

열장 흐름 분획법에 의한 폴리스티렌의 머무름에 미치는 혼합용매의 영향에 관한 연구

이대운¹ · 전선주 · 박원철*

연세대학교 이과대학 화학과

*세종대학교 이과대학 화학과

(1993. 9. 6. 접수)

A Study Effect of Mixed Solvents on the Retention of Polystyrenes Using Thermal Field-Flow Fractionation

Dai-Woon Lee¹, and Sun-Joo Jeon, Won-Choul Park*

¹Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Chemistry, Sejong University, Seoul 133-150, Korea

(Received Sept. 6, 1993)

요약 : 본 연구는 열장 흐름 분획법을 이용하여 혼합 용매에서의 폴리스티렌의 머무름을 측정하고 용매의 조성이 시료의 머무름거동에 미치는 영향을 조사하였다. 시료는 분자량이 35,000, 110,000, 200,000, 470,000인 폴리스티렌을, 이동상은 테트라히드로퓨란(THF), 클로로포름(CHL), 시클로헥산(CH), 그리고 벤젠(BZ)의 단일용매 및 혼합용매를 사용하였다.

시료의 분자량과 혼합용매의 조성의 변화에 따라서 시료의 머무름비와 열확산계수를 측정하였으며, 그 값들을 시료와 용매의 물리화학적 성질과 연관시켜 설명하였다. 즉, 시료의 머무름비는 이동상의 밀도의 영향을 크게 받으며 이동상의 밀도가 클수록 머무름비가 증가함을 알 수 있었다. 또한 이동상에 포함된 poor 용매의 함량이 증가할수록 열확산계수는 감소하였다.

ABSTRACT : The retention behaviors of polystyrenes influenced by mixed solvents are examined in thermal field-flow fractionation(ThFFF). Experimental data are obtained with polystyrene samples of molecular weights of 35,000, 110,000, 200,000 and 470,000 dissolved in organic solvents. The pure and mixed solvents are tetrahydrofuran (THF), chloroform(CHL), cyclohexane(CH), and benzene(BZ), respectively.

The values of retention ratio(R) and thermal diffusion coefficient(D_T) are measured with change of molecular weight and composition of mixed solvents. Attempts are then made to correlate the measured values with various physicochemical parameters of polymers and solvents. Studies suggest that R is significantly increased with the density of solvent and a good correlation is found between them. D_T values decreases in the mixed solvent having has a higher concentration of poor solvent.

Key words : Thermal field-flow fractionation, Retention behavior, Retention ratio,

thermal diffusion coefficient

1. 서론

최근의 고분자 물질은 의학, 생물학, 생물공학, 농학 등 여러 분야에 널리 이용되고 있어 고분자 물질들의 물리화학적 특성연구와 분석법 개발은 중요한 연구분야가 되고 있다. 고분자 물질의 분리-분석법으로는 크로마토그래피, 전기영동 및 장 흐름 분획법(field-flow fractionation, FFF) 등이 있다. 특히 FFF 방법은 최근에 개발된 것으로 그 장치와 이론이 간단하고, 선택성이 크며, 응용성이 넓기 때문에 고분자 물질들의 분리에 관심이 모아지고 있다. 이 방법은 1960년대 말에 Giddings에 의해서 최초로 고안된 후^{1,2} 꾸준히 발전하여 분산형 실리카, 도료, 라텍스 입자, 비루스, 그리고 polyions 등과 같은 다양한 종류의 고분자 물질들의 분리 방법으로 성장하였다.³

FFF는 외부장의 종류에 따라 몇 가지로 나뉘는데⁴ 본 연구에서는 외부장으로 온도 차이를 이용하며, 분자량이 $10^3 \sim 10^8$ 인 유기 고분자 물질의 분리에 가장 적합한 열장 흐름 분획법(thermal field-flow fractionation, ThFFF)을 이용하였다. ThFFF는 열전도도가 높은 두 개의 구리판에 온도 차이를 주었을 때 채널 두께에 대해 수직으로 형성되는 온도 차이가 열장이 되는 기술이며, 채널 내에서는 용질의 일반확산(ordinary diffusion)과 열확산(thermal diffusion)에 의해 분리가 일어난다.^{5,6} 즉, 채널에 온도 차이가 생기면 고분자들은 찬벽 방향으로 열확산에 의해 이동하면서 농도 기울기가 형성된다. 또한 찬벽에서는 고분자의 크기에 바탕을 둔 일반확산이 열확산과는 반대방향으로 고분자들을 이동시키면서 어느 위치에서 균형을 이루어 고분자들이 정류상태에 도달한다. 따라서 고분자의 머무름 시간은 열확산계수(thermal diffusion coefficient, D_T) 및 확산계수(diffusion coefficient, D)와 관계가 있으므로 ThFFF에 의해 시료의 머무름이 측정되고 고분자 시료의 특성 중의 하나인 열확산계수도 측정할 수 있다.

열확산계수를 측정하는 방법으로는 thermogravitation column, static cells, moving boundary 등을 이용하고 있으나 ThFFF는 측정시간이 짧고, 요구되는

고분자 시료의 양이 적어도 된다는 장점을 지니고 있다.

ThFFF는 대체로 고분자 혼합물의 분리, 분자량, 분자량 분포 및 열확산계수의 측정 등의 목적으로 이용되며, 이와 관련된 최근의 연구 내용을 살펴 보면 다음과 같다. 1987년 Schimpf들⁷은 열확산계수에 미치는 분자량과 분자구조의 효과를 조사하였다. 1988년 Kirkland들⁸은 외부장인 열장의 세기를 프로그래밍함으로써 다분산 폴리스티렌과 폴리메틸메타크릴레이트에 대해 이 방법을 적용하였다. 1989년 Schimpf들⁹은 17종의 고분자-용매 계에서의 열확산계수를 측정하여 이동상과 고분자의 종류에 따라 열확산계수가 달라짐을 증명하였다. 또한 이들은 1990년¹⁰ 폴리스티렌계 혼성중합체들을 시료로써 사용하여 열확산계수를 측정하였다. 또한 1991년 Liu들¹¹은 ThFFF에서 입자들의 열확산을 발견하였으며 수 마이크론 이하 크기의 폴리스티렌 라텍스 표준물질과 실리카 입자들을 분리하였다. 1992년 Kirkland들¹²은 ThFFF의 장치에 온-라인 점도측정기를 도입하고 Mark-Houwink 상수를 이용함으로써 분자량 측정의 정확성을 높이고자 하였다.

이상의 연구 내용에서 알 수 있듯이 ThFFF를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으나 그 연구 대상은 단일 용매에서만 국한되었으며 혼합 용매에서의 용질의 머무름 거동에 관한 연구가 거의 이루어지지 않았다. 단지 1990년 Kirkland들¹³이 혼합 용매를 사용할 경우 good solvent의 함량에 비해 poor solvent의 함량이 많을수록 시료의 머무름이 증가한다고 발표한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 ThFFF를 이용하여 지금까지 구체적으로 연구된 바가 없는 혼합용매의 효과에 대해 알아보고자 한다. 즉, 혼합용매에서 폴리스티렌의 머무름을 측정하여 용매의 물리화학적 성질과 열확산계수와의 관계를 조사함으로써 혼합 용매의 조성이 시료의 머무름에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 이론

FFF에서 이동상의 흐름에 수직인 방향으로 외부장

이 가해지면, 이것은 시료 성분과 작용하여 특성적인 평균 층 두께 l 을 형성하는데, 이때 l 값은 가해진 외부장과 이에 대해 반대 방향으로 일어나는 확산의 상대적인 세기에 따라 정해지므로 이것을 식으로 나타내면 다음과 같다.^{14,15}

$$l = D / |U| \quad (1)$$

윗 식에서 D 는 시료의 확산계수(cm^2/s), $|U|$ 는 누적벽으로 이동하는 시료의 속도(cm/s)이다. D 는 주로 분자의 크기에 의해 결정되며, U 는 시료의 밀도, 전하, 열확산과 같은 여러 물리화학적 성질에 따라 결정되는 값이다.

ThFFF에서 시료의 누적벽(찬벽)을 향한 이동속도 U 는 다음과 같이 표현한다.¹⁶

$$|U|_{\text{thermal}} = D \left[\frac{D_T}{D} + \gamma \right] \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

D_T 는 열확산계수($\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{K})$), (dT/dx) 는 바닥벽으로부터의 거리 x 에 대한 온도 기울기(temperature gradient), γ 는 용액의 열팽창 계수인데 D_T/D 에 비해 작으므로 무시할 수 있다. 따라서 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$|U|_{\text{thermal}} = D_T \frac{dT}{dx} \quad (3)$$

머무름 파라미터 λ 는 무차원(dimensionless) 변수로 채널의 두께 ω 와 l 의 비로서 정의되며($\lambda = l/\omega$) 식 (1), (3)을 이용하면 다음과 같이 표현된다.

$$\lambda = \frac{D}{\omega \cdot D_T (dT/dx)} \quad (4)$$

식 (4)에 의하면 ThFFF의 λ 는 D_T 가 크고 D 가 작을 때 작은 값을 가지므로 이때 머무름이 증가함을 알 수 있고, D 와 D_T 가 일정한 시료에 대해서는 단위 길이에 미치는 온도 차이가 클수록 머무름이 증가함을 알 수 있다. 또한 식 (4)에서 (dT/dx) 항은 채널 내에서 온도 기울기가 일정하다고 가정하면 $(\Delta T/\omega)$ 로 나타낼 수 있으므로 식 (4)는,

$$\lambda \approx \frac{D}{D_T \cdot \Delta T} \quad (5)$$

로 표현된다.

FFF에서 시료의 머무름은 크로마토그래피와 마찬가지로 머무름비 R 로 표현하는데, R 과 λ 의 관계는 다음과 같이 표현할 수 있다.¹⁷

$$R = \frac{V_0}{V_T} = 6\lambda \left[\coth \frac{1}{2\lambda} - 2\lambda \right] \quad (6)$$

윗 식에서 R 값은 채널의 틈새 부피(V_0)와 시료의 머무름 부피(V_T)로부터 계산할 수 있으며, R 로부터 λ 를 구할 수 있다.

위의 이론들로부터 본 연구에서 열확산계수 D_T 는 다음과 같이 측정하였다. 즉, 식(5)를 D_T 에 대하여 풀면 다음과 같다.

$$D_T = \frac{D}{\lambda \cdot \Delta T} \quad (7)$$

한편, 확산계수 D 는 희박 용액에 적용하는 Stokes-Einstein 식에 의하여 다음과 같이 나타낸다.⁷

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot N} \left(\frac{10\pi \cdot N}{3[\eta] \cdot M} \right)^{1/3} \quad (8)$$

η 는 용매의 점도이며, $[\eta]$ 는 시료의 고유점도, R 은 기체상수, N 은 아보가드로 수이다. 따라서 열확산계수는 식 (6)과 (8)에 의해 계산된 λ 와 D 를 식 (7)에 대입하여 구할 수 있다.

3. 실험

3. 1. ThFFF 장치

ThFFF 장치¹⁸의 구성 요소는 채널, 주입기, 펌프, 검출기, 기록계이며, 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료 주입기는 Rheodyne Model 7125, 펌프는 Waters Associated사의 M-45 Solvent Delivery System, 굴절률 검출기는 동일 회사의 R 401, 자외선 검출기는 Young-In Inc.의 Model 701을 사용하였다.

채널은 시료의 분리가 일어나는 부분으로서, 윗벽과 아랫벽은 열전도도가 좋은 구리를 사용하였으며, 그

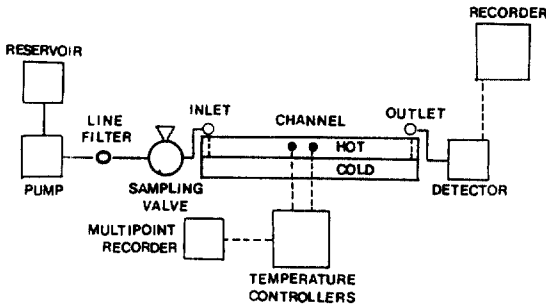


Fig. 1. Schematic diagram of ThFFF.

사이에 폴리에스터 필름을 넣어 가운데 부분을 오려냄으로써 얇은 채널을 만들었다. 온도 차이를 주기 위하여 위의 구리판은 히터로 가열하고 아래 구리판은 수도물을 이용하여 찬벽을 유지하였다. 채널의 크기는 길이 43.5cm, 폭 2cm, 두께 0.152mm이다.

3. 2. 시료 및 이동상

사용한 시료는 Waters Associates사의 폴리스티렌 표준물질로서 분자량은 각각 35,000, 110,000, 200,000, 470,000이며, 다분산도는 1.1 이하이다.

이동상은 모두 특급 이상으로 테트라히드로퓨란 (THF), 클로로포름(CHL), 시클로헥산(CH) 및 벤젠(BZ)을 선택하였다. 검출기는 이동상의 종류에 따라 선정하였는데, 벤젠이 포함된 혼합 이동상에서는 굴절률 검출기를, 그 이외의 이동상에서는 자외선 검출기를 사용하였다.

3. 3. 머무름 부피와 틱새 부피의 측정

ThFFF에서 정류상태의 시료층을 형성시키고 머무름 부피를 측정하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 먼저 일정한 세기의 열장을 형성한 후 0.1~0.2% 시료 용액 10~20 μ L를 주입하였다. 시료용액이 채널에 도달하였을 때 3-way 밸브를 이용하여 이동상이 채널을 거치지 않고 곧바로 검출기로 가도록 하여, 시료가 정류상태에 도달할 수 있도록 1분간 흐름 멈춤(stop-flow)을 시킨 후 다시 이동상을 채널로 흘려 주었다. 시료의 머무름 부피(V_r)는 봉우리의 최대 높이에서 측정하였다.

틈새 부피(V_o)는 틱새 부피 측정법을 이용하여 결

정하였고 1.254mL이었다. 즉, 에틸 벤젠을 주입시켜서 얻은 봉우리의 머무름 부피를 측정하여 그 값을 틱새 부피로 정하였다. 여기서 에틸벤젠은 분자량이 작기 때문에 거의 머무름이 일어나지 않는다고 가정하였다.

3. 4. 고유점도의 측정

고유점도($[\eta]$)는 Ubbelohde 모세관 전도계 No. 1을 사용하여 25 $^{\circ}$ C에서 측정하였다. 먼저 용매만의 낙하시간(t_s)을 구하고, 농도범위가 0.5~2.5mg/mL 되는 5개 농도에서 시료의 낙하시간(t_p)을 각각 측정한다. 각 농도(c)에서의 환산 점성도(reduced viscosity), η_{red} 는 다음 식에 의해 구하였다.

$$\eta_{red} = \frac{t_p - t_s}{t_s \cdot c} \quad (9)$$

환산 점성도를 구한 다음, 농도에 따른 환산 점성도값을 도시하고 외삽(extrapolation)하였다. 이때 절편값, 즉 농도가 0일 때의 환산 점성도값이 시료의 고유점도이다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 이동상이 머무름비에 미치는 영향

채널 내의 차가운 벽의 온도를 30 $^{\circ}$ C로 고정시키고

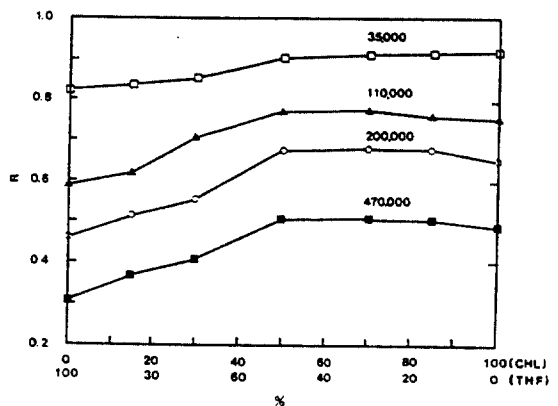


Fig. 2. Effect of solvent composition on the R of polystyrene in various THF-CHL solvents.

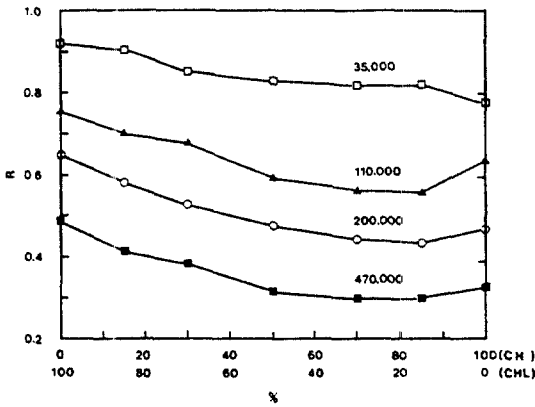


Fig. 3. Effect of solvent composition on the R of polystyrene in various CH-CHL solvents.

파라미터, 열전도도, 점도 등의 물리적 성질과 연관시켜 본 결과, 가장 잘 일치하는 성질은 이동상의 밀도였다. 따라서 각 조성에서 용매의 밀도를 측정하였으며

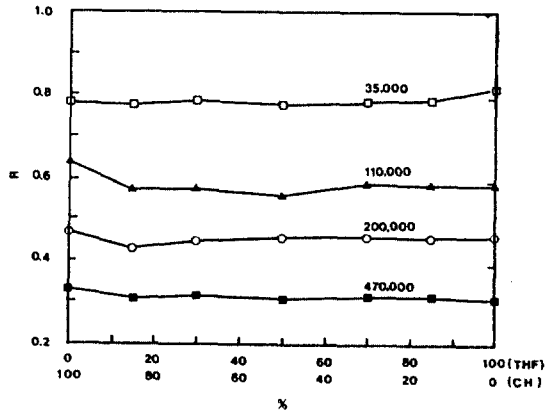


Fig. 5. Effect of solvent composition on the R of polystyrene in various THF-CH solvents.

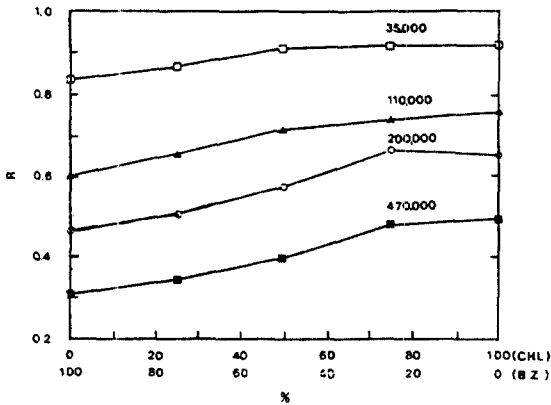


Fig. 4. Effect of solvent composition on the R of polystyrene in various BZ-CHL solvents,

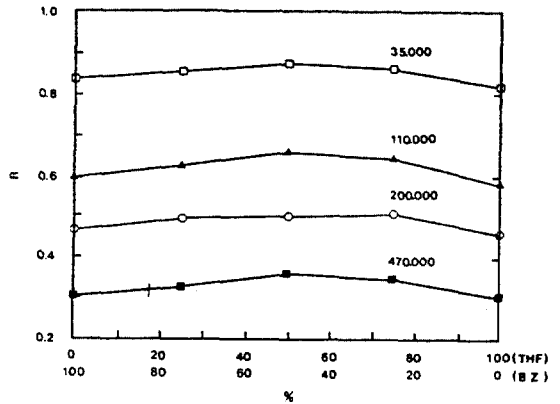


Fig. 6. Effect of solvent composition on the R of polystyrene in various BZ-THF solvents.

이동상의 속도를 6.0mL/hr로 일정하게 유지하면서 이동상의 조성 변화에 따른 머무름비(R)를 조사해 보았다.

Fig. 2~4에서 볼 수 있는 것처럼 CHL이 포함된 이동상의 경우에는 CHL의 조성이 증가함에 따라 머무름비가 상당히 증가하는 경향을 보였고, Fig. 5~7과 같이 THF, CH 및 BZ들의 혼합 용매의 경우에는 한 용매 조성의 증감이 머무름비에 영향을 주지 않았다. 이 결과를 단일 및 혼합 이동상들의 밀도, 용해도

그 값을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 CHL이 포함된 혼합 용매에서는 CHL의 조성이 증가함에 따라 밀도가 크게 증가하였는데, 이것은 Fig. 2~4에서 머무름비가 증가하는 경향과 잘 일치한다. 한편, THF, CH, BZ들 간의

Table 1. Densities of solvent mixtures measured at 25°C

Solvent	Composition (v/v, %)								
	100:0	85:15	75:25	70:30	50:50	30:70	25:75	15:85	0:100
THF:CHL	0.89	0.97	—	1.06	1.18	1.29	—	1.37	1.50
CH:THF	0.78	0.79	—	0.80	0.82	0.84	—	0.86	0.89
CHL:CH	1.50	1.34	—	1.25	1.02	0.88	—	0.86	0.78
BZ:THF	0.87	—	0.88	—	0.89	—	0.89	—	0.89
BZ:CHL	0.87	—	1.03	—	1.17	—	1.34	—	1.50
BZ:CH	0.78	—	0.80	—	0.82	—	0.85	—	0.87

혼합 용매의 경우에는 조성의 변화에 따라 밀도가 크게 변화하지 않았으며, Fig. 5~7에서도 머무름의 변화가 크지 않았다. 이동상의 밀도가 시료의 밀도보다 큰 경우 시료의 중심 층 두께가 바닥벽과 반대 방향으로 이동하기 때문에 빨리 용리되며, 이동상의 밀도가 작은 경우에는 시료의 중심층이 바닥벽 가까이에 위치하므로 나중에 용리된다고 해석할 수 있다.

Fig. 8에는 분자량이 200,000인 시료의 머무름비와 밀도를 도시하였다. 이때 상관계수는 0.836으로 좋은 직선성을 보이지는 않았지만 고분자 시료의 경우는 저분자와는 달리 머무름에 미치는 용매의 밀도의 영향이 크다는 것을 추측할 수 있다.

따라서 채널 내에서 시료와 이동상의 특별한 상호작용이 없다고 가정하면, 시료와 이동상 간의 밀도의 차

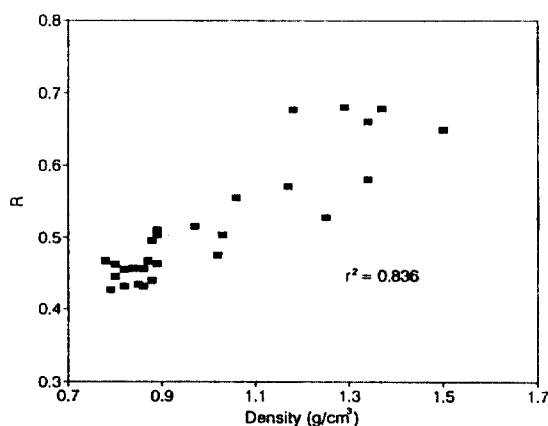


Fig. 8. Plots of R vs. density for MW 200,000 polystyrene in all solvents.

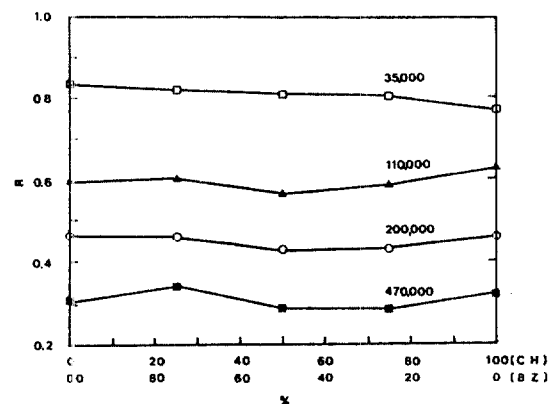


Fig. 7. Effect of solvent composition on the R of polystyrene in various BZ-CH solvents.

이에 의해서 머무름이 지배된다고 추측할 수 있다.

4. 2. 시료와 이동상의 관계

시료와 이동상의 상호작용 정도는 Mark-Houwink

Table 2. Mark-Houwink constants(a) and retention ratios(R) of polystyrene

Solvent (vol. %)	a	R
BZ(100)	0.744	0.308
CHL(100)	0.730	0.491
THF(100)	0.725	0.306
THF/CH(50:50)	0.619	0.305
CH(100)	0.500	0.327

Table 3. Retention data in various pure solvents

Solvent	MW	R*	λ	$D \times 10^7$ (cm ² /s)	$D_T \times 10^8$ (cm ² /s · K)
BZ	35,000	0.835	0.278	7.12	7.31
	110,000	0.598	0.137	3.37	7.63
	200,000	0.466	0.0962	2.59	7.69
	470,000	0.308	0.0581	1.57	7.75
CHL	35,000	0.920	0.430	7.45	4.95
	110,000	0.758	0.213	3.85	5.16
	200,000	0.649	0.157	2.73	4.98
	470,000	0.491	0.103	1.67	4.63
THF	35,000	0.822	0.264	9.45	10.0
	110,000	0.584	0.132	4.90	10.6
	200,000	0.463	0.0948	3.45	10.4
	470,000	0.306	0.0581	2.13	10.5
CH	35,000	0.775	0.225	5.32	6.76
	110,000	0.633	0.150	3.01	5.76
	200,000	0.467	0.0951	2.25	6.71
	470,000	0.327	0.0618	1.48	6.80

* the average of three runs

상수, a 의 크기로서 알 수 있는데 일반적으로 a 가 0.7 이상이면 good 용매, 0.5~0.7이면 poor 용매, 0.5이면 theta 용매, 그리고 0.5 미만이면 비용매로 나눌 수 있다. 이동상과 시료의 상호작용을 알아보기 위하여 Mark-Houwink 식 ($[\eta] = K \cdot M^a$)을 이용해서 각 이동상에서 시료의 고유점도($\log[\eta]$)와 분자량($\log M$)을 도시함으로써 그 기울기로부터 a 를 측정하였으며, 측정된 a 값과 분자량이 470,000인 시료의 머무름비 R 을 Table 3에 나타내었다. 그 결과, 머무름비와 a 값은 크기 순서로 볼 때 서로 무관함을 알 수 있었다. 따라서 ThFFF에서 시료의 머무름은 이동상과 시료의 상호작용에 의해 직접적으로 영향을 받지 않으며, 채널에 가해진 온도 차이에 의해 일어난다고 할 수 있다.

4. 3. 열확산계수

ThFFF에서 열확산은 분자량과 함께 고분자 물질을 분리하는 데에 파라미터로 사용된다. 본 실험에서는 열확산계수를 결정하고자 식 (7)에 λ 와 D 값을 대입하

였으며, 이때 확산계수 D 는 용매의 점도와 시료의 고유점도값을 측정하여 식 (8)로부터 계산하였다.

그 결과, Table 3에 나타낸 바와 같이 단일 용매에서 D_T 값은 $CHL < CH < BZ < THF$ 의 순으로 증가하는 경향을 보였으며, 한편 머무름비 R 은 $THF < BZ < CH < CHL$ 로서 서로 반대인 경향을 나타내었다. 이것으로부터 열확산계수가 큰 용매에서 머무름이 증가한 것을 알 수 있는데, 그 이유는 이동상의 밀도, 점도, 고유점도의 세 인자로서 설명할 수 있다. 즉, THF, CH, BZ에서 THF는 CH과 BZ보다 밀도는 크지만 점도가 작기 때문에 식 (8)의 확산계수가 커지게 되므로 식 (7)로부터 큰 D_T 값을 가진다. 또한 CH과 CHL에서 CH는 CHL보다 확산계수 값이 작지만 CHL의 밀도가 큰 효과가 머무름에 더 크게 영향을 미치므로 큰 D_T 값을 갖는다고 할 수 있다.

따라서 D_T 값은 시료와 용매의 밀도 차이로써 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째, 용매의 밀도가 시료의 밀도보다 작은 경우, D_T 는 용매의 점도와 시료의 고유

Table 4. Retention data in various THF-CH solvent mixtures

MW	THF(v/v, %)	R*	λ	$D \times 10^7$ (cm ² /s)	$D_T \times 10^8$ (cm ² /s · K)
35,000	100	0.822	0.264	9.45	10.0
	85	0.790	0.235	7.08	9.33
	70	0.787	0.234	7.23	8.83
	50	0.773	0.224	6.47	8.38
	30	0.783	0.231	6.53	8.08
	15	0.771	0.222	6.27	8.07
	0	0.775	0.225	5.32	6.76
110,000	100	0.584	0.132	4.90	10.6
	85	0.585	0.132	3.98	8.61
	70	0.589	0.134	3.75	7.99
	50	0.556	0.123	3.41	7.91
	30	0.573	0.128	3.71	8.29
	15	0.569	0.127	3.56	8.02
	0	0.663	0.150	3.03	5.76
230,000	100	0.463	0.0951	3.11	10.4
	85	0.456	0.0929	2.82	8.67
	70	0.457	0.0938	2.66	8.08
	50	0.455	0.0928	2.42	7.42
	30	0.445	0.0910	2.62	8.24
	15	0.427	0.0860	2.65	8.80
	0	0.467	0.0961	2.25	6.71
470,000	100	0.306	0.0581	2.13	10.5
	85	0.311	0.0592	1.73	10.5
	70	0.311	0.0592	1.63	7.88
	50	0.305	0.0570	1.48	7.41
	30	0.312	0.0590	1.72	8.64
	15	0.303	0.0570	1.74	8.74
	0	0.327	0.0618	1.48	6.80

* the average of three runs

점도에 의해 영향을 받는다. 둘째, 용매의 밀도가 시료의 밀도보다 큰 경우, D_T 는 용매의 점도, 또는 시료의 고유점도보다 용매의 밀도에 의해 영향을 받는다.

한편, CH는 폴리스티렌에 대해 poor 용매로 작용하는데 good 용매인 THF와 BZ과의 혼합용매에서의 열확산계수값은 각각 Table 4, 5와 같다. 이때 CH의 조성 이 높아짐에 따라 열확산계수가 대체로 감소하였는데,

이것은 용매화 형태의 변화로 인한 시료들의 확산의 변화에 기인한 것으로 poor 용매가 증가함에 따라 시료의 확산이 감소하여 식 (7)의 D항이 감소하기 때문 이라고 본다. 즉, ThFFF에서 시료와 용매의 상호작용 은 시료의 머무름 정도에 직접적으로 영향을 미치지 는 않지만 열확산의 크기를 조절하는 변수로서 작용함을 알 수 있다.

Table 5. Retention data in various BZ-CH solvent mixtures

MW	BZ(v/v, %)	R*	λ	$D \times 10^7$ (cm ² /s)	$D_T \times 10^8$ (cm ² · K)
35,000	100	0.835	0.278	7.12	7.31
	75	0.814	0.257	6.26	7.00
	50	0.812	0.255	5.91	7.50
	25	0.808	0.252	5.19	7.01
	0	0.775	0.225	5.32	6.76
110,000	100	0.598	0.137	3.37	7.63
	75	0.605	0.140	3.21	6.56
	50	0.571	0.128	3.04	6.78
	25	0.591	0.135	3.52	7.44
	0	0.633	0.150	3.01	5.76
200,000	100	0.466	0.0960	2.59	7.69
	75	0.462	0.0951	2.27	6.83
	50	0.432	0.0871	2.14	7.04
	25	0.435	0.0880	2.62	8.51
	0	0.467	0.0949	2.25	6.71
470,000	100	0.308	0.0581	1.57	7.75
	75	0.342	0.0661	1.38	5.99
	50	0.289	0.0539	1.31	6.91
	25	0.287	0.0542	1.72	9.10
	0	0.327	0.0621	1.48	6.80

* the average of three runs

5. 결론

ThFFF에서 폴리스티렌을 시료로 하여 혼합 용매로 사용한 이동상의 조성을 다양하게 변화시키면서 머무름비와 열확산계수를 측정된 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 이동상의 밀도가 머무름을 지배하는 요인 중에 하나라는 것을 알았다. 즉, 이동상의 밀도가 클수록 머무름비는 증가하였다. 둘째, Mark-Houwink 상수 a 와 머무름비의 관계를 조사한 결과, 채널 내에서 시료와 이동상 간의 상호작용이 없음을 알았다. 셋째, 열확산계수는 이동상에 poor 용매의 함량이 증가할수록 감소하였으며, 용매의 밀도에 의해서도 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 수행된 것입니다. 이에 재단에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J. C. Giddings, *Sep. Sci.*, **1**, 123(1966).
2. J. C. Giddings, *C & EN.*, **66**, 34(1988).
3. M. Martin, *Anal. Chem.*, **65**, 315A(1993).
4. K. D. Caldwell, *Anal. Chem.*, **60**, 959(1988).
5. G. H. Thompson, M. N. Myers, and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **2**, 797(1967).
6. G. H. Thompson, M. N. Myers, and J. C. Giddings,

- Anal. Chem.*, **41**, 1219(1969).
7. M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *Macromolecules*, **20**, 1561(1987).
8. J. J. Kirkland, S. W. Rementer, and W. W. Yau, *Anal. Chem.*, **60**, 610(1988).
9. M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 1317(1989).
10. M. E. Schimpf and J. C. Giddings, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2673(1990).
11. G. Liu and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **63**, 296(1991).
12. J. J. Kirkland, and S. W. Rementer, *Anal. Chem.*, **64**, 904(1992).
13. J. J. Kirkland, L. S. Boone, and W. W. Yau, *J. Chromatogr.*, **517**, 377(1990).
14. J. C. Giddings, F. J. Yang, and M. N. Myers, *Sep. Sci.*, **10**, 133(1975).
15. J. C. Giddings, M. N. Myers, F. J. Yang, and L. K. Smith, "Colloidal and Interface Science", Vol. 4, M. Kerker Ed., Academic Press, New York, U. S. A., 1976.
16. M. N. Myers, K. D. Caldwell, and J. C. Giddings, *Sep. Sci.*, **9**, 47(1974).
17. M. E. Hovingh, G. E. Thompson, and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **42**, 195(1970).
18. D. W. Lee, W. H. Heo, S. J. Jeon, and I. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **36**, 419(1992).