

불규칙 섬유상(disordered-fibrous) 멤브레인이나 젤(gel)에서의
제한적 확산(hindered diffusion) 현상에 관한 연구 (I)

전 명 석, 김 재 진
한국과학기술연구원 고분자부

Study on the Hindered Diffusion Within
Disordered-Fibrous Membranes and Gels (I)

Myung-Suk Chun and Jae-Jin Kim
Membranes Lab., Polymer Div., KIST, Seoul 130-650

1. 서 론

한외 및 정밀여과의 분리메카니즘에 연관된 물리적 현상에 대해 현재까지 진행된 많은 연구들은, 막기공이 갖는 복잡하고 불규칙한 구조를 단순하고 규칙적인 well-defined 구조인 실린더형이나 슬릿(slit)형 기공으로 가정하여 문제를 전개하고 있다. 본래, 다공성 매질(porous media)에서의 유체흐름을 다루는 이론 및 실험연구자들에 의해 제안된 섬유상 매질(fibrous media)에 대한 해석[1]은, 계의 미세구조(microstructure)에 추계적(stochastic) 개념을 적용시키려는 최근의 추세에 따라 점차 관심이 높아가고 있다[2]. 콜로이드입자나 단백질등이 섬유상 매질에서 나타내는 제한적 확산(hindered diffusion) 현상은, PVA나 PA와 같은 수화젤(hydrogel)의 막기공에의 도입으로 선택도를 향상시키려는 연구[3], 젤투과크로마토그래피에서 충전된 젤입자의 표면처리에 대한 연구, 신장(renal glomerular channel)과 같은 체내 조직을 통한 생체대사, 그리고 혈관(vascularized spaces)에서의 투석등에 대한 물질전달 현상을 미시적으로 규명하는데 있어서 중요하다.

제한적 확산은 한정된(bounded) 공간에서의 용질입자들의 확산계수(D^*)가 무한(unbounded) 공간인 벌크용액에서의 그것(D_∞)보다 낮아지는 현상으로 수력적효과와 평형분배효과가 복합적으로 연관되어 있다[4]. 여기서, 수력적 영향은 스톱스 항력(drag)과 입자의 운동도(mobility)와 관련되고 평형분배는 입자-벽면간의 steric이나 외부 퍼텐셜인 콜로이드상호작용에 의한다. 섬유상 매질에서의 섬유의 부피분율어 ϕ 일때 농도분배계수(concentration partition coefficient) K 와 제한적 확산계수(hindered diffusion coefficient)는

$$K \equiv \frac{C_{\text{fibrous media}}}{C_{\text{bulk soln}}} \doteq \exp\left[-\phi(1 + r_s/r_f)^2\right] \quad (\text{infinite dilution})$$

$$D^*/D_\infty = K Q_d(\phi, \lambda)$$

으로 각각 표현된다. 여기서, r_s 와 r_f 는 구형입자와 실린더형 섬유의 반경이고, Q_d 는 용질입자가 섬유상내에서 이동함에 따라 증가된 항력을 대변하는 확산제한인자(diffusive

hindrance factor)로서 섬유들의 부피분율과 입자와 섬유의 반경비에 의존된다.

2. 문제의 구성 및 결과

실린더형의 섬유들로 채워져 형성된 불규칙 섬유상의 전형적인 기본단위를 Fig.1에 보였다. 채워진 섬유와 존재하는 입자의 부피분율에 따라 섬유상에서의 농도분배와 확산 계수가 변하게 된다. 콜로이드상호작용이 없는 무한히 묽은 용액의 경우에는 다공성 매질에서의 Brinkman식과 확산계수에 관한 스톡스-아인슈타인식으로부터 다음 관계를

$$\frac{D^*}{D_\infty} = \frac{K}{1 + (r_s/\sqrt{\kappa}) + (r_s^2/\kappa)/3}$$

얻게 되는데, κ 는 매질에서의 투과계수(hydraulic permeability)로 여러 관계식들이 제안되어 있다. Fig.2와 같이 섬유의 농도가 증가할수록, 그리고 동일조건인 섬유상에서는 입자 크기가 증가할수록 벽면에 의한 제한성이 높아지므로 확산계수는 낮아지게 된다. 용질농도가 무한히 묽은 경우가 아닌 일반적인 경우에는 입자-입자들간의 그리고 입자-벽면간에 존재하는 퍼텐셜에너지를 정량화해야 한다. 전체에너지의 산출을 위해 무차원 Debye길이가 1보다 큰 조건에서는 pair-wise additive 원리의 적용이 가능하다[5]. 벌크와 섬유상 영역내에서의 입자들의 이동과 입자들의 교환을 임의로 반복시행하는 Gibbs ensemble 몬테카를로 모사의 수행으로 평형에 도달한 입자들의 평균농도분포를 구할 수 있고 이에 따라 분배계수와 확산계수를 결정하게 된다.

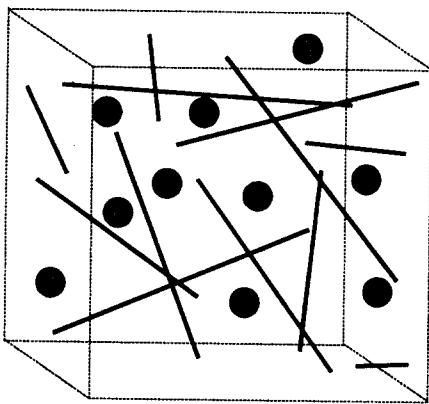


Fig.1. Unit-cell for disordered-fibrous media.

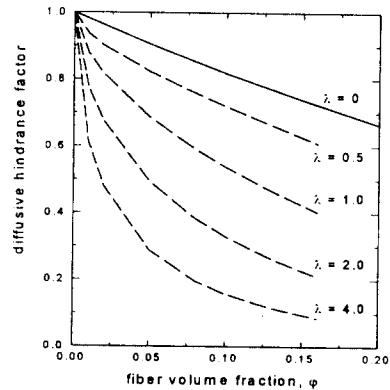


Fig.2. Diffusive hindrance factor as a function of fiber volume fraction, λ means dimensionless sphere radius.

3. 참고문헌

- 1) A.G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1754 (1958).
- 2) R.J. Phillips, W.M. Deen, and J.F. Brady, *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 363 (1990).
- 3) H. Matsuyama, M. Teramoto, and H. Urano, *J. Membrane Sci.*, **126**, 151 (1997).
- 4) W.M. Deen, *AIChE J.* **33**, 1409 (1987).
- 5) M.-S. Chun and R.J. Phillips, *AIChE J.*, **43**, 1194 (1997).