

일반강연 1-7

고분자막내에서 용매 확산 모델

김중수, 이광래

강원대학교 공과대학 화학공학과

Solvent diffusion model in polymer membrane

Jong-Soo Kim, Kwang-Rae Lee

Dept. of Chemical Eng., Kangwon National University

1. 서론

막내부에서 물질전달을 설명하는 이론으로 현재 solution-diffusion model과 pore flow model 두 가지가 있다. 이 중에서 흡착, 확산, 탈착의 3과정을 거치는 solution-diffusion model이 주로 사용되고 있다. 본 연구에서는 solution-diffusion model에서 상호확산계수를 구하기 위해서 Vrentas-Duda식을 이용하여 자기확산계수를 구하고 Bearman식으로부터 상호확산계수를 구하는 과정을 UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV를 이용하여 계산하였으며 Flory-Huggins식을 이용한 기존방법과 비교하였다.

Flory-Huggins식을 이용한 기존의 상호확산계수는 고분자/용매 상호작용 매개변수(χ)를 용해도실험으로 구해야 하지만 본 방법에서는 Bearman식의 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial \omega_1}\right)_{T,P}$ 을 그룹기여법에 의하여 계산으로 예측할 수 있으므로 실험에 의하지 않고 상호확산계수를 구할 수 있는 장점을 가지고 있다.

2. 이론

Vrenta-Duda의 확산에 대한 자유부피이론에 따라서 용매와 고분자의 용매의 자기확산계수, D_1 은 (1)식과 같이 나타난다.

$$D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \exp\left[\frac{-(\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi \hat{V}_2^*)}{\omega_1 \left(\frac{K_{11}}{\gamma}\right) (K_{21} - T_{g1} + T) + \omega_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma}\right) (K_{22} - T_{g2} + T)}\right] \quad (1)$$

여기서 D_0 는 지수앞자리 인자, E 는 이웃한 분자간의 인력을 벗어나는데 필요한 에너지이다. γ 는 같은 자유 부피가 한 개 이상의 분자에 쓰일 수 있기 때문에 도입된 겹침인자, \hat{V}_1^* 는 성분 I의 단위 질량당 임계 공간 자유 부피,

ω_1 는 성분 I의 질량분율이다. ξ 는 고분자의 도약 단위의 임계 몰부피에 대한 용매의 도약 단위의 임계 몰부피의 비율이다. K_{11} , K_{21} 는 용매에 대한 자유 부피 변수이고 K_{12} , K_{22} 는 고분자에 대한 자유 부피 변수이다.

우리가 실제 물질 전달 문제를 해석하는데는 자기 확산 계수가 아니라 상호 확산 계수(D)가 사용되며 일반적으로 상호확산계수와 두 개의 자기확산계수와 관계를 짓는 것은 불가능하지만 Bearman은 상호확산계수와 자기확산계수간의 관계를 다음과 같이 제안하였다.

$$\begin{aligned} D &= \left(\frac{\rho_2 \hat{V}_2 \rho_1 D_1}{RT} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T, P} = \left(\frac{D_1 x_2}{RT} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T, P} \quad (2) \\ &= \left(\frac{D_1 \omega_1}{RT} \right) (1 - \omega_1) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T, P} = D_1 Q \end{aligned}$$

기존의 방법은 Flory-Huggins식을 이용하여 상호확산계수를 표현하였으며, 상호작용 매개변수(χ)를 용매의 농도가 낮은 범위에서 상수로 가정하여 다음과 같이 표현하였다.

$$D = D_1 (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi\phi_1) \quad (3)$$

UNIFAC-FV는 각 분자가 가지고 있는 그룹간의 그룹 기여도로부터 액체 혼합물의 열역학적 성질을 예측한다. 이것은 작용기 사이의 상호 작용력을 고려할 경우 분자간의 상호 작용력을 고려할 때보다 훨씬 적은 수의 값들을 요한다는 장점이 있으므로 UNIFAC-FV를 이용하여 화학포텐셜의 미분항을 나타내고 고분자/용매계에서 상호확산계수를 예측하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 상호확산계수 예측

기존의 상호확산계수를 예측하기 위하여 고분자/용매계의 용해도 실험을 거쳐 얻어진 고분자/용매 상호작용 매개변수를 이용하는 기존의 상호확산계산법에 비해서 UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV를 사용한 상호확산계수의 예측은 자기확산계수로부터 상호확산계수를 유도하는데 있어서 별도의 용해도 실험을 거치지 않는다는 장점을 가지고 있다.

본 model에서 예측한 용매의 상호확산계수는 homopolymer뿐만 아니라 copolymer에서 용매의 확산계수를 예측하기 위하여 copolymer에서 실험값과 잘 일치하였다.

3-2. Flory-Huggins 모델과의 비교

자기확산계수로부터 상호확산계수를 예측하기 위한 본 연구모델과 Flory-Huggins 모델과의 장·단점을 표 1.에 나타내었다.

Table 1. Flory-Huggins 모델과의 비교

model 항 목	본 연구	Flory-Huggins
용해도 실험	용해도 실험 필요없음	용해도 실험을 통하여 χ 를 정의해야 함.
온도, 농도	온도와 농도의 영향 고려	온도와 농도 무관한 χ 를 산출
식의 복잡성	복잡함	간단함
실험값과 오차	0.85 ~ 20.69%	0.98 ~ 19.82%

Flory-Huggins 모델에서는 상호확산계수를 계산하는 과정에서 고분자/용매 상호작용 매개변수(χ)를 용해도 실험을 통하여 구하여야 하며 온도와 농도에 무관한 상수로 취급하였다. 그러나, 본 연구에서는 실험이 필요없을 뿐 아니라 UNIFAC-FV와 modified UNIFAC-FV식을 사용하여 온도와 용매의 농도의 영향을 모두 고려하였다. 본 연구에서의 모델과 Flory-Huggins 모델에 의한 상호확산계수 예측결과들이 희박농도 범위에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 용매의 농도가 희박할 경우 고분자/용매계에서 고분자/용매 상호작용 매개변수를 상수로 간주하여도 무관하다는 추론을 할 수 있다.

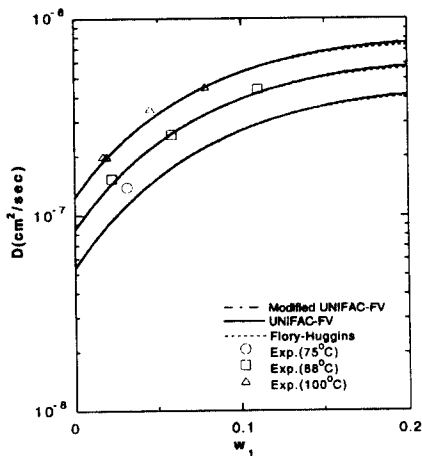


Figure 1. Experimental data and theoretical correlations for PIB/cyclohexane mutual diffusion.

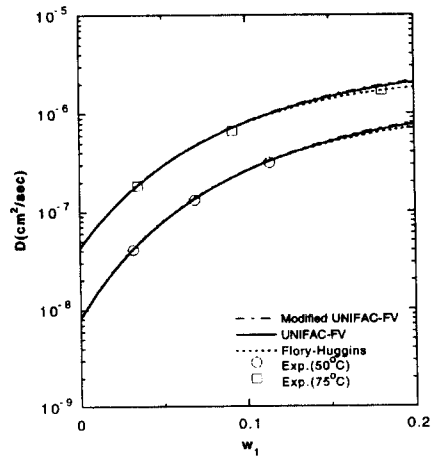


Figure 2. Experimental data and theoretical correlations for PMS-BR(2%)/n-hexane mutual diffusion.

4. 참고문헌

1. J. S. Vrentas and J. L. Duda, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed, 15, 403-451 (1977).
2. R. N. Haward, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C4, 191-242 (1970).
3. S. U. Hong, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2536-2544 (1995).
4. S. U. Hong, A. J. Benesi, and J. L. Duda, Polym. Int., 39, 243-249 (1996).
6. Zielinski J. M., Duda J. L., AIChE J., 38, 405-415 (1992).
9. Takeru Ohishi and John M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 17, No.3, 333-339, (1978).
10. Hong, S.U. Molecular diffusion of organic solvents in multicomponent polymer materials, Ph.D. thesis, The Pennsylvania State university(1994)
11. 홍성욱, 자유 부피 확산 이론, 멤브레인(Membrane Journal), Vol.8, No.1, March, 1998, 1-10