한정된 미세공간에서의 Complex Fluid 의 Dynamic Property 연구
(Research on Dynamic Property of Complex Fluid in Confined Micro-Spaces)

1. 실린더형 microchannel 에서의 hindered transport 기본원리

Complex fluid 의 좁은 미세공간에서의 이동은 ultrafiltration 및 microfiltration 등의 멤브레인 분리, 크로마토그래피 분취, 모세관 전기영동, 생체내 혈관이나 조직에서의 물질이동과 같은 경우와 밀접히 연관되어 있다. 한정된 미세공간에서의 hindered transport (혹은, restricted transport)는 unbounded (infinite) space 에서의 transport 와는 다른 특성과 거동을 갖는다[1,2].

Fig. 1 과 같이 well-defined 실린더형 채널에서 분산된 서스펜션 입자의 농도가 충분히 묽은 경우를 살펴봄으로써 이에 대한 이해를 시작할 수 있다[3,4]. 이 경우는 입자와 입자간의 상호작용이 고려되지 않으므로 creeping flow 에서 입자에 대한 force balance 관계식을 비교적 간단하게 세울 수 있다. 즉,

$$-kT\frac{\partial \ln C}{\partial z} - 6\pi\eta r_s K(U - GV) = 0 \quad . \tag{1}$$

여기서 (1)식의 첫번째 항은 축방향으로의 chemical potential gradient 로서 입자에 대한 diffusional force, 두번째 항은 hydrodynamic force 에 해당된다. C 는 입자농도, U 는 입자속도, V 는 unperturbed fluid velocity, 그리고 hydrodynamic coefficient 인 K 와 G 는 각각 enhanced drag coefficient 와 lag coefficient 로서 채널직경의 크기에 관계된다. Unbounded space 인 경우, K 와 G 는 1 이고 두번째 항은 Stokes law 에 해당됨을 알 수 있다.

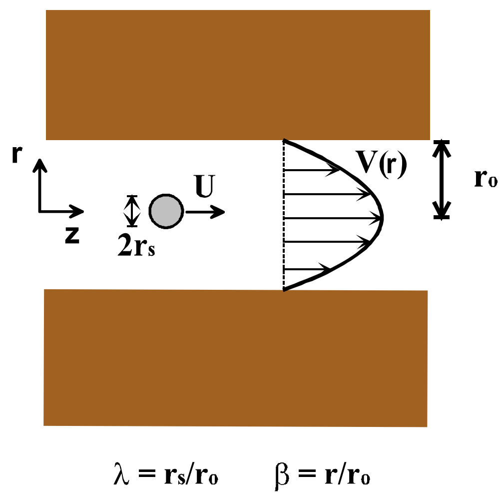

Fig. 1. Spherical colloid in a confined space of cylindrical micro-channel.

여기서 채널 벽면의 영향을 살펴보면, 채널 내부공간의 축 방향과 평행하게 움직이는 입자에 가해지는 drag 를 증가시키고(K > 1), 주어진 반경 방향 지점에서 freely suspended 입자의 속도를 유체속도보다 지연시킨다(G < 1). 입자 플럭스 N = UC 에서

$$N = -\frac{D_\infty}{K}\frac{\partial C}{\partial z} + GVC \tag{2}$$

으로, D_∞(= $kT/6\pi\eta r_s$)는 Stokes-Einstein 식에서 구해진다. 무차원 반경 방향거리 $\beta = r/r_o$ 이라 하면, 실린더형 관 내부에서의 unperturbed fluid velocity 는 $V = 2\langle V\rangle[1-\beta^2]$ 이다. 주어진 채널의 단면적에 대해 (2)식을 평균하여 <N>에 관한 식을 얻고, 농도분포에서 long-range interaction potential energy (즉, E)에 따른 Boltzmann distribution 을 적용할 수 있다. 입자농도가 무한히 묽은 용액의 경우에 $C(\beta) = \exp(-E(\beta)/kT)$이다[5]. 이에 따라, local flux 관계식을 얻을 수 있다. 즉,

$$\langle N\rangle = -K_d D_\infty \frac{d\langle C\rangle}{dz} + K_c\langle V\rangle\langle C\rangle \tag{3}$$

여기서,

$$K_d = \frac{\int_0^{1-\lambda}\frac{1}{K}\exp(-E/kT)\beta d\beta}{\int_0^{1-\lambda}\exp(-E/kT)\beta d\beta} \tag{4}$$

$$K_c = \frac{2\int_0^{1-\lambda}G(1-\beta^2)\exp(-E/kT)\beta d\beta}{\int_0^{1-\lambda}\exp(-E/kT)\beta d\beta} \tag{5}$$

정상상태 플럭스와 주어진 채널길이 L 에 대한 적분관계에서, 벌크와 채널내부에 대한 입자의 평균농도 ratio 인 partition coefficient 가 다음으로 정의될 수 있다.

$$\Phi = \frac{\langle C\rangle_o}{C_o} = \frac{\langle C\rangle_L}{C_L} = 2\int_0^{1-\lambda}\exp(-E/kT)\beta d\beta \tag{6}$$

(3)식을 적분하면,

$$\langle N\rangle = W\langle V\rangle C_o \frac{1-(C_L/C_o)\exp(-Pe)}{1-\exp(-Pe)} \tag{7}$$

인데, 여기서 정의된 무차원수 Pe 는 $(\langle V\rangle L/D_\infty)(W/H)$ 이다. 한편, diffusive hindrance factor H 와 convective hindrance factor W 는 다음으로 주어진다.

$$H = \Phi K_d = 2\int_0^{1-\lambda}\frac{1}{K}\exp(-E/kT)\beta d\beta \tag{8}$$

$$W = \Phi K_c = 4\int_0^{1-\lambda}G(1-\beta^2)\exp(-E/kT)\beta d\beta \tag{9}$$

Pe 에 따라 채널내에서의 transport process 의 특성이 달라지는데, Pe <<1 이면 diffusion, Pe>>1 이면 convection 에 의해 입자 플럭스가 각각 지배된다.

2. Hydrodynamic Coefficient 의 결정

Hindered transport 에 대해 해석하기 위해서는 앞의 (8)과 (9)식의 K(λ,β)와 G(λ,β)에 대한 결정이 필요하다. 그러나, 비록 묽은 입자농도라 할지라도 이에 대한 문제의 복잡성으로 인해 λ와 β의 모든 영역에 대해 만족하는 해를 얻지 못하고 λ와 β의 특정영역에서 만족되는 approximated solution 의 여러 결과들이 제시되어 왔다. 비교적 넓은 범위의 λ에 대해, β = 0 인 centerline approximation 에 대한 연구를 Table 1 과 같이 정리할 수 있다[1,6-8]. E = 0 이면, diffusive hindrance factor H 와 convective hindrance factor W 는 다음과 같다.

$$H \cong \frac{\Phi}{K(\lambda,0)} \tag{10}$$

$$W \cong \Phi(2-\Phi)G(\lambda,0) \tag{11}$$

여기서 주목할 점은, E ≠ 0 이라고 해도 repulsive interaction 이 지배적인 경우에는 입자농도가 충분히 묽으면 입자가 벽면과의 repulsion 으로 중심축에 위치하게 되므로 centerline approximation 결과는 상당히 정확하게 된다는 사실이다.

Table 1. Hydrodynamic Coefficients for Neutral Spheres (E = 0) in Cylindrical Pores.

Reference	H	W	Comments
(1) Anderson & Quinn (1974)	$\Phi(1-2.1044\lambda+2.089\lambda^3-0.948\lambda^5)$	$\Phi(2-\Phi)(1-2/3\lambda^2-0.163\lambda^3)$	Centerline $0 \le \lambda < 0.4$
(2) Bungay & Brenner (1973)*	$\frac{6\pi\Phi}{K_t}$	$\frac{\Phi(2-\Phi)K_t}{2K_t}$	Centerline $0 \le \lambda < 1$
	$\binom{K_t}{K_s} = \frac{9}{4}\pi^2\sqrt{2}(1-\lambda)^{-5/2}\left[1+\sum_{n=1}^{2}\binom{a_n}{b_n}(1-\lambda)^n\right]+\sum_{n=0}^{4}\binom{a_{n+3}}{b_{n+3}}\lambda^n$		
(3) Brenner & Gaydos (1977)	$1-\left(\frac{9}{8}\right)\lambda\ln\lambda^{-1}-1.539\lambda+o(\lambda)$	$\Phi[1+2\lambda-4.9\lambda^2+o(\lambda^2)]$	Radial average $\lambda <$ ~0.1
(4) Mavrovouniotis & Brenner (1986)	$0.984(1-\lambda)^{9/2}$	—	Radial average $\lambda >$ ~0.9

*The coefficients in K_t and K_s are
a_1 = −73/60; a_2 = 77.293/50.400; a_3 = −22.5083; a_4 = −5.6117; a_5 = −0.3363; a_6 = −1.216; a_7 = 1.647
b_1 = 7/60; b_2 = −2.227/50.400; b_3 = 4.0180; b_4 = −3.9788; b_5 = −1.9215; b_6 = 4.392; b_7 = 5.006

3. Hindered Diffusion

앞서 (8)식의 hindered diffusion coefficient H 는 채널에서의 확산계수(D^p)와 벌크에서의 확산계수(D_∞)간의 ratio 로서 일반적으로 1 이하이다. Partition coefficient Φ는 한정된 채널공간 및 벌크에서의 입자들의 농도분포인 radial density distribution 에서 구해진다[9]. K_d 는 입자가 U 의 속도로 축방향 이동함에 따라 증가된 항력을 대변하고 있고, K 는 β지점에서의 mobility 와 무한공간 유체에서의 입자 mobility 간의 ratio 이다. 가장 간단한 slit-like 채널에 대해서 centerline approximation 법 보다 발전된 해석이 연구되었다. 즉, Pawar 와 Anderson[10]은 asymptotic matching 법과 벽면에 의해 상승된 점성항력에서 유도된 종전의 결과로부터 λ에 대한 regular expansion 으로 표현되는 K(λ)식을 유도하였고, 그 식이 상당히 좁은 채널(대략 λ 가 0.6 수준까지)에도 적용될 수 있음을 제시하였다. Slit-like 채널에 대한 centerline approximation 과 asymptotic matching 에 의한 결과는 각각 다음과 같다.

$$K_{centerline} = 1 - 1.004\lambda + 0.148\lambda^3 + 0.21\lambda^4 - 0.169\lambda^5 + O(\lambda^6) \quad (12)$$

$$K_{asymptotic} = \frac{1 + (9/16)\lambda \ln\lambda - 1.19358\lambda + 0.159317\lambda^3}{1-\lambda} \quad (13)$$

Long-range interaction 이 없는 uncharged, 그리고 매우 묽은 용액의 경우에 Φ = 1-λ이다. 아래의 Fig. 2 는 asymptotic matching 법에 의한 K 가 centerline approximation 법에 의한 것보다

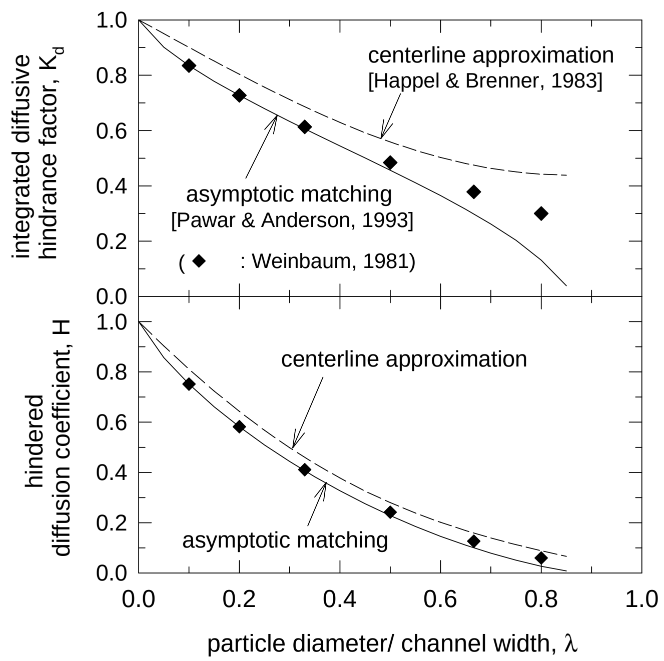

Fig. 2. Comparison of the predictions of diffusive hinderance factor K and resulting hindered diffusion coefficient H for uncharged case under centerline approximation, matched asymptotic method, and the exact numerical results of Weinbaum[11].

Weinbaum[11]의 수치결과에 더욱 일치함을 확연히 보여주고 있다. 두 결과가 일치하는 거동을 좀더 자세히 살펴보면, K_d에 있어서는 $\lambda \leq 0.5$ 인 범위까지 거의 일치하고, H 에 있어서는 $\lambda \leq 0.8$ 인 범위까지 asymptotic matching 법이 훨씬 정확한 결과로 판단된다.

이는 centerline approximation 법의 경우는 벽면에서 멀리 떨어진 중심부근에서의 근사해석을 기준으로 했기 때문에 작은 λ의 경우에만 정확성을 갖지만, asymptotic matching 법에서는 입자의 반경거리이내인 벽면부근에서의 내부(inner)전개와 벽면에서 상당히 떨어진 중심부근에서의 외부(outer)전개에 따른 상호 조화방식이기 때문이다. 특히, asymptotic matching 법에 의해 유도된 (13)식의 장점으로 uncharged 경우뿐 아니라 long-range 상호작용이 있는 경우에도 일반적인 적용이 가능하다는 점을 주목해야 한다. Centerline approximation 대신에 asymptotic matching 법을 적용하여 hindered diffusion coefficient 를 구한 것에 대한 타당성이 Fig. 2 를 통해 검증되었다. Hindered diffusion 에 관련된 많은 실험 연구가 진행되어 왔음을 문헌에서 찾을 수 있다. Figs. 3-5 는 실린더형 채널에서 여러 종류의 입자들에 대한 hindered diffusion coefficient 의 실험 결과들과 이론적 결과를 비교한 것이다.

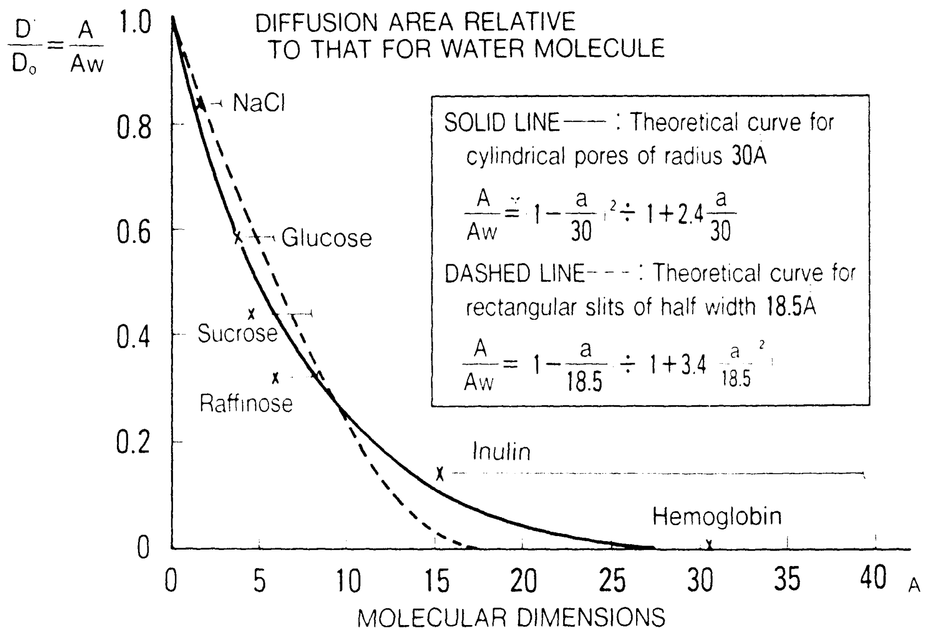

Fig. 3. Comparison of D^p/D_∞ obtained in experiments with theoretical calculations.

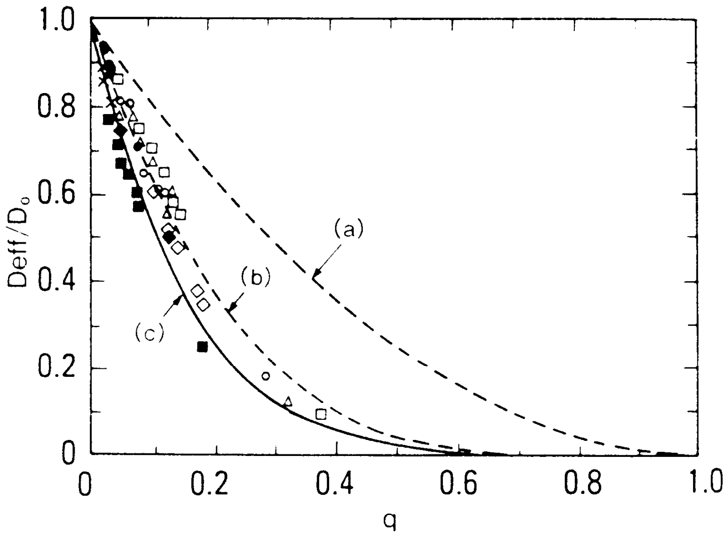

Fig. 4. Restricted diffusion as a function of the ratio of sphere to pore size, under the assumptions: (a) steric hindrance alone, (b) steric hindrance and hydrodynamic hindrance with the hydrodynamic hindrance calculated from its axial value, and (c) steric hindrance and hydrodynamic hindrance with the radial variation of hydrodynamic hindrance included. The last curve is approximate. The experimental points are from Beck and Schultz[12]. The diffusing species are various small non-electrolytes cylindrical while the pores are etched particle tracks in mica.

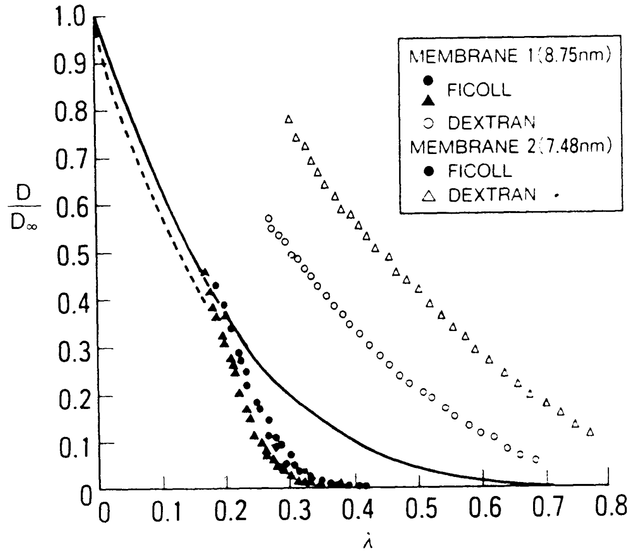

Fig. 5. Ratio of pore-to-bulk diffusivities (D^p/D_∞) for dextran and ficoll as a function of the ratio of the Stokes-Einstein radius to pore radius. Each set of symbols represents one experiment[13]. Solid curve: Eq. (10) using $K(\lambda,0)$, dashed curve: Table 1.

4. 참고문헌

(1) Brenner, H. and Gaydos, L.J., “The constrained Brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius“, *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 312 (1977).

(2) Nitsche, L.C. and Brenner, H., “Hydrodynamics of particle motion in sinusoidal pores via a singularity method”, *AIChE J*., **36**, 1403 (1990).

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

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

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

(6) Anderson, J.L. and Quinn, J.A., “Restricted transport in small pores. A model for steric exclusion and hindered particle motion”, *Biophys. J*., **14**, 130 (1974).

(7) Bungay, P.M. and Brenner, H., “The motion of a closely fitting sphere in a fluid-filled tube”, *Int. J. Multiphase Flow*, **1**, 25 (1973).

(8) Mavrovouniotis, G.M. and Brenner, H., “Hindered sedimentation and dispersion coefficients for rigid, closely fitting Brownian sphere in circular cylindrical pores containing quiescent fluids”, 85b, *AIChE Annual Meeting*, Miami (1986).

(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) Pawar, Y. and Anderson, J.L., “Hindered diffusion in slit pores: an analytical result“, *Ind. Eng. Chem. Res*., **32**, 743 (1993).

(11) Weinbaum, S., “Strong interaction theory for particle motion through pores and near boundaries in biological flows at low Reynolds number“, *Lect. Math. Life Sci.*, **14**, 119 (1981).

(12) Beck, R.E. and Schultz, J.S., “Hindered diffusion in microporous membranes with known pore geometry”, *Science*, **170**, 1302 (1970).

(13) Deen, W.M., Bohrer, M.P. and Epstein, N.B., “Effects of molecular size and configuration on diffusion in microporous membranes”, *AIChE J.*, **27**, 952 (1981).