

유체계면에서의 콜로이드 입자의 거동

Behaviors of Colloidal Particles at Fluid-Fluid Interfaces

박범준 | Bum Jun Park

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1732, Deogyong-daero,
Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi 446-701, Korea
E-mail: bjpark@khu.ac.kr

1. 서론

콜로이드 입자들은 일반적으로 유체와 유체 사이의 계면에 비가역적으로 흡착하려는 성질을 가진다.¹ 비가역적으로 계면에 부착된 입자들은 유체 사이의 계면 장력을 낮추어 계면을 활성화시키고, 따라서 상 분리, 유착, 응집 등을 막는 역할을 할 수 있다. 이러한 성질을 이용하여 콜로이드 입자들을 분자 계면활성제(molecular surfactants)의 대체재인 고체 계면활성제(solid surfactants)로 활용하고자 하는 기초 연구와 실질적 응용에 대한 노력이 학계를 비롯하여 다양한 산업 분야(페인트, 잉크, 화장품, 의약품, 폐수 처리, 기름 정제 등)에 있어 왔다.^{1,2} 이렇게 분자 계면활성제의 대체재 역할을 할 수 있는 콜로이드 입자는 경제성 및 친환경적인 측면에서 장점을 갖고 있다. 특히, 한 개 이상의 연속상 유체에 분산된 분산상으로 이루어진 에멀전 시스템의 안정성을 부가하기 위해 고체 입자들이 사용될 수 있고, 이렇게 안정화된 에멀전을 Pickering 에멀전이라 한다.³ 최근에는 입자 제조 기술의 발달로 인해 다양한 구조와 화학적 표면 성질을 가진 입자들의 제조가 가능하게 되었고, 이러한 입자의 구조적/화학적 다양성을 통해 이들 입자들에 의해서 안정화된 유체 계면의 물성 및 유변학적 성질의 제어 가능하게 된다.⁴⁻¹¹ 따라서 주목해야 할 점은, 계면활성제로서 콜로이드 입자를 효율적으로 응용하기 위해서는 미세적인 관점에서 이들 개별 입자들의 거동에 대한 연구가 필수적으로 선행되어야 하고, 순차적으로, 개별 입자들간의 상호작용에 대한 특이성이 많은 입자들로 이루어진 벌크한 계면 성질에 미치는 영향을 정량적으로 이해할 필요가 있다.

본 특집에서는 유체 계면에서 입자들의 거동 현상을 근본적으로 이해하기 위하여, 개별 입자의 흡착, 두 개 입자 사이의 상호작용, 그리고 다중 입자 간 회합 구조에 대해 기술하고, 이들 사이에 필연적으로 존재하는 상호 연관성을 논의하고자 한다. 우선, 다양한 모양을 지닌 입자들이 계면에 비가역적으로 흡착하려는 성질과 그리고 흡착 후 개별 입자들이 갖는 배향(configuration)을 이해하기 위하여 흡착 에너지(attachment energy)를 계산하는 방법을 소개한다. 단일상에 존재하는 입자들 사이에 상호작용은 일반적으로 DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 이론에 의해 설명될 수 있지만, 계면에 갇힌 입자들 사이의 상호작용은 그 세기와 작용 거리가 DLVO의 그것들과 비교하여 매우 크다. 따라서 현재까지 보고된 계면에 존재하는 입자들 사이의 반발력과 인력의 원인에 대한 메커니즘을 정리하고, 이를 뒷받침하는 실험 결과들을 기술한다. 최종적으로, 개별 입자

Author



박범준

2002 한양대학교 화학공학과 (학사)
2004 한양대학교 화학공학과 (석사)
2005 한국과학기술원 (KIST) 위촉연구원
2010 미국 Delaware대학교 화학공학과 (박사)
2010 미국 Delaware대학교 화학공학과 (Post-Doc.)
2013 미국 Pennsylvania대학교 화학공학/분자생물학과 (Post-Doc.)
2013-현재 경희대학교 화학공학과 조교수

단위에서 얻은 입자들 사이의 거동 현상과 다중 입자들로 구성된 벌크 단위에서 발현되는 성질 사이의 연관성을 정량적으로 분석하고 이해하고자 한다.

2. 본론

2.1 입자의 배향

입자가 유체 계면에 흡착될 때의 입자의 배향은 입자의 젖음성(wettability)과 입자의 모양에 의해서 결정된다. 입자의 배향은 입자간 상호작용에 직접적으로 영향을 주고, 이는 연속적으로 다중 입자간 회합 현상과 그 구조를 결정하며 최종적으로 유체 계면의 유변학적 특성에 순차적으로 영향을 미치기 때문에, 최종 물질의 물성을 이해하기 위해서 개별 입자 단계에서의 연구가 필수적으로 선행되어야 한다. 유체 계면에서 다양한 모양과 크기를 가진 입자의 배향을 이해하기 위해서는 입자의 흡착 에너지를 계산하고 이를 최소화하는 작업이 필요하다. 화학적으로 균일한 입자의 흡착 에너지는 다음의 식으로 얻을 수 있다.¹

$$\Delta E_{Iw} = S_o (-\gamma_{sw} + \gamma_{so}) - S_I \gamma_{ow} = \gamma_{ow} (S_o \cos \theta_c - S_I) \quad (1)$$

$$\Delta E_{Io} = -S_w (-\gamma_{sw} + \gamma_{so}) - S_I \gamma_{ow} = -\gamma_{ow} (S_w \cos \theta_c + S_I) \quad (2)$$

식 (1)은 수용액상에 있는 입자가 유체 계면으로 흡착할 때의 흡착 에너지를 의미하고, 반대로 식 (2)는 입자가 기름상에서 유체 계면으로 흡착할 때의 흡착 에너지이다. θ_c 는 입자의 삼상 접촉각(three-phase contact angle), 즉 젖음성을 나타내고, γ 는 표면 에너지 또는 표면 장력, S 는 입자의 표면적을

의미한다(그림 1). 아래 첨자, w, o, I, s 는 각각 물(water), 기름(oil), 유체 계면(interface), 그리고 입자(solid)를 나타낸다. 위 식들은 적절한 γ 값을 사용하여 모든 종류의 유체로 이루어진 계면에 대한 흡착 에너지의 계산에 사용될 수 있다.

화학적으로 다른 두 개의 표면을 동시에 지니는 아누스 입자(Janus particle)의 흡착 에너지도 유사한 방식으로 표현된다.¹²

$$\Delta E_{Iw} = \gamma_{ow} (S_{Ao} \cos \theta_A + S_{Po} \cos \theta_P - S_I) \quad (3)$$

수용액상으로부터의 흡착

$$\Delta E_{Io} = -\gamma_{ow} (S_{Aw} \cos \theta_A + S_{Pw} \cos \theta_P + S_I) \quad (4)$$

기름상으로부터의 흡착

여기서 아래 첨자, A 와 P 는 서로 다른 두 개의 표면을 각각 나타낸다(e.g., A = apolar, P = polar). θ_A 와 θ_P 는 각각 화학적으로 균일한 소수성과 친수성의 구형 입자의 삼상 접촉각이다(그림 1). 입자의 표면적, 예를 들어, 기름상과 접촉하는 소수성/친수성 부분의 면적(식 (3)에서 S_{Ao} 와 S_{Po})은 Hit-and-Miss 몬테 카를로(Monte Carlo) 방법을 이용하여 수치적으로 계산한다.¹² 입자의 평형 배향을 얻기 위해서 흡착 에너지를 입자의 방위각(θ)과 수직 변위(d_v)의 함수로 계산하고, 이때 가장 낮은 에너지 상태에 해당하는 방위각과 수직 변위 값이 그 입자의 평형 배향(equilibrium configuration)에 해당한다. 주목할 점은, 식 (3)과 식 (4)는 강한 친수성과 약한 친수성, 또는 강한 소수성과 약한 소수성의 두 개 표면을 가진 아누스 입자들에 대해서도 동일하게 적용이 가능하다. 또한 화학적으로 균일한 입자의 경우 식 (1)과 식 (2)에 의해서 얻은 평형 배향에 대한 결과는 동일하고, 마찬가지로 화학적으로 비등방성을 갖는 입자의 평형 배향에 대해서는 식 (3)과 식 (4)로부터 또한 동일한 결과를 얻는다. 따라서 앞으로 흡착 에너지를 이용하여 평형 배향을 찾기 위해서 식 (1)과 식 (3)이 각각 사용된다.

2.1.1 화학적으로 균일한 입자의 배향

화학적으로 균일한 구형 입자의 배향(수직 변위)은 오로지 입자의 삼상 접촉각(three-phase contact angle, 그림 1)에 의해서만 결정된다. 이 사실은 구형 입자의 기하학적 특성상(계면에서의 입자의 단면적(S_I)이 일정한 값을 가짐) 입자의 흡착 에너지가 입자의 방위각과 무관하게 일정하기 때문이다. 화학적으로 균일한 비구형 입자는 방위각에 따라 S_I 값이 변하기 때문에, 입자의 배향은 방위각과 삼상 접촉각에 의존한다. 예를 들어, 중립적 젖음성(neutral wettability, $\theta_c = 90^\circ$)을 갖는 타원면(ellipsoid)의 흡착 에너지는 식 (1) 또는 식 (2)에 의해서 S_I 가 최대값을 가질 경우에 해당하고, 따라서 타원면은 계면에서 누워 있는 수평 배향(horizontal configuration)을 갖는다.

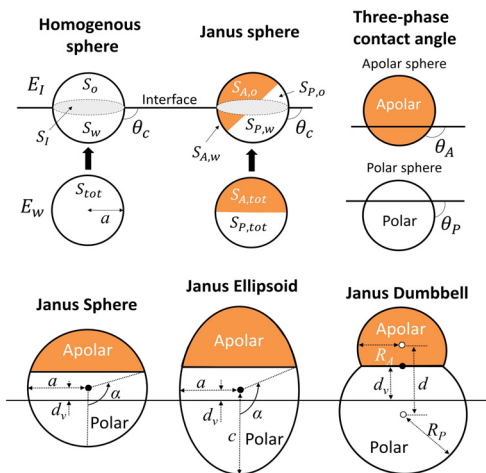


그림 1. Schematics of various particles for calculating the attachment energy.

2.1.2 화학적으로 이종성을 갖는 구형 입자의 배향

화학적으로 이종성(heterogeneity)을 갖는 구형 야누스 입자의 배향은, 두 개 표면의 젖음성의 차이와 두 개 표면의 경계(야누스 경계, Janus boundary)의 위치에 영향을 받는다.¹³⁻¹⁵ 야누스 경계의 위치를 α 값에 의해서 정의할 수 있는데, 기하학적으로 대칭(geometric symmetry)인 구형 야누스 입자는 α 값이 90° 인 경우에 해당한다(그림 1). 일반적으로 α 값이 90° 내외이고 야누스적 성질(양쪽 표면의 젖음성의 차이)이 클수록 야누스 경계와 유체의 계면이 서로 일치(pinned)하는 배향을 갖게 된다. 이러한 수직 배향(upright configuration)은 입자의 서로 다른 두 개의 표면이 각각 서로 선호하는 유체와 접하고 있는 상태에 해당하며, 따라서 식 (3)에서 S_{Ao} ($\cos \theta_p > 0$), 또는 식 (4)에서 S_{pw} ($\cos \theta_p > 0$) 값을 최대화함으로써 흡착 에너지를 낮추게 된다. 그림 2에서 보이는 것처럼, 야누스 경계가 유체 계면으로부터 벗어나게 되는 경우(unpinned)의 젖음성을 임계 젖음성(β_{crit})이라 정의할 때, 이 값은 기하학적 비대칭성($\alpha \neq 90^\circ$)이 커질수록 증가한다.¹⁶ 여기서 β 는 상보적 젖음성(supplementary wettability, $\beta = \theta_A - 90^\circ = 90^\circ - \theta_p$)을 가진 야누스 입자를 의미하고, 따라서 β 값이 커질수록 야누스적 성질이 증가하며, 0에 가까워질수록 화학적으로 균일한 입자를 의미한다.

2.1.3 화학적으로 이종성을 갖는 비구형 입자의 배향

화학적으로 이종성을 갖는 비구형 입자, 즉 비구형 야누스 입자(nonspherical Janus particles)의 배향은 화학적 비등방성(chemical anisotropy, 야누스적 성질의 세기)과 기하학적 비등방성(geometric anisotropy, 종횡비)에 영향을 받는다.^{12,17} 이는 비구형 야누스 입자의 배향을 결정하기 위해서, 화학적으로 균일한 비구형 입자의 배향 성향(S_l 값을 최대로

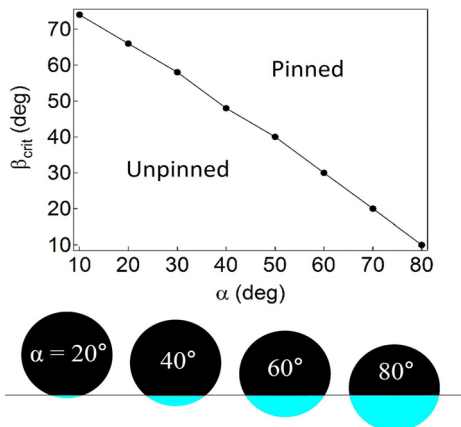


그림 2. Critical wettability (β_{crit}) of Janus spheres depending on the location of Janus boundary (α). Reprinted from ref. 16 with permission from Hwahak Konghak.

하여 흡착 에너지를 낮추는 방향)과 구형 야누스 입자의 배향 성향(S_{Ao} , S_{pw} 를 최대로 하여 흡착 에너지를 낮추는 방향)이 서로 경쟁적으로 작용함을 의미한다. 식 (3), (4). 예를 들어, 기하학적 대칭($\alpha = 90^\circ$)과 화학적 대칭(상보적 젖음성, β)을 지닌 야누스 타원면(Janus ellipsoid)의 경우, 입자의 수직 변위는 방위각에 무관하게 항상 0이다. 즉 입자의 무게 중심은 항상 유체의 계면에 위치한다. 그림 3에서 보이듯이, 이들 입자의 종횡비(AR_e)가 증가할수록 비구형 입자의 배향 성향이 상대적으로 커지기 때문에 입자는 수평 배향과 수직 배향의 중간 단계인 기울어진 배향(tilted configuration)을 가지게 된다. 반대로 종횡비가 줄어들수록 야누스적 성질에 강하기 때문에 입자는 수직 배향을 취하게 된다.

흥미로운 점은, 특정 조건에서 야누스 타원면은 이론적으로 두 개의 배향, 즉 수직 배향과 기울어진 배향을 동시에 갖는다(그림 3). 이 사실은 해당 야누스 타원면의 흡착 에너지상에서 두 개의 에너지 최소점(energy minima)들이 존재하고, 따라서 일부 입자들은 에너지적으로 평형 상태(equilibrium state, primary energy minimum, 제 1 최소 에너지 상태)에, 그리고 나머지 입자들은 준안정상태(metastable state, secondary

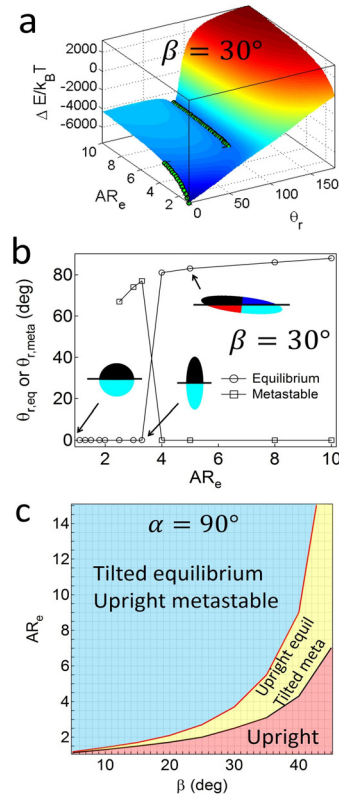


그림 3. Configuration behaviors of Janus ellipsoids, (a) Three-dimensional landscape of the attachment energy of Janus ellipsoids with $\beta = 30^\circ$ as a function of the aspect ratio (AR_e) and the orientation angle (θ_r). (b) The corresponding orientation angles at equilibrium and metastable states as a function of the value of AR_e . (c) Orientation phase diagram. Modified and reproduced from ref. 12 with permission.

energy minimum, 제 2 최소 에너지 상태)에 있음을 의미한다. 그림 3에서 보이듯이, 일반적으로 강한 화학적 비등방성을 갖는 입자는 평형 상태에서 수직 배향을 취하고, 반대로 강한 기하학적 비등방성을 갖는 입자는 평형 상태에서 기울어진 배향을 갖는다. 최근에, 이와 유사한 실험 결과가 보고되었는데, 종횡비가 큰 야누스 실린더(i.e., AR = 2.4)는 두 개의 배향을 동시에 취하고, 이는 이론적으로 예측한 값과 정확히 일치했다.^{18,19} 또한, 입자의 크기가 줄어들수록(대략 10 nm 이하) 준안정상태의 입자 배향이 자발적으로 평형 상태의 배향으로 전이되는 현상이 몬테 카를로 시뮬레이션(Monte Carlo simulations)에 의해 입증되었다.¹² 이러한 자발적인 배향 전이 현상은 입자의 크기가 줄어들수록 평형 상태와 준안정상태 사이에 존재하는 에너지 장벽(energy barrier)의 크기가 감소하게 되며, 그 크기가 입자의 열 에너지(thermal fluctuation, $\sim 1 k_B T$)에 도달하게 될 때 발생하게 된다.

이와 유사하게, 화학적으로 다른 두 개의 구형 입자가 부분적으로 겹쳐진 구조를 가진 야누스 아령(Janus dumbbell, 그림 1)의 배향은 종횡비, 젖음성, 두 개의 구의 상대적 크기(bulb size)에 따라 영향을 받는다.^{12,17} 야누스 타원면과 일관되게, 야누스적 성질이 크고 종횡비가 작을수록 야누스 아령은 수직 배향을 선호하고, 반대의 조건에서는 기울어진 배향이 우세하게 된다. 주목해야 할 점은, 기하학적으로 그리고 화학적으로 대칭인 야누스 아령의 배향에 있어서 준안정상태가 존재하지 않는다. 이것은 모든 입자들이 유체 계면에서 항상 균일하게 한 가지 배향만을 취하게 됨을 의미한다. 이러한 현상은 아령의 기하학적 구조에 기인하는데, 야누스 경계 부분의 단면적이 상대적으로 작기 때문에 나타난다. 좀 더 복잡한 야누스 타원면과 야누스 아령의 배향에 대한 이론적 예측 결과는 본문에서 다루기에는 분량이 많기 때문에 참고 문헌 12와 17을 참고하기를 바란다.

2.2 입자간 상호작용

입자들이 단일상의 유체 내에 존재할 때, 이들 사이의 상호작용은 일반적으로 DLVO 이론에 의해서 설명될 수 있다.²⁰ 이때 정전기적 전기 이중층 반발력(electrostatic double layer interactions)과 반데르발스 인력(van der Waals interactions)에 의해 입자간 안정성이 결정된다. 입자가 유체 계면에 위치할 때 입자간 상호작용의 세기는 단일 유체 내에서의 그것보다 대략 수 백배 - 수 천배 이상 증가하게 되는데, 이는 DLVO 이론에 적용될 수 없다. 유체 계면에서 입자간 상호작용은 정전기적 반발력과 모세관 인력에 의해 다음과 같이 정의된다.

2.2.1 정전기적 반발력

입자가 극성-비극성 유체로 이루어진 계면에 존재할 때,

입자들 사이에는 매우 강한 반발력이 발생하는 현상이 실험적으로 관찰되었다.^{21,22} 반발력의 원인은 입자의 표면 전하가 극성 용매에서 주로 해리가 되고, 따라서 비대칭적 표면 전하의 분포(asymmetric charge distribution)가 계면과 수직 방향으로 쌍극자(dipole)를 형성시키고, 결과적으로 쌍극자-쌍극자 상호작용이 비극성 유체를 통해 작용함으로써 강한 반발력을 입자들 사이에 유발시키게 된다(그림 4a). 이러한 메커니즘은 Pieranski가 처음 제시하였고, 그 후 Hurd에 의해 수학적 표현식이 유도되었다.^{21,22} Hurd 모델의 몇 가지 가정은, (1) 희석된 전해질 용액에서 이온-이온 상관관계(ion-ion correlation)가 무시할 수 있을 정도로 작고, (2) 입자 간 거리($r \gg 2a$)가 먼 경우, 입자의 전하를 한 개의 점으로 가정할 수 있으며(point charge assumption), (3) 입자의 전하량이 작을 경우 Debye-Hückel approximation을 사용할 수 있음을 포함한다. 이러한 가정에 의해 선형화된 Poisson-Boltzmann 방정식을 유체 계면에서 풀게 되면, 입자간 반발력에 해당하는 힘은 다음과 같은 식으로 쓸 수 있다.

$$F_{el}(r) = \frac{3\epsilon_{oil} q^2 \kappa^{-2}}{2\pi\epsilon_0 \epsilon_w^2 r^4} \quad (5)$$

여기서 q 는 표면 전하량, ϵ_0 는 진공 유전율, ϵ_w 와 ϵ_{oil} 는 각각 수용액과 기름상의 유전 상수를 의미한다. κ 는 역드바이 가림 거리(inverse Debye screening length)이다($\kappa = \sqrt{(1000e^2 N_A 2I) / (\epsilon_w \epsilon_0 k_B T)}$). N_A 는 아보가드로 수이고, I 는 용액의 이온 세기이다.

입자의 표면 전하량이 큰 경우, 반대 전하(counterions)의 농도 구배가 입자 표면으로부터 비선형적으로 일어나기 때문에, Debye-Hückel approximation을 사용할 수 없다. 따라서 실효 전하(effective charge, q_{eff})에 대한 임의의 경계를 설정하는 charge renormalization 작업이 필요하고, 이 이상의 경계로부터는 반대 전하의 농도 구배가 선형적으로 일어난다고 가정할 수 있다.²³ 이때의 실효 전하는 입자의 삼상 접촉각, 드바이 가림 거리, 그리고 표면 전하의 함수로 나타낼 수 있고, 결과적으로, 높은 표면 전하를 가진 입자간 반발력은 식 (5)와 유사하게 다음의 식으로 쓸 수 있다.

$$F_{renor}(r) = \frac{3\epsilon_{oil} q_{eff}^2 \kappa^{-2}}{2\pi\epsilon_0 \epsilon_w^2 r^4} \quad (6)$$

$$q_{eff} \approx \frac{4\pi\epsilon_0 \epsilon_w a^2 \kappa (1 + \cos \theta_c) k_B T}{e} \ln \left(\frac{\sigma_c^+}{\kappa^+} \right) \quad (7)$$

여기서 a 는 입자의 반지름, e 는 기본 전하(elementary charge), k_B 는 볼츠만 상수, T 는 온도, κ^+ 는 환산 역 드바이 가림 거리, $\kappa^+ = \kappa a$, 그리고 σ_c^+ 는 환산 전하 밀도 $\sigma_c^+ = \sigma_c(ea) / (k_B T \epsilon_0 \epsilon_w)$ 이다.

최근에 Masschaele와 공동 연구자들은 여러 가지 방법, (1) 매우 희석된 입자의 농도상에서 pair correlation function과 Boltzmann distribution function을 이용하는 방법, (2) 광 집계(optical laser tweezers)를 이용하는 방법, (3) 계면 전단 계수(interfacial shear modulus)를 이용하는 방법을 이용하여 입자간 상호작용을 측정하였다.²⁴ 이렇게 실험적으로 얻은 반발력의 세기는 식 (6)을 이용해 예측한 값보다 수백 배 크다는 결과를 얻었다. 이를 설명하기 위해, 그들은 반대 이온들이 고밀도로 존재하는 Stern layer에서 유발될 수 있는 쌍극자의 가능성을 제시하였다. 이 모델에서 이론적으로 예측된 반발력의 세기는 실험적으로 측정된 값과 대략적으로 일치하였지만, 이 제시된 모델을 뒷받침할 수 있는 보다 정량적인 실험 및 이론이 아직까지 보고되어 있지 않다.

위에서 기술한 반발력의 원인은 극성 용매에서 해리된 전하의 영향에 근거하고 있다. 또 다른 반발력에 대한 모델은 Aveyard와 공동 연구자들에 의해 제시되었다.^{26,25} 이 모델에 의하면, 비극성 용매에 노출되어 있는 입자의 표면 전하가 극소량 해리(surface residual charge)될 수 있고, 이들 표면 전하의 가림 효과가 비극성 용매에서 매우 작기 때문에, 결과적으로 매우 강한 정전기적 반발력을 유도하게 된다(그림 4a). 이 모델은 입자 간 반발력이 수용액상의 전해질의 농도에 거의 영향을 받지 않는다는 실험 결과에 기반을 두고 제시되었다. 하지만 최근 광집계를 이용해 측정된 입자 간 상호작용에 대한 통계학적 결과에 의하면, 여전히 반발력은 수용액상의 전해질에 의존함이 입증되었다(그림 5b).²⁷⁻³¹ 결론적으로, 유체 계면에서 입자간 비정상적으로 강한 반발력에 대한 근본적인 원인은 아직까지 완벽히 이해되고 있지 않으며 여전히 흥미로운 연구 분야로 남아 있다.

2.2.2 모세관 인력

유체 계면에서 콜로이드 입자들 사이에는 또한 인력이 작용한다. 이러한 인력은 입자 주위의 계면 변형(interface

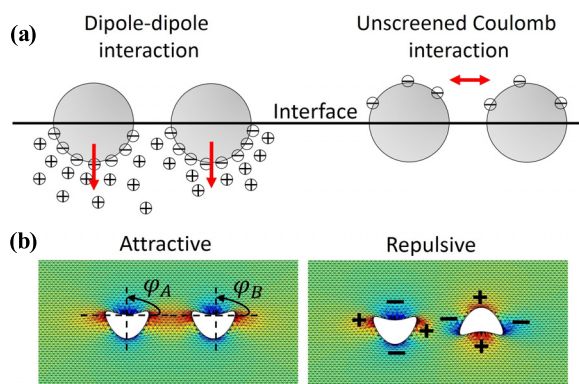


그림 4. Schematics of electrostatic interactions (a) and quadrupolar capillary interactions (b) between two particles at a fluid-fluid interface.

deformation)에 의해 유발되는데, 예를 들어 두 개의 인접한 입자들이 각각 그들 주위에 계면 변형을 수반할 때 표면 자유 에너지(surface free energy)가 높은 상태로 존재하게 되고, 이러한 표면 자유 에너지를 낮추기 위하여 계면의 표면적을 감소시키는 방향으로 입자들이 서로 이동하게 되는 현상을 의미한다.^{32,34} 따라서 모세관 현상에 의한 입자들이 서로 상호작용은 개별 입자의 계면 변형의 모양과 그들 사이의 정렬 방식(alignment)에 따라 반발력이 될 수도 있고, 반대로 인력이 유발될 수도 있다(그림 4b). 일반적으로 비슷한 모양의 계면 변형을 가진 입자가 계면에서 서로 자유롭게 회전할 수 있다면, 입자들은 서로 인력(capillary attraction)을 띄게 된다.

입자 주위의 계면 변형의 원인은 중력, 열적 변동(thermal fluctuation), 쌍극자 전기장(dipolar electric fields), 매끄럽지 않은 메니스커스(undulating menisci) 등 다양하다. 이 원인 중, 수백 나노 이상, 수백 마이크로 이하 크기를 가진 전형적인 콜로이드 입자들 사이의 계면 변형은 울퉁불퉁한 메니스커스(rugged meniscus)에 의해 주도적으로 발생한다.^{34,35} Stamou와 공동 연구자는 입자 주위의 계면 변형의 모양을 예측하기 위해, Young-Laplace 방정식의 해를 multipole expansion을 이용하여 표현하였고, 이때 가장 낮은 차수의 안정한 쿼드러폴(quadrupole)이 계면 변형의 모양을 주도한다는 결론을 내렸다. 쿼드러폴을 가진 입자 표면의 메니스커스는 위쪽과 아래쪽 방향으로 각각 두 개의 극(pole)을 가진 사인 곡선의 형태를 갖게 된다(그림 4b). 이러한 모양의 메니스커스를 경계조건(boundary condition)으로 하고, 중첩 근사(superposition approximation)를 이용하여 두 개의 입자 사이에 모세관 인력에 대한 힘을 수학적으로 나타내면 다음과 같다.

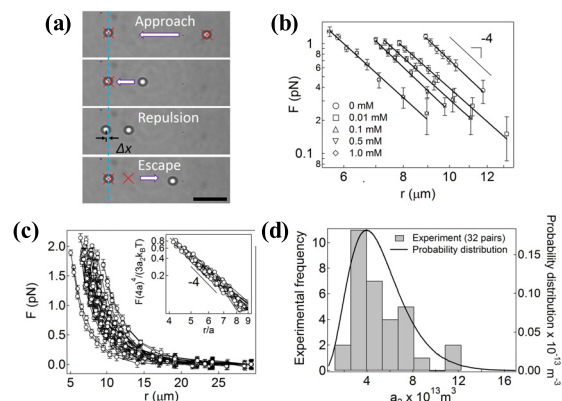


그림 5. Measurements of electrostatic repulsions between two particles using optical laser tweezers. (a) Snapshots of the pair interaction measurement. The scalebar is 10 μm. (b) Dependence of electrolyte (NaCl) concentration in the aqueous phase on the pair interactions. (c) Heterogeneity of the repulsive pair interactions. (d) Gamma distribution of the pair interactions. Modified and reproduced from ref. 28 and 29 with permission.

$$F_{quad} = -48\pi\gamma H_2^2 \cos(2(\varphi_A + \varphi_B)) \sin^4 \theta_c \frac{r_c^4}{r^5} \quad (8)$$

여기서 H_2 는 쿼드러폴 메니스커스의 진폭(amplitude), φ_A 와 φ_B 는 두 개 입자가 이루는 상대적 방위각(azimuthal angle, 그림 4b), r_c 는 유체 계면에 있는 입자의 단면적의 반지름이고, 삼상 접촉각(θ_c)이 90° 일 경우 입자의 반지름($r_c = a$)에 해당한다. 계면에서 서로 다른 방위각을 가진 두 개의 입자는 표면 자유 에너지를 낮추기 위하여 회전하게 되고, 결과적으로 식 (8)에서 코사인에 해당하는 값은 1이 된다. 일반적으로, 표면장력이 $\gamma = 72$ mN/m, 입자 크기가 $a = 1$ μm , 그리고 $H_2 = 10$ nm일 때의 모세관력(capillary force)은 대략 $-300 k_B T$ 이고, 이것은 한 개 입자의 열 에너지인 $1 k_B T$ 보다 매우 큰 값에 해당한다. 음의 부호는 두 개의 입자 사이에는 서로 인력이 작용하고 있음을 의미한다.

비구형 입자 주위의 계면 변형 또한 Young-Laplace 방정식을 통해 예측 가능하다. 타원면의 경우 입자 표면의 삼상 접촉각에 따라서, 입자의 장축을 따라 양 혹은 음의 변형을, 반대로 입자의 단축을 따라 음 혹은 양의 변형을 가진다.^{36,37} 이러한 성향은 실린더 입자에 대해서도 유사하게 적용되고, 최근에는 이들 비구형 입자의 계면 변형의 모양을 “Surface Evolver” 프로그램을 이용하여 수치적으로 계산할 수 있는 방법이 보고되었다.¹¹ 이렇게 비구형 입자들 또한 쿼드러폴의 계면 변형을 수반하며 따라서 입자 간 모세관 인력을 유발한다. 예를 들어 타원면 입자들은 일반적으로 입자간 모세관 인력이 정전기적 반발력보다 우세하고, 또한 그들이 접근하는 방향은 입자 간 반발력의 상대적인 세기에 의존하여 tip-to-tip 또는 side-to-side 방향으로 서로 접근하게 된다.^{38,36} 이와는 다르게 실린더 모양의 입자들은 두 개 입자들 사이에 강한 tip-to-tip quadrupole 인력이 주도적으로 발생함이 보고되었다.¹¹

기울어진 배향을 가진 비 구형 야누스 입자는 보다 복잡한 형태의 계면 변형을 유도한다.^{18,19} 이들 입자들 주위의 계면 변형의 모양은 gel trapping 방법으로 준비된 샘플을 optical profilometer를 이용하여 실험적으로 관찰할 수 있다. 최근에 micromolding 방법으로 제작된 야누스 실린더가 기름-수용액 또는 공기-수용액 사이의 계면에 기울어진 배향으로 존재할 때, 이들 입자들은 비대칭성의 hexapole 혹은 quasi-quadrupole 모양의 계면 변형이 보고되었다.^{18,19} 또한 이들 사이의 인력은 두 개 입자들 사이의 정렬 상태에 의존하게 된다.

다음은 이들 다양한 입자들 사이의 정전기적 반발력과 모세관 인력에서 나타나는 특이성이 다중 입자로 이루어진 회합 구조에 미치는 영향에 대해서 알아보기로 한다.

2.3 회합 구조

앞서 기술한 입자들 사이의 반발력과 인력의 상대적 크기에

따라 입자간 회합 구조가 결정된다. 여기서는 실험적으로 측정된 두 개 입자 사이의 상호작용과 이종성(heterogeneity)이 다중 입자들로 구성된 벌크한 계면 성질에 미치는 영향을 설명하고자 한다. 강한 반발력을 가진 많은 입자들이 계면에 존재할 때, 그림 6에서 보이는 바와 같이 안정한 삼각형 구조를 갖는다. 이들 입자들을 구성하는 개별 입자들간의 반발력은 앞서 설명한 바와 같이 광집계로 측정될 수 있다. 그림 5c,d에서처럼, 두 개 입자 간 반발력은 통계학적으로 이종성을 띄고, 또한 gamma distribution을 따른다는 사실이 광집계를 이용한 실험으로 증명되었다.²⁹ Gamma distribution function을 이용해 두 개의 매개 변수, 즉 shape parameter와 scale parameter를 얻고 이 값들을 Monte Carlo simulation에 대입하여 평형 상태에서 radial distribution function(RDF)을 얻는다. 그림 6에서 보여주듯이, 실험적으로 얻은 RDF는 입자간 상호작용에 대한 이종성을 고려한 전산 모사를 통해 얻은 RDF(MC_{gamma})와 매우 잘 일치하고 있으며, 반대로 균일한 입자의 상호작용을 가정하여 얻은 컴퓨터 시뮬레이션 결과(MC_{homo})와는 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 개별 입자 단위에서 얻은 상호작용에 대한 결과값이 다중 입자들로 구성된 벌크한 성질에 그대로 영향을 준다는 사실을 알 수 있다.

반발력의 경우와 유사하게, 개별 입자 간 작용하는 인력의 방향성은 입자들 간의 미세 구조에 영향을 미친다. 즉 비구형 입자 주위에 발생하는 계면 변형의 모양에 따라 입자 간 회합 현상의 방향성이 결정된다. 예를 들어, 쿼드러폴 모양의 계면 변형을 지닌 타원면 입자들 사이 회합 구조는, 이들 입자들 사이의 모세관 인력의 방향성과 마찬가지로, tip-to-tip 또는 side-to-side 구조를 갖는다(그림 7a).³⁸ 앞서 언급한 바와 같이, 이들 두 가지의 구조는 입자간 반발력과 인력의 상대적인 크기에 의존하게 된다. 실린더 모양의 입자들은 두 개 입자들 사이에 작용하는 강한 tip-to-tip 쿼드러폴 인력으로 인하여, 회합 구조 또한 tip-to-tip 형태를 주도적으로 형성한다(그림 7b).¹¹

계면에서 기울어진 배향을 갖는 비구형 야누스 입자들은 입자의 방향각, 화학적/구조적 비대칭성에 따라 좀더 복잡

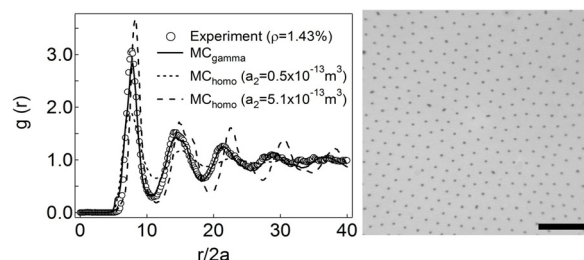


그림 6. Comparison of the radial distribution functions obtained from MC simulations and experiment. The experimental snapshot is shown on the right panel. The scalebar is 100 μm . Modified and reproduced from ref. 29 with permission from The Royal Society of Chemistry.

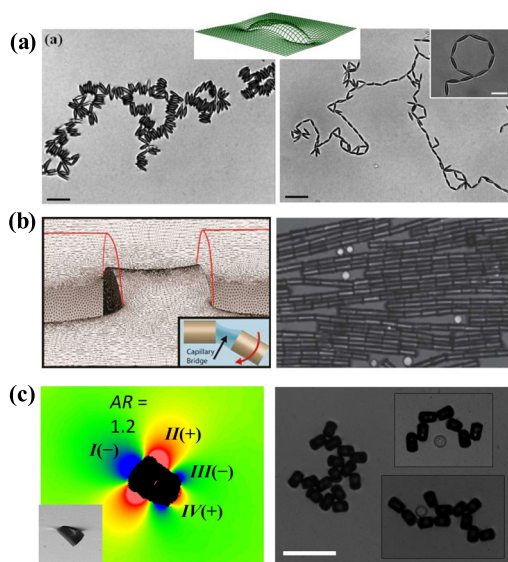


그림 7. Assembled structures of various particles at fluid-fluid interfaces. (a) Homogeneous ellipsoids. Reprinted with permission from ref. 36. (b) Homogeneous cylinders. Reprinted with permission from ref. 11. (c) Janus cylinders. Reprinted with permission from ref. 19.

한 계면 변형을 취하게 된다(참고로 수직배향을 갖는 아누스 입자들의 계면 변형의 정도는 매우 작고 따라서 이들 입자들 사이의 인력 또한 무시할 수 있을 정도로 작다). 예를 들어 앞서 언급한 비대칭성의 hexapole 계면 변형을 가진 아누스 실린더의 경우, 비대칭성의 특성이 두 개 입자가 서로 접촉할 수 있는 조합 가능한 경우의 수를 증가시키는 역할을 할 수 있기 때문에, 다중 입자 간 회합 구조 또한 tip-to-tip 혹은 side-to-side 구조를 포함하여 보다 다양한 형태(e.g., linear head-to-head, angled head-to-head, head-to-side, reverse side-to-side 등)를 띄게 된다(그림 7c).^{18,19} 이러한 실험 결과들을 바탕으로 하여 유추할 수 있는 중요한 사실 중 하나는, 입자를 화학적, 구조적으로 미세하게 디자인함으로써 입자들간 회합 및 미세 구조를 적절하게 조절할 수 있고, 따라서 이들 계면의 최종 물성 및 유변학적 성질을 제어하는 것이 가능할 수 있다는 것이다.

3. 결론

콜로이드 입자의 모양, 젖음성, 그리고 크기 등 입자의 화학적/기하학적 요소들은 계면에서 입자의 거동 현상, 즉 개별 입자의 배향과 상호작용, 그리고 순차적으로 회합 및 구조에 직접적으로 영향을 미친다. 이렇게 미세 단위의 거동 현상의 근본적인 이해를 바탕으로 하여 거시 단위에서 발현되는 특이성 사이의 연관성을 찾는 일은, 궁극적으로 공학적으로

설계된 물질의 특성을 이해하고 또한 효율적으로 제어하는데 있어서 필수적으로 선행되어야 한다.

참고문헌

1. B. P. Binks and T. S. Horozov, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge University Press, New York, 2006.
2. B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21 (2002).
3. S. U. Pickering, *J. Chem. Soc. Trans.*, **91**, 2001 (1907).
4. J.-W. Kim *et al.*, *Adv. Mater.*, **20**, 3239 (2008).
5. B. Madivala *et al.*, *Soft Matter*, **5**, 1717 (2009).
6. S. Reynaert, P. Moldenaers, and J. Vermant, *Langmuir*, **22**, 4936 (2006).
7. C. F. Brooks *et al.*, *Langmuir*, **15**, 2450 (1999).
8. C. Monteux, G. G. Fuller, and V. Bergeron, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16473 (2004).
9. E. J. Stancik *et al.*, *Faraday discussions*, **123**, 145 (2003).
10. E. J. Stancik *et al.*, *Langmuir*, **18**, 4372 (2002).
11. E. P. Lewandowski, *et al.*, *Langmuir*, **26**, 15142 (2010).
12. B. J. Park and D. Lee, *ACS Nano*, **6**, 782 (2012).
13. B. P. Binks and P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, **17**, 4708 (2001).
14. S. Jiang and S. Granick, *J. Chem. Phys.*, **127**, 161102 (2007).
15. T. Ondarçuhu *et al.*, *J. Phys. France*, **51**, 1527 (1990).
16. B. J. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 655 (2013).
17. B. J. Park and D. Lee, *Soft Matter*, **8**, 7690 (2012).
18. B. J. Park *et al.*, *Soft Matter*, **9**, 3383 (2013).
19. B. J. Park *et al.*, *Langmuir*, **29**, 1841 (2013).
20. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*, Academic Press, New York, 2011.
21. A. J. Hurd, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **45**, L1055 (1985).
22. P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 569 (1980).
23. D. Frydel, S. Dietrich, and M. Oettel, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 118302 (2007).
24. K. Masschaele *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 048303 (2010).
25. R. Aveyard *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 246102 (2002).
26. R. Aveyard *et al.*, *Langmuir*, **16**, 1969 (2000).
27. B. J. Park and E. M. Furst, *Soft Matter*, **7**, 7676 (2011).
28. B. J. Park *et al.*, *Langmuir*, **24**, 1686 (2008).
29. B. J. Park, J. Vermant, and E. M. Furst, *Soft Matter*, **6**, 5327 (2010).
30. B. Park and E. Furst, *Macromol. Res.*, **21**, 1167 (2013).
31. B. J. Park and E. M. Furst, *Langmuir*, **24**, 13383 (2008).
32. P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Langmuir*, **10**, 23 (1994).
33. M. Oettel and S. Dietrich, *Langmuir*, **24**, 1425 (2008).
34. D. Stamou, C. Duschl, and D. Johannsmann, *Phys. Rev. E*, **62**, 5263 (2000).
35. K. D. Danov *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 121 (2005).
36. J. C. Loudet *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 018301 (2005).
37. J. C. Loudet and B. Pouligny, *Europhys. Lett.*, **85**, 28003 (2009).
38. B. Madivala, J. Fransaer, and J. Vermant, *Langmuir*, **25**, 2718 (2009).