화학공학 연구정보제공, 2001.9. (전명석, KIST)

한정된 미세공간에서의 Complex Fluid 의 Static Property 연구추세
(Current Research on Static Property of Complex Fluid in Confined Micro-Spaces)

1. Complex Fluids

복잡유체(complex fluid)는 콜로이드 현탁액, 에멀젼, 거대분자(macromolecule) 및 다가전해질(polyelectrolyte) 용액, 혈액 등의 biofluid 와 같이 용질입자가 분산되어 있는 유체로서 단순유체(simple fluid)에서는 볼 수 없는 복잡한 거동과 특성을 나타낸다. Complex fluid 는 분산되어 있는 입자들의 모양에 따라 Table 1 과 같이 분류해 볼 수 있다[1,2].

한편, complex fluid 에서의 대표적인 특성을 살펴보면,

i) 유체내 입자들의 molecular length scale 에서의 microstructural 거동이 중요한 역할을 한다.

ii) 입자들간에 존재하는 long-range interaction 이 중요하게 작용한다. 여기서의, long-range interaction 은 physicochemical interaction 으로서 Lennard-Jones(LJ), repulsion, attraction 등에 해당한다[3].

iii) 입자들의 농도변화에 따른 정적 및 동적 특성이 크게 달라진다. 입자농도의 증가에 따른 many-body interaction 해석을 위해서 통계역학적 접근이 요구된다[4].

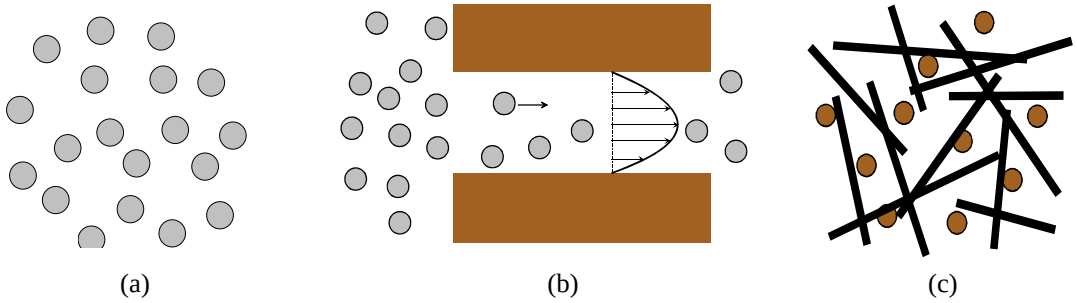
Table 1. Classification of complex fluids.

microstructures of complex fluid particles		example
구형(spherical) 	**Rigid**	latex, microspheres
	Deformable	emulsion, micelle
축대칭-비구형 (axisymmetric-nonspherical) 	**Ellipsoidal Spheroid**	단백질 계통(albumin, globulin 등)
	Prolate	현탁 clay 입자, silt
	Rod-like	DNA, 바이러스, 액정고분자, 단섬유
사슬구조 (chain structure) 	**Semi-flexible**	다가전해질(polyelectrolyte), (brushed & tethered), 다당(polysaccharide), 합성고분자
	Flexible	

2. Complex Fluids in Confined Micro-Spaces

Complex fluid 연구에 있어서 중요한 문제는 실제의 많은 경우에 complex fluid 가 한정된 공간(confined space)에 존재한다는 사실이다. 한정된 공간은 여러 다양한 기하학적 구조를 가질 수 있는데, Fig 1 과 같이 slit-like pore 및 cylindrical pore 등의 well-defined structure 인 경우는 물론이고 disordered porous 혹은 fibrous geometry 와 같은 heterogeneous structure 도 고려될 수 있다[5,6].

Table 2 는 이러한 confined complex fluid 를 접할 수 있는 실제적인 분야와 연구과제들을 보여주고 있다. 무한공간(unbounded space)이 아닌 한정된 공간에서의 complex fluid 특성의 고찰을 위한 공간구조, 입자모양, 그리고 입자농도에 따른 hydrodynamic interaction 의 해석은 한층 심도있고 엄밀한 접근을 요구한다. 특히, 공간의 크기가 미세할수록 입자와 공간벽면간의 non-hydrodynamic interaction 효과와 입자농도 효과가 크게 작용하게 된다.



(a) (b) (c)

Fig. 1. Complex fluids in (a) unbounded space, (b) confined space of micro-channel, and (c) confined spaces of disordered fibrous media.

Table 2. Complex Fluids Processing 에서의 Micro-Fluidics Aspects.

Focused areas	Complex fluids processing	Micro-fluidics aspects
초정밀 분리프로세스	멤브레인 여과 capillary 및 gel electrophoresis fields flow fractionation 고성능 크로마토그래피	Hindered diffusion, convection, electrostatic interaction, electroosmosis, electrokinetic flow, Taylor dispersion, concentration partitioning
Bio & Medical	Bio-Chip (DNA-chip, Lab-on-a-chip) 혈액투석 인공장기(인공심장, 인공혈관)	Diffusion, electrostatic interaction, flow and rheological aspects of blood, ion transport
신소재공정	초분자체(super-molecules) 나노복합체, 기능성미립자 mesoporous 충전물, 기능성 촉매	Particle-particle interaction, hindered diffusion, size exclusion, inter- & intra-pore interaction

3. Static Properties

3.1. Radial density distribution of colloidal suspension

단단한 벽면으로 한정된 공간에서의 입자들의 평균밀도분포는 무한 공간인 벌크에서 보다 낮아지는 평형분배(equilibrium partitioning) 현상을 보인다[7,8]. 반경 r 인 용질입자들이 반경 R 인 실린더형 기공에 있는 경우, 기공에서의 평균농도 C_p 와 벌크에서의 평균농도 C_∞의 ratio 인 농도분배계수(partition coefficient) $K(= C_p/C_\infty)$는 다음으로 정의된다.

$$K = \int_0^{1-\lambda} C(\beta)\beta d\beta \Big/ \int_0^1 C(\beta)\beta d\beta$$

여기서, $\lambda = r/R$, β는 기공내에서의 dimensionless radial distance, C(β)는 기공내에서의 농도분포로 long-range 콜로이드상호작용에 의한 퍼텐셜에너지를 E(β)라면 무한히 묽은 용액의 경우에는 $C(\beta) = \exp(-E(\beta)/kT)$이다. 기공과 벌크에서의 용질입자의 농도분포는 진한 용질농도에서의 입자-입자간 그리고 입자-벽면간의 long-range interaction 에 의해 주어진 분산계가 갖는 전체 퍼텐셜에 의해 결정된다.

따라서, 한정된 기공 및 벌크에서의 입자들의 농도분포인 radial density distribution 이 중요한 특성으로서, Gibbs ensemble Monte Carlo (GEMC) 모사를 수행하여 이에 대한 결과를 얻을 수 있다[9,10]. GEMC 모사결과는 virial expansion 이나 density functional 이론과 같은 기존 방식으로는 제한적이었던 진한 농도의 콜로이드 분산계에 대한 해석이 가능함을 보여 주었다.

Stochastic process 인 GEMC 는 canonical (NVT), isobaric-isothermal (NPT), 그리고 grand canonical (μVT) ensemble 의 조합인데, Fig. 2 에서의 기공과 같이 일정하게 고정된 공간을 갖는 경우에는 NPT 시행이 필요없게 된다. 즉, 주기적 경계조건(periodic boundary condition)이 적절히 설정된 기공과 벌크영역 내에서 입자들의 임의적 자리바꿈(random displacement)인 NVT

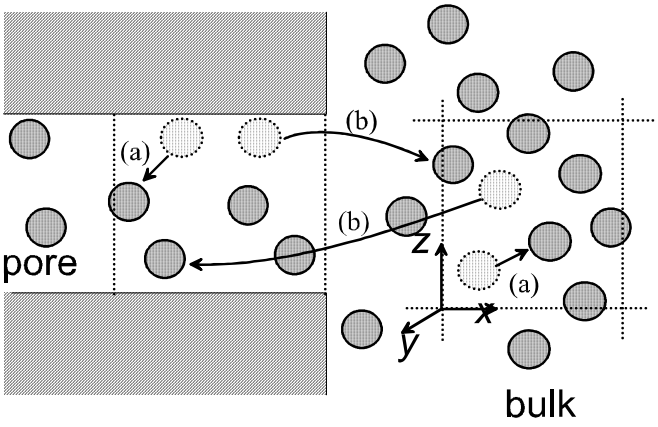


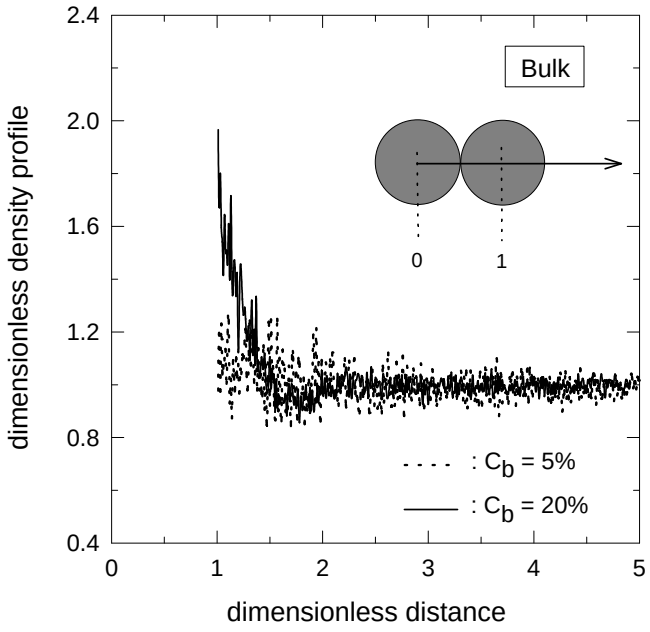
Fig. 2. GEMC method for the simulation of equilibrium partitioning, (a) random displacements, (b) particle interchange between two regions[9].

process 와 입자들의 교환(interchange)인 μVT process 를 임의로 반복시행하여 최종적인 평형조건을 만족하도록 한다. 각 ensemble 에서 주어진 계의 상태는 $\exp(-E^{\alpha}/kT)$ 에 비례하는 확률로 일어나서 새로운 configuration 이 생성된다. 충분히 많은 입자(통상 500～1300 개)와 반복계산의 경험에서 판단되는 adjust parameter 의 설정과 운용이 중요하게 작용한다. 충분한 평형상태 도달 이후에 생성되는 configuration 으로 농도분포에 대한 평균값을 산출한다. 그리고, pair-wise additive 에 의해 임의의 위치에 존재하는 입자들에 대한 전체 상호작용에너지를 산출한다.

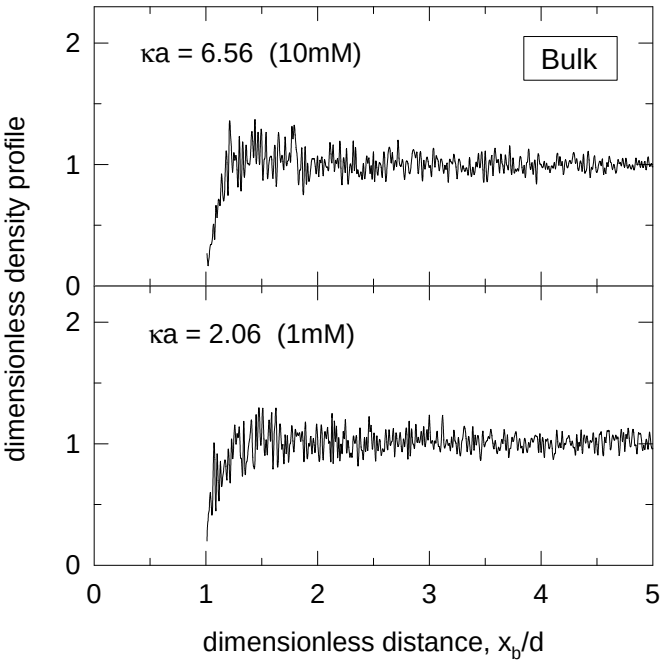
Fig. 3 의 농도변화에 대한 벌크에서의 거동은 일반적인 콜로이드 분산계에서 얻어지는 반경방향 분포함수(radial distribution function)의 특징과 일치된다[2,11]. 콜로이드상호작용이 있는 하전된 경우의 벌크에서의 농도분포에서는, 비하전인 경우와 반대로 하전된 입자 주위에서의 농도 결핍(depletion)을 볼 수 있다.

Infinite dilute 한 입자농도에서의 이온화 세기(100～0.1mM 의 범위)에 따른 결과는 정전기적 반발력이 증가할수록 기공에서의 평균농도가 낮아지는 사실을 말해주고 있다. Fig. 4 에서 기공에서의 농도분포에 대한 GEMC 와 virial expansion 결과는 벌크농도가 커질수록 차이가 크게 되는데 하전된 경우에는 그 차이가 더욱 증가하고 있다. 또한, 용액의 이온화세기가 낮을수록 반발력의 증가로 기공의 벽면부근에서의 농도결핍은 심화된다. 벌크에서의 입자농도 증가에 따른 농도분배계수의 모사와 근사해석법인 virial expansion 결과 비교에서 λ 와 입자농도가 커질수록 두 결과의 차이는 크게 나타난다. 기공의 크기가 매우 작아지면 (즉, $\lambda > 0.5$) 입자농도가 증가할수록 감소하는 농도분배가 거꾸로 증가하는데, 이는 공간의 제한성이 커짐에 따라 입자들의 배열성이 촘촘한 규칙성을 갖기 때문으로 기존 연구에서도 보고된 것이다. GEMC 모사로 산출된 분배계수의 결과와 Happel 과 Brenner[12]의 centerline approximation 적용에서 비록 근사적이지만 제한확산계수의 예측이 어느 정도 가능하다.

한편, fibrous media 와 같은 disordered 구조에 대해서도 fiber 주위에 존재하는 입자들의 radial density distribution 의 예측이 가능하다[13,14]. fiber 들간의 상호작용이 무시될 수 있을 만큼 fiber 의 충전밀도가 낮은 경우(약 3 Vol % 이하)에는, Fig. 5 와 같이 한 개의 fiber 주위에 simulation cell 을 효과적으로 설정하여 GEMC 모사를 적용할 수 있다[14]. Fig. 6 은 fiber 의 충전농도가 1 Vol %, 입자와 fiber 반경의 비가 1, 벌크에서의 입자농도가 1 과 10 Vol %인 경우로, 용액의 ionic strength 로 결정되는 dimensionless inverse Debye length ($= \kappa r_p$)의 변화에 따른 radial density distribution 결과이다. Debye length 가 클수록, 즉 κr_p 값이 작을수록 fiber 부근에서의 입자들의 농도분포는 결핍되지만, 그 정도는 입자농도의 영향을 동시에 받게 된다.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Density profiles of spherical solutes in the bulk for uncharged case and solute concentrations of 5 and 20 Vol %, (b) Density profiles of charged solutes in the bulk for κa = 6.56 and 2.06 (ionic strength = 10 and 1 mM), and solute concentrations of 5.2 Vol %.

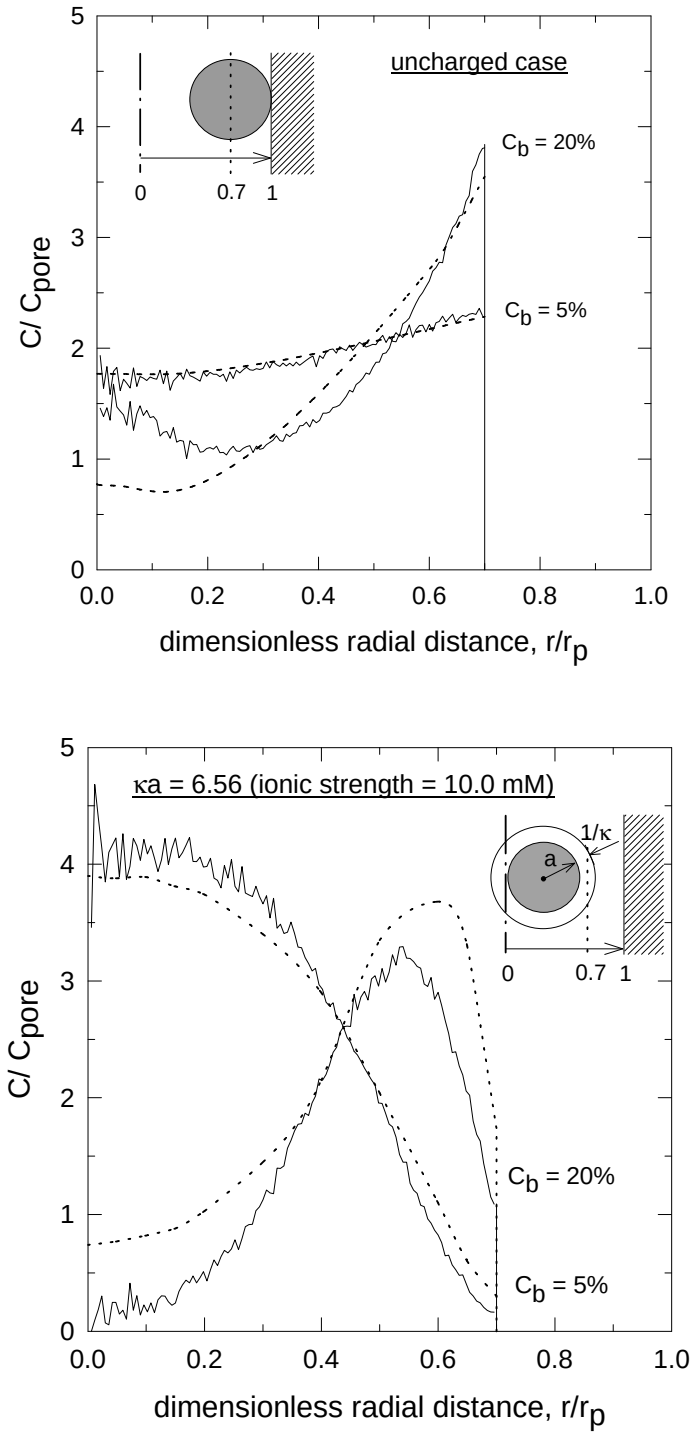


Fig. 4. Density profiles of uncharged solutes and charged solutes in the cylindrical pore for κa = 6.56 (i.e., ionic strength = 10mM), λ = 0.3 and solute concentrations of 5 and 20 Vol %. Dotted curves correspond to virial expansion results.

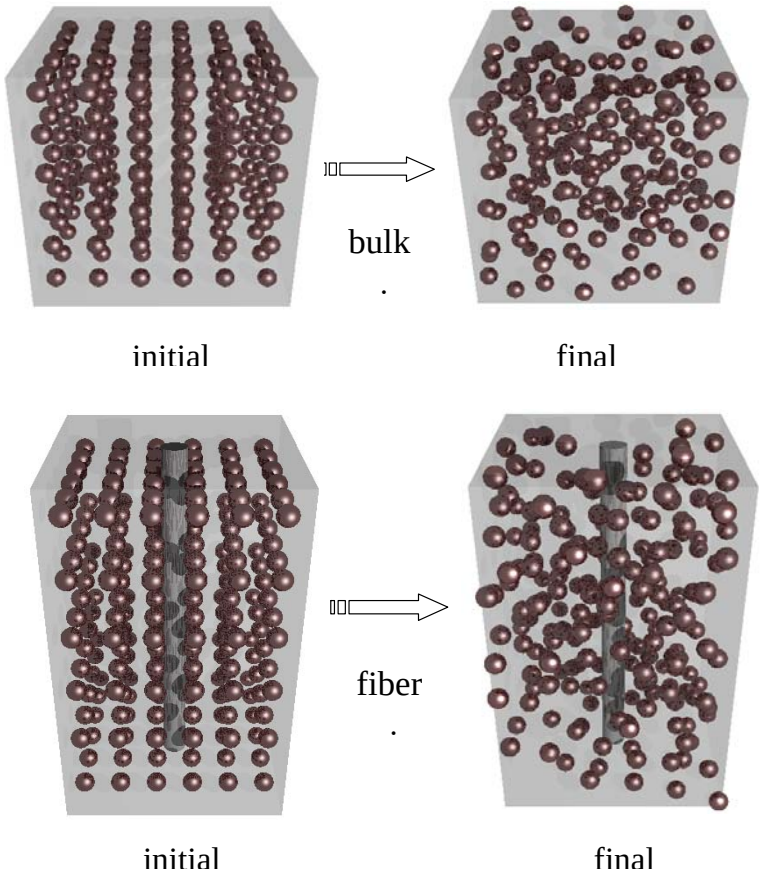


Fig. 5. Snapshots of particles in both the bulk and the fiber regions by performing of GEMC simulation for charged system with $\lambda = 1.0$, $\phi_f = 0.01$, and particle concentration of 10 Vol %.

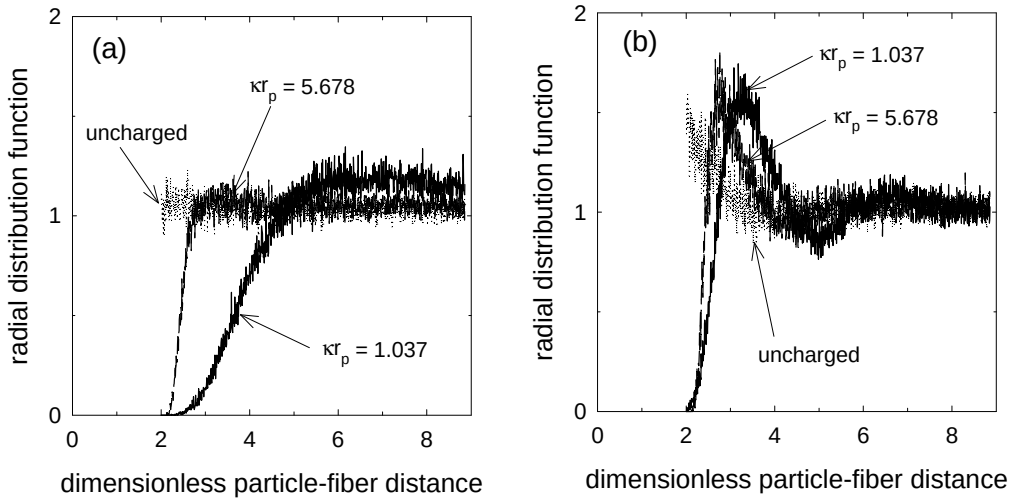


Fig. 6. Comparison of radial density profiles of particles around a fiber with different electrostatic interactions for $\lambda = 1.0$ and several particle concentrations C_p of (a) 1 and (b) 10 Vol %.

3.2. Conformational Property of Polyelectrolyte Solution

(1) Monte Carlo (MC) and Molecular Dynamics (MD) Simulation

Max-Planck Institute for Polymer Research, Theory Group 의 Kremer 교수는, 분자동력학(MD) 모사결과 벌크 용액에서 flexible polyelectrolyte 는 overlap concentration 이상과 이하에서는 농도분포에 대한 well-defined peak 가 scattering function 에서 나타나는 사실을 확인하였다[15]. 이 peak 는 주어진 시스템에서 밀도 상관성(density correlation)의 존재를 의미하는 것이다.

최근에, NVT MC 기법으로 uncharged 인 두 평판 사이에서의 highly charged polyelectrolyte 의 밀도분포를 모사한 바 있다[6]. 그 결과, 묽은 농도에서 semidilute 한 영역까지 밀도분포상의 density oscillation 에서의 파장이 벌크에서와 매우 상관적인 사실을 밝혔다. 여기서, density oscillation 은 벽면 효과, poor backbone solubility, 또는 counterion 의 불균일한 분포와는 무관하고 segment-segment electrostatic interaction 에 좌우됨을 제안하였다. 한편, weakly charged 인 single flexible polyelectrolyte 사슬의 거동은 heat bath MC 와 결합된 velocity Verlet MD 기법으로 해석된 바 있다. 이 기법의 MC 부분에는 여러 알고리즘을 적용할 수 있는데, off-lattice pivot 알고리즘을 적용하게 되면 기존의 국부적인 위치이동에 비해 훨씬 효율적으로 사슬의 conformational space 자체를 위치 이동시킬 수 있다[16,17].

Charged 벽면과 polyelectrolyte 사슬간에 long-range interaction 이 있으면 이에 따라 밀도분포는 달라지게 되리라 예측할 수 있으나, 이에 대한 연구결과는 아직 보고된 바 없다. 사실 polyelectrolyte 에 있어서 crossover 농도가 잘 정의되어 있지 않으므로 polymer density (또는, monomer density)의 영향에 대해서는 정확한 고찰이 요구된다. good solvent, poor solvent 등과 같은 용매조건에 연관해서 이온 전해질인 salt 첨가에 따른 효과를 규명하는 것도 요구된다. 이와 같이, 여러 조건에 따른 polyelectrolyte 용액의 거동을 해석하여 밀도분포에 대한 체계적 이해를 하는 것은 아직 미해결된 중요 과제이다. 더욱이, 지금까지의 연구들은 대부분 벌크에서의 polyelectrolyte 에 대한 것으로 한정된 공간에 갇혀있는 상황에서는 밀도분포는 물론 사슬형태의 거동에도 큰 변화가 있게 된다. 기본적으로 이 경우에도 hybrid MD+MC 기법이 적용된다.

(2) Chain Conformation

Rodlike polyelectrolyte 에서는 rod 의 배향정도인 orientational order 가 관심대상인데 반해, flexible polyelectrolyte 에서는 사슬형태의 거동이 중요한 연구대상이다. MPIP 의 Micka 등[18]은 하전된 flexible polyelectrolyte 에 대해서 MD 를 적용하여 주어진 용매조건에 대해, radius of gyration, end-to-end distance, structure factor, 그리고 기타 scaling property 를 예측한 바 있다. N 개의 monomer 로 이루어진 flexible polyelectrolyte 사슬을 기본적으로 Lennard-Jones(LJ) 입자인 bead-spring chain 으로 모델한다. 하전된 전하가 존재하는 두 monomer 사이의 neutral 한 영역은 Kuhn step 인 harmonic spring 으로 구현되는 random walk 으로 가정한다. MD 부분은 일정온도($kT = 1.0\varepsilon$)에서 주어진 damping constant 와 time step 에 대한 Langevin thermoset 을 적용하여 수행한다. 모든 monomer 들은 screened Coulomb potential 에 의해 제각

기 상호작용하는데 주위의 counterion 들에 의한 screening 은 Poisson-Boltzmann 식으로 정량화 된다. 즉, 거리 r 간에는 $U_{DH}(r) = \lambda_B\, kT \exp(-\kappa r)/r$ 로서, 여기서 Bjerrum length λ_B 는 electrostatic energy 와 Boltzmann thermal energy 가 같은 경우에 정의되는 길이척도이다. Debye-Hückel 모델을 가정하여 수행된 모사결과는 persistence length 가 inverse Debye length 인 κ에 선형적으로 의존됨을 보여 준다.

Figs. 7 과 8 에서와 같이, 매우 낮은 polymer density 에서는 강하게 펼쳐진 necklace-like 형태를 보인 반면에, 매우 높은 polymer density 에서는 (이 경우는, 상대적으로 정전상호작용이 매우 약함) 사슬들이 왕성하게 collapsed 하지만 agglomeration 이나 상분리는 일어나지 않는다. Polymer density 가 증가함에 따라 crossover 되면서 나타나는 다중 구조를 확인할 수 있다.

polyelectrolyte 사슬의 conformation 거동을 이해하는데 중요한 특성길이가 정의되어 있다. 두 monomer 간의 평균 bond length 가 l 이고 persistence length 가 l_p 인 N-monomer chain 에 대해 end-to-end distance R_{end} 과 radius of gyration R_g 는 각각 다음과 같다[19].

$$\left\langle R_{end}^2 \right\rangle \;=\; \left\langle \left(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1\right)^2 \right\rangle \;=\; l^2 l_p^2 (N-1)$$

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle \;=\; \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \left(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm}\right)^2 \right\rangle \;=\; \frac{l^2 l_p^2 (N-1)}{6}$$

여기서, $\mathbf{r}_N$, $\mathbf{r}_1$ 은 chain-end 의 좌표, $\mathbf{r}_{cm}$ 은 chain 의 center of mass 로서 1/N (Σr_i)이다. Fig. 9 에 나타낸 chain 의 structure factor 는 $\mathbf{q}$ 벡터를 기준하여 모든 각도와 시간에 대해서 평균한 값으로 다음과 같다[19,20].

$$S(q) \;=\; \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{i,j} \exp\left(-\,i\mathbf{q}\cdot\left(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right)\right) \right|^2 \right\rangle$$

여기서, q 는 wavenumber 로서, S(q)는 즉 pair correlation function 의 Fourier transformation 이다. 다음에 주어진 scaling law 로부터 용매조건과 고분자사슬의 거동이 유추된다.

$$\left\langle R_{end}^2 \right\rangle \;\propto\; \left\langle R_g^2 \right\rangle \;\propto\; N^{2\nu}$$

즉, ν = 0.588 이면 self-avoiding walk 으로 고분자사슬이 expanding 하는 good solvent 조건, ν = 1/2 이면 random walk 으로 repulsion 과 attraction 이 서로 상쇄되는 θ solvent 조건, 그리고 ν = 1/3 이면 고분자사슬이 collapsed 하는 poor solvent 조건에 해당된다. 한편, coil-to-rodlike structure transition 의 정량적인 characteristic ratio 로서 다음을 정의할 수 있다.

$$r \;=\; R_{end}^2 \Big/ R_g^2$$

여기서, rodlike limit 에서는 r = 12, flexible chain in good solvent 에서는 $r \approx 6.3$, 그리고 ideal chain (즉, random walk) 에서는 r = 6 이다.

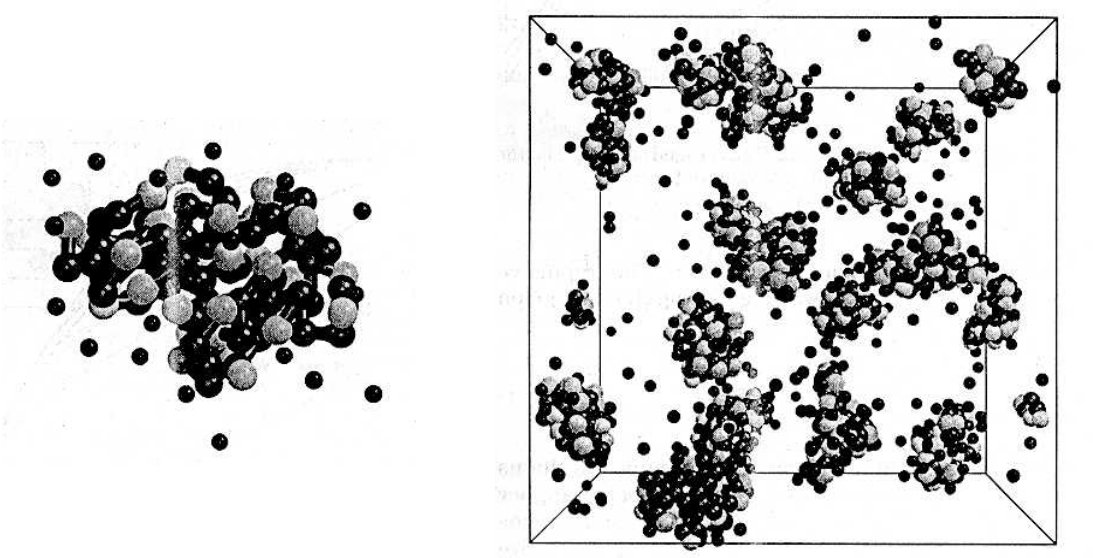


Fig. 7. Conformations at the density $\rho = 2\times10^{-2}\ \sigma^{-3}$. left: typical poor solvent polyelectrolyte conformation. The light-colored beads are the charged monomers, the counterions are indicated as small black spheres, and the neutral monomers are dark gray spheres. Only counterions within a distance of 3σ to the chain are displayed. right: snapshot of the whole simulation box, showing all 16 chains together with their counterions. The picture shows that the chains collapse into single globules that are well separated, and a small fraction of the counterions is still in solution[18].

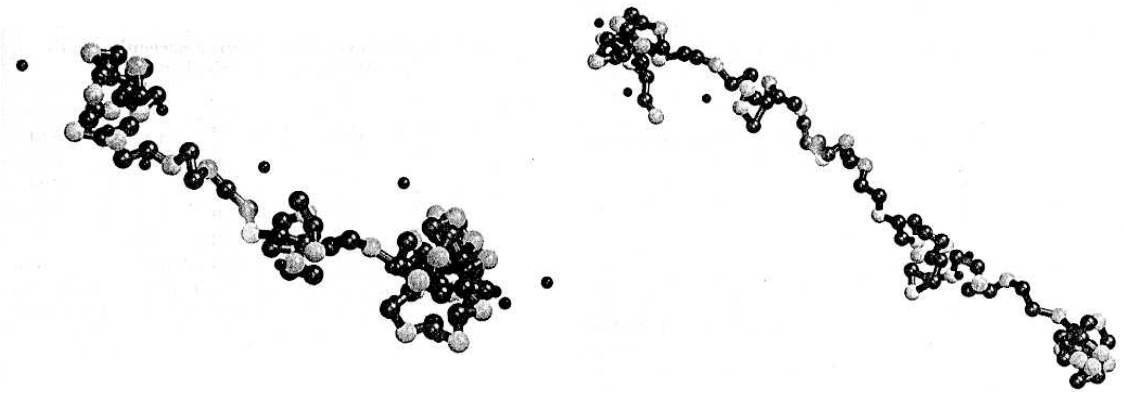


Fig. 8. Typical poor solvent polyelectrolyte conformation, (left) for the density $\rho = 2\times10^{-5}\,\sigma^{-3}$, which shows nicely a pearl-necklace structure, (right) for the density $\rho = 2\times10^{-6}\,\sigma^{-3}$, showing a very elongated, but still pearl- necklace structure[18].

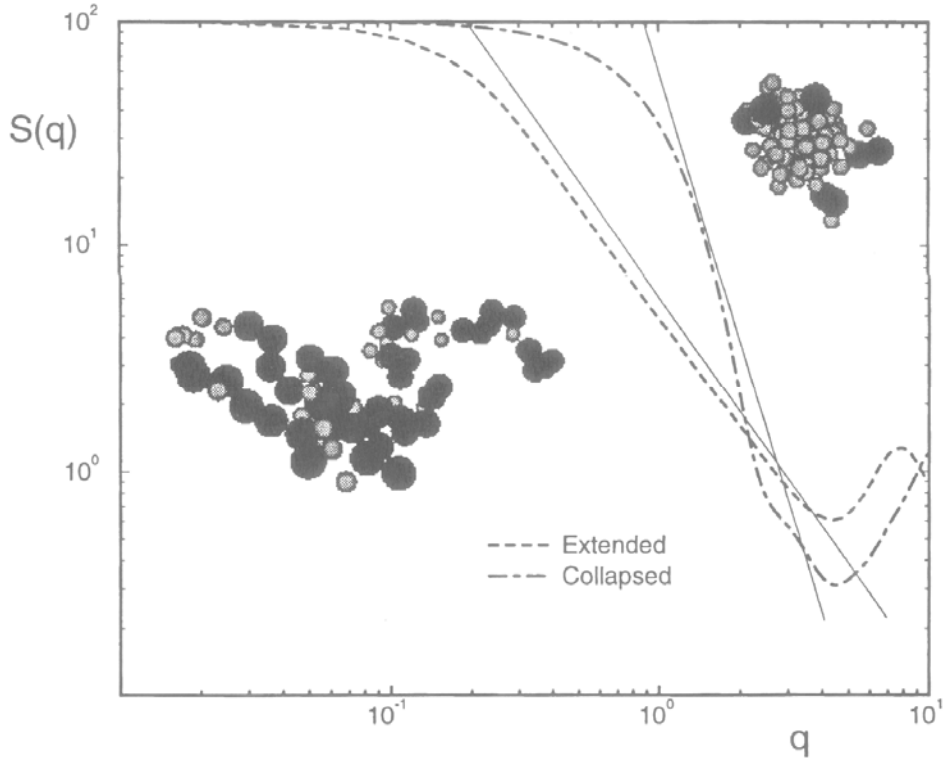


Fig. 9. Static structure function for N =100 at the collapse transition point for the simple polyelectrolyte model. The bigger spheres denote the "popped" (hydrogen bonded) monomers. For the expanded part the popped monomers are equally distributed all over the chain, while for the collapsed system only a few sites remain available to build up a solvation shell. The asymptotic slopes for the two cases of $q^{-1/0.588}$ and q^{-4} respectively are indicated by straight lines[19].

4. 참고문헌

(1) Larson, R.G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford Univ. Press, NY (1999).

(2) Russel, W.B., Saville, D.A. and Schowalter, W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge Univ. Press, NY (1989).

(3) Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological Systems*, Academic Press, San Diego (1985).

(4) Allen, M.P. and Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Univ. Press, New York (1987).

(5) Deen, W.M., "Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores", *AIChE J*., **33**, 1409 (1987).

(6) Carignano, M.A. and Dan, N., "Density Inhomogeneities of Highly Charged Polyelectrolyte Solutions

Confined between Uncharged and Nonadsorbing Walls", *Langmuir*, **14**, 3475 (1998).

(7) Davidson, M.G., Suter, U.W. and Deen, W.M., "Equilibrium Partitioning of Flexile Macromolecules between Bulk Solution and Cylindrical Pores", *Macromolecules*, **20**, 1141 (1987).

(8) Lin, N.P. and Deen, W.M., "Effects of Long-Range Polymer-Pore Interactions on the Partitioning of Linear Polymers", *Macromolecules*, **23**, 2947 (1990).

(9) Chun, M.-S. and Phillips, R.J., "Electrostatic Partitioning in Slit-Pores by Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation", *AIChE J.*, **43**, 1194 (1997).

(10) Chun, M.-S., "Computer simulation study on the concentration distribution of spherical colloids within confined spaces of well-defined pores", *Macromolecular Theory Simulations*, **8**, 418 (1999).

(11) Sadus, R.J., *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Orientation*, Elsevier, Amsterdam (1999).

(12) Happel, J. and Brenner, H., *Low Reynolds Number Hydrodynamics: with special applications to particulate media*, Martinus Nijhoff, The Hague (1983).

(13) White, J.A. and Deen, W.M., "Equilibrium partitioning of flexible macromolecules in fibrous membranes and gels", *Macromolecules*, **33**, 8504 (2000).

(14) Chun, M.-S. and Baig, C.K., "Molecular Simulation Study on the Colloidal Suspension Within Dilute Fibrous Media: The Effect of Particle Concentration on Partitioning", *Korean J. Chem. Eng.*, in press (2001).

(15) Stevens, M.J. and Kremer, K., "Structure of Salt-Free Linear Polyelectrolytes in the Debye-Hckel Approximation", *J. Phys. II France*, **6**, 1607 (1996).

(16) Micka, U. and Kremer, K., "Persistence length of the Debye-Hckel model of weakly charged flexible polyelectrolyte chains", *Phys. Rev. E*, **54**, 2653 (1996).

(17) Micka, U. and Kremer, K., "Persistence length of weakly charged polyelectrolytes with variable intrinsic stiffness", *Europhys. Lett.*, **38**, 279 (1997).

(18) Micka, U., Holm, C. and Kremer, K., "Strongly Charged, Flexible Polyelectrolytes in Poor Solvents: Molecular Dynamics Simulations", *Langmuir*, **15**, 4033 (1999).

(19) Binder, K. and Ciccotti, G. (Eds.), *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, Societa Italiana Di Fisica, Bologna (1996).

(20) van de Ven, T.G.M., *Colloidal Hydrodynamics*, Academic Press, London (1989).