

사행이론을 기초로 한 유리고분자 필름의 용해거동

공 배 수 · 김 덕 준[†]

성균관대학교 화학공학과
(1996년 11월 7일 접수)

Dissolution Behavior of Glassy Polymer Films Founded on Reptation Theory

Bae Soo Kong and Dukjoon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received November 7, 1996)

요약: 유리고분자필름의 용매 침투에 의한 팽윤과 용해현상을 모사하는 모델을 개발하였다. 용매의 고분자필름으로의 확산거동을 모사하기 위하여 용매농도 및 온도의 함수로 주어지는 확산계수 및 팽윤과 이에 뒤따르는 용해에 의하여 필름의 두께가 변하는 이동경계조건을 고려한 수정 Fick 모델을 사용하였다. 확산계수의 농도 및 온도 의존성은 자유부피이론으로부터 유도된 Vrentas-Duda의 식으로부터 얻을 수 있었다. 얽혀져 있던 분자사슬이 풀어짐으로서 용매에 녹아나는 고분자의 용해현상은 고분자 및 용매의 물성의 영향이 고려된 사행이론에 기초를 두었다. 유리고분자필름을 대상으로 한 본 모델을 유리고분자의 일종인 폴리스티렌과 폴리스티렌에 좋은 용매로 알려진 에틸벤젠의 고분자/용매 계에 적용하여 보았다. 그 결과, 고분자 필름내에서의 용매확산에 뒤따르는 고분자의 용해거동, 즉 필름내에서의 시간에 따른 농도구배 및 용매 질량분율, 그리고 필름의 두께변화 등이 고분자분자량과 온도 등의 변화에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: A model was developed to simulate the swelling and dissolution behavior of glassy polymer films induced by environmental solvent penetration. The modified Fickian equation was used to predict solvent diffusion behavior inside films, considering the temperature and concentration dependence of diffusion coefficient and moving boundary positions caused by polymer swelling process, followed by dissolution process. The temperature and concentration dependence of diffusion coefficient was obtained using the Vrentas-Duda's hole free volume theory. The polymer dissolution process induced by the disentanglement of polymer chains was predicted, founded on the reptation theory with the polymer and solvent properties. The model confined to the glassy polymers was particularly applied to the polystyrene/ethylbenzene system. As a result, polymer swelling and dissolution behavior was significantly affected by the variation of temperature and polymer molecular weight.

Keywords: dissolution, swelling, diffusion, reptation, disentanglement time.

서 론

수십 nm로부터 수천 nm의 두께를 갖는 박막 고분자 필름은 오래 전부터 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 화학성이 있는 용매의 침투에 의해 기계적 물성의 저하를 가져오며 코팅에 금이 가는 크랙이 형성되고 코팅된 필름이 녹아나는 용해가 일어나므로 원하는 용도로서의 수명이 제한되며, 분리막 및 투약조절용 매트릭스

용 박막고분자 필름에서는 용매의 확산과 그에 따른 필름의 팽윤 및 스트레스 이완이 그 성능을 좌우하는 중요한 인자가 된다. 또한 극소전자 장치에서의 응용에 있어서는 포토레지스트로 쓰이는 박막 고분자 필름이 리토그래피의 이미지형성에 중요한 역할을 한다. 지정된 위치의 포토레지스트에 빛을 투사한 후 적당한 용매에 녹여 상을 형성함으로써 제조되는 회로의 정밀도는 리토그래피공정 중 현상공정에 의한 해상도로 결정된다. 필름의 현상공정은 크게 용매가 필름에 침투하여 필름을 부풀게하는 팽윤과 팽윤 후 필름을 녹여내는 용해로 그 공정을 나눌 수 있는데 팽윤이 너무 심하게 일어나는 경우 팽윤된 필름이 비틀어지고 용해가 팽윤에 비해 너무 빨리 일어나면 과현상으로 인하여 원하는 해상도를 얻을 수 없게 되므로 적당한 팽윤과 용해속도를 유지해야 할 필요가 있다. 따라서 포토레지스트의 제조 중 현상공정에 있어 여러 운전인자 -고분자 필름의 분자량, 고분자/용매 상호작용인자 및 용매확산계수 등-의 변화에 따라 고질의 리토그래피 인쇄상을 얻기 위해서는 용매침투에 의한 고분자 필름의 팽윤 및 용해과정을 정확하게 모사하고 이해하는 것이 매우 중요하다.

이러한 중요성으로 인하여 박막고분자 필름은 물론 벌크 고분자물질에서의 용매침투에 의한 고분자 팽윤 및 용해에 의한 연구가 최근에 외국에서 많이 진행되고 있는데 Kim 등은^{1,2} 벌크 고분자의 용매에 의한 팽윤 및 용매의 침투에 따른 고분자내에서의 용매 농도 분배 등을 모사하고 실험에 의하여 팽윤정도를 관찰하여 왔으며, Duda 등은^{3,4} 고분자/용매계의 물질 전달 현상을 이해하는데 중요한 인자가 되는 확산 계수를 자유 부피 이론을 배경으로 농도와 온도의 함수로 나타내기 위하여 노력하여 왔다. 현재까지 많은 연구가 벌크고분자를 대상으로 이루어져, 박막 고분자 필름에서의 용매확산 및 용해에 대한 연구는 상대적으로 미약하였으나 최근에 그 학문적, 산업적 중요성으로 말미암아 그 연구에 많은 관심을 가지게 되었다. 용매 침투에 따른 박막고분자필름에 대한 연구는 고분자/용매간의 물질전달현상, 물질전달에 따른 스트레스분석, 용매 침투에 따른 고분자 재료의 기계적, 열적 성질 변화에 관계되는 학문적인 가치는 물론 위에서 언급한 것과 같이 산업에의 응용에도 그 범위가 확대되고 있는 바, 여기서는 용매의 확산침투에 따른

유리고분자물질의 팽윤 및 용해에 대한 몇가지 이론을 배경으로 대상 고분자 물질 및 용매의 성질에 따라 필름의 두께변화 및 용매침투, 용해과정을 모사할 수 있는 모델을 개발하고 분자량, 온도 등 여러 조건의 변화에 따른 용해과정을 분석해 보았다.

이 론

선형 유리고분자물질을 좋은 용매에 접촉을 시키면 외부로부터 고분자물질이 용매에 용해되어 그 두께가 줄어드는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 고분자의 용해현상은 미시적인 관점에서 보면 외부로부터 용매의 확산침투에 따른 팽윤이 일시적으로 일어난 후 고분자 사슬이 용매에 풀려나가는 용해과정이 뒤따름으로서 나타나는 것이다. 따라서 전체적인 용해과정은 이러한 확산 및 팽윤 그리고 사슬풀림과정이 계속해서 반복적으로 진행되는 상당히 복잡한 과정을 거치게 된다.

고분자 필름의 팽윤과정은 용매분자가 고분자 매트릭스에 확산되어 고분자 사슬의 이완을 유도하므로 팽윤현상을 이해하기 위해서는 용매침투에 따른 용매 확산과 고분자 사슬의 이완현상을 규명하는 것이 매우 중요하다. 용해과정은 고분자 필름과 용매간의 상호작용인자 및 용해인자와 밀접한 관계가 있어 고분자와 용매의 용해인자가 비슷한 경우에 팽윤 후 고분자와 용매의 접촉면에서 고분자 사슬의 얽김이 풀어져 용매상으로 이동되는 현상이다. 따라서 용매침투가 사슬풀림보다 빠른 경우 팽윤으로 인하여 상당한 겔층이 형성될 수 있으며 그 반대의 경우에는 팽윤되는 영역이 매우 적음을 알 수 있다. 다음은 유리고분자 필름을 대상으로 순수한 용해거동(고분자사슬풀림 과정)과 이에 반대시 선행되는 용매확산침투에 따른 팽윤거동에 따른 적절한 이론을 토대로 적절한 모델을 설정함으로써 전체적인 고분자의 용해거동을 해석해 본 것이다.

확산 및 용해거동의 모델링. 유리고분자 필름내부에서의 용매의 non-Fickian 확산 침투거동과 이에 따른 팽윤거동을 설명하는 모델로서 개량 Fick 모델을 사용하였다. 여러 확산계에서에서 보이는 전형적인 Fickian 확산거동은 고전적 Fick 모델을 수정없이 그대로 적용하므로 해석할 수 있는데 이는 확산계

수를 상수화하고 확산계의 경계위치에 이동이 없는 고정경계조건을 설정함으로써 가능하다. 일반적인 유리고분자/용매계에서의 실제 확산과정에 있어서는 non-Fickian 거동을 보이는 경우가 많이 있는데 이의 해석을 위해서 본 연구에서는 고전적 Fick 모델을 개량하여 용매확산침투에 의해 변화하는 필름 두께를 고려한 이동 경계조건과 용매 농도와 온도의 함수로 주어지는 확산 계수 (여기서는 Vrentas-Duda의 자유부피 (이론 도입)를 적용하여⁵ 용매침투 과정을 예측하였다.

박막 고분자 필름에서의 용매침투 및 팽윤은 Fig. 1과 같이 일차원적으로만 진행된다고 가정할 수 있으므로 필름내에서의 용매 질량유속, j_s 은 식 (1)과 같이 주어진다.

$$j_1 = -D_{12}(T, \phi_1) \frac{\partial \phi_1}{\partial x} = -D_0 f_n(T, \phi_1) \frac{\partial \phi_1}{\partial x} \quad (1)$$

여기서 D_{12} 는 상호확산계수로서 겉보기 확산계수 D_0 와 함께 용매농도 ϕ_1 과 온도 T 의 함수 f_n 으로 표현이 가능하며, x 는 기관 ($x=0$)로부터 시간에 따라 변하는 필름과 벌크용매의 계면 ($x=x_s$)까지의 거리를 나타낸다.

일차원 확산에 따른 질량보존의 법칙으로부터 식 (2)를 얻을 수 있으므로 이로부터 시간과 용매의 침투위치에 따른 농도구배 및 팽윤정도를 묘사할 수 있다. 식 (2)의 해결을 위한 초기 및 경계조건은 식 (3)과 식 (4), (5)로 주어진다.

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = - \frac{\partial (j_s + \phi_1 v)}{\partial x} \quad (2)$$

$$\phi_1(x, 0) = 0 \quad (3)$$

$$\phi_1(x_s, t) = \phi_{1eq} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \phi_1(0, t)}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

식 (2)의 v 는 계의 평균질량속도를 나타내며, 식 (3)은 초기조건으로서 초기에는 고분자 필름내에 용

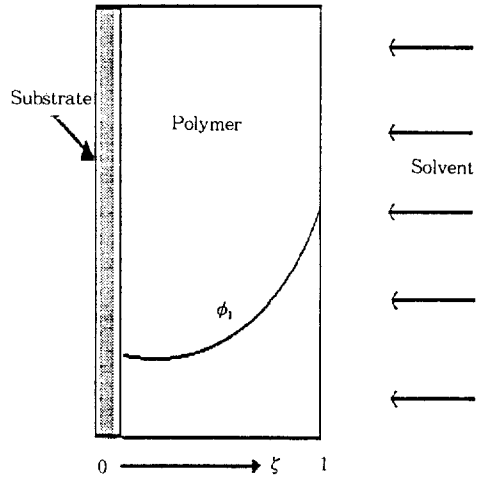


Figure 1. Representation of concentration profiles and normalized boundary positions for one dimensional solvent diffusion in thin polymer film in the direction from polymer film surface ($\xi_s = X_s/L^* = 1$) to substrate surface ($\xi_s = X_s/L^* = 0$).

매가 존재하지 않음을 나타내고 있고 첫번째 경계조건인 식 (4)는 필름표면에서의 농도는 필름과 용매 사이 경계면에서의 평형농도와 같음을, 두번째 경계조건인 식 (5)는 기관표면에서의 용매질량유속이 0이 됨을 나타낸다.

용매가 고분자로 확산됨에 따라 고분자는 팽윤되므로 용매와 고분자의 계면에서 고분자의 팽윤에 의해 움직이는 경계위치를 고려하여 용매침투, 팽윤, 고분자의 용해거동을 파악하여야 할 것이다. 용매침투로 인한 팽윤의 효과는 변형되기 전의 좌표를 도입해서 고려할 수 있다. 일차원 확산 및 변형에 대해 변형되기 전과 변형된 후의 좌표 사이의 관계는 용매침투에 따른 부피변화 (volume change of mixing, ΔV)가 없다는 가정하에 deformation strain tensor, ϵ_{xx} 에 의하여 다음과 같이 관계되어 진다.

$$dx = (1 + \epsilon_{xx}) dX = \frac{1}{\phi_2} dX \quad (6)$$

한편 용매분자가 유리고분자 내부로 계속 확산됨에 따라 고분자필름 내부의 각 지점에서의 유리전이온도는 용매농도의 변화 (증가)에 따라 변하게 (감소하

계) 된다. 용매부피분율이 겔이 생성되는 농도, 즉 유리상에서 고무상으로 변화를 일으키는 농도, $\phi_{1,g}$ 에 도달했을 때, T_{g2} 즉, 고분자의 유리전이온도는 실험온도와 일치하게 된다. 이때 분자들의 병진운동이 일어나게 하도록 하는 사슬의 먼거리 상호운동성은 이웃하는 사슬들 사이의 강한 인력이 존재하기 때문에 아직까지도 크게 제한된다. 그러나 용매가 침투함에 따라 고분자 분절들의 근접거리 확산운동은 존재하므로 얽혀져 있던 고분자 사슬이 풀어지는 현상이 일어나는데 이러한 현상은 사행운동(reptation)이론으로⁶ 표현이 가능하다.

사행운동이론에 따르면 고분자 사슬이 풀어지는 과정을 사슬의 모양과 비슷한 튜브를 통한 확산 및 토출과정으로 묘사할 수 있다. 고분자가 용해되는 과정 중에 고분자 사슬들이 얽혀져 있는 상태에서 용해되어 용액상태로 바뀌는데는 어느 정도의 시간을 필요로 한다. 사슬이 얽혀져 있는 상태에 있을 때 사슬이 얽힌 사슬내의 얽는 점으로 구성된 튜브 안에 갇혀 있다고 생각해 보면 사슬이 풀린 상태로 바뀔 때 사슬은 튜브 밖으로 확산, 토출된다고 볼 수 있다. 이 과정에 필요한 시간이 사슬풀림시간으로서 t_d 로 나타낼 수 있고 용해과정에 있어서의 특성시간으로 생각할 수 있다. 즉, 고분자 필름의 각 위치에서 용매농도가 임계 겔농도가 되었을 때 사슬의 풀림이 시작되어 t_d 의 시간이 지난 후에 고분자가 이 위치에서 용매에 의해 용해된다고 할 수 있다. Fig. 2에서는 용매의 확산과 팽윤, 용해거동을 나타냈는데, 우측에서 용매가 침투함에 의해 일단의 두께가 늘어났다(팽윤) 줄어드는 것(용해)을 볼 수 있다. 즉, 용매가 침투해서 고분자 필름의 내부농도가 겔농도 이상이 되고 나서 t_d 가 지난 후에 용해되는 것을 보여주는 것이다.

사행운동이론에 따르면 얽힌 고분자 사슬의 풀림속도는 튜브확산계수를 고분자 분자의 관성반지름으로 나눈 값으로 표현할 수 있고 이들은 각각 고분자 분자량, M 과 용매농도, ϕ_1 의 함수로 주어지므로 용해속도를 나타내는 사슬풀림속도, \hat{R} 도 식 (7)과 같이 M 과 ϕ_1 의 적당한 함수로 표현이 가능하다.

$$\hat{R} = \hat{R}(M, \phi_1) \quad (7)$$

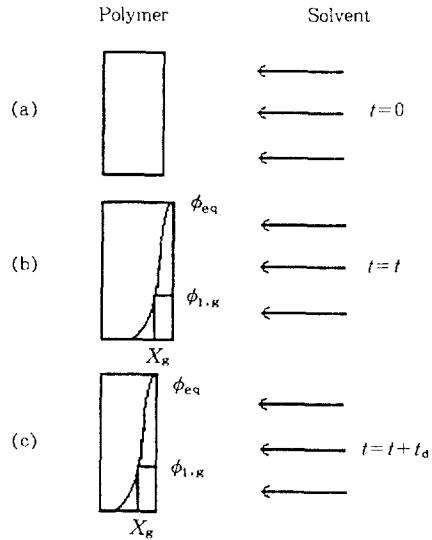


Figure 2. Schematic representations of a one-dimensional solvent diffusion and polymer dissolution process: (a) Initial position of polymer/solvent contact system (b) Moving positions of the solvent-polymer and gel/glassy interfaces by swelling induced by solvent penetration (c) Moving positions of the solvent/polymer and gel/glassy interfaces by dissolution after a time period of t_d .

그리고 사행시간은 좋은 용매에 대해 식 (8)과 같이 표현되므로⁶ 이를 일반적인 용매에 확장시켜 적용하면 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$t_R \sim (k \eta_{sol}/T) N^{3.0} \phi_2^{1.5} \quad (8)$$

$$t_R \sim (k' \eta_{sol}/T) M^\alpha \phi_2^{\beta} \quad (9)$$

여기서 N 은 고분자의 중합도, k, k' 는 상수이다.

결국 용매침투에 의한 팽윤 및 용해로 규정지어 지는 고분자 필름과 용매 사이의 계면위치, x_s 는 식 (10)과 같이 시간의 함수로 표현된다.

$$\frac{dx_s}{dt} = D_{12} \frac{\partial \phi_1(x_s, t)}{\partial x} - \hat{R} \quad (10)$$

한편 고분자 필름표면에서의 평형용매 농도, $\phi_{1,eq}$ 는 Flory의 열역학 및 탄성 이론에⁷ 의해 나타낼 수

있으므로 식 (11)로 표현된다.

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_1^0 = & RT[\ln(1 - \phi_{2eq}) + (1 - 1/x_p)\phi_{2eq} \\ & + \chi\phi_{2eq}^2 + V_1\rho_2(4/M_e - 1/M)(2\phi_{2eq}^{1/3} - \phi_{2eq})] \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 R 은 기체 상수, V_1 은 용매의 비용, x_p 는 고분자의 중합도, M_e 은 얽혀져 있는 사슬 사이의 분자량, ρ_2 는 고분자 필름의 밀도를 나타내며 평형상태에서 식 (11)은 0이 되므로 고분자 필름표면에서의 평형용매 농도는 고분자/용매 상호작용인자 χ 에 의해 예측이 가능하다.

모델의 무차원식. 해를 쉽게 구하기 위해서 위의 모델을 무차원 형태로 나타내면 경과시간 t , 상경계로부터 확산방향으로의 수직거리 x , 그리고 용매의 부피분율에 대하여 다음과 같이 무차원근 τ , η , $\bar{\phi}_1$ 을 설정할 수 있다.

$$\tau = \frac{D_0 t}{L^{*2}} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{x}{L^*} \quad (13)$$

$$\bar{\phi}_1 = \frac{\phi_1}{\phi_{1eq}} \quad (14)$$

여기서 L^* 은 고분자 필름의 초기두께를 나타낸다.

식 (12)~(14)에 따라 일차원 확산에 있어 고분자의 팽윤 및 용해성이 고려된 Fick의 개량 무차원 확산방정식은 식 (15)와 같이 표현되며 초기 및 경계조건은 식 (16)~(18)으로 나타내어진다.

$$\frac{\partial \bar{\phi}_1}{\partial \tau} = f(\bar{\phi}_1, T) \frac{\partial^2 \bar{\phi}_1}{\partial \eta^2} \quad (15)$$

$$\bar{\phi}_1(\eta, 0) = 0 \quad (16)$$

$$\bar{\phi}_1(\eta_s, \tau) = 1 \quad (17)$$

$$\frac{d\bar{\phi}_1(\eta = 0, \tau)}{d\eta} = 0 \quad (18)$$

또한 $t_d (= t_R)$ 를 무차원 형태로 나타내면 식 (19)와 같이 표현된다.

$$\tau_d = \frac{D_0 t_d}{L^{*2}} \quad (19)$$

한편 시간에 따라 필름내부로 확산침투된 용매의 질량분율은 식 (20)과 같이 나타내어진다.

$$\frac{M_1}{M_\infty} = \int_{\eta=0}^{\eta=\eta_s} \bar{\phi}_1 d\eta_s \quad (20)$$

수치해석. 식 (15)~식 (18)의 편미분방정식을 Crank-Nicholson의 유한요소 미분법을⁸ 이용하여 풀어서 용매의 확산침투에 의하여 팽윤되는 필름내에서 시간과 위치에 따라 변하는 용매의 농도를 예측할 수 있었다. 또한 식 (20)을 풀기 위하여 15 Point Gauss-Legendre 적분법을⁹ 사용하였다. 다음의 수치해석법들이 위에서 사용된 유한요소미분법을 보완하기 위해서 사용되었다.

(1) 각각의 미소시간 증가마다 모든 격자점들에서의 농도들을 확인하였다. 만약 어떤 한 점에서의 용매농도가 임계 질농도보다 크다면 이 위치에서 시간을 세었다. 이때 새로운 시간에서의 용매농도 계산에 필요한 f 는 이전시간에서의 농도에 의해 결정된 값을 사용하였다.

(2) 위의 위치에서 세어진 시간이 임계시간, t_d 와 같아지면 식 (9)와 (10)에 의하여 필름과 벌크용매 사이의 계면의 위치가 바뀌고, 외부 경계조건 (식 (17))이 이 점으로 이동된다. 변형되지 않은 좌표, X_s 에 기초한 용매-고분자 계면에서의 움직임은 경계 위치는 다음에 의해 결정되었다.

$$X_s = (i/n)L^* \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (21)$$

여기서 n 은 용해되기 전의 필름을 용매진행방향으로 나눈 전체 격자의 숫자이고, i 는 각각의 격자점에서 시간에 따라 용해에 의하여 남아 있는 격자의 숫자이다. 변형되기 전의 좌표에 기초한 무차원의 경계 위치는 다음과 같다.

$$\xi_s = X_s/L^* \quad (22)$$

(3) 용매-고분자 계면에서 실제 움직이는 경계위치는 아래와 같은 좌표를 사용해서 얻어졌으며,

$$x_s = \int_0^{X_s} (1 + \epsilon_{XX}) dX = \int_0^{X_s} \frac{1}{1 - \phi_1} dX \quad (23)$$

변형좌표에 기초한 무차원 경계위치는 아래와 같다.

$$\eta_s = x_s/L^* \quad (24)$$

(4) 겔(고무)-유리 계면, x_g 에서의 실제 움직이는 경계위치는 다음식에 의해 결정되었다.

$$x_g = \int_0^{X_g} (1 + \epsilon_{XX}) dX = \int_0^{X_g} \frac{1}{1 - \phi_1} dX \quad (25)$$

여기에서 X_g 는 변형되지 않은 좌표에 기초한 겔-유리 계면에서 움직이는 경계위치이다.

(5) 무차원의 질층 두께는 다음 식에 의해 결정되었다.

$$\bar{\delta} = (x_s - x_g)/L^* \quad (26)$$

(6) (1)~(5)를 되풀이 하여 필름표면이 기판에 다올 때까지, 즉 $x_s=0$ 가 될 때까지 x_g , x_s , δ 를 계산한다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 폴리스티렌과 에틸벤젠을 대상으로 하여 용매확산과 용해현상을 모사했으며, 사용된 물성치들과 결과는 다음과 같다.

고분자/용매계의 물성. 고분자/용매 상호작용인자는 폴리스티렌과 에틸벤젠에 대해 문헌에서¹⁰ 주어진 값들을 참조해 다음 식을 얻을 수 있었다.

$$\chi(T) = \frac{27.3231}{T - 273.15} - 0.007692 \quad (27)$$

여기서 T 는 절대온도를 나타낸다.

고분자와 용매의 혼합물에서의 용매의 자기확산계수, D_1 은 Vrentas와 Duda의 자유부피이론에¹¹ 의해 제안된 식을 사용해서 구할 수 있다.

$$D_1 = D_0 \exp\left[(-E/RT)\right] \exp\left[-\gamma(\omega_1 \hat{V}^*_1 + \omega_2 \xi \hat{V}^*_2)/\hat{V}^*_{FH}\right] \quad (28)$$

$$\hat{V}^*_{FH}/\gamma = (K_{11}/\gamma)\omega_1(K_{21} + T - T_{g1}) + (K_{12}/\gamma)\omega_2(K_{22} + T - T_{g2}) \quad (29)$$

윗 식에서 ω_1 , ω_2 는 용매와 고분자의 질량분율을 의미하며,

$$\phi_1 = 1/[1 + ((1/\omega_1) - 1)(\rho_1/\rho_2)] \quad (30)$$

의 관계에 의해 부피분율로 바꿀 수 있고, ξ , D_0 , E , \hat{V}^*_1 , \hat{V}^*_2 , K_{11}/γ , $K_{21} - T_{g1}$, $K_{22} - T_{g2}$ 등은 자유부피인자들로서 여기서는 Vrentas와 Chu에 의해서 제안된 값들을 사용했다(Table 1 참조).¹²

용매와 고분자의 상호확산계수, D_{12} 는 식 (31)과 Flory-Huggins의 열역학 및 탄성이론에⁵ 의해 구할 수 있었다.

$$D_{12} = D_1 \phi_2 \left[\phi_2 (1 - 2\chi_1 \phi_1) + \frac{M_1 \hat{\phi}_1}{M_e \hat{\phi}_1} \phi_1 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \phi_2^{-\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (31)$$

Table 1. Free-Volume Parameters for Ethylbenzene/Polystyrene System

parameters	values
ξ	0.58
D_0 (cm ² /s)	5.33×10^{-4}
E (kcal/gmol)	0.694
\hat{V}^*_1 (cm ³ /s)	0.946
\hat{V}^*_2 (cm ³ /s)	0.850
K_{11}/γ (cm ³ /gK)	1.49×10^{-3}
K_{12}/γ (cm ³ /gK)	5.82×10^{-4}
$K_{21} - T_{g1}$ (K)	-84.4
$K_{22} - T_{g2}$ (K)	-327

여기에서 \bar{M}_e 는 가교사슬 사이의 평균분자량을 의미하며, 에틸벤젠의 비체적, $\hat{\phi}_1$ 는 $1.1534 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이며 폴리스티렌의 비체적, $\hat{\phi}_2(\text{cm}^3/\text{g})$ 는 온도(K)의 함수로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{\phi}_2 = 0.9166 + 5.8419 \times 10^{-4} (T - 273.15) \quad (32)$$

위의 식 (28)~(32)에 의해 구한 D_{12} 는 T_{g2} 보다 높은 온도에서는 잘 들어 맞지만 T_{g2} 보다 낮은 온도에서는 잘 들어 맞지 않는다. T_{g2} 보다 낮은 온도에서는 보통 다음의 보정식을 사용한다.¹³

$$\ln \left[\frac{D_{12}(T)}{D_{12}(T_{g2})} \right] = \frac{\gamma \hat{V}_2 \xi}{K_{12} K_{22} [(K_{22}/\lambda) + T - T_{g2}]} \quad (33)$$

윗 식에서 λ 는 유리전이이 때문에 일어날 수 있는 부피축소의 변화특성을 나타내는 것으로 T_{g2} 이하에서는 자유부피변화가 무시될 수 있으므로 일정 ($\lambda=0$) 하다고 놓을 수 있다. 위에서 주어진 식을 계산해서 구한 확산계수 (D_{12})의 거동을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 통해서 볼 때 온도가 증가할수록 확산계수값이 증가함을 알 수 있고 확산계수에 대한 농도의 영향은 어느 정도 증가해서 0.4~0.6 정도의 용매부피분율에서 최대값을 가지며 다시 감소함을 알 수 있다.

용매가 고분자 내부로 침투함에 따라 각 위치에서의 유리전이온도는 감소하는데 다음은 임계 겔농도와 유리전이이와의 관계를 나타낸 식이다.¹⁴

$$\phi_{1,c}(T) = -4.184 \times 10^{-8} T^3 + 7.217 \times 10^{-6} T^2 - 2.562 \times 10^{-3} T + 2.254 \times 10^{-1} \quad (34)$$

평형계면 용매농도는 $\phi_{1,eq}$ 용매와 고분자 계면에서의 화학적 전위에 변화가 없으므로 식 (11)을 0으로 놓음으로서 구할 수 있었다. 이때 얇은분자량, M_e 는 식 (35)와 같이 임계 분자량과 관계되어짐이 보고되어진 바 있으므로¹⁵ 여기서는 폴리스티렌의 대표적인 임계 분자량인 38000을 대입하였다.

$$M_e \sim M_c/2 \quad (35)$$

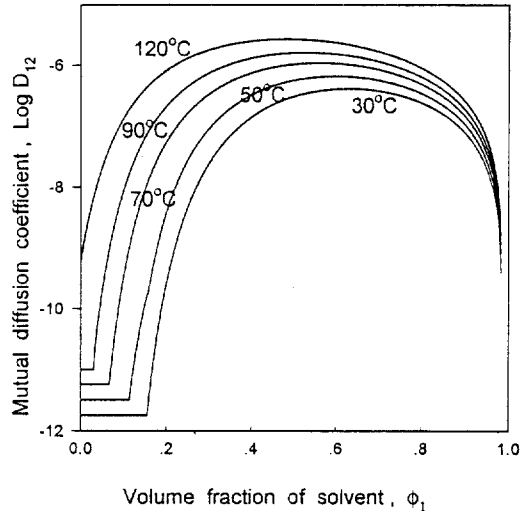
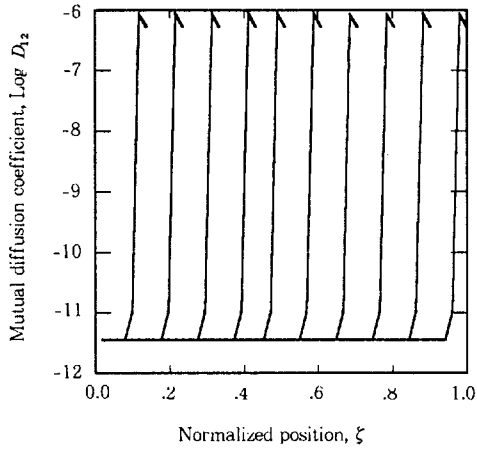


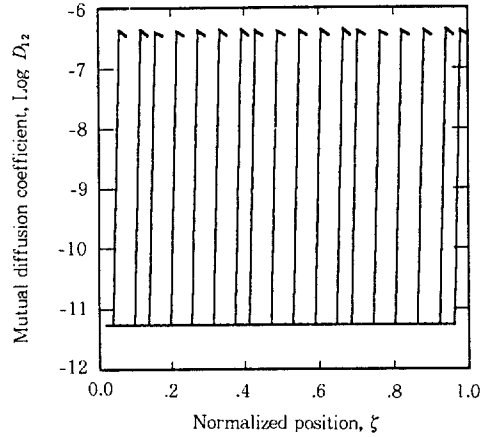
Figure 3. Concentration effect on the mutual diffusion coefficient of polystyrene/ethylbenzene systems at temperatures of 120, 90, 70, 50, and 30 °C.

팽윤 및 용해거동. 에틸벤젠에 의한 폴리스티렌의 용해과정 중에 시간에 따른 고분자 필름내의 농도변화와 용해속도 등을 식 (9)~(18)의 확산 및 용해에 관한 모델식, 그리고 식 (27)~(35)의 물성치를 이용하여 앞에서 언급한 수치해석기법에 따라 모사하여 보았다. 이 경우 고분자 필름 내부를 용매의 침투방향으로 100 등분하였으며 ($n=100$), 시간 간격은 10^{-5} 초로 하였다.

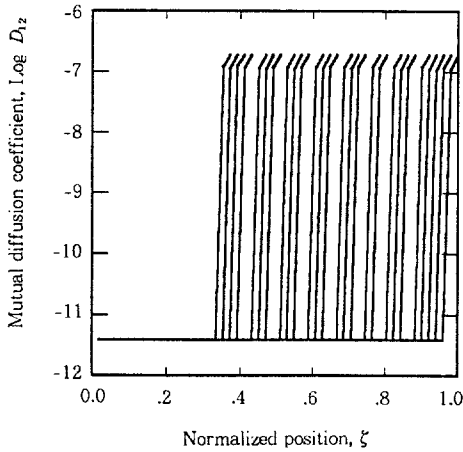
Fig. 4의 (a), (b), (c)는 90, 70, 50 °C에서의 상호확산계수변화를 고분자 필름내의 무차원 위치에 따라 일정시간 간격으로 도시한 그림이다. 각 그림에서 각각의 선은 용매접촉 후 일정한 용해시간 간격에 따른 확산계수의 변화거동을 나타내는 것으로서 고분자 필름내의 확산에 의한 농도구배가 위치에 따라 달라짐에 따른 결과이다(Fig. 5 참조). 즉, 고분자 필름의 표면이 용매와 접촉하게 되면 용매의 확산침투가 일어나고 일정한 시간 경과 후에 표면의 농도는 평형농도에 머무르게 되며 고분자 필름의 내부로 침투해 들어감에 따라 용매의 농도가 작은 값을 갖게 되어 필름의 위치에 따른 농도구배를 갖게 되는 것이다. 이러한 필름내부의 농도구배는 식 (28), (29), (31)로 표현된 상호 확산계수에도 영향을 미쳐 필름의 외부(그림의 오른쪽)에서 내부(그림의 왼쪽)로 위치가 바뀔 때 따



(a)



(b)



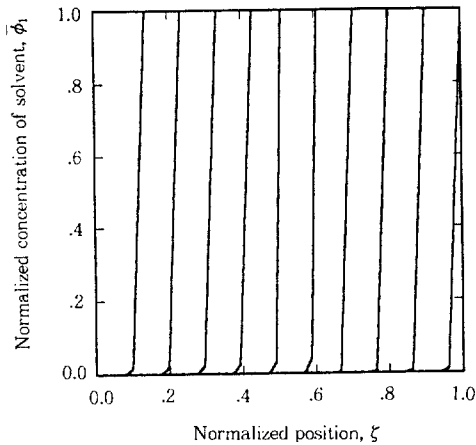
(c)

Figure 4. Mutual diffusion coefficient of polystyrene/ethylbenzene system as a function of normalized position during polymer dissolution processes at (a) 90, (b) 70, and (c) 50 °C. Each curve represents the profile of diffusion coefficient at the normalized time interval of 1.7×10^4 . The dissolution parameters chosen were $\alpha = 2$, $\beta = 6$, and $k' = 0.2 \times 10^{-8}$, respectively.

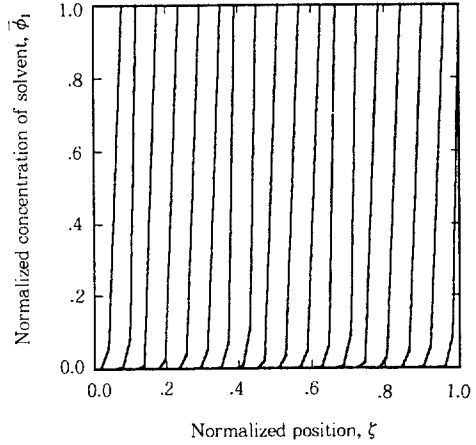
라 최대값과 최소값을 갖는 거의 일직선에 가까운 변화거동을 보이고 있다. 한편, 확산계수가 최대값을 갖는 위치가 필름의 표면이 아니라 내부로 약간 치우쳐서 나타난 이유는 비록 용매의 농도가 필름의 표면에서 최대값을 갖고 있기는 하나 확산계수는 반드시 그의 거동에 일치하는 거동을 보이지는 않기 때문이다

(Fig. 3 참조). 확산계수 D_{12} 는 $10^{-12} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 사이의 값으로서 운전온도가 T_{g2} 이하가 되는 고고분자농도 (고분자 부피분율이 1에 가까운 경우)의 지점에서는 일정한 확산계수 ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)를 보이고 있는데, 이는 T_{g2} 이하의 온도에서는 자유부피분율에 별 변화가 없으며 그 값이 매우 작아 확산거동의 변화에는 별로 영향을 주지 못하므로 T_{g2} 에서의 확산계수와 같다고 가정하였기 때문이다. 고분자/용매의 계면 근처에서 나타나는 최대상호확산계수는 온도가 감소함에 따라 계면에서의 평형농도 감소로 인하여 감소하게 되고, 일정한 시간 이후에 계면의 위치 변화율 (용해속도)도 감소됨을 알 수 있다. Fig. 4의 (a), (b), (c)의 모든 그림에서 선과 선사이의 같은 시간 간격을 내포하고 있다.

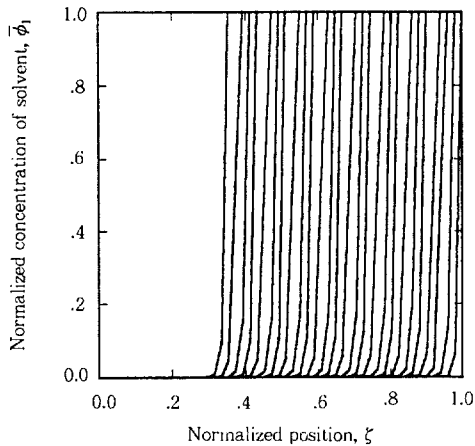
Fig. 5의 (a), (b), (c)는 90, 70, 50 °C에서 용매의 침투에 의한 확산과 용해가 진행됨에 따라 일정한 시간 경과 후에 필름의 내부에 구배되는 용매의 무차원 농도를 무차원 위치에 따라 모사한 그림이다. 용매가 벌크상으로부터 기판 ($\eta = 0$) 방향으로 확산되고 있으며 확산이 일어난 후 어느 정도의 시간 (사슬풀림시간) 후에는 용해되어 벌크용매와 고분자의 계면이 기판방향으로 이동되어져 이전 시간에서의 농도구배와 일치하는 새로운 농도구배를 갖게 됨을 알 수 있다. 이러한 과정은 고분자가 용매에 모두 용해될 때까지 계속 반복적으로 진행된다. Bulk용매와 계면 사이에서의 평형농도는 온도가 감소함에 따라



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Normalized solvent concentration as a function of normalized position during polymer ($M_w = 400000$ g/gmol) dissolution processes at (a) 90, (b) 70, (c) 50 °C. Each curve represents the profile of diffusion coefficient at the normalized time interval of 1.7×10^4 . The dissolution parameters chosen were $\alpha = 2$, $\beta = 6$, and $k' = 0.2 \times 10^{-18}$, respectively.

감소하고 있으며 그 이유는 식 (11)의 χ 값이 온도가 감소함에 따라 증가하기 때문이다(식 (27) 참조). Fig. 5는 또한 필름의 두께가 일정시간 간격으로 줄어들음을 보이고 있는데 그 상관성이 거의 일차적인 관계를 나타내고 있다. 이때 확산계수값이 $10^{-12} \sim 10^{-5}$ cm²/s 정도의 작은 값이어서 확산속도가 용해되는

속도에 비해 느리므로 확산속도가 속도결정단계가 됨을 알 수 있다. 또한 필름내부의 용매농도구배가 매우 급격한 변화를 보이는 (non-Fickian 거동) 이유는 확산계수값이 농도의 변화에 따라 $10^{-12} \sim 10^{-5}$ cm²/s의 범위에서 크게 변하기 때문이다. 즉 용매의 농도가 매우 작은 유리상영역에서는 확산계수값이 매우 작은 용매의 확산침투가 억제되기 때문이다.

Fig. 6은 고분자의 분자량이 서로 다른 경우 고분자 필름의 두께변화를 시간에 대해 도시한 그림이다. 각 분자량마다 두께변화거동이 두개의 선으로 나타나 있는데 위의 선이 최외각두께, 즉, 기관으로부터 고무상 필름과 용매의 계면까지의 거리를 의미한다. 한편, 아래의 유리상의 두께, 즉, 기관으로부터 유리상과 고무상과의 계면까지의 거리를 의미한다. 위의 선과 아래선의 거리차이는 결국 겔층의 두께이며, 이 두께는 사슬풀림시간, t_d 와 관계되어져, t_d 가 클수록 분자가 용해하는데 많은 시간을 요구하게 되고 더불어 겔층의 두께는 커진다. 최외각두께 및 유리상두께가 시간에 따라 불연속적인 거동을 보이는 이유는 고분자의 용해과정이 용매의 확산침투로 인한 팽윤과정에 뒤따라 진행되기 때문이다. 즉, 유리상으로 존재 하던 필름의 일부분이 용매의 확산으로 인하여 고무상으로 전이되고 이후 얽힌 사슬이 풀어지는데 필요한 시간, t_d 이후에 용해되어 버리기 때문이다. 점선으로 나타낸 거동은 프로그램의 수행상 임의로 선택한 α, β, k' 값에 따라 불연속정도에 변화가 있으며

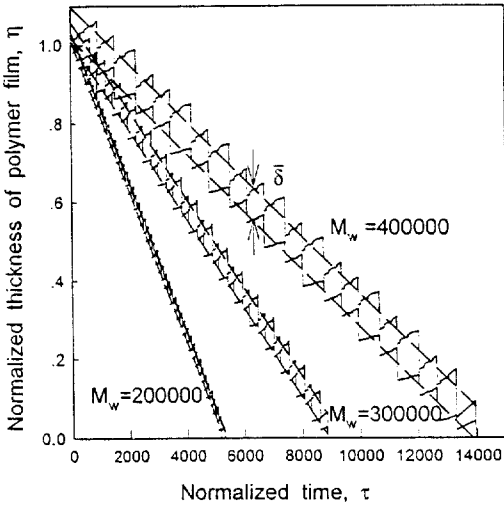


Figure 6. Normalized thickness of polymer film as a function of normalized dissolution time at 30 °C for various polymer molecular weights of 200000, 300000, and 400000 g/gmol. For each molecular weight, the upper curve represents boundary between polymer and bulk solvent and the lower curve the boundary between glass and gel. The dashed curve corresponding to each boundary indicates the continuous profile after linear regression. The dissolution parameters chosen were $\alpha=2$, $\beta=6$, and $k'=0.2 \times 10^{-18}$, respectively.

고로 이를 평균화하여 연속적인 거동으로 나타내 보인 것이다. 이러한 팽윤과 용해과정은 전체 고분자 필름이 용해되어 두께가 0이 될 때까지 계속된다.

Fig. 6에서 분자량이 커짐에 따라 겔층의 두께가 커지고 용해되는데 더 많은 시간이 걸리는 것을 알 수 있다. 이것은 사슬이 풀리는데 필요한 t_d 가

$$t_d = \frac{k' \eta_{sol}}{T} M^\alpha (1 - \phi_1)^\beta \quad (36)$$

로 표기되며 고분자의 분자량이 클수록 사슬의 길이가 길며 이 때문에 사슬이 풀리는데 많은 시간이 걸리기 때문이다. t_d 값이 작으면 확산이 일어난 후 곧 용해가 되고 겔층의 두께도 얇아질 것을 예상할 수 있다. 이와 반대로 t_d 값이 커지면 확산된 이후에도 용해되는데 많은 시간이 요구되어 겔층의 두께도 두꺼워질 것이다.

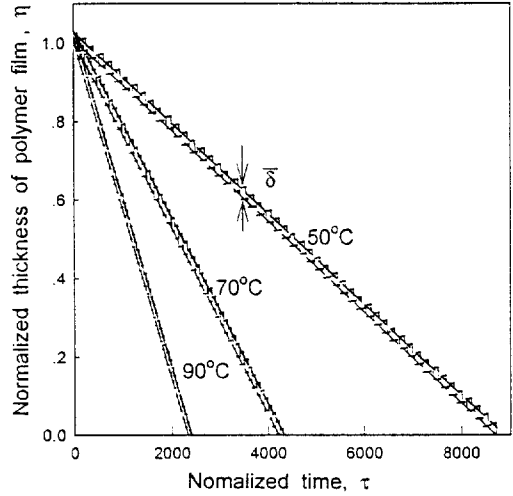


Figure 7. Normalized thickness of polymer film ($M_w = 400000$ g/gmol) as a function of normalized dissolution time for various temperatures of 90, 70 and 50 °C. For each temperature, the upper curve represents the boundary between polymer and bulk solvent and the lower curve the boundary between glass and gel. The dashed curve corresponding to each boundary indicates the continuous profile after linear regression. The dissolution parameters chosen were $\alpha=2$, $\beta=6$, and $k'=0.2 \times 10^{-18}$, respectively.

t_d 에 영향을 미치는 또 다른 중요한 인자로는 온도가 있는데, 일반적으로 용매의 점도는 온도와 식 (37)과 같은 관계가 성립하므로

$$\eta_{sol} \propto 1/T \quad (37)$$

t_d 는 식 (38)과 같이 온도의 제곱에 반비례함을 알 수 있다.

$$t_d \propto 1/T^2 \quad (38)$$

Fig. 7은 서로 다른 온도에 대해서 두께와 시간의 관계를 도시한 것인데 온도가 낮을수록 용해되는데 많은 시간이 걸리는 것을 알 수 있다. 온도의 변화는 확산속도에도 커다란 영향을 주는데 온도가 높을수록 확산계수값이 커지고 이로 인해 빠른 시간내에 겔농도에 도달하게 되어 용해과정으로 이어진다. 결국 온도의 변화는 이러한 확산 및 용해의 두가지 과정에

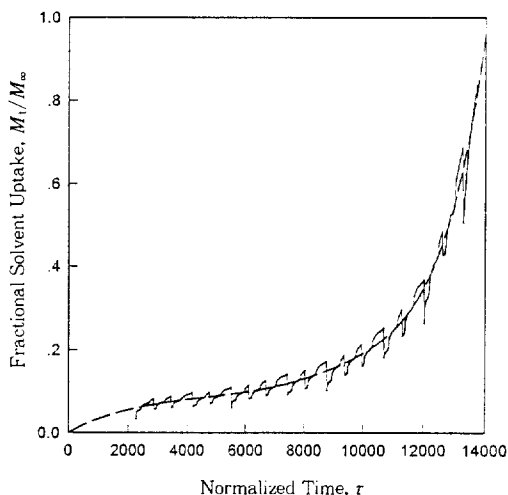


Figure 8. Fractional solvent uptake in polystyrene ($M_w = 400,000$ g/gmol) during dissolution process at 90 °C in case the dissolution parameters chosen as $\alpha = 2$, $\beta = 6$, and $k' = 0.2 \times 10^{-18}$, respectively. The dashed curve indicates the continuous profile after regression.

크게 영향을 주므로서 Fig. 7과 같은 거동을 보이게 되는 것이다.

Fig. 8은 용매흡수분율과 시간의 관계를 도시한 그림이다. 시간이 경과함에 따라 용매흡수분율이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 용해과정이 진행됨에 따라(필름의 두께가 줄어들며 따라) 유리상으로 남아 있는 영역이 점점 줄어들게 되므로서 남아있는 필름내의 전체적인 용매흡수분율이 점점 증가하기 때문에 나타난 결과이다. 용해과정 중에 용매흡수분율이 줄어들었다가 늘어나는 경향을 되풀이하여 보여주고 있는데, 이것은 일차원적인 용매침투와 팽윤으로 용매흡수량이 증가하다가 t_d 이후 고분자 필름의 용해가 일어나면 용해된 부분에 있던 용매흡수량만큼 줄어들게 되는 확산과 용해과정이 반복적으로 일어나기 때문이다.

결 론

유리고분자 필름의 용매침투로 인한 용해현상을 묘사하는 모델을 개발하였다. 용매확산에 의한 필름의 팽윤거동은 Fick의 확산식을 수정하여 예측할 수 있었으며 이때 사용된 확산계수는 필름내의 농도와 온

도의 영향이 고려된 Vrentas-Duda의 자유부피이론으로부터 도출된 식을 사용하였다. 또한 용매의 침투에 의한 필름의 변형이 고려된 이동경계조건을 도입하여 필름내의 위치에 따른 농도변화를 시간에 따라 예측할 수 있었다. 필름내부의 농도구배는 상호 확산계수에도 영향을 미쳐 필름과 용매의 경계면에서부터 기판 방향으로 위치가 바뀔에 따라 최대값과 최소값을 갖는 거의 일직선에 가까운 확산속도의 변화거동을 보였다. 팽윤 후 일정한 시간이 경과한 후 진행되는 고분자 필름의 용해거동은 사행이론을 배경으로 운전온도 및 고분자와 용매의 여러 물성, 즉 고분자의 분자량과 유리전이온도, 용매의 점도 등을 고려하여 예측되었다. 폴리스티렌/에틸벤젠 계를 대상으로 모델의 해석에 필요한 물성치를 얻어내고 이를 기초로 확산 및 용해거동을 예측해 본 결과 고분자의 분자량이 증가함에 따라 용해되는데 필요한 시간과 고무상의 크기는 증가하였다. 또한 온도가 증가함에 따라 확산계수는 크게 증가하고 사출풀립시간은 크게 감소하여 전체 용해속도를 상승시키는데 지대한 영향을 미침을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구지원 (과제번호 951-1101-045-2) 에 의하여 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Kim, J. M. Caruthers, and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **26**, 1841 (1993).
2. D. Kim, J. M. Caruthers, and N. A. Peppas, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4827 (1996).
3. J. S. Vrentas, J. L. Duda, and H.-C. Ling, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 275 (1985).
4. J. S. Vrentas, J. L. Duda, and A.-C. Hou, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 2469 (1985).
5. D. Kim, J. M. Caruthers, and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 661 (1994).
6. P.-G. de Gennes, "Scalling Concepts in Polymer Physics", p. 219-230, Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
7. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 495-594, Cornell University, Ithaca and London, 1971.

8. B. Carnahan, H. A. Luther, and J. O. Wilkes, "Applied Numerical Methods", chap. 7, John Wiley & Sons, New York, NY, 1989.
9. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, "Numerical Recipes in C", Cambridge University Press, New York, NY, 1988.
10. J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., "Polymer Handbook", 2nd ed., sec. VII, Wiley, New York, 1975.
11. J. S. Vrentas, J. L. Duda, H.-C. Ling, and A.-C. Hou, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 289 (1985).
12. J. S. Vrentas and C.-H. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 587 (1987).
13. J. S. Vrentas, J. L. Duda, and H. T. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1297 (1980).
14. J. Klein, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", J. I. Kroschwitz, Ed., 2nd ed., vol. 5, Wiley, New York, 1987.
15. W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).