

트랙-에칭한 막기공을 통한 진한 라텍스입자의 제한확산에 관한 실험연구

전명석[†] · 강은아 · 김재진 · 박철환* · 이진원*

한국과학기술연구원 고분자연구부

*광운대학교 화학공학과

(1998년 8월 17일 접수, 1998년 11월 20일 채택)

Experimental Study on the Hindered Diffusion of Concentrated Latexes through Track-Etched Membrane Pores

Myung-Suk Chun[†], Un-A Kang, Jae-Jin Kim, Chul-Hwan Park* and Jin Won Lee*

Polymer Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

*Dept of Chem. Eng., Kwangwoon University, Seoul 139-701

(Received 17 August 1998; accepted 20 November 1998)

요 약

좁은 막기공내에서의 확산이 자유로운 벌크에서의 확산보다 낮아지는 제한확산(hindered diffusion) 현상은 용질입자와 기공의 크기는 물론이고 입자의 농도와 이온화 세기(ionic strength)에도 영향을 받는다. 쉘린더형 막기공에서 진한 농도를 갖는 라텍스입자의 제한확산 현상에 대한 실험연구를 수행하였다. 확산셀(diffusion cell)에서 시간이 지남에 따른 입자농도의 변화에 대한 물질수지 관계식과 물질전달 원리를 실험결과에 적용하여, 물질전달계수(mass transfer coefficient)와 제한확산계수(hindered diffusion coefficient)를 산출하였다. 일정한 이온화 세기에서의 입자농도의 영향을 살펴보기 위해 입자와 기공크기의 비(λ)가 약 0.33인 범위에 걸쳐 라텍스 농도를 20 vol%까지 증가시켰다. 실험결과, λ 가 작을수록 그리고 주어진 동일한 λ 에서는 라텍스 농도가 증가할수록 제한확산계수는 증가하였다. 이것은 막기공을 통한 입자의 물질전달계수의 산출결과에서도 확인할 수 있듯이, 입자농도가 증가하면 라텍스입자와 기공 벽면간의 정전반발력(electrostatic repulsion)보다 라텍스입자들 상호간의 정전반발력이 우세하게 작용되어 벌크에서 막기공 내부로의 확산이 활발히 진행된 결과이다. 한편, 1 vol% 라텍스 농도에 대해 KCl 용액의 이온화 세기를 0.1, 0.01, 0.001 M로 변화시켜 얻은 확산실험의 결과는 이온화 세기가 감소할수록 제한확산계수도 감소하였다. 이 거동은 비교적 묽은 라텍스 농도에서 이온화 세기가 감소하면, 라텍스입자와 기공 벽면간의 정전반발력이 크게 증가된 영향으로 인하여 벌크에서 기공으로의 확산이 억제되어 나타난 현상을 의미한다.

Abstract— The diffusion coefficient of a solute particle within a membrane pore of comparable size is found to be less than its value in bulk solution. This hindered diffusion obviously depends on the sizes of solute and pore, and it is known both the solute concentration and the solution ionic strength are considerably influenced, although very little experimental data is available. In order to examine this fact, the diffusion coefficient of latex particle through the track-etched membranes with well-defined cylindrical pore geometry has been measured by using diffusion cell apparatus. Note that both the relation of mass balance for the latex concentration and the principle of diffusional mass transfer across membranes are applied, which were provided in the previous studies, for the analysis of particle diffusion coefficient in the pore. Based on the Stokes-Einstein relation with virial type for the solute concentration, the bulk diffusion coefficient of latex for any KCl concentrations can be effectively estimated. The solute concentration dependence of hindered diffusion as a function of relative solute size has been observed, from which the hindered diffusion increases with increasing of solute concentration. This behavior suggests that, with increase of solute concentration, the repulsive interaction between a pore wall and a latex particle becomes strongly important than that of between pairs of latex particles. Therefore, as expected from the estimation of mass transfer coefficient, the particles are increasingly diffused from bulk to pore region. Experimental results for latex concentration of 1 vol% showed that the hindered diffusion coefficient is decreased when the ionic strength of KCl is reduced ranging from 0.1 to 0.001 M. When the ionic strength decreases, the corresponding repulsion increment between a pore wall and a particle results in more restricted diffusion.

Key words: Hindered Diffusion, Track-Etched Pores, Polystyrene Latex, Mass Transfer Coefficient, Colloidal Interaction

[†]E-mail: mschun@kistmail.kist.re.kr

1. 서 론

일반적으로 단단한 벽면으로 한정된(bounded) 공간에서 용질입자들의 확산계수 D^p 는 무한(unbounded) 공간인 벌크(즉, D_∞)에 비해 낮아지는 이른바 제한확산(hindered diffusion) 현상을 보이고 있다. 브라운 운동(Brownian motion)을 나타내는 하전된 콜로이드(charged colloid)나 수용성 생체고분자들의 좁은 공간에서의 제한확산 현상은 한의 및 정밀여과 등의 막분리, 크로마토그래피 분취 등의 분리프로세스, 생체내 혈관에서의 투석, 그리고 비균일 촉매 등에서 관찰된다. 여기에는 수력적(hydrodynamic) 효과와 평형분배(equilibrium partitioning) 효과가 복합적으로 연관되어 있으며, 따라서 그에 대한 해석의 중요성이 높아지고 있다[1-6].

기본적으로 단일 브라운 입자의 확산운동에 의한 자유로운 벌크 용액에서의 확산계수 D_∞ 에 관해서는 잘 알려져 있는 스톡스-아인슈타인 관계식으로 결정된다. 현탁 브라운 입자의 농도가 묽은 경우에서 임의의 농도 Φ 를 갖는 경우로 되면 벌크확산계수 D_∞

$$D_\infty = \frac{kT}{6\pi\eta r_s} [1 + D_2\Phi + O(\Phi^2)] \quad (1)$$

와 같이 Φ 의 급수전개 형태로 주어진다[7]. 여기서, D_2 는 입자들간의 상호작용 포텐셜의 효과를 대변하는 계수로서, 열역학적 특성에 관련된 2차 비리얼계수(second virial coefficient)와 현탁액의 수력적 특성에 관련된 침강속도에 대한 보정계수와 합이다. 그리고, kT 는 볼츠만 열적에너지, r_s 는 용질 반경, η 는 용액의 점도로 $6\pi\eta r_s$ 는 벌크용액에서의 구형입자의 마찰계수(friction factor)인데 $kT/6\pi\eta r_s$ 이 바로 D_∞ 에 해당한다. 막기공을 통한 물질전달이 궁극적으로 입자의 분리 메카니즘을 지배하는 점에 비추어 기공내에서의 제한이동(hindered transport) 현상을 이해해야 한다. 본 연구에서의 track-etched 막기공은 원통 모양의 실린더형(cylindrical) 기공들이 나란히 배열되어 있는 well-defined 모델로서 Fig. 1에 이를 잘 보여주고 있다. 전형적인 좁은 공간을 형성하는 막기공에서, 벽면에 의한 수력적 영향은 스톡스 항력(Stokes drag)을 증가시키고 동시에 입체장애에 따라 입자의 이동도(mobility)를 감소시켜 주며, 평형분배는 입자벽면간의 입체적(steric) 영향이나 외부 포텐셜(potential)인 콜로이드 상호작용(colloidal interaction)에 의해 기공-벌크영역간에 농도가 분배된다. 제한확산계수 H 는 다음과 같이

$$H \equiv \frac{D^p}{D_\infty} \quad (2)$$

기공내에서의 확산계수 D^p 와 벌크에서의 확산계수 D_∞ 간의 비로 정의되는데, 이는 기공과 벌크영역간의 농도분배계수(concentration partition coefficient)와 구형입자가 축방향으로 이동함에 따라 증가된 항력에 관련된 확산제한인자(diffusive hindrance factor)와의 곱과 동일하다.

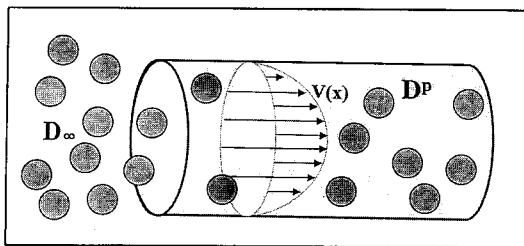


Fig. 1. Schematic of the hindered diffusion of concentrated colloids through the well-defined cylindrical pore.

막기공에서 콜로이드입자의 제한확산에 대한 실험연구는 여러 문헌을 통해 찾아 볼 수 있다. 일찍이 Malone과 Anderson[8]은 track-etched 막의 실린더형 기공을 통한 라텍스입자를, Baltus와 Anderson[9]은 마름모형(rhombic) 기공에서의 asphaltene의 확산계수를 실험적으로 측정하여 분산용액의 이온화 세기(ionic strength)가 감소하면 입자의 확산계수는 감소함을 밝혀냈다. 아울러서, 실험값이 이론적인 예측보다 낮은 결과로부터 정전(electrostatic) 상호작용의 영향이 고려되어야 함을 제안한 바 있다. 이어서, Lin과 Deen[10]은 potassium polystyrene sulfonate(K-PSS)의 track-etched 막기공에 대한 제한확산계수를 실험적으로 측정하고 선형 고분자전해질에 대해 비교적 간단히 유도된 이론식과 비교하여 상당히 일치하는 사실을 확인하였다. 그들의 결과는 이온화 세기의 영향이 막전달에 있어서 중요함을 한층 더 명확히 보여 주었다. 하지만, 이들 모든 결과들은 입자의 농도가 매우 묽은 경우에 해당되므로 대부분이 진한 농도인 실제의 프로세스에서 일어나는 현상을 해석하는 데에 한계가 있음에 유의해야 한다.

콜로이드 분산계에 관한 연구들에서 이미 밝혀져 있는 바와 같이, 분산된 용질입자의 농도가 진해지면 하전된 입자들 상호간에 존재하는 포텐셜에너지에 급격한 변화가 일어남을 쉽게 예측할 수 있다. 한편, 진한 농도에 대한 이론연구를 살펴보면, virial expansion 방식으로 농도분배계수를 예측한 Mitchell과 Deen[11]의 결과를 볼 수 있다. 그러나, virial expansion이나 density functional 이론과 같은 근사적 방식이 적용될 수 있는 경우가 상당히 제한적임을 추계학적 몬테카를로(stochastic Monte Carlo) 수치모사의 수행으로 얻어진 Chun과 Phillips[12]의 연구결과에서 제시된 바 있다. 그리고, Chun[13]은 두께방향만이 고려되는 슬릿형 기공에 대해 예측된 농도분포와 농도분배계수로부터 진한 농도를 갖는 콜로이드입자의 제한확산계수를 계산하였다.

본 연구에서는, 진한 입자농도에 대한 제한확산 현상을 고찰하고자 모델콜로이드인 폴리스타이렌 라텍스를 선정하고, 자체 제작한 확산셀(diffusion cell) 장치에서의 실린더형 막을 통한 시간 경과에 따른 라텍스의 농도변화를 측정하였다. 이 방식에 의한 제한확산계수의 산출은 기존의 Anderson과 공동연구자들[3, 8, 9]에 의해 제안된 방식이지만, 그들의 실험결과는 공통적으로 용질입자의 농도가 무한히 묽은(infinitely diluted) 경우에 한정되어 있음을 지적하고자 한다. 주어진 막기공과 라텍스입자의 크기, 그리고 임의의 입자농도(본 연구에서는, 20 vol%까지)에 대해 측정된 제한확산계수의 실험 결과는 용질 농도가 진한 경우에 대한 이론연구의 기본자료로서 유효절절히 적용되고 또한 이에 관련된 연구를 심화시킬 것이다.

2. 확산 실험

2-1. 멤브레인과 모델라텍스

본 실험에서는 Table 1에서와 같은 polycarbonate track-etched 막이 사용되었다. 막기공 구조에 대한 확인을 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM; HITACHI, S-4200)에 의한 관찰로 기공크기의 분포가 균일함을 확인하였다. 또한, 상업적인 전문 프로그램인 image program(BMI)으로 FESEM 사진으로부터 기공의 평균 직경 및 편차와 함께 표면기공도(surface porosity)를 산출하였다. 각각의 막들은 실험하기 전에 1-2시간 동안 증류수에 담가서 친수성을 높인 후, 본 실험에 사용되었다.

모델라텍스인 폴리스타이렌 라텍스입자는 유화중합에 의해 얻어 지는데 입자표면이 음이온성(anionic)이다[14]. 이 입자는 국내의 전문 업체인 EPI(에필선폴리머연구소, 서울)에서 제조되어 두 종류를 공급 받았는데, Table 2에서와 같이 각각의 입자 분산도(polydispersity)는 단분산에 가까운 1.15와 1.17이었다. 사용된 입자의 중량평균과 수

Table 1. Data of track-etched polycarbonate membranes

Membrane code	Mean pore diameter (μm)	Surface porosity α	Membrane thickness(μm)
PC02	0.2(±0.02)	0.0994	10
PC04	0.4(±0.03)	0.1385	10
PC08	0.8(±0.04)	0.1668	10

*PC02(Millipore, Ireland), PC04 and PC08(Poretics, CA).

Table 2. Data of polystyrene latex

Latex code	SM7002	SM7003
Mean solute concentration(vol%)	31.4	20.3
pH	2	2
Particle size analysis	weight-averaged(nm)	72.4
	number-averaged(nm)	55.9
Polydispersity		62.8
		47.6
	1.15	1.17

평균 직경의 평균을 입자의 평균크기로 하였다. 제한확산에 대한 이온화 세기의 효과를 살펴보기 위하여 전해질 용액으로서 1가 이온으로 해리되는 KCl(Kanto Chemical Co.)을 0.1, 0.01, 그리고 0.001 M로 조제하여 첨가하였다. 라텍스입자들간의 응집이나 막기공 표면에서의 흡착 등을 효과적으로 방지하기 위해서 비이온성 계면활성제인 Triton X-100을 임계마이셀농도(critical micelle concentration) 이하의 농도로 분산액에 투여하였다.

2-2. 확산실험장치

평판막의 기공을 통한 라텍스 입자의 확산계수를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 제작하였다. 확산셀(diffusion cell)을 구성하는 상하 교반조는 투명 아크릴로 제작되어 각각 37.7 ml의 동일한 부피를 가지며 막의 유효면적은 12.56 cm²이다. 일정한 온도에서의 측정을 위하여 확산셀의 외부를 항온수로 순환시켜 22 °C로 유지하였다. 전해질용액을 정밀펌프에 의해 교반조에 공급하여 채운 후에, 상하 교반조가 동일압력인 조건을 유지하면서 하부 교반조에 진한 라텍스 분산액을 주사기로 주입하여 원하는 농도가 되도록 한다. 이어서 전해질용액을 일정한 속도로 계속 공급시키고 상하 교반조를 교반시켜 확산이 정상적으로 진행되도록 한다. 각 교반조에 설치된

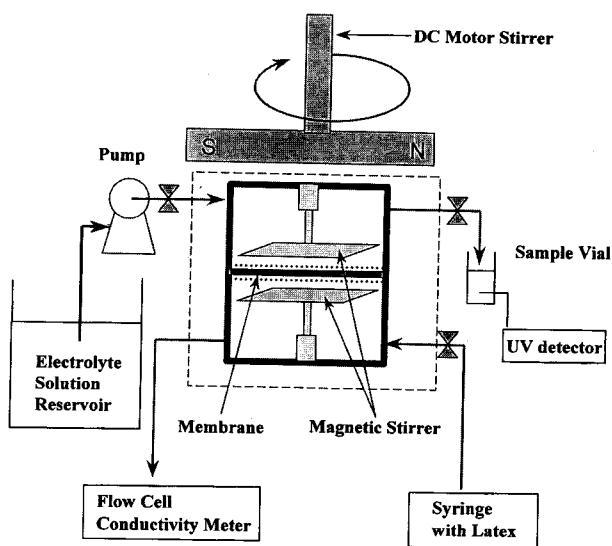


Fig. 2. Experimental setup for the measurement of hindered diffusion.

magnetic stirrer가 외부의 DC 모터 교반기에 붙어서 회전하는 자석에 의해 유도되어 정확히 원하는 회전 속도로 교반되도록 하였다. 본 연구에서는, 전해질용액의 공급속도는 0.1 ml/min로 유지하였고, 교반 속도는 250 rpm으로 하였다.

상부 교반조에서 유출되는 용액을 40분 경과마다 일정량을 받아서 자외선(UV) 검출기로 모니터링하는 방식으로 시간 경과에 따른 농도변화를 측정하였다. 매우 적은 시료량으로도 농도변화를 민감하게 감지하기 위해 액체크로마토그래피방법을 적용하였다. 즉, 실험실에서 보유하고 있는 고성능액체크로마토그래피(HPLC: Rainin, CA)에 모세관(microbore PEEK tubing, 내경: 25.4 μm) 컬럼을 장착하여 라텍스입자의 피크를 얻었다. 모세관 컬럼의 이용은 일종의 크기배제(size-exclusion) 크로마토그래피법의 응용으로서, 이는 극히 낮은 이동상 압력과 짧은 분석시간으로도 높은 피크 분해능을 갖는 결과를 얻을 수 있다. 피크의 면적으로부터 입자의 농도를 결정하기 위해 미리 정확한 보정곡선(calibration curve)을 작성하였다. 한편, 하부 교반조에서의 분산액의 이온화 세기 변화는 전기전도도계(conductivity meter; Cole-Parmer, 1481-65, NY)로 확인하였다. 충분한 시간 경과에 따른 농도 변화를 확인하여 물질전달계수와 확산계수를 구하게 되므로, 하나의 실험조건에 대해서 최소한 36시간 정도의 측정이 요구되었다.

3. 결과해석

앞서 언급된 바와 같이, 매우 묽은 입자농도에 관한 종전의 연구와 달리 본 실험 목적은 진한 농도에서의 제한확산 현상을 고찰하는 데에 있다. 막기공과 벌크용액에서의 용질입자의 물질전달에 의하여 막을 통한 확산이 진행되는 데 물질전달계수에 영향을 주는 요소로는 입자와 기공의 크기, 용액의 이온화 세기, 그리고 입자의 농도 등이 있으므로 이에 대하여 규명하는 것이 필요하다.

3-1. 물질수지 관계식

입자의 확산계수가 결정되는 원리를 이해하기 위해서 Fig. 3에 확산셀에서 입자농도에 대한 물질수지(mass balance) 개념을 나타내었다. 즉, 하부 교반조에서 상부 교반조로 계속 확산됨에 따른 시간에 대한 입자농도 C의 변화는 다음의 물질수지식으로 설명된다. 상부 교반조의 부피가 V_u이면

$$V_u \frac{dC}{dt} = M - QC \quad (3)$$

으로, Q는 상부 교반조에서 용액의 유출속도이고, M은 막기공을 통한 라텍스 입자의 확산속도로 다음과 같다.

$$M = KA(C_l - C) \quad (4)$$

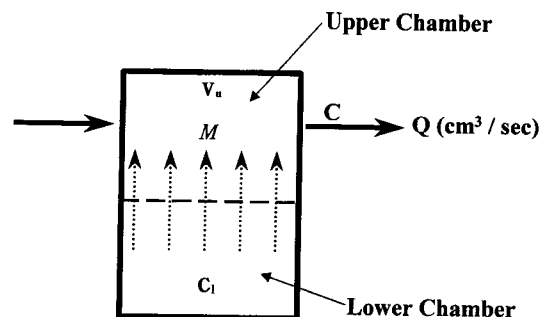


Fig. 3. Illustration of mass balance relation within the diffusion cell.

여기서, A는 막의 유효면적, K는 입자의 총괄 물질전달계수, C_i 은 하부 교반조에서의 라텍스입자 농도로서 $C_i \gg C_o$ 이기 때문에 오랜 시간이 경과해도 그 변화는 거의 없다고 본다. (3)과 (4)식을 결합하고 적분한 후 정리하면 최종적으로 다음 관계식을

$$\frac{\bar{C}_m}{C_i} = A \left[\frac{V_u}{V_m} (1 - e^{V_u/V_m}) \right] + \frac{KA}{Q} \quad (5)$$

얻게 된다. 여기서, \bar{C}_m/C_i 과 괄호인 []항간의 직선관계가 성립하는데 A는 상수로서 기울기, KA/Q는 점점(interpolation)에 해당됨을 알 수 있다. 일정시간 간격으로 농도가 C_o 부피가 v_i 인 유출용액의 m번째까지 누적된 평균 입자농도는

$$\bar{C}_m = \sum_{i=1}^m C_i v_i / \sum_{i=1}^m v_i = \sum_{i=1}^m C_i v_i / V_m \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있다. 막을 통과하는 총괄 물질전달저항은, 길이 L인 막기공의 저항(R_m), 반경 r_p 인 기공의 입구효과(end effect)에 의한 저항(R_e), 그리고 두께 δ 인 경계층 저항(R_b)의 합으로 표현됨으로 밝혀져 있다[8, 15]. 즉,

$$\frac{1}{K} = R_m + 2R_e + 2R_b = \frac{L}{\alpha D^p} + \frac{(\pi/2)r_p}{\alpha D_\infty} + \frac{2\delta}{D_\infty} \quad (7)$$

으로 막의 표면기공도 α 는 Fig. 4와 같은 SEM 사진에서 결정될 수 있다. 한편, 경계층 두께 δ 는 확산시의 교반속도가 중요한 영향을 미치는 반면에, 막기공의 크기에 따른 두께층 변화는 아주 작으므로 무시할 수 있다. Malone과 Anderson[16], 그리고 Deen 등[17]은 교반속도와 사용한 용질, 막의 기공도에 따른 경계층 두께의 변화에 대하여 실험한 바 있다. 교반속도와 KCl 용질의 확산실험에 의한 상관관계로부터 본 실험에서의 교반속도인 250 rpm에 해당하는 경계층 두께인 δ_{KCl} 을 찾아 Malone과 Anderson[8]이 제시한 다음의 관계식을 이용하여

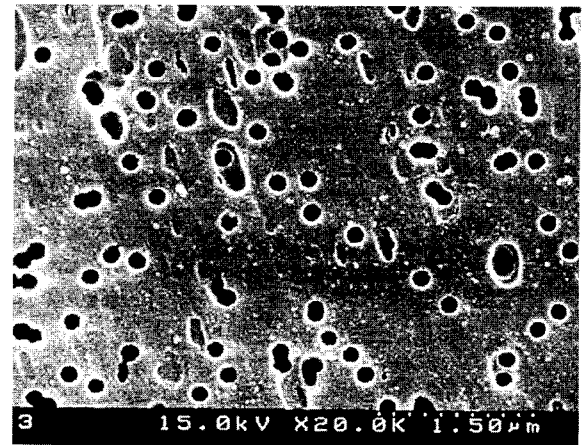
$$\delta(\mu m) = \left[\frac{D_\infty}{D_{\infty, KCl}} \right]^{1/3} \delta_{KCl} = 0.14 \delta_{KCl} \quad (8)$$

폴리스타이렌 라텍스의 경계층 두께를 14 μm 로 결정할 수 있다. 이 값은 폴리스타이렌 라텍스에 대해 보고된 표면기공도와 교반속도에 따른 기존의 실험 데이터 범위와 일치함으로 나타난다. 또한, 실제의 막기공은 약간 굴곡되어 있기 때문에 기공의 길이 L과 막두께와는 차이가 있으나 polycarbonate 막에서는 그 차이가 통상 6% 정도로 작으므로 막두께를 기공의 길이 L로 정하여도 무방하다[18].

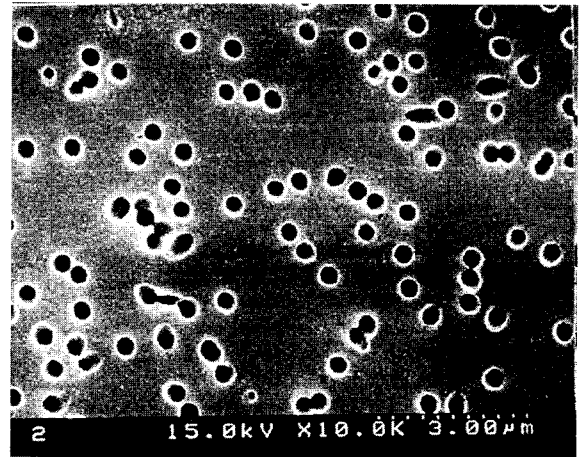
3-2. 농도변화와 물질전달계수의 결정

입자의 농도에 따른 제한확산 현상을 관찰하기 위해서 전해질인 KCl의 농도를 0.1 M로 고정하였다. Fig. 5a는 입자와 기공크기의 비인 λ 가 0.163에 대하여 폴리스타이렌 라텍스의 농도를 5, 10, 20 vol%로 변화시키면서 얻어진 \bar{C}_m/C_i 와 시간 경과에 따른 누적 부피간의 관계를 나타낸 그림이다. 누적 부피가 증가함에 따라 농도 변화의 정도가 점차 작아짐을 알 수 있으며 라텍스 농도가 진할수록 확산되어 나온 누적 평균농도는 큰 값을 보였다. Fig. 5b는 라텍스 농도가 10 vol%에 대해 λ 값을 0.081, 0.163, 0.325 등으로 변화시킨 경우의 실험결과이다. 시간이 경과함에 따라 농도 변화의 정도는 차츰 작아지고 있으며, λ 가 클수록, 즉 기공의 제한성이 클수록 막기공으로 확산되어 나온 입자의 누적 평균농도는 감소하였다.

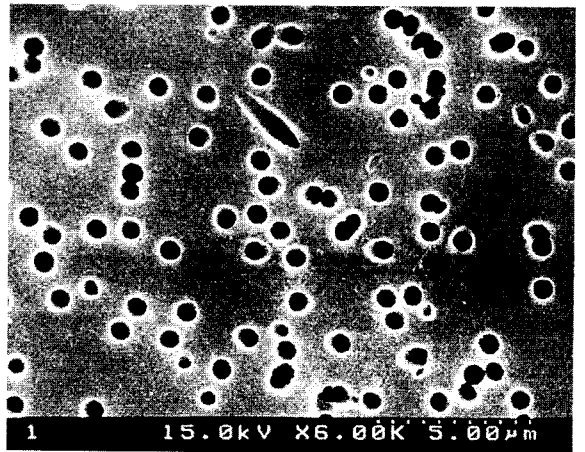
이같은 실험결과로부터, (5)식에서의 점점을 선형회귀(linear regression)법에 의한 선형 직선으로부터 얻을 수 있고 이어서 총괄 물



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. FESEM image of track-etched polycarbonate membranes used in the present study with various pore sizes of (a) PC02, (b) PC04, and (c) PC08.

질전달계수 K가 산출된다. 라텍스입자의 물질전달계수는 제한확산을 규명하는데 있어서 중요한 인자인데, 여기서는 Fig. 6과 7에서와 같이 10^{-5} - 10^{-6} cm/sec 범위를 나타내었다. KCl 용액의 이온화 세기를 일정하게 하고 라텍스 농도를 1-20 vol% 범위에 걸쳐 얻어진 물질전달계수 K를 Fig. 6에 보였는데, 입자농도가 증가할수록 K값은 증가되어 막기공으로의 확산이 활발히 진행됨을 짐작할 수 있다. 한편,

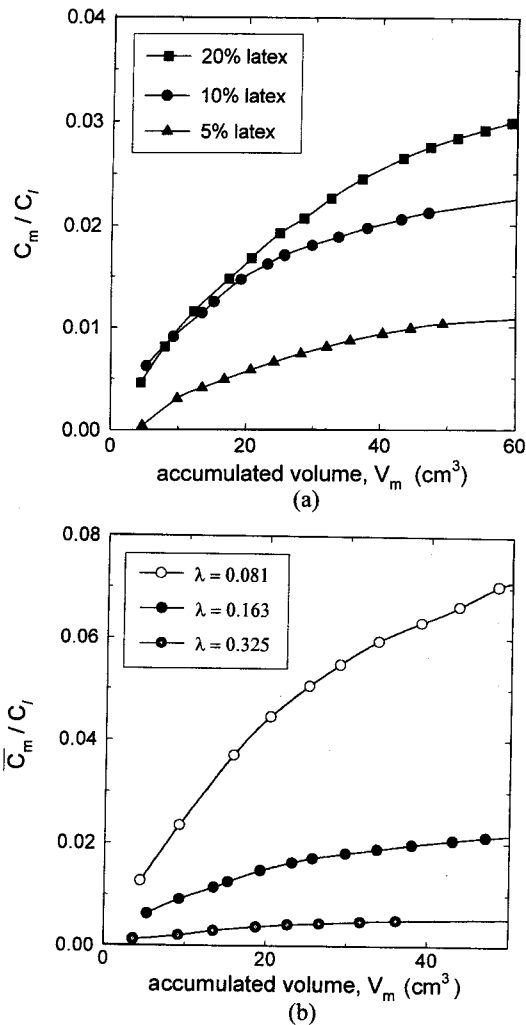


Fig. 5. Experimental results of dimensionless cumulative mean concentration as a function of accumulated volume for (a) λ of 0.163 with various latex concentrations, and (b) latex concentration of 10 vol% with various λ , where the solution ionic strength is 0.1 M.

입자농도가 일정한 1 vol%에서의 이온화 세기의 영향을 보여준 Fig. 7에서, KCl 농도가 감소하면 K 값 또한 감소하였는데, 그 감소되는 폭은 λ 가 클수록 커짐을 알 수 있다.

3-3. 제한확산계수의 산출

제한확산계수를 구하기 위하여는 벌크확산계수값이 요구되는데 이는 (1)식에서의 D_2 값이 결정되어야 한다. 완전히 입체(steric) 효과만 갖는 경직구(hard sphere)에 대해서는 Batchelor[19]의 해석결과 $D_2 = 8 - 6.55 = 1.45$ 로 제시되어 있다. 현탁 입자들 상호간에 정전기력과 같은 콜로이드 상호작용이 존재하면 D_2 값은 변하게 된다. 폴리스타이렌 라텍스에서 KCl의 농도에 따른 D_2 값의 변화에 대해서 adhesive excluded-shell 모델에 의한 이론 예측값[7]과 Anderson 등[20]의 실험 결과가 서로 일치하였는데, 이로부터 Fig. 8과 같은 상관관계를 제시할 수 있다. 본 실험에 사용된 폴리스타이렌 라텍스 농도인 20 vol% 이하에서는 (1)식의 $O(\Phi^2)$ 항을 무시해도 이에 따른 오차는 무시할 수 있음을 알 수 있다. 이로부터 라텍스의 농도와 KCl의 이온화 세기에 따른 벌크확산계수값을 각각 계산하여 Table 3에 제시하였다.

(7)식으로부터 기공내에서의 확산계수 D^* 가 계산되고, (1)과 (2)식

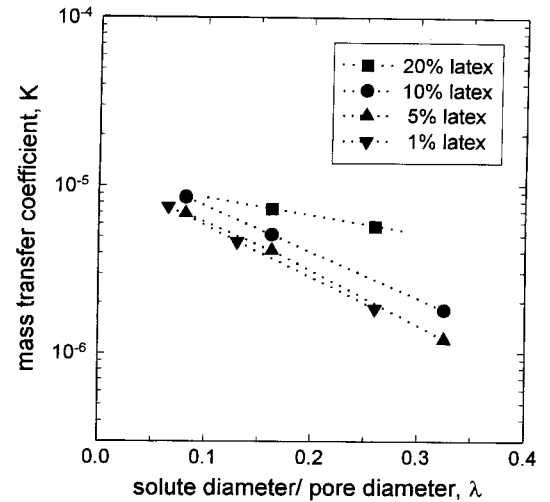


Fig. 6. Mass transfer coefficient K with various latex concentrations as a function of λ for solution ionic strength of 0.1 M.

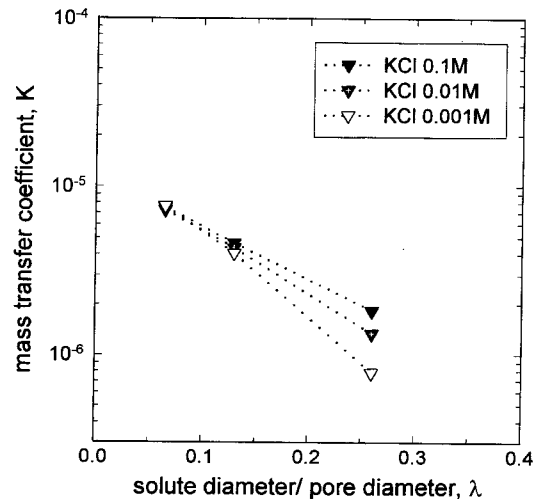


Fig. 7. Mass transfer coefficient K with various solution ionic strengths as a function of λ for latex concentration of 1 vol%.

으로부터는 제한확산계수 H 가 결정되어 Fig. 9와 10에 도시하였다. 전반적으로 보아서 λ 가 증가함에 따라 막기공의 제한성이 증가하므로 제한확산계수는 감소함을 보였다. 입자농도의 영향을 보여준 Fig. 9에서, 동일한 λ 에서 농도가 진해짐에 따라 물질전달계수의 거동과 동일하게 제한확산계수가 증가했으나 λ 가 클수록 제한확산계수 증가폭은 급격히 감소한다. 이는 입자와 기공의 크기에 의해 정해지는 수력적 효과가 입자농도에 의한 농도분배효과보다 더욱 크게 작용된 결과로 보여진다[13]. Fig. 9의 곡선은 입자농도가 무한히 묽은 경우에 대한 이론값이다. 이는 다음과 같이

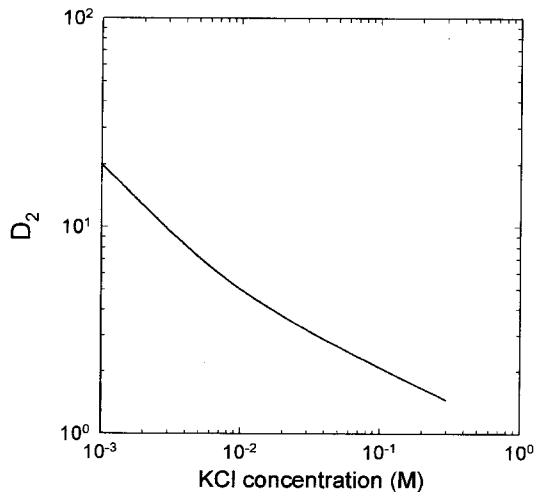
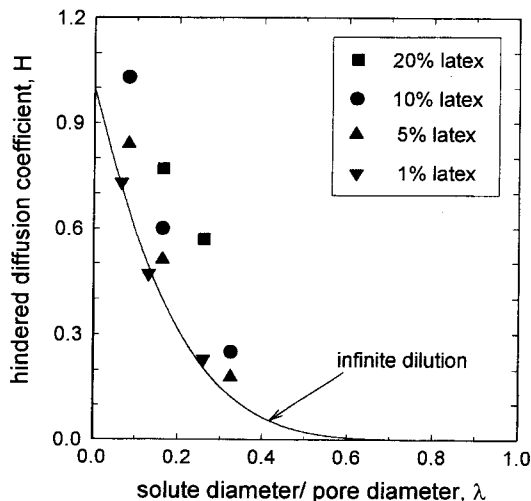
$$H \equiv \left(\frac{C^p}{C^c} \right) Q_d^{-1} = \left(\int_0^{1-\lambda} \exp(-E(r)/kT) r dr \right) Q_d^{-1} \quad (9)$$

KCl 0.1 M에 대한 기공벽면과 입자간의 상호작용에너지 $E(r)$ 를 막기공 내부의 공간에 걸쳐서 적분한 값과, 용질입자의 기공내의 임의 지점에서의 이동도(mobility)와 무한공간에서의 이동도간의 비를 나타내는 수력적 계수(hydrodynamic coefficient) Q_d^{-1} 와의 곱으로 산출된다. 1 vol% 라텍스의 경우에는 이 곡선과 거의 일치하는 실험결과

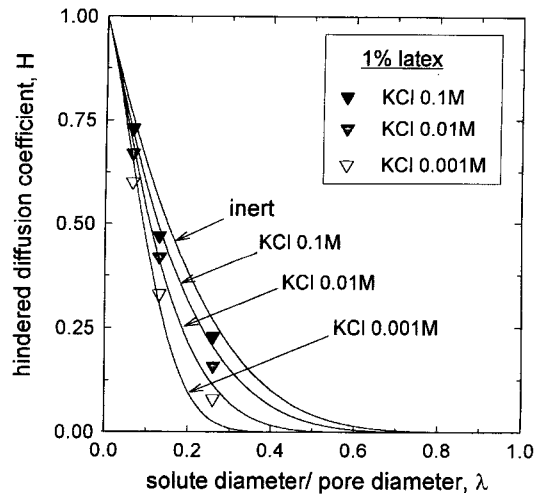
Table 3. Estimation of bulk diffusion coefficients D_{∞} (cm²/sec)

SM7002*			
KCl 0.1 M		Solute concentration=1 vol%	
Solute concentration (vol%)	$D_{\infty} \times 10^8$ (cm ² /sec)	KCl concentration(M)	$D_{\infty} \times 10^8$ (cm ² /sec)
1	6.55	0.1	6.55
5	7.06	0.01	6.74
10	7.70	0.001	7.70
20	8.99		
SM7003**			
KCl 0.1 M		Solute concentration=1 vol%	
Solute concentration (vol%)	$D_{\infty} \times 10^8$ (cm ² /sec)	KCl concentration(M)	$D_{\infty} \times 10^8$ (cm ² /sec)
1	8.57	0.1	8.57
5	9.24	0.01	8.82
10	10.08	0.001	10.08
20	11.76		

* $D_{\infty,p}=6.42 \times 10^{-8}$ cm²/sec, ** $D_{\infty,p}=8.40 \times 10^{-8}$ cm²/sec

Fig. 8. Correlation between D_2 and ionic strength of KCl solution.Fig. 9. Hindered diffusion coefficient H with various latex concentrations as a function of λ for solution ionic strength of 0.1 M.

이지만, 5 vol%에서는 H 값의 뚜렷한 증가를 보여주고 있다. 한편, $\lambda=0.081$ 에서 20 vol% 라텍스의 H 값이 1보다 크게 나타난 것은 기공

Fig. 10. Hindered diffusion coefficient H with various solution ionic strengths as a function of λ for latex concentration of 1 vol%.

표면에 입자의 물리적 흡착이 일어난 것으로 추측된다. Fig. 10은 이 이온화 세기에 따른 이론 및 실험결과를 비교하여 나타낸 것으로, KCl 농도가 감소할수록 정전상호작용의 효과가 증가되어 제한확산계수는 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 앞서 산출된 물질전달계수의 거동에서 확인된 바와 같이, 1 vol% 라텍스인 비교적 묽은 입자농도에서 이온화 세기가 감소하면 라텍스입자와 기공 벽면간의 정전반발력이 크게 증가하여 막기공으로의 확산이 억제됨을 나타내 주고 있다.

4. 결 론

막기공을 통하여 물질전달이 일어나는 확산셀에서의 시간 경과에 따른 입자농도 변화에 대한 물질수지 관계로부터 궁극적으로 확산계수를 구하는 실험연구를 수행하였다. 직경과 길이 등이 잘 알려져 있는 쉘린더형 기공의 막과 음이온으로 하전된 폴리스타이렌 라텍스를 선정하였다. 자유로운 벌크용액에서 임의의 농도와 정전상호작용의 영향이 고려되어 있는 벌크확산계수는 콜로이드 현탁액에 대한 기존 연구들로부터 알려져 있는 상관관계식을 적용하였다.

일정한 이온화 세기에서의 입자농도의 영향을 살펴보기 위한 실험 결과로부터, 주어진 입자와 기공크기에서는 라텍스 농도가 증가할수록 제한확산계수는 증가하였다. 한편, 묽은 입자농도에 대해 용액의 이온화 세기를 변화시킨 실험결과는 이온화 세기가 감소할수록 제한 확산계수는 감소하였다. 이는 입자농도가 증가하면 라텍스입자와 기공 벽면간의 정전상호작용(electrostatic interaction)보다 라텍스입자들 상호간의 정전상호작용이 우세하게 작용되어 막기공으로의 확산이 활발히 진행된 결과이다. 또한, 묽은 입자농도에서 이온화 세기가 감소하면 라텍스입자와 기공 벽면간의 정전반발력이 크게 증가하여 기공으로의 확산이 억제되는 결과를 가져온다. 막기공을 통한 입자의 물질 전달계수의 산출결과가 이같은 사실을 확인시켜 줌을 알 수 있었다.

감 사

본 연구 수행 중, 고농도의 폴리스타이렌 라텍스를 제조하여 공급해 준 에멀션폴리머연구소(EPI)의 최희천 박사님께 감사를 표한다.

사용기호

A : exposed membrane area

C	: solute concentration
C_l	: solute concentration in lower chamber
$\overline{C_m}$: cumulative mean concentration
C^p	: particle concentration in the pore
C_∞	: particle concentration in the bulk
D^p	: particle diffusion coefficient in the pore
D_∞	: particle diffusion coefficient in the bulk
$D_{\infty,0}$: bulk diffusion coefficient of a single Brownian particle
D_2	: Φ -correction factor
E	: interaction energy
H	: hindered diffusion coefficient
K	: overall mass transfer coefficient for the membrane
kT	: Boltzmann thermal energy
L	: pore length
M	: mass diffusion rate of solutes across the membrane
r_p	: pore radius
r_s	: solute radius
Q	: purge flow rate through chamber
Q_d^{-1}	: enhanced drag
t	: time
V_m	: accumulated volume flowed through upper chamber
V_u	: free volume of upper chamber
v	: each volume

그리스 문자

α	: surface porosity
δ	: boundary layer thickness
Λ	: constant factor in Eq. (5)
λ	: dimensionless solute size
μ	: solution viscosity
Φ	: particle volume fraction

하첨자

i	: each effluent sample collected subsequently
-----	-----------------------------------------------

참고문헌

1. Bohrer, M. P., Patterson, G. D. and Carroll, P. J.: *Macromolecules*, **17**, 1170(1984).
2. Deen, W. M.: *AIChE J.*, **33**, 1409(1987).
3. Kim, J. T. and Anderson, J. L.: *J. Membrane Sci.*, **47**, 163(1989).
4. Phillips, R. J., Deen, W. M. and Brady, J. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 369(1990).
5. Zeman, L. J. and Zydney, A. L.: "Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Application", Marcel Dekker, NY(1996).
6. Nitsche, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3606(1995).
7. Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R.: "Colloidal Dispersions", Cambridge Univ. Press, NY(1989).
8. Malone, D. M. and Anderson, J. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1429(1978).
9. Baltus, R. E. and Anderson, J. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 1959(1983).
10. Lin, N. P. and Deen, W. M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 483(1992).
11. Mitchell, B. D. and Deen, W. M.: *J. Membrane Sci.*, **19**, 75(1984).
12. Chun, M.-S. and Phillips, R. J.: *AIChE J.*, **43**, 1194(1997).
13. Chun, M.-S.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 241(1998).
14. Chun, M.-S. and Park, O. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 200(1992).
15. Imtiaz, A. K. and Anderson, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 866(1988).
16. Malone, D. M. and Anderson, J. L.: *AIChE J.*, **23**, 177(1977).
17. Deen, W. M., Bohrer, M. P. and Epstein, N. B.: *AIChE J.*, **27**, 952(1981).
18. Bohrer, M. P.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 72(1983).
19. Batchelor, G. K.: *J. Fluid Mech.*, **74**, 1(1976).
20. Anderson, J. L., Rauh, F. and Morales, A.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 608(1978).