the drops and increasing the liklihood of contact and film rupture or coalescence. (b) in capillary displacement, the liquid that preferentially wets the solid will displace the less wetting liquid.

이런 압력 차이는 외부에서 가해진 힘에 의해서 이루어지기도 하고 두 다른 종류의 질량을 갖고 있는 액체가 수축되거나 합쳐지면서 또는 고체나 다른 종류의 액체와 접하게 되면서 발생한다.

Capillarity – *Capillary Model*

- **A Capillary Model**

대부분의 모세관 유동**system**의 경우에 고체**,** 액체 와 제**2**의 액체가 존재하게 된다**.** 외부의 힘이 작용하지 않으면**,** 추진력은 다음 세 가지에 의하여 결정 된다**.**

1. various interfacial tensions

2. the geometry of the solid-liquid-liquid interface

3. the geometry of solid surface at the three-phase boundary line.

- **A Capillary Model**

Contact angle: 한 유체가 다른 유체와 고체와 접한 경우에 유체-유체 계면이 고체를 기준으로 어떤 방향성을 갖을 때 이 각을 의미한다.

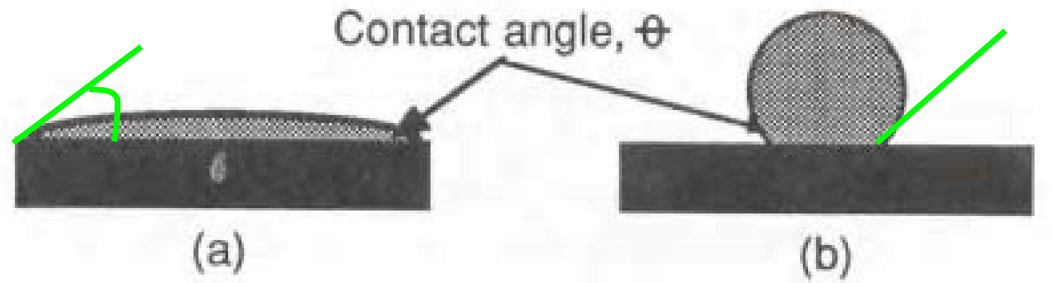


Figure 6.2. Contact angles in solid--liquid systems: (a) a small angle measured through the liquid for a system with a low interfacial energy; (b) a large angle for a system with little favorable solid--liquid interaction, ie, a high interfacial energy.

- **A Capillary Model**

- **(무중력 상태와 같은 특수한 경우를 제외하고는) 실제의 모세관 system 은 수력학적 (hydraulic) 압력 구배가 있게 된다 (이러한 압력 구배 중 가장 중요한 것이 중력에 의한 것이다.).**
- **이 압력 구배는 곡률(curvature)에 의한 추진력과 함께 유체의 흐름을 유도한다.**
- **대부분의 이론적 계산에서는 중력에 의한 유체 정역학적인 (hydrostatic head)의 영향을 고려한다.**
- **특히 표면에 수직으로 설치된 system의 계산에 있어서는 꼭 첨가하여 계산한다. 수평적인 system의 경우에는 중력의 영향이 매우 적기 때문에 무시한다.**

- **A Capillary Driving Forces in Liquid—Fluid Systems**

- 유체와 유체의 계면은 탄성이 있고, 잡아 당겨진 필름으로 비유할 수 있다. 이 필름이 더 잡아당겨져 면적이 넓어지는 것에 저항하여 최소한의 면적을 이루고 있다.
- **surface tension**의 원인은 계면에서의 분자들에 미치는 힘의 불균형에 있다. 즉 분자들이 **bulk**쪽으로 잡아당겨진다. 평형 상태에서는 표면장력이 물질 상수이다.

- 수학적으로는 계면은 **2**차원적 공간이나 실제적으로는 **3**차원 공간이다. 단지 **3**차원의 공간은 분자 한두 개 정도의 두께이기는 하다.
- **3**차원이기 때문에, 계면 영역을 정역학적 또는 분자간의 힘과 분포함수로 다룰 수 있고, 열역학적인 접근도 같은 결론을 보여 줄 수 있다.
- 휘어진 면에서 유체-유체간의 계면에서 장력이 존재한다면, 계면 사이에서 **hydrostatic pressure**가 존재하게 된다.

- **A Capillary Driving Forces in Liquid—Fluid Systems**

1806년 **Laplace**가 표면 장력과 곡율을 이용하여 휘어진 면에서의 압력 차이를 식으로 보여주었다.

$$P_1 - P_2 = \Delta P = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) = P_{cap} \qquad (6.1)$$

여기서, P_1 과 P_2는 계면을 형성하는 두 상에서의 압력 차이이다.

r_1과 r_2는 계면의 반경이다. $r_1 = r_2 = r$인 구형 표면에서, 식 **6.1**은 다음과 같이 된다.

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \qquad (6.2)$$

- **A Capillary Driving Forces in Liquid—Fluid Systems**

반경 **r**인 한 액체 방울에 액체를 더 가하여 반경을 **dr**만큼 증가시켰을 때, 방울의 표면적은 **8πr dr** 만큼 증가하게 된다. **(그림 6.3)**

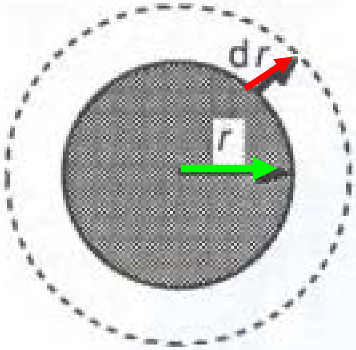


Figure 6.3. Illustration of the growth of a fluid drop as related to capillary pressure.

$$4\pi(r+dr)^2 = 4\pi(r^2 + 2rdr + dr^2) \approx 4\pi r^2 + 8\pi r dr$$

- **A Capillary Driving Forces in Liquid—Fluid Systems**

표면이나 계면이 늘어남으로 인하여 한 일은 다음과 같다.

$$W = \sigma dA \qquad (6.3)$$

따라서 문제의 방울이 한일은σdA 이 된다. 기계적 평형에서,

P_1 과 P_2가 안쪽과 바깥쪽의 압력일 때에, 거리 dr을 두고 계면에서의 압력 차는

$$P_1 - P_2 = \frac{2\sigma}{r} \qquad (6.2a)$$

- **A Capillary Driving Forces in Liquid—Fluid Systems**

모세관 현상만이 관여된 **system**에서, 추진력은 **system**의 각 영역에서 압력의 미분 값이다. 압력의 음양은 **P_1** 과 **P_2**을 어떻게 정의하는가에 따라서 다르다. 그러나, 일반적으로 **P_1**을 액체로 정의하고, **P_2**를 접하고 있는 유체로 정의한다.

flat surface의 경우,

$$r_1 = r_2 = \infty, \quad \Delta P = 0$$

여기서 표면이 안쪽으로 **concave(**오목**)**이면, **$\Delta P > 0$**

밖으로 **convex**이면, **$\Delta P < 0$**

유체의 흐름은 압력이 큰 곳에서 작은 곳으로 이루어지고, 압력 차이가 없을 때까지 흐른다.

표면장력이 표면의 모든 점에서 고르게 분포 되어있는 경우에는, 표면의 곡률에 따라서 **capillary pressure**가 생성된다.

- **A Capillary Driving Forces in Liquid—Fluid Systems**
- 중력의 영향을 대부분 무시하는 이유는**?**

예**:** 구형의 액체 방울

density : 1

surface tension : 10 mN m^{-1}

diameter : 0.1 cm

중력에 의하여 **top**과 **bottom**의 **hydrodynamic pressure difference** 는 **98 mJ m^{-2}**

모세관 압력은 식**6.2**에 따라서 계산하면, **2000 mJ m^{-2}.**

r = 10 $^{-4}$cm 일때는 **1.01 X 10^{5} mJ m^{-2}.**

r = 10 nm 일때는 **1.01 X 10^{7} mJ m^{-2}.**

- **drop**의 크기가 분자 크기이면**,** 더 이상 이 식이 성립하지 않는다**.**

- **Solid--Liquid--Fluid Systems: The Effect of Contact Angle**

액체와 유체 및 고체가 같이 있는 경우가 가장 많이 있다. 액체 방울이 고체 표면에 놓여져 있는 경우그림 **6.4** 참조. 액체의 표면이 **a** 에서 **b**로 약간만 늘어난 경우, 새로 생긴 면은 근사치로 전번 것과 평행이다. 표면적의 증가는 **bc = ab cos**θ 이다. 고체-액체간의 **interface**는 **ab** 만큼 증가하였고, 액체-증기간의 **interface**는 같은 양만큼 감소하였다.

평형에서 자유에너지의 변화가 **0** 이므로,

$$\Delta G = \sigma_{SV} \Delta A_{SV} + \sigma_{SL} \Delta A_{SL} + \sigma_{LV} \Delta A_{LV} \qquad (6.4)$$

다음 결과를 낳게 된다.

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta \qquad (6.5)$$

이것이 유명한 **Young's equation** 이다.

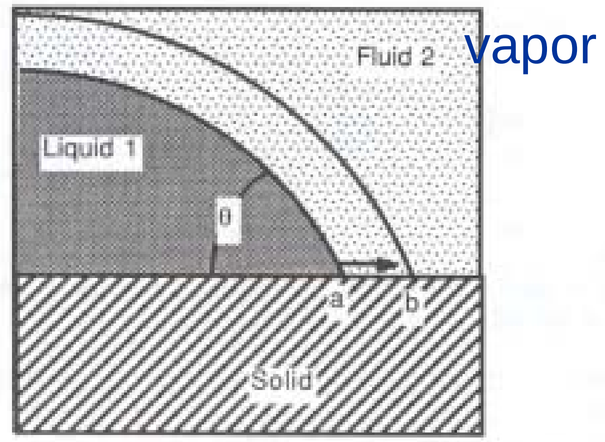


Figure 6.4. The wetting of a solid by a liquid in the presence of a second fluid phase.

- **Solid--Liquid--Fluid Systems: The Effect of Contact Angle**
- 이것이 유명한 **Young's equation** 이다.

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos\theta \qquad (6.5)$$

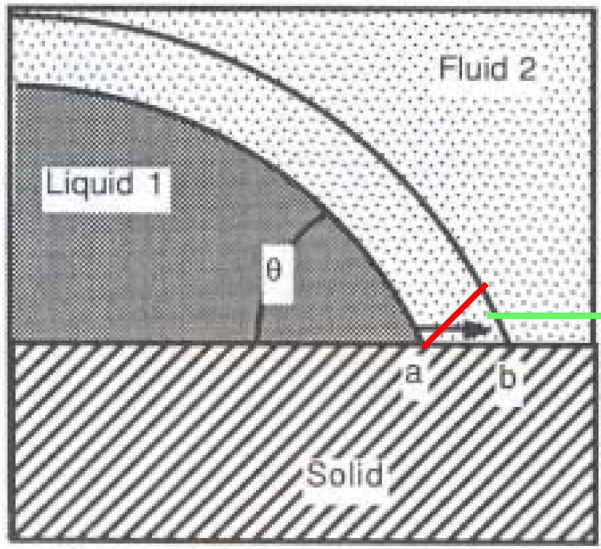
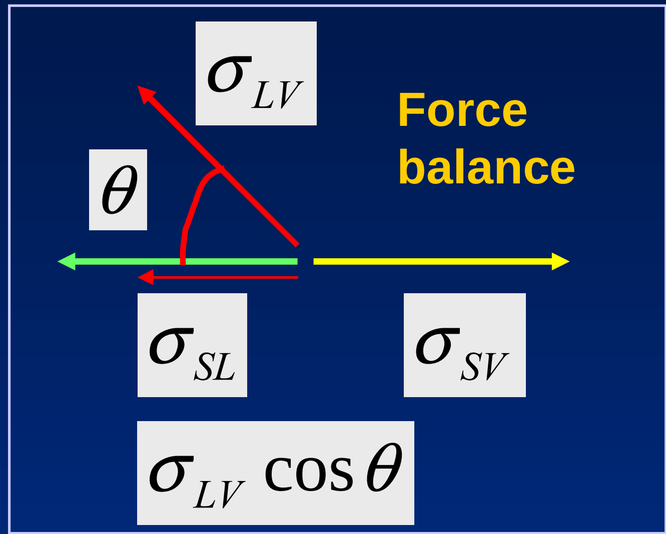


Figure 6.4. The wetting of a solid by a liquid in the presence of a second fluid phase.



ab cosθ

$$\Delta A_{SV} = \text{-ab}$$

$$\Delta A_{SL} = \text{+ab},$$

$$\Delta A_{LV} \approx ab\cos\theta$$

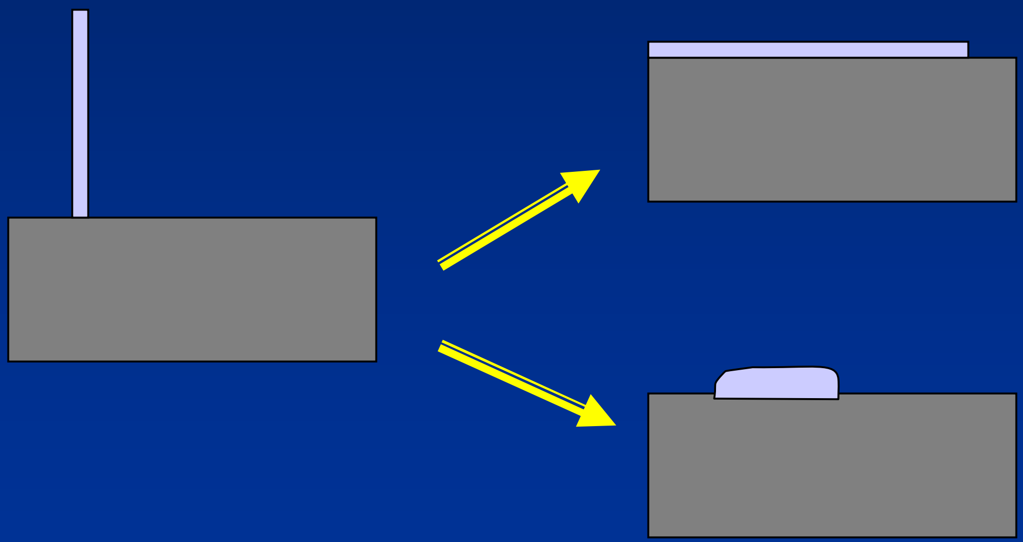
$$\Delta G = \sigma_{SV}\Delta A_{SV} + \sigma_{SL}\Delta A_{SL} + \sigma_{LV}\Delta A_{LV} = 0$$

- **Capillary Flow and Spreading Processes**

액체를 고체나 다른 액체 위에 놓게 되면 두 가지 일이 발생될 수 있다.

→ 퍼져나가면서, 균일한 **duplex film**을 형성하는 경우

→ 일정한 접촉각을 갖고 **drop** 이나 **lens**의 형태를 갖는 경우



- **Capillary Flow and Spreading Processes**

열역학 적으로 일정온도, 압력에서 자유에너지의 변화는

$$G = (\delta G/\delta A_A)dA_A + (\delta G/\delta A_{AB})dA_{AB} + (\delta G/\delta A_B)dA_B \qquad (6.6)$$

여기서 아래첨자 **A**는 **substrate, B**는 **liquid**를 의미한다.

$$dA_A = -dA_B = dA_{AB}$$

이므로 ,

$$(\delta G/\delta A_A) = \sigma_A, (\delta G/\delta A_B) = \sigma_B, (\delta G/\delta A_{AB}) = \sigma_{AB}$$

$(\delta G/\delta A_B)$ 는 **liquid B**를 **solid A**에 **spreading** 했을 때 자유에너지의 변화이다. **A**에 대한 **B**의 **spreading coefficient,** $S_{B/A}$ **,**로 부르고 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$S_{B/A} = \sigma_A - \sigma_B - \sigma_{AB} \qquad (6.7)$$

- **Capillary Flow and Spreading Processes**

work of cohesion 과 work of adhesion이 앞서 설명되었고,

는 B와 A 사이의 work of adhesion과 B 간의 work of cohesion의 차이 이다.

$$S_{B/A} = W_{AB} - \mathrm{W_{BB}} \qquad (6.8)$$

spreading을 통하여 free energy가 낮아지면, spreading 상수가 + 이다. 이 경우 spreading이 자발적으로 이루어진다.

만약, $S_{B/A}$ 가 음이면, cohesive force가 주를 이루고, drop이나 lens를 형성한다.

예: low surface tension의 hydrocarbon을 high surface tension의 clean glass, mercury 등에 spreading 시킨 경우이다.

spreading이 잘 이루어진다.

반대로 높은 표면장력의 물을 낮은 표면장력의 teflon, paraffin wax등에 spreading 시킨 경우이다. drop이나 lens를 형성.

Capillarity – *Capillary Driving Forces /L-Fluid*

- **Capillary Flow and Spreading Processes**

그러나 실제 **system**의 경우에는 이렇게 계면만의 특성에 의하여 모든 것이 결정되지 않고, **bulk properties**도 작용을 한다. 즉, 기체가 고체 표면에 흡착이 되면, 표면의 특성이 많이 바뀌게 된다. 더욱 중요한 것은 한 액체가 다른 액체와 접하는 경우에 서로 포화상태가 되면서, 더 이상 순수한 용액의 특성을 나타내지 않는다. 액체나 기체가 고체와 접할 경우에도 흡착 때문에, 표면의 특성이 바뀌어서, **spreading** 되는 **thermodynamics**가 바뀌게 된다.

예: **benzene**과 **water**의 경우

benzene ; $\sigma_B = 28.9 \text{ mN m}^{-1}$ **water :** $\sigma_B = 72.8 \text{ mN m}^{-1}$

계면장력은 $\sigma_{AB} = 35.0 \text{ mN m}^{-1}$

식**6.7**로 계산한 **spreading coefficient**는 :

$$S_{B/A} = 72.8 - 28.9 - 35.0 = 8.9 \text{ mN m}^{-1}$$

물에서 자발적으로 퍼져야 한다. 실험상으로는 처음에는 자발적으로 퍼지나, 차츰 이들이 모여서 방울을 형성한다.

- **Capillary Flow and Spreading Processes**

이와 같이 물에 대한 용해도가 일정한 작은 값을 갖는 용매의 경우에는 물위서 계면에 있는 물을 **saturate** 시켜서 물의 성질을 완전히 바꾸어 놓는다. 벤젠으로 포화 된 물의 표면장력을 측정하여 보면, **62.2 mN m^{-1}** 이 된다. 따라서

$$S_{B/A(B)} = 62.2 - 28.9 - 35.0 = -1.7 \text{ mN m}^{-1}$$

아래첨자 **A(B)**는 **B**로 포화 된 **A**를 의미한다. 음의 값은 **lens** 형성을 의미한다.

benzene층이 영향을 받은 경우 **(**즉 벤젠에 물이 흡수된 경우 **)**

$$\sigma_{B(A)} = 28.8 \text{ mN m}^{-1}$$

$$S_{B/A(B)} = 72.8 - 28.8 - 35.0 = 9.0 \text{ mN m}^{-1}$$

이 경우에는 **spreading** 된다.

이 두 가지 영향을 동시에 고려하게 된다면,

$$S_{B/A(B)} = 62.2 - 28.8 - 35.0 = -1.6 \text{ mN m}^{-1}$$

물에 대한 **benzene**의 영향이 **spreading**을 조절하는 것을 알 수 있다.

이와 같이 낮은 **surface tension**의 액체가 물에 분산이 될 때 나타나는 **initial spreading - retraction - lens formation**

- **Capillary Flow and Spreading Processes**

제 **3**의 물질을 첨가하였을 경우

- 물질이 물에 강한 흡착력이 있고, 물-기름 **interface**에 흡착력이 적은 경우

  → **lens formation**

- 반대로, 물질이 **oil-water**에 흡착력이 강한 경우,

  → **interfacial tension**을 낮추고 **spreading**이 일어나게 한다.

Capillarity – *Capillary Driving Forces /L-Fluid*

- **Geometrical Consideratins in Capillary Flow**

Capillary flow에 관계되는 문제를 고려할 경우에는 표면의 곡률과 표면 장력이외에도, 몇 가지를 고려하여야 한다. 액체-유체 계에서, σ_{LV}가 일정하고, 계의 압력차이를 포함한 외부 요인이 없을 경우, 모세관 압력, P_{cap}은 LV 계면의 곡률에 비례한다.

작은 외압이 가해졌을 때

곡률에 작은 변화가 있는 경우에는 P_{cap} 의 증가가 있지만 다시 줄어들어 원래의 위치로 돌아온다.

큰 외압이 가해졌을 때

곡률의 변화 폭이 크게 되고, P_{cap} 의 증가도 커져서 액체 덩어리가 갈라진다.

이러한 결과를 **yielding**이라고 부르기도 한다. **yielding**이 유리한 경우도 있고, 불리한 경우도 있다.

yielding을 가장 쉽게 볼 수 있는 경우가 순수한 액체의 거품이 나누어지는 것이다. 보통 순수한 액체는 거품을 형성하지 않는다. 심하게 저으면, 거품이 형성되고, 젓는 것을 멈추면, 거품이 곧바로 없어진다.

Capillarity – *Capillary Driving Forces /L-Fluid*

- **Geometrical Consideratins in Capillary Flow**

그림**6.5**에서 **vapor (V)** 공간 사이에 액체상이 얇은 **Lamellae (L)** 형태로 존재하는 것을 보여준다. **Plateau region (P)**에서는 **L** 영역에서 보다 곡률의 차이가 매우 크기 때문에, 압력 차이가 심하다. **P** 영역에서는 반경이 작은 볼록**(convex)** 형태의 곡선이 존재하기 때문에 P_{cap}가 상당히 크게 되고, **L** 영역에서는 반경이 크고 이 상대적으로 작다. 그리고 볼록 형이므로 압력이 모두 음으로 작용

P_{cap} **(Plateau) >** P_{cap}**(Lamellae)**

→ **flow from L to P.**

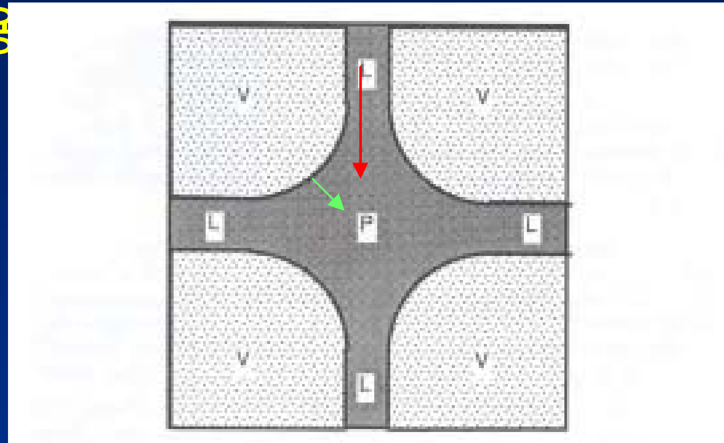


Figure 6.5. Schematic illustration of the situation for an unstable foam system.

이러한 압력차이 때문에 **L** 영역에서 **P** 영역으로 액체의 유동이 있게 되고, **Lamellae**의 두께가 얇아지게 되어서 결국 거품이 부서지게 된다.

. 고분자나 계면 활성제가 있는 경우에는 이 과정이 천천히 일어날 수 있고, 상대적으로 안정적인 거품을 형성하게 된다.

- **Geometrical Consideratins in Capillary Flow**

  P_{cap} (Plateau) > P_{cap}(Lamellae)

  → **flow from L to P.**

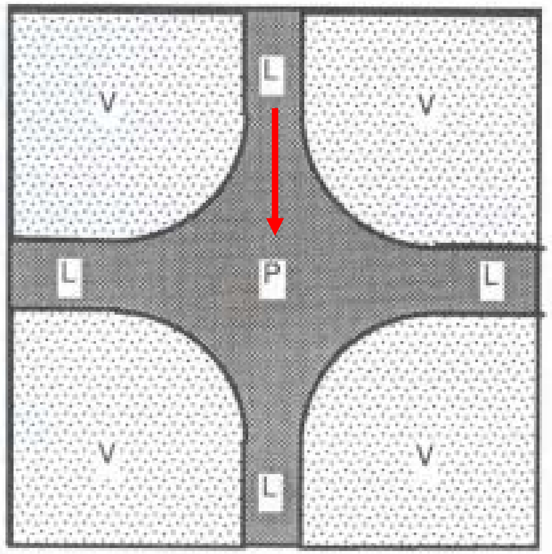


Figure 6.5. Schematic illustration of the situation for an unstable foam system.

Yielding이 가장 불리한 경우가 **oil recovery**에서 볼 수 있다. 기름을 구멍이 있는 돌 등에서 빼내면서 물과 교체를 하여야 한다. 교체된 물 사이에서 기름이 서로 상이 나누어지면서 큰 덩어리를 형성하지 않고, 작은 방**(cell)**으로 나누어지면서 구멍에 갇혀 있다면, 빼내기가 어렵게 된다.

- **Measurement of Capillary Driving Forces**

전통적으로 모세관의 흐름을 계산하는 데에는 계의 액체 계면의 곡률을 결정하고 P_{cap} 를 계산하여 결정한다. 이 값들은 흐름의 방향과 크기를 결정해 준다. 액체가 구형의 **interface**를 형성하고 매끄러운 원통형의 고체 표면을 형성하면, 이 방법은 잘 적용될 수 있다. 가장 유명한 것이 모세관 오름이다. 그림**6.6**에 있는 것처럼 액체-기체 계면이 곡률의 차이에 의한 압력의 차이로 모세관 오름이 있게 된다. 이 힘이 중력에 의한 반대 힘과 균형을 이루게 된다.

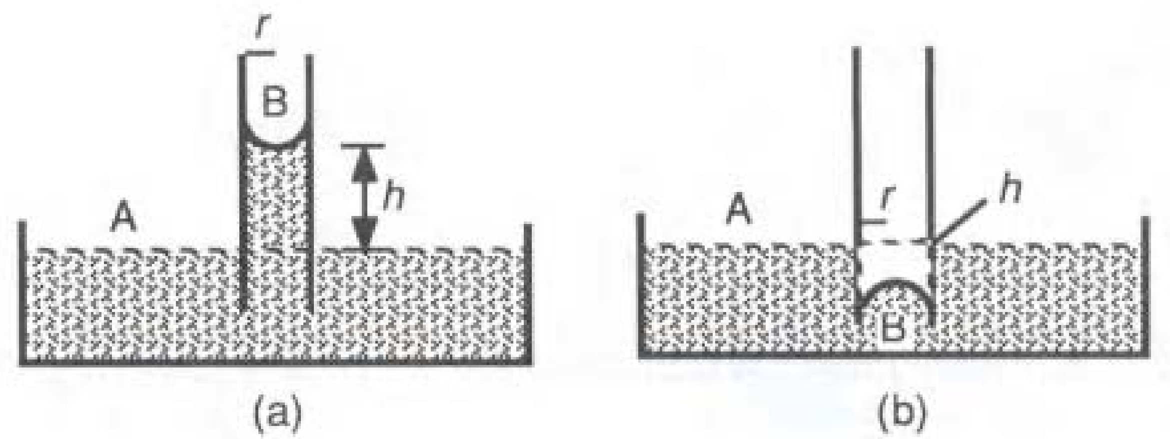
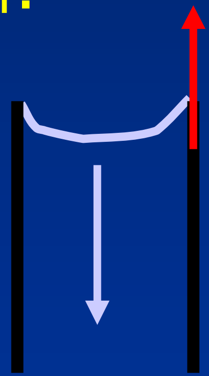


Figure 6.6. Capillary rise phenomena for (a) wetting and (b) nonwetting liquids.

- **Measurement of Capillary Driving Forces**

만약 모세관 표면의 액체가 이루는 **contact angle(**접촉각**)**의 크기가 θ , 관의 반경이 **r** 이고 **r**이 충분히 작아서 모세관 안에서 구형을 이룬다면, 액체-기체 계면의 곡선의 반경 **R, = r/cos**θ가 된다. 식 **6.1**에 따라서, **B**점 에서의 모세관 압은 **-2**σ**cos**θ**/r** 이 되고 모세관 오름의 유효 추진력은 P_{cap}**(A)-** P_{cap}**(B)** 인데 **A**점에서의 P_{cap}**(A) = 0** 이므로, 전체 추진력은 관안에서의 계면의 곡률에서 온다. 이러한 추진력이 액체의 정역학적 힘인 Δρ **gh**와 P_{cap}**(B)** 와 같을 때까지 올라온다. 여기서 Δρ 는 액체와 기체의 밀도차이고, **g**는 중력 상수, **h**는 높이이다.

$$\Delta\rho g h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \qquad (6.9)$$



θ=0º 일 때, 식은 다음과 같이 간단해 진다.

$$\sigma = \Delta\rho g h r / 2 \qquad (6.10)$$

- **Measurement of Capillary Driving Forces**

중력이 없는 경우에는 그림 **6.7**에서 보는 바와 같이 두 개의 반경이 다른 연결된 모세관에서 볼 수 있다. 이 경우에, 양끝의 곡률의 차이에 의하여 모세관 흐름이 생긴다. 유효 모세관 압은 다음과 같다.

$$P_{cap} = 2\sigma \cos\theta (1/r - 1/r') \qquad (6.11)$$

여기서 **r**은 작은 반경 **r'**는 큰 반경을 나타낸다. **B** 점에서의 압력이 **A**점에서 보다 크기 때문에 **A**쪽이 작은 모세관 쪽으로 밀려서 양쪽이 같아지게 되면 압력차이가 없어지면서 평형이 이루어진다.

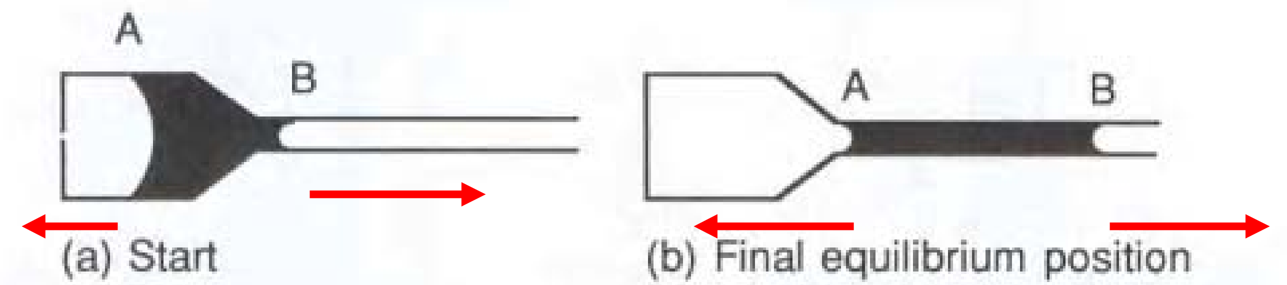


Figure 6.7. Capillary flow in a horizontal system of two joined capillary tubes of unequal diameters.

- **Measurement of Capillary Driving Forces**

그러나 섬유나 종이와 같은 실제 **system**에서는 이러한 곡선의 반경을 정확히 측정할 수 없다. 따라서 열역학적인 방법으로 접근한다.

열역학적인 분석은 **6.4**식과 **6.5**식을 이용한다. **solid-vapor**의 면적 **(** A_{SV}**)** 과 **solid-liquid**의 면적 **(** A_{SL}**)** 의 합이 일정하다는 사실에 근거한다.

자유에너지의 변화**(dG)**를 세 개의 상 경계면 **(three phase boundary)**의 변화가 **ds** 만큼의 거리 변화에 의하여 시작되었다면 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$dG/ds = \sigma_{LV} dA_{LV}/ds - \sigma_{LV} \cos\theta dA_{SL}/ds \qquad (6.12)$$

여기서 σ_{LV} 와 θ는 실험적으로 측정 가능하고, 면적의 변화는 계의 기하학적 구조에 의하여 결정한다.

Capillarity – *Capillary Driving Forces /L-Fluid*

- **Measurement of Capillary Driving Forces**

만약 $dG/ds < 0$ 인 경우 액체가 모세관 계에서 움직이고, dG/ds 는 유효 추진압 P_{cap} 와 같다. 이와 같은 것은 부분적으로 잠긴 막대에서 액체가 잡아당기는 것, 작은 틈(notch)에서 액체가 움직이는 것, 서로 가깝게 위치한 막대사이에서 액체가 움직이는 것에서 적용할 수 있었다. 그리고 많은 모직이나 interlacing system의 연구에 있어서 상당히 유용하였다.

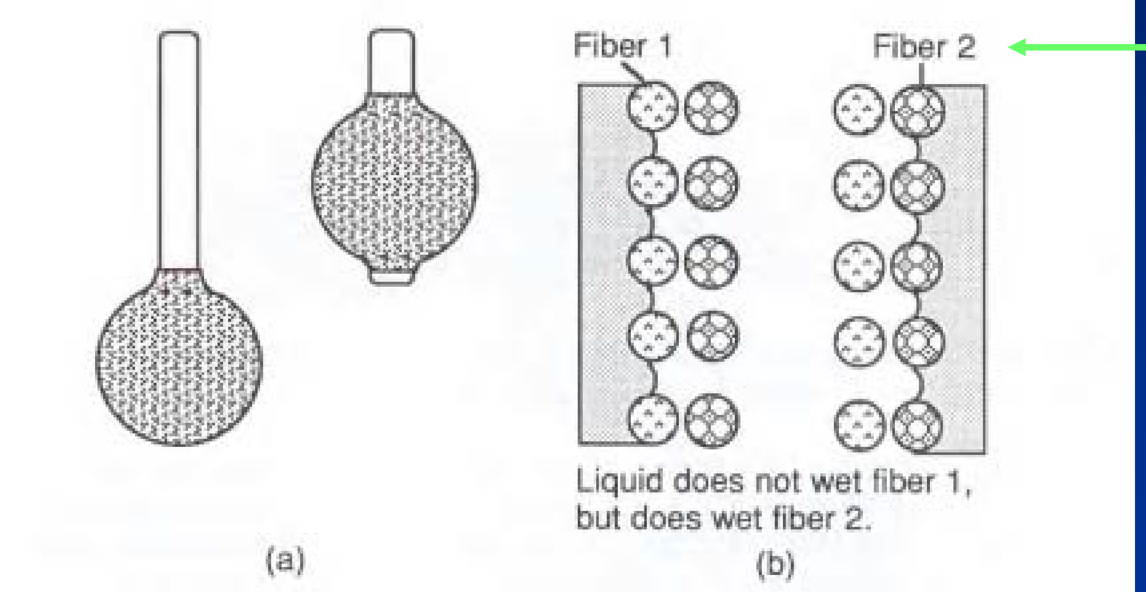


Figure 6.8. Schematic illustration of examples of capillary flow: (a) a liquid climbing a partially immersed rod; (b) wicking---the spontaneous movement of a liquid from a nonwetting to a wetting situation.

Fiber 2만 적셔지는 것으로

- **Complication of Capillary Flow Analysis**

이제 까지는 표면장력, 접촉각이 계 전체 및 시간에 따라 일정하다고 가정하였고, 다른 비모세관적 요인 (외부압(중력을 제외한), 액체의 점도, 전기적인 영향 등) 이 무시되었다. 실제로는 이러한 요인이 작용할 수 있다. 표면 장력이 변할 수 있고 이에 따라서 접촉각도 같이 변하고, 표면 장력의 구배(gradient)도 있을 수 있고, 고체 표면의 구조도 변화가 있을 수 있으며, hysterisis 등도 있을 수 있다.

기술된 것들을 항상 염두에 두어서 어떤 계의 모세관 현상을 이해하는데 도움이 되도록 해야 하겠다.

- **Surface Tension Gradients and Related Effects**

가장 흔하게 나타나는 것으로 **solid-liquid and/or liquid/vapor** 계면 장력의 변화를 꼽을 수 있다. 특히 σ_{LV} 는 각 점마다 많이 변한다. 따라서 모세관 현상에 의한 것 이외에도 액체의 흐름을 유도한다. 연속적인 유체의 경우에도 표면압이 작은 점에서 표면압이 높은 점으로 표면압의 구배가 있기 때문에 액체의 흐름이 생기게 된다. 이 것은 순수하게 표면의 영향으로 곡률에 의한 표면의 영향과는 다르다. 이러한 흐름의 속도는 σ_{LV} 의 차이에 의존하며 액체의 열역학적 특성에 관계된다. 이와 같이 표면에서 표면장력의 구배에 의한 흐름을 **Marangoni flow**라고 일컬으며, 모세관 현상이외에는 상당히 중요하게 다루고 있다.

Marangoni 영향은 단일 또는 다 성분 액체계에서 모두 볼 수 있다. 순수 용액에서는 온도의 구배에 의하여 생성될 수 있다. (또는 증발 속도 등에 의한 영향에 의하여) 대부분의 액체의 경우에 온도가 올라가면, σ_{LV} 를 작게하고 **"hot spot"**이 생성되고 차가운 영역으로 액체가 흐르게 된다. (그림 6.9)

- **Surface Tension Gradients and Related Effects**

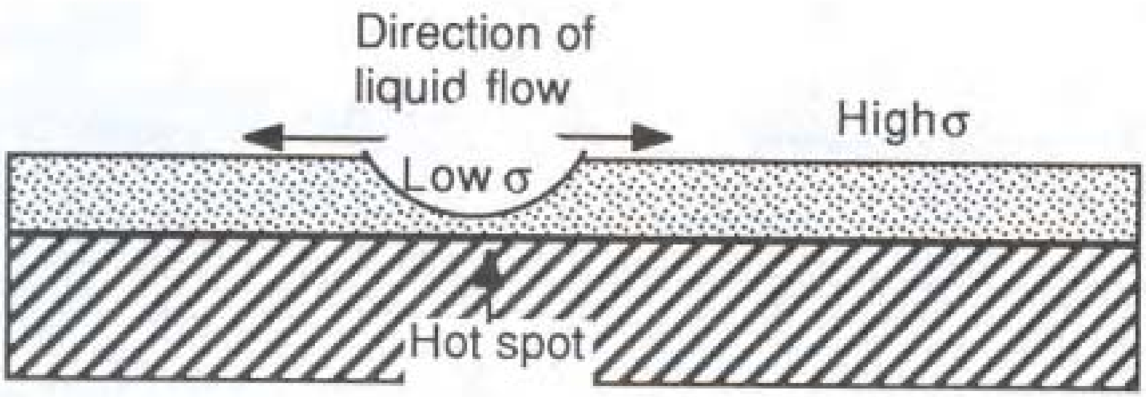


Figure 6.9. Schematic illustration of the Marangoni effect resulting from "hot spots" and surface tension gradients.

- **Surface Tension Gradients and Related Effects**

증발에 의한 영향

다 성분계에서는 흡착과 관계된 현상에 의하여 표면장력의 구배가 발생한다. 일부에서는 각 **system**의 **evaporation** 속도가 다름으로 인해서도 구배가 형성된다. 물론 온도의 구배도 중요하다. 계가 서로 다른 휘발성을 갖는 경우에, 휘발성이 높은 것이 **LV**계면에서 증발하게 될 것이다.

일반적으로 두 개 또는 여러 개의 성분에 있을 경우에 한 개가 다른 것에 비하여 **LV**계면에 우선적으로 흡착하게 되고 σ_{LV} 를 낮추게 된다. 만약 계면 활성물질의 휘발성이 커서 날라가 버리면, 국지적 표면 장력이 증가하게 되고, **Marangoni flow**가 증발된 자리를 향하여 흐르게 된다.

만약 증발이 σ_{LV} 를 매우 증가시키기는 하나, 접촉각을 변화시키지 않는다면 모세관 흐름이 일반적인 경우보다 더 크게 된다.

- **Surface Tension Gradients and Related Effects**

흡착

선택적으로 흡착이 되는 경우에는, 흡착된 물질이 표면장력을 낮추고 접촉각도 변하게 한다. 많은 system의 경우에 흡착이 SLV의 접촉선의 움직이는 속도 보다 느리다. 여러 종류의 표면 장력이 평형 값을 이룰 수 있는 시간이 없다. LV 계면에서 계면활성제의 흡착에 수 초가 걸리고, SL계면에서는 더 긴 시간이 필요하다. 따라서 새로운 고체면에 액체가 움직이는 경우에 SL 흡착 속도 보다 빠르고, σ_{LV} 와 σ_{SL} 의 유효값은 다른 방법으로 얻은 평형 값과는 다를 것이다.

흡착속도 액체와 고체 표면사이의 화학적 물리적 상호작용에 의한 σ_{SL} 의 변화로 인한 영향에 기인할 수 있다. 특히 종이와 섬유의 경우에는 swelling에 따른 영향이 중요하다. Swelling이 일어나면, σ_{SL} 이 계속 변화하고 흐름을 분석하는 것이 거의 불가능하다. 고분자의 경우 전체는 물에 swell되지 않으나, 일부 monomeric unit만이 swell되는 경우에도 표면의 σ_{SL} 와 θ 가 분자 수준의 상호작용에 의하여 변화할 수 있고, 흐름도 변화 한다.

Contact Angle Effects

실제적으로 모세관 **system**이 적용되는 섬유, 종이 제품, 기름을 갖고 있는 바위등에서 여러 가지 이상한 현상의 많은 부분이 접촉각의 변화폭에 의한 것이다. 이러한 접촉각의 변화는 비균등한 표면 **(**조성의 비균일성**)**, 구조**(surface roughness)**, 동력학적인 요소들에 의하여 발생한다. 평형 접촉각은 재료 고유의 성질이다. 그러나, 평형 접촉각을 방울이 새로운 표면에 접근할 때 이루는 각과 이미 접촉했던 곳에서 줄어들면서 이루는 각을 측정한다. 전자를 **advancing contact angle,** θ_A **,** 로 부르고, 후자를 **receding contact angle,** θ_R **,** 로 부른다. 이 둘 사이의 차이를 **contact angle hysteresis**로 부른다.

Contact Angle Effects

contact angle hysterisis는 차에서 물방울이 흘러내릴 때 볼 수 있다. 중력으로 인하여 방울의 전단은 유리표면과 큰 각을 이루고, 후단은 작은 각을 이룬다. 중력에 의하여 약간의 변형이 있을 수 있으나 이것은 이런 현상을 단지 과장되게 만들어 줄 뿐이다.

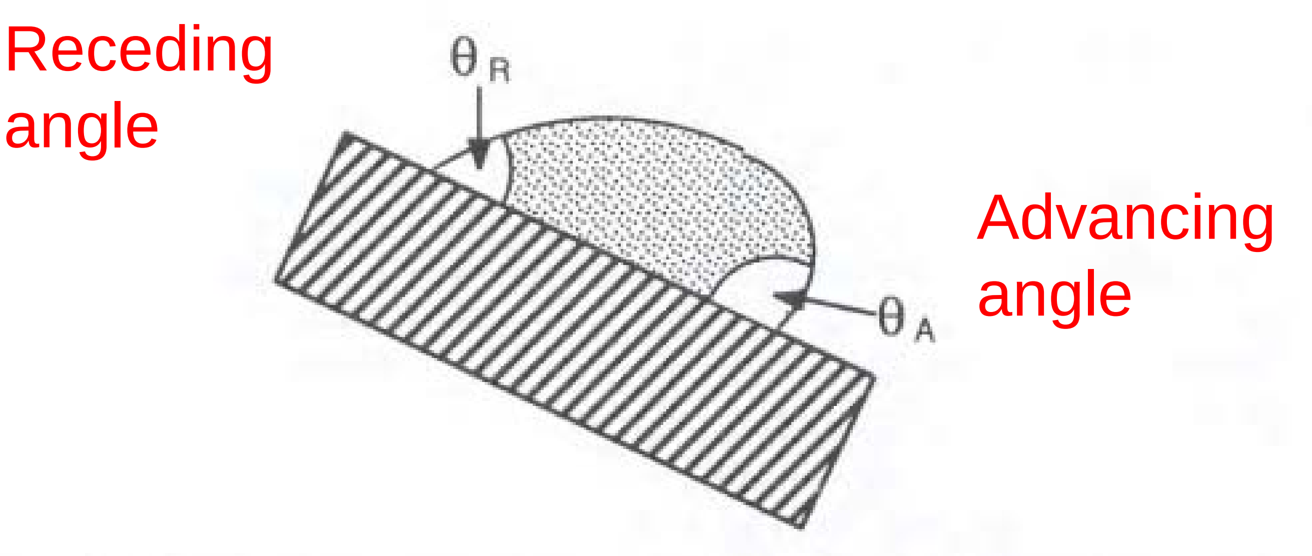


Figure 6.10. Schematic illustration of contact angle hysteresis of a liquid drop on an inclined surface.

Contact Angle Effects

contact angle hysterisis는 표면조성의 비균질성, 표면의 비균일성, 흡착과 탈착의 동력학적 영향, 분자의 배향 등에 의해서도 발생한다.

그림 **6.11**에서는 화학적 조성은 일정하나, 표면의 균일도가 떨어지는 표면에서의 **contact angle hysteresis**를 보여주고 있다.

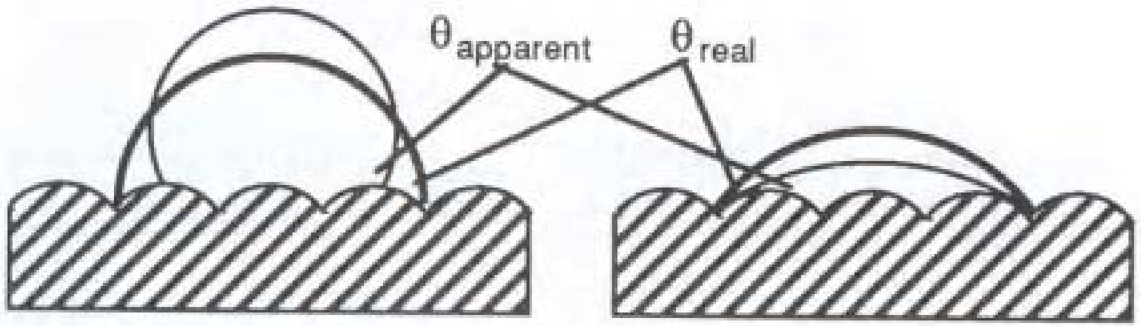


Figure 6.11. Contact angle hysteresis on a rough surface: (a) if $\theta_{real} \geq 90°$, $\theta_{apparent} > \theta_{real}$; if $\theta_{real} < 90°$, $\theta_{apparent} < \theta_{real}$.

Contact Angle Effects

hysteresis는 **SLV**의 접촉점을 따라가면서 보여지게 된다. 또한 움직이는 경계면의길이와 움직이는 전단의 면적에 따라서 **hysteresis**를 보여주는 방울의 곡률**(curvature)**의 정도가 다르게 된다. 만약에 고른 **(smooth)** 표면에서 **"**참**"** 접촉각의 크기 가 **90** 보다 작다면**,** 거친 표면에서의 겉보기 접촉각은 참값보다 작게 된다**.**

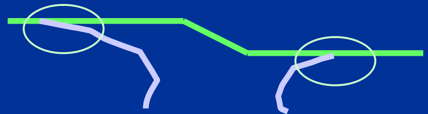
반대로 **90º** 보다 크다면**,** 겉보기 값이 참값보다 크게 된다. 비슷한 해석이 비균일성이고 **composite** 표면에 겉보기 값을 보정해 줄 수 있는 **empirical**한 관계식이 개발 되었다. **17**장을 참조**.**

Contact Angle Effects

많은 **capillary system**에서 약 **50—60°** 의 **hysteresis**를 보여준다. 섬유와 종이의 경우에 θ_A 는 매우 크고, θ_R 은 거의 **0**에 가까운 값을 갖는다. 이와 같은 **system**에서는 평면에서와 같이 간단한 **empirical adjustment**를 해주는 정도로는 충분히 좋은 결과를 바랄 수 없다. 모세관에서는 모세관 흐름을 유도하는 추진력을 계산하여야 한다. 이것은 식**6.12**를 변형하여 얻을 수 있다. 오른 쪽 항을 θ_A 와 θ_R 로 나누어서 얻었다.

$$dG/ds = \sigma_{LV} dA_{LV}/ds - \sigma_{LV}\cos\theta_A dA_{SL(A)}/ds - \sigma_{LV}\cos\theta_R dA_{SL(R)}/ds \qquad (6.13)$$

여기서 **SL(A)**와 **SL(R)**은 **advancing**과 **receding**하는 액체 선단의 면적이다. 그림 **6.7**의 경우를 예로 하여 볼 때, θ_A 가 θ_R 보다 충분히 크면, 양쪽 끝에서 θ_A 가 모두 커서 양쪽 끝의 곡률이 같고, P_{cap} 가 **0**이 되어서 작은 모세관으로의 이동이 없게 된다.



차이가 없다

Dynamic Contact Angle Effects

앞서 이야기한 접촉각의 **hysterisis**는 용액의 움직임이 충분히 적을 경우 이다. 모세관에서와 같이 용액의 움직임이 충분히 빠르게 되면, **dynamic advancing contact angle,** θ_{AD} 로 겉보기 값이 된다. 이 경우 **advancing contact angle** θ_A 보다 크게 된다.

θ_{AD} 와 θ_A의 차이는 액체의 움직임이 빠를수록 커진다.

구멍의 크기가 크고 짧은 경로를 갖는 모세관의 경우 또는 큰 **static** θ_A를 갖는 경우에는 **dynamic contact angle**이 액체의 움직임에 미치는 영향이 상대적으로 낮은 속도에서도 나타나며, 심지어는 자기-제한적 **(self-limiting)**으로 작용한다.

긴 모세관의 경우에는 **SLV**$_A$가 **SL**과 **SLV**$_R$ 계면 면적보다 작고, θ_{AD} 보다는 점도 와 같은 유체역학적 요인이 강하다.

17장 참조.

Rates and Patterns of Capillary Flow

유체역학적 고려가 필요하나, 이 책의 범위를 벗어난다. 단지 간단한 생각만을 다루어 본다.

좁고 원통형 관에 고른 **(Laminar)** 흐름을 하는 유체를 생각하면, 흐름의 부피속도 **(volume rate)**를 유체와 **capillary system**과 관계를 맺어주는 것이 **Poiseiuille's equation**이다. 부피속도, **dv/dt (ml sec**[-1]**)** 는 다음과 같이 주어진다.

$$dv/dt = \pi r^4 P/8\eta l \qquad (6.14)$$

여기서 **r**은 관의 반경, η는 점도, **l** 은 시간 **t** 동안 유체가 움직인 거리이고 **P**는 거리 사이에서 압력 강하. 선속**(linear rate)**으로 유체가 흐르는 경우에는,

$$dl/dt = r^2 P/8\eta l \qquad (6.15)$$

모세관 **system**에서는 **P**를 P_{cap}로 바꾸어서 사용한다.

Rates and Patterns of Capillary Flow

식 6.12가 추진력 dG/ds를 계산하는데 사용된다면, 식6.14와 식6.15의 계산에서 P를 P_{cap} 로 바꾸어서 사용하여야 한다.

그림 6.7에서와 같은 경우에는 이것이 매우 간단하다. 그림에서 예를 들면, 큰 직경관의 반지름 (LV interface 에서 A (in cm^2)이 작은 반지름보다 충분히 크다면, B점에서의 압력이 압도적으로 우세하기 때문에 이것만 계산한다. B점에서 ds를 측정한다면, 유효 추진력 -dG/ds (in dynes)을 B점에서의 면적으로 나누어주면, A점에서 B점으로 압력 강하 (dynes cm^{-2})를 구할 수 있다. 이런 경우 식 6.15가 다음 같이 된다.

$$dl/dt = 2\sigma_{LV} r \cos\theta / 8\eta l \qquad (6.16)$$

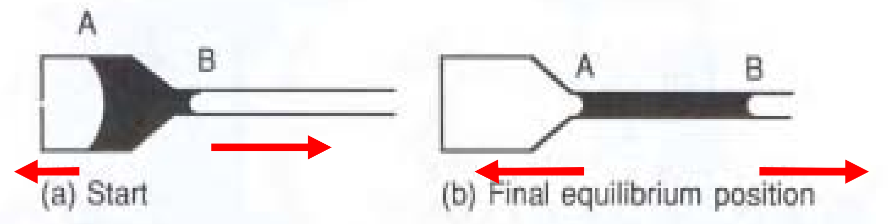


Figure 6.7. Capillary flow in a horizontal system of two joined capillary tubes of unequal diameters.

Rates and Patterns of Capillary Flow

실제 사용하는 경우에는 균일한 원통형의 **system**이 아니므로 정량적으로는 사용할 수 없다. 매우 복잡하지 않는 곳에서는 **r**이 **hydraulic radius**로 대치된다.

hydraulic radius는 모세관 영역의 액체 부피를 고체-액체 계면 면적, **A**로 나눈값이다. 복잡한 경우에는 가정치인 **r**의 계산이나, **resistance factor**, **r/**η 계산이 상당히 어렵고 단지 추정만이 가능하다.

Introduction

앞서 다루었던 간단한 개념이 실제로 적용되기는 어렵지만, 어떤 경우에는 직관력 및 행운으로 인하여 분석이 가능하고 예상까지도 할 수 있는 경우가 있다. 이경우중 하나가 섬유나 종이에 있어서 **wetting**과 **repellency** 및 구멍 난 고체, 목욕 비누의 세척력 등에 가능하였다.

Wetting in Woven Fibers and Papers

모직이나, 종이를 현미경으로 관찰하면, 그림 12에 있는 것처럼 열려진 모세관으로 되어있다.

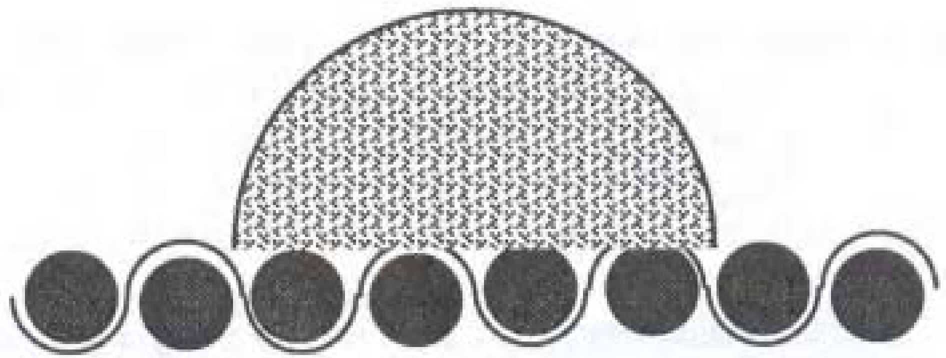


Figure 6.12. Schematic illustration of a drop of nonwetting liquid on an open woven capillary system.

전형적인 천의 실에는 약 100--200개의 15 - 20 μm 직경의 3-8cm 길이를 갖는 평행한 섬유로 구성되어 있다.

이런 실은 짜여져서 천을 만들게 된다. 천에 있는 실 사이의 간격은 섬유간의 간격보다 3-4차수(order) 크기만큼 넓다. 따라서 섬유가 SLV 계면 형성의 주축이 되면서 모세관의 추진력을 갖게 한다.

Wetting in Woven Fibers and Papers

섬유에 염색을 할 경우에는 적심이 잘 되어야 한다. 공기방울이 생기거나, 염색용액이 적셔지지 않는 부분이 발생하게 되면 염색이 고르게 되지 않아 문제를 발생하게 된다. 또한 시간이 돈이기 때문에 빠른 시간 내에 적셔질 수 있어야 한다. 그리고 섬유질 사이의 간격이 모세관 추진력을 주도하고 있기 때문에, 전체 공정 중 속도 결정 요인이 된다.

빠른 시간 내에 적심이 이루어지기 위해서는, 낮은 접촉각과 높은 표면 장력을 갖아야 한다. 불행하게도 이 두 가지는 서로 모순인 경우가 대부분이다. 대개 높은 표면 장력을 갖는 용액은 접촉각이 높게 된다. 그러나 계면활성제와 같은 **wetting reagent**를 첨가하게 되면 접촉각이 상당히 낮아지게 된다. 계면활성제는 특성상 용액의 표면장력도 낮추게 된다. 모든 것을 다 잃은 것은 아니므로 적당히 조절해야 한다.

Wetting in Woven Fibers and Papers

실제로 응용할 경우에 표면 장력의 범위가 제한된다.

가장 극한적으로 쓰이는 경우로, σ_{LV}를 **40 mNm^{-1}** 까지 낮춘다.

물의 표면 장력(72.8)의 1/2로 낮춘 것이다. 낮은 값은 매우 많은 양의 계면활성제를 가하여야 얻는다.(foaming problem을 야기할 수 있다. 정제가 잘 되고 더 비싼 계면활성제나 fluorocarbon 또는 silicone 계면활성제를 이용한다.)

Contact angle을 많이 낮추는 것은 계면활성 능력이 그리 크지 않은 적심제를 위에 보다 낮은 농도 사용하여 얻는다.

Wetting in Woven Fibers and Papers

표6.1은 가상적 data 이다.

Surface tnesion σ_{LV} 와 접촉각 θ에서 적심이 이루어지는 속도 (dl/dt) 를 나타낸 표이다. 이 표를 보면 표면장력의 감소는 심하게 변화하지 않더라도, 접촉각의 변화가 매우 많이 변화 할 수 있음을 보여준다.

계면활성제를 쓰는 경우에 또 주의하여야 할 점은 계면활성제를 포함한 용액이 흡착이 잘 이루어지므로 새로운 영역으로 갈수록 계면활성제의 농도가 낮아지게 되고, σ_{LV} 와 θ 를 국지적으로 변화시키게 된다. 그러나 다행인 것은 SL영역에서의 흡착이 LV 영역에서의 흡착에 비하여 상당히 느리기 때문에 적용하는 데에는 큰 어려움이 없다.

Capillarity – *Practical Capillary Systems*

Table 6.1. The effects of changes in surface tension σ_{LV} (mN m^{-1}) and contact angle on the linear rate of flow in a hypothetical capillary system using eq. 6.16, where r = 0.05 cm, η = 2.0 cp, and l = 5 cm.

Situation	θ (°)	dl/dt (cm sec^{-1})	$\Delta(dl/dt)$ (x)
σ_{LV} = 72:			
1	89	0.0016	---
2	75	0.023	15
3	50	0.058	36
4	25	0.082	51
5	0	0.091	56
σ_{LV} = 55:			
6	89	0.0012	---
7	75	0.018	15
8	50	0.044	37
9	25	0.062	52
10	0	0.069	57
σ_{LV} = 40:			
11	89	0.001	---
12	75	0.013	13
8	50	0.032	32
9	25	0.045	45
10	0	0.05	50

Waterproofing or Repellency Control

Wetting in Woven Fibers and Papers

- 섬유 다발을 염색할 경우에 마지막으로 남아 있는 공기 방울을 제거하는 것이 매우 어렵다.
- Cynlinder형의 섬유는 공기의 영향이 적기는 하나 그래도 문제를 일으킬 수 있다. 공기를 용액에 천천히 용해 시킬 수도 있으나, 압력을 걸어주어서 남아있는 작은 공기 방울을 용해 시키는 방법도 있다.

Waterproofing or Repellaency Control

염색에는 적심이 중요하나, 최종 생산물은 적심이 없는 것이 좋다. **waterproofing**이나 **repellency**는 적심과 반대로 물과 기름에 대하여 높은 접촉각을 갖고 있도록 하면 된다. 물에 대하여 높은 접촉각을 갖는 것은 그리 어렵지 않고 어떤 섬유는 아무런 처리를 없이도 높은 접촉각을 갖는다. 기름에 대한 것은 매우 까다롭고, 사용할 수 있는 재료도 **Fluorocarbon**이나 **silicone**들로 제한이 된다.

- θ_A **>90º:** 액체가 섬유질 망에 자발적으로는 들어가지 않는다.
- θ_R **>90º:** 섬유사이 들어갔던 액체도 자발적으로 나온다.
- θ_A **<90º:** 높은 각을 갖고 있으면, 섬유에 들어가는 속도를 늦춘다.

Waterproofing or Repellaency Control

수증기는 안에서 밖으로 통과하고 물이 밖에서 안으로 들어오지 못하게 하려면, 안쪽에 높은 접촉각을 갖는 **nylon**이나 **polyester** 층을 만들고 이 것에 붙어 있는 바깥 층은 면과 같은 낮은 접촉각을 갖는 층을 만든다. 안쪽에서 발생한 수증기는 잘 빠져 나가지는 않겠지만 천천히 빠져나가서 면 층으로 가면 안쪽의 접촉각이 높기 때문에 안으로 들어오지 못하게 된다. **- 2**중층 구조

간단히 물이 못 들어오게 하려면, 높은 접촉각을 갖는 층을 만들면 된다.

Waterproofing or Repellaency Control

세탁과 세정 작용에 대한 내용이 그림 6.13에 나와 있다. detergency는 고체와 접하고 있는 한 액체를 다른 액체의 작용으로 인하여 분리하는 것이다. 두 고체를 분리하는 것도 유사한 것이나 여기서는 다루지 않고, SL_1L_2 system만 다룬다. 물 안에서 섬유에 붙은 기름을 제거하는 것이 가장 잘 알려져 있다. 금속이나 **ceramic** 에 붙은 물을 유기용매로 제거하는 것도 공업적으로 중요하다.

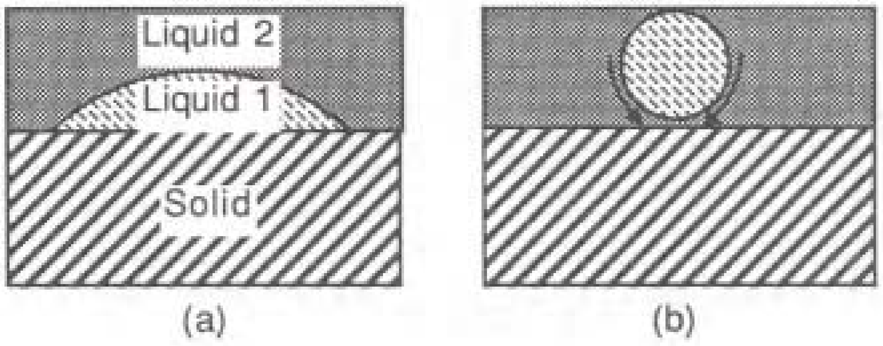


Figure 6.13. Schematic illustration of capillary action in detergency: (a) an oily soil (1) spread on the solid surface in contact with a better wetting liquid (2); (b) the wetting liquid penetrates between the soil and solid by capillary action, "rolling it up" and allowing it to be lifted off of the surface.

Waterproofing or Repellaency Control

비록 기계적인 **agitation** 이 중요하기는 하지만, 다른 액체에 의하여 고체에 붙어있는 한 액체를 떼어내는 모세관 **displacement**가 물리-화학적 과정으로 중요하다. 구체 표면 위에 있는 두 액체의 접촉각이 제일 중요하지만, 점도(낮을수록 좋다.)와 σ_{LL} (장력이 높을수록 놓다.) 또한 중요하다.

수용액 세제용액의 경우, 최적조건은 $\theta_{A/water}$ 가 $\theta_{R/oil}$ 에 비하여 작으면 작을수록 좋다. 만약 $\theta_{A/water}$ 가 **90** 보다 크면, 물이 침투할 수 없어서 세척이 안 된다. 이런 것을 방지하기 위하여, 계면활성제를 가하여 접촉각을 낮추어 모세관 현상이 잘 일어나게 한다. 물에 담궈서 섬유가 젖게되면 기름은 젖지 않기 때문에 접촉각이 좀 더 좋게 되어 기름을 잘 떨어지게 한다. 비수용액에서는 θ를 반대로 생각하면 된다.