

# Liquid – Fluid Interfaces

Dong–Myung Shin

Hongik University

Department of Chemical Engineering

### 액체의 특성

기체보다는 밀도가 높고, 액체보다는 유동성이 크다. 따라서 고체보다는 균일한 특성을 갖고 있다.

## THE NATURE OF A LIQUID SURFACE: SURFACE TENSION

### 액체-증기 계면의 특성

액체의 표면은 탄성의 껍질을 갖고 있다고 보면 된다. 이런 탄성이 액체의 모양을 표면적이 최소가 되도록 한다. 최종 모양은 외부 압력과 껍질의 힘과의 상대적인 크기에 따라서 바뀔 수 있다. 같은 밀도의 액체에 떠있는 경우에는 중력의 크기를 무시할 수 있기 때문에, 당연히 구형을 이루게 된다. 구형을 변형시키게 되면 표면적이 늘어나기 때문에 일을 해주어야만 한다. 외압이 없어지면, 당연히 축소될 수 있는 껍질이 평형상태의 모양을 만들게 된다.

## L-Fluid Interfaces – Surface Tension

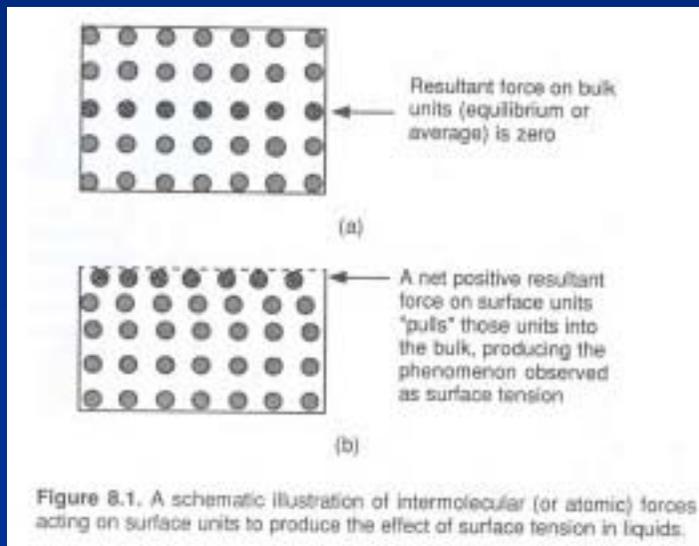
### 액체-증기 계면의 특성

겉질이 실제로 있는 것과는 다르며, 표면에서의 분자간의 힘의 방향이 액체의 경우 안쪽으로 작용하여 생성되는 것이 **skin effect**를 보여주는 것이다. 안쪽으로 작용하는 힘은 **van der Waals** 힘과 같은 종류이며, 분자간 및 원자간의 물리적인 상호 작용에 의한 힘이다. 최종적인 힘의 방향은 표면에서 먼 **bulk** 쪽으로 잡아당겨지며, 표면이 자발적으로 줄어들게 된다. (그림 8.1) 따라서 표면장력을 등온적으로 단위 표면을 늘리는데 필요한 일로 말하는 것이 어떤 **tangential** 수축력으로 표현하는 것보다 낫다.

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

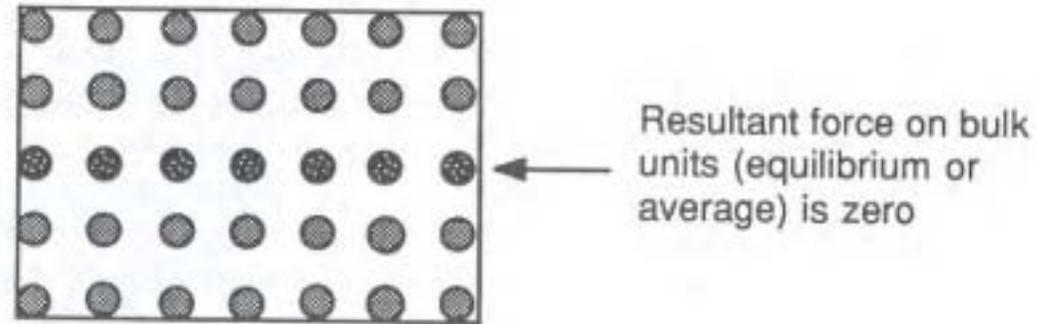
## 액체-증기 계면의 특성

겉질이 실제로 있는 것과는 다르며, 표면에서의 분자간의 힘의 방향이 액체의 경우 안쪽으로 작용하여 생성되는 것이 **skin effect**를 보여주는 것이다. 안쪽으로 작용하는 힘은 **van der Waals** 힘과 같은 종류이며, 분자간 및 원자간의 물리적인 상호 작용에 의한 힘이다. 최종적인 힘의 방향은 표면에서 먼 **bulk** 쪽으로 잡아당겨지며, 표면이 자발적으로 줄어들게 된다. (그림 8.1) 따라서 표면장력을 등온적으로 단위 표면을 늘리는데 필요한 일로 말하는 것이 어떤 **tangential** 수축력으로 표현하는 것보다 낫다.

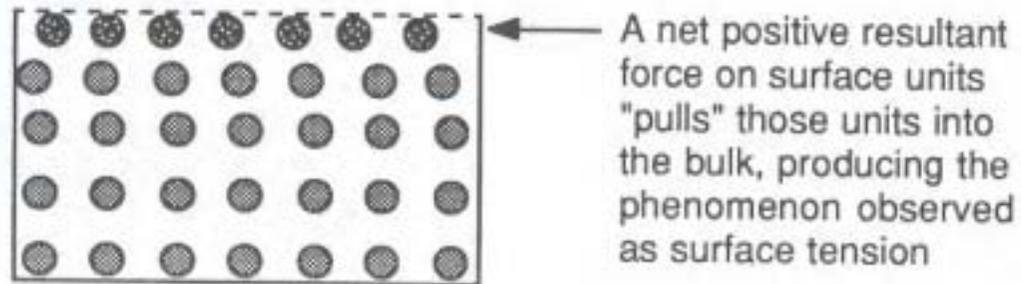


# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## 액체-증기 계면의 특성



(a)



(b)

**Figure 8.1.** A schematic illustration of intermolecular (or atomic) forces acting on surface units to produce the effect of surface tension in liquids.

### 액체-액체 계면의 특성

액체-액체 계면의 특성은 액체가 기체보다 밀도가 높기 때문에 다르기는 하나, 액체-증기의 경우가 거의 그대로 적용될 수 있다. 밀도가 높은 것으로 인하여 계면을 경계로 하여 나뉘어 있는 두 상사이의 잡아당기는 힘이 더 강해진다. 따라서, **excess** 표면 에너지는 액체-증기의 경우에 비하여 줄어들게 된다. 즉 표면을 넓히는데 필요한 일 적다는 것이다. 표8.1에 여러 가지 액체의 표면장력을 보여 주고 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## 액체-액체 계면의 특성

**Table 8.1.** Typical liquid surface and interfacial tensions at 20°C (mN m<sup>-1</sup>).

Liquid	Surface tension	Interfacial tension vs water
Water	72.8	---
Ethanol	22.3	---
<i>n</i> -Octanol	27.5	8.5
Acetic Acid	27.6	---
Oleic Acid	32.5	7.0
Acetone	23.7	---
Carbon Tetrachloride	26.8	45.1
Benzene	28.9	35.0 (357 vs Hg)
<i>n</i> -Hexane	18.4	51.1 (378 vs Hg)
<i>n</i> -Octane	21.8	50.8
Mercury	485	375

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## 액체-액체 계면의 특성

표에서 보면

- 1) 물과 주어진 액체와의 표면장력은 항상 물의 표면장력보다 낮다.
- 2) **alkane**과 같이 유사한 종류의 물질로 분자량이 증가하는 경우 표면장력은 분자량에 대하여 약간만 변한다. 이것은 계면 현상이라는 것을 간접적으로 보여주는 것이다. (두 액체가 섞이지 않는 경우임)

Table 8.1. Typical liquid surface and interfacial tensions at 20°C (mN m<sup>-1</sup>).

Liquid	Surface tension	Interfacial tension vs water
Water	72.8	---
Ethanol	22.3	---
<i>n</i> -Octanol	27.5	8.5
Acetic Acid	27.6	---
Oleic Acid	32.5	7.0
Acetone	23.7	---
Carbon Tetrachloride	26.8	45.1
Benzene	28.9	35.0 (357 vs Hg)
<i>n</i> -Hexane	18.4	51.1 (378 vs Hg)
<i>n</i> -Octane	21.8	50.8
Mercury	485	375

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## Miscible

둘이 잘 섞이는 경우에는 표면장력이 각각의 표면 장력의 어느 값보다도 낮다.

예: 물과 **octanol**

대부분 상온에서 액체로 존재하는 물질의 표면장력은 **10 - 80 mN m<sup>-1</sup>**의 범위 안에 있다. 용융 금속과 용융 상태의 다른 무기물들은 매우 높은 표면장력을 갖고 있다. 이는 다양한 분자의 상호작용에 의한 것이다.

물의 표면장력이 상온에서 **72 - 73 mN m<sup>-1</sup>** 이고, 낮은 표면장력 값을 갖는 탄화수소는 **20개** 정도가 된다.

Modern treatments of van der Waals forces have made it possible for one to calculate with good accuracy the expected interfacial tensions of many systems that do not involve strong specific interactions, such as dipolar and H-bonding.

## Surface Mobility

일반적으로 **surface** 나 **interface**는 **static** 하다고 생각하는 개념이다. 실상은, 계속적으로 매우 빠른 속도로 분자들이 **bulk**와 **interface** 사이를 왔다 갔다 한다. 계면을 빠져나가는 속도와 들어오는 속도가 같다면, 다음 관계식으로부터 **exchange rate**,  $\beta$ ,를 계산할 수 있다.

$$\beta = \alpha(2\pi mkT)^{1/2} p_o \quad (8.1)$$

$\alpha$  : **sticking coefficient** (표면에 붙어서 표면을 구성하는 분률)

$p_o$ : 액체의 평형 증기압

$m$  : 분자의 질량

$k$  : **Boltzman's coefficient**

### Surface Mobility

$\alpha$ 가 **0.03 - 1** 사이에 있다고 가정하면, 물이 **25°C**에서 물-공기 계면에서의 **residence time**이 **3  $\mu$ sec**이다. 수은의 경우에 시간이 약 **5msec**이고 **tungsten**의 경우에는  **$10^{37}$ sec**이다. (다음 slide 참조)

순수한 액체의 경우에 머무르는 시간에 너무 짧아서 모양을 변화시키려는 힘에 저항할 수 있기가 어렵다. 표면 변형에 저항할 수 있는 점도나 탄성도 매우 적다. 이러한 사실들은 순수한 액체가 거품을 형성하였을 경우 매우 짧은 시간만 거품을 지지할 수 있다는 결론을 나오게 한다.

## Solid Surfaces – Surface Mobility in Solids

**Dynamic state : constant interchange of molecules b/w the surface, bulk and vapor phase.**

일정시간 **Z**동안 단위 **cm<sup>2</sup>**를 때리는 증기의 **mole**수는 다음과 같이 주어진다.

$$Z = 0.23P(3/MRT)^{1/2} \quad (7.1)$$

여기서 **P**는 물질의 **vapor pressure** (증기압)이다.  
**M**은 분자량이고, **R**은 기체상수, **T**는 온도이다.

예) Tungsten

$$Z = 0.23 \times 10^{-37} (3/184 \times 0.082 \times 298)^{1/2} \approx 10^{-20} \text{atms cm}^{-2} \text{s}^{-1}$$

이고 표면에서 한 분자의 평균 수명이 약 **10<sup>37</sup> sec**이나 된다.

구리의 경우에도 좀 더 잘 움직이기는 하나 표면의 수명이 매우 길다.

## Temperature Effects On Surface Tension

유체 계면의 유동성(**mobility**) 때문에, 액체의 표면장력 (또는 **interfacial tension between two liquids**)이 온도에 영향을 받는 것은 당연한 것이다. 온도를 올리면 표면의 유동성이 증가하기 때문에 **entropy**가 증가하고  $\Delta G$ 는 줄어들게 된다. 표면 장력이 아래와 같이 정의되어 있기 때문에,

$$\sigma = \Delta G / \Delta A \quad (8.2)$$

표면장력  $\sigma$ 에 대하여 온도계수가 음이 되리라는 것을 알 수 있다.

대부분의 액체에 대하여 음의 온도계수가 맞다. 어떤 경우에는 양인 경우도 있으나 이유에 대하여는 확실한 증거가 없다. 그러나, 아마 조성의 변화에 의한 것으로 추정되고 있다.

## Temperature Effects On Surface Tension

임계 온도 근처가 되면, 분자간의 응집력이 매우 작게 되어서 표면장력이 0에 접근한다. 임계온도에서는 증기가 응축을 할 수 없기 때문에, 표면장력이 없다.

표면장력을 실험적인 식으로 예측하는 식 중 가장 유용한 것이 Ramsey 와 Shields에 의하여 만든 것이다.

$$\sigma(Mx / \rho)^{2/3} = k_s (T_c - T - 6) \quad (8.3)$$

**M**은 액체의 molar mass,  $\rho$ 는 밀도, **x** : degree of association,  $k_s$  : 상수

## The Effects of Surface Curvature

실제 **system**에서 많은 굴곡이 심한 계면을 다루게 되므로, 계면 현상을 이해하는 데에는 굴곡의 영향을 알아야 한다. 2장과 6장에서 언급한 것과 같이, 굴곡의 곡률이 다르면, 압력 차이가 발생한다. 방울의 안쪽이 항상 연속상 쪽의 압력보다 크다. **Young-Laplace** 식은

$$\Delta\rho = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (8.4)$$

여기서  $\Delta\rho$ 는 굴곡면을 경계로 한 압력 강하,  $r_1$ 과  $r_2$ 는 굴곡의 반경들,  $\sigma$ 는 표면장력이다. 구형인 경우에는

$$\Delta\rho = 2\sigma/r \quad (8.5)$$

부피대 표면적 비가 매우 큰 매우 작은 크기의 방울의 경우에 압력 강하가 같은 면적에 평평한 경우에 비하여 상당히 크다.

## L-Fluid Interfaces – Surface Tension

평평한 계면에 있는 액체를 굴곡이 있는 부피 안으로 넣는 경우에는, 굴곡진 부분의 자유에너지가 증가하게 됨으로 에너지의 유입이 있어야 한다. 반경이  $dr$ 만큼 증가하게 되면, 표면적은  $4\pi r^2$ 에서  $4\pi(r+dr)^2$ 로 증가하거나,  $8\pi r dr$ 만큼 증가한다. 자유에너지의 증가는  $8\pi\sigma r dr$ 만큼 증가한다. 이 과정에서  $\delta n$  mole만큼의 액체가 flat phase의 증기압  $p_o$ 에서 증기압  $P_r$ 인 방울로 이동된 경우 자유에너지의 증가는

$$\Delta G = \delta n RT \ln(P_r/P_o) \quad (8.6)$$

이 두 식을 같게 놓으면 다음과 같은 Kelvin 식이 된다.

$$RT \ln(P_r/P_o) = 2\sigma M / \rho r = 2\sigma V_m / r \quad (8.7)$$

여기서  $\rho$ 는 밀도이고,  $M$ 은 molar mass이다.  $V_m$ 은 액체의 molar volume이다.

## L-Fluid Interfaces – Surface Tension

반경이 극히 작은 경우에는 압력의 차이가 매우 크게 된다. 반경이 1 nm인 방울이 식 8.7로 계산된 부분 압력 비는 3이다.

$$\begin{aligned}RT \ln(P_r/P_o) &= 2\sigma M / \rho r = 2\sigma V_m / r \\8.31 \times 10^3 \text{ g m}^2/\text{s}^2 \text{ mol K} \times 298 \text{ K} \times \ln(P_r/P_o) \\&= 2 \times 72.8 \text{ mN} / \text{m} \times 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (1 \times 10^{-9} \text{ m}) \\ \ln(P_r/P_o) &= 1.05 \quad \therefore P_r/P_o = 2.9\end{aligned}$$

액체 분자들이 응축되어서 매우 작은 물방울을 형성하는 것은 곡률에 의한 장애 때문에 어렵게 된다.

**Kevin**식으로부터 많은 액체들이 작은 물방울을 형성하는데 시간이 지연되기 때문에 **supersaturation** 환경이 조성될 수 있다. 약간의 자극이나 압력이 가해지면 응축이 바로 일어난다. 이런 자극 중에는 **heterogeneous nucleation site, scratching, agitation** 등이 있을 수 있다.

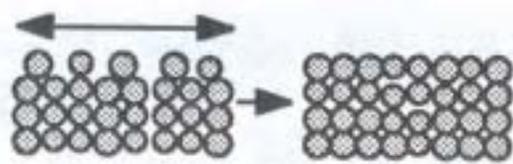
# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## Dynamic Surface Tension

순수액체가 증기와 평형을 이룰 때, 계면에서의 밀도와 배향이 **bulk**에서와 비교하면 다르게 된다. (그림 8.2)

분자 모양이 일정한 경우

분자 모양이 극성 또는 비대칭



(a)

다시 정렬 - 확산



(b)

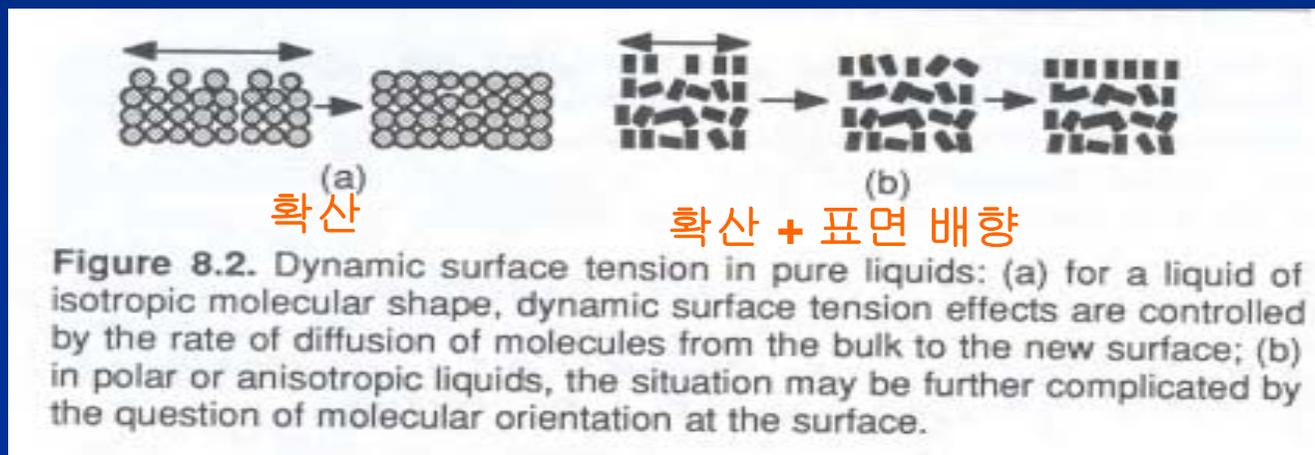
다시 정렬 - 확산 + 표면 배향

**Figure 8.2.** Dynamic surface tension in pure liquids: (a) for a liquid of isotropic molecular shape, dynamic surface tension effects are controlled by the rate of diffusion of molecules from the bulk to the new surface; (b) in polar or anisotropic liquids, the situation may be further complicated by the question of molecular orientation at the surface.

## Dynamic Surface Tension

새로운 면이 생성이 되면, 일정 시간이 지나야지 평형 표면장력 값이 될 수 있도록 분자들이 움직여 갈 것이다. 움직이는 시간 사이에서는 표면 장력 값이 평형 값과 다를 것이다. 새로운 표면의 표면 장력을 **dynamic surface tension** 이라 한다.

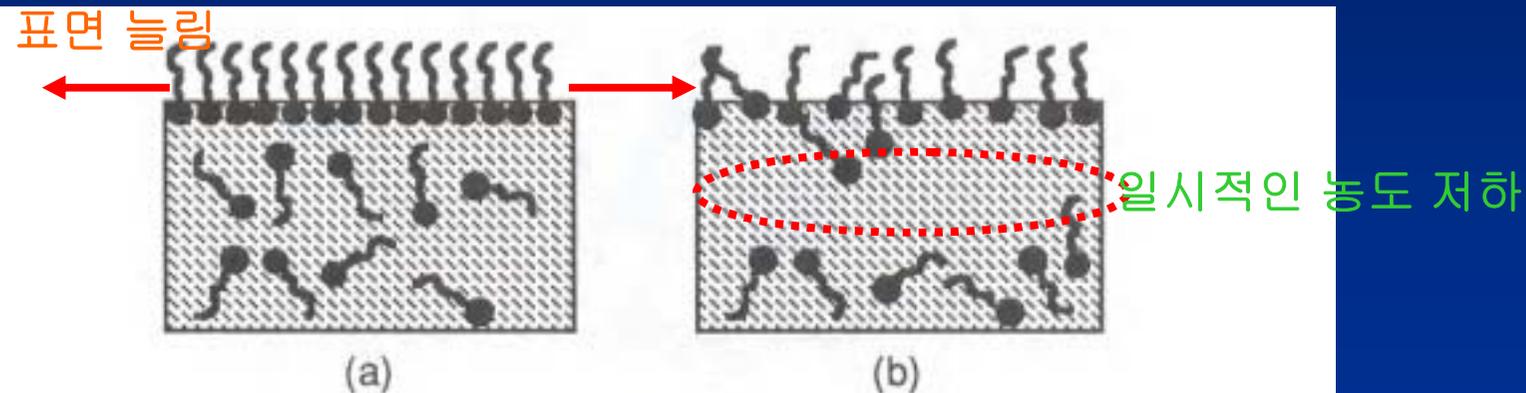
새로운 표면이 형성된 다음에 평형이 이루어 질 때까지의 시간은 새로운 액체가 표면으로 확산되어 가는 속도와 연관된다. 확산 속도는 약  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 이다. 이렇게 짧은 시간에 측정한다는 것은 매우 어렵고, 그렇게 새로운 표면이 존재한다는 것도 의심스러울 수 있다.



# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## Dynamic Surface Tension

만약 계면활성인 용질이 있으면 실험적으로 **dynamic** 표면장력을 측정할 수 있으나, 용질의 농도와 배향성 때문에 문제가 될 수 있다. 많은 이론이 있기는 하나, 실제 **system**에 적용하기에는 어려움이 많다. 일반적인 생각은 초기 흡착 속도는 순수 액체 분자들의 흡착 속도와 같다고 본다. 일단 흡착으로 층을 이루고 나면, 일부가 층에서 떨어져 나가고, 새로운 용질이 확산되어 들어오기 전에는 확산이 느려진다.



**Figure 8.3.** Dynamic surface tension effects in surfactant solutions: (a) an equilibrium surface; (b) as the surface is enlarged, additional surfactant molecules must diffuse to the new surface, temporarily depleting the concentration of free surfactant just below the surface.

## Dynamic Surface Tension

### size

당연히 이와 같이 움직이는 속도는 용질의 확산 속도와 관계 있다. 확산 속도가 낮을수록, 시간이 더 많이 걸린다. 상대적으로 큰 분자에 대하여 신뢰성 있는 실험 결과를 얻었다. 큰 용질 분자가 시간이 많이 걸렸으며, 용질의 용액 농도가 낮았을 때에 많은 시간이 걸렸다.

### orientation

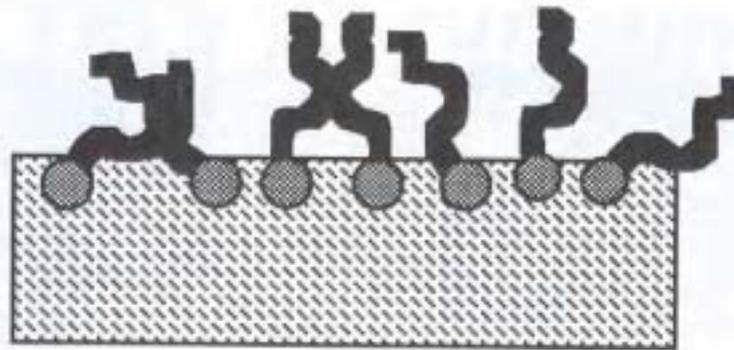
대칭적인 분자는 배향에 의한 영향이 없겠으나, 알코올이나 여러 가지 계면활성 물질의 경우 비대칭적이기 때문에 문제가 될 수 있다. 비대칭인 경우에는 배향이 표면 장력을 결정하기 때문이다. 평형 상태의 긴 **chain** 을 갖고 있는 알코올 수용액의 경우, **alkyl chain** 은 증기 방향을 향하고 있으며(이유는?), **hydroxyl** 기는 수용액에 묻혀 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension

## Dynamic Surface Tension

### orientation

**alkyl chain** 은 증기 방향을 향하고 있으며, **hydroxyl** 기는 수용액에 묻혀 있다. - To minimize overall interfacial energy



**Figure 8.4.** Polar molecules in solution will, when possible, orient themselves at surfaces and interfaces in order to minimize the overall interfacial energy of the system.

## Dynamic Surface Tension

두 물질이 같은 확산 속도를 갖고 있는 경우에, 이와 같은 배향의 차이는 **dynamic contact angle**에 다른 값을 주게 된다. 특히 용질이 거대 분자인 경우에 이와 같은 효과가 크게 된다.

고분자의 경우 수 분, 수 시간, 또는 수 일이 걸릴 수 있다. 이는 분자의 크기가 매우 크기 때문에 평형 상태의 배향을 이루는데 걸리는 시간이 길어서 이다.

고속 **coating (Printing 등)**을 하는 곳에서는 **dynamic surface tension**에 대한 연구를 많이 해 왔다. 불행하게도, 대부분의 일이 특정 물질이나 재질에 대한 것이다. 따라서 범용으로 사용할 수 없어서 자료가 잘 활용되지 않는다.

## SURFACE TENSION OF SOLUTIONS - Introduction

용질의 크기나, 모양, 화학적 성질등 이 용매와 다르기 때문에 순수한 용매의 표면 장력이 용질이 있음으로 인하여 바뀌게 된다. 대부분의 경우에 표면장력이 떨어지게 되나, 높아지는 경우도 있다.

두 액체가 섞여 있을 경우, 표면장력은 각각의 액체의 표면장력의 평균값이 되리라 예상할 수 있다. 이성분계에 있어서 표면장력은 각 성분의 **mole fraction**과 같은 양을 조합하여 구성할 수 있다.

$$\sigma_{mix} = \sigma_1 X + \sigma_2 (1 - X) \quad (8.8)$$

$\sigma_{mix}$ 는 용액의 표면 장력,  $\sigma_1$   $\sigma_2$ 는 각 성분의 표면 장력,  $X$ 는 성분 1의 **mole fraction**.

이상용액의 경우(증기압이 **mole fraction**에 대하여 선형적으로 변하는 경우)에는 이 관계식이 성립할 수 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension of Solutions

## Introduction

양이나 음으로 편차가 있는 경우가 대부분이고, 음으로의 편차를 보이는 경우가 (이유와 의미는?) 많다. 이 예가 그림 8.5에 있다.

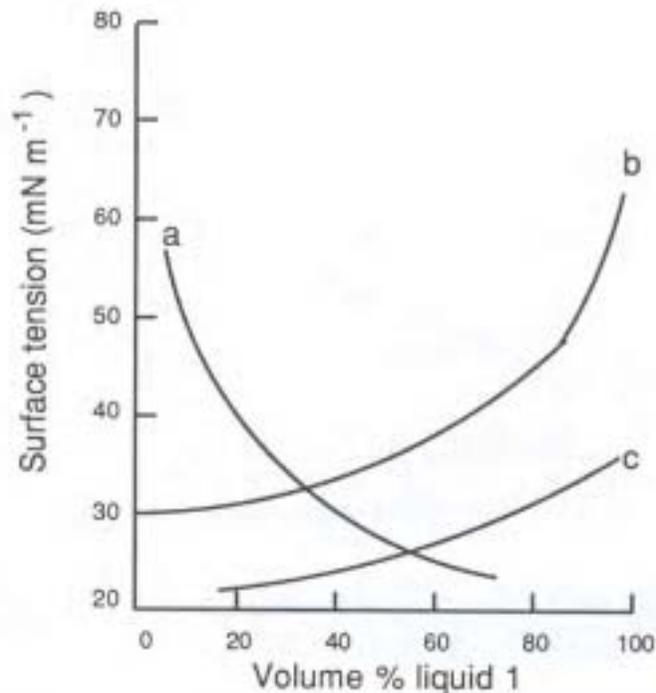


Figure 8.5. Variations in the surface tension of liquid mixtures: curve a, acetone--water; curve b, glycerol--2-ethoxyethanol; curve c, aniline--cyclohexane.

자기 분자간의 끌어 당기는 힘과 다른 분자와의 친화력에 차이가 있기 때문이다. 친화력이 클수록 표면장력이 크다.

음의 편차는 다른 분자와의 친화력이 더 작은 경우에 나타나게 된다.

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension of Solutions

## Inorganic electrolyte

물을 예로 보면, 무기 전해질이 제2 성분으로 들어 있는 경우, 표면장력과 조성과의 관계는 다양하다. 이 관계는 어떤 상호 작용을 하느냐에 달려 있다. 예를 들면 성분을 첨가한다면 표면 장력이 증가하나, 증가폭이 적어서, 많은 양을 가하여야만 효과가 있다(그림 8.6).

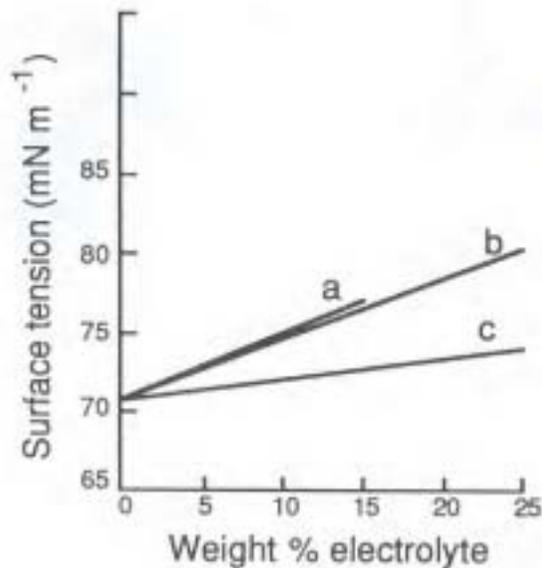


Figure 8.6. The effect of common electrolytes on the surface tension of water: curve a, LiCl; curve b, NaCl; curve c, NaBr.

**Electrolyte**의 양이 증가함에 따라 표면 장력이 증가하는 이유는?

전해질이 물 분자간의 상호 작용을 증가시킨다.

이온이 표면장력에 미치는 영향은 **Hofmeister series**를 따른다.

**Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>,**

**and**

**F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>**

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension of Solutions

## 유기물의 경우

유기물의 경우에는 표면장력을 낮춘다. 낮추는 정도는 섞이는 정도와 표면에 흡착되는 정도에 따라서 다르다. 에탄올과 아세트산의 경우에 수용액의 표면장력을 점진적으로 낮춘다.

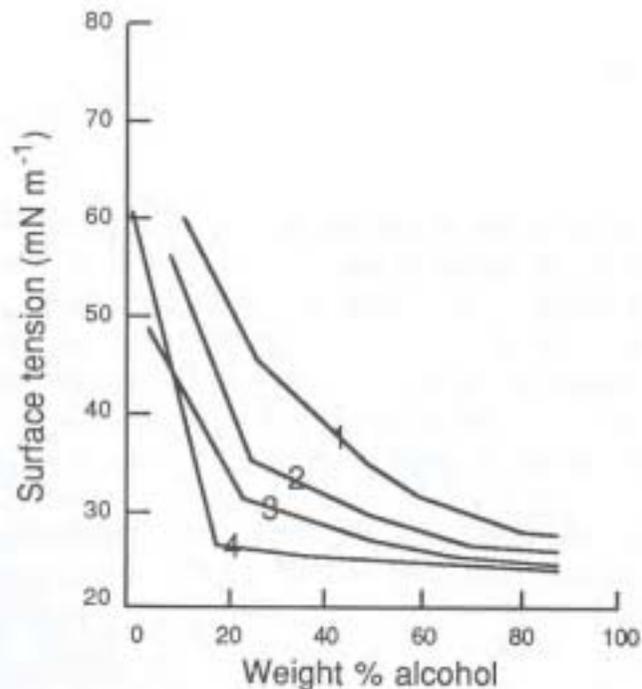


Figure 8.7. The effect of short-chain alcohols on the surface tension of water: 1 = methyl, 2 = ethyl, 3 = *n*-propyl, and 4 = *n*-butyl alcohol.

**chain**의 길이가 길어지면 이러한 효과가 더욱 커진다.

물 분자간의 상호 작용을 급격히 감소시킨다.

# L-Fluid Interfaces – Surface Tension of Solutions

## 계면활성제

용매에 녹는 정도가 제한된 경우에는, 표면 장력에 미치는 효과는 용액 속에 있는 계면활성제의 특성에 관계된다. 용액의 표면장력이 계속 줄어들다가 최소점에 도달하면, 더 이상의 변화가 없게 된다. 이 점에서는 침전이 생기거나 미셀(**Micelle**)을 형성하거나 용질의 거동에 변화가 생기며, 표면 장력에 영향을 미치지 않게 된다.

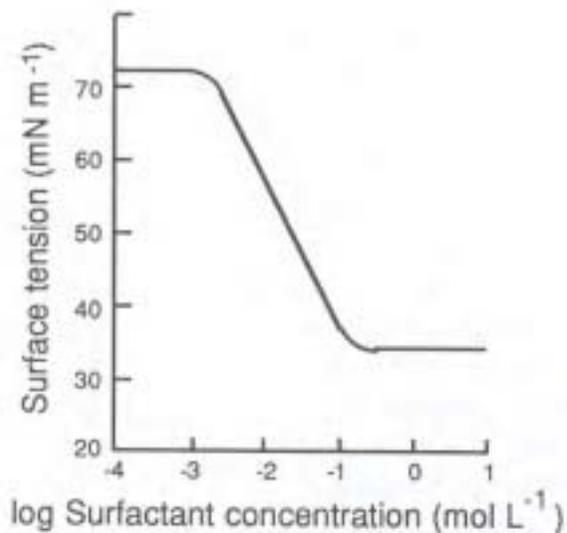


Figure 8.8 Schematic illustration of a "typical" surface tension--concentration curve for an aqueous surfactant solution.

미셀이 형성되면 더 이상 표면장력이 변하지 않는 이유는?

물 안에 들어있는 계면활성제의 농도가 일정해진다.  
침전이 형성되는 경우도 같은 이유에서 그렇다.

## L-Fluid Interfaces – Surface Tension of Solutions

### 응용 범위

공업적으로도 많은 응용성이 있고, 실생활에서 자주 쓰이고 있기 때문에 중요성은 더 말할 필요가 없다.

특히 생물체의 세포막을 이루는 물질이 계면활성제로 구성되어 있고, 호흡, 혈액, 영양, 면역 등 너무나도 많은 생물체가 표면 상호 작용을 이용하고 있다.

## Surfactants and the Reduction of Surface Tension

**Gibbs**의 흡착식은 표면 활성을 잘 설명해 줄 수 있다.

표면 장력은 계면에서의 분자들의 **excess energy**에 의한 것이다. 당연히 계면에 있는 분자를 다른 용질로 바꾸게 되면 표면장력에 변화가 오게 된다.

화학적인 구조와 **solute** 분자가 계면에 흡착되는 속도 및 흡착 정도와의 관계는 계면활성제의 유형에 따라 다르며, 이런 것들이 응용에 상당히 중요하게 적용될 수 있다.

수용액에 있어서, 액체와 증기와의 계면에서는 상대적으로 밀집되고 극성이 높은 물 분자와 상대적으로 엉성하고 비극성인 기체가 상호 작용을 한다. 이 두 서로 다른 계면에서의 분자들로 인하여 물에서는 매우 표면 장력이 높다 (**72.8 mN m<sup>-1</sup>** ).

물 표면에 계면활성제가 물을 대체하게 되면, 표면장력이 떨어지고, 표면의 **excess free energy**도 낮추게 된다. 낮아지는 정도는 표면에서의 **solute**의 양과 물리-화학적 특성에 관계된다.

### Surfactants and the Reduction of Surface Tension

많은 문헌들이 계면활성제의 구조와 표면 활성과의 관계를 연구하였으나, 가장 잘 된 경우가 **semi-quantitative**한 관계를 얻은 경우이었다. 주어진 조건 하에서 가장 좋은 계면활성제를 고르는 데에는 기여를 하고 있다. 이런 것들이 문헌에 기술되어 있고, 이 **chapter** 후반에 다시 실례를 보여주겠다.

증기가 **condensed phase**의 분자에 교체되어 들어가면, 서로간의 상호작용이 증가하고 표면장력이 줄어들게 된다.

예로 물의 경우 단지 **dispersion force**만이 작용하는 **octane**이 들어가게 되면 표면장력이 **52 mN m<sup>-1</sup>** 로 떨어지게 된다.

이런 분자간의 상호작용은 **octane**에 좀 더 극성기가 있으면 커지게 되며, **octanol**의 경우에 표면장력의 강하는 좀더 심하게 된다. (**8.5 mN m<sup>-1</sup>** 까지) 액체를 구성하는 분자들의 특성을 바꾸게 되면 표면장력이 떨어지게 된다. 이런 사실이 계면활성제의 작용의 기초가 된다.

### Surfactants and the Reduction of Surface Tension

같은 이유로 인하여, 계면활성제는 유기용매의 표면장력은 낮추지를 못한다. 이 둘 사이 표면 장력에 큰 차이가 없고, 유기용매와 증기사이에도 차이가 적기 때문이다. 즉 계면에 흡착이 되더라도 표면에너지의 변화가 적어서 **energy** 면에서 좋아지는 것이 없다.

그러나 **Fluorocarbon**, 이나 **siloxane**의 경우에는 탄화수소보다 표면 자유에너지가 상당히 낮다. 따라서 **hydrocarbon** 표면에 흡착되어서 표면장력을 낮추게 된다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

계면활성제의 흡착에 대하여는 몇 번 전술하였다. 여기서는 액체-액체 계면에서의 흡착에 관계된 일반적인 개념에 초점을 맞추어서, 계면활성제의 구조와 흡착속도 및 영향을 논한다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Efficiency, Effectiveness, and Surfactant Structure

계면활성제가 표면장력을 낮추는데 있어서는 다음 두 가지를 염두에 두어야 한다.

- 1) 표면 장력 강하에 필요한 **bulk**에서의 계면활성제 농도 - **efficiency**
- 2) 계면활성제 농도에 관계없이 얻을 수 있는 최대 표면장력 강하.  
- **effectiveness**

**efficiency** : 주어진 표면 장력, 예로  $20 \text{ mN m}^{-1}$  , 만큼 낮추는데 필요한 **bulk** 계면활성제의 농도

**Effectiveness** : 최적 조건에서  $20 \text{ mN m}^{-1}$  까지 낮출 수 있는지  $30 \text{ mN m}^{-1}$  까지 낮출 수 있는지 차이

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Efficiency, Effectiveness, and Surfactant Structure

### 탄화 수소의 영향

표면에 흡착된 계면활성제의 농도는 **bulk**에서의 농도와 다르기 때문에, 계면에서의 농도는 용액-증기사이의 계면 활성을 정량적으로 알아보는데 중요하다.

주어진 **homologous series**인  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-S}$ , 여기서 **S**는 친수기이고 **n**은 **methylene**기의 갯수를 나타냄,에 대하여 알킬기의 길이에 따른 흡착 효율을 알기 위한 계면활성제 **transfer**를 열역학에 근거하여 분석한 예가 있다. 이 효율성을 다음과 같은 수학적 표현으로 나타내었다.

$$-\log (C)_{20} = pC_{20} = n(-A / 2.3RT) + (-B / 2.3RT) + K \quad (8.9)$$

**A, B, K**는 **methylene, terminal methyl, head group** 각각이 **bulk**에서 계면으로 전이하는데 대한 자유에너지에 관계되는 항이고, **C**는  $\sigma$ 를 **20 mN m<sup>-1</sup>** 만큼 낮추는데 필요한 계면활성제의 농도이다.

주어진 **head group**에 대하여, 상온 일정한 용매 조성일 때에 탄화 수소의 길이 **n**이 효율성에 미치는 영향을 확연히 볼 수 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Efficiency, Effectiveness, and Surfactant Structure

### 탄화 수소의 영향

탄화 수소의 매질에서 계면의 전이가 계면활성제의 효율에 관계되기 때문에, 탄화수소 구조의 변화는 직접적으로 흡착효율에 영향을 주게 된다.

### 예: branching of hydrocarbon

표면장력을 낮춤 : **branching side**의 탄화수소는 **main chain**의 것보다 **2/3** 정도밖에 영향을 못 미친다.

**2개** 또는 그 이상의 **hydrophobes**가 친수기에 치환되어 있는 경우 (탄소 수는 같으나), 이중결합 있는 경우

역시 **2/3** 정도의 상대적 크기로 표면장력을 낮춤

**phenyl ring**이 있는 경우

**3.5 methylene**기와 같은 역할을 한다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Efficiency, Effectiveness, and Surfactant Structure

### head group의 영향

head group이 두 개인 경우(**methylene**기가 사이에 있고)

탄화수소가 약 1/2정도의 역할만 한다.

양이온성 head group인 경우

ammonium에 부착된 짧은 methyl기는 영향을 거의 못 미친다.

**main chain**에 의지한다.

(**quarternary ammonium, amine oxide, pyridinium**의 경우 모두 해당)

이온성 계면활성제의 전하의 성질은 흡착의 효율에는 크게 영향을 미치지 않는다. 소수성기가 영향을 많이 미친다. **counter ion**이 단단히 붙어 있는 경우에는 유효 전하량을 줄여서 계면활성제의 움직임이 원활이 이루어질 수 있기 때문에 계면으로 이동 후 흡착을 잘한다.

중성 전해질을 이온성 계면활성제에 넣어주면 머리기 주변의 전기 이중층을 **compress**하여 흡착이 잘 이루어진다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Efficiency, Effectiveness, and Surfactant Structure

### head group의 영향

**Polyoxyethylene(POE)**와 같은 비이온성 계면활성제의 경우 같은 소수 성기가 있고 **7-30개의 OE unit**가 있는 경우 다음과 같은 직선적인 관계로 흡착을 보여준다.

$$pC_{20} = A_{tr} + nB_{tr} \quad (8.10)$$

$A_{tr}$  과  $B_{tr}$  은 **methylene**기와 **OE (oxyethylene)**기의 전이에 따른 자유에너지에 관계된 상수이다.

$n$ 은 **POE chain**에 있는 **OE unit**의 개수이다.

**POE 비이온성 계면활성제**의 대부분의 경우 **data**가 불균일한 **POE chain**을 사용하였다. (순수한 것을 사용하지 않았다.)

계면활성제에서 **OE**의 수를 증가하면, 흡착이 약간 줄어들었다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Adsorption Effectiveness

**20 mN m<sup>-1</sup>** 만큼 강하되어야 한다는 이 값이 표면압 강하에 있어서 매우 유용하고 편하게 사용할 수 있으나, 임의적 요소가 있다.

**effectiveness**는 표면압이 계면활성제 농도에 관계없이 일정하게 최대한도 낮아지는 초기 농도를 이야기한다.  $\sigma_{\min}$ 은 계에서 직접 측정하며, 고정된 값으로 기준 값이 된다. 주어진 계면활성제에 대하여,  $\sigma_{\min}$ 는 다음 두 요소에 의하여 결정된다.

- 1) solubility limit or Krafft temperature ( $T_k$ )
- 2) critical micelle concentration (CMC)

어떤 경우에도, 흡착된 계면활성제의 농도도 최대치이고, 용액내에 남아있는 **free surfactants** (micelle등을 형성하지 않는 계면활성제)도 최대값을 유지하고 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Krafft Temperature

$T_k$ 이하에서는 계면활성제의 활성이 최대가 되지 않기 때문에 (활성은 계면활성제의 집합체의 열역학으로 결정) 계면에서의 흡착도 최대로 이루어지지 않는다. 따라서 계면활성제에 대한  $T_k$ 를 아는 것이 중요하다. 대부분의 경우 보다 상당히 낮은 온도에서 응용이 되기 때문에 문제가 없다. 그러므로, **CMC가 effectiveness**를 결정하는데 제일 중요하다.

표면장력과  $\log C$ 를 도시하여 보면, 곡선이 **CMC**이하의 농도에서 직선형을 보여준다. 계면활성제의 흡착에 대한 효율성,  $\Delta\sigma_{\text{CMC}}$ 는 정량적으로 **Gibbs**식이 직선이 되는 농도  $C_1$ 과  $C_1$ 에서의 표면 장력  $\sigma$  및 **CMC**와 관련이 있다. 이 관계식이 다음과 같은 일반형을 갖고 있다.

$$-\Delta\sigma_{\text{CMC}} = (\sigma_0 - \sigma_1) + 2.3\Omega RT\Gamma_m \log(C_{\text{CMC}}/C_1) \quad (8.11)$$

여기서  $\sigma_0$ 는 순수 용매의 표면 장력이고,  $\Gamma_m$ 은 계면에 계면에 흡착된 계면활성제의 최대 표면**excess**이다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

$\Omega$ 는 각 계면활성제가 표면에 붙음으로 인하여 계면에 흡착된 분자나 원자 단위 수

**non-ionic surfactant** :  $\Omega = 1$

중성 전해질이 과량 있을 때의 이온성 계면활성제 :  $\Omega = 1$

**ionic surfactant** :  $\Omega = 2$  (counter ion이 항상 같이 있어야 함으로)

계면활성제의 **effectiveness**는 쉽게 계산할 수 있다.

표면장력이  $20 \text{ mN m}^{-1}$  만큼 줄어드는 점에서의 농도  $C_1$ 을 찾을 수 있고, 로 놓아보면, 식 8.11을 적용하여  $\text{CMC}/C_{20}$  표준값을 계산할 수 있다. 이 표준값이 계면활성제의 **effectiveness**를 평가하는데 중요한 수단이 된다.

예: **CMC**가 유사한 계면활성제의 경우,  $\text{CMC}/C_{20}$  가 크면 주어진 농도에서 자유롭게 있는 계면활성제가 계면에 잘 흡착이 된다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## II 8.2

**Table 8.2.** Experimental values of  $\text{CMC}/C_{20}$ ,  $\Gamma_{20}$  ( $\times 10^{10}$  mol  $\text{cm}^{-2}$ ), and  $\sigma_{\text{min}}$  ( $\text{mN m}^{-1}$ ) for some typical surfactants in aqueous solution.

Surfactant	Temperature			
	(°C)	$\text{CMC}/C_{20}$	$\Gamma_{20}$	$\sigma_{\text{min}}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{-Na}^+$	25	2.0	3.3	40.3
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{-Na}^+$	25	2.3	2.9	40.8
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{-Na}^+$	60	2.5	3.3	37.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{-Na}^+$	70	1.3	3.7	47.0
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{Br}^-$	30	2.1	2.8	42.8
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{Br}^-$	30	2.2	2.8	41.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$	30	2.1	2.7	41.8
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{POE})_6\text{OH}$	25	17.0	3.0	30.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{POE})_6\text{OH}$	25	9.6	3.7	31.8
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{POE})_6\text{OH}$	25	6.3	4.4	32.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{POE})_9\text{OH}$	23	17.0	2.3	36.8
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{POE})_9\text{OH}$	25	7.8	3.1	36.8
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{POE})_{12}\text{OH}$	23	11.8	1.9	40.8
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{POE})_{12}\text{OH}$	25	8.5	2.3	39.8
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{POE})_{15}\text{OH}$	25	8.9	2.1	40.8

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

**efficiency**와 **effectiveness**가 가끔은 같은 방향으로 가지를 않는다. 종종 계면활성제가 낮은 농도에서도 표면장력을 많이 낮추나 (**efficient**) **effective (smaller  $\Gamma_m$ )**하지는 않는다. 즉 흡착과 **micelle** 형성은 차이가 있을 수 있다.

(이 의미를 다시 그림과 함께 설명하시오.)

이런 상충되는 사실을 분자 구조를 바탕으로 설명할 수 있다. 계면활성제의 **efficiency**는 **bulk**농도에 대하여 분자들이 계면에 잘 흡착되는가 하는 정도이다. 미셀을 형성하기 보다 매우 낮은 농도에서 발생하는 요인으로 분자의 소수성기와 친수성기에 달려있다. 같은 **homologous series**에 대하여, 소수기의 길이가 길어지게 되면 분자가 **bulk**에서 계면으로 잘 이동하게 된다.  $\sigma$ 와 **ln C**의 곡선에서 **methylene**기의 증가는 그래프의 직선부분이 낮은 농도로 이동시키는 것을 보여준다.

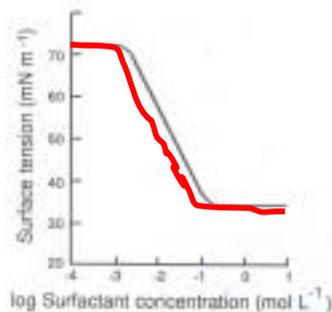


Figure 8.8 Schematic illustration of a "typical" surface tension-concentration curve for an aqueous surfactant solution.

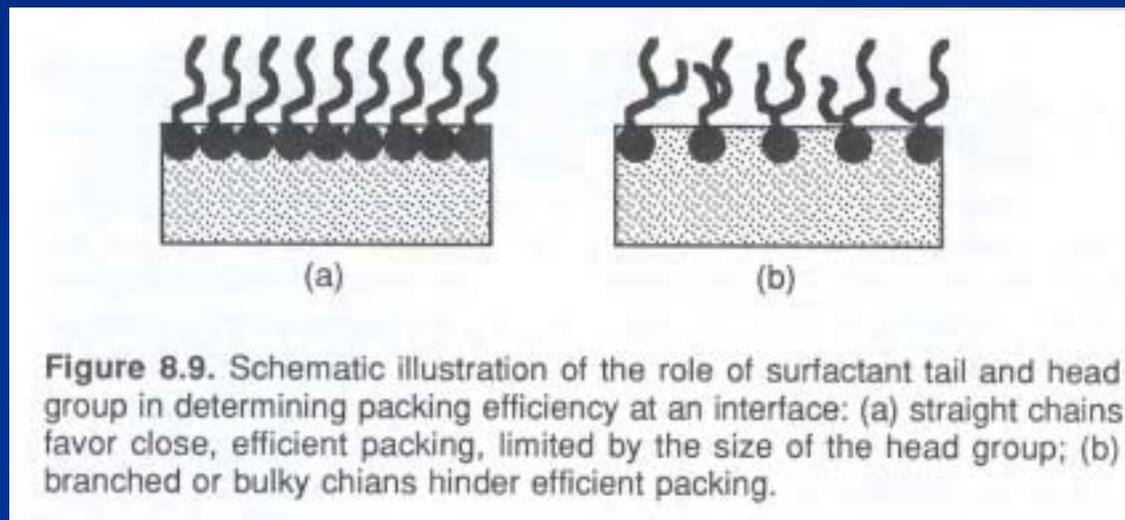
Graph가 어떻게 변하겠는가?

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

분자구조가 계면활성제의 **efficiency**를 결정하는 데에는 열역학적인 것이 가장 중요하기는 하지만, 친수기와 소수기의 크기에 직접적인 영향을 받는다.

계면에의 흡착을 생각하면, 최대한도로 많은 분자가 계면에 흡착하게 된다. 근사치로 다음을 생각할 수 있다. 소수기가 크면 소수기에 의하여, 친수기가 크면 친수기에 의하여 **packing**이 결정된다. (그림 8.9)

**chain**이 둘인 경우에는 **chain**이 **packing**을 결정하는 그림을 보여준다. 곧은 **chain**으로 1:1 이온성 계면활성제의 경우에는 **head group**의 영향이 주를 이룬다. 따라서 **chain**의 길이를 변화시킨다고 하더라도, 최소 표면장력은 조금밖에 변하지 않는다.



# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Effectiveness

머리기의 전하의 변화에 대한 영향은 거의 없다.  
(머리기에서의 구조적 조건은 거의 비슷하다.)

중성 머리기에 대한 영향은 **more effective** (약간만)  
(머리기간의 정전기적인 반발력이 없어서 좀 더 많이 **packing**된다.)

**chain**길이를 늘리면 (  $C_8$  to  $C_{20}$  ) **minor effect on effectiveness**

**multi-chain** 또는 **branching** **increase CMC** (efficiency에 비해서  
(15장에서) **efficiency는 아주 조금** )

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## 극성기의 도입

**ethylene**과 같은 불포화기를 변형하여 극성기(**ether, ester or amide**)를 도입하면, **effectiveness**와 **efficiency** 모두가 떨어진다.

이유는 극성인 부분이 물과 상호 작용하여 분자 전체의 배향이 바뀌기 때문이다. 극성기가 **head group** 근처에 있으면, 이러한 영향이 적게 되지만, **CMC**등에는 많은 영향을 미치게 된다. (다시 설명해 보아라.)

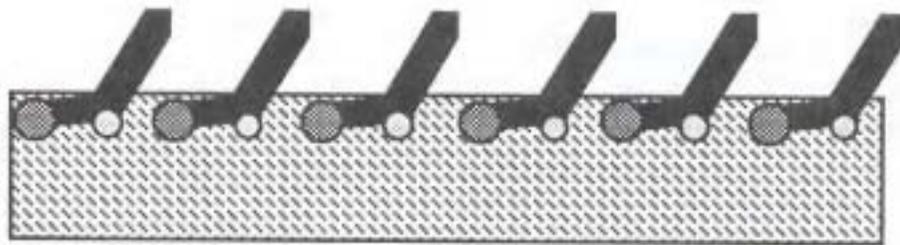


Figure 8.10. Illustration of the effect of a second polar group in the surfactant on its orientation at the interface.

**Effectiveness** : 분자가 누움으로 인하여 표면에서의 극성 변화가 상당히 줄어들게 되어서 최대 표면 장력 값이 줄어들게 된다.

**Efficiency**: 표면에 도달하려는 **driving force**가 적어서 용액과 계면에 적당히 잘 분포하게 되어서, 많은 양을 넣어야 표면 장력을 값을  $20 \text{ mN m}^{-1}$ 만큼 변화시킬 수 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## Fluorine 도입

수소 대신 불소의 도입은 **effectiveness**와 **efficiency** 모두를 매우 증가시킨다. 불소의 도입은 **methyl branch** 의 도입 보다 단면적을 적게 증가시키게 된다. 이런 적은 변화에도 여러 가지 계면 현상이 달라지게 되는 것은 화학적인 성질로부터 기인하는 것으로 본다.

앞서 설명하였듯이, 불소화된 유기물은 **응집력(cohesive force)**이 작아 다른 분자 또는 자신들과 상호작용을 적게 한다. 따라서, 흡착을 위한 열역학적 추진력이 매우 강하고(**high efficiency**) 낮은 표면 에너지를 갖는다. 이런 **effectiveness**는 매우 낮은 표면장력에서도 나타난다 (어떤 경우에는 **20 mN m<sup>-1</sup>**까지 낮은 경우에도 작용). (이 부분을 다시 설명)

**Effectiveness** : 딱딱한 분자로 인하여 표면 배향이 상당히 곧게 뻗어있게 되고, 분자간의 응집력도 작아서 **tension** 이 많이 준다.

**Efficiency**: 응집력이 작아서 물과 같은 분자와는 거의 섞이지 않고 표면으로 이동하기 때문에, 적은 양으로도 표면 장력을 값을 **20 mN m<sup>-1</sup>**만큼 변화시킬 수 있다. 조금 표면 장력이 낮은 물질과도 응집력이 없기 때문에 **efficient**하게 작용할 수 있다.

# L-Fluid Interfaces – Surfactant Adsorption and Gibbs Monolayer

## head group 변형

예: sulfate를 sulfonate로 바꾸면,

계면활성제의 활성은 크게 변화시키지 않으나, **CMC**는 바꾸는 경우가 있다. **counter ion**의 역할도 중요하다. **tight binding**이 흡착분자간의 정전기적 반발력을 줄여서, 계면에서 촘촘히 **packing** 하고 **effectiveness**와 **efficiency** 모두를 증가시킨다. 유사한 현상을 중성 전해질의 첨가에 의하여 기대할 수 있다.

quaternary ammonium salt의 **methyl**기를 **ethyl** 및 **propyl**로 바꾸었을 경우 **efficiency**는 떨어지고,  $\sigma_{\min}$  은 크게 변하지 않는다. **head group**에 도입된 **bulky**한 기가 면적을 증가하게 하며, **efficiency**를 떨어뜨린다.

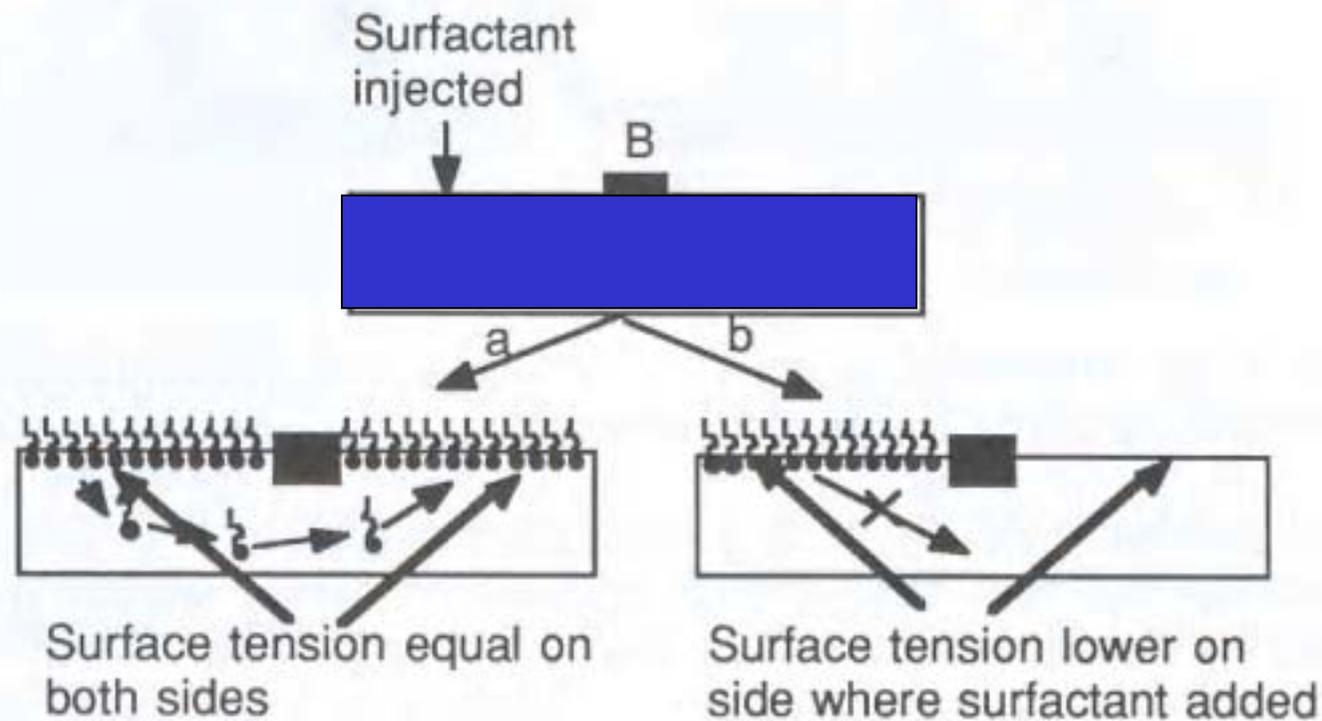
표면장력의 실용적인 측면은 여기서 다루지 않기로 한다.

### INSOLUBLE MONOMOLECULAR FILMS

이제까지는 물에 어느 정도의 용해도를 갖고 있는 계면활성제에 대하여 이야기를 전개하였으나, 물에 용해도가 거의 없는 계면활성제도 있고 이들에 대한 표면현상 역시 재미있는 결과가 많이 있다. 약 1세기 동안 많은 연구가 있었으며, 이런 물질은 **insoluble monolayer**를 형성한다. 이 **monomolecular layer**는 물에 낮은 용해도로 인하여 액체 위에 떠있고, 표면에 분리되어 있다.

**Gibbs monolayer** 와 **insoluble monolayer**의 차이가 **moving barrier**를 두고 표면압이 미치는 효과를 보는 실험에서 확인될 수 있다.

## INSOLUBLE MONOMOLECULAR FILMS



**Figure 8.11.** A schematic comparison of Gibbs (a) and insoluble (b) monolayers.

## -Fluid Interfaces – Insoluble Monomolecular Films

**moving barrier**를 놓고 양쪽의 압력을 같게 한 다음, **surfactant**를 한쪽에 만 가하게 되면, 일시적으로 한쪽의 표면압이 증가한다. 그러나, 계면활성제가 용액에 용해도가 있기 때문에 천천히 녹아 들어가면서 양쪽에 고르게 퍼져서 양쪽의 표면장력이 같게 된다. 오른쪽의 경우에는 계면활성제의 용해도가 낮아서 가해진 쪽의 표면장력이 낮아지게 되며, 다른 쪽은 물의 표면장력이 유지된다.

**stearic** 산을 가해주는 것을 예로 들면, **stearic** 산을 가할수록 표면장력이 감소하고, 빈 공간이 없어질 때까지 표면압 감소는 계속된다. 빈 공간이 없게 되면 단분자 층이 형성된다.

**moving barrier**로 가운데를 막고 순수 용액 상태에서 움직임을 없게 한 다음, 한쪽에 만 **stearic**산을 가하게 되면, **barrier**가 안 가한 쪽으로 이동된다.

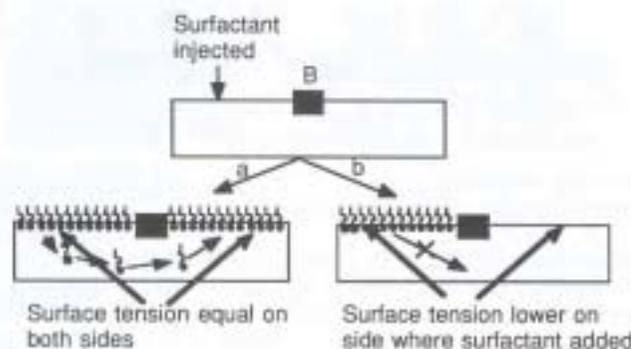


Figure 8.11. A schematic comparison of Gibbs (a) and insoluble (b) monolayers.

### Surface Pressure

표면압, **surface pressure**,는 액체의 표면장력에서 **film**이 있는 면의 표면장력의 차이이다.

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (8.12)$$

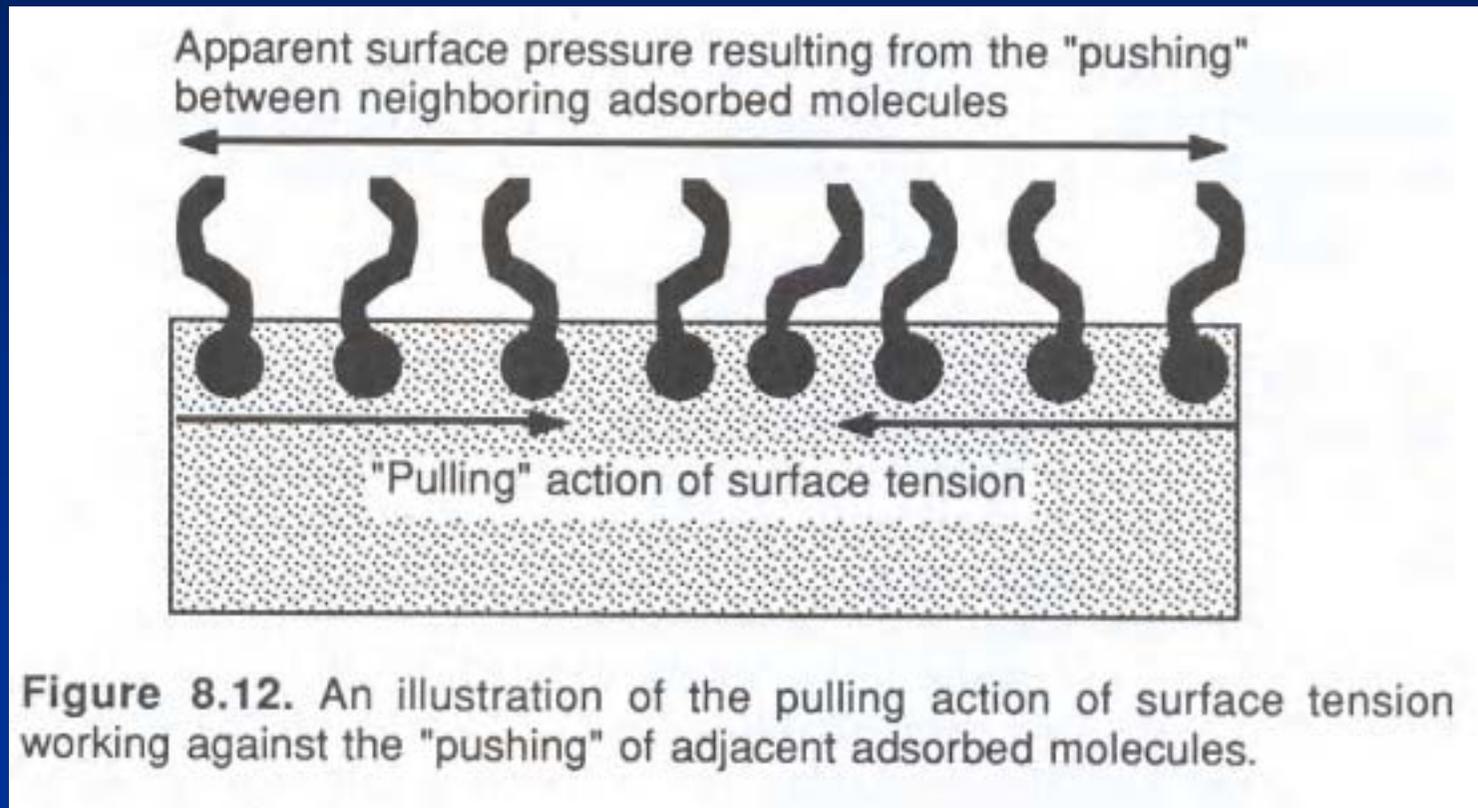
**19세기 후반**에서부터 실험하였으며, **Bible** 시대에도 인지되었고 **Benjamin Franklin**도 관심을 갖았었다.

폭풍우가 치는 호수에서 배를 보호하기 위해 기름을 부으면 배를 보호할 수 있다.

식 **8.12**에서 정의된 것 같이, 순수액체의 표면이 서로 당기는 힘을 작용하고 있다면, 표면압은 이것에 반대하여 펼쳐지려는 힘으로 표현할 수 있다. 그림 **8.12**.

## Surface Pressure

식 8.12에서 정의된 것 같이, 순수액체의 표면이 서로 당기는 힘을 작용하고 있다면, 표면압은 이것에 반대하여 펼쳐지려는 힘으로 표현할 수 있다. 그림 8.12.



### Surface Pressure

삼차원에서 **P-V**곡선을 2차원에 적용하면,  $\pi$ -**A**곡선을 얻을 수 있다. 실험적으로는 일정면적에 계면활성제를 가하여 압력을 증가시키거나, 일정한 양의 계면활성제가 있는 표면의 면적을 감소시키면서 곡선을 얻을 수 있다. 후자가 실험적으로는 간단하다. 이런 장치를 **Langmuir trough**라 한다. 이유는 면적의 측정이 미량 녹아 있는 계면활성제의 양의 변화 측정보다 쉽기 때문이다.

$\pi$ -**A** 곡선은 표면 위 물질의 양을 알고 있을 때 얻을 수 있고, **film**의 물리적 성질을 결정할 수 있고, 흡착된 물질의 분자 성질을 알 수 있다.

$\pi$ -**A**곡선을 나타내는 이상기체식을 분자간의 상호작용을 이용한 계산으로 얻을 수 있다.

### Surface Potential

일반적으로 두 개의 서로 다른 상이 접하고 있을 경우에는 표면 전기 **potential**이 존재한다. 이는 두 상에서의 전기적인 상태가 다르기 때문이다. 계면활성제의 대부분은 극성인 **head group**을 갖고 있다. 이 분자들이 계면에 흡착되게 되면, 계면에서의 환경차이에 의하여 **head group dipole**이 배향된다.

이런 쌍극자의 배향에 의하여, 계면에서의 **potential** 차이가 달라지게 된다. 단분자 층에 의한 **surface film potential**,  $\Delta V$ , 는 단분자의 존재로 인한 계면 전계의 변화이다.

### Surface Potential

#### 분자 배향

단분자 층을 평행판 **condenser**로 취급하면, 측정된 표면 필름 전계는 흡착된 분자들의 배향에 대한 정보를 줄 수 있다. 계산은 정확한 것은 아니지만, 만약 **film**에 흡착된 분자의 수가  $n$ 이라고 하고, **head group**의 쌍극자 모멘트가  $\mu$ , **film**의 **permittivity**가  $\epsilon$  (**film**의 **dielectric constant X the permittivity of a vacuum**) 관계식은 다음과 같다.

$$\Delta V = \frac{n\mu \cos \theta}{\epsilon} \quad (8.13)$$

이 식은 표면에 대하여 위의 쌍극자가 어떤 방향으로 누워 있는가도 알 수 있게 한다. 분자의 각도 및 결합은 잘 알고 결합이 유연하지 않으면, 전체 **분자의 배향**을 알 수 있다.

### Surface Potential

#### Mixed film

이 방법은 **film**의 균일도를 확인하거나, 한가지 성분의 전기적 특성치를 알고 있을 때 균일한 **film**의 조성을 확인할 수 있다.

#### penetration of surfactant

생물학 적으로 유용한 불용성 **monolayer** 밑에 가용성 **surfactant**나 **drug**를 가하여 이들이 얼마만큼 **membrane**에 침투를 잘하는지를 확인할 수 있다. 어느 정도 섞이는 지도 알 수 있지만, 얼마나 빨리 섞이는 지도 알 수 있다. 물론 생체 내 **system**과는 다르겠지만, 중요한 결과로 활용할 수 있다.

### Surface Rheology

순수 액체 표면에 있는 분자들의 유동성 때문에, 이런 표면들은 매우 낮은 **elasticity**를 갖는다.

이런 이유에서 순수 액체는 거품을 형성하지 않는다. 표면에 흡착된 단분자 층의 존재는 표면의 **rheological properties**를 상당히 많이 바꾼다. **bulk phase**에서도, 표면 **film**의 물리적인 상태를 전도로 구별할 수 있다.

### Talc 실험

순수한 액체에 **talc**를 살짝 뿌려놓고 입김으로 불면 **talc**가 거의 자유롭게 움직이는 것을 볼 수 있다. 표면에 **film**을 낮은 밀도로 만들면, **talc**가 덮혀 있는 **film**의 움직임이 약간 둔해진 것을 볼 수 있다. **film** 압을 높여주게 되면 **film**의 움직임이 거의 없고, **talc**가 고정된 것을 볼 수 있다. 표면의 점도가 상당히 높아 있고, 응축된 상태(고체나 액체)를 이룬다.

흡착된 분자에 의하여 표면의 점도가 증가하는 것이 거품을 형성하게 하고, **emulsion**을 안정화시키며, 표면파의 완충 역할을 하게 한다. 이외에도 많은 중요한 작용들이 있다.

## -Fluid Interfaces – Insoluble Monomolecular Films

### The Physical State of Monolayer Films

#### a. Condensed Films

coherent, rigid (essentially in-compressible), densely packed, high viscosity, little mobility, oriented perpendicular to the surface.

#### b. Expanded Films

liquid state와 유사함, coherent, 상대적으로 밀집되어 있다. condensed film보다 more compressible, 분자 배향은 표면에 수직에 가깝다. 그러나 꼬리 부분은 견고하게 고정되지 않았음.

#### c. Gaseous Films

분자간의 거리가 멀리 떨어져 있음. 표면의 유동성이 상당히 높다. 분자는 실제적으로 독립적으로 행동한다. 기체 상태와 유사하다. 분자의 배향은 대부분 random하다.

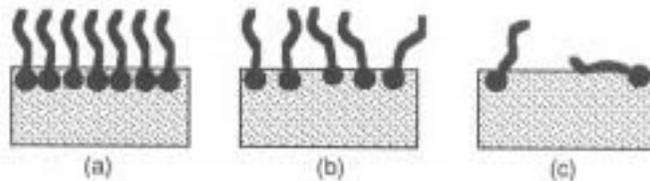
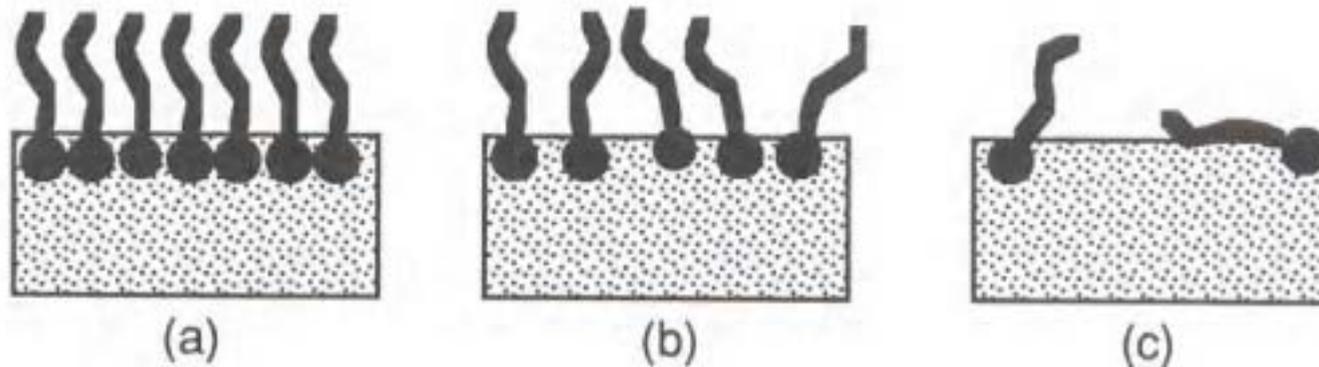


Figure 8.13. Schematic illustration of the primary "states" of adsorbed monolayer films: (a) the condensed state—tight packing of head groups and limited mobility of tails; (b) liquid expanded—relatively tight head group packing, but significant mobility in the tails; (c) gaseous—wide separation of molecules with little interaction between neighbors.

## The Physical State of Monolayer Films



**Figure 8.13.** Schematic illustration of the primary "states" of adsorbed monolayer films: (a) the condensed state---tight packing of head groups and limited mobility of tails; (b) liquid expanded---relatively tight head group packing, but significant mobility in the tails; (c) gaseous---wide separation of molecules with little interaction between neighbors.

## The Physical State of Monolayer Films

### Gaseous Films

이상기체는 이상기체 방정식에 따라서 행동한다.

$$PV = nRT \quad (8.14)$$

유사한 방법으로, 2차원에 적용하면,

$$\pi A = kT \quad (8.15)$$

따라서  $\pi$ -A curve는 **rectangular parabola**, 그림 8.14.

그림과 같은 이상적인 곡선은 분자가 일정한 (**finite**) 크기를 갖기 때문에 보기 어렵다.

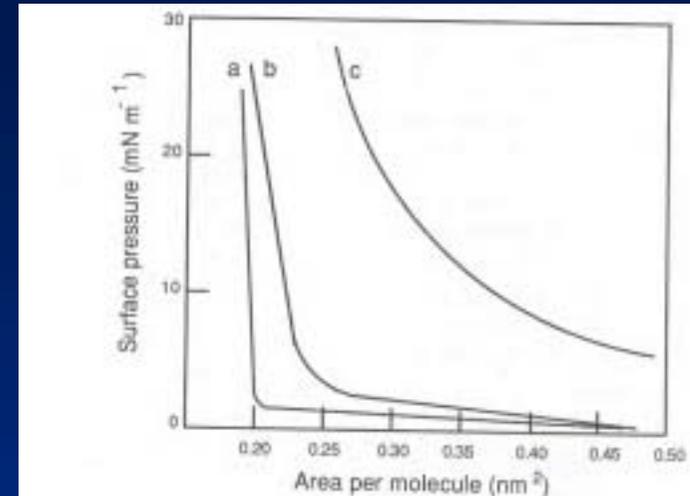


Figure 8.14. Schematic illustration of the  $\pi$ -A curves for the three principle states of monolayer films: (a) condensed; (b) liquid expanded; (c) gaseous.

## The Physical State of Monolayer Films

### Gaseous Films

분자간의 상호작용을 고려하면, 식8.15가 다음과 같이 변형된다.

$$\pi A = xkT \quad (8.16)$$

여기서  $x$ 는 상수로 (1과 2 사이 값이 대부분임) 분자간의 **lateral interaction**을 허용하는 것이다.  $x$ 값은 분자에 대하여 개별적으로 측정 되어야 하는 값이므로, 식 8.16은 사용하기에 불편하다. 좀더 일반적으로 사용할 수 있는 것으로는 상수  $A_o$ 를 사용하는 것이다. 이것은 **excluded** (또는 점거된, 또는 제외) 흡착분자의 면적이다.

$$\pi(A - A_o) = kT \quad (8.17)$$

$A_o$ 를 수직하게 흡착된 분자의 **cross sectional area**(단면적)으로 놓고 싶은 유혹이 있겠으나, 분자간의 **lateral** 상호작용이 이 값보다 작게 (반발력이 큰 경우는 크게) 만든다. 따라서, 많은 **film**의 경우에  $A_o$  값이 분자의 단면적 보다 매우 적은 값이 된다.

## The Physical State of Monolayer Films

### Gaseous Films

이 두 가지 방법(식 8.16 과 식8.17)을 접합하여 상태방정식을 세운 경우도 있다.

$$\pi(A - A_o) = xkT \quad (8.18)$$

이 식을 **fitting**하는 것은 매우 주관적이기 때문에, 와 **x**를 동시에 **fitting**하는 것은 **justify**하는 것이 어렵다.

기체 상태의 **film**은 가용성 계면활성제의 경우 자주 볼 수 있다. 이는 분자간의 상호 작용 보다는 용매와의 상호작용이 강하여 분자간에 서로 독립적으로 있게 된다. 이와는 반대로 불용성 계면활성제의 경우에는 용매와의 상호작용 보다는 계면활성제간의 상호작용이 강하기 때문에 독립적으로 있는 경우가 거의 없다고 생각해도 무방할 것이다. 따라서 **parabolic**한  $\pi$ -**A curve**를 볼 수 없다.

## The Physical State of Monolayer Films

### Gaseous Films

이 두 가지 방법(식 8.16 과 식8.17)을 접합하여 상태방정식을 세운 경우도 있다.

$$\pi(A - A_o) = xkT \quad (8.18)$$

이 식을 **fitting**하는 것은 매우 주관적이기 때문에, 와 **x**를 동시에 **fitting**하는 것은 **justify**하는 것이 어렵다.

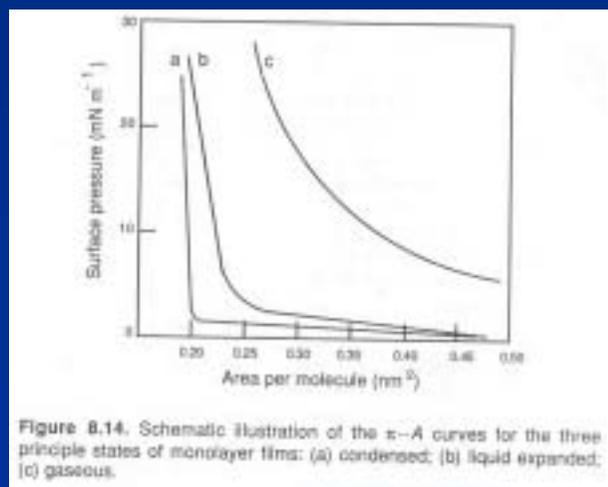
기체 상태의 **film**은 가용성 계면활성제의 경우 자주 볼 수 있다. 이는 분자간의 상호 작용 보다는 용매와의 상호작용이 강하여 분자간에 서로 독립적으로 있게 된다. 이와는 반대로 불용성 계면활성제의 경우에는 용매와의 상호작용 보다는 계면활성제간의 상호작용이 강하기 때문에 독립적으로 있는 경우가 거의 없다고 생각해도 무방할 것이다. 따라서 **parabolic**한  $\pi$ -**A curve**를 볼 수 없다.

## The Physical State of Monolayer Films

### Liquid Films

액체 film은 **coherent**하다. **coherent**하다는 것은 흡착된 분자의 일부분들 간의, **head** 이거나 **tail**들이 어느 정도 협동적으로 상호작용 한다는 것이다. 항복점이 없고, 액체의 성질을 대부분 갖고 있다. 분자간의 간격이 커지면서 차지하는 면적이 넓어지게 되면 기체 상이 된다. (그림 8.14 b) 분자간의 상호작용이 상당히 먼 거리에서도 있고, 이런 것들이 **coherent**한 것과도 연관된다. 구조는 허술하고 정돈이 안 된 상태이다.

Langmuir의 액체 막에는 **liquid expanded**( $L_1$ )과 **liquid condensed**( $L_2$ )가 있다. 이 둘은  $\pi$ -A curve 에서 약간의 차이를 보인다.



## The Physical State of Monolayer Films

### Liquid Films

#### $L_1$ 곡선

$L_1$  곡선은 한 분자가 차지하는 면적이  $0.5 \text{ nm}^2$ 에서 외삽하였을 경우 극한값 (어떤 경우는 0임)을 갖는다. 일반 액체와 마찬가지로 **compressibility**가 매우 많으나, "island"나 "hemimicelle"의 형성이 안 된 상태를 말한다. 전체적으로는 균일한 상을 이루고 있고, 기체상과 낮은 압력에서 상전이 점을 만들고, 분자간 간격이 좁혀지면  **$L_2$  film**과 상전이 점을 만든다.

## The Physical State of Monolayer Films

### Liquid Films

#### L<sub>2</sub>곡선

L<sub>2</sub> film은 L<sub>1</sub> film보다 낮은 **compressibility**를 갖고,  $\pi$ -A curve가 고체 상태로 가면서 점차 직선형을 이룬다. 이 상태는 **head group**이 상당히 촘촘히 **pack** 되어 있는 상태이나, 압력을 좀 더 가하게 되면, 더 촘촘한 형태로 재배치되는 상이다. 예를 들면, 상대적으로 낮은 압력  $\pi_1$  에서 **head group**이 사각형 모양의 격자를 이룬다 (3차원에서는 **cubic**). 압력이 높아지면서 ( $\pi_2 > \pi_1$ ), 재배치는 **hexagonal** 구조를 이룬다. 그림 8.15. 이 점에서부터 **curve**가 직선으로 가파르게 올라간다.

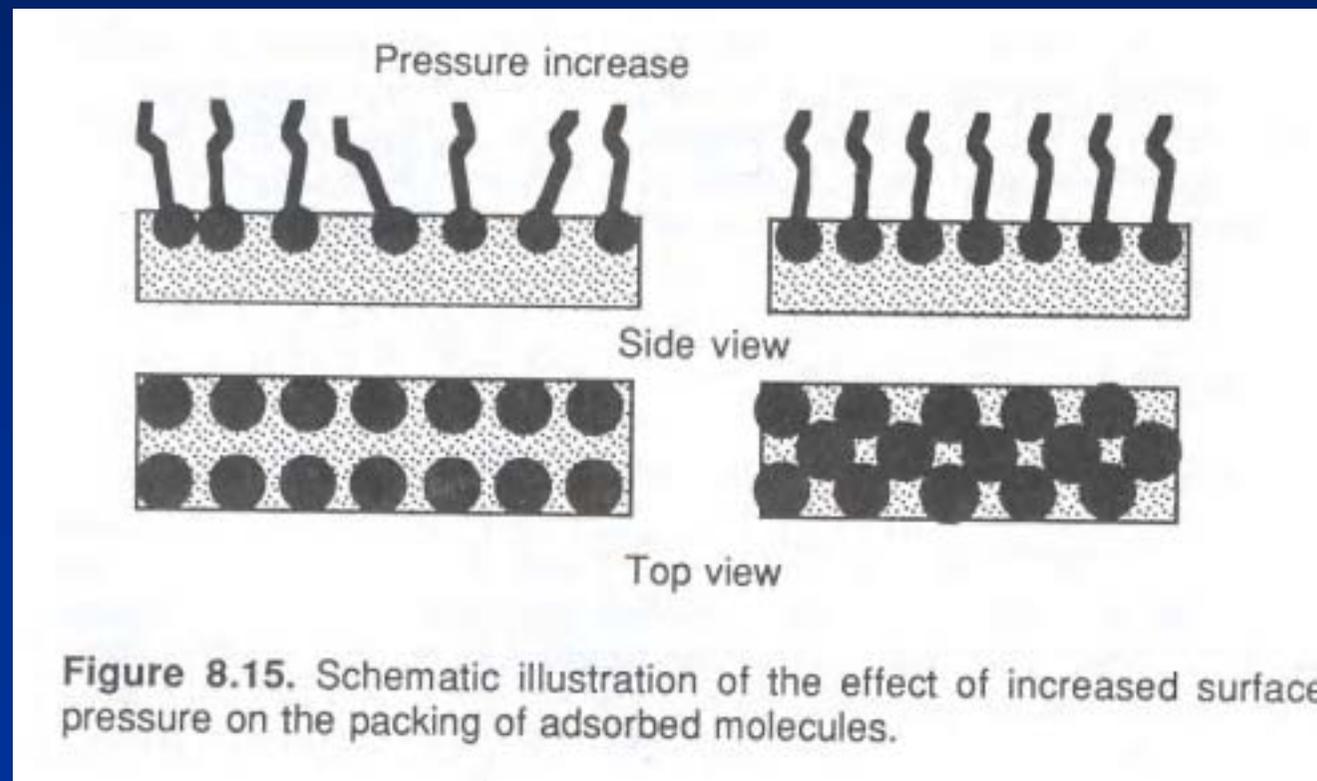
film을 높은 압력에서 어떤 극한 면적으로 외삽하면, 탄화 수소 **chain**의 단면적 보다 약**20 %**정도 크다는 것을 알 수 있다. (**0.22 versus 0.205 nm<sup>2</sup>**)

## The Physical State of Monolayer Films

### Liquid Films

#### L<sub>2</sub>곡선

상대적으로 낮은 압력  $\pi_1$  에서 **head group**이 사각형 모양의 격자를 이룬다 (3차원에서는 **cubic**). 압력이 높아지면서 ( $\pi_2 > \pi_1$ ), 재배치는 **hexagonal** 구조를 이룬다.



## The Physical State of Monolayer Films

### Condensed Films

응축막은 매우 조밀하고, 배향이 잘된 분자들로 구성이 되어서, 낮은 **mobility**와 **compressibility**를 갖고 있다. 기체막과 다르게, **stearic** 산과 같이 포화 **carboxylic acids**인 경우 압력이 매우 적게 줄어들다 **critical area**에 도달하게 되면 압력이 급격히 상승하게 된다.

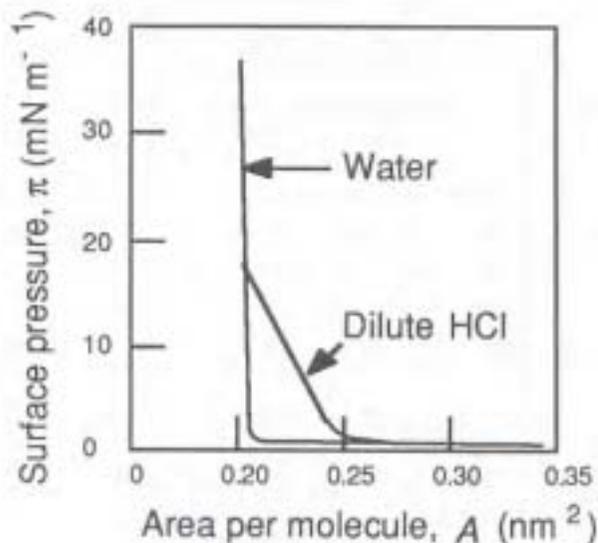


Figure 8.16. The typical shapes of the  $\pi$ - $A$  curves for long-chain saturated carboxylic acids on water and dilute acid.

### The Physical State of Monolayer Films

#### Condensed Films

$\pi$ -A curve의 해석은 흡착된 분자간의 응집력이 분자의 **cluster**나 **hemimicelle**을 형성하게 한다. 면적이 줄어들수록, 분자간의 강한 응집력이 **cluster**의 크기와 개수를 증가시킨다. 이 때에는 **cluster**간 상호작용은 작다고 본다. 이런 **cluster**사이의 상호작용이 본격적으로 시작되면, 압력 증가가 매우 심하게 된다.

**stearic** 산이 20°C 물위에서 보여주는  $\pi$ -A curve가 그림 8.16이다. 이 곡선은 분자당 면적이 0.205 nm<sup>2</sup>에서 매우 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 면적을 더 줄이게 되면, 막이 접히면서 **collapse**된다. 이 점이 **yield point**이다. 분자 차지하는 단면적 0.205 nm<sup>2</sup>는 12개 탄소 이상의 긴 **chain**을 갖고 있는 동류의 산인 **palmitic**, **myristic** 등에서 얻은 값과 같다. X-ray로 얻은 결과로 **stearic** 산의 단면적은 0.185 nm<sup>2</sup>로 극한 면적이 분자들이 매우 잘 **packing**되어 있다는 것을 보여준다.

좀 더 세심한 실험을 하게 되면, 중간 상들을 볼 수 있는 경우가 있다. 예로 **myristic acid**을, 14°C에서 0.1N HCl에 분산한 경우 그림 8.16과 유사한 곡선이 얻어지나, 중간 상인 **liquid expanded**상을 볼 수 있다.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

주어진 물질로 이루어진 단분자 층의 유형은 여러 가지 요인에 의하여 결정된다. 이 요인들은 **tail** 및 **head group**의 특성, **head group**에 용매화된 특성, 기질 또는 아래에서 받치고 있는 용액의 성질, 온도 등을 들 수 있다.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

#### The Nature of the Tail

예: straight chain material - Saturated carboxylic acids



$L_2$  또는 고체상을 선호한다.

#### chain 길이

주어진 온도에서

**chain**의 길이가 길면 (eg.  $n \geq 14$  carbons at  $20^\circ\text{C}$ ) 고체 film 선호

약간 작으면 ( $10 < n < 14$ )  $L_2$  상을 만드는 경향이 있다.

$n < 8$ 이면 물에 용해도가 생기며 기체상을 만드는 경향이 있다.

산이 아닌 **amine**이나 **alcohol**등도 이와 유사한 경향을 보인다. 이 경우에는 **head group**에 용매화 되는 것이 상당히 중요하다.

예로 **cetyl alcohol**의 경우에  $L_2$  film은 형성하나, **condensed film**은 안 만든다. 이는 **OH**기가 물에 의하여 수소결합으로 용매화되었기 때문으로 추정된다. **carboxylic group**의 경우에는 분자간의 상호 연합이 잘 되어서 **condense phase**를 잘 만든다.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

#### The Nature of the Tail

##### branched, two tail

만약 **tail**이 **branched** 된 경우에는. 분자의 단면적이 커져서 **condensed phase**가 되기가 어렵고, **expanded film**을 얻게 된다. **ester**를 만들 때에 반응하는 알콜올이 두 개의 **alkyl**기를 갖게 된 것처럼 두 개의 **chain**을 갖고 있는 경우에 **lateral interaction**이 제한되어 **expanded film**을 얻게되는데, 이 경우에는 물론 **alkyl**기의 길이와 온도에 의존적인 경향이 있다.

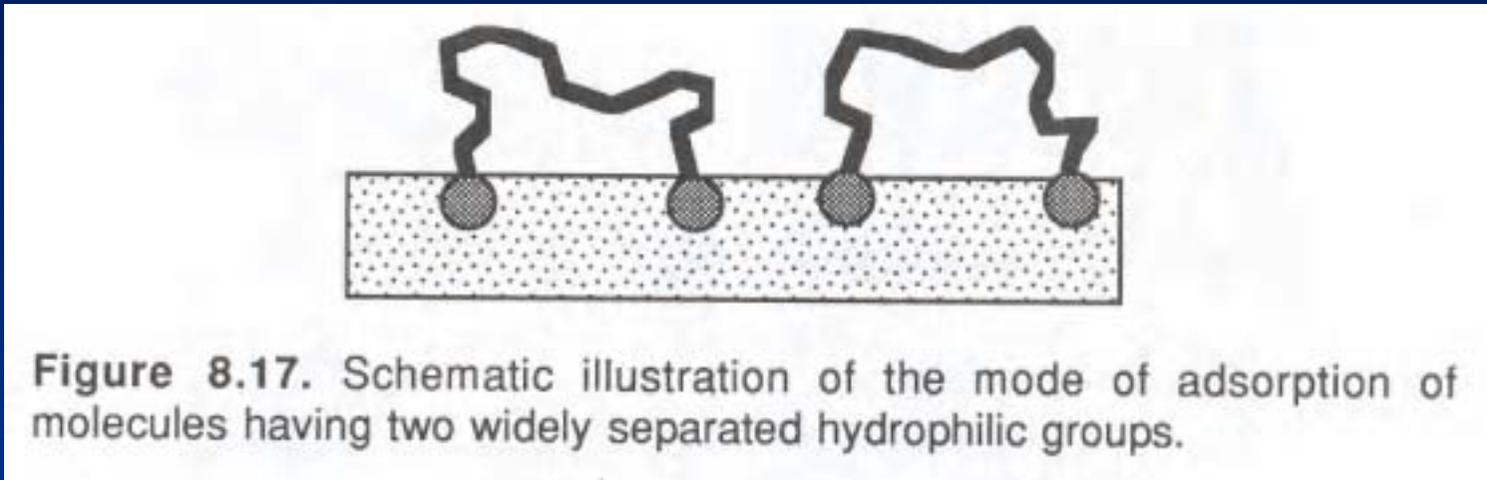
##### two hydrophilic group

두 친수기를 갖고있는 경우에는 두 번째 친수기가 (대부분 약하기는 하나) **substrate**와 상호작용하는 것이 곡선에 나타난다. 불포화기, **hydroxycarboxylic acids**, **some esters**, 또는 **amides** 등은 물과 두 번째 친수기와의 작용에 의하여 눕는 방향으로 배향되는 경향이 있다. 그림 8.17

## Some Factors Affecting the Type of Film Formed

### The Nature of the Tail

two hydrophilic group



압력이 가해 질수록, 이런 친수기를 물에서 떼어내어 세우는 데에는 힘이 들기 때문에, 좀더 높은 압력이 가하여야 주어진 면적에 도달할 수 있다. tail이 일어나는 과정이 점진적이기 때문에, 곡선은 **expanded film**의 경향을 보여준다.

## Some Factors Affecting the Type of Film Formed

### The Nature of the Tail

불포화

불포화 **carboxylic acid**의 **monolayer film**의 특성은 이중결합의 구조에 달려있다. 트랜스구조인 경우에는 직선에 가까운 구조를 갖고 있고, 응축막이나  $L_2$ 막을 형성한다. 시스 이성질체의 경우에는 구부러진 구조를 갖고 있기 때문에 단단히 **packing** 되는 것이 어려워지고,  $L_1$ 막과 같이 **expanded** 막을 형성하게 된다. 그림 8.18

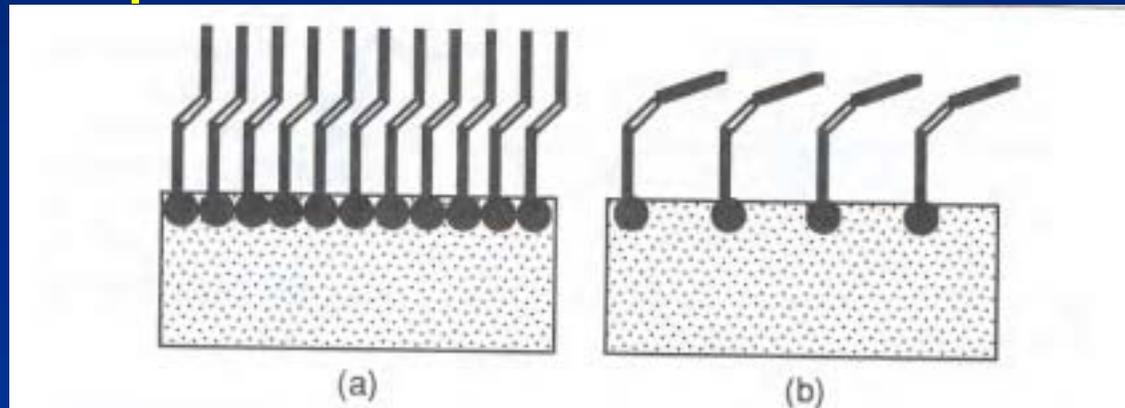


Figure 8.18. The effect of unsaturation in the tail on packing at the interface: (a) trans unsaturation allows for a reasonably uniform close arrangement of molecules and a more condensed layer; (b) cis isomers, due to the inherent curve of the molecule, prevent close packing and produce much more expanded films.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

#### The Nature of the Tail

수소가 불소나 염소로 치환된 경우에는, 고체 막에서 L2막으로 점차 변화하는 것을 볼 수 있다. 이는 할로겐 원소가 더 부피가 많이 나가고, **cohesive**한 상호작용이 약하기 때문으로 본다. **Steroid**, 염료, 고분자 물질은 좀 더 복잡한 현상을 보여주며, 해석하기 어려운 경우가 많다.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

#### The Effect of the Head Group

두 번째로 중요한 요소가 **head group** 이다.

#### bulky head group

**head group** 이 크면, 꼬리부분을 서로 떼어놓고 분자간의 **lateral** 상호작용을 방해하여 **packing**이 제대로 되지 않는다. 이런 경우에는 고체막 보다는 **expanded** 막을 보여준다.

**head group**에 전하를 갖고 있으면, 분자간에 서로 밀어내는 힘이 작용하여, **solid film**을 만들기 위한 단단한 상호작용이 없게 된다.

#### Head group solvation

**Head group** 의 **solvation**의 크기에 따라서도 영향을 받는다. **OH**기 자체는 작지만, **solvation**되면 커지기 때문에 **-COOH** 같이 적게 용매화 되는 것보다 **expanded film**을 형성하게 된다.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

#### The Effect of Temperature

지금까지는 다소간 차이는 있을 수 있으나, 일정온도에서의 연구내용을 다루고 있다. 3차원의 경우와 마찬가지로, 2차원 막의 경우에도 온도의 영향을 많이 받는다.

일반적으로는 온도를 낮추게 되면, **expanded**막에서 **solid**막으로 변환된다. 어떤 분자의 경우에는 상전이 온도를 갖고 있다.

일반적으로 **CH<sub>2</sub>** 한 개가 증가하면, **condensed phase**가 **expanded phase**로 바뀌는 온도가 5°C가 올라간다.

이온화 된 **head group**이나 **bulky head group** 의 경우에는 상대적으로 아닌 것 보다 낮은 상전이 온도를 갖는다. 다양성자를 **cation**으로 갖고 있는 약간 이온화된 **head group** 이나 중성 **head group**은 다양성자에 의하여 분자들이 잘 묶여 있기 때문에 약간 높은 상전이 점을 갖는다.

### Some Factors Affecting the Type of Film Formed

#### Effects of Changes in the Nature of the Substrate

**pH**나 **substrate**의 종류에 따라서 많은 변화가 있을 수 있다. 이런 현상은 특히 이온화 할 수 있는 분자에 두드러지게 나타난다.

**carboxylic** 산을 갖고 있는 경우에는 **pH**가 낮아지면, 고체막을 형성하거나, **condense** 한 막을 형성하는 경향이 있다. **pH**를 높여주게 되면, 이온화도가 증가함으로써 분자간의 반발력이 늘어 **expanded** 막을 형성한다. **amine**의 경우에는 이와 반대이다.

**Ca<sup>2+</sup>**는 **metal soap**을 형성하고, **alkali** 염 보다 용해도를 상당히 낮춘다. 이 경우에는 두 분자가 한 이온에 달려있게 됨으로 **packing**이 단단해진다. 중성 전해질 (**NaCl**)을 가한 경우에도 이온성 **head group**간의 상호작용을 줄여서 **tight**하게 된다. 따라서 물에서만 막을 형성하였을 경우에는 **expanded**한 막을 형성한 경우에도 같은 온도에서 **condensed** 막을 형성하게 된다.

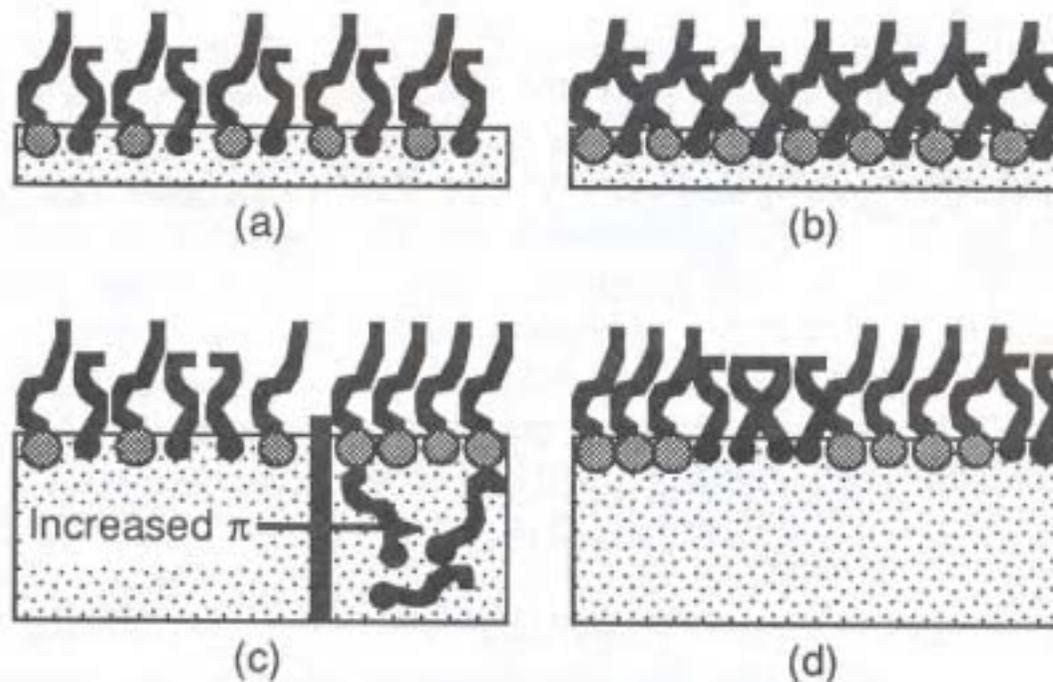
### Mixed-Film Formation

혼합막에 대하여는 앞서 설명하였으나, 다시 부연하겠다. 혼합막의 경우에는 이상 용액과 같이 잘 섞이는 막이 있고, 비이상 용액과 같이 섞이지 않는 용액도 있다. 이들은 각 구성 요소들 간의 상호 작용에 따라서 변하게 된다.

### 이상 혼합막

두 필름 구성원이 구조적으로 유사한 경우에는(예, 두 **normal-chain carboxylic acid**) 각각이 형성한 막의 중간 성질을 갖는다. (그림 8.19a) 예로, 각각이 **expanded film**을 형성하면, 혼합막도 **expanded film**을 형성한다. 반면 한 개는 **expanded**, 다른 것은 **condensed film**을 형성하면, 혼합막은 **expanded** 보다는 촘촘하고 **condensed** 보다는 성한 막을 형성하게 된다.

## Mixed-Film Formation



**Figure 8.19.** Schematic illustration of various mixed-film possibilities: (a) an "ideal" film; (b) a synergistic film involving specific interactions between components; (c) immiscible components, with expulsion of the more soluble component at high surface pressures; (d) heterogeneous mixed films with "islands" of each component.

### Mixed-Film Formation

#### 비이상 혼합막

만약 서로 유사하지 않는 물질들이 섞여서 막을 만드는 경우 (예, **alcohol** 과 **carboxylic acid**) 재미있는 결과들이 관찰된다.

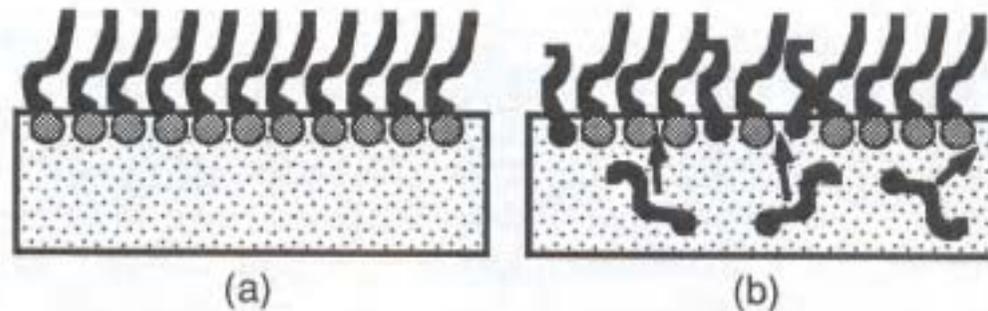
만약 **alcohol**을 같은 **chain** 길이의 **acid** 층에 가해주면, 층의 밀도가 같은 양의 산을 가해준 것보다 더 **condensed** 된다. 이는 **alcohol**이 **carboxylic acid**와 상호작용을 통하여 **head group** 끼리 잡아당겨서 조밀하게 되기 때문이다.

만약 두 물질이 충분히 다르고 특정한 상호작용을 하지 않는 경우에는 압력증가로 인하여 한 물질이 막에서 밀려 내려가게 된다. 이 두 가지 작용이 없다고 하면, 막 안에서 새로운 구조를 형성하는 비균일막을 형성한다. 새로운 구조로는 **film**에 떠있는 섬과 같은 것으로 2차원 적인 **emulsion** 또는 **dispersion**을 말한다.

## Mixed-Film Formation

### Biological

의-생물학적인 **system**에서 가용성 표현활성 물질이 막에 침투하여 들어가서 막의 특성을 바꾸는 것과 조금 다른 물리-화학적 과정을 표면에서 하는 것들이 많은 관심의 대상이 되고 있다. (그림 8.20) 이런 침투가 다른 실험에서는 쉽게 접근하기 어렵지만, 생물학적 **system**에서의 현상을 모사 할 수 있다. 이중에는 세포막에서의 반응과 촉매작용, 막에서의 **transport** 현상 등이 있다.



**Figure 8.20.** Schematic illustration of film penetration: (a) a monolayer film before subsurface injection of second component; (b) the second component penetrates the original monolayer producing a mixed monolayer film with new properties.

## Mixed-Film Formation

### Biological

이 **penetration** 실험들은 막을 형성 시켜 놓고 가용성 물질을 **substrate**에 가한 다음 일정 면적에서 표면압의 변화를 관찰하여서 확인할 수 있다. 다른 방법은 일정 압에서 표면적의 변화를 관찰 할 수도 있고, 표면 전위 또는 이들의 조합의 관찰로 확인이 가능하다.

### Surface Films of Polymers and Proteins

단백질을 포함한 고분자 물질은 표면 단분자 층을 형성한다. 분자의 길이가 일정하지 않으며 길고, 고분자 **chain**간의 분자내 분자간 상호작용으로 인하여, 정량적 어떤 영향을 연구하는 것이 쉽지 않다. 고분자 물질이 어떤 평형상태에 도달하는 데에는 많은 시간이 걸리고 따라서 안정성을 유지하고 표면을 깨끗이 하는 것이 매우 중요한 요인이 된다.

이런 실험을 조심스럽게 행하여 나온 결과들은 고분자에 대한 좋은 정보를 제공해 준다. 예로, 단백질의 경우 2차 와 3차 구조가 용액 내에서도와 표면에서 상당히 다르다. 즉 **denatured** 되었다. 덜 붙여 말하면, 낮은 표면압에서는 **amino acid** 쪽이 물 표면을 향하고 있으나, 압력이 높아지게 되면 공기 방향으로 돌아서는 것을 볼 수 있다. 주어진 시간에 이런 단백질 단분자 층은 충분히 단단하고 강한 **gel** 이나 껌질을 이루기 때문에 한 개의 **unit**로 분리할 수 있다.

단백질이 아니 고분자도  $\pi$ -A curve에서 단백질 막과 유사한 결과를 보여 준다: **orientation, compressibility, etc.** 이에는 **side chain, specific interaction**과 같은 것이 중요하게 작용한다.

### Monolayer Films at Liquid-Liquid Interfaces and on Liquids Other Than Water

단분자 실험하는 실험기구의 발전으로 인하여 액체-액체간의 계면에 대한 연구가 점점 관심을 갖기 시작하였다. 여기서 한 액체는 대부분 물이었다. 물과 비극성 용액 사이에 형성된 막은 물과 공기 사이에서 형성된 막보다 분자당 차지하는 면적이 더 넓다. 이는 비극성 물질에 의하여 분자간의 **cohesive** 힘을 낮추면서 막이 **swelling**되는 것과 같은 현상이 나타나게 된다.

유사한 **swelling** 현상이 단백질과 고분자 물질이 물-액체 계면에서 발견되는 것을 볼 수 있다. 이렇게 관심이 있는 **biological system**에 있어서, **aqueous-oil type**에서는 일반적이다.

### Monolayer Films at Liquid-Liquid Interfaces and on Liquids Other Than Water

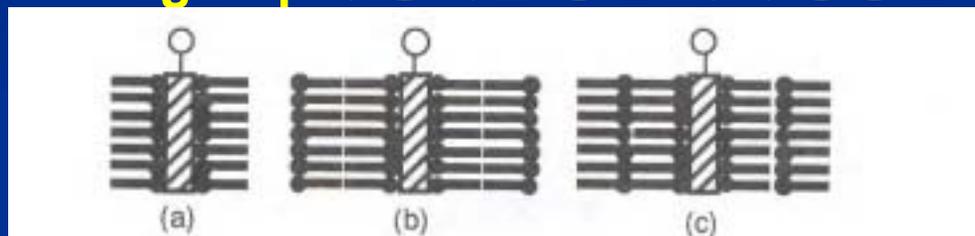
물 이외에서 단분자 층을 연구하는 것은 여러 가지 이유, 실험이 어렵고 유용성이 없는 등, 에서 제한적으로 행하여지고 있다. 일부 일들이 수은, 긴 **chain** 탄화수소, 및 **mineral oil** 등에서 행하여지고 있다. 이런 매질은 단분자를 만드는 물질의 폭을 넓힐 수 있다. 깨끗한 표면에 대한 확신도 없을 가능성이 있고, 이로 인한 자료의 신뢰성이 큰 문제가 될 수 있다.

**silicone** 고분자나 완전히 불소화된 계면활성제가 비극성 용매에 만들 수 있는 후보 물질이다. 비극성 물질은 **pH** 변화나 전해질의 주입 등 변화시킬 수 있는 요인이 제한되며, 불용성 **monolayer**라고 취급하기 보다는 **Gibbs monolayer**로 취급하고 있다.

## Deposition Monolayer and Multilayer Films

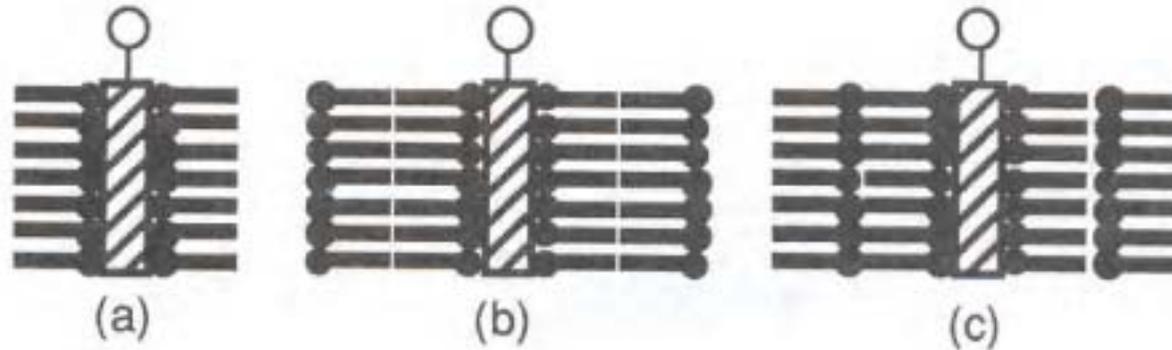
수면에 형성된 단분자 막은 고체 기판 위로 전이할 수 있다. 이와 같은 기술을 **Langmuir-Blodgett** 기술이라 한다. 대부분 유리를 기판으로 사용하나 **quartz, gold, silicone aluminium** 등 막과의 친화력이 있는 물질이면 어느 것이나 가능하다.

**carboxylic acid**의 다중염을 유리 기판 위에 올리면, 접촉각이 **paraffin**과 같거나 더 크다. 이는 산이 매우 촘촘히 **packing** 되어 있고 꼬리부분이 공기를 향하여 잘 배향되어 있기 때문이다. 이런 전이는 물에서 기판을 올리면서 이루어진다. 이 판을 밑으로 내리면, 그림 **8.21 b**와 같이 **head group**이 공기를 향한 막이 형성된다.



**Figure 8.21.** Illustration of orientations in the deposition of Langmuir-Blodgett films: (a) first layer deposition; (b) second layer with back-to-back or Y-film orientation; (c) second layer with head-to-tail or X-film orientation.

## Deposition Monolayer and Multilayer Films



**Figure 8.21.** Illustration of orientations in the deposition of Langmuir-Blodgett films: (a) first layer deposition; (b) second layer with back-to-back or Y-film orientation; (c) second layer with head-to-tail or X-film orientation.

이런 **dipping**을 계속하여 수행하면 여러 층의 막이 형성되게 된다. **Y-type** 이 방법을 약간 변형하면, **head to tail**형의 **X-type** 형의 막이 형성된다. 그림 **8.21c**. 일반적으로 **y-type**이 **x-type**보다 안정적인 막을 형성한다.

### Deposition Monolayer and Multilayer Films

기판과 막이 반응하는 경우에는 매우 단단히 붙은 막을 형성할 수 있다. 금속이나 금속 산화물위에 형성된 막인 **metal soap** 은 화학적 **etching**으로 제거하기 이전에는 제거하기가 어렵다. 예로 이렇게 강하게 결합된 흡착막은 마찰이 적고 윤활작용을 잘 한다.

단분자 막은 수면에서 단분자 층을 이전하여 만드는 방법이외에도, 용액에서 흡착을 시키거나, 용융 상태에서 만들거나, 증기로 흡착시키는 방법이 있을 수 있다. 이런 것을 **self-assembled monolayer**라 한다. 이 방법은 수면에서 단분자층을 만드는데 수반되는 많은 문제를 간단히 처리할 수 있어서 좋은 면이 있다.

최근에는 광에 민감한 단분자막을 **50**층까지 제작하여 얇고 강한 막을 만든 다음, **lithography** 기술로 **pattern**을 만드는 **microphotoresists coating**에 **LB**법이 사용되고 있다. 이런 기술은 반도체를 최소화시키는데 이용될 수 있다.

### FINAL COMMENTS

이제 까지 **liquid-fluid interfaces, adsorption, monolayer films** 등에 대하여 논의한 것은 내용이 극히 제한된 것으로 많은 내용이 제해진 것이다. 많은 실험이 최신 연구 기법을 쓰지는 않지만, 이렇게 오래 된 것에서부터 새로운 것들이 이해될 수 있는 것이다. 미문학 (**belles lettres**) 를 연구하는데 있어서 고전을 암기하는 것을 항상 염두에 두어야 한다. 같은 논리가 표면과학에서도 중요하다.