

## 증발하는 물방울의 계면활성제에 의한 열모세관 유동 억제

윤성찬<sup>\*\*</sup>, 김태권<sup>\*\*</sup>, 임희창<sup>\*\*</sup>, 강관형<sup>\*</sup>, 임근배<sup>\*\*\*</sup>

\* 포항공과대학교 기계공학과, \*\* 부산대학교 기계공학부, \*\*\* 포항공과대학교 융합생명공학부

### Surfactant-Induced Suppression of the Thermocapillary Flow in Evaporating Water Droplets

Sungchan Yun<sup>‡</sup>, Tae Kwon Kim<sup>\*\*</sup>, Hee Chang Lim<sup>\*\*</sup>, Kwan Hyoung Kang<sup>\*</sup> and Geunbae Lim<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Dept. of Mechanical Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH),

<sup>\*\*</sup> School of Mechanical Engineering, Pusan Nat'l Univ.,

<sup>\*\*\*</sup> Division of Integrative Bioscience and Biotechnology, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

(Received January 21, 2013 ; Revised May 6, 2013 ; Accepted May 21, 2013)

**Key Words:** Droplet Evaporation(액적 증발), Water Droplet(물방울), Surfactant(계면 활성제), Thermocapillary Flow(열모세관 유동), Marangoni Flow(마랑고니 유동)

**초록:** 본 논문은 비이온의 계면 활성제에 의해 증발하는 물방울의 열모세관 유동(마랑고니 유동)이 억제되는 것을 실험적으로 검증한다. 물방울이 소수성 표면 위에서 증발할 때, 액적 내부의 마랑고니 유동을 관찰하였고, 계면 활성제 농도에 따라 이 유동이 억제되는 것을 조사하였다. 초기 계면 활성제 농도가 증가하면, 마랑고니 유동의 속도와 수명이 감소한다. 이 결과는 계면 활성제에 의해 액적 계면에서 접촉 경계 조건이 성립됨을 보여주는데, 이것은 계면 접촉 현상과 관련된 기존의 모델에 기초하여 설명되었다. 또한 액적의 초기 계면 활성제 농도가 임계 농도 이하일 때, 증발 초기 접촉선 비고정 현상을 발견했는데, 이것은 마랑고니 유동이 접촉각의 이력 현상을 감소시키기 때문이다.

**Abstract:** The suppression of a thermocapillary flow (Marangoni flow) by a nonionic surfactant is experimentally investigated for evaporating pure water droplets on hydrophobic substrates. The experiment shows that as the initial concentration of the surfactant increases, the velocity and lifetime of the flow monotonically decrease. The result confirms the no-slip boundary condition at a liquid-air interface, which is explained on the basis of the previous model regarding the effect of surfactants on the no-slip condition. Interestingly, at an initial concentration much less than a critical value, it is found that depinning of the contact line occurs during the early stage of evaporation, which is ascribed to a reduction in the contact angle hysteresis owing to the presence of the Marangoni flow.

#### 1. 서 론

액적의 증발 현상은 과학적으로 흥미로울 뿐만 아니라,<sup>(1)</sup> 잉크젯 프린팅,<sup>(2)</sup> 생체 분자 배열(biomolecular arrays)<sup>(3)</sup> 등으로 공학적으로도 널리 응용되고 있다. 액적 증발 시 액체-기체 계면에서 온도 구배가 생성되는데, 이것은 표면 장력 구배를 유발하여 유동을 생성시킨다. 이것을 열모세관 유동(thermocapillary flow) 또는 마랑고니 유동(Marangoni flow)이라고 한다.<sup>(4)</sup>

열모세관 유동은 에탄올, 메탄올 등의 많은 액체에서 관찰이 되어 왔지만,<sup>(5-8)</sup> 순수한 물의 경우에는 거의 관찰이 되지 못하였다.<sup>(5,9)</sup> 순수한 물은 미량의 계면 활성제<sup>(5)</sup>나 대기 중의 오염 입자<sup>(10)</sup>로부터 쉽게 오염되어 열모세관 유동이 억제된다. Hu 와 Larson<sup>(5)</sup>은 액적 증발 현상에서 액적 표면의 온도 구배에 의한 마랑고니 유동을 수치 해석을 통해 추측하였고, 실험 결과와의 차이점을 미량의 내제되어 있는 계면 활성제(unintentional surfactant)의 영향으로 추정하였다. 그들은 또한 이 효과로 인해 마랑고니 유동이 억제되고 액적 내부의 순환 유동이 약하기 때문에, 커피 얼룩(coffee stain) 현상을 극복하지 못한다고 보고하였다.<sup>(6)</sup> Hu 와 Larson 의 결과와는 달리, Xu 와 Luo<sup>(11)</sup>는 순수

‡ These authors equally contributed to the work.

† Corresponding Author, hclim@pusan.ac.kr.

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

한 물에서 마랑고니 유동을 관찰하였고, 유동 방해 요인이 계면 활성제 외에 액적 계면에서의 정체점(stagnant point) 존재로 추정하였다.

일반적으로 자유 계면 문제는 미끄럼 경계 조건(slip boundary condition)으로 다루어져 왔지만, 계면 활성제의 영향을 고려한다면 점착 경계 조건(no-slip boundary condition)이 물리적으로 타당하다. 미량의 계면 활성제가 액체에 포함되어 있을 때, 액체-공기 계면에 점차적으로 흡착/탈착이 되면서 표면 주위의 유동을 방해한다는 많은 연구 결과들이 있다.<sup>(12-15)</sup> 계면 활성제가 흡착 메커니즘으로 계면 속도를 감소시키는 것이 실험 및 수치 해석적으로 조사되었다.<sup>(12)</sup> 계면 활성제의 흡착/탈착에 의한 계면의 점착 조건의 모델이 제시되었고, 비정상 상태(transient state)에서 계면의 속도가 감소되는 것이 수치 해석적으로 조사되었다.<sup>(13,14)</sup> 염이 포함된 액적이 증발할 때 액적 표면에서 입자 거동이 거의 없는 것이 실험적으로 관찰되었다.<sup>(15,16)</sup> 하지만 액적이 증발할 때 계면 활성제에 의한 계면 점착 현상 메커니즘을 조사한 연구는 아직까지 없다.

본 연구는 소수성 표면 위에 놓인 순수한 물방울이 상온에서 증발할 때, 계면 활성제의 농도에 따라 마랑고니 유동 억제를 관찰하였다. 또한 물방울 증발 현상에서 계면 활성제에 의해 마랑고니 유동이 억제되는 메커니즘을 실험적으로 규명하였다.

## 2. 실험방법

물방울 내부 유동 가시화 및 유속 측정을 위하여 Fig. 1 과 같이 입자영상유속계(particle image velocimetry) 장치가 도입되었다. 레이저 빔은 파장이 532 nm 인 Nd:Yag 레이저(LGL200, AIXIZ)를 사용하였다. 레이저 빔을 빔 익스팬더(beam expander)와 원형 초점 렌즈(cylindrical focusing lens)에 순서대로 통과시키면서 레이저 시트(두께~0.2 mm)를 만들고, 이를 액적의 중앙을 관통시켜 액적 내부

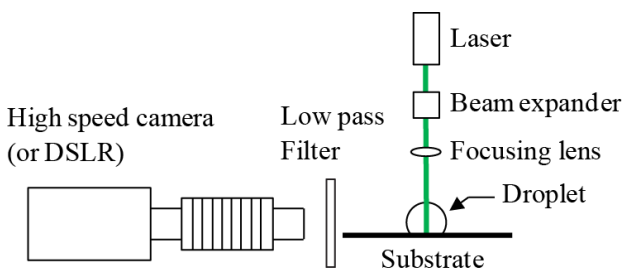


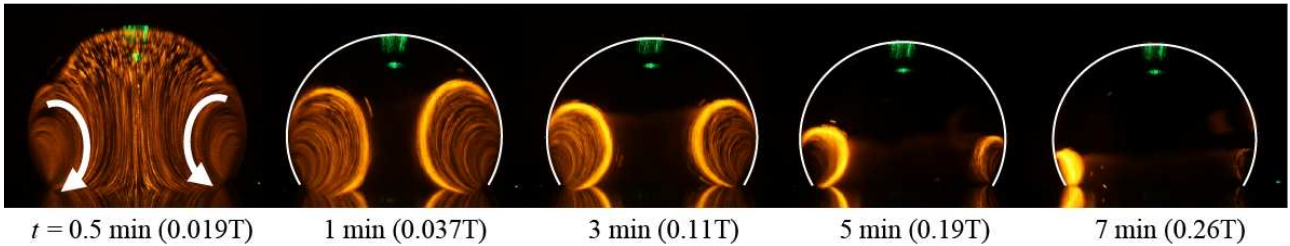
Fig. 1 Experimental setup for visualization

유동을 관찰하였다. 순수한 물방울은 3 차 증류수(Direct-Q, Millipore)를 사용하여 얻었다. 추적 형광 입자는 직경 2.0  $\mu\text{m}$  그리고 밀도 1.05  $\text{g}/\text{cm}^3$ 의 입자(Polystyrene, Nile Red F8825, Molecular Probes)를 사용하였다. 물방울 주위의 측정된 대기 온도 및 상대 습도는 각각  $24\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $25\pm 1\%$ 이다. 고체 표면은 약 100 nm의 테프론(AF1600)이 코팅된 실리콘 웨이퍼가 사용되었다(측정된 정적 접촉각:  $116\pm 3^\circ$ ). 그 웨이퍼를 열원이 없는 아크릴 판 위에 놓았는데, 실험 시 측정된 웨이퍼와 아크릴 온도는 모두  $26\pm 1^\circ\text{C}$ 이다. 이때 액적 초기 온도  $25\pm 1^\circ\text{C}$ 로 측정되었다. 액적 내부 유선을 파악하기 위해 접사 렌즈가 결합된 디지털 카메라를 이용하여 1~2 초간 노출된 사진을 촬영하였고, 유동의 속도 측정을 위해 초고속 카메라(Photron, Fastcam-1024 PCI)를 이용하여 초당 60~125 프레임으로 입자 분포 변화를 촬영하였다. 입자 분포 이미지는 물방울의 렌즈 효과로 인해 왜곡되었기 때문에, 촬영된 이미지를 복원시켰다.<sup>(17)</sup> 액적의 대칭 축에서의 높이를  $h$ 라고 할 때, 유속은  $0.3h\sim 0.7h$  사이의 속도 데이터의 평균값을 계산하여 얻었다. 계면활성제는 비이온 계면활성제(nonionic surfactant)인 Tween 20 과 Span 20 을 사용하였다.

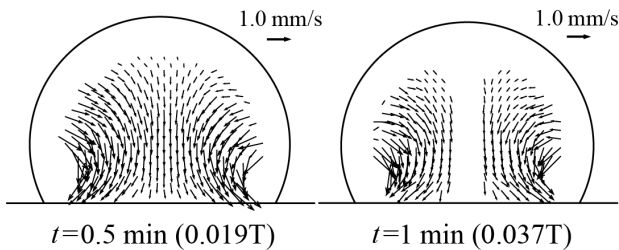
## 3. 결과 및 토의

3.1 순수한 물방울 내부의 마랑고니 유동 관찰  
순수한 물방울을 소수성 표면 위에 올려 놓았을 때, 증발 시작과 동시에 마랑고니 유동이 발생되었다. Fig. 2 는 액적 단면에서 시간에 따른 내부 유동을 가시화한 것이다. 이 유동은 액체-공기 계면에서의 온도 구배로부터 기인된 것인데, 증발 시작과 동시에 생성되고 몇 분간 지속되지만 곧 소멸되었다. 유동 속도는 약 1.0 mm/s (대칭 축 평균속도), 지속 시간은 증발 완료 시간의 약 15~30% 로 측정되었다. 상온 증발 현상에서, 순수한 물방울의 마랑고니 유동의 속도나 수명 등의 특징은 아직까지 보고된 바가 없다.

증발 초기에 물방울 내부를 걸쳐 큰 순환 유동(recirculating flow)이 형성되지만 시간이 지남에 따라 순환 유동은 작아지면서 접촉선 근처로 접근하여 소멸된다. 순환 유동이 작아지는 것은 액적 계면에서 온도 구배가 억제된다는 것을 의미한다. 계면에서 온도 구배가 억제되면 마랑고니 유동이 발생되지 않기 때문에, 그 계면 주변은 속도가 상대적으로 작은 데드존(dead zone)이 된다. Fig. 3 은 속도장을 나타내는 데, 액적 접촉선 근처에서 속

Time ( $t$ ) →

**Fig. 2** Temporal flow fields in an evaporating water droplet (4  $\mu$ l) containing 0.05 wt % PS particles (2  $\mu$ m). The evaporation time is also noted as a fraction of the total evaporation time ( $T$ ), 27 min. The images were taken with an exposure time of one second. The initial contact radius and contact angle of the droplet are 0.90 mm and  $119^\circ$ , respectively

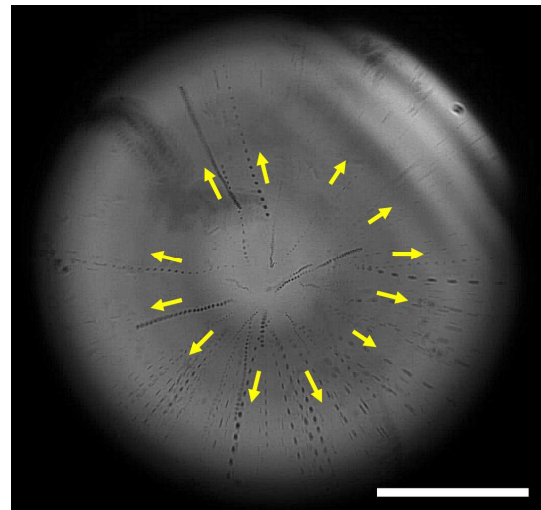


**Fig. 3** Velocity fields in an evaporating water droplet (4  $\mu$ l) by using PIV measurements. The droplets for each evaporation time correspond to those of Fig. 2. The vectors were obtained after restoration of distorted images by the lens-effect of a droplet. The centre region is desirably restored, while the edge region is significantly distorted so that some vectors are empty near the edge region

도가 가장 크고, 액적 꼭대기 근처에서 가장 작다는 것을 알 수 있다. 액적 꼭대기의 계면 주변부터 데드존이 생기기 시작하면, 액적 대칭 축 근처에 분포된 입자들(0.5 min)이 속도가 상대적으로 큰 순환 유동으로 전달되고(1 min), 링 모양의 순환 유동이 생긴다. 물방울 내부에서 데드존이 점점 확장되면 유동은 소멸된다.

입자들이 접촉선 근처로 완전히 전달된 후 액적 내부에 마랑고니 유동은 관찰되지 않았다. 이것은 염료(fluorescein)를 증발하는 물방울에 소량 주입 시 염료의 움직임이 관찰되지 않은 것으로 확인되었다.

열모세관 유동이 축대칭적으로 발생하는지 조사하기 위하여 도립현미경(inverted microscope, Zeiss)을 이용하여 고체 표면 근처에서 액적 내부 유동을 가시화하였다. Fig. 4는 0.1 초 간격으로 촬영된 입자 이미지를 겹친 것이다. 가시화 결과, 입자들이 축대칭적으로 액적 중심에서 바깥 접촉선 방향으로 이동하는 것이 관찰되었다.



**Fig. 4** The sequential particle images were superimposed near the substrate using an inverted microscope (i.e., the bottom view of the drop). The outward movements of the particles near the substrate were observed as shown in Fig. 2. The time gap between captured particles is 0.1 second. The scale bar in white is 0.5 mm

3.2 액적 계면 점착 조건(no-slip condition)의 고찰  
계면의 온도 구배가 억제되는 메커니즘은 다음과 같이 추측된다. 액적이 고체 표면 위에 놓일 때, 고체 표면과 가까운 부분의 온도는 상대적으로 높게 유지되고, 고체 표면과 먼 부분은 열전도 길이가 길어 온도가 상대적으로 낮게 유지된다. 따라서 계면에 온도 구배가 생기게 되어 마랑고니 응력( $\tau^T$ )이 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 물방울의 안쪽 방향(inward)으로 작용하게 된다. 한편, 액적에 내재되어 있는 이물질들(unintentional contaminants)은 초기에 계면에 고루 분포되어 있었지만, 대류/확산 및 흡착/탈착의 과정을 통해 물방울의 정점 주위에서 클러스터를 형성한다. 이물질들은 계면활성제로 추측되며, 단층(mono-layer)의 형태로 점

차적으로 확장되면서, 액적 바깥 쪽 방향(outward)의 응력( $\tau^r$ )을 유도한다. 이것은 계면에서 유체의 움직임을 억제하는 방향으로, 점착 조건과 유사한 경계 조건이 성립된다. 이것은 표면 계면 활성제의 농도 구배에 의해 생기는 점착 경계 조건의 기존 이론과 일치한다.<sup>(12~14)</sup>

물이 공기 중에 노출되면, 계면에서 흡착/탈착 작용이 일어난다. Fig. 5 와 같이 초기에 물에  $C_\infty$ 의 계면 활성제 농도가 포함되어 있고, Langmuir의 kinetics 법칙을 만족한다고 가정하면, 계면에서 계면 활성제 분자의 총 질량 유입을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$j_n = -D(\nabla C)_s \cdot n = k_a[C_s(\Gamma_\infty - \Gamma) - \beta\Gamma] \quad (1)$$

여기서,  $D$ , 확산 계수;  $k_a$ , 흡착 계수;  $C_s$ , 계면에서의 농도 한계;  $\Gamma$ , 계면에서 국부적 계면 활성제 농도;  $\Gamma_\infty$ , 계면에서 국부적 계면 활성제 포화 농도; 그리고,  $\beta$  탈착 계수를 의미한다.

계면 활성제가 단층 형태(mono-layer)의 계면 활성제라고 가정했을 때, 계면에서 농도 분포는 다음과 같이 확산/대류와 흡착/탈착 작용에 의해 결정된다.

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot (U_s \Gamma) = D_s \nabla_s^2 \Gamma - D(\nabla C)_s \cdot n \quad (2)$$

여기서,  $U_s$ , 액적 표면에서의 속도;  $D_s$ , 표면 확산 계수;  $\nabla_s$ , 표면 구배 연산자를 의미한다.

계면 활성제의 표면 농도 변화에 따라 표면 장력의 변화가 일어나는데, 이것은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nabla_s \sigma = -\frac{R_G T \Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma} \nabla_s \Gamma \quad (3)$$

여기서  $\sigma$ , 표면 장력;  $R$ , 기체 상수;  $T$ , 절대 온도를 의미한다.

표면에 계면 활성제의 농도 구배가 발생하면, 표면 장력의 구배가 생기고, 마랑고니 응력( $\tau^r = t \cdot \nabla_s \sigma$ )이 발생한다. 액적의 표면 농도( $\Gamma$ )가 포화 농도( $\Gamma_\infty$ )와 가까워지면, 매우 큰 마랑고니 응력이 발생하고, 유동과 반대 방향으로 작용하여 표면 유동을 억제하게 된다 ( $\tau^r - \tau^r = 0$ ). 즉, 정상 상태에서 이러한 효과에 의해 표면 속도가 0인 점착 경계 조건이 만족된다.

### 3.3 초기 계면 활성제 농도의 영향

마랑고니 유동이 내제된 계면활성제 (unintentional

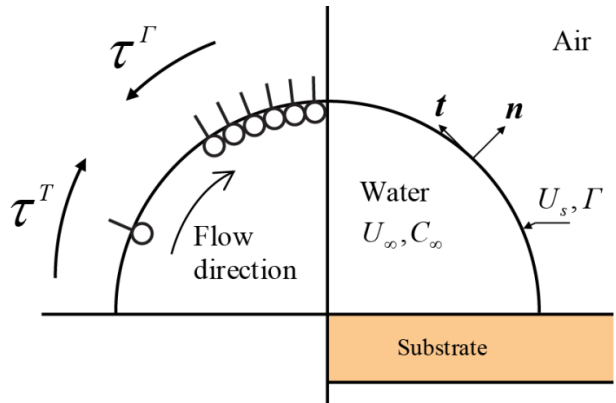


Fig. 5 Schematic diagram of the suppression of the thermocapillary flow by the surfactant in an evaporating droplet

surfactant)에 의해 억제된다면, 초기 물방울의 계면 활성제 농도에 따라서 마랑고니 유동 속도와 지속 시간이 달라질 것이다. 이를 확인하기 위해, 순수한 물과 비이온의 계면 활성제 (Tween 20) 혼합액을 다양한 농도( $0, 5 \times 10^{-6}, 7.5 \times 10^{-6}$  wt %)로 제조하였고, 액적 증발 시 내부 유동을 관찰하였다. Fig. 6(a)와 6(b)는 각각 계면 활성제 농도( $C_\infty$ )에 따른 액적 내부 유동장과 대칭축에서의 유속을 나타낸다. 3.1장에서 볼 수 있듯이, 초기 계면 활성제 농도가 0인 경우(Case 1), 액적 내부 전체에 걸쳐 유동이 생성된다. 하지만, 계면 활성제의 농도( $C_\infty$ )가 특정 농도보다 커지면 내부 유동이 거의 발생하지 않았다. 이것은 유동 발생에서 있어서 임계 농도( $C_c$ )가 존재한다는 것을 의미한다. Tween 20의 임계 농도는 약  $5 \times 10^{-6}$  wt % 이고, Span 20의 경우 임계 농도는 약  $5 \times 10^{-5}$  wt %으로 얻어졌고, 유동 소멸 특징은 둘 다 비슷하게 나타났다. 임계 농도 근처(Case 2)에서는 액적 접촉선 부근에 수 초 동안 유동이 발생하고, 소멸되었다. 임계 농도보다 커지면(Case 3), 내부 유동이 거의 발생하지 않았다. 이것은 액적 계면의 거의 모든 영역에서 점착 조건이 형성되어 온도 마랑고니 유동이 억제되었기 때문이라고 해석된다.

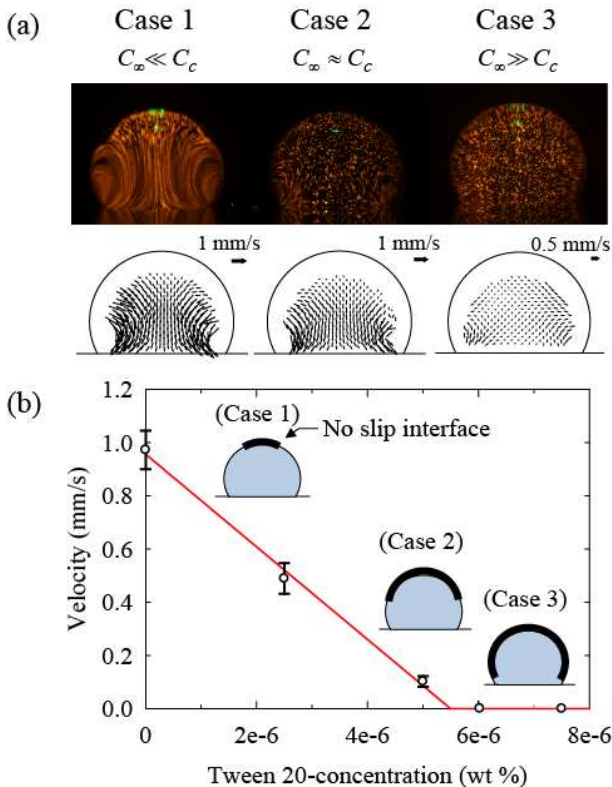
Fig. 6(b)를 보면, 계면 활성제의 농도가 임계 농도보다 작을 때(Case 1), 유동의 속도가 크고, 완전 점착 조건이 형성되는 시간이 길기 때문에 유동 지속 시간이 길다. 계면 활성제의 농도가 임계 농도와 거의 같을 때(Case 2), 액적 계면의 거의 모든 영역에서 점착 조건이 형성되어 온도 마랑고니 유동이 접촉선 근처에 약하게 생성되지만 수 초 이내에 소멸된다. 계면 활성제의 농도가 임계 농도보다 크면(Case 3), 초기 계면이 완전 점착 조건

이기 때문에 유동은 증발 초기에도 발생되지 않는다. 3.2 장에서 언급했듯이, 계면의 국부적인 농도 ( $\Gamma$ )가 포화 농도( $\Gamma_\infty$ )보다 더 작을 경우에는 유동이 발생되고, 계면 국부적인 농도가 포화 농도만큼 커지게 되면 그 계면 주변에서 유동이 소멸된다.

Tween 20 과 Span 20 의 유동 억제 임계 농도가 다르게 나타났는데, 이는 3.2 장에서 알 수 있듯이, 유동 억제가 계면 활성제의 흡착 및 탈착 동역학에 민감하게 영향을 받기 때문이다. 흡착 및 탈착 계수가 다르면, 계면에서 계면 활성제 분자의 총 질량 유입이 달라지기 때문에, 유동 억제 정도가 달라진다. 이 영향을 자세히 조사하기 위해서, 실험적인 흡착 및 탈착 계수 등의 변수값 예측과 수치해석적인 정량적 연구가 필요하다.

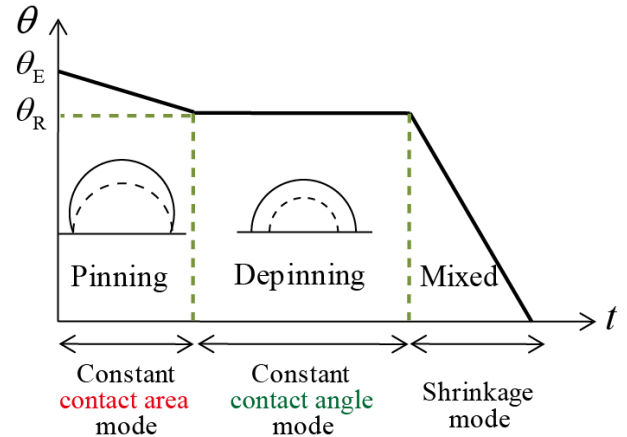
3.4 마랑고니 유동에 의한 초기 접촉선 비고정 (depinning) 효과

접촉선 고정 현상은 Picknett 과 Bexan<sup>(18)</sup> 이 정

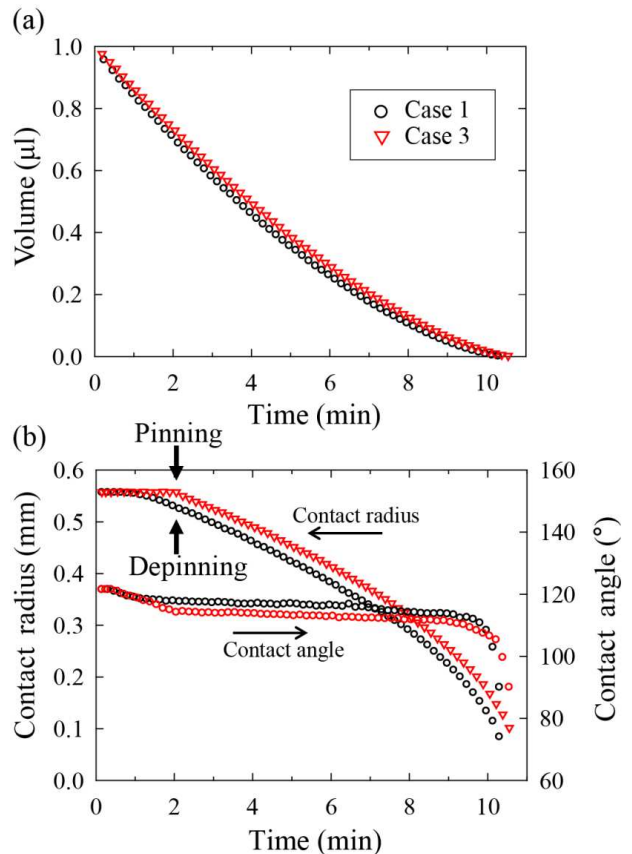


**Fig. 6** Velocity of Marangoni flow as a function of the initial concentration of Tween 20. The initial concentrations of Case 1, Case 2, and Case 3 are  $0$ ,  $5 \times 10^{-6}$ , and  $7.5 \times 10^{-6}$  wt %, respectively. (a) Flow field and velocity field for each case. (b) Velocity vs. several concentrations, and insets of schematic illustrations of the length of the no-slip interface for each case

의한 증발 삼 단계 중 제 1 단계인 일정 접촉면적 단계(constant contact area mode)에 해당된다. Fig. 7 에서 볼 수 있듯이, 이 단계는 접촉선이 고정되고



**Fig. 7** Three-step of an evaporating drop.  $\theta_E$  and  $\theta_R$  represent the equilibrium contact angle and receding contact angle, respectively



**Fig. 8** The depinning of the contact line occurs due to the Marangoni flow at the early stage of evaporation. (a) Volume vs. evaporation time and (b) contact radius and contact angle vs. evaporation time for droplets of Case 1( $\circ$ ) and Case 3( $\nabla$ ): Case 1: a pure water droplet with a presence of Marangoni flow for 3 min from the beginning of the evaporation; Case 3: a contaminated water droplet by Tween 20 with an absence of Marangoni flow

접촉각이 감소하는 단계이다. 증발 제 2 단계는 일정 접촉각 단계(constant contact angle mode)로, 접촉선이 비고정되고(접촉 반지름 감소), 접촉각이 고정된다. 증발 제 1 단계가 증발 현상에서 중요한 이유는 접촉각 이력 현상(hysteresis)이 반영되기 때문이다. 평형 접촉각(equilibrium angle;  $\theta_E$ )과 후진 접촉각(receding angle;  $\theta_R$ )의 차이가 크게 되면 이력 현상이 커지므로, 초기 접촉각이 후진 접촉각과 같아질 때까지 첫 번째 단계가 유지 된다. 따라서 이력현상이 작은 경우, 이 단계를 무시할 만 하지만, 이력현상이 큰 경우, 이 단계가 전체 증발 과정에 큰 영향을 주게 된다. 일반적으로 표면 거칠기가 클수록 이력현상이 크므로 표면 거칠기가 첫 번째 단계의 주기에 상당한 영향을 준다고 알려져 있다.<sup>(19)</sup> 본 연구에서는 마랑고니 유동이 증발 제 1 단계인 접촉선 고정 단계에 영향을 준다는 것을 밝혔다.

3.3 장에서 순수한 물방울(Case 1)에서 마랑고니 유동이 관찰되었지만, 임계 농도 이상의 계면 활성제로부터 오염된 물방울(Case 3)에서는 관찰되지 않았다. 두 경우 액적에 대해서 증발 시 접촉 반지름과 접촉각의 동적인 변화를 조사하였다. Fig. 8(a)와 8(b)는 각각 액적의 시간에 따른 부피 변화, 그리고 접촉반지름과 접촉각 변화를 나타낸다. 두 액적은 초기 접촉 반지름과 접촉각이 비슷하고(각각 0.56 mm, 119°), 시간당 부피 감소율도 비슷하다. 하지만 접촉 반지름 변화와 접촉각 변화에 차이가 생겨났다. Fig. 8(b)를 보면, 오염된 물방울은 접촉선이 약 2 분까지 고정되었지만, 순수한 물방울은 거의 고정되지 않았다. 즉, 마랑고니 유동에 의해 순수한 물방울의 초기 접촉선 고정 효과가 오염된 물방울에 비해 약해지게 된다. 액적 초기 부피가 1~10  $\mu\text{l}$  에서 위와 동일한 마랑고니 유동에 의한 접촉선 비고정 현상이 관찰되었다.

액적이 증발할 때, 접촉선 근처에서 계면의 온도 구배는 매우 크고, 따라서 마랑고니 응력이 크다. 접촉선 근처의 마랑고니 유동에 의해 접촉각 이력현상이 감소되어, 접촉선 비고정 현상이 일찍 발생한다. 즉, 전체 증발 과정 중에서 증발 제 1 단계가 차지하는 비율이 매우 낮아진다.

#### 4. 결론

본 연구에서 소수성 표면 위에 놓인 액적의 마랑고니 유동을 가시화 하였고, 마랑고니 유동의 속도와 수명이 대하여 토의하였다. 물방울의 마랑고니 유동은 계면 활성제에 의해 억제되는데, 이

것은 계면 활성제가 계면의 점착 조건을 성립시키기 때문이다. 계면 활성제의 억제와 관련된 기존의 이론들로 메커니즘의 타당성을 입증하였고, 초기 물방울 내 계면 활성제의 농도에 따라 유동의 속도와 수명이 달라지는 실험 결과로 이를 검증하였다. 또한 본 연구에서 마랑고니 유동이 증발 첫 단계의 초기 접촉선 고정 효과를 감소시키는 것을 보였는데, 이는 커피 얼룩(coffee stain) 효과의 변화를 줄 것으로 기대된다. 향후에는 기존 이론을 바탕으로 순수한 물방울의 내제된 계면 활성제(unintentional surfactant)의 점착 효과에 대한 정량적인 연구를 진행할 예정이다.

#### 후 기

이 논문은 2012 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2012R1A1A2007580). 이 논문은 또한 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.(No. 20114010203080)

#### 참고문헌

- (1) Birdi, K. and Vu, D., 1989, "A Study of the Evaporation Rates of Small Water Drops Placed on a Solid Surface," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, No. 1, pp. 3102~3103.
- (2) Siringhaus, H., Kawase, T., Friend, R., and Shimoda, T., 2000, "High-resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits," *Science*, Vol. 290, No. 5499, pp. 2123~2126.
- (3) Dugas, V., Broutin, J., and Souteyrand, E., 2005, "Droplet Evaporation Study Applied to DNA Chip Manufacturing," *Langmuir*, Vol. 21, No. 20, pp. 9130~9136.
- (4) Davis, S., 1987, "Thermocapillary Instabilities," *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 19, No. 1, pp. 403~435.
- (5) Hu, H. and Larson, R. G., 2005, "Microflow in an Evaporating Sessile Droplet," *Langmuir*, Vol. 21, No. 19, pp. 8271~8279.
- (6) Hu, H. and Larson, R. G., 2006, "Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 14, pp. 7090~7094.
- (7) Hu, H. and Larson, R. G., 2006, "Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 14, pp. 7090~7094.
- (8) Buffone, C., Sefiane, K., and Easson, W., 2005,

- “Marangoni-Driven Instabilities of an Evaporating Liquid-Vapor Interface,” *Physical Review E*, Vol. 71, No. 5, pp. 056302.
- (9) Deegan, R., Bakajin, O., Dupont, T., and Huber, G., 1997, “Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops,” *Nature*, Vol. 389, No. 6653, pp. 827~829.
- (10) Savino, R. and Fico, S., 2012, “Transient Marangoni Convection in Hanging Evaporating Drops,” *Physics of Fluids*, Vol. 16, No. 10, pp. 3738.
- (11) Xu, X. and Luo, J., 2007, “Marangoni Flow in an Evaporating Water Droplet,” *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 12, pp. 124102.
- (12) Farley, R. W. and Schechter, R. S., 1966, “Retardation of Surface Velocities by Surfactants,” *Chemical Engineering Science*, Vol. 21, pp. 1079~1093.
- (13) Chen, J. and Stebe, K. J., 1997, “Surfactant-Induced Retardation of the Thermocapillary Migration of a Droplet,” *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 340, pp. 35~59.
- (14) Cuenot, B., Magnaudet, J., and Spennato, B., 1997, “The Effects of Slightly Soluble Surfactants on the Flow Around a Spherical Bubble,” *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 339, pp. 25~53.
- (15) Lee, H. W., Kang, K. H., Lee, C. M. and Lee, S. J., 2005, “Scaling Relations for the Flow Inside an Evaporating Droplet and the Effect of No-slip Boundary Condition on Droplet Surface,” *Proceedings of the KSME 2005 Fall Annular Meeting*, pp. 862~867.
- (16) Kang, K. H., Lim, H. C., Lee, H. W. and Lee, S. J., 2013, “Evaporation-induced Saline Rayleigh Convection Inside a Colloidal Droplet,” *Physics of Fluids*, Vol. 25, pp. 042001.
- (17) Kang, K. H., Lee, S. J., Lee, C. M., and Kang, I. S., 2004, “Quantitative Visualization of Flow Inside an Evaporating Droplet Using the Ray Tracing Method,” *Measurement Science and Technology*, Vol. 15, No. 6, pp. 1104~1112.
- (18) Picknett, R. and Bexon, R., 1977, “The Evaporation of Sessile or Pendant Drops in Still Air,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 61, No. 2, pp. 336~350.
- (19) Soolaman, D. and Yu, H., 2005, “Water Microdroplets on Molecularly Tailored Surfaces: Correlation Between Wetting Hysteresis and Evaporation Mode Switching,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 17967~17973.