

열 장 흐름 분획장치의 제작과 효율성에 관한 연구

李大云* · 許旭煥 · 全仙珠 · 李寅鎭†

연세대학교 이과대학 화학과

†대전대학교 이과대학 화학과

(1991. 12. 2 접수)

A Study of Construction and Efficacy of Thermal Field-Flow Fractionation

Dai-Woon Lee*, Wook-Hwan Heo, Sun-Joo Jeon, and In-Ho Lee†

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

†Department of Chemistry, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

(Received December 2, 1991)

요 약. 본 연구에서는 열 장 흐름 분획장치를 제작하고 이를 이용하여 폴리스티렌의 머무름과 선택성을 조사하였으며 최적 분리조건을 결정하였다. 열 장 흐름 분획장치의 채널 부분은 열전도도가 좋은 구리판을 윗벽과 아랫벽으로 하여 그 사이에 Mylar spacer를 끼워 제작하였다. 구리판 표면은 이상적인 유선형 흐름이 이루어지도록 매끈하고 굴곡이 없도록 세공하였으며, Mylar spacer는 채널을 형성하도록 잘라낸 후 거친 부분을 사포로 갈아내었다. 윗 구리판은 히터를 넣어 온도를 높였고 아래 구리판은 수도물을 이용하여 온도를 낮추어 온도 구배를 주었다. 폴리스티렌의 머무름은 분자량과 채널에 가해진 온도차가 커지면 증가하였고, 일정한 온도차에서 차가운 벽의 온도를 20~45°C로 높이면 감소하였다. 시료의 선택성은 크기 배제 크로마토그래피보다 훨씬 좋았으며, 머무름이 큰 용질일수록 선택성이 좋았다. 이론단의 높이는 유속과 비례하였으며, 이로부터 폴리스티렌의 다분산도를 측정할 수 있었다.

ABSTRACT. The performance of homemade thermal field-flow fractionation (ThFFF) and the optimization for separation are investigated in terms of retention parameters and selectivity using polystyrene standards. The ribbonlike channel was constructed by sandwiching two Mylar spacers between two highly polished copper bars which serve as channel walls. The hot bar was heated by two electrical cartridge heaters and the cold bar had holes through the entire length, allowing tap water as coolant to enter. It has been observed that the retention of polystyrenes increases as the temperature gradient increases. And the retention decreases as the cold wall temperature increases from 20 to 45°C. In comparison with size exclusion chromatography, ThFFF is more selective but has relatively low efficiency. It has been found that the plate height is proportional to the flow velocity and good estimates of polydispersities can be made directly from the ThFFF data.

서 론

장 흐름 분획법(field-flow fractionation, FFF)은 1960년대 중반 Giddings¹에 의해 고안된 후 꾸준히 연구되어 현재에는 크기 배제 크로마토그래피와 더불어 고분자 물질의 분석에 많이 이용되고 있다.

FFF 방법은 액체 크로마토그래피와 기기 구조 및

작동방법이 유사하지만 가장 중요한 차이는 분리가 일어나는 곳이 FFF의 경우, 정지상이 없는 리본모양의 얇은 채널(channel)이라는 것이다. 따라서 머무름 메커니즘도 달라지게 된다.

FFF 방법에서 용질의 머무름은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 즉, 얇은 두께의 채널안에 용질을 주입

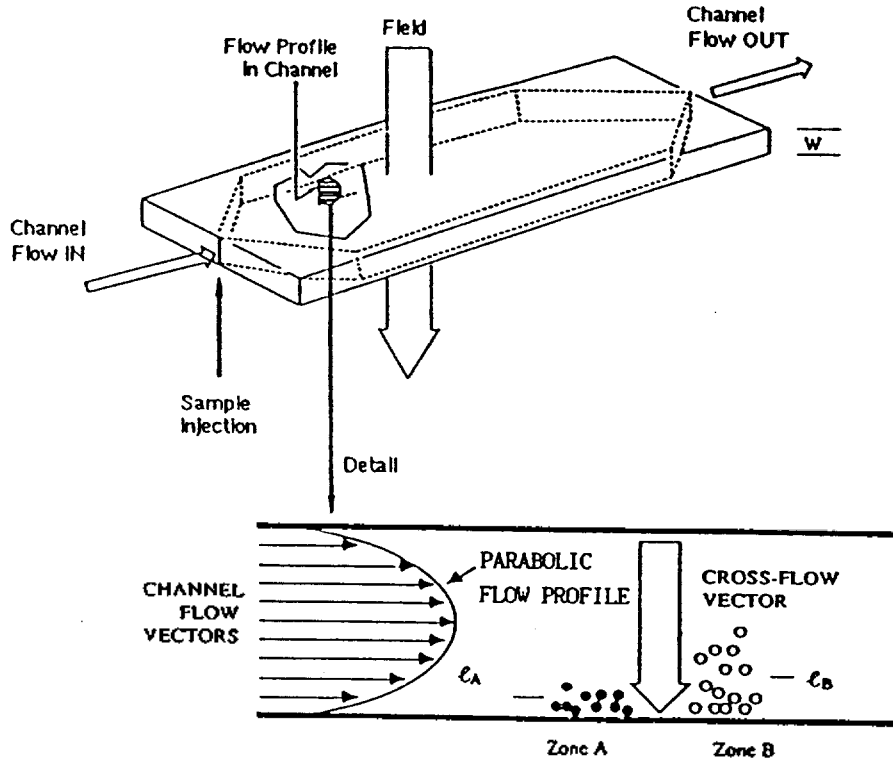


Fig. 1. Schematic diagram of FFF channel with a detail of the parabolic flow profile.

시킨 후 채널의 외부에서 채널면의 수직 방향으로 외부장을 가하면 용질과 외부장과의 상호작용 정도가 달라져 채널내에서 서로 다른 무게 중심을 갖는 용질층들을 형성하게 된다. 이 때 채널내의 이동상의 흐름은 유선형 흐름(laminar flow)이므로 서로 다른 무게 중심을 갖는 용질층들이 이동상 흐름의 각각 다른 속도 분포 영역에 위치하게 되어 용질의 분리가 이루어지게 된다.

이러한 FFF 방법은 몇 가지 장점이 있다. 우선 채널 벽과 용질과의 상호작용이 거의 없어 고분자의 구조적 변화나 분열, 응집, 흡착이 거의 일어나지 않는다. 따라서 고분자의 분리 및 물성 연구에 매우 유용한 방법이다. 또한 채널과 용질간의 상호작용이 없으므로 이론이 간단하며 채널은 기하학적 구조를 가지므로 용질의 머무름을 쉽게 예측할 수 있다. 또한 외부장의 세기를 쉽게 변화시킬 수 있어 분리를 최적화할 수 있다. 따라서 넓은 분자량 범위($10^3 \sim 10^{10}$ D)의 용질을 분리할 수 있고 선택성이 크다. 응용 범위 또한 넓어서 수용액과 비수용액계에 모두

적용할 수 있고, 합성 중합체를 비롯하여 단백질, DNA 같은 생화학 물질과 병원체, 세포, 대기분진, 색소 등과 같은 입자들까지도 분리할 수 있다.

FFF 방법은 사용하는 외부장의 종류에 따라 분류할 수 있는데³, 원심력을 이용한 침강 장 흐름 분획법(sedimentation field-flow fractionation), 외부장으로 유체의 흐름을 이용한 흐름 장 흐름 분획법(flow field flow fractionation), 전기적 특성을 이용한 전기장 흐름 분획법(electrical field flow fractionation)과 온도 구배를 주어 열확산을 이용한 열장 흐름 분획법(thermal field flow fractionation) 등이 있다.

본 연구에서는 장치가 비교적 간단하고 응용 범위가 넓은 열장 흐름 분획법(ThFFF)을 선택하여 이를 제작하였다. ThFFF법에서는 열확산계수와 확산계수의 비에 따라 용질의 머무름이 달라지게 된다. 확산계수는 고분자의 물리적 성질에 따라 다르며 열확산계수는 화학적인 구조 차이에 따라 값이 달라지므로 고분자의 크기뿐만 아니라 화학종의 차이

에 의해서도 분리가 가능한 방법이라고 할 수 있다.

이러한 ThFFF에 관련된 연구 내용을 살펴보면 다음과 같다. 1981년 Brimhall⁴은 용해도가 작은 폴리에틸렌에 대해 ThFFF를 적용하여 평균분자량 및 분자량 분포를 조사하였으며, 1985년 Gao⁵은 2×10^7 의 비교적 큰 분자량을 갖는 폴리스티렌에 대해 이 방법을 적용시켰다. 또한 1986년 Gunderson⁶은 머무름은 분자의 크기 이외에도 열확산계수에 의해 결정되므로 크기 배제 크로마토그래피와는 달리 시료의 조성을 이용한 분리가 가능하다고 하였으며, 1987년 Schimpf⁷은 열확산계수에 미치는 분자량 및 분자구조의 효과를 조사하였다. 1987년 Gunderson⁸은 이동상으로서 초임계유체를 사용하여 ThFFF의 다양성을 보여 주었고, 1988년 Kirkland⁹들은 열 장의 세기를 프로그래밍함으로써 다분산 폴리스티렌과 폴리메틸메타아크릴레이트에 대해 이 방법을 적용하였고⁹, 또한 이들은 수용성의 고분자에 대해서도 적용시킨 바 있다¹⁰. Schimpf⁷들은 1989년 17종의 고분자-용매계에서의 열확산계수를 측정하였으며¹¹, 1990년 혼성중합체에 대해 이 방법을 적용시켜 열확산현상에 영향을 미치는 분자구조에 대해서 연구하였다¹².

이상의 본 연구와 관련된 연구 내용에서 알 수 있듯이 ThFFF법을 이용하여 고분자의 분리 및 물리-화학적 인자들의 특성을 조사하려는 연구가 활발히 진행되고 있으나, 국내에서는 FFF법에 관한 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 FFF법에 대한 기초 연구의 일환으로서 ThFFF 장치를 선택하여 이를 제작하였으며, 용질로서 폴리스티렌을, 이동상으로는 테트라히드로퓨란(THF)을 각각 사용하여 온도 구배에 따른 폴리스티렌계의 머무름비를 조사하고 최적 분리조건을 결정하였다.

원 리

ThFFF는 FFF의 한 방법으로서 열전도성이 좋은 두개의 금속판을 이용하여 윗판은 열을 가하고 아래판은 열을 빼앗아 외부장으로 열장을 이용하여 분리하는 방법이다. 즉, 채널의 아래쪽으로 열확산이 일어나고 이에 대한 반대 방향으로 용질자체의 확

산이 일어난다. 확산과 열확산과의 상호작용이 평형을 이루게 되면 차가운 벽쪽에 얇은 정상 상태층(steady state layer)을 형성하게 되는데, 이러한 정상 상태층의 무게 중심 부분에서 아랫벽까지의 거리를 평균 층 두께(mean layer thickness, ℓ)라 부른다. ℓ 값은 각 시료의 특성에 따라 고유한 값을 가지며, 그 위치에 따라 유전형 흐름에 의해 용리되는 속도가 달라져 각각의 용질을 분리할 수 있다.

이 론

머무름 이론. FFF에서 시료 입자나 분자들은 채널내에서 외부장의 세기에 따라 특성적인 평균 층 두께, ℓ 을 갖는데 용질이 채널의 수직방향(x)으로 갖는 위치와 농도의 관계는 다음 식으로 표현할 수 있다¹³.

$$c(x) = c_0 \cdot e^{-x/\ell} \quad (1)$$

윗 식에서 x 는 찬 벽으로부터 용질분자 사이의 거리, $c(x)$ 는 거리 x 에서의 용질의 농도, c_0 는 $x=0$, 즉 찬벽에서의 용질의 농도, ℓ 은 찬벽으로부터 용질분자들의 무게 중심에 이르는 거리를 나타낸다.

FFF에서 이동상의 흐름에 수직인 방향으로 외부장이 가해지면, 이것은 시료 성분과 작용하여 평균층 두께 ℓ 을 형성하는데 이 때 ℓ 값은 가해진 외부장과 이에 대해 반대 방향으로 일어나는 용질의 확산의 상대적인 세기에 따라 정해지므로 이것을 식으로 나타내면¹⁴,

$$\ell = D/U \quad (2)$$

이다. 이 식에서 D 는 시료의 확산계수(cm^2/s), U 는 찬벽으로 향하는 시료의 속도(cm/s)이며, D 는 주로 분자의 크기, U 는 시료의 밀도, 전하, 열확산과 같은 여러 물리화학적 성질에 따라 달라지는 값이다. 따라서 ℓ 은 서로 반대 방향인 힘의 균형에 의해 성분마다 특성적인 값으로 결정됨을 알 수 있다.

FFF에서 머무름은 무차원변수 λ 로 표현할 수 있다. 즉

$$\lambda = \ell/w = D/Uw \quad (3)$$

이고 w 는 채널의 두께를 나타낸다.

또한 머무름비 R 은 채널의 불감부피 V_0 와 시료의 머무름 부피 V_s 의 비로서 정의되며 ($R=V_0/V_s$), R 과 λ 의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다¹³.

$$R=6\lambda [\coth(1/2\lambda)-2\lambda] \quad (4)$$

이 식에서 머무름이 큰 봉우리($R<0.3$)에 대해서는 $R \approx 6\lambda$ 의 관계가 성립한다.

FFF에서 일반적으로 표현할 수 있는 위의 식들을 ThFFF에 적용하면 머무름은 다음의 식으로 표현할 수 있다¹⁵.

$$\lambda = \frac{1}{(\alpha/T + \gamma) \cdot (dT/dx) \cdot W} \quad (5)$$

이 때 열확산인자 α 는 $\alpha = (D_T \cdot T)/D$ 로 정의되며 D_T 는 열확산계수(cm^2/sK), T 는 시료의 무게 중심에서의 온도(K), D 는 시료의 확산계수, γ 는 용액의 열팽창계수를 나타내고 (dT/dx) 는 거리 x 에서의 온도 변화를 나타낸다. γ 값은 작으므로 무시하고 채널내에 열장이 균일하게 작용한다고 가정하면, $(dT/dx)w = \Delta T$ (ΔT : 찬벽과 더운벽 사이의 온도차)이므로 위의 식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\lambda = \frac{1}{(\alpha/T) \cdot \Delta T} = \frac{D}{D_T \cdot \Delta T} \quad (6)$$

그러나 ThFFF에서는 채널내의 위치에 따른 온도 변화에 의하여 이동상의 점도가 변하게 되므로 유선형 흐름이 일정하게 이루어지지 않고 따라서 기본적인 식 (4)의 표현에 대한 보정이 필요한 경우도 있다¹⁵.

식 (6)에서 알 수 있듯이 채널의 온도차를 크게 하면 머무름이 증가하므로 큰 온도차를 이용하면 분자량이 작은 시료에 대한 적용이 가능해지고 식 (5)에서의 채널의 두께 w 를 균일하게 하기 위하여 벽의 표면 처리 및 평형성을 유지하는 것이 중요하다 할 것이다.

채널의 효율과 선택성. ThFFF에서 채널의 효율은 용질이 있는 부분(solute zone)이 이동하는 동안의 봉우리 넓어짐으로 나타나며 그 의미는 크로마토그래피와 같고 이것을 단높이(plate height, H)로 표현하면 다음과 같다¹⁶.

$$H = \frac{\chi \cdot w^2 \cdot \langle v \rangle}{D} + \frac{2D}{R \cdot \langle v \rangle} + H_r + H_p \quad (7)$$

이 때 χ 는 비평형 계수이며 $\langle v \rangle$ 는 이동상의 흐름 속도를 나타낸다.

즉 전체 단높이는 여러 항들의 합으로 나타나는데 각 항의 의미는 다음과 같다.

첫째 항은 비평형항으로서 봉우리 넓어짐에 가장 큰 영향을 미치고, 둘째 항은 용질의 세로확산에 의한 것으로서 $\langle v \rangle$ 에 비해 고분자의 확산계수 D 가 매우 작으므로 이 항의 영향은 작다. 셋째 항 H_r 은 시료가 충분히 정상상태에 도달하기 전에 이동상이 흐름으로써 생긴다. FFF에서 H_r 항의 영향을 줄이기 위해 충분한 이완(relaxation)이 이루어지도록 이동상의 흐름을 멈추어 주는 stop-flow 방법을 이용한다¹⁶. 넷째 항 H_p 는 용질 자체의 단높이로서 이것은 용질의 다분산도(polydispersity)에 관계된 항이다.

위의 (7)식을 정리하면 다음과 같다.

$$H = H_{chan} + H_{poly} \quad (8)$$

여기서 H_{chan} 은 채널에 의한 단높이이고 H_{poly} 는 용질의 다분산도에 의한 것이다. H_{poly} 값은 이동상의 유속과 무관하므로 이동상의 유속 변화에 대한 H 값을 도시함으로써 H_{poly} 값을 구할 수 있고 다음의 관계식을 이용하면 시료의 다분산도를 측정할 수 있다¹⁷.

$$H_{poly} = LS^2 \cdot (\mu - 1) \quad (9)$$

L : 채널의 길이, S : 선택성($d \ln V_s / d \ln MW$), μ : 다분산도.

실 험

실험기기

ThFFF 장치. ThFFF 장치는 액체 크로마토그래피 기기와 유사하나, 분리가 일어나는 부분이 다르다. 각 부분을 소개하면 분리가 일어나는 채널, 시료 주입기, 펌프, 검출기, 그리고 기록기로 크게 나눌 수 있으며 개략도는 Fig. 2와 같다. ThFFF의 채널부분은 이 장치의 핵심 부분이며, 윗 벽과 아랫 벽은 열전도도가 좋은 구리를 사용하였고, 그 사이에 Mylar spacer를 넣었다. 온도 기울기를 주기 위해

윗 구리판은 카트리지 히터(cartridge heater)를 넣어 온도를 높였고 아랫 구리판은 수도물과 항온조를 사용하여 일정한 낮은 온도를 유지시켰다. 채널 안으로의 용액 유입 부분(inlet)과 용액 배출 부분(outlet)은 윗 구리판에 장치하였으며, 웨일과 스크류를 이용하여 유도관을 고정시켰다. 사용한 펌프는 Waters사의 M-45 Solvent Delivery System이며 이동상의 펄스(pulse)를 줄이기 위해 Spectra-Physics사의 유량 조절기를 사용하였다. 시료 주입기는 Rheodyne model 7125을, 검출기는 LDC사의 Spectromonitor III을, 기록기는 YEW model 3021 Pen Recorder(YOKOGAWA HOKUSHIN Elec.)를 사용하였다. UV 검출기를 통과한 용액을 뷰렛에 받아 유속을 측정하였으며, 또한 채널내에서 THF의 끓음을 방지하기 위해서 검출기와 뷰렛 사이에 압력 조절

기를 설치하여 전 시스템의 압력을 약 85 psi로 조절하였다. 펌프와 시료 주입기 사이에 3-way valve를 사용하여 stop-flow 주입을 함으로써 용질이 충분히 정상 상태층을 형성하도록 하였다.

채널의 제작. ThFFF에서 채널의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 두 개의 구리판은 각각 길이 50 cm, 폭 5 cm, 두께 2.5 cm의 크기이며, 두 개의 구리판 사이에 Mylar spacer를 넣어 가운데 부분을 도려내어 양끝이 뾰족한 모양인 길이 43.5 cm, 폭 2.0 cm, 두께 0.152 mm인 채널을 만들었다. 윗 구리판 중앙에 길이 25 cm, 직경 1.0 cm인 500 W 용량의 카트리지 히터 2개를 넣어 윗 구리판을 뜨거운 벽으로 만들었고, 아랫 구리판에는 직경 8 mm인 구멍을 가로 방향으로 3개를 뚫어, 위의 1개는 냉각수를 흘려보낸 뒤, 나머지 2개의 구멍으로 냉각수가 흘러나오도록 하여 차가운 벽으로 만들었다. 냉각수는 수도물 또는 항온조를 사용하였다.

또한 정확한 온도를 측정하기 위해 구리판에 직경 4.5 mm 구멍을 채널 표면 가까이 뚫어 copper-constantan 열전쌍을 넣어 가능한 한 채널 내부의 뜨거운 벽과 차가운 벽의 정확한 온도를 측정하려 하였다.

채널의 벽이 될 두 개의 구리판의 표면은 1 μm의 거칠도(roughness)로 굴절이 없도록 세공하여 거울처럼 매끈하게 만들었다. 구리판의 보온을 위해

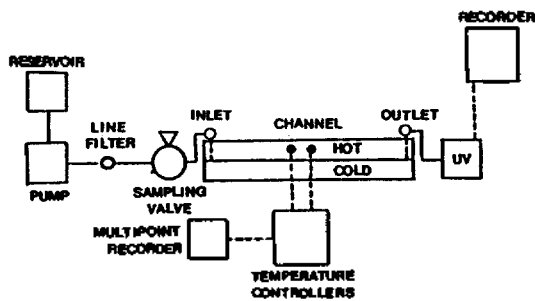


Fig. 2. Schematic diagram of ThFFF system.

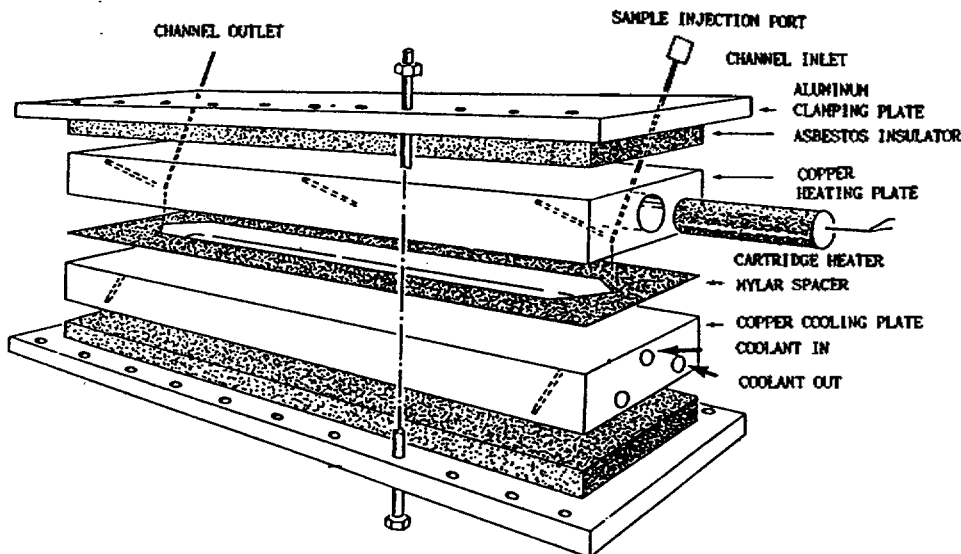


Fig. 3. Sandwich assembly of ThFFF channel.

석면판으로 감쌌으며, 알루미늄판으로 전체 채널을 보호하였다. 이 때 알루미늄판은 3/4 In짜리 볼트와 너트를 사용하여 조였으며, 토크 렌치를 이용해 전체적으로 균일한 힘으로 조여지도록 중심으로부터 대각선 방향으로 조여 나가는데 50 In-lb씩 250 In-lb까지 조였다. 또한 채널을 수평으로 놓기 위하여 수평계를 사용하였다.

실험방법

실험에 사용한 이동상은 HPLC용 THF를 사용하였고 용질은 Waters사의 폴리스티렌 표준시료로서, 8,500, 35,000, 110,000, 200,000 및 470,000의 분자량을 갖는다. 시료용액은 폴리스티렌 표준물을 THF에 녹여 일정 농도(1 mg/ml)로 제조하였다.

채널 윗 벽은 히터로 가열시키고, 아랫 벽은 냉각수를 순환시켜 뜨거운 벽과 차가운 벽을 만든 후 충분한 시간이 경과되어 온도 기록계로 감지된 온도가 일정한 상태가 되었을 때 시료용액을 25 μ l 주사기를 사용하여 일정량(10~20 μ l)만큼 시료 주입기를 통해 주입시켰다. 주입된 용질이 채널내에 도달하였을 때, 3-way valve를 조절하여 이동상이 채널을 거치지 않고 곧바로 검출기로 가도록 하였으며, 정상 상태가 될 때까지 40초간 기다린 후 다시 3-way valve를 조절하여 이동상을 채널로 흘려보냈다. 틸새 부피(void volume, V_0)는 틸새 부피 점정법을 이용하여 결정하였다. 즉, 유속 0.1, 0.2, 0.3 및

0.4 ml/min에서 에틸 벤젠을 주입시켜서 나온 봉우리의 머무름 부피를 측정하여 유속에 따른 머무름 부피값을 잘못하여 그 절편값을 틸새 부피로 잡았다. 여기서 에틸 벤젠은 분자량이 작기 때문에 거의 머무름이 일어나지 않는다고 가정하였다. 머무름비 R 값은 V_0 을 각 용질의 봉우리에서 구한 V_r 값으로 나누어서 계산하였다.

결과 및 고찰

고분자의 분자량과 온도차가 머무름 비에 미치는 영향. 채널의 차가운 벽 온도를 34°C로 하고 이동상의 유속을 6 ml/hr로 하여 폴리스티렌의 분자량 증가에 따른 머무름 비, R 값을 온도차(ΔT)를 변화시키면서 조사하였다(Fig. 4).

Fig. 4에서 알 수 있듯이 폴리스티렌의 분자량이 증가할수록 머무름 비는 감소하였다. 이것은 폴리스티렌의 분자량이 증가함에 따라 외부장의 영향은 커지고 폴리스티렌 자체의 확산은 작아져 시료의 정상 상태층이 분자량이 커질수록 차가운 벽쪽에 더 가까이 위치하게 되기 때문이다. 채널에 가해진 온도차(ΔT)는 고분자의 머무름의 원인이 되는 열확산의 근본 원인이며 ΔT 를 증가시키에 따라 머무름 비가 감소함을 예상할 수 있는데 이것은 Fig. 4에서도 잘 나타나 있다. 즉 각 용질의 머무름 비는 온도차가 없을 경우에 거의 1에 가까우며, 온도차를 증가시키에 따라 R 값이 급격히 감소하는 것을 알

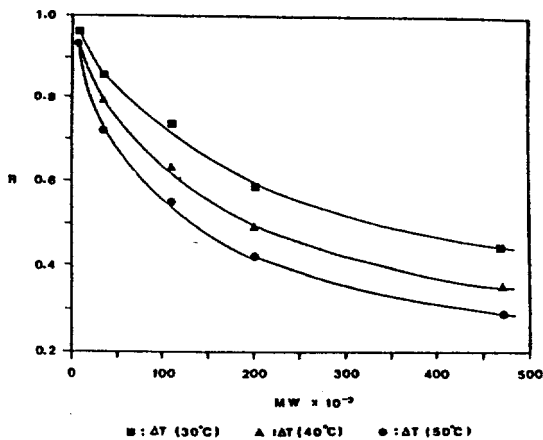


Fig. 4. Plots of retention ratio R vs. molecular weight; cold wall temperature: 34°C.

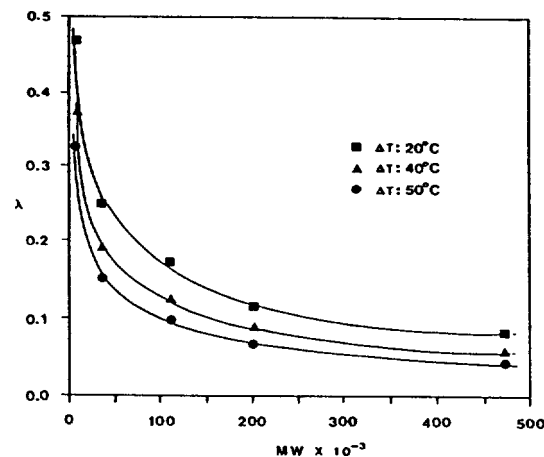


Fig. 5. Plots of retention parameter λ vs. molecular weight; cold wall temperature: 34°C.

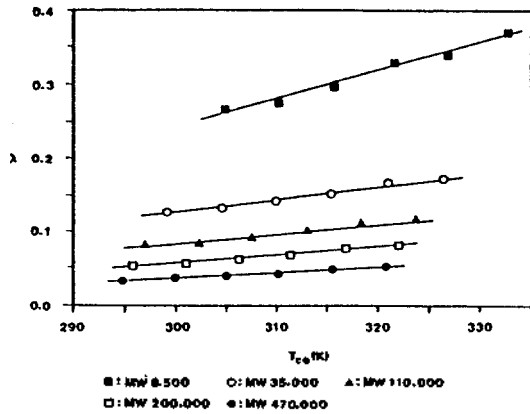


Fig. 6. Plots of retention parameter λ vs. temperature at the center of gravity of a sample zone T_{CG} .

수 있다. 이러한 현상은 분자량이 클수록 더욱 두드러지게 나타났다.

한편, 차가운 벽으로부터 용질층의 무게 중심까지 거리의 의미를 지니는 매개변수 l 과 채널의 두께 w 와의 비를 나타내는 λ 를 폴리스티렌의 분자량에 대해 도식한 결과, Fig. 5와 같다. 결과에서 알 수 있듯이 폴리스티렌의 분자량이 커질수록 λ 값이 작아졌다. 이것은 Fig. 4의 결과와 일치하는 것으로 분자량이 증가할수록 용질층의 무게 중심 위치가 차가운 벽쪽에 더 가까이 위치함을 확인할 수 있었다.

또한 차가운 벽의 온도를 20°C 부터 5°C 씩 변화시키면서 λ 값과 용질의 무게 중심에서의 온도 T_{CG} 와의 관계를 도식한 결과, Fig. 6과 같다. 여기에서 분자량이 작을수록 λ 값이 클 수 있으며, 이는 분자량이 작을수록 차가운 벽으로부터 멀리 떨어져 용리됨을 의미하는 것이다. 또한 같은 분자량에서 차가운 벽의 온도 변화량보다 용질간의 무게 중심의 온도 T_{CG} 의 변화가 약간 더 크다는 사실로부터 차가운 벽의 온도가 높을수록 용질층의 중심 층 두께, 즉 차가운 벽으로부터의 거리가 더 멀어진다는 사실을 알 수 있다.

한편 무차원 변수 λ 값과 $1/\Delta T$ 를 도식한 결과(Fig. 7)에서 알 수 있듯이 두 값은 좋은 직선관계를 나타내었다. 이 결과는 열전도도가 같다고 가정하면 식 (5)에서 $w \cdot dT/dx$ 는 ΔT 와 같으므로 λ 와 $1/\Delta T$ 는 직선관계를 갖는다는 것과 잘 일치한다. 이

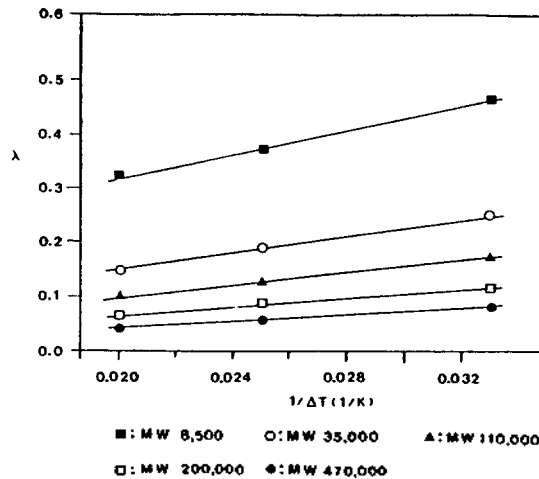


Fig. 7. Plots of retention parameter λ vs. $1/\Delta T$.

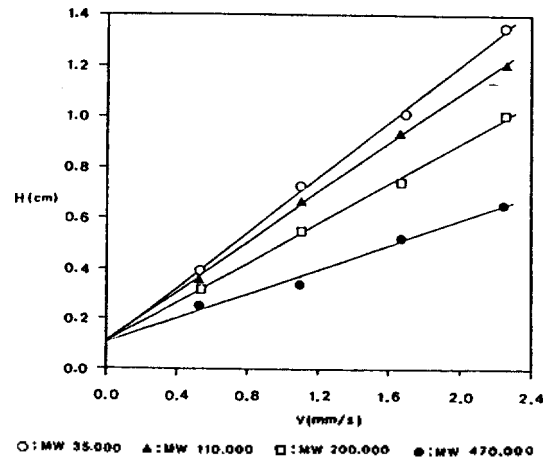


Fig. 8. Plots of plate height H vs. flow velocity V . $H=L/N$, $N=(t_R/w)^2$.

것은 각 용질층의 무게 중심은 온도차를 증가시키기에 비례해서 차가운 벽쪽에 더 가까이 위치한다는 것을 의미한다.

채널의 효율과 선택성. 차가운 벽의 온도를 30°C 로 유지시키고 채널에 가해진 온도차(ΔT)는 50°C 인 상태에서 이동상의 유속(V)을 변화시키며 단높이(H)를 측정하였다(Fig. 8). 결과에서 알 수 있듯이 이동상의 유속이 증가함에 따라 단높이도 증가하였다. 식 (8)에서 보듯이 H 값은 채널에서 기인하는 H_{chan} 값과 용질자체의 다분산도에 기인하는 H_{poly} 값에 좌우되는데, H_{poly} 값은 유속과 무관하므로 유속과 H 값을 도식한 결과(Fig. 8)의 절편값인

Table 1. Polydispersity of polystyrenes from experimental measurements*

Molecular weight	Polydispersity
35,000	1.019
110,000	1.017
200,000	1.017
470,000	1.017

* ΔT : 50°C, T_c : 30°C.

Table 2. Selectivity values(S) and maximum selectivity values(S_{max}) in ThFFF*

T_c (°C)	S	S_{max}
20	0.394	0.589
25	0.386	0.582
35	0.368	0.565

* ΔT : 50°C.

H_{poly} 을 이용하여 다분산도를 식 (9)로부터 구하였다 (Table 1).

또한 분리도에 큰 영향을 끼치는 선택성 S 및 S_{max} 을 조사한 결과(Table 2)에서 알 수 있듯이 차가운 벽의 온도가 낮아 질수록 선택성은 커졌다. 이것은 온도가 내려갈수록 확산 계수와 열확산 계수가 감소하지만 상대적으로 확산계수의 감소가 더 크므로 차가운 벽의 온도가 낮아 질수록 선택성은 더 커지게 되는 것이다. 이때 S_{max} 은 0.5~0.6 정도로 나타났는데, 이것은 ThFFF에 대해 이미 보고된 값들과 거의 같은 값이다.¹⁸

차가운 벽의 온도가 머무름 비에 미치는 영향. 이동상의 유속을 6.0 ml/hr로 하고 채널의 온도차를 50°C로 일정하게 유지시킨 상태에서 차가운 벽의 온도를 변화시키며 머무름비를 조사한 결과는 Fig. 9과 같다. 결과에서 알 수 있듯이 차가운 벽의 온도가 증가함에 따라 머무름비도 증가하였으며, 따라서 λ 값도 약간 증가하게 된다. 이것은 식 (6)에 의하면 λ 는 확산계수, D 에 비례하고 열확산계수, D_T 에 반비례하게 되는데 차가운 벽의 온도가 증가하게 되면 T_{cg} 가 증가하여 D 와 D_T 의 증가를 초래하지만 D 의 증가가 상대적으로 크기 때문에 λ 가 증가하게 된다. 따라서 차가운 벽의 온도가 낮을수록 머무름이 증가하고 분리도는 좋아지게 된다.

폴리스티렌의 분리 앞에서 언급한 바와 같이

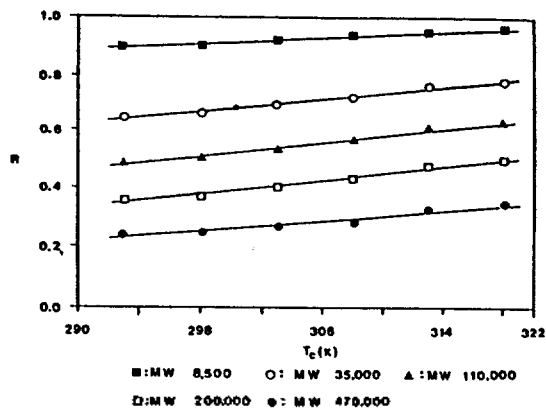


Fig. 9. Plots of retention ratio R vs. cold wall temperature T_c .

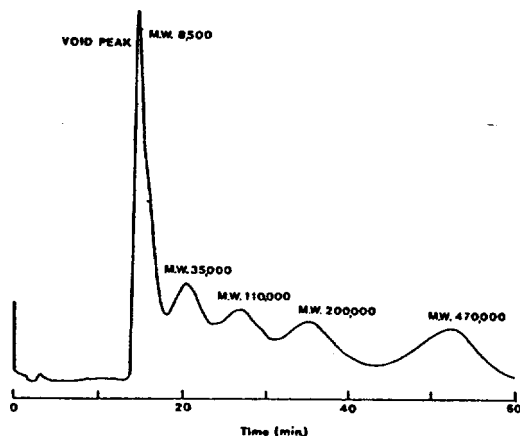


Fig 10. Fractogram of polystyrene mixture in ThFFF; ΔT : 50°C; T_c : 20°C; flow rate: 6 ml/hr.

분리도는 이동상의 속도가 느리고, 가해진 온도차가 크고, 차가운 벽의 온도가 낮을수록 좋으므로, 분리 조건을 유속 6.0 ml/hr, ΔT 는 50°C, T_c 는 20°C로 하여 폴리스티렌 혼합물을 분리하였다(Fig. 10). 그림에서 알 수 있듯이 분자량이 8,500인 시료는 틸새 봉우리와 겹쳐서 용리되었으며 나머지 시료들은 비교적 좋은 분리도로 분리되었다.

결론

ThFFF을 이용하여 테트라히드로퓨란에 녹인 폴리스티렌을 분리하고 여러 가지 머무름에 영향을 미치는 인자들에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리스티렌의 분자량이 증가할수록 머무름은 증가하였고 외부장인 온도차를 30~50°C로 변화시켰을 때 온도차가 클수록 시료가 차가운 벽쪽에 위치하여 머무름이 증가하였다.

2. 이동상의 유속이 증가할수록 채널의 효율성은 감소하였으며 이를 이용하여 폴리스티렌의 다분산도를 측정할 수 있었다.

3. 온도차를 50°C로 일정하게 하고 찬 벽의 온도를 20~45°C로 변화시켰을 때 찬 벽의 온도가 낮을수록 시료의 머무름은 증가하였으며 선택성이 증가하였다.

이 연구는 1990년도 연세대학교 학술 연구비에 의해 수행된 것인 바 학교에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. J. C. Giddings, *Sep. Sci.*, **1**, 123 (1966).
2. J. C. Gidding, Y. H. Yoon, and M. N. Myers, *Anal. Chem.*, **47**, 126 (1975).
3. J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 831 (1984~1985).
4. S. L. Brimhall, M. N. Myers, K. D. Caldwell, and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 671 (1981).
5. Y. S. Gao, K. D. Caldwell, M. N. Myers, and J. C. Giddings, *Macromolecules*, **18**, 1272 (1985).
6. J. J. Gunderson and J. C. Giddings, *Macromolecules*, **19**, 2618 (1986).
7. M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *Macromolecules*, **20**, 1561 (1987).
8. J. J. Gunderson, M. N. Myers, and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **59**, 23 (1987).
9. J. J. Kirkland, S. W. Rementer, and W. W. Yau, *Anal. Chem.*, **60**, 610 (1988).
10. J. J. Kirkland and W. W. Yau, *J. Chromatogr.*, **353**, 95 (1986).
11. M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *J. Polym. Sci.: Part B*, **27**, 1317 (1989).
12. M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *J. Polym. Sci.: Part B*, **28**, 2673 (1990).
13. M. E. Hovingh, G. H. Thompson, and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **42**, 195 (1970).
14. J. C. Giddings, S. R. Fishers, and M. N. Myers, *Am. Lab. (Fairfield, Conn.)*, **10**, 15 (1978).
15. J. J. Gunderson, K. D. Caldwell, and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 667 (1984).
16. L. K. Smith, M. N. Myers, and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **49**, 1750 (1977).
17. M. E. Schimpf, M. N. Myers, and J. C. Giddings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 117 (1987).
18. J. J. Gunderson and J. C. Giddings, *Anal. Chim. Acta*, **189**, 1 (1986).