

CCIGC 기법을 사용한 SBS/cyclic solvent 시스템에서의 확산계수 측정 및 해석

김지의 · 홍성욱[†]

한밭대학교 화학생명공학과
(2013년 11월 19일 접수, 2014년 1월 7일 심사, 2014년 1월 8일 채택)

Measurement and Analysis of Diffusivity for SBS/cyclic Solvent Systems Using CCIGC Technique

Jui Kim and Seong Uk Hong[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University
(Received November 19, 2013; Revised January 7, 2014; Accepted January 8, 2014)

많은 고분자 공정에서 고분자에서의 유기 용매와 같은 저분자 물질의 확산은 중요하다. 고분자에서의 저분자 물질의 이동은 중합 반응기의 효율성과 제조된 고분자의 특성을 결정한다. 공정을 설계하고 최적화하는데 중요한 물성값은 고분자/용매 상호확산 계수이다. 용매의 농도가 매우 낮은 무한희석 상태에서의 고분자/용매 계의 무한확산계수를 측정하기 위해서 capillary column inverse gas chromatography (CCIGC) 기법이 흔히 사용된다. 이 기법을 사용하면 비교적 짧은 시간에 확산계수와 분배계수를 측정하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 CCIGC 기법을 사용해서 styrene/butadiene/styrene (SBS) 블록 공중합체에서 환형 구조를 가지는 용매의 확산계수와 분배계수를 다양한 온도 범위에서 측정하였다.

In many polymer processing operations, the diffusion of small molecules in polymeric materials plays an important role. The fundamental physical property required to design and optimize processing operations is the mutual diffusion coefficient. To investigate the transport properties of polymer/solvent systems at infinite dilution, capillary column inverse gas chromatography (CCIGC) is often employed. In this study, diffusion and partition coefficients of cyclic solvents in styrene/butadiene/styrene (SBS) block copolymer were measured over a wide temperature range using the CCIGC technique.

Keywords: diffusion coefficient, free-volume theory, SBS block copolymer

1. 서 론

많은 고분자 공정에서 고분자에서의 유기 용매와 같은 저분자 물질의 확산은 중요하다. 고분자에서의 저분자 물질의 이동은 중합 반응기의 효율성과 제조된 고분자의 특성을 결정한다. 저분자 물질의 이동에 영향을 받는 고분자 공정에는 (1)휘발성 유기용매 제거, (2)가스제 혼합, (3)필름 및 폼 제조, (4)코팅 등이 있다. 이러한 공정에서 중요한 물성은 고분자/용매 상호확산 계수이다. 이 물성값은 자기확산계수와 열역학적 인자의 상반되는 기여로 인하여 특정한 농도에서 최대값을 갖는 것으로 알려져 있으며, 자유부피이론을 사용해서 온도와 농도의 함수로 해석하는 것이 가능하다[1].

유한 농도에서의 확산계수를 측정하는 방법에는 gravimetric sorption balance, FTIR, NMR 등이 있다. 하지만 이 방법을 사용해서는 고분자 제조 시 소량의 잔여 유기 용매를 제거하는 devolatilization 공정에

서 필수적인 무한희석 확산계수의 측정이 어렵다. 용매의 농도가 매우 낮은 무한희석 상태에서의 고분자/용매 계의 무한확산계수를 측정하기 위해서는 capillary column inverse gas chromatography (CCIGC) 기법이 흔히 사용된다[2-7]. 이 기법은 용매 분자가 고분자 고정상과 기체 이동상에 분배되는 것에 기초한다. CCIGC 실험에서는 미량의 용매를 컬럼 주입구에 주입하면 캐리어 가스에 의해서 컬럼 내부로 퍼진다. 용매가 컬럼을 이동하면서 다양한 물질전달 저항이 발생하며 피크의 너비가 커진다. 피크의 너비가 커지는데 기여하는 중요한 현상은 기체 이동상에서의 축 방향 확산과 고분자 정지상에서의 물질전달 저항이다. 이 기법을 사용하면 비교적 짧은 시간에 확산계수와 분배계수를 측정하는 것이 가능하다.

한편, styrene/butadiene/styrene (SBS) 블록 공중합체는 대표적인 열가소성 고무(thermoplastic elastomer)로서 신발 밑창, 타이어 등과 같이 다양한 용도로 사용되지만 유기 용매의 확산도에 대한 데이터는 매우 적다. 또한, SBS는 두개의 유리전이온도를 가지는데 유리전이온도 근처에서의 유기 용매의 확산도에 대한 데이터는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 CCIGC 기법을 사용해서 styrene/butadiene/styrene (SBS) 블록 공중합체에서 다양한 용매의 확산계수와 분배계수를 80~120 °C의 온도 범위에서 측정하였다.

[†] Corresponding Author: Hanbat National University, Department of Chemical and Biological Engineering, Yuseong-gu Daejeon, 305-719, Korea.
Tel: +82-42-821-1526 e-mail: suhong@hanbat.ac.kr

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

고분자로는 Aldrich에서 구입한 styrene/butadiene/styrene (SBS) 블록 공중합체(Polystyrene 분율= 30%, MW= 170,000 g/mol, $T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$ & $-40\text{ }^\circ\text{C}$)을 사용했으며, 용매로는 Aldrich에서 구입한 벤젠, 톨루엔, 사이클로헥산, 메틸 사이클로헥산(MCH)를 사용하였다.

2.2. 확산계수 측정

기체 크로마토그래피로는 FID detector와 split/splitless 인젝터가 장착된 Hewlett Packard 6890N을 사용하였으며, capillary column은 미국 펜실바니아 주립대학교에서 제작하였다. column의 길이는 19 m이었고, 내경은 530마이크론, 코팅 두께는 3마이크론이었다. 마커 가스로는 메탄을 사용하였다. 실험은 80~120 $^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 실시하였다.

3. 이론적 배경

3.1. Capillary Column Inverse Gas Chromatography (CCIGC) Model

Pawlisch *et al.*[9]은 capillary column을 내벽에 고분자가 코팅된 원주형 튜브로 간주하고 적절한 초기 및 경계조건을 사용하여 기체상과 고분자상에 있는 용매에 대한 연속방정식을 풀었다. 그 결과 라플라스 도메인에서 컬럼 출구에서의 농도 프로파일에 대한 다음 식을 얻을 수 있었다.

$$\frac{\bar{C}L}{C_o\nu} = \exp\left(\frac{1}{2\gamma}\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{1}{4\gamma^2} + \frac{s}{\gamma} + \frac{2\sqrt{s}}{\alpha\beta\gamma} \tanh(\beta\sqrt{s})}\right) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{r}{K\tau}, \quad \beta^2 = \frac{\tau^2}{D_{mf}t_c}, \quad \text{and} \quad \gamma = \frac{D_g}{\nu L} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 \bar{C} 은 라플라스 도메인에서 컬럼 출구에서의 농도, C_o 은 입구에서의 펄스의 세기, r 은 고분자-기체 계면에서의 반지름, K 는 분배계수, ν 는 캐리어 가스의 평균 선속도, t_c 는 고분자 필름의 두께, L 은 컬럼의 길이, $t_c (= L/\nu)$ 는 캐리어 가스의 체류 시간, D_g 는 기체상에서의 용매의 확산계수, D_{mf} 는 무한희석 조건에서 고분자상에서의 용매의 확산계수이다.

라플라스 변환의 모멘트 생성 특성을 이용하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

여기에서 μ_1 은 일차 템포랄 모멘트 또는 평균 체류시간이며, μ_2^* 은 2차 센트랄 모멘트 또는 농도 분포의 variance이다.

$$\mu_1 = t_c \left(1 + \frac{2\tau}{r}\right) \quad (3)$$

$$\mu_2^* = t_c^2 \left[\frac{4\tau^3 K}{3t_c D_{mf} r} + \frac{2D_g t_c}{L^2} \left(1 + \frac{2\tau}{r} K\right)^2 \right] \quad (4)$$

3.2. 모델 변수의 계산

CCIGC 모델에서는 moment analysis와 time domain fitting analysis

를 사용해서 모델 변수를 구할 수 있다. 모멘트 분석에서는 μ_1 과 μ_2^* 가 피크의 수치해석적 적분을 통해서 먼저 계산되며 식 (3)을 통해서 K 가 계산된다. 다음에 K 값을 사용해서 식 (4)를 통해 고분자상에서의 용매의 확산계수를 계산한다. 하지만 moment analysis는 피크가 거의 대칭일 경우에만 사용 가능하다.

피크가 비대칭일 경우에는 time-domain fitting analysis를 사용해야 된다. 이 경우에는 fast Fourier transform algorithm과 moment analysis에서 구한 K 와 D_{mf} 를 초기값으로 사용해서 식 (1)의 좌변을 변환한다. 얻어진 농도분포 곡선을 실험결과와 비교하여 오차를 최소화하는 K 와 D_{mf} 를 구한다. 본 연구에서는 이 방법을 사용하였다.

3.3. 확산계수의 Correlation

Vrentas-Duda 자유 부피 이론에 의하면 고분자/용매 상호 확산계수는 다음 식을 사용해서 구할 수 있다[1].

$$D = D_{01} \exp\left(\frac{-(\omega_1 \hat{V}_1^* + \xi \omega_2 \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH} / \gamma}\right) (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi \phi_1) \quad (5)$$

$$\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = \omega_1 \left(\frac{K_{11}}{\gamma_1}\right) (K_{21} - T_{g1} + T) + \omega_2 \left(\frac{K_{12}}{\gamma_2}\right) (K_{22} - T_{g2} + T) \quad (6)$$

여기에서, D_{01} 은 pre-exponential factor, σ_i 은 동일한 자유 부피가 여러 분자에 의해서 사용되기 때문에 도입된 중첩인자, \hat{v}_i^* 은 i 성분이 확산 점프를 하기 위해 필요한 비 기공 자유부피, w_i 는 i 성분의 질량 분율, ϕ_1 은 용매의 부피 분율, ξ 은 용매와 고분자의 점평 단위의 비, K_{11} 과 K_{21} 은 용매의 자유 부피 변수, K_{12} 과 K_{22} 은 고분자의 자유 부피 변수, T_{g1} 은 i 성분의 유리 전이 온도, \hat{v}_{FH}^* 는 홀 자유부피(hole free volume), 그리고 χ 는 Flory-Huggins 고분자/용매 상호작용 인자이다. 무한희석 용매 농도에서는 식 (5)는 다음과 같이 축소된다.

$$D_{mf} = D_{01} \exp\left(\frac{-\xi \hat{V}_2^*}{\frac{K_{12}}{\gamma_2} (K_{22} - T_{g2} + T)}\right) \quad (7)$$

식 (7)에서는 5개 변수(D_{01} , ξ , \hat{v}_2^* , K_{12}/g_2 , and $K_{22}-T_{g2}$)만 구하면 된다. \hat{v}_2^* 은 군 기여법을 사용해서 구할 수 있으며, K_{12}/g_2 와 $K_{22}-T_{g2}$ 은 고분자 점도로부터 구할 수 있다. 마지막으로 D_{01} 과 ξ 는 확산 실험 데이터를 식 (7)을 사용하여 regression함으로써 구할 수 있다.

4. 실험 결과

Figure 1에 95 $^\circ\text{C}$ 에서의 SBS/MCH 시스템의 elution profile과 CCIGC 모델을 사용한 fitting을 비교한 것을 나타내었으며 CCIGC 모델이 잘 적용되는 것을 알 수 있다.

식 (7)에 의하면 $1/K_{22}-T_{g2}+T$ vs. $\ln(D)$ 를 도시하면 직선이 되어야 한다. SBS/solvent 시스템에 대하여 $1/K_{22}-T_{g2}+T$ vs. $\ln(D)$ 를 도시한 결과를 Figures 2-5에 보였다. 그 결과 SBS/toluene과 SBS/cyclohexane 시스템의 경우에는 선형 관계를 유지하지만, SBS/MCH와 SBS/benzene 시스템의 경우에는 단일 직선으로 데이터를 나타낼 수가 없음을 알 수 있다. 그 이유는 각 시스템에 대한 실험 온도의 차이에 기인한다.

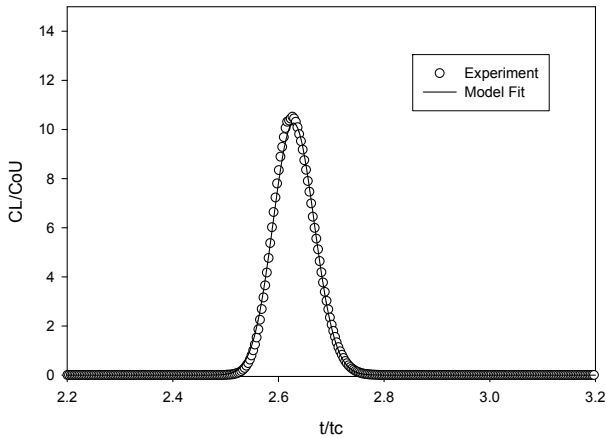


Figure 1. CCIGC experimental result for the SBS/MCH system at 95 °C.

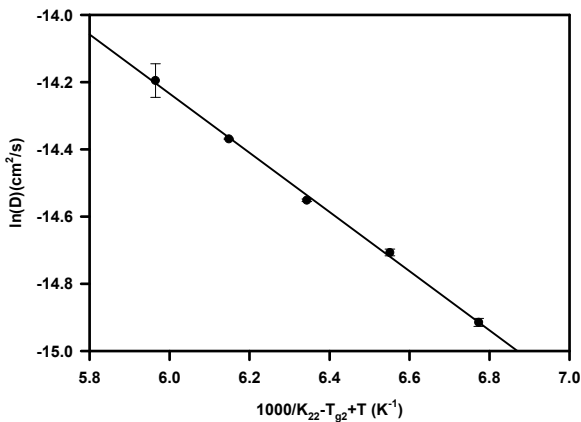


Figure 2. Temperature dependency of the SBS/Toluene system.

본 연구에서 사용한 SBS 고분자의 경우에는 DSC 실험 결과에 의하면 100 °C와 -40 °C에 각각 polystyrene과 polybutadiene에 해당하는 두 개의 유리전이온도가 존재한다.

SBS/toluene의 경우에는 모든 실험을 100 °C 이상의 온도에서 진행하였고, SBS/cyclohexane의 경우에는 모든 실험을 100 °C 이하의 온도에서 진행하였다. 즉, SBS/toluene의 경우에는 모든 실험 온도에서 PS와 PBD 모두 고무상(rubbery state)이었으며, SBS/cyclohexane의 경우에는 모든 실험 온도에서 PS는 유리상(glassy state), PBD는 고무상(rubbery state)이었다. 반면에 SBS/benzene과 SBS/MCH의 경우에는 모든 실험 온도에서 PBD는 고무상(rubbery state)이었지만 PS의 경우에는 실험 온도가 증가할수록 유리상에서 고무상으로 변환되었다. 고분자의 상태 변화에 따라서 기체의 투과도가 변하는 것은 이미 잘 알려진 현상이며[10], 본 실험에서도 같은 결과를 얻었다. CCIGC 실험에 의하면 PS의 유리전이온도는 98~100 °C이며 DSC 실험결과와 잘 일치한다.

고분자가 고무상인 경우($T > T_g$)에는 Vrentas-Duda 자유부피이론을 사용해서 확산계수를 correlation하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 SBS/toluene 시스템이 이 경우에 해당하므로 식 (7)을 사용해서 측정된 확산계수를 해석하였으며, 이에 필요한 자유부피 변수를 Table 1에 나타내었다. \hat{v}_2^* , K_{12}/g_2 ,와 $K_{22}-T_{g2}$ 은 문헌에 있는 값을 사용하였으며 [11,12], D_{01} 와 ξ 는 Figure 2의 기울기와 절편으로부터 구하였다.

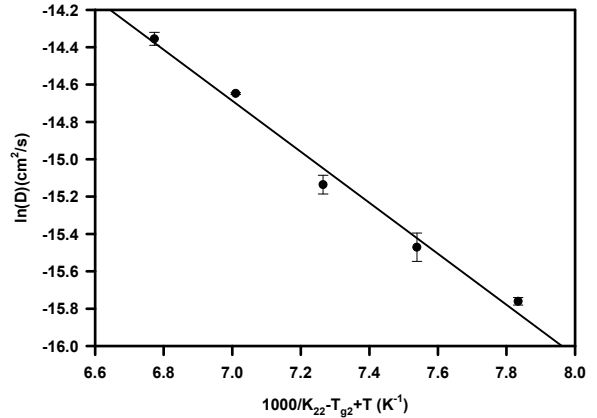


Figure 3. Temperature dependency of the SBS/Cyclohexane system.

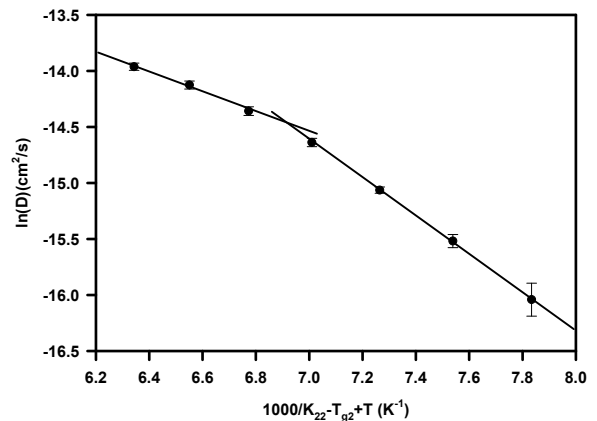


Figure 4. Temperature dependency of the SBS/Benzene system.

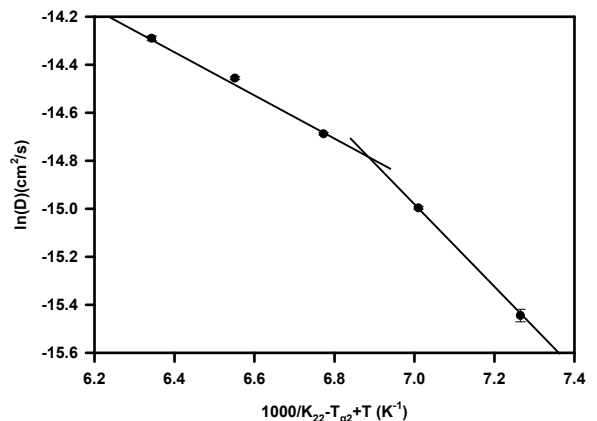


Figure 5. Temperature dependency of the SBS/MCH system.

Table 1의 자유부피 변수와 식 (7)을 사용하면 100 °C 이상의 다양한 온도에서 무한희석 확산 계수 D_{inf} 를 계산하는 것이 가능해진다.

한편, Flory-Huggins 고분자/용매 상호작용 인자인 χ 는 CCIGC 실험에서 구한 분배계수 K 값으로부터 다음 식을 사용해서 구할 수 있다 [8].

Table 1. Free Volume Parameters for the SBS/Toluene System

Parameter	
\hat{v}_2^*	0.923
K_{12}/γ_2 (cm ³ /g-K)	9.85×10^{-4}
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	-225.5
ξ	0.94
D_{01} (cm ² /s)	1.29×10^{-4}

Table 2. K and χ Values for SBS/Solvent Systems

T(°C)	SBS/MCH		SBS/Toluene	
	K	χ	K	χ
90	79.3 ± 0.1	0.326		
95	69.8 ± 0.1	0.311		
100	61.8 ± 0.1	0.296	114.5 ± 0.1	0.153
105			99.9 ± 0.1	0.144
110			87.4 ± 0.1	0.140

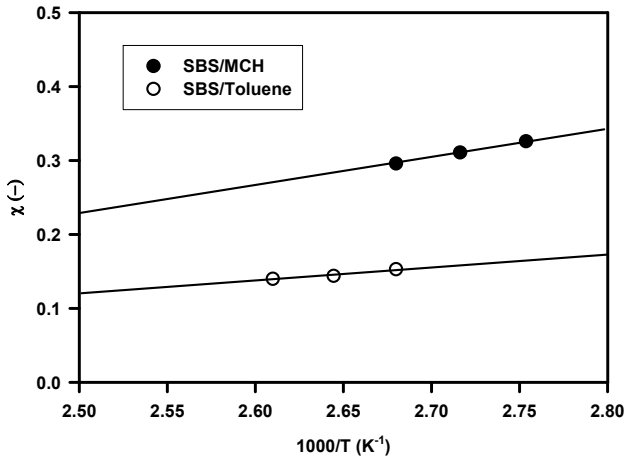


Figure 6. Temperature dependency of the Flory-Huggins interaction parameter.

$$\chi = \ln \Omega_1^\infty + \ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) - 1 \tag{8}$$

$$\Omega_1^\infty = \frac{\rho_2 RT}{K P_1^0 M_1} \exp \left[\frac{P_1^0 (\bar{V}_1 - B_{11})}{RT} \right] \tag{9}$$

식 (8)과 (9)에서 Ω_1^∞ 는 무한 희석 농도에서의 질량 분율 활동도 계수, ρ_1 과 ρ_2 는 각각 용매와 고분자의 밀도, P_1^0 는 용매의 증기압, M_1 는 용매의 분자량, \bar{V}_1 는 용매의 몰부피, B_{11} 는 용매의 제2비리알 상수이다.

SBS/MCH와 SBS/toluene 시스템에 대해서 다양한 온도 범위에서의 K값과 식 (8)을 사용하여 구한 χ 값을 Table 2에 정리하였다.

한편, Flory에 의하면 1/T vs. χ 그래프는 직선이어야 된다[5]. Figure 6에 SBS/MCH와 SBS/toluene 시스템에 대한 χ 의 온도의존성을 나타내었다. 0~100 °C 온도 범위에서 SBS/MCH 시스템에서 대한 χ 값은 다음 식을 사용해서 구할 수 있다.

Table 3. Free Volume Parameters for the SBS/Toluene System Used in the Diffusivity Prediction

Parameter	
\hat{v}_1^*	0.917
\hat{v}_2^*	0.923
K_{11}/γ_1 (cm ³ /g-K)	2.20×10^{-3}
$K_{12} - T_{g1}$ (K)	-102.72
K_{12}/γ_2 (cm ³ /g-K)	9.85×10^{-4}
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	-225.5
ξ	0.94
D_{01} (cm ² /s)	1.29×10^{-4}

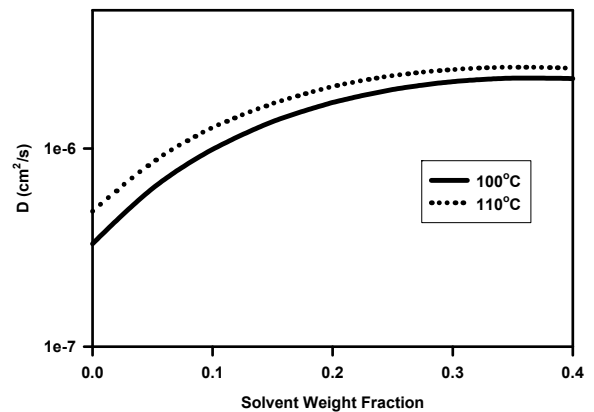


Figure 7. Diffusivity prediction for the SBS/Toluene system.

$$\chi = \frac{406.5}{T(K)} - 0.793 \tag{10}$$

또한 100 °C 이상의 온도 범위에서 SBS/toluene 시스템에서 대한 χ 값은 다음 식을 사용해서 구할 수 있다.

$$\chi = \frac{186.7}{T(K)} - 0.346 \tag{11}$$

식 (5)와 (6)을 사용하면 다양한 온도와 농도에서의 확산계수를 예측하는 것이 가능하다. Table 3에 100 °C 이상의 온도에서 SBS/toluene 시스템의 확산계수를 예측하는데 필요한 자유부피변수를 나타내었다. Table 3에 있는 자유부피변수와 식 (11)을 사용하여 100 °C와 110 °C에서의 SBS/toluene 시스템의 확산계수를 예측한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 자기확산계수와 열역학적 인자의 상반된 기여에 의하여 용매 분율 0.4 근처에서 최대값을 갖는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

IGC 실험과 CCIGC 모델을 사용해서 SBS/solvent 시스템에 대한 무한 희석 영역에서의 확산계수를 다양한 온도에서 측정하였다. 측정된 확산계수의 온도 의존성을 살펴본 결과 polystyrene의 유리전이온도

인 100 °C 근처에서 변화가 나타나는 것을 알 수 있었다. Vrentas-Duda 자유 부피 이론을 사용하여 SBS/toluene 시스템의 확산계수를 다양한 온도와 농도 범위에서 예측할 수 있었다.

감 사

본 논문은 교육부의 ‘산업단지 캠퍼스 조성사업’ 국고지원금으로 수행한 연구결과입니다. CCIGC 모델 해석 프로그램을 제공해준 미국 펜실바니아 주립대 화학공학과의 R. P. Danner 교수에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. S. Vrentas and J. L. Duda, Diffusion in Polymer–Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-volume Theory, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 403-416 (1977).
2. P. K. Davis, R. P. Danner, J. L. Duda, and I. H. Romdhane, Use of Inverse Gas Chromatography to Study Binary Polymer–Solvent Systems near the Glass Transition Temperature, *Macromolecules*, **37**, 9201-9210 (2004).
3. X. Kong, M. D. Silveira, L. Zhao, and P. Choi, Pseudo Equation-of-State Approach for the Estimation of Solubility Parameters of Polyethylene by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, **35**, 8586-8590 (2002).
4. S. U. Hong and T. A. Barbari, Transport of Toluene/Methyl Ethyl Ketone Mixtures in Polyisobutylene, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **39**, 908-914 (2001).
5. S. U. Hong and T. A. Barbari, Single and Multicomponent Diffusion at Infinite Dilution in Polyisobutylene, *Polym. Int.*, **48**, 901-908 (1999).
6. N. Belov, Y. Yampolskii, and M. C. Coughlin, Thermodynamics of Sorption in an Amorphous Perfluorinated Rubber Studied by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, **39**, 1797-1804 (2006).
7. N. A. Belov, A. P. Safronov, and Y. P. Yampolskii, Thermodynamics of Sorption in an Amorphous Perfluorinated Copolymer AF1600 Studied by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, **44**, 902-912 (2011).
8. S. U. Hong and T. A. Barbari, Solubility of Organic Solvents at Infinite Dilution in Polyisobutylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1980-1983 (2000).
9. A. Pawlisch, A. Macris, and R. L. Laurence, Solute diffusion in polymers. 1. The use of capillary column inverse gas chromatography, *Macromolecules*, **20**, 1564-1578 (1987).
10. M. V. Sefton and K. T. Chiang, Structural Analysis by Diffusion Measurements: SBS Block Copolymers and Polyethylene, In: J. L. Koenig (ed.), *Probing Polymer Structures*, 243-257, ACS, Washington, USA (1979).
11. S. U. Hong, Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2536-2544 (1995).
12. R. E. Cohen and N. W. Tschoegl, Comparison of the Dynamic Mechanical Properties of Two Styrene Butadiene Styrene Triblock Copolymers with 1, 2 and 1, 4 Polybutadiene Center Blocks, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 153-170 (1976).