

불소고분자-방향족 용매계의 비이상적 흡수에 대한 확산 모델식의 적용

이 상 화

경원대학교 화학공학과, 경기도 성남시 수정구 복정동 산 65번지
(2000년 9월 10일 접수, 2000년 10월 21일 채택)

Application of Diffusion Models to Anomalous Sorption in Fluoropolymer-aromatic Solvent Systems

Sangwha Lee

Dept. of Chemical Engineering, Kyungwon University, San 65 Bokjung-Dong, Soojung-Gu, Seongnam-City,
Kyunggi-Do 461-701, Korea

(Received September 10, 2000, Accepted October 21, 2000)

요 약 : 불소고분자(ETFE, ECTFE, PVDF)내로 방향족 유기용매(벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠)의 비정상 흡수 실험에서 non-Fickian (혹은 비이상적인) 확산이 관측되었다. 본 연구에서는 Fick's 법칙에 바탕을 둔 확산모델식(Crank, Long & Richman, Berens & Hopfenberg, Neogi, Li)을 이용하여 방향족 유기용매의 흡수실험에서 관측된 비이상적 흡수데이터를 분석하였다. 모델식의 매개변수 값은 실험데이터와 모델 예측 값의 차이를 최소화하는 least square 법을 이용하여 결정하였다. Fickian 확산으로부터 약간 벗어나는 ETFE 흡수데이터는 앞에서 언급한 모델식들을 이용하여 모두 만족할 만한 결과를 얻었다. 특히 Neogi 모델식은 ETFE-용매계의 고유확산계수($0.4 \sim 0.8 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{day}$) 및 평형 확산계수($0.13 \sim 0.31 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{day}$), 고분자구조의 이완 속도상수 값을 예측해주었다. PVDF의 전형적인 sigmoidal 흡수데이터에 대해서는 Crank 모델이 비교적 잘 적용되었으며, 초기 확산계수와 평형 확산계수간의 비(D_∞/D_i)는 80~200의 값을 나타내주었다. 가속적인 흡수데이터를 나타내주는 ECTFE의 경우에는 모든 모델식들의 예측 결과가 상당히 벗어났다. Fickian 확산으로부터 많이 벗어나는 비이상적인 흡수데이터로부터 확산 이동성질과 고분자구조의 이완현상에 대한 정보를 얻기 위해서는 열역학이나 continuum mechanics 에 바탕을 둔 새로운 모델식을 적용해야 할 것으로 사료된다.

Abstract : Non-Fickian (or anomalous) diffusion was observed in transient sorption of aromatic solvents (such as benzene, toluene, and chlorobenzene) in fluoropolymers (such as ETFE, ECTFE and PVDF). In this study, five other transient sorption models (Crank, Long & Richman, Berens & Hopfenberg, Neogi, Li) based on Fick's law were employed to fit the anomalous sorption data for aromatic solvents. The adjustable parameters were determined by least square analysis of the measured and predicted fractional uptake. For ETFE sorption data slightly deviating from Fickian behavior, all the models exhibited satisfactory results in fitting the anomalous sorption data. In particular, Neogi model predicted intrinsic diffusivity ($0.4 \sim 0.8 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{day}$) and equilibrium diffusivity ($0.13 \sim 0.31 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{day}$) as well as relaxation kinetics related to non-Fickian diffusion. For a typical sigmoidal sorption behavior in PVDF, only Crank's model could give the reasonable evaluation on transport properties. The ratio of initial diffusivity (D_i) to final equilibrium diffusivity (D_∞) was ranged from 80 to 200. For the final stage of uptake in ECTFE with drastic acceleration, all the models exhibited significant deviations from the sorption data. New diffusion models based on thermodynamics and continuum mechanics should be employed to get valuable information on transport properties as well as relaxation kinetics coupled with non-Fickian diffusion.

1. 서 론

고분자내에 저분자량 물질의 투과기구(용해 및 확산)에 대한 이해는 고분자 물질의 고유 특성을 밝혀 내는데 적용될 수 있다. 거시적 관점에서 관측되는 저분자량 물질의 투과도는 고분자 사슬의 유연성(flexibility), 자유부피의 변화, 고분자 morphology 변형 등과 같은 미시적 성질들에 의해 영향을 받는다[1]. 고분자-용매계에서는 Fick's law에 의해 적절히 기술될 수 없는 많은 형태의 non-Fickian 확산이 관측되었다[1,2]. Non-Fickian 확산현상은 비결정질(amorphous) 고분자나 단단한 체인 결합을 갖는 반결정성(semi-crystalline) 고분자에서 잘 일어난다. 유리상 고분자에 흡수된 용매 성분은 유리전이온도를 낮추고 체인의 segmental motion을 촉진시킴으로써 농도, 시간, 그리고 샘플의 history에 의존하는 확산특성을 나타내준다. Crank는 non-Fickian 확산현상을 고분자 구조의 relaxation이 확산에 미치는 상대적 기여도에 따라 세 가지로 구분하였다[2].

(1) Case I (Pseudo Fickian) : 고분자 사슬의 relaxation이 매우 느리게 진행되며 Fick's law에 의해 예측되는 확산특성과 매우 유사하다.

(2) Case II (Moving front) : 확산이 진행되는 동안에 relaxation이 매우 빠르게 진행되어 매질의 morphology는 불연속적인 변화를 겪게되며 확산 경계층이 이동하게된다.

(3) Case III (Anomalous) : 확산과 relaxation의 속도가 유사하여 서로 영향을 미침으로써 Fickian 확산으로부터 벗어나는 비이상적 확산특성을 나타내준다.

고분자-용매계의 non-Fickian 확산을 설명하기 위해서 개발된 많은 모델식들은 크게 세 가지 그룹으로 분류된다. 첫째, 자유부피 이론을 바탕으로 Fujita[3], Paul & Koros[4], Vrentas & Duda[5], Lee & Knaebel[6]등에 의해 시도된 확산 모델식들이 있다. 자유부피 이론을 바탕으로 제안된 모델식들은 매개변수들의 물리적 특성을 정량화하기가 어렵고, 주로 평형상태의 확산계수를 예측하는데 적용되고 있다. 둘째, non-Fickian 확산현상을 설명하기 위해 Fick's law를 바탕으로 유도된 모델식들이 있는데, 비교적 수식의 적용이 간단하고 비선형 회귀분석을통해 관련 매개변수 값을 쉽게 구할 수 있다[7]. 그러나 이론적 근거가 빈약하고 주로 비이상적 확산에 대한 현상학적인 설명에 국한되는 것이 단점이다. 셋째, 1980년대 중반부터 continuum mechanics를 바탕으로 Durning[8], Carbonell and Sarti[9], Cohen[10], Peppas[11], Doghiere[12]등이 고분자 구조의 relaxation이 흡수평

형 열역학과 확산속도에 미치는 효과를 정량화하기 위한 이론적 접근을 시도하고 있으나, 수식이 복잡하고 실제 적용에 있어서 어려운 점이 많다.

Non-Fickian 확산현상은 저분자량 물질의 확산과 relaxation(e.g. 팽윤, 미세공 형성, 상전이, 물리·화학적 결합의 깨짐 등)이 커플링 되면서 발생하게된다. 이때 고분자 구조의 relaxation이 물질전달 관계식의 중요변수인 확산계수, 용해도, 그리고 플럭스(flux) 관계식에 미치는 영향을 중심으로 분류된 Fickian-based 모델식들(1950~1985)은 다음과 같다.

(1) 확산계수의 변화 : relaxation이 확산계수에 미치는 효과를 선형적/지수적 형태의 함수로 기술하였다(Crank[13], Cohen[10], Neogi[15]).

(2) 용해도의 변화 : relaxation이 침투성분의 용해도에 미치는 효과를 1차 반응식 형태로 기술한 모델로써, 고분자-용매계의 물질전달 경계조건 변화를 나타내준다(Long & Richman[16], Astarita and Sarti[17], Neogi[15]).

(3) 플럭스(Flux)식의 변화 : Fick's law에 바탕을 둔 관계식에 relaxation에 의한 물질전달 효과를 superposition 형태로 기술하였다(Peterin[18], Berens & Hopfenberg[19], Ahn, Smith, and Parrish[20]).

본 연구에서는 Fickian 수학적 체계내에서 개발된 모델식들(1950~1985)을 중심으로 불소고분자-용매계에서 관측된 비이상적(혹은 non-Fickian) 흡수 데이터의 해석에 적용하였다. 불소고분자는 다른 고분자들에 비해 뛰어난 열적 안정성, 유기용매에 대한 불용성, 화학적 저항성을 가지고 있으며, 고분자 주쇄가 -C-C-결합으로 이루어진 fluorocarbon 고분자(PTFE, FEP, PFA)와 일부 불소화 치환기가 부착된 fluoropolymer 고분자(ETFE, PVDF, ECTFE)로 구별된다[21]. 본 논문에서는 부분적으로 치환된 불소고분자에서 얻은 흡수 데이터를 이용하여 여러 모델식들의 매개변수 값을 결정하였다.

2. 모델식의 이론적 고찰

비정상상태의 흡수실험에서 관측된 여러 형태의 non-Fickian 확산을 설명하기 위해 Fickian-based 모델식들을 중심으로 관련 매개변수들의 물리적 의미를 고찰하였다. 고분자 구조의 불연속적인 변화를 가정한 Case II의 Li 모델[23]도 같이 비교하였다.

Crank Model:

Crank[13]는 비정상상태에서 관측된 sigmoidal 형태의 흡수데이터를 설명하기 위해 시간 및 농도의존

성 확산계수를 다음과 같이 제안하였다.

$$\frac{\partial D}{\partial t} \Big|_x = \frac{\partial D_i}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} \Big|_x + \sigma(D_\infty - D) \quad (1)$$

이때 $D_i = D_0 \exp(\gamma_i c)$, $D_\infty = D_0 \exp(\gamma_\infty c)$, $\sigma = \sigma_0 \exp(\gamma_0 c)$ 로 정의된다. 확산계수를 무차원식의 형태로 나타내면 속도상수(σ_0), 두께(ℓ), 기본적 확산계수(D_0)가 조합된 새로운 무차원변수, $\sigma_0 D_0 / \ell^2$ 를 얻게 되어 전체적으로 4개의 매개변수를 필요로 한다. $D_i(c)$ 와 $D_\infty(c)$ 는 각각 초기 확산계수, 평형 확산계수로서 γ_i 와 γ_∞ 에 의해 결정되며, relaxation 속도상수 $\sigma(c)$ 는 γ_0 를 통해 결정된다. 일반적인 수치해석 기법인 Crank-Nicholson법을 이용하여 일정한 표면농도의 조건하에서 γ_i 와 $\sigma_0 D_0 / \ell^2$ 값을 순차적으로 변화시켜 가면서 최적의 매개변수 값을 구하였다.

Long and Richman Model:

Long & Richman[16]은 고분자-용매계의 경계면상의 농도 변화가 두 종류의 분자적 이완현상과 관련이 있다고 가정하였다. 즉, 고분자 표면농도가 초기의 급격한 준평형 상태를 거쳐 최종 평형상태로 서서히 증가하는 two-stage 모델을 제안하였다. 일정한 확산계수의 가정하에 표면농도항의 이완화된 속도론적 해석을 적용하면 다음과 같은 수식이 유도된다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = S_0 F_F + (1 - S_0) [1 - \exp(-\beta t) A^{1/2} \tan A^{-1/2}] - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4 \ell^2)}{(2n+1)^2 [1 - (2n+1)^2 (A \pi^2 / 4)]} \quad (2)$$

이때 Fickian 확산에 의한 관계식은 다음과 같다.

$$F_F = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4 \ell^2)}{(2n+1)^2} \quad (3)$$

여기서 $A = D / \beta \ell^2$ (Deborah number)이고, S_0 는 c/c_∞ 로 나타내며 β 는 시간과 농도에 무관한 속도 상수이며, 확산계수(D)는 농도구간내의 평균 D(c)로 정의된다. 전체 흡수되는 양은 초기 표면농도 및 시간의 존성 표면농도에 기인한 흡수 분율의 합으로 표시된다.

Berens and Hopfenberg Model:

Berens & Hopfenberg[19]는 non-Fickian 흡수상태를 각각 Fickian 확산과 relaxation이 독립적으로 용매의 흡수에 기여한다고 가정하여 다음과 같이 제안하였다.

$$F = \Phi_F F_F + \Phi_R F_R \quad (4)$$

이때 F_F 는 Long & Richman 모델[16]에서 제시된 식 (3)과 동일하며 F_R 은 다음과 같다.

$$F_R = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{R_i} (1 - \exp(-k_i t)) \quad (5)$$

여기서 k_i 는 i^{th} relaxation 속도 상수이고 Fickian 확산에 의한 흡수 분율은 Φ_F , relaxation에 의한 흡수 분율은 $\Phi_R (= 1 - \Phi_F)$ 로 표시하였다.

Neogi Model:

Neogi[15]는 고분자내의 증기용매의 non-Fickian 확산현상을 설명하기 위해 비가역적 열역학을 바탕으로 memory 의존 지수함수적 확산계수와 1차 반응식 형태의 용해도를 제안하였다. Long & Richman[16]의 시간의존성 경계조건과 비가역적 열역학에서 유도된 점탄성적인 확산계수가 도입된 물질전달 관계식을 Laplace transform을 이용하여 다음과 같이 구하였다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp(-\beta t) - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp(-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D_\infty t / \ell^2}{1 + (2k+1)^2 \pi^2 D_0 / \beta \ell^2})}{(1 - \frac{(2k+1)^2 \pi^2 (D_\infty - D_0)}{\beta \ell^2})(2k+1)^2} \quad (6)$$

이때 D_0 와 D_∞ 는 고유 확산계수 및 최종 평형 확산계수 값을 나타내며 β 는 이완시간(relaxation time)의 역수이다.

Li Model:

Frish[22]는 고분자 필름의 흡수실험에서 Fickian 확산 및 Case II 이동에 의한 물질전달 효과를 동시에 고려하였다. Case II 메커니즘은 팽윤된 고분자 내부의 압력에 의한 물질이동을 설명하는 모델로써 흔히 이동 경계층(moving front) 모델이라 부른다. Frish[22] 모델식을 바탕으로 Li[23]가 고분자 필름 중심의 농도구배와 플럭스 감소를 고려하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n^2 [1 - 2 \cos(\lambda_n) \exp(-u \ell / 2D)]}{\beta_n^4 [1 - (2D/u \ell) \cos^2(\lambda_n)]} \exp(-\frac{\beta_n^2 D t}{\ell^2}) \quad (7)$$

여기서 $\lambda_n = (u \ell / 2D) \tan(\lambda_n)$, $\beta_n^2 = (u^2 \ell^2 / 4D^2) + \lambda_n^2$,

Table 1. Summary of fitted parameter values for all the models for ETFE-solvent systems

Model Equations	Parameters	Benzene	Toluene	Chlorobenzene
Crank	γ_i	1.280	1.755	2.058
	γ_∞	2.419	2.459	2.634
	γ_α	0.478×10^{-3}	0.0235	0.0109
	$\sigma_0 / \ell^2 D_i$	40.618	22.98	17.02
	SSD	0.247×10^{-3}	0.166×10^{-3}	0.168×10^{-3}
Long & Richman	S_0	0.406	0.493	0.517
	$D \times 10^{-4}$	0.346	0.211	0.196
	β	0.406	0.493	0.517
	SSD	0.538×10^{-3}	0.500×10^{-3}	0.658×10^{-3}
Berens & Hopfenberg	Φ_R	0.795	0.675	0.649
	$D \times 10^{-4}$	0.361	0.217	0.201
	k	0.643	0.390	0.364
	SSD	0.579×10^{-3}	0.531×10^{-3}	0.686×10^{-3}
Neogi	$D_i \times 10^{-4}$	0.080	0.048	0.0412
	$D_0 \times 10^{-4}$	0.314	0.149	0.131
	β	0.672	0.416	0.389
	SSD	0.607×10^{-3}	0.637×10^{-3}	0.811×10^{-3}
Li	$D \times 10^{-4}$	0.0470	0.0291	0.0272
	ν	0.308×10^{-3}	0.190×10^{-3}	0.178×10^{-3}
	SSD	0.634×10^{-3}	0.555×10^{-3}	0.697×10^{-3}
Fick's Law	$D \times 10^{-4}$	0.272	0.144	0.118
	SSD	0.989×10^{-3}	0.827×10^{-3}	0.173×10^{-2}

* Film thickness was 10 mil, 1 mil=0.0254 cm

그리고 u 는 양의 상수 값이다. 이때 확산성분의 확산 계수와 이동속도는 각각 D 와 u 로 나타내었다.

3. 실험

3.1. Non-Fickian 흡수데이터

일정한 구조의 고분자 샘플을 용매(solvent)에 담그어서 평형상태에 도달할 때까지 무게 변화를 측정하게 되면 다양한 non-Fickian 흡수데이터를 관측할 수 있다. 현재까지 발표된 비이상적 흡수데이터를 분석해보면 다음과 같다: Pseudo-Fickian, Sigmoidal, Two-stage, Overshoot, Moving front, Drastic acceleration. Pseudo-Fickian은 Fick's law에 의한 흡수와 유사하지만 최종 흡수 단계에서는 더 완만하게 흡수 평형에 도달하는 것이 특징이다. Sigmoidal은 확산속도의 변화가 생기는 변곡점(inflexion point)이 존재하는 전형적인 non-Fickian 흡수데이터중의 하나이다. Two-stage는 준평형 상태 후 서서히 최종 평형상태로 흡수가 진행되는 경우를 나타낸다. Drastic acceleration등은 매우 특이한 non-Fickian 흡수데이터로서 흡수 평형단계에서 가속화되는 특징을 나타내준다.

3.2. 불소고분자-방향족 용매계의 흡수실험

$\pm 0.1\text{mg}$ 까지 측정이 가능한 micro-balance 장치를

이용하여 두께 10 mil(=0.1 inch)의 불소고분자 필름을 25°C의 일정온도로 유지된 유기용매에 담그어 더 이상 무게변화가 관측되지 않을 때까지 수시로 꺼내어 무게변화를 측정하였다. ETFE-용매계의 흡수데이터는 이상적인 Fickian 확산으로부터 약간 벗어난 경우이고, PVDF-용매계는 가장 전형적인 sigmoidal 형태의 흡수데이터를 나타내었다. ECTFE-용매계는 최종 흡수 단계에서 가속화되는 흡수경향을 나타내었다. 불소고분자-용매계의 흡수데이터는 Crank[2]가 분류한 Case III에 속하는 비이상적인(anomalous) 확산 특성을 나타내었다.

4. 확산모델과 흡수데이터의 비교

고분자-용매계의 비이상적 흡수데이터의 예측은 Long & Richman[16], Berens & Hopfenberg[19], Neogi[15], Li[23] 모델식들이 수치해석이 필요한 Crank 모델[13]에 비해 수식의 적용이 간단하게 이루어졌다. 모델식의 매개변수 값들은 실험 데이터와 예측 값과의 차이를 최소화하는 least square method(최소자승법)를 이용하여 결정하였다. Table 1은 ETFE-방향족 용매(벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠)계의 흡수데이터에 대한 여러 모델식들의 최적화된 매개변수

Table 2. Summary of fitted parameter values for all the models for PVDF-solvent systems

Model Equations	Parameters	Benzene	Toluene	Chlorobenzene
Crank	γ_i	0.016	0.0468	0.0449
	γ_∞	4.977	5.440	4.425
	γ_σ	0.0569	0.0329	0.0969
	$\sigma/\ell^2 D_i$	21.452	3.616	3.539
	SSD	0.321×10^{-3}	0.428×10^{-3}	0.359×10^{-3}
Long & Richman	S_0	0.0552	0.0758	0.140
	$D \times 10^{-4}$	0.110	0.0709	0.0519
	β	0.224	0.123	0.088
	SSD	0.126×10^{-2}	0.145×10^{-2}	0.885×10^{-3}
Berens & Hopfenberg	Φ_F	0.522×10^{-4}	0.362×10^{-4}	0.689×10^{-4}
	$D \times 10^{-4}$	0.047	0.0456	0.0253
	k	0.119	0.0718	0.0528
	SSD	0.360×10^{-2}	0.348×10^{-2}	0.239×10^{-2}
Neogi	$D_i \times 10^{-4}$	0.0625	0.0186	0.0185
	$D_o \times 10^{-4}$	0.558	0.0195	0.0192
	β	0.114	0.0729	0.0544
	SSD	0.358×10^{-2}	0.338×10^{-2}	0.229×10^{-2}
Li	$D \times 10^{-4}$	0.00845	0.00524	0.00384
	ν	0.552×10^{-4}	0.342×10^{-4}	0.250×10^{-4}
	SSD	0.400×10^{-2}	0.382×10^{-2}	0.268×10^{-2}

* Film thickness was 10 mil, 1 mil=0.0254 cm

Table 3. Summary of fitted parameter values for all the models for ECTFE-solvent systems

Model Equations	Parameters	Benzene	Toluene	Chlorobenzene
Crank	γ_i	0.0951	0.165	0.050
	γ_∞	10.00	6.422	9.272
	γ_σ	0.0555	0.0812	0.0821
	$\sigma/\ell^2 D_i$	2.767	7.325	2.338
	SSD	0.299×10^{-2}	0.347×10^{-2}	0.311×10^{-2}
Long & Richman	S_0	0.657×10^{-3}	0.164×10^{-2}	0.768×10^{-3}
	$D \times 10^{-4}$	0.181	0.112	0.147
	β	0.373	0.226	0.322
	SSD	0.834×10^{-2}	0.778×10^{-2}	0.877×10^{-2}
Berens & Hopfenberg	Φ_F	0.250×10^{-4}	0.714×10^{-4}	0.619×10^{-4}
	$D \times 10^{-4}$	0.121	0.0714	0.0608
	k	0.193	0.112	0.151
	SSD	0.13×10^{-1}	0.119×10^{-1}	0.147×10^{-1}
Neogi	$D_i \times 10^{-4}$	0.0175	0.767	0.471
	$D_o \times 10^{-4}$	0.0201	0.741	0.462
	β	0.212	0.117	0.165
	SSD	0.128×10^{-1}	0.117×10^{-1}	0.137×10^{-1}
Li	$D \times 10^{-4}$	0.0145	0.0084	0.0119
	ν	0.947×10^{-4}	0.548×10^{-4}	0.775×10^{-4}
	SSD	0.122×10^{-1}	0.122×10^{-1}	0.134×10^{-1}

* Film thickness was 10 mil, 1 mil=0.0254 cm

를 나타낸 표이다. PVDF, ECTFE의 흡수데이터에 대한 최적화된 매개변수 값들은 Table 2와 Table 3

에 각각 나타내었다. Fig. 1~3은 ECTFE의 흡수데이터에 대한 모델식의 예측결과를 비교한 그림들이다.

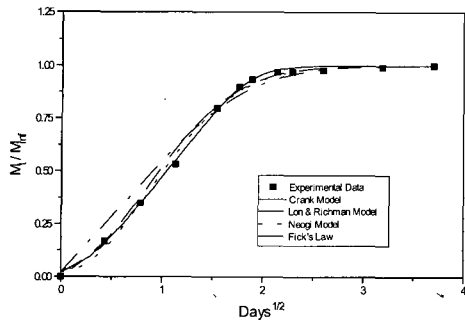


Fig. 1. Model fits of ETFE-benzene sorption data.

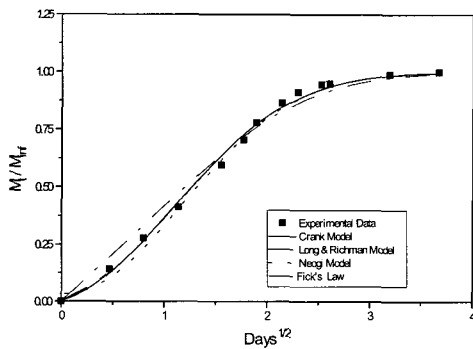


Fig. 2. Model fits of ETFE-toluene sorption data.

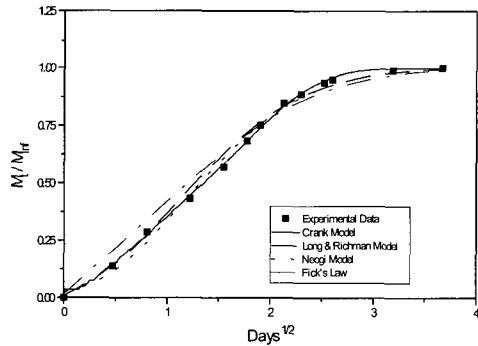


Fig. 3. Model fits of ETFE-chlorobenzene sorption data.

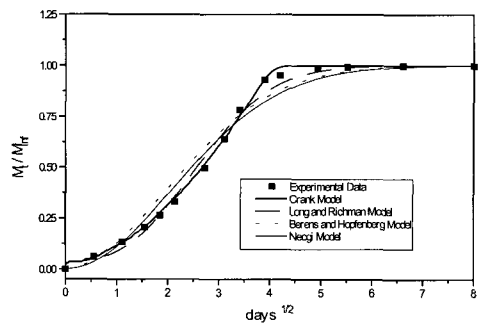


Fig. 4. Model fits of PVDF-benzene sorption data.

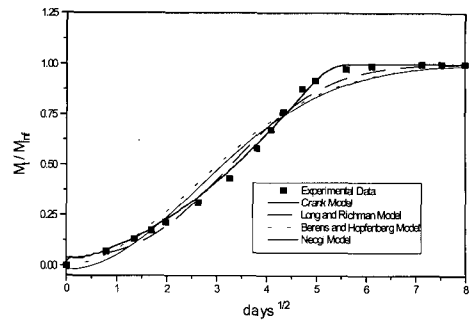


Fig. 5. Model fits of PVDF-toluene sorption data.

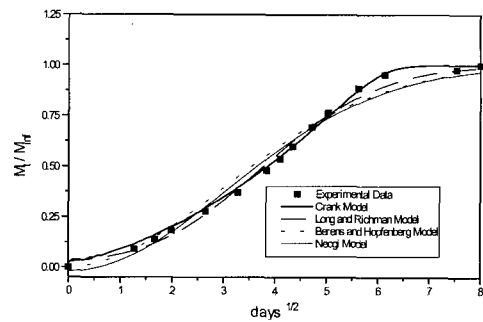


Fig. 6. Model fits of PVDF-chlorobenzene sorption data.

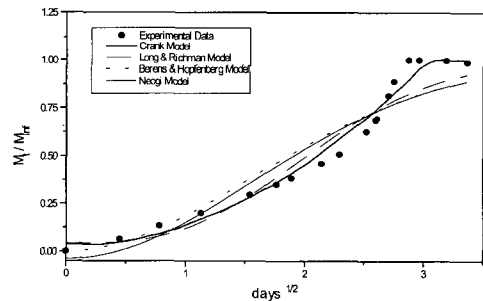


Fig. 7. Model fits of ECTFE-benzene sorption data.

Fig. 4~6과 Fig. 7~9도 PVDF, ECTFE의 흡수데이터에 대한 모델식들의 예측결과를 비교한 그림들이다. 모델식에서 예측된 수치의 뚜렷한 구분을 위하여 편의상 몇 개의 모델식은 그림에서 생략하였다.

4.1. ETFE-용매계(벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠)의 흡수데이터

ETFE의 흡수데이터에 적용된 Fickian-based 모델식들의 매개변수 값들은 확산성분의 이동성질에 관한 정보를 잘 나타내 주었다. Neogi 모델식[15]으로부터 용매들의 고유 확산계수는 $0.4\sim 0.8 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{day}$, 최종 평형상태의 확산계수값은 $0.13\sim 0.31 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{day}$

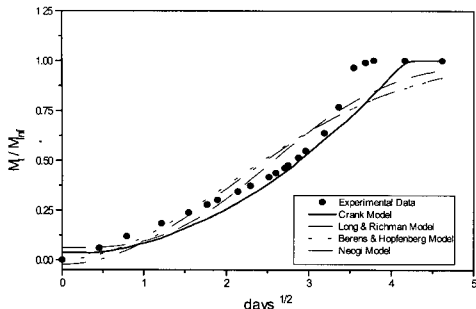


Fig. 8. Model fits of ECTFE-toluene sorption data.

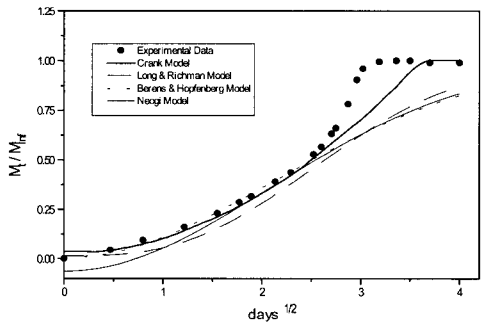


Fig. 9. Model fits of ECTFE-chlorobenzene sorption data.

으로 나타났다. 또한 D/ℓ^2 는 $0.11 \sim 0.23 \text{ day}^{-1}$ 의 값을 나타냈고 완화시간(relaxation time)의 역수인 β 값은 $0.35 \sim 0.7 \text{ day}^{-1}$ 사이에 분포하였다. 이는 ETFE 내로 용매가 흡수될 때 Fickian 확산외에 relaxation에 의한 흡수가 동시에 작용하고 있음을 나타내준다.

수치해석을 이용한 Crank 모델[13]의 비선형 회귀 분석 결과를 살펴보면 relaxation 상수, σ 는 확산성분의 농도에는 거의 무관한 것으로 나타났다. 또한 초기 확산계수, D_i 와 최종 확산계수, D_∞ 는 농도의 함수로 나타났으며 D_∞ 가 더 큰 농도의 의존성을 나타내 주었다. Crank 모델에서 얻은 확산계수 값들은 다른 모델의 예측치 보다 조금 높은 $0.55 \sim 0.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{day}$ 의 수치를 나타내 주었다. 그밖에 $\sigma_i D_i/\ell^2$ 는 Crank[13] 논문에서 sigmoidal 흡수데이터의 예측에 적용된 1~50 사이의 값에서 결정되었다.

Long & Richman 모델식[16]과 Berens & Hopfenberg 모델식[19]의 S_0 와 ϕ_F 는 Fickian 확산에 의한 흡수분율을 나타내주는데 $0.2 \sim 0.5$ 사이의 값으로 얻어졌다. 특히 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠으로 갈수록 Fickian 확산에 의한 흡수 분율이 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 $0.2 \sim 0.35 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{day}$ 의 값으로 얻어진 확산계수들은 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠으로

갈수록 감소하였다. 이는 분자량이 증가할수록 확산계수값이 감소하는 일반적인 경향과 일치하였다. Case II의 Li 모델[23]도 ETFE의 흡수데이터에 잘 적용되었지만 불소고분자의 불연속적인 구조 변화를 나타내 줄 만한 뚜렷한 실험적 증거의 부재로 인하여 매개변수 값에 물리적 의미를 부여할 수 없었다.

4.2. PVDF, ECTFE-용매계(벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠)의 흡수데이터

Crank 모델[13]의 매개변수인 $\alpha_0 D_0/\ell^2$ 값을 1~50까지의 범위내에서 PVDF의 sigmoidal 흡수데이터에 대한 비선형 회귀분석의 결과 γ_i 와 γ_σ 값들은 γ_∞ 값에 비해 매우 낮은 수치를 나타내 주었으며 어떤 모델식들보다도 가장 낮은 SSD 값을 나타내었다. ECTFE의 경우에는 초기 확산계수, D_i 와 속도상수 σ 값이 농도에는 거의 무관하였고 최종 확산계수, D_∞ 는 PVDF에 비해 훨씬 높은 농도의존성을 나타내주었다. 비록 Crank 모델이 PVDF, ECTFE의 비이상적인 흡수데이터를 예측하는데 실패하였지만, Fickian 확산으로부터 벗어나는 정도가 클수록 최종 평형상태의 확산계수는 농도에 매우 강한 의존관계를 나타내 줄을 예측하였다.

Long & Richman 모델식[16]을 PVDF의 sigmoidal 흡수데이터에 적용한 결과 초기 표면농도, S_0 값이 거의 0으로 수렴된 결과를 나타내었다. 예측된 확산계수 값들은 PVDF의 경우 침투성분의 사이즈가 클수록 점차적으로 감소하는 경향을 얻을 수 있었고, ECTFE의 경우에는 뚜렷한 경향이 나타나지 않았다. 또한 β 값이 D/ℓ^2 와 거의 같은 치수의 값을 나타내주므로 확산 및 relaxation 효과가 커플링 되었음을 암시해준다. 이렇게 얻어진 매개변수 값들은 Long & Richman이 초기에 모델식을 제안할 당시의 가정들—확산에 의한 빠른 흡수평형 후에 relaxation에 의한 느린 흡수반응—과는 상반된 결과들을 나타내 주었다. ECTFE의 흡수데이터의 경우에는 Fig. 7~9에서 보듯이 모델 예측치가 실험데이터로부터 크게 벗어나는 것을 알 수 있었다. 이는 일정한 확산계수 및 시간의존성 용해도를 가정한 Long & Richman 모델식이 최종 흡수단계에서 drastic acceleration을 보여주는 흡수데이터의 예측에 매우 부적절함을 나타내 주었다.

Fickian 확산 후에 relaxation이 서서히 진행된다는 Berens & Hopfenberg 모델식[19]도 PVDF나 ECTFE의 비이상적인 흡수데이터를 예측할 수 없었다. 특히 Fickian 확산에 의한 흡수분율(ϕ_F) 값은 거의 영에 수렴하는 결과를 나타내 주었는데, 이는 relaxation이 Fickian 확산과 거의 동시에 일어나며 전체 흡수되는 양은 대부분 relaxation에 기인하는 것을 간접적으로

암시하고 있다. Neogi 모델[15]의 경우에도 흡수데이터의 분석을 통해 얻어진 모델 매개변수 값들에 물리적 의미를 부여할 수 없었다. 예를 들면 $D_{\infty}/D_1 \approx 1$ 로 나타났으며 심지어 $D_i > D_{\infty}$ 인 경우도 발생하였다. 마찬가지로 Case II의 Li 모델의 적용에 있어서도 좋은 결과를 얻을 수 없었다.

5. 결 론

Fickian 확산으로부터 벗어나는 정도가 작은 ETFE 흡수데이터 경우에는 Fick's law에 바탕을 둔 모델식의 적용이 가능하였으나, 전형적인 sigmoidal 형태의 PVDF 흡수데이터의 경우에는 예측결과가 체계적으로 벗어나는 경향을 나타내었다. 특히 최종 단계에서 가속적인 흡수현상이 나타나는 ECTFE의 경우에는 어느 모델식들도 만족할 만한 결과를 나타내지 못했다. 결론적으로 Fickian 확산으로부터 상당히 벗어나는 비이상적 흡수데이터의 경우에는 열역학이나 continuum mechanics에 바탕을 둔 새로운 모델식을 적용해야 할 것으로 사료된다. 다음은 불소고분자(ETFE, PVDF, ECTFE)-용매계(벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠)의 비이상적인 흡수데이터에 대한 Fickian-based 모델식의 비선형 회귀분석 결과를 종합적으로 정리하였다.

1) ETFE-용매계에서 얻은 흡수데이터는 이상적인 Fickian 확산으로부터 벗어나는 정도가 작아서 확산 모델식의 예측결과가 잘 맞았다. Neogi 모델식은 고유 확산계수와 평형 확산계수간의 비(D_{∞}/D_0)가 3~4 사이의 분포를 가짐을 나타내었다. Long & Richman 모델식과 Berens & Hopfenberg 모델식에서 예측된 평균 확산계수는 Fick's law에 의해 계산된 확산계수보다 약간 큰 값을 나타내었다. 따라서 ETFE의 흡수데이터인 경우에는 Fickian-based 모델식들의 적용이 성공적으로 이루어졌으며, 특히 Neogi 모델은 확산성분의 고유 및 평형 확산계수, 그리고 고분자 구조의 이완현상에 관한 속도상수 값을 제공해 주었다.

2) PVDF의 sigmoidal 흡수데이터는 어떤 모델식들도 만족할 만한 예측결과를 나타내지 못했다. 가장 낮은 SSD 값을 나타내 준 Crank 모델의 경우에는 초기 확산계수(D_i)는 농도에 거의 의존하지 않았고 relaxation 반응에 대한 속도상수(σ)도 농도에 거의 의존하지 않는 것으로 나타났다. 또한 초기 확산계수와 최종 확산계수간의 비(D_{∞}/D_i)는 80~120 사이의 분포를 나타내었다. 이는 농도의존성 초기 확산계수를 가지고 흡수되다가 점차적으로 relaxation에 의한 흡수가 진행된다는 Crank 모델의 가정과는 상반된 예

측 결과를 나타내주었다. Long & Richman 모델식과 Berens & Hopfenberg 모델식들도 sigmoidal 흡수데이터의 예측에 실패하였다. Neogi 모델 역시 적용이 불가능하였고, Case II의 Li 모델도 좋은 결과를 얻을 수 없었다.

3) 마지막 흡수단계에서 가속화되면서 흡수평형에 이르는 ECTFE의 흡수데이터의 경우에는 본 논문에서 제시된 5가지의 어떤 확산모델식들도 근접한 예측결과를 나타내주지 못하였다. 예를 들어 Neogi 모델식의 적용에 있어서는 초기 확산계수와 최종 확산계수가 거의 동일한 값으로 나타났다. 참고로 Crank 모델식의 적용에 의해 얻어진 최종 확산계수 값은 PVDF에서 얻어진 값보다 훨씬 높은 농도 의존성을 나타내주었다.

감 사

본 연구는 1999년 경원대학교 교내연구비의 지원에 의해 수행된 연구결과이며, 이에 감사사를 드리는 바입니다.

Nomenclature

V	: specific volume (cm^3/g)
F_F	: fractional uptake or release due to Fickian diffusion
F_R	: fractional uptake or release due to relaxation
k, n, m	: constants
M	: mass uptake, increase in mass of the penetrant in the membrane
c	: concentration of the penetrant in the free volume at a specific time (g/cm^3)
D	: effective diffusivity (cm^2/day)
R	: universal gas constant ($1.987 \text{ cal}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$)
T	: absolute temperature ($^\circ\text{K}$)
ℓ	: length of the diffusion path in a membrane (cm)
t	: time (day)
k_i	: relaxation coefficient in the i partition of relaxation sorption ($1/\text{day}$)
k_{fo}	: relaxation rate coefficient defined in the volume relaxation kinetics ($1/\text{day}$)
S_0	: surface concentration fraction (C_i/C_{∞})
u	: convective velocity in mass transport (cm/day)

Greek Symbols

- α : fraction of total mass uptake due to relaxation,
- β : first-order rate coefficient in Crank model
- γ : constant rate parameter with respect to time and concentration in Berens and Hopfenberg model
- γ_D : sensitivity coefficient of free volume fraction
- I : relative amount of uptake in the i partition of relaxation sorption
- D : plasticization coefficient of diffusivity
- γ_k : relaxation sensitivity coefficient of k
- γ_σ : relaxation sensitivity coefficient of σ
- Φ_R, Φ_F : fraction of total mass uptake due to Fickian diffusion and relaxation, respectively

Subscript

- f : free volume
- F : Fickian
- i : initial
- o : reference value
- R : relaxation
- t : time
- II : Case II sorption
- ∞ : infinity time or at equilibrium

Abbreviation

- PTFE : Poly(tetrafluoroethylene)
- FEP : Poly(tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene) copolymer
- PFA : Poly(tetrafluoroethylene-perfluoro[alkylvinyl ether]) copolymer
- ETFE : Poly(ethylene-tetrafluoroethylene) copolymer
- PVDF : Poly(vinylidene) fluoride
- ECTFE : Poly(ethylene-chlorotrifluoroethylene) copolymer
- SSD : sum of squares deviation

참고 문헌

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. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch*, **3**, 1 (1961).
4. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci. Polym.: Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976).
5. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2325 (1978).
6. S. W. Lee and K. S. Knaebel, *J. of Applied Polym. Sci.*, **64**, 455 (1997).
7. 김덕준, *멤브레인*, **8**, 11 (1998).
8. C. J. Durning, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1831 (1985).
9. R. G. Carbonell and G. C. Sarti, *American Chem. Soc.*, **29**, 1194 (1990).
10. R. W. Cox and D. S. Cohen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 589 (1989).
11. S. R. Lustig, J. M. Caruthers, and N. A. Peppas, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3037 (1992).
12. F. G. Doghiere, Camera-Roda, and G. C. Sarti, *AIChE J.*, **39**, 1847 (1993).
13. J. A. Crank, *J. Polym. Sci.*, **11**, 151 (1953).
14. D. S. Cohen, *J. Polym. Sci. Polym.: Phys. Ed.*, **21**, 2057 (1983).
15. P. Neogi, *AIChE J.*, **29**, 833 (1983).
16. F. A. Long and D. Richman, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 513 (1960).
17. G. Astarita and G. C. Sarti, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 388 (1978).
18. A. Peterlin, *Makromol. Chem.*, **124**, 136 (1969).
19. A. R. Berens and H. B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**, 489 (1978).
20. B. J. Ahn and W. R. Parrish, *AIChE J.*, **31**, 874 (1985).
21. 한은실, 이범제, "여러 가지 불소 고분자들의 구조와 특성", *공업화학전망*, **2**, 33 (1999).
22. H. L. Frish, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 2 (1980).
23. J. C. M. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 750 (1984).