

유리고분자필름의 팽윤 및 용해거동의 이론적 모사

공배수, 김덕준
성균관대학 화학공학과

Theoretical Simulation for Swelling and Dissolution behavior of glassy Polymer Films

Bae-Soo Kong, Duk-Joon Kim
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

1. 서론

수십nm로부터 수천nm의 두께를 갖는 박막 고분자 필름은 오래전부터 외장 및 부식방지용 라텍스 코팅으로 사용되어 왔으며 최근에는 극소전자장치제조, 반도체 패키징, 분리막, 투약조절용 매트릭스의 특수용으로 그 용도가 확대되고 있다. 패키징, 코팅의 용도로 쓰이는 고분자 박막 필름은 주위의 화학성이있는 용매의 침투에 의해 기계적 물성의 저하를 가져오며 코팅에 균열이 가고 코팅된 필름이 녹아나는 용해가 일어나므로 원하는 용도로서의 수명이 제한되며, 분리막 및 투약조절용 박막 고분자 필름에서는 용매의 확산과 그에 따른 필름의 팽윤, 스트레스 이완이 그 성능을 좌우하는 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는 박막 고분자필름의 팽윤 및 용해에 대한 기본 이론을 배경으로 고분자물질 및 용매의 성질에 따라 용매의 확산침투 및 필름의 용해과정을 모사할 수 있는 모델을 개발하고자 한다.

2. 팽윤 및 용해

고분자 필름의 팽윤은 용매가 고분자에 침투하므로써 일어나며 이 용매의 침투는 용매분자가 고분자 매트릭스에 확산되어 고분자 사슬의 이완을 유도하므로 팽윤 현상을 이해하기 위해서는 용매침투에 따른 용매 확산과 고분자 사슬의 이완 현상을 규명하는 것이 매우 중요하다. 용해는 고분자 필름과 용매간의 상호작용인자 및 용해인자와 밀접한 관계가 있어 고분자와 용매의 용해 인자가 비슷한 경우에 팽윤 후 고분자와 용매의 접촉면에서 고분자 사슬의 얽김이 풀어져 용매상으로 이동되는 현상이다. 현재까지의 연구결과를 단계별로 요약, 설명하면,

1) 용매 침투 및 팽윤과정모사

용매 침투에 따른 팽윤을 설명하는 모델로서 Fickian 모델을 개량하여 사용하였으며 이 경우 용매 확산에 의해 변화하는 필름 두께와 용매 농도와 온도의 함수로 주어지는 확산 계수를 고려한 용매침투 현상을 모사할 수 있다. 박막 고분자 필름에서의 용매 침투 및 팽윤은 Figure 1과 같이 한쪽 방향으로만 진행된다고 가정할 수 있다.

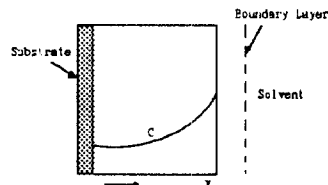


Figure 1. Schematic diagram of 1-dimensional solvent concentration profiles and boundary positions for thin polymer film.

고분자에서의 용매확산계수 D 는 등온조건에서 용매의 부피분율 C 에 영향을 받으므로 Fujita의 자유부피이론^[1]에 의하여 식 (1)과 같이 함수형태 $D(C)$ 로 정의할 수 있다.

$$D(C) = D_0 \exp[-\beta(1-C)] \quad (1)$$

L 을 시간에 따라 변하는 고분자필름의 두께, C_{eq} 를 용매의 평형부피분율이라 할때, 경과시간 t , 상경계로부터 확산방향으로의 수직거리 x , 용매의 부피분율 C 에 대하여 다음과 같이 무차원군 τ , η , \bar{C} 를 설정하면,

$$\tau = \frac{D_0 t}{L^2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{x}{L} \quad (3)$$

$$\bar{C} = \frac{C}{C_{eq}} \quad (4)$$

일차원 확산에 따른 Fick의 개량 무차원 확산 방정식은 식 (5)와 같이 표현되며 초기 및 경계조건은 식(6)-(8)으로 나타내어 진다.

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = \exp[-\beta(1-C)] \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \eta^2} \quad (5)$$

$$\bar{C}(\eta, 0) = 0 \quad (6)$$

$$\bar{C}(1, 0) = 1 \quad (7)$$

$$\frac{d\bar{C}(\eta=0, \tau)}{d\eta} = 0 \quad (8)$$

식 (6)는 초기조건을 나타내는 것으로 초기에 필름내부에서의 모든 위치에서 용매의 농도가 0이라는 것을 의미하고 있다. 식 (7)은 평윤과 용해에 의하여 시간에 따라 위치가 변하는 필름표면에서의 용매의 부피분율이 평형농도임을 의미하며 식 (8)은 필름과 기판사이에서 미소위치변화에 대한 농도변화가 없다는 것을 의미한다. 식 (5) - (8)의 편미분방정식을 Crank-Nicholson의 유한요소 미분법^[2]을 이용하여 해결 함으로써 용매의 확산침투에 의하여 평윤되는 필름내에서 시간과 위치에 따라 변하는 용매의 농도를 예측할 수 있었다.

한편 시간에 따라 시간에 따라 필름내부로 확산 침투된 용매의 질량분율은 식 (9)와 같이 나타내어 진다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \int_0^{\eta=1} \bar{C} d\eta \quad (9)$$

본 연구에서는 식 (9)의 적분식을 풀기 위하여 15 point Gauss-Legendre integration 방법^[3]을 사용하였다.

2) 용해과정 모사

고분자필름표면에서의 평형용매 농도, C^* 는 Flory의 열역학 및 탄성 이론^[4]에 의해 나타낼수 있으므로 이는 식 (10)로 표현된다.

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \left[\ln(-C^*) + (1-1/X)(1-C^*) + \chi(1-C^*)^2 + V_1 \rho_2 (4/M_e - 1/M) (2(1-C^*)^{1/3} - (1-C^*)) \right] \quad (10)$$

여기서 R 은 기체 상수, V_1 은 용매의 비용, M_e 은 얽혀져있는 사슬 사이의 분자량이며 ρ_2 는 고분자필름의 밀도를 나타내며 평형 상태에서 식 (10)의 좌변은 0이 되므로 고분자필름 표면에서의 평형 용매 농도는 고분자/용매 상호작용인자 χ 에 의해 예측이 가능하다.

용매가 침투함에 따라 얽혀져 있던 고분자 사슬이 풀어지는 (disentanglement) 현상은 de Gennes의 reptation 이론^[5]으로 표현이 가능하다. Reptation이론에 따르면 disentanglement 속도는 자기 확산계수(self-diffusion coefficient)를 고분자의 radius of gyration으로 나눈 값으로 표현할 수 있고 이들

은 각각 고분자 분자량, M 과 용매농도, C 의 함수로 주어지므로 용해속도를 나타내는 disentanglement rate, R 도 식 (11)과 같이 M 과 C 의 적당한 함수로 표현이 가능하다.

$$R = R(M, C) \quad (11)$$

용매침투에 의한 팽윤 및 용해로 규정지어 지는 고분자 필름과 bulk 용매의 계면 위치, L^* 은 식 (12)와 같이 시간의 함수로 표현된다.

$$\frac{dL^*}{dt} = \frac{\partial C(L^*, t)}{\partial x} - R \quad (12)$$

고분자의 disentanglement time을 설명하기위해서 제안된 reptation time, t_R 은

$$t_R \sim (\eta_i/kT)M^{3.0}(1-C)^{6a-3} \quad (13)$$

와 같이 되며 여기서 η_s 는 용매의 점도이고, good solvent에 대해 $a = 0.75$ 로 알려져 있다. 본 연구에서는 식(13)을 좀더 일반화하여 사용하기 위하여 식 (14)와 같이 놓고 용해과정을 모사하였다.

$$t_R = t_d = k_d M^a (1-C)^b \quad (14)$$

즉, 고분자의 용해는 용매가 고분자필름내로 침투하여 용매의 농도가 겔농도 이상이 되는 시간으로부터 t_d 만큼의 시간이 지난후에 일어난다.

3. 결과

식 (1)-(14)를 수치해법을 이용하여 풀므로써, 필름내의 농도구배, 필름내의 질량분율, 필름의 두께변화 등을 예측할 수 있었는데 몇 가지예를 보이면 다음과 같다. Figure. 2에서는 일정시간간격에서의 농도와 Position의 관계를 모사한 결과를 나타내었다. 용매가 고분자필름내로 침투하고 겔농도이상에서 Disentanglement Time이 지난 후 바깥부분은 용해되어 없어지고 그다음의 안쪽 위치에서부터 농도구배가 시작되고 이 지점에서 같은 과정이 반복되어서 결국은 Position이 1에서 0까지 줄어들게 된다. Figure 2. 는 용매가 고분자내로 확산됨에 따라 position(두께)이 줄어들음을 보여주며 용해과정중에서도 계속 확산이 일어나고 있음을 보여주고 있다.

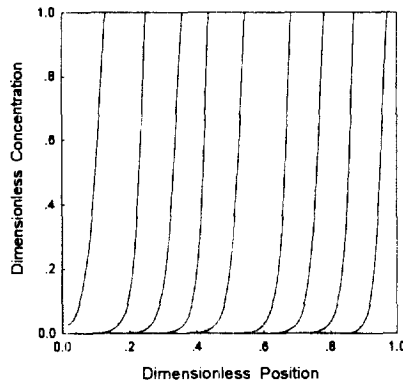


Figure 2. Moving position of the solvent-polymer interfaces as the solvent diffuses into the polymer and the polymer dissolves at above gel concentration.

Figure 3. 은 시간에 따른 필름의 두께변화를 모사한 결과를 나타내는데 고분자 필름의 분자량이 감소함에 따라 용해속도는 증가하였으며 더불어 고무상영역이 감소함을 알 수 있었다. 이는 분자량이 감소함에 따라 유리상에서 고무상으로의 전이에 필

요한 용매의 농도가 감소하고 고분자의 얽힘이 풀리는데 필요한 시간이 줄어들어 그 원인이 있다고 할 수 있다. 용해 과정 중 필름두께의 증가와 감소가 연속적으로 나타나는 이유는 용매의 확산, 침투에 따른 팽윤과 고무상으로의 전이 이후 reptation time이 경과한 후 일어나는 순수한 용해에 의한 거동이 연속적으로 일어나기 때문이다. 아래의 Figure.3의 모사에 사용된 고분자-용매의 물성인자는 $K_d=9.17 \times 10^{-16}$, $L_0=0.02\text{cm}$, $\alpha=3$, $\beta=1.5$, $D_b=2.1 \times 10^{-7}(\text{cm}^2/\text{s})$, $C_{gel}=0.18$, $C^*=0.6881$ 이다.

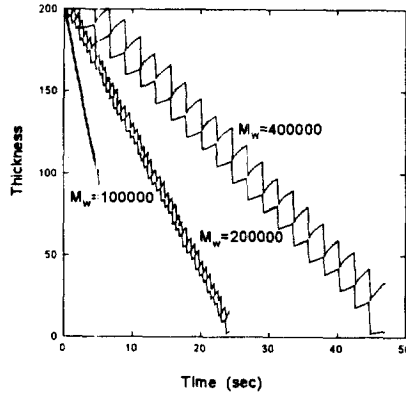


Figure 3. Numerical predictions of the interface real positions with respect to the thickness, L , as a functions of time during dissolution of thin polymer film in solvent. The upper curve represents the solvent-gel interface while the lower curve represents gel-glassy interface position.

4. 참고문헌

[1] Fujita, H., *Fortschr. Hochpolym. Forsch*, **3**, 1 (1961).
 [2] Carnahan, B., Luther, H.A. and Wilkes, J.D., "Applied Numerical Methods", Chap.7, John Wiley & Sons, New York, N.Y.(1969).
 [3] Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., "Numerical Recipes in C", Cambridge University Press, New York, N.Y.(1988).
 [4] Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University, Ithaca and London, pp 495-594(1971).
 [5] De Gennes, P.G., "Scaling Concepts in Polymer Physics," Cornell University, Ithaca and London, pp 495-594(1971).