

## 불소고분자에서 관측된 Non-Fickian 확산에 대한 viscoelastic 모델식의 적용

이상화, 이기세  
경원대학교, 명지대학교

### The application of viscoelastic models to non-Fickian diffusion observed in fluoropolymers

Sangwha Lee, Ki-Say Lee

Dept. of Chemical Engineering, Kyungwon University

Dept. of Environ. Engineering and Biotechnology, Myongji University

#### 1. 서론

고분자-용매계에서는 Fick's law에 의해 적절히 기술될 수 없는 많은 형태의 non-Fickian 확산이 관측되고있다. Non-Fickian 확산현상은 비결정질(amorphous) 고분자나 단단한 체인 결합을 갖는 반결정성(semi-crystalline) 고분자에서 잘 일어난다. 유리상 고분자에 흡수된 용매 성분은 유리전이온도를 낮추고 체인의 분절 운동을 촉진시킴으로써 농도, 시간, 그리고 샘플의 history에 의존하는 확산특성을 나타내준다.

고분자-용매계의 non-Fickian 확산을 설명하기 위해서 1960년대에는 주로 Fick's law를 바탕으로 여러 현상학적 모델식들이 개발되었다. 이와같은 확산모델식들은 수식의 적용이 간단하고 비선형 회귀분석을통해 관련 매개변수 값을 쉽게 구할 수 있으나, 이론적 근거가 빈약하고 실험적으로 관측되는 실제 비이상적 흡수데이터의 재현이 어려운 것으로 나타났다. 1980년대 중반부터는 모델식의 단순한 매개변수화가 아니라 물질의 열역학적 성질과 유변학적 특성값을 이용하여 고분자-용매계의 확산특성을 예측하는 이론적 접근을 시도하고 있다. 그러나 고분자 구조의 이완현상이 흡수 평형 열역학과 확산속도에 미치는 효과를 정량화하기위한 수식의 전개가 복잡하고 실제 적용에 있어서 모든 물질의 특성을 파악해야하는 어려운 점이 있다.

## 2. 이론

본 논문에서는 비가역 열역학과 continuum mechnics를 바탕으로 개발된 4개의 모델식들을 선정하여 불소고분자-용매계에서 관측된 비이상적 흡수 데이터의 해석에 적용하였다.

### *Sarti et al. model:*

Carmera-Roda & Sarti(1986, 1990)는 비정상상태에서 관측된 비이상적 흡수데이터를 설명하기 위해서 농도의존성 이완시간(relaxation time) 및 확산계수가 결합된 viscoelastic 확산관계식을 다음과 같이 제안하였다.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \frac{dI}{dx}, \quad J = J_F + J_R \quad (1)$$

$$\text{where, } J_F = -D_F \nabla \varphi, \quad J_R = -D_R \nabla \varphi - \tau \frac{\partial J_R}{\partial t}$$

이때 J는 순수한 확산에 의한  $J_F$ 와 고분자구조의 이완에 의해 발생하는  $J_R$ 의 합으로 표현된다. 흡수데이터의 비선형 회귀분석 파라미터는 Deborah number(De), 확산계수의 비( $D_\infty/D_0$ ), 초기 표면농도( $S_0$ ), 그리고 이완계수( $K_T$ )이다. 이때 초기확산계수,  $D_0$ 와 흡수평형농도  $\varphi_{eq}$ 는 실험적으로 미리 결정되어야 한다.

### *Kalospiros et al. model:*

Kalospiros et al.(1991, 1993)은 Cattaneo-Maxwell 모델식을 바탕으로 고분자/용매계의 계면에서 발생하는 swelling kinetics를 고려하여 다음과 같은 KOAM 모델식을 제안하였다.

$$J + \tau \frac{\partial J}{\partial t} = -L \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{H^*(p) - H}{\theta}, \quad H = \frac{C}{p}$$

모델식의 비선형 회귀분석에서는 일정한 swelling time( $\theta$ ), 일정한 relaxation time( $\tau$ ), 일정한 확산계수(D), 그리고 초기 표면농도( $S_0$ )인 4개의 매개변수가 필요하다.

### *Durning et al. model:*

Durning & Tabor(1985, 1986)는 비가역적 열역학에 근거하여 고분자 구조의 변형에 의해 발생하는 normal stress가 용매확산의 driving force로 작용한다는 가정하에 다음과같은 모델식을 제안하였다. 이때 얻어진 3차 편

미방에 대한 분석적 해가 경계면에서의 1차 이완속도식의 가정에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$W(T) = 1 + (k_1 k_3 - 1) \exp(-k_3 T_D) + \sum_{i=1}^3 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2C_n^i}{\lambda_n} \exp(-\phi_n^i T_D) \quad (3)$$

위 관계식에서 주어진 개별적 변수들은 다음과 같이 표현된다.

$$k_1 = \tau D / \ell^2, \quad k_2 = \tau (D + D'), \quad D' = \frac{DV_1}{RT} \rho_1 V_1 \frac{\eta}{\tau}, \quad T_D = \frac{Dt}{\ell^2} \quad (4)$$

**Lustig et al. model:**

Continuum thermodynamics를 바탕으로 고분자 물질내로의 작은 분자의 이동현상에 관해 예측가능한 이론적 모델식이 개발되었다. 특히 용매흡수에 따른 고분자구조의 점탄성 특성과 이때 발생하는 stress gradient 변화가 열역학 플럭스 관계식에 적용되었으며, 물질의 특성값을 이용하여 non-Fickian 확산 특성을 예측할 수 있는 독립적 모델 매개변수를 갖는다. 그러나 다양한 고분자-용매계 시스템에 적용하기 위해서는 유리전이 상태에서의 물질의 특성값—부피,  $T_G$ , shear moduli, shift factor, 확산계수—들이 개별적인 실험과 적당한 이론적 관계식에 의해 주어져야 하는 어려운 점이 있으며, 또한 용매흡수에 의해 감소화된 고분자의 유리전이 상태에서 Vrenta-Duda의 관계식을 이용한 확산계수의 정확한 추정에 한계가 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 논문에서는 불소고분자-용매계에 대한 열역학적 성질과 유변학적 특성값에 대한 자료 부족으로 인해 위 모델식을 적용하는 것은 생략하였다.

**3. 실험**

불소고분자 샘플(10 mil)을 용매에 담그어서 흡수평형에 도달할 때까지 무게 변화를 측정하게 되면 다양한 non-Fickian 흡수데이터를 관측할 수 있다. PVDF-용매계의 경우에는 가장 전형적인 sigmoidal 형태의 흡수데이터를 관측할 수 있는데, 이는 확산 메커니즘의 변화가 변곡점(inflexion point)상에서 나타나는 전형적인 비이상적 흡수데이터이다. ECTFE-용매계는 super Case II 형태의 흡수데이터를 나타내주었는데, 이는 최종 흡수 단계에서 가속화되는 흡수경향을 나타내준다.

**4. 결과 및 토론**

전형적인 sigmoidal 형태의 PVDF 흡수데이터와 super case II 형태의 ECTFE의 흡수데이터에 대해서, 이전의 연구에서는 Fick's law를 바탕으로

개발된 모델식들을 적용하여 만족할만한 결과를 얻지 못했다. 따라서 Cataneo-Maxwell 방정식을 바탕으로 한 Sarti & Camera-Roda(1990), Kalospiros et al. 모델식들과 continuum mechanics와 열역학에 바탕을 둔 Durning & Tabor(1985), Lustig et al.(1992) 모델식을 선정하여 적용하고자 하였다. 그 중에서 Sarti & Camera-Roda 모델식을 제외하고는 모두 예측결과가 체계적으로 벗어나는 경향을 나타내었고 Lustig 모델식은 물질의 특성에 대한 자료가 부족하여 적용하지 못했다. 다음은 불소고분자(PVDF, ECTFE)-방향족 용매계(benzene)의 비이상적인 흡수데이터에 대한 모델식들의 적용에 대한 비선형 회귀분석 결과를 그래프에 나타내었다.

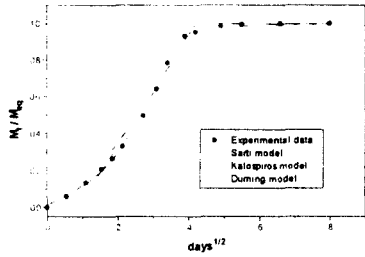


Fig. 1. Model fits of PVDF-benzene sorption data.

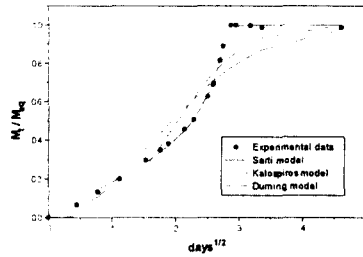


Fig. 2. Model fits of ECTFE-benzene sorption data.

Kalospiros 모델식의 경우에는 확산계수와 이완계수가 흡수된 확산성분의 농도에 무관하다 가정이 실제 흡수데이터의 적용에 부적합하다는 것을 알 수 있었고, Durning & Tabor 모델식도 일정한 확산계수의 가정과 표면농도의 간단한 일차 이완속도 상수의 적용으로는 비이상적 흡수데이터의 해석에 부적합하다는 것을 나타내주었다. 이에 반하여 표면농도의 변화 및 확산계수와 이완계수 모드를 흡수성분의 지수함수적 농도의존성을 고려해 넣은 Sarti & Camera-Roda 모델식은 PVDF와 ECTFE의 비이상적 흡수데이터를 잘 재현해 내었다. 그러나 이 모델식을 적용할 경우에 초기 확산계수( $D_0$ )가 결정되어야 하며, 또한 확산모델식을 풀기 위해서는 수치해석적 방법을 이용해야 한다는 단점이 있다. 모델식이 비정상 흡수데이터를 아무리 잘 재현한다 할 지라도 정상상태의 투과유속을 예측할 수 없다면 얻어진 매개변수가 물리적 의미(즉 정상상태의 투과도 예측)를 갖지 못하므로, 이에 관한 연구는 좀더 실험적인 데이터를 바탕으로 접근해나갈 필요가 있다.

## 5. 참고문헌

1. C. E. Rogers, "Polymer Permeability", Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London (1985).
2. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, Oxford (1975).
3. C. J. Durning and M. Tabor, *Macromolecules*, **19**, 2220 (1986).
4. C. J. Durning, *J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1831 (1985).
5. N. S. Kalospiros, R. Ocone, G. Astarita, and J. H. Meldon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 851-864 (1991).
6. N. S. Kalospiros, G. Astarita, and M. E. Paulaitis, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 23 (1993).
7. G. Camera-Roda and G. C. Sarti, *Trans. Theory Stat. Physics*, **15**, 1023 (1986).
8. G. Camera-Roda and G. C. Sarti, *AIChE J.*, **36**, 851 (1990).
9. S. R. Lustig, J. M. Caruthers, and N. A. Peppas, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3037 (1992).
10. D. J. Kim, *Membrane Journal*, **8**, 11 (1998).
11. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2325 (1978)
12. S. U. Hong, *Membrane Journal*, **8**, 1 (1998).