

자유 부피 확산 이론

홍 성 욱

한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터
(1998년 3월 11일 접수)

Free-Volume Theory for Diffusion

Seong-Uk Hong

Polymer Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang,
Seoul 130-650, Korea
(Received March 11, 1998)

1. 서 론

액체 상태에서 물질이 확산되는 현상을 자유 부피의 개념으로 해석하고자 하는 노력은 1959년에 Cohen과 Turnbull에[1] 의해서 시작되었다. 그들은 액체의 부피를 두 부분으로 나누었는데, 하나는 분자가 차지하고 있는 점유 부피(Occupied volume)이고, 다른 하나는 자유 부피(Free-volume)로서 무작정한 열적 유동에 의해서 재분배된다. 온도의 변화에 의해 부피가 변하는 것은 이 자유 부피의 변화 때문이며, 점유 부피는 온도에는 무관한 것으로 간주하였다. 분자가 액체 상태에서 이동하려면 이웃에 충분한 크기의 자유 부피 공간이 존재해야한다. 따라서, 분자의 확산은 분자가 이들 자유 부피 공간들로 도약하는 것이다. Cohen-Turnbull의 이론에서는 순수한 액체의 자기 확산 계수(Self-diffusion coefficient)는 자유 부피의 무작정한 유동에 의하여 임계 크기의 공간이 생성되는 확률과 관련이 있다. Cohen-Turnbull 자유 부피 이론은 그 후 많은 사람들에 의해서 수정되었고[2-10], 그 중에서 현재 가장 널리 사용되는 것은 Fujita의 이론과[2] Vrentas-Duda의 이론이다[6, 7]. 두 이론 모두 확산 데이터를 correlation하는 데는 문제가 없으나, Vrentas-Duda의 이론만이 확산계수를 예측할 수 있는 능력이 있다. 또한, 고분자와 용매의 도약 단위(jumping unit)

의 물 질량이 같을 때에 Vrentas-Duda의 이론은 Fujita의 이론과 같아지므로[6], Fujita의 이론은 Vrentas-Duda의 이론의 특수한 경우라고 할 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 Vrentas-Duda 자유 부피 이론만을 다루기로 하였다.

2. Vrentas-Duda 자유 부피 이론 ($T > T_{gm}$ 일 때)

2.1. 자기 확산 계수의 결정

Vrentas-Duda 자유 부피 이론에 의하면 점유 부피는 절대 0도에서의 액체 부피로 정의되며, 자유 부피는 공간 자유 부피(hole free-volume)와 틈새 자유 부피(interstitial free-volume)의 두 부분으로 나뉜다. 이 중에서 공간 자유 부피만이 에너지의 제한없이 재분배되며, 분자 이동의 공간을 제공한다. 반면에 틈새 자유 부피는 연속적으로 재분배될 수 없으며, 따라서 분자 이동에 사용될 수 없다. 혼합물에서 각 성분의 틈새 자유 부피는 그 성분의 분자 주변에 균일하게 분배되어 있으며, 공간 자유 부피는 분자의 종류에 관계없이 무작정하게 분배되어 있다. Vrentas-Duda의 자유 부피 개념이 그림 1에 나타나 있다. 공간 자유 부피는 직접 측정할 수는 없으나, 이를 예측하기 위한 자유 부피 변수들을 점성도-온도 데이터의 correlation으로부터 얻을 수

있다. 자유 부피 이론에 의하면 분자가 이동하기 위해서는 다음의 두 가지 조건이 충족되어야 한다.

- (1) 충분한 크기의 자유 부피 공간이 분자 주위에 나타나야 한다.
- (2) 분자가 이 공간으로 이동하기 위한 충분한 에너지가 있어야 한다.

따라서, 이동 속도는 다음 두 확률의 곱으로 나타낼 수 있다.

- (1) 지역 밀도의 유동으로 인해 충분한 크기의 공간이 생길 확률
 - (2) 분자가 주변과의 인력을 극복하고 빈 공간으로 도약할 만한 충분한 에너지를 획득할 확률
- Cohen과 Turnbull[2], Macedo와 Litovitz[3], 그리고, Chung에[4] 의하면 순수한 액체의 자기 확산 계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_1 = \overline{D}_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma \overline{V}_1^*}{\overline{V}_{FH}}\right) \quad (1)$$

여기서 D_1 은 성분 1의 자기 확산 계수, \overline{D}_0 은 지수 앞자리 인자, \overline{V}_{FH} 은 몰 평균 자유 부피, \overline{V}_1^* 은 한 분자가 새로운 위치로 도약하기 위해서 필요한 임계 공간 자유 부피, γ 는 같은 자유 부피가 한 개 이상의 분자에 쓰일 수 있기 때문에 도입된 겹침 인자, 그리고 E 는 분자가 주변 환경과의 인력을 극복하는데 필요한 에너지이다. Vrentas와 Duda는 식

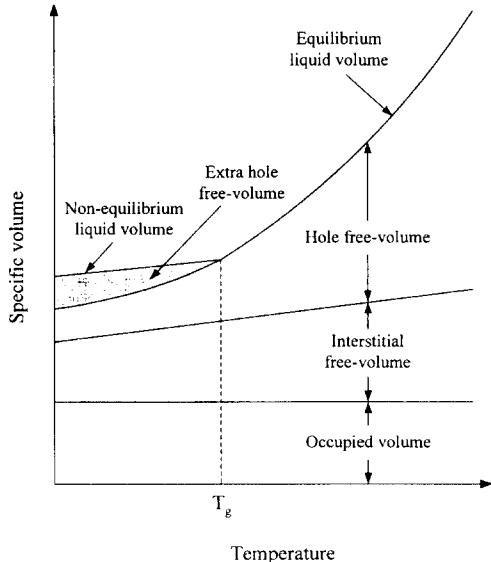


Fig. 1. Schematic representation of Vrentas-Duda concept of free-volume.

(1)을 용매가 고무상 고분자(rubbery polymer)에 확산될 때 용매의 자기 확산 계수를 나타내는 식으로 다음과 같이 수정하였다[6].

$$D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(\overline{V}_1^* \omega_1 + \overline{V}_2^* \xi \omega_2)}{\frac{\overline{V}_{FH}}{\gamma}}\right) \quad (2)$$

$$\frac{\overline{V}_{FH}}{\gamma} = \omega_1 \left(\frac{K_{11}}{\gamma_1}\right) (K_{21} - T_{g1} + T) + \omega_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma_2}\right) (K_{22} - T_{g2} + T) \quad (3)$$

여기에서 \overline{V}_{FH} 은 단위 질량당 평균 공간 자유 부피, \overline{V}_i^* 은 i 성분의 단위 질량당 임계 공간 자유 부피, ω_i 은 i 성분의 질량 분율, T_{gi} 은 i 성분의 유리 전이 온도, 그리고 K_{11} 과 K_{21} 은 용매의 자유 부피 변수이며 K_{12} 와 K_{22} 는 고분자의 자유 부피 변수이다. 마지막으로 ξ 은 다음과 같이 정의된다.

$$\xi = \frac{\overline{V}_1^*}{\overline{V}_2^*} = \frac{\overline{V}_1^* M_{1j}}{\overline{V}_2^* M_{2j}} \quad (4)$$

여기에서 M_{ij} 는 i 성분의 도약 단위의 몰 질량이고 \overline{V}_{ij}^* 은 i 성분의 도약 단위의 몰 부피이다. 식 (2)의 유도에는 다음과 같은 두 가지 가정이 사용되었다.

가정 1) 2성분계에서 분자 종의 특성이 공간 자유 부피의 무작정 분배에 영향을 미치지 않는다.

가정 2) 분자당 평균 공간 자유 부피는 계의 총 공간 자유 부피를 용매와 고분자의 도약 단위의 합으로 나눈 것과 같다.

본 논문에서는 고분자에 대비하여 벤젠, 톨루엔 등과 같은 저분자 물질을 편이상 용매라고 부르겠으며, 아래 첨자 1은 용매를 2는 고분자를 나타낸다.

한편, Bueche의 결과로부터[11] 액체 상태의 고분자의 자기 확산 계수는 자유 부피 이론으로써 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_2 = \frac{A_0}{\left(\frac{N^*}{N_f}\right) M_2} \exp\left(\frac{-(\overline{V}_1^* \omega_1 + \overline{V}_2^* \xi \omega_2)}{\frac{\overline{V}_{FH}}{\gamma} \xi}\right) \quad (5)$$

여기에서 A_0 은 지수 앞자리 인자, N_f 는 한 고분자에서 자유롭게 배향된 segment의 수, 그리고 N^* 는 각 고분자 사슬에서 유효한 segment의 수이다. N^*/N_f 는 고분자 사슬사이의 얽힘을 고려하여 Bueche

가 유도하였다[11].

2.2. 상호 확산 계수의 결정

앞절에서는 Vrentas-Duda 자유 부피 이론을 사용하여 용매와 고분자의 자기 확산 계수를 나타내는 방법에 대해서 살펴 보았다. 그러나 우리가 실제 물질 전달 문제를 해석하는 데는 D_1 , D_2 와 같은 자기 확산 계수가 아니라 상호 확산 계수(D)가 사용되므로 자유 부피 이론이 유용하게 사용되기 위해서는 자기 확산 계수들이 상호 확산 계수와 연관지어져야 한다. 상호 확산 계수와 두 개의 자기 확산 계수를 연관시키는 것은 일반적으로 불가능한 것으로 알려져 있으며, 농도가 매우 낮은 극한 상황에서는 다음과 같은 식이 성립된다.

$$D(\omega_1 = 0) = D_1(\omega_1 = 0) \tag{6}$$

$$D(\omega_1 = 1) = D_2(\omega_1 = 1) \tag{7}$$

한편, Bearman은[12] 마찰 계수와 확산 계수들 사이에 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$D = \left(\frac{M_2 \rho_1 \hat{V}_2}{N_A^2 \zeta_{12}} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} \tag{8}$$

$$= \left(\frac{M_1 \rho_2 \hat{V}_1}{N_A^2 \zeta_{12}} \right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} \right)_{T,P}$$

$$D_1 = \frac{RT}{N_A^2 \left(\frac{\rho_1 \zeta_{11}}{M_1} + \frac{\rho_2 \zeta_{12}}{M_2} \right)} \tag{9}$$

$$D_2 = \frac{RT}{N_A^2 \left(\frac{\rho_1 \zeta_{12}}{M_1} + \frac{\rho_2 \zeta_{22}}{M_2} \right)} \tag{10}$$

여기에서 ρ_i 는 i 성분의 질량 밀도, N_A 는 Avogadro의 수, \hat{V}_i 는 i 성분의 단위 질량당 부분 부피, μ_i 는 i 성분의 화학 포텐셜, 그리고 ζ_{ij} 는 i 성분과 j 성분간의 마찰 계수이다. 만약 D_1 이 D_2 보다 매우 크다면 식(8)과 (9)로부터 다음과 같은 식이 얻어질 수 있다.

$$D = \left(\frac{D_1}{1 - \frac{D_1}{D_1^*}} \right) \left(\frac{\rho_2 \hat{V}_2 \rho_1}{RT} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} \tag{11}$$

$$= \left(\frac{D_1}{1 - \frac{D_1}{D_1^*}} \right) \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{RT} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T,P}$$

$$D_1^* = \frac{RTM_1}{\rho_1 \zeta_{11} N_A^2} \tag{12}$$

만일 고분자의 물 부피가 용매의 물 부피보다 매우 크다고 가정하면 혼합물에서 용매의 화학 포텐셜에 대한 Flory-Huggins 식은[13] 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT[\ln \phi_1 + \chi \phi_2^2 + \phi_2] \tag{13}$$

여기에서 μ_1^0 은 순수 용매의 화학 포텐셜, ϕ_i 은 i 성분의 부피 분율, 그리고 χ 는 Flory-Huggins 상호 작용 변수이다. 식(13)을 용매의 질량 분율로 편미분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \omega_1} \right)_{T,P} = \frac{RT(1 - 2\chi\phi_1)(1 - \phi_1)^2}{\omega_{1\omega_2}} \tag{14}$$

한편, Vrentas와 Vrentas에 의하면[14]

$$1 - \frac{D_1}{D_1^*} = \chi(1 - \phi_1) \phi_1^2 + (1 - \phi_1)^2(1 + 2\phi_1) \tag{15}$$

$$\chi = \frac{M_1 \hat{V}_1^0}{M_2 \hat{V}_{20}} \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{\phi_1 \rightarrow 1} \tag{16}$$

여기에서 \hat{V}_1^0 은 순수 용매의 단위 질량당 부피이고, \hat{V}_{20} 은 $\omega_1 \rightarrow 1$ 에서의 고분자의 단위 질량당 부분 부피이다. 그러나 $\omega_1 = 0$ 에 가까운 농도 범위에서는 D_1/D_1^* 은 매우 작으므로 식(11)과 식(14)로부터 다음과 같은 근사식이 얻어진다.

$$D = D_1(1 - \phi_1)^2(1 - 2\chi\phi_1) \tag{17}$$

2.3. 자유 부피 변수의 계산

지금까지 액체 상태 고분자/용매계에서 고분자와 용매의 자기 확산 계수와 상호 확산 계수가 Vrentas-Duda 자유 부피 이론을 사용하여 어떻게 표현될 수 있는지 살펴보았다. Vrentas-Duda 이론을 사용하기 위해서는 모두 10개의 변수들을 알아야 한다. 이 중에서 6개의 변수는 순수한 물질의 성질을 나타내는 변수들이며 확산 실험 데이터가 없이도 구할 수 있다. 본 절에서는 Vrentas-Duda 자유 부피 변수들을 구하는 방법을 알아 보도록 하겠다.

2.3.1. \hat{V}_1^* 와 \hat{V}_2^*

이들 임계 공간 자유 부피들은 액체의 단위 질량

당 점유 부피와 같다고 가정할 수 있다. 또한, 점유 부피는 절대 0도에서의 액체의 부피와 같다고 정의되며 절대 0도에서의 액체의 몰 부피는 군 기여법으로부터 계산할 수 있다[15]. Sugden과[16] Biltz가[17] 제안한 방법이 Table 1에 요약되어 있다.

2.3.2. K_{12}/γ_2 와 $K_{22}-T_{g2}$

순수한 고분자의 경우, 점도의 온도 의존성은 일반적으로 WLF 식으로써[18] 다음과 같이 표현된다.

$$\log\left(\frac{\eta_2(T)}{\eta_2(T_{g2})}\right) = \frac{-C_{12}^{WLF}(T - T_{g2})}{C_{22}^{WLF} - T_{g2} + T} \quad (18)$$

여기에서 η_2 은 고분자의 점도이고 C_{12}^{WLF} 와 C_{22}^{WLF} 은 WLF 변수들이다. 고분자의 자유 부피 변수들은 WLF 변수들과 다음과 같은 관계가 있다[19].

$$\frac{K_{12}}{\gamma_2} = \frac{\hat{V}_2^*}{2.303C_{12}^{WLF}C_{22}^{WLF}} \quad (19)$$

$$K_{22} - T_{g2} = C_{22}^{WLF} - T_{g2} \quad (20)$$

Table 1. Group Contribution Methods to Estimate Molar Volumes at 0 K

Component	Sugden (cm ³ /mole)	Biltz (cm ³ /mole)
H	6.7	6.45
C (aliphatic)	1.1	0.77
C (aromatic)	1.1	5.1
N	3.6	-
N (in ammonia)	0.9	-
O	5.9	-
O (in alcohol)	3.0	-
F	10.3	-
Cl	19.3	16.3
Br	22.1	19.2
I	28.3	24.5
P	12.7	-
S	14.3	-
Triple bond	13.9	16.0
Double bond	8.0	8.6
3-membered ring	4.5	-
4-membered ring	3.2	-
5-membered ring	1.8	-
6-membered ring	0.6	-
OH (alcoholic)	-	10.5
OOH (carboxyl)	-	23.2

WLF 변수들과[20] 자유 부피 변수들은[21] 문헌에서 찾을 수 있으며 Table 2에 요약되어 있다.

2.3.3. χ

Flory-Huggins 상호 작용 변수 χ 는 많은 고분자/용매 계에 대해서 문헌에[23, 24] 수록되어 있다. 또한 χ 값은 평형 상태에서의 용해도 데이터로부터 다음과 같은 Flory-Huggins식을 사용하여 구할 수 있다.

$$\frac{P_1}{P_1^0} = \phi_1 \exp(\phi_2 + \chi \phi_2^2) \quad (21)$$

여기서 P_1 과 P_1^0 은 각각 용매의 증기압과 포화 증기압이다.

2.3.4. K_{11}/γ_1 와 $K_{21}-T_{g1}$

1921년에 Vogel은[25] 점도의 온도 의존성을 설명하는 실험식을 제안하였다. 그로부터 30년 후에 Doolittle은[26] 점도가 계의 자유 부피의 양과 관련이 있다고 가정하고, 자유 부피 개념을 사용하여 Vogel식을 유도하였다. Doolittle의 식을 Vrentas와 Duda의 용어를 사용하여 나타내면 다음과 같다.

$$\ln \eta_1 = \ln A_1 + \frac{(\gamma_1 \hat{V}_1^*/K_{11})}{(K_{21} - T_{g1}) + T} \quad (22)$$

여기에서 η_1 은 용매의 점도이고 A_1 은 지수 앞자리 인자이다. 따라서, K_{11}/γ_1 와 $K_{21}-T_{g1}$ 은 용매의 점도-온도 데이터를 사용하여 식(22)의 비선형 회귀 해석으로부터 구할 수 있다. 만약 점도 데이터를 문헌에서 찾을 수 없을 때에는 점도-온도 데이터를 예측하여서 사용할 수 있다[27]. 한편, 핵자기 공명 실험에서 구해진 ¹³C T₁ 이완 데이터로부터 용매의 자유 부피 변수들을 역시 구할 수 있다는 것이 최근의 연구에서 알려졌다[28, 29]. 많은 용매의 경우에 자유 부피 변수들을 문헌에서[21] 찾을 수 있으며 Table 3에 요약되어 있다.

2.3.5. D_0 와 E

지금까지 7개의 자유 부피 변수들을 구하는 방법을 살펴보았다. 확산 계수를 온도와 농도의 함수로 correlation하기 위해서는 주어진 확산 계수 데이터를 사용하여 식(17)의 비선형 회귀 분석으로부터 주어진 데이터를 가장 잘 표현하는 나머지 세 변수들 (D_0 , E , 그리고 ξ)의 값을 구하면 된다. 그러나 확

Table 2. Polymer Free-Volume Parameters

Polymer	\bar{V}_2^*	$K_{12}/\gamma_2 \times 10^4$	$K_{22}-T_{g2}$	$\alpha \times 10^5$	T_{g2}
Poly(α -methylstyrene)	0.859	5.74	-395.7		445
Polybutadiene, cis-trans ^a	0.954	6.10	-111.5		172
Polybutadiene, high cis ^b	0.954	6.12	-101.4		161
Polycarbonate	0.732	5.64	-362.7		418
Poly(dimethyl siloxane)	0.905	9.32	-81.0		150
Poly(ethyl methacrylate)	0.915	3.40	-269.5	7.77	335
Poly(ethylene-co-propylene) ^c	1.005	8.17	-175.3	12.50	216
Polyethylstyrene	0.956	4.49	-286.9		355
Polyisobutylene	1.004	2.51 ^d	-100.6 ^d		205
Poly(isopropyl acrylate)	0.819	5.44	-208.4		262
Poly(methyl acrylate)	0.748	3.98	-231.0	10.38	276
Poly(methyl methacrylate) ^e	0.788	3.05	-301.0	6.76 ^f	381
Polypropylene ^c	1.005	5.02	-205.4		253
Poly(propylene oxide)	0.852	9.52	-174.0		198
Poly(<i>p</i> -methylstyrene)	0.860	5.18	-330.0		348
Polystyrene	0.850	5.82	-327.0	7.19	373
Poly(vinyl acetate)	0.728	4.33	-258.2	10.23	305
Butyl rubber	1.004	2.39	-96.4		205
Natural rubber	0.963	4.64	-146.4		200
Neoprene	0.708	3.91	-163.3		228

^aCis : trans : vinyl = 43 : 50 : 7. ^bCis : trans : vinyl = 96 : 2 : 2. ^cEthylene : propylene = 56 : 44 (by mole).

^dAnother set of values are also possible ($K_{12}/\gamma_2 = 4.42 \times 10^{-4}$, $K_{22}-T_{g2} = -134.6$)

^eAtatic. ^fDifferent studies²² suggested $\alpha = 4.61 \times 10^{-3}$, so that some ambiguity regarding this value exists.

산 계수를 예측하기 위해서는 이들 변수들도 모두 확산 계수 데이터를 사용하지 않고 구해야 한다.

1972년에 Dullien은[30] 순수 용매의 자기 확산 계수를 구하는 식을 제안하였다. 이 식과 $\omega_1=1$ 에서의 Vrentas-Duda 자유 부피식을 결합하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\ln \left(\frac{0.124 \times 10^{-16} \bar{V}_c^{2/3} RT}{\eta_1 M_1 \bar{V}_1} \right) = \ln D_0 - \frac{E(\omega_1 \rightarrow 1)}{RT} - \frac{\gamma_1 \bar{V}_1^* / K_{11}}{K_{21} - T_{g1} + T} \quad (23)$$

여기에서 \bar{V}_c 은 용매의 임계 몰 부피이다. 용매의 자유 부피 변수들(K_{11}/γ_1 와 $K_{21}-T_{g1}$)은 앞에서 이

미 구했으므로 순수 용매의 점도와 단위 질량당 부피 데이터를 사용하여 식(23)의 비선형 회귀 분석으로부터 D_0 와 $E(\omega_1 \rightarrow 1)$ 을 구할 수 있다. 식(23)에 의하면 D_0 은 용매의 성질을 나타내는 변수이며 고분자의 종류에는 무관하다. 만약 E 가 용매의 농도에 영향을 크게 받지 않는 변수라고 가정하면 $E(\omega_1 \rightarrow 1)$ 값을 전체 농도 범위에 걸쳐서 사용할 수 있다. 그러나 이렇게 구해진 $E(\omega_1 \rightarrow 1)$ 값이 용매들 사이에 별로 차이가 없고 확산 실험에서 얻어진 E 값보다 매우 작다는 것이 최근에 알려졌다[21]. 따라서, 확산 계수를 예측할 때에는 편이상 $E(\omega_1 \rightarrow 1)$ 값을 0으로 놓고 D_0 값만 식(23)으로부터 구할 수 있다.

2.3.6. ξ

마지막으로 ξ 값을 구하는 방법에 대해서 알아보도록 하겠다. ξ 은 용매 도약 단위의 임계 몰 부피와 고분자 도약 단위의 임계 몰 부피의 비를 나타내는 변수이다. 만약 어떤 용매 한 분자가 한 도약 단위를 구성한다면 이런 용매들에 대해서는 식(4)를 다음과 같이 바꿔 쓸 수 있다.

$$\xi = \frac{\bar{V}_1^{\circ}(0)}{\bar{V}_{2j}^*} = \frac{\bar{V}_1^* M_1}{\bar{V}_2^* M_2} \quad (24)$$

여기에서 $\bar{V}_1^{\circ}(0)$ 은 절대 0도에서의 용매의 몰 부피이다. 만약 고분자/용매의 2성분 계에서 고분자의 도약 단위의 크기 \bar{V}_{2j}^* 가 용매의 종류와 무관하다고 가정하면 ξ 와 $\bar{V}_1^{\circ}(0)$ 사이에는 다음과 같은 선형 관계가 있다[31].

$$\xi = \alpha \bar{V}_1^{\circ}(0) \quad (25)$$

여기에서 $\alpha (= 1 / \bar{V}_{2j}^*)$ 은 상수이고 여러 고분자/용매계의 확산 계수 데이터로부터 구할 수 있다. 특정 고분자에 대해서 α 값이 알려져 있으면 용매 한 분자가 도약 단위인 어떤 용매가 그 분자에 확산될 때 ξ 값을 식(25)로부터 구할 수 있다. 여러 고분자의 α 값이 계산되었으며 Table 2에 수록되어 있다.

만약 특정 고분자에 대한 α 값이 알려져 있지 않으면 다른 방법을 사용해서 ξ 값을 계산해야 한다. 여러 확산 실험 결과로부터 \bar{V}_{2j}^* 와 고분자의 유리 전이 온도 사이에는 다음과 같은 선형 관계가 있다는 것이 최근에 알려졌다[32, 33].

$$\begin{aligned} \bar{V}_{2j}^* (\text{cm}^3/\text{mole}) &= 0.0925 T_{g2}(K) + 69.47 \\ &\quad (T_{g2} < 295K) \\ &= 0.6224 T_{g2}(K) - 86.95 \\ &\quad (T_{g2} \geq 295K) \end{aligned} \quad (26)$$

따라서, 고분자의 유리 전이 온도를 알고 있으면 식(26)으로부터 고분자의 도약 단위의 크기를 구할 수 있고 이 값을 식(24)에 대입하여 ξ 값을 구할 수 있다. 비록 몇 식이 많은 검증용 거치지 않지만 최소한 순수한 고분자와 용매의 성질로부터 고분자/ 용매 2성분계의 확산 계수를 예측하는 것은 가능케 해준다.

Table 3. Solvent Free-Volume Parameters

Solvent	\bar{V}_1^*	$K_{11}/\gamma_1 \times 10^3$	$K_{21} - T_{g1}$	$D_0 \times 10^3$	T_{g1}
Acetic Acid	0.773	0.68	-22.28	10.20	-
Acetone	0.943	1.86	-53.33	3.60	-
Benzene	0.901	1.51	-94.32	4.47	131
n-Butylbenzene	0.944	2.28	-126.45	1.48	124
sec.-Butylbenzene	0.944	2.15	-130.64	1.74	129
Carbon Tetrachloride	0.469	0.85	-101.93	2.52	129
Chloroform	0.510	0.71	-29.43	4.07	133
Cumene	0.937	2.98	-127.93	1.00	125
Cyclohexane	1.008	3.02	-157.81	2.01	80
Cyclohexanol	0.882	0.73	-166.09	24.66	-
cis-Decalin	0.928	1.09	-100.59	3.40	-
trans-Decalin	0.928	0.96	-68.43	4.57	-
n-Decane	1.082	1.22	-55.14	5.22	-
Di(n-butyl)phthalate	0.737	0.83	-155.60	2.94	-
Di(isobutyl)phthalate	0.737	1.26	-194.06	1.12	188
Di(methyl)phthalate	0.609	1.29	-197.71	1.02	206
n-Dodecane	1.070	1.05	-57.96	6.13	-
Ethylbenzene	0.928	2.22	-100.81	1.54	111
Ethylene Glycol	0.779	0.75	-139.38	8.82	-
Formic Acid	0.715	1.81	-117.94	5.10	-
n-Heptadecane	1.050	0.81	-54.49	7.25	-
n-Heptane	1.115	1.83	-55.42	3.43	84
n-Hexadecane	1.053	0.83	-53.66	7.33	-
n-Hexane	1.133	1.96	-41.08	3.50	70
2-Hexanol	0.990	1.35	-154.36	11.64	-
n-Hexylbenzene	0.954	2.87	-162.46	0.88	-
Methanol	0.961	1.17	-48.41	8.75	108
Methyl Acetate	0.855	1.25	-38.50	5.23	109
Methyl Ethyl Ketone	0.997	0.73	59.63	16.04	-
Naphthalene	0.813	0.94	-78.28	4.30	-
n-Nonane	1.091	1.35	-54.72	5.01	-
n-Octane	1.102	1.52	-51.98	3.67	85
n-Pentadecane	1.057	0.88	-56.83	6.87	-
n-Pentane	1.158	2.41	-38.89	3.11	64
n-Pentylbenzene	0.950	2.97	-160.38	1.02	128
n-Propylbenzene	0.937	2.44	-124.11	1.40	122
1,2-Propylene Glycol	0.815	0.59	-144.24	31.06	-
Styrene	0.899	1.20	-68.92	5.52	-
n-Tetradecane	1.060	0.94	-58.99	6.46	-
Tetraline	0.861	1.29	-115.08	2.68	-
n-Tridecane	1.064	0.98	-57.39	6.42	-
Toluene	0.917	2.20	-102.72	1.87	117
n-Undecane	1.075	1.15	-68.15	6.11	-
Water	1.071	2.18	-152.29	8.55	-
o-Xylene	1.049	1.29	-53.45	4.97	126
p-Xylene	1.049	0.76	41.65	37.37	-

2.4. 민감도 조사(Sensitivity analysis)

Vrentas-Duda 자유 부피 이론에서 사용되는 여러 변수들중 어떤 변수가 확산 계수의 예측에 큰 영향을 미치는 지 알아보기 위한 민감도 조사가 최근에 행해졌다[21]. 이 조사에 의하면 D_0 , K_{11}/γ_1 , $K_{21}-T_{g1}$, K_{12}/γ_2 , 그리고 $K_{22}-T_{g2}$ 의 경우에는 이들 변수의 값이 증가하면 예측된 확산 계수의 값도 증가한 반면, V_1^* , V_2^* , ξ , 그리고 χ 등의 경우에는 변수값이 증가함에 따라 예측값이 오히려 감소하였다. 식(2)에서 V_2^* 와 ξ 는 서로 이웃하기 때문에 이들 변수가 예측된 확산 계수에 미치는 영향은 같았다.

D_0 을 제외한 모든 변수들은 용매 농도가 변함에 따라 민감도도 함께 변하였다. V_1^* , K_{11}/γ_1 , 그리고 $K_{21}-T_{g1}$ 와 같은 용매 자유 부피 변수들과 χ 는 순수 고분자 극한($\omega_1=0$)에서는 확산 계수에 영향을 주지 않았고 용매 농도가 증가함에 따라 그 영향이 증가하였다. 확산 계수의 예측값에 대한 χ 의 영향은 $\omega_1=0.2$ 까지는 미미하였으며 그 후에 증가한 반면, V_1^* 의 경우에는 특정 농도까지는 빨리 증가하다가 그 이후에는 변하지 않았다. K_{11}/γ 와 $K_{21}-T_{g1}$ 의 경우에는 보다 흥미로운 결과를 보였는데 이들 변수들은 $\omega_1=0.1$ 근처에서 가장 영향이

컸으며 이보다 큰 농도에서는 그 영향이 서서히 감소하였다. V_2^* , K_{12}/γ , 그리고 $K_{22}-T_{g2}$ 와 같은 고분자 자유 부피 변수들과 ξ 의 경우에는 순수 고분자 극한에서는 확산 계수의 예측에 큰 영향을 미쳤으나 용매 농도가 증가함에 따라 그 영향이 서서히 감소하였다.

전반적으로 V_1^* , V_2^* , K_{11}/γ_1 , 그리고 ξ 등이 광범위한 농도 범위에 걸쳐서 확산 계수의 예측에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러나 V_1^* 와 V_2^* 는 균 기어법으로 최소한의 오차 범위에서 비교적 정확하게 계산할 수 있는 변수들이기 때문에 확산 계수는 K_{11}/γ_1 와 ξ 의 변화에 가장 민감하다고 할 수 있다.

2.5. 확산 계수의 예측

어떤 고분자/용매 계의 확산 계수를 예측할 때에는 2.4.절에서 행해진 민감도 조사의 결과를 염두에 두어야 한다. 다시 말하면 관심있는 농도 범위에 따라서 예측에 큰 영향을 미치는 변수들이 달라질 수 있다. 2.3.절에서 설명한 방법들을 사용하여 poly(vinyl acetate)/toluene[34], polystyrene/toluene[35], 그리고 polystyrene/benzene[36]의 세 고분자/용매 계에 대해서 확산 계수를 예측하여 보았다. 예측된

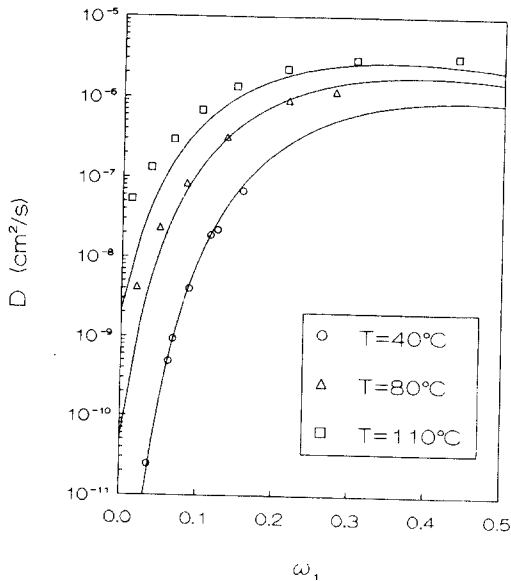


Fig. 2. Experimental data³⁴ and theoretical predictions for poly(vinyl acetate)/toluene mutual diffusion coefficients.

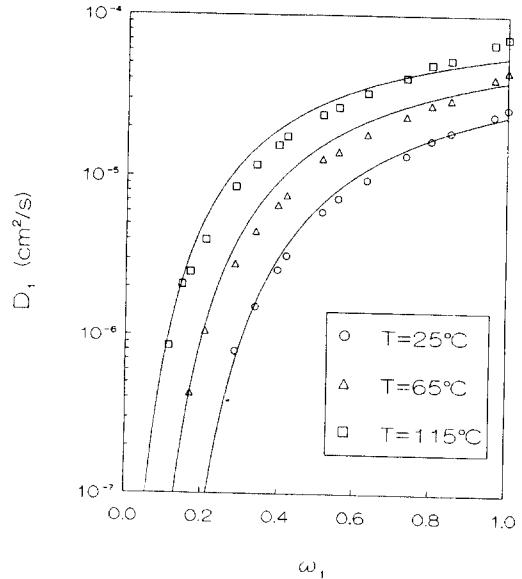


Fig. 3. Experimental data³⁵ and theoretical predictions for self-diffusion coefficients of toluene in polystyrene.

결과가 그림 2-4에 나타나 있으며, 예측에 사용한 변수들의 값이 Table 4에 수록되어 있다. 모든 경우에 실험값과 예측값이 잘 일치하였다. Polystyrene의 경우에는 일부 데이터가 고분자의 유리 전이 온도보다 낮은 실험 온도에서 얻어졌으나 예측값과 잘 맞는 것으로 보아 실험 온도가 혼합물의 유리 전이 온도(T_{gm})보다는 높았던 것으로 추정할 수 있다.

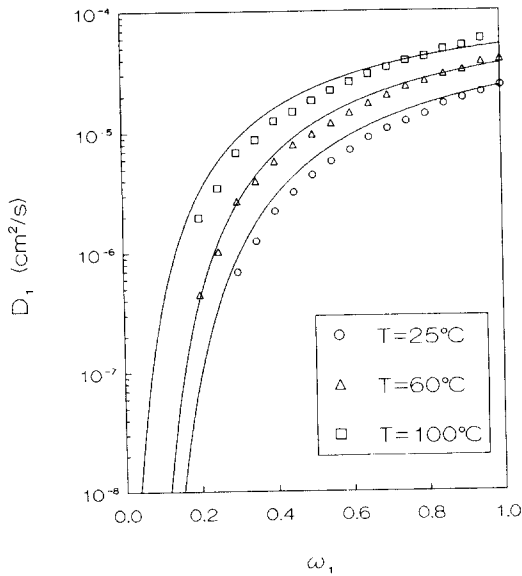


Fig. 4. Experimental data³⁶ and theoretical predictions for self-diffusion coefficients of benzene in polystyrene.

Table 4. Parameters Used in Diffusion Coefficient Predictions^a

Parameter	PVAc/ Toluene	PS/Toluene	PS/Benzene
\hat{V}_1^*	0.917	0.917	0.901
\hat{V}_2^*	0.728	0.850	0.850
K_{11}/γ_1 (cm ³ /g-K)	2.20×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.51×10^{-3}
$K_{21}-T_{g1}$ (K)	-102.72	-102.72	-94.32
K_{12}/γ_2 (cm ³ /g-K)	4.33×10^{-4}	5.82×10^{-4}	5.82×10^{-4}
$K_{21}-T_{g1}$ (K)	-258.2	-327.0	-327.0
D_0 (cm ² /s)	1.87×10^{-4}	1.87×10^{-4}	4.47×10^{-4}
ξ	0.86	0.61	0.51
χ	0.393	-	-
E (cal/mole)	0	0	0

^aAbbreviations : PVAc, poly(vinyl acetate) ; PS, polystyrene.

3. Vrentas-Duda 자유 부피 이론 ($T < T_{gm}$ 일 때)

고무상 고분자가 냉각되면 고분자 사슬의 움직임이 제한되므로 고분자의 이완 속도가 냉각 속도보다 느려진다. 이러한 결과로 얻어지는 비평형 상태를 유리 상태(glassy state)라고 하며 고무 상태(rubbery state)와는 유리 전이 온도으로써 구분되어진다. 고분자가 유리 전이 온도보다 낮은 온도로 냉각되면 고분자안에 평형 상태에서보다 많은 양의 공간 자유 부피가 생긴다. 따라서, 용매가 유리상 고분자(glassy polymer)에 확산되어 갈 때 고분자/용매 혼합물의 단위 질량당 평균 공간 자유 부피를 나타내는 식(3)은 다음과 같이 수정되어진다[37].

$$\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = \omega_1 \frac{K_{11}}{\gamma_1} (K_{12} + T - T_{g1}) + \omega_2 \frac{\hat{V}_{FH2g}}{\gamma_2} \quad (27)$$

$$\hat{V}_{FH2g} = \hat{V}_2^*(T_{g2}) [f_{H2}^g - \omega_1 A (\alpha_2 - \alpha_{2g} + \alpha_{c2g} - \alpha_{c2}) + (\alpha_{2g} - \alpha_{c2g})(T - T_{g2})] \quad (28)$$

$$f_{H2}^g = \alpha_2 K_{22} \quad (29)$$

$$\alpha_{c2} = \frac{\ln \left[\frac{\hat{V}_2^*(T_{g2})(1 - f_{H2}^g)}{\hat{V}_2^*(0)} \right]}{T_{g2}} \quad (30)$$

$$\gamma_2 = \frac{\hat{V}_2^*(T_{g2})\alpha_2}{K_{12}/\gamma_2} \quad (31)$$

여기에서 \hat{V}_{FH2g} 은 고분자/용매 혼합물의 유리 전이 온도보다 낮은 온도에서의 유리상 고분자의 단위 질량당 공간 자유 부피, $\hat{V}_2^*(T_{g2})$ 은 고분자 유리 전이 온도에서의 순수 액체 상태 고분자의 단위 질량당 부피, f_{H2}^g 은 고분자 유리 전이 온도에서의 공간 자유 부피의 분율, α_2 와 α_{2g} 는 각각 액체 상태 고분자와 유리상 고분자의 열 팽창 계수, 그리고 α_{c2} 와 α_{c2g} 는 각각 액체 상태 고분자와 유리상 고분자의 점유 부피와 틈새 자유 부피의 합인 열 팽창 계수이다. 위의 식의 유도에서 고분자/용매 혼합물의 유리 전이 온도(T_{gm})은 고분자의 유리 전이 온도와 다음과 같은 선형 관계가 있다고 가정하였다.

$$T_{gm} = T_{g2} - A\omega_1 \quad (32)$$

여기에서 A 는 용매의 종류에 따라 변하는 상수이다.

한편, 매우 적은 양의 용매가 유리상 고분자에 확산되는 경우($\omega_1 \rightarrow 0$)에는 식(28)는 다음과 같이 보다 간단한 형태로 쓸 수 있다[38].

$$\hat{V}_{FHg} = K_{12}(K_{22} + \lambda[T - T_{g2}]) \quad (33)$$

$$\lambda = 1 - \frac{(a_2 - a_{2g}) \hat{V}_2^o(T_{g2})}{\gamma_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma_2} \right)} \quad (34)$$

따라서, 이러한 극한에서 용매의 자기 확산 계수는 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$D_1 = D_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\hat{V}_2^* \xi}{\left(\frac{K_{12}}{\gamma_2}\right)(K_{22} + \lambda[T - T_{g2}])}\right) \quad (35)$$

윗식은 매우 적은 양의 용매가 유리상 고분자에 확산되어갈 때 유리 전이 온도의 영향은 변수 λ 로 설명할 수 있고 λ 는 유리 상태에서 추가로 형성된 공간 자유 부피의 양을 나타낸다는 것을 제안하고 있다. 식(35)에서 λ 를 제외한 다른 변수는 액체 상태 고분자에서의 확산을 설명할 때 사용하던 것과 동일하다.

4. 다성분계 확산

용매 1(성분 1)과 용매 2(성분 3)가 고무상 고분자(성분 2)에 확산되는 경우에 용매의 자기 확산 계수는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[39].

$$D_1 = D_{o1} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(\hat{V}_1^* \omega_1 + \hat{V}_2^* \xi_{12} \omega_2 + \hat{V}_3^* \left(\frac{\xi_{12}}{\xi_{23}}\right) \omega_3)}{\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma}}\right) \quad (36)$$

$$D_3 = D_{o3} \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(\hat{V}_1^* \left(\frac{\xi_{23}}{\xi_{12}}\right) \omega_1 + \hat{V}_2^* \xi_{23} \omega_2 + \hat{V}_3^* \omega_3)}{\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma}}\right) \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = & \omega_1 \left(\frac{K_{11}}{\gamma_1}\right) (K_{21} - T_{g1} + T) \\ & + \omega_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma_2}\right) (K_{22} - T_{g2} + T) \\ & + \omega_3 \left(\frac{K_{13}}{\gamma_3}\right) (K_{23} - T_{g3} + T) \end{aligned} \quad (38)$$

한편, 3성분계의 상호 확산의 경우에는 확산 Flux는 농도 구배와 다음과 같은 관계가 있다[40].

$$j_1 = -D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} - D_{13} \frac{\partial \rho_3}{\partial x} \quad (39)$$

$$j_3 = -D_{31} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} - D_{33} \frac{\partial \rho_3}{\partial x} \quad (40)$$

여기에서 j_i 은 i 성분의 부피 평균 속도에 대한 질량 확산 Flux이고, ρ_i 은 i 성분의 질량 밀도이다. 순수 고분자 극한($\omega_2 \rightarrow 1$)에서는 4개의 상호 확산 계수는 용매의 자기 확산 계수와 다음과 같은 관계가 있다[40].

$$\begin{aligned} D_{11} & \rightarrow D_1 \\ D_{13} & \rightarrow 0 \\ D_{31} & \rightarrow 0 \\ D_{33} & \rightarrow D_3 \end{aligned}$$

순수 고분자 극한에서는 주 확산 계수(D_{11} , D_{33})가 부 확산 계수(D_{13} , D_{31})보다 매우 크고 두 용매의 자기 확산 계수와 비슷하다. 따라서 고분자에서 적은 양의 용매를 제거하는 devolatilization 같은 공정에서는 용매들의 자기 확산 계수를 사용하여 문제를 해석할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 재정지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
2. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1 (1961).
3. P. B. Macedo and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
4. H. S. Chung, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1362 (1966).
5. H. L. Frisch, D. Klempner and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **4**, 237 (1971).
6. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **15**, 403 (1977).
7. J. S. Vrentas and J. L. Duda, *J. Polym. Sci.:*

- Polym. Phys. Ed.*, **15**, 417 (1997).
8. C. W. Paul, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 425 (1983).
 9. H. L. Frisch and S. A. Stern, *CRC Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci.*, **11**, 123 (1983).
 10. M. Litt, *J. Rheol.*, **30**, 853 (1986).
 11. F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience, New York (1962).
 12. R. J. Bearman, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1961 (1961).
 13. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
 14. J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, *Macromolecules*, **26**, 6129 (1993).
 15. R. N. Haward, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C4**, 191 (1970).
 16. S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, 1786 (1927).
 17. W. Biltz, *Rauchemie der Festen Stoffe*, Voss, Leipzig (1934).
 18. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
 19. J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju and H. T. Liu, *AIChE J.*, **28**, 279 (1982).
 20. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd. Ed., Wiley, New York (1980).
 21. S. U. Hong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2536 (1995).
 22. S. T. Ju, H. T. Liu, J. L. Duda and J. S. Vrentas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3735 (1981).
 23. C. J. Sheehan and A. L. Bisio, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 149 (1966).
 24. R. A. Orwoll, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 451 (1977).
 25. H. Vogel, *Z. Physik*, **22**, 645 (1921).
 26. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951).
 27. S. U. Hong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 501 (1997).
 28. J. M. Zielinski, A. J. Benesi and J. L. Duda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2146 (1992).
 29. S. U. Hong, A. J. Benesi and J. L. Duda, *Polym. Int.*, **39**, 243 (1996).
 30. F. A. L. Dullien, *AIChE J.*, **18**, 62 (1972).
 31. S. T. Ju, J. L. Duda and J. S. Vrentas, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 330 (1981).
 32. J. M. Zielinski and J. L. Duda, *AIChE J.*, **38**, 405 (1992).
 33. S. U. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 833 (1996).
 34. S. T. Ju, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park (1981).
 35. S. Pickup and F. D. Blum, *Macromolecules*, **22**, 3961 (1989).
 36. R. Kosfeld and L. Zumkley, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **83**, 392 (1979).
 37. J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, *Macromolecules*, **20**, 5570 (1994).
 38. J. S. Vrentas and C. M. Vrentas, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **30**, 1005 (1992).
 39. J. S. Vrentas, J. L. Duda and H. C. Ling, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**, 459 (1984).
 40. J. S. Vrentas, J. L. Duda and H. C. Ling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4499 (1985).