Journal of the Korean Chemical Society
1994, *Vol. 38, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

열장 흐름 분획법에서 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체들의 머무름거동에 관한 연구

全仙珠 · 趙景皓 · 李大云* · 文明熙†
연세대학교 이과대학 화학과
†강릉대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 2. 26 접수)

Retention Behavior of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate)s in Thermal Field-Flow Fractionation

Sun-Joo Jeon, Kyeong-Ho Cho, Dai-Woon Lee*, and Myeong-Hee Moon†
Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
†Department of Chemistry, Kangnung University, Kangnung 210-702, Korea
(Received February 26, 1994)

요 약. 본 연구는 열장 흐름 분획법을 이용하여 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체들의 머무름에 미치는 인자들을 조사함으로써 혼성중합체의 물리화학적인 성질 중 열확산계수의 특성과 효율적인 분리에 대해 고찰하였다. 시료로 선택한 8종의 혼성중합체들의 분자량 범위는 110,000~285,000이고 아세트산 비닐의 함량은 25~70%인 것을 사용하였으며, 이동상으로는 점도와 열전도도 값이 서로 다른 THF, 톨루엔 및 클로로벤젠을 선택하였다. 혼성중합체의 머무름은 시료의 분자량, 조성 및 이동상의 종류에 따라 변화하였는데 시료의 분자량과 아세트산 비닐의 함량이 증가할수록 머무름이 증가하였다. 실험으로부터 측정된 열확산계수는 1.36~5.97 $cm^2(s\cdot K)$로서 시료의 조성 및 이동상의 종류에 따라 변화하였다. 즉 열확산계수는 아세트산 비닐의 조성이 높아짐에 따라 증가하였으며, 조성과 열확산계수의 도시에서 조성이 무게백분율로 표시될 때 상관계수가 큰($r^2 \geq 0.928$) 직선성을 나타내었다. 또한 혼성중합체의 조성에 대한 열확산계수의 변화율은 이동상이 THF인 경우에 가장 컸으므로, 조성이 서로 다른 혼성중합체의 분리에 적합한 이동상은 THF라는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 열장 흐름 분획법이 중합체의 크기가 유사하고 조성이 서로 다른 혼성중합체의 분리에 이용될 수 있음을 알 수 있다.

ABSTRACT. The retention behaviors of poly(ethylene-co-vinyl acetate)s have been studied by thermal field-flow fractionation(ThFFF) with respect to effective separation and characterization of thermal diffusion coefficients(D_T) as one of the physicochemical properties of polymers. The eight copolymers are different in vinyl acetate composition ranging from 25% to 70% and in molecular weight ranging from 110,000 to 285,000. The carrier solvents are THF, toluene and chlorobenzene which have different viscosities and thermal conductivities. It is shown that the retention of a copolymer is dependent on the type of the carrier, the molecular weight and chemical composition of the copolymer. The results show that the retention of a copolymer increases when either vinyl acetate composition or the molecular weight increase. D_T values measured by experiments vary from 1.36~5.97 $cm^2/(s.K)$ depending on the copolymer composition and the type of the carrier solvent. These values increase linearly($r^2 \geq 0.928$) with increase of weight % of vinyl acetate. THF is found to be the proper carrier solvent for separation of copolymers employed in this study due to the fact that a D_T value greatly changes with variation of copolymer composition. From the above results, ThFFF can be used for separation of copolymers with similar molecular sizes but different compositions.

서 론

중합체를 다루는 분리분석법으로는 이온교환, 친화, 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC), 전기영동법(electrophoresis) 및 침강장, 열장, 흐름장 등을 이용하는 장 흐름 분획법(field-flow fractionation, FFF)이 있다. 이러한 방법들은 서로 다른 메카니즘들을 갖고 있으며 복잡한 중합체들의 해석을 위해서 서로 경쟁적이면서도 대부분의 경우 상호 보완적인 위치에서 분리기술의 향상을 도모하고 있다. 이들 중에서 가장 최근에 개발된 방법이 장 흐름 분획법이며 1960년대 중반 Giddings에 의해 고안된 후[1~3] 많은 연구가 진행되어 현재에는 크기 배제 크로마토그래피와 더불어 중합체들의 분리 및 특성 연구에 많이 이용되고 있다.

장 흐름 분획법은 사용하는 외부장의 종류에 따라 세분된 부수기술로 나누는데, 본 연구에서는 이들 중에서 유기 중합체 물질의 분리에 가장 적합한 열장 흐름 분획법(thermal field-flow fractionation, ThFFF)을 이용하여 혼성중합체의 물리화학적인 특성 및 머무름거동에 대해 알아보고자 한다.

열장 흐름 분획법은 분자량 범위가 $10^3 \sim 10^8$인 중합체에 주로 적용이 되며, 채널의 양 벽에 온도 차이를 주었을 때 채널 두께에 대해 수직으로 형성되는 온도 기울기(temperature gradient)가 분리의 추진력(driving force)이 되는 기술이다[4,5]. 온도 기울기가 형성되면 중합체 시료는 누적벽(채널의 바닥 벽면) 방향으로 열확산(thermal diffusion)에 의해 이동하고, 누적벽에서는 중합체의 크기에 바탕을 둔 일반확산(ordinary diffusion)이 열확산과는 반대 방향으로 중합체를 이동시켜 어느 위치에서 균형을 이루어 중합체들이 정류상태에 도달한다. 즉, 중합체들의 머무름 시간은 열확산계수(thermal diffusion coefficient, D_T) 및 확산계수(ordinary diffusion coefficient, D)와 관계가 있는데, 열확산계수는 열장 흐름 분획법에 의한 그간의 연구에 의하면 분자량과 무관하다고 알려져 있으며[6,7] 확산계수는 분자량의 역수에 비례한다. 한편 열확산계수는 중합체 및 사용된 용매의 종류와 관련이 있으므로 분자량이 같지만 화학적으로 종류가 다른 중합체들의 경우 서로 다른 머무름을 나타낸다. 이것은 열장 흐름 분획법이 갖는 독특한 특성으로서 열확산계수의 차이를 이용하면 중합체 혼합물(polymer blend)의 분리 및 혼성중합체(copolymer)의 특성연구도 할 수 있다.

본 연구 내용과 직접적으로 관련이 되는 혼성중합체에 관한 연구로서는 단지 1990년 Schimpf와 Giddings의 보고[8]가 있는데 이들은 스티렌-이소프렌 혼성중합체와 스티렌-메틸메타크릴레이트 혼성중합체 9종에 대한 열확산계수를 측정하였다. 그 결과, 무작정(random) 혼성중합체의 경우 열확산계수는 구성하는 동종중합체의 열확산계수로부터 몰분율을 가중치로 하는 평균값으로 나타낼 수 있다고 하였다. 또한 블록(block) 혼성중합체의 경우는 용매분자와 상호작용이 큰 outer(free-draining) region에 위치하는 동종중합체의 열확산계수에 가까운 값을 갖는다고 보고하였다.

본 연구에서는 위에서 열거한 열장 흐름 분획법의 머무름 요인 중에서 열확산계수의 차이를 이용하여 서로 다른 조성을 갖는 혼성중합체 시료들의 특성을 연구하고자 한다. 본 연구실에서는 이미 장치가 비교적 간단한 열장 흐름 분획장치를 제작하고 중합체 합성물질 중에서 가장 대표적인 폴리스티렌을 시료로 선택하여 시료의 머무름과 선택성 및 최적 분리 조건을 결정한 바 있다[9]. 따라서 지금까지의 열장 흐름 분획법에 대한 기초연구 및 경험을 바탕으로 하고 공업적으로 활용성이 큰 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체를 시료로 선택하여 시료의 분자량과 조성비, 용매의 변화 등이 시료의 머무름에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 머무름 값으로부터 열확산계수를 계산하여 혼성중합체의 열확산 현상에 영향을 주는 인자들에 대해 고찰해 보고자 한다.

이러한 과정을 통하여 혼성중합체의 머무름을 결정하는 인자를 조사하는 것은 곧 혼성중합체들의 효율적인 분리와도 연관이 된다고 할 수 있으며, 분자량 및 조성비의 차이가 실제로 활용되고 있는 중합체의 물성에 중요하게 작용함을 생각할 때 중합체의 활용성과 소재개발의 측면에서 이 연구의 의의를 찾을 수 있다.

실 험

본 연구에서 사용한 열장 흐름 분획장치는 *Fig.* 1에

표현된 바와 같이 분리가 일어나는 채널, 시료 주입기, 펌프, 검출기, 기록계, 그리고 채널에 가해지는 열장의 조절과 결과 수집을 위한 컴퓨터로 구성되어 있다.

열장 흐름 분획장치는 FFFractionation사의 Model T100 ThFFF Polymer Fractionator이며 채널의 크기는 폭 1.9, 길이 45.6, 두께 0.0127 cm이다. 채널의 틈새 부피(V^0)는 에틸벤젠의 용리시간으로부터 측정하였으며 1.03 ml이다. 펌프는 Waters Associate사의 M 6000A를 사용하고 시료 주입기는 Rheodyne 7125 Injector, 검출기는 Waters Associate사의 R401 굴절률 검출기를 각각 사용하였다.

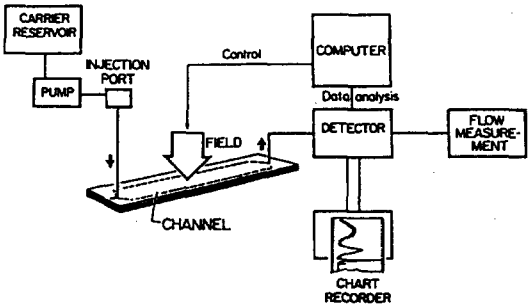

Fig. 1. Schematic diagram of FFF channel and auxiliary equipments.

본 연구에서 사용한 8종의 에틸렌-아세트산 비닐(P(E−V)) 혼성중합체는 분자량이 약 10~30만 범위이고 조성은 아세트산 비닐의 몰 백분율이 10~43 %인 것으로 단위체의 배열은 무작정 형태이다. 동종중합체로서 폴리아세트산 비닐(PVAc)과 폴리스티렌(PS)을 사용하였다. 실험에서 사용한 시료들의 제조회사, 분자량 및 조성을 *Table* 1에 나타내었다.

이동상으로는 HPLC용 테트라히드로퓨란(Mallinckrodt, THF) 및 톨루엔(J. T. Baker)과 특급 클로로벤젠(YAKURI)을 사용하였다. 이동상은 우선 혼성중합체 시료를 녹일 수 있어야 하고 시료와의 RI값이 달라서 시료의 검출이 가능한 것이어야 한다. 또 본 연구에서는 열확산계수에 대한 해석이 목적이므로 이동상의 종류에 따라 서로 다른 열확산계수를 갖는 것이 바람직하다. 따라서 Schimpf들[7]이 제시했던 파라미터를 참고로 하여 이동상의 온도에 따른 점도의 변화율이 서로 다른 이동상들을 선택하였다.

시료의 머무름 부피는 폴리스티렌 표준 물질의 경우에는 봉우리의 최대 높이에서 측정하였으나, 혼성중합체와 폴리아세트산 비닐의 경우에는 봉우리가 비대칭이고 꼬리끌기(tailing) 현상이 나타남에 따라 머무름 시간은 봉우리의 무게 중심(peak center of

Table 1. Polymers used in this study

Polymer	Supplier	Vinyl acetate mol % (weight %)	M_w[a]	μ[b]
P(E−V) copolymer	Scientific Polymer Products	No. 1 10 (25)	165,000	5.15
		2 11 (28)	285,000	4.48
		3 14 (33)	155,000	3.20
		4 18 (40)	110,000	2.37
		5 18 (40)	235,000	4.66
		6 21 (45)	260,000	4.74
		7 25 (50)	250,000	4.51
		8 43 (70)	285,000	3.70
PVAc	Scientific Polymer Products	100	124,800	2.37[a]
		100	194,800	3.06[a]
		100	237,100	2.64[a]
PS	Waters Associates, Inc.	–	8,500	1.1
		–	35,000	1.1
		–	110,000	1.1
		–	240,000	1.1
		–	480,500	1.1

[a]Values given by the supplier, [b]Polydispersity, $\mu = M_w/M_n$.

Table 2. Experimental conditions for the determination of retention data and D_T values

Experimental condition	Carrier		
	THF	Toluene	Chlorobenzene
ΔT (℃)	40	60	50
Cold wall temp. (℃)	35	36	34
Flow rate (ml/min)	0.080	0.066	0.080
Stop flow time (min)	1	1	1
Sample injected (mg)	0.1	0.2	0.2

gravity)에 해당하는 시간으로부터 결정하였다[10]. 시료의 머무름 부피는 3회 이상의 반복실험에 의한 평균값이며, 그 표준편차는 0.01~0.02 ml이었다.

시료의 고유점도는 Ubbelohode 모세관 점도계를 사용하여 35℃에서 측정하였다. 시료들의 머무름을 측정하고 머무름 부피로부터 열확산계수를 결정하기 위한 실험 조건들을 *Table* 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

시료의 머무름에 미치는 분자량 및 조성의 영향. 혼성중합체의 머무름을 해석하기 위한 기초 자료로서 혼성중합체를 구성하는 동종중합체의 머무름을 조사하는 것은 의미있는 일이다. 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체를 구성하는 폴리아세트산 비닐 표준물질에 대한 머무름과 중합체 표준물질로서 가장 대표적으로 사용되는 폴리스티렌 표준물질에 대한 머무름을 조사하였으며 그 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다. 5종의 중합체-이동상 계에서 모두 분자량이 증가함에 따라 머무름이 커지는 경향을 나타내며 머무름 파라미터($\log\lambda$)와 분자량($\log M$) 사이에 상관계수(r^2)가 0.993 이상인 직선관계가 성립함을 볼 수 있다. 또한 같은 분자량을 갖는 시료들에 대해서는 폴리스티렌의 머무름이 폴리아세트산 비닐보다 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에는 혼성중합체에 대하여 분자량과 머무름의 관계를 알아보기 위하여 혼성중합체들의 λ를 분자량 M에 대하여 로그함수로 도시하고 각각의 아세트산 비닐의 함량을 수치로 표시하였다. 세 가지 이동상의 경우 모두 분자량과 λ 사이에 직선성을 나타내지 않았으며, 이것은 동종중합체와는 서로 다

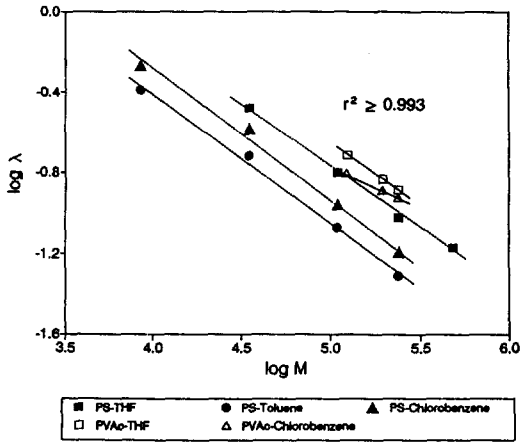

Fig. 2. Plots of $\log\lambda$ *vs.* $\log M$ for PS and PVAc standards in THF, toluene and chlorobenzene. Run conditions are listed in *Table* 2.

른 경향을 나타내는 것이다. 또한 분자량이 285,000인 시료에 대해 아세트산 비닐의 몰 백분율이 11%인 것과 43%인 것을 비교하면 몰 백분율이 높은 것이 머무름이 크게 나타난 것을 알 수 있다. 이와 같이 분자량이 같고 아세트산 비닐의 함량이 다른 두 시료의 λ값이 서로 다른 것으로 보아, 분자량과 λ의 도시에서 직선성을 나타내지 못하는 이유는 분자량 이외에도 혼성중합체의 조성이 머무름을 변화시키기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 또한 분자량이 같고 조성이 11%와 43%인 두 시료를 분리하기 위해 적합한 이동상은 λ값의 차이가 가장 큰 THF라는 것을 알 수 있다.

앞에서 혼성중합체의 머무름에 미치는 분자량의 영향을 조사하였을 때 분자량과 머무름 파라미터 λ는 직선관계를 갖지 못했으며, 그것은 시료의 조성이 머무름에 영향을 미치기 때문이라는 것을 알았으므로 *Fig.* 4에는 세 가지 이동상에 대한 혼성중합체의 조성과 λ값의 관계를 도시하였다. 아세트산 비닐의 몰 백분율이 증가할 때 시료의 λ는 대체로 감소하는 경향을 보이나 직선성을 나타내지는 못하였다. 특히 조성이 18%로서 일정하고 분자량이 110,000과 235,000으로 서로 다른 경우에는 분자량이 큰 것이 작은 λ값을 나타냄으로써 머무름이 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 동종중합체에서와 유사한 결과를 나타내는 것이다. 즉 아세트산 비닐의

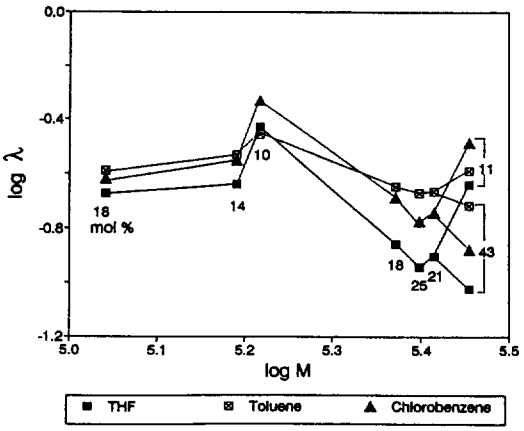

Fig. 3. Plots of log λ *vs.* log *M* for P(E−V) copolymers in THF, toluene and chlorobenzene obtained at ΔT of 60℃. The number marked below each data point means the mole % of vinyl acetate of copolymer sample.

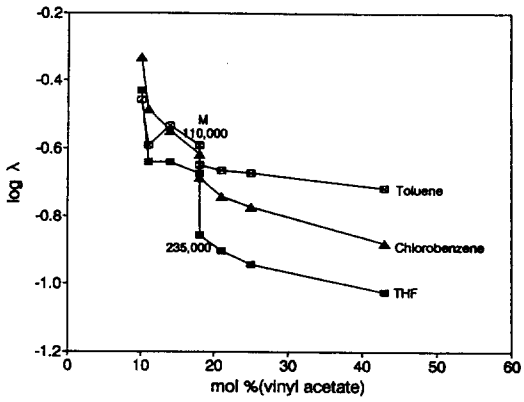

Fig. 4. Plots of log λ *vs.* composition of P(E−V) copolymers at ΔT of 60℃ in THF, toluene and chlorobenzene.

조성이 100%로서 일정한 동종중합체의 경우 log λ와 log *M*이 직선성을 보임으로써 분자량이 큰 것이 머무름이 큰 결과를 나타내었는데, *Fig.* 4에서는 아세트산 비닐의 조성이 18%로 일정한 경우로서 분자량이 큰 혼성중합체의 머무름이 크게 나타났다.

이와 같이 혼성중합체 시료의 머무름에 미치는 분자량 및 조성의 영향을 조사한 결과, 동종중합체와는 달리 분자량과 시료의 머무름 파라미터 사이에는 단순한 직선관계가 성립되지 않으며, 또한 조성과 시료의 머무름 파라미터의 관계도 직선성을 나타내지 않았다. 따라서 혼성중합체의 경우는 시료의 머무름에 대한 예측을 위해서 분자량과 조성이 복합적으로 고려되어야 함을 알 수 있었다.

위의 결과들을 종합하여 볼 때 분자량과 조성이 다양한 시료들을 이용하면 머무름 파라미터, 분자량 및 조성에 대한 3차원적 도시를 얻을 수 있으며 이를 통하여 혼성중합체들의 머무름을 보다 체계적으로 관찰할 수 있을 것으로 추정된다. 그러나, 이를 수행할 시료들을 구하기가 용이하지 않아 본 실험에서는 조성과 분자량 사이의 복합적인 상관관계를 예측하지 못했으므로 이에 대한 보충실험이 요구되는 바이다.

시료의 열확산계수. 앞의 결과에서 혼성중합체들의 머무름은 시료의 분자량과 조성에 의해 달라짐을 알았다. 즉, 시료의 머무름 정도는 *D*와 D_T값에 의해 결정되는데 *D*는 시료의 분자량에 따라 달라지며, D_T는 화학적 조성과 관련이 있으므로 본 연구에서는 시료 조성의 변화에 대한 열확산계수의 관계에 대해 알아보았다. 시료의 열확산계수를 조사함에 있어 지금까지의 열장 흐름 분획법에 의한 연구결과를 이용하여 열확산에 미치는 분자량의 영향은 무시하였다[6,7].

열확산계수 D_T는 다음의 식으로부터 계산하였다[11].

$$D_T = \frac{D}{\lambda \cdot \omega \cdot (dT/dx)} \tag{1}$$

위의 식에서 *D*는 시료의 확산계수, 는 채널의 두께, dT/dx는 채널의 두께 방향으로 단위길이에 대한 온도 기울기로서 $\Delta T/\omega$(ΔT : 채널 두 벽 사이의 온도 차이)를 그 근사값으로 쓸 수 있다. 즉, 열확산계수는 시료의 머무름으로부터 계산된 λ값과 ω, dT/dx, *D* 값들을 이용하여 구할 수 있다. λ와 dT/dx는 포물선형 흐름에 대한 변형을 보정하여 계산하였으며[12,13] 확산계수 *D*는 희박용액에 적용하는 다음의 Stokes-Einstein 관계식[14]에 의하여 시료의 고유점도 [η]로부터 계산하였다.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N}\left(\frac{10\pi N}{3M[\eta]}\right)^{1/3} \tag{2}$$

*R*은 기체상수, *T*는 온도, η는 용매의 점도, *N*은 아

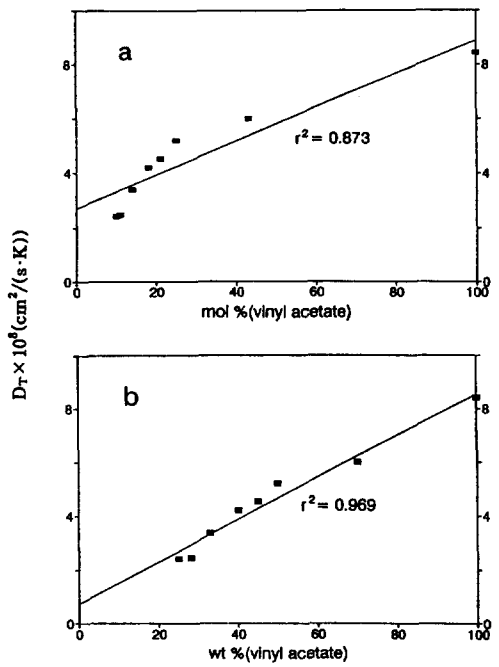

Fig. 5. Relationship of D_T with the composition as (a) mole % and (b) weight % of P(E−V) copolymers in THF. Weight % shows a better linearity than mole %.

보가드로 수, 그리고 M은 시료의 분자량을 각각 나타낸다.

에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체에서 세 이동상에 대한 D_T값을 측정한 결과, 세 가지 이동상에서 모두 아세트산 비닐의 조성이 증가함에 따라 D_T가 증가하였고, 그 변화 범위는 THF가 $2.4\times10^{-8}\sim6.0\times10^{-8}$, 톨루엔이 $2.1\times10^{-8}\sim2.7\times10^{-8}$, 클로로벤젠이 $1.4\times10^{-8}\sim3.1\times10^{-8}$ cm²/(s.K)이었다.

혼성중합체의 조성과 D_T값을 도시한 결과 중 대표적으로 THF를 이동상으로 한 경우를 *Fig.* 5에 나타내었다. 조성이 100%인 점들은 폴리아세트산 비닐의 D_T를 나타낸다. 조성의 표현을 몰 백분율과 무게 백분율로 나타낸 이유는 다음과 같다. 1990년 Schimpf의 발표내용[8]에 의하면 무작정 혼성중합체의 D_T는 구성하는 동종중합체의 몰 백분율에 비례한다고 하였다. 그러나 본 연구에서 측정한 바에 의하면 조성과 열확산계수의 직선성에 대한 상관계수는 *Table* 3에서 알 수 있듯이 몰 백분율보다 무게 백분율을 사용한 경우에 더 크게 나타났으므로 두 가지의 조성값에 대한 D_T의 경향을 도시한 것이다.

Table 3. Comparison of correlation coefficients(r^2) for the plots of D_T *vs.* P(E−V) copolymer compositions in various solutions

Composition	Solvent		
	THF	Toluene	Chlorobenzene
Weight %	0.969	0.928	0.979
Mol %	0.873	0.905	0.942

세 가지 이동상에서 아세트산 비닐의 무게 백분율에 대한 D_T의 상관계수(r^2)는 0.928 이상이었으며, 각 이동상에서 D_T(cm²/(s.K))에 대한 무게분율 W의 관계식은 다음과 같다.

THF : $D_T\times10^8=7.81\,W+0.746$ (3)

톨루엔 : $D_T\times10^8=1.23\,W+1.87$ (4)

클로로벤젠 : $D_T\times10^8=4.49\,W+0.289$ (5)

무게분율의 증가에 따른 D_T값의 증가는 식 (3)~(5)의 기울기에서 알 수 있듯이 톨루엔<클로로벤젠<THF로 그 증가율이 커졌다. 즉, 열확산계수가 열장 흐름 분획법의 분리인자로서 작용함을 고려할 때 조성이 서로 다른 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체의 분리에 적합한 이동상은 THF라는 것을 알 수 있다. 또한 직선성을 이용하면 외삽으로부터 상온에서 분석이 어려운 폴리에틸렌의 열확산계수를 예측할 수가 있는데 그 값은 문헌에 발표된 바는 없으나 식 (3)~(5)의 절편값으로 알 수 있는 값은 7.46×10^{-9}(THF), 1.87×10^{-8}(톨루엔), 2.89×10^{-9} cm²/(s.K) (클로로벤젠)이었다.

이와 같이 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체의 열확산계수를 측정한 결과, 아세트산 비닐의 함량이 증가할수록 열확산계수가 증가하는 경향을 보였으며 조성과 열확산계수의 관계는 조성이 무게 백분율로 표시되었을 때 직선성의 상관계수가 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 조성에 따른 열확산계수의 증가율은 이동상이 THF인 경우가 가장 컸으므로 조성이 서로 다른 혼성중합체의 분리에 적합한 이동상은 THF임을 알 수 있었고 이러한 직선관계를 이용하여 폴리에틸렌의 열확산계수를 간접적으로 측정할 수 있었다.

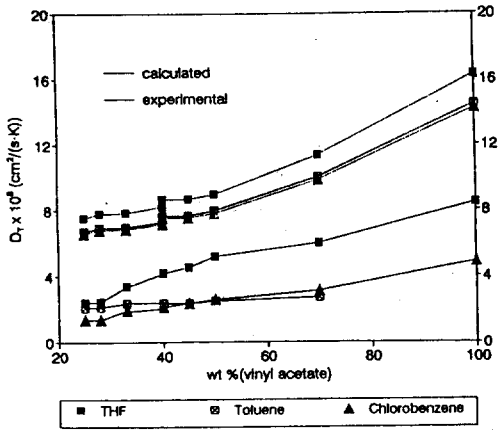

Fig. 6. Values of experimental and calculated D_T plotted against the composition of P(E−V) copolymers.

다음은 열장 흐름 분획법에서 혼성중합체 및 폴리아세트산 비닐에 대하여 측정된 열확산계수를 1989년 Schimpf들[7]이 제시한 식에 의하여 계산한 값과 비교해 보았다. Schimpf들은 대표적인 중합체 시료로서 폴리스티렌, 폴리이소프렌 등을 포함하는 4종의 동종중합체에 대하여 THF, 톨루엔을 포함하는 7종의 이동상을 이용함으로써 17종의 중합체-이동상 계에서 열확산계수를 측정하였다. 이들은 중합체와 용매의 물리화학적인 파라미터와 열확산계수의 관계를 조사하기 위하여 회귀(regression) 방법을 사용하였으며 그 결과로서 다음의 식을 제시하였다.

$$D_T = 8.17 \times 10^6 \frac{\rho_p^{3.41}}{U_s^{1.28}} \qquad (6)$$

위의 식에서 U_s는 용매의 점성에 대한 활성화 에너지, ρ_p는 중합체의 밀도이다. 즉, 이들은 열확산계수를 예측하는 물리화학적인 파라미터로서 중합체의 밀도 및 용매의 점도, 그 외에도 열전도도를 제안하였다. 이들이 적용한 중합체는 폴리아세트산 비닐이나 혼성중합체를 포함하지 않으며 또 이동상으로서 클로로벤젠을 사용하지 않았으나, 지금까지 열확산계수를 예측하는 연구 내용은 없었으므로 Schimpf들이 제시한 관계식에 의해 계산된 값을 이론값이라고 보고 본 연구의 결과와 비교해 보았다.

그 결과로서 *Fig.* 6은 혼성중합체에 대하여 측정한 D_T값과 식 (6)에서 계산한 D_T값을 조성에 대하여 도시한 것이다. 앞의 결과에서 D_T는 몰 백분율보다 무게 백분율에 대해 상관계수가 크게 나타났으므로 조성은 무게 백분율로 나타내었다. 그 결과, 절대적인 값의 차이는 상당히 크게 나타났으나 이동상의 종류에 따른 D_T값의 경향 및 순서는 비교적 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 측정값과 이론값에서 D_T는 아세트산 비닐의 함량이 증가함에 따라 증가하고, 세 이동상을 비교하면 클로로벤젠<톨루엔<THF로 그 값이 증가함을 볼 수 있다. 또한 실험값과 이론값에서 모두 D_T값들이 THF와 톨루엔 간은 차이가 크며, 톨루엔과 클로로벤젠 간은 차이가 작게 나타나는 유사한 경향을 보였다.

이와 같이 실험으로부터 구한 혼성중합체들의 열확산계수를 이론값과 비교한 결과, 절대값의 차이는 컸으나 혼성중합체의 아세트산 비닐의 함량과 열확산계수가 비례한다는 점에서 서로 비슷한 경향을 나타냈으며 이동상의 종류에 따른 열확산계수의 크기 순서는 이론값과 실험값이 비교적 일치함을 알 수 있었다.

결 론

열장 흐름 분획법에서 조성과 분자량이 다른 8종의 에틸렌-아세트산 비닐 혼성중합체들의 머무름거동을 THF, 톨루엔 및 클로로벤젠의 세 가지 이동상에서 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 혼성중합체 시료의 머무름에 미치는 분자량 및 조성의 영향을 조사한 결과, 동종중합체에서 기대되는 분자량과 시료의 머무름 파라미터 λ 사이의 상관관계가 없었다. 한편 혼성중합체의 조성과 머무름 파라미터의 관계도 직선성을 나타내지 않았다. 따라서 혼성중합체의 머무름은 분자량과 조성이 함께 고려될 때 상관관계가 있음을 알았다. 둘째, 혼성중합체 시료의 열확산계수를 측정한 결과, 열확산계수는 아세트산 비닐의 조성이 높아질수록 증가하는 경향을 보였으며, 열확산계수의 조성과의 관계는 조성이 몰 백분율보다는 무게 백분율로 표시될 때 더 좋은 직선성($r^2 \geq 0.928$)을 나타내었다. 세째, 실험으로 얻은 열확산계수를 이론식을 이용하여 계산한 값과 상호비교한 결과, 절대값의 차이는 컸으나 혼성중합체의 아세트산 비닐의 함량과 열확산계수가

비례한다는 점에서 서로 비슷한 경향을 나타내었다.

끝으로 열장 흐름 분획법에서 혼성중합체의 머무름과 분리에 관한 연구는 혼성중합체를 구성하는 동종중합체의 머무름거동과 관련지어야하며 분리면에서 여러가지 장점을 지니고 있으나 아직 그 연구가 미진하므로 앞으로 많은 연구가 수행될 필요가 있다고 생각한다.

연구자들은 연구비와 기기를 지원해 준 연세대학교와 영인과학주식회사에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Giddings, J. C. *Sep. Sci.* **1966**, *1*, 123.
2. Giddings, J. C. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1170A.
3. Giddings, J. C. *C & EN.* **1988**, *66*, 34.
4. Thompson, G. H.; Myers, M. N.; Giddings, J. C. *Sep. Sci. Technol.* **1967**, *2*, 797.
5. Thompson, G. H.; Myers, M. N.; Giddings, J. C. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1219.
6. Schimpf, M. E.; Giddings, J. C. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1561.
7. Schimpf, M. E.; Giddings, J. C. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1989**, *27*, 1317.
8. Schimpf, M. E.; Giddings, J. C. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 2673.
9. Lee, D. W.; Heo, W. H.; Jeon, S. J.; Lee, I. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 419.
10. Dyson, N. *Chromatographic Integration Methods*; Dyson, N., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1990; p 20.
11. Myers, M. N.; Caldwell, K. D.; Giddings, J. C. *Sep. Sci.* **1974**, *9*, 47.
12. Schimpf, M. E. *J. Chromatogr.* **1990**, *517*, 405.
13. Gunderson, J. J.; Caldwell, K. D.; Giddings, J. C. *Sep. Sci. Technol.* **1984**, *19*, 667.
14. Rudin, A.; Johnston, H. K. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1971**, *9*, 55.