

고분자 필름 내에서의 확산에 대한 마이크로파의 영향

조규원 · 김덕찬\*

서울시립대학교 공과대학 화학공학과  
(dckim@uos.ac.kr\*)

Diffusion in Polymer Film under Microwave Irradiation

Kyu-Won Cho · Dok-Chan Kim\*

Dept. of Chemical Engineering, University of Seoul  
(dckim@uos.ac.kr\*)

## 1. 서론

고-액 반응에서 마이크로파를 이용한 가열방법은 기존의 가열방식보다 빠른 반응속도를 얻을 수 있다는 것은 이미 널리 알려진 사실이다. 이와 같이 마이크로파에 의한 가열 반응이 빠르게 일어나는 것은 마이크로파가 고체 내로 반응물질의 확산을 증진시키기 때문인 것으로 설명되고 있다. 본 연구에서는 이러한 마이크로파의 효과를 규명하기 위하여 polyethylene terephthalate(PET) film의 용매 확산을 검토하였다.

## 2. 실험

시료로는 두께 150mm의 무배향, 무정형의 Polyethylene terephthalate(PET) film을 400mm×170mm의 크기로 일정하게 잘라 사용하였다. 용매로는 고분자와 상용성이 좋은 N,N-dimethylformamide(DMF)를 사용하였다. 마이크로파 조사 장치는 주파수 2,450MHz로서 microprocessor controller를 장착하여 연속적 조사와 주기적 조사가 가능한 마이크로파 오븐(마그네트론 출력 650W)을 사용하였다. 일반가열장치로서 자동으로 온도제어가 가능한 항온조(Mc-31 JEIO TECH.)를 사용하였다.

실험은 마이크로파 가열과 항온조를 이용한 일반적인 가열 방식으로 항온을 유지시킨 유기 용매 N,N-dimethylformamide(DMF)에 침지 시킨 후 weight gain method를 사용하여 팽윤도를 측정하여 수행하였다. 실험을 수행한 온도는 optical fiber sensor(Fiso Inc.)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

확산 계수(diffusion coefficient, D)는 Fick's 2nd law로부터 유도된 다음의 식으로 계산하였다.[1]

$$D = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d}{2M_{\infty}} \frac{M_t}{\sqrt{t}} \right)^2$$

여기서, d는 필름의 두께

$M_{\infty}$ 는 평형상태일 때 팽윤도

$M_t$ 는 시간 t일 때 팽윤도.

각각의 실험온도에 따른 시간에 대한 팽윤도를 Fig.1, 2, 3, 4, 5에 나타내었다.

PET의 유리전이 온도인 69°C미만의 40°C, 50°C, 60°C로 항온을 유지시킨 후 PET 필름 내에서의 확산 현상을 관찰한 결과 온도가 낮을수록 마이크로파의 영향이 크다는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 마이크로파의 조사방식 중 주기식이 연속식보다 확산에 더 기여할 수 있었다. 또한 온도가 높아짐에 따라 평형 팽윤도는 높은 값들을 얻을 수 있었다.

PET의 유리전이 온도 이상의 70°C, 80°C로 항온을 유지시킨 후 PET 필름 내에서의 확산을 관찰한 결과 가열원에 상관없이 거의 일치한다는 결과를 얻었다. PET의 유리전이 온도 이상에서의 확산은 온도가 높아짐에 따라 평형 팽윤도는 커지고, 평형 상태에 도달하는 시간은 빨라지나, 마이크로파를 조사하였을 때와 항온조를 사용했을 때의 팽윤도는 큰 차이가 없었다.

마이크로파 가열은 "유전자열" 원리에 따라 피가열물(유전체) 자신이 발열체가 되는 내부가열 방식이다. 이 유전자열 방식의 가열원리는 피가열물을 마이크로파 전계속에 놓았을 때 피가열물을 구성하고 있는 분자(영구 쌍극자)가 전자파(전계)의 영향(힘)을 받아서 전기적으로 중성상태였던 쌍극자가 변위, 분극하여 마이크로파 주파수에 따라서 심하게 회전한다. 이때 각 마이크로파를 흡수하는 용매분자의 운동에너지가 증가되고 마찰열이 발생하여 유전체 전체의 온도가 상승한다.

유리전이온도 이상에서는 고분자 사슬의 유동성이 증가되고 고분자의 결정화온도가 낮아지게 되며, 고분자 내로의 유기용매의 확산이 증가된다. 따라서, 유리전이온도이상의 온도에서는 마이크로파는 고분자 팽윤에 큰 기여를 하지 못한다고 할 수 있다. 그러나, 유리전이온도 미만에서는 고분자의 결정성이 크기 때문에 용매가 마이크로파를 흡수함으로써 생긴 운동에너지가 고분자의 팽윤에 기여할 수 있다. 즉, 유리전이온도를 중심으로 낮은 온도에서 마이크로파는 고분자 팽윤에 영향을 끼칠 수 있다고 생각된다.

#### 4. 참고문헌

1. Crank, J., The mathematics of diffusion., 2nd ed., Oxford University Press., 47(1975).
2. Jeon, J. Y., Kim, H. Y., "Microwave irradiation effect on diffusion of organic molecules in polymer", European Polymer Journal., 36., 895-899(2000).

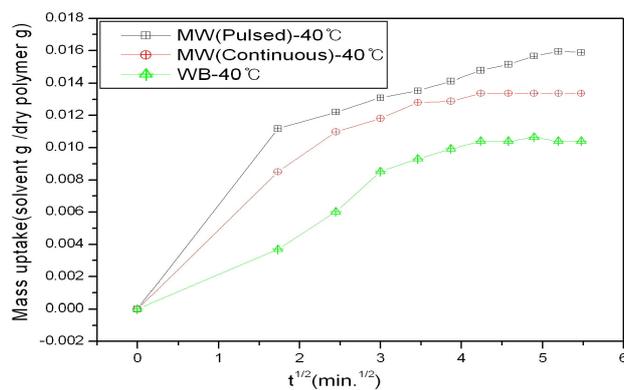


Fig.1  $M_t$  vs time<sup>1/2</sup> for DMF sorption in PET film at 40°C.

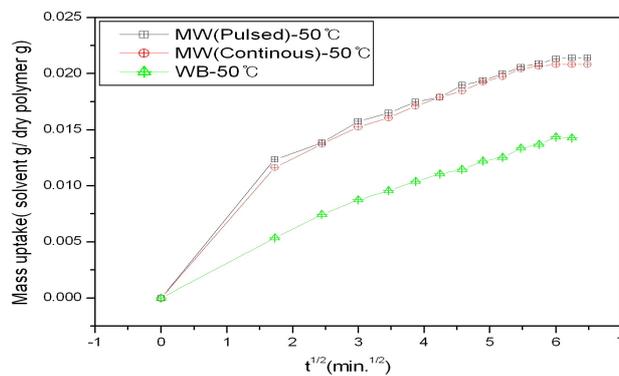


Fig.2  $M_t$  vs time<sup>1/2</sup> for DMF sorption in PET film at 50°C.

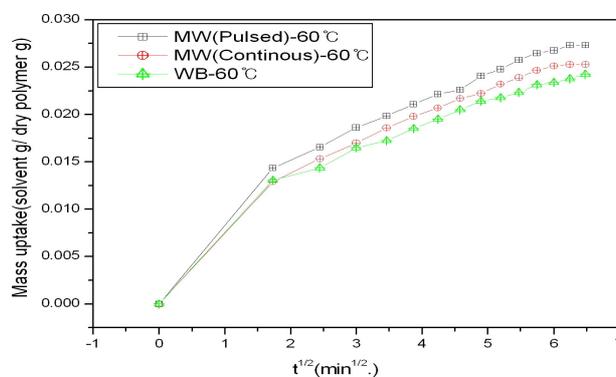


Fig.3  $M_t$  vs time<sup>1/2</sup> for DMF sorption in PET film at 60°C.

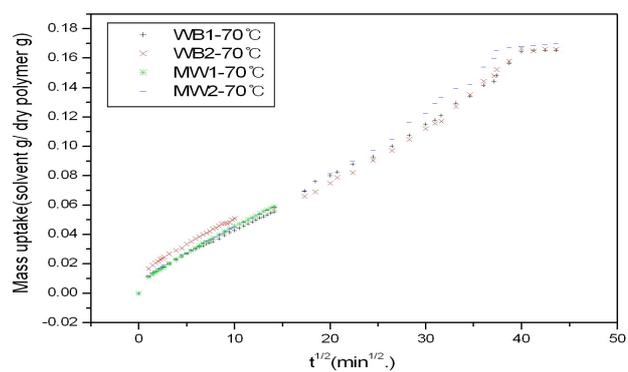


Fig.4  $M_t$  vs time<sup>1/2</sup> for DMF sorption in PET film at 70°C.

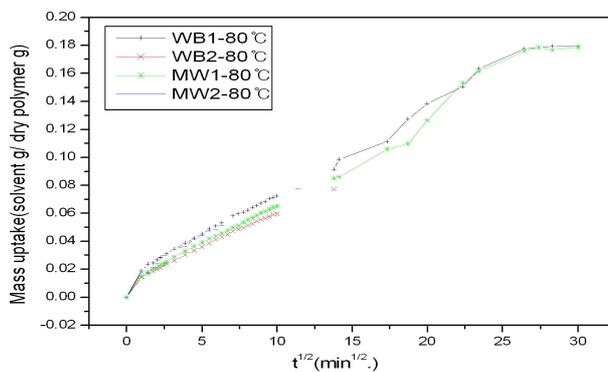


Fig.5  $M_t$  vs time<sup>1/2</sup> for DMF sorption in PET film at 80°C.

Table 1. The diffusion coefficients and degree of swelling of the PET film.

Temp.(°C)	Microwave heating				Thermal heating	
	Pulsed		Continuous		$D \times 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$M_{\infty}$ (g/g)
	$D \times 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$M_{\infty}$ (g/g)	$D \times 10^{-5}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$M_{\infty}$ (g/g)		
40	59.24	0.0159	68.59	0.0134	49.99	0.0104
50	45.85	0.0214	46.19	0.0208	31.34	0.0143
60	39.71	0.0273	38.83	0.0253	39.01	0.0242
70	0.42	0.1700	-	-	0.50	0.1660
80	1.02	0.1785	-	-	0.82	0.1793