

# Properties and Characterization of Nanosphere Dispersions

한국과학기술연구원, 전 명 석

## 1. 미립자 분산계의 특성

나노입자 및 콜로이드 입자들이 분산된 계는 복잡한 물리화학적 현상과 다양한 거동을 나타낸다. 이들 계에서는 수력학적 힘(hydrodynamic force)이외에 정전기력(electrostatic force)이나 반데르발스 유인력(attractive van der Waals force)등에 의한 콜로이드 상호작용이 매우 중요하다. 이러한 콜로이드 힘(colloidal force)은 분산계의 미세구조 형성과 이의 안정성을 좌우하므로, 이에 대한 정량적인 해석은 나노입자의 제조, 분산, 그리고 응용에 관련된 많은 문제들을 이해하는데 요구된다. 또한, 나노입자의 특성 분석에 있어서 중요한, 제타전위(zeta potential)와 입자크기의 측정을 위한 모세관 전기영동(capillary electrophoresis)과 모세관 유동분취(capillary hydrodynamic fractionation) 방법을 살펴보고자 한다.

## 2. 콜로이드 상호작용

### 2.1. 정전기력(electrostatic force)

전하분포와 정전위장 :

대부분의 고체표면이 전해질 용액과 접촉하면 전하를 띄게 되고 Fig. 1과 같이 표면 주위의 전하분포를 불균일하게 한다. 이같은 정전위장의 형성은, 거리에 따른 정전위(electrostatic potential)를 존재하게 하여 하전입자들간의 거동에 영향을 준다. 정전위장에서의 전하와 전위간의 관계는 일반적으로 Gouy-Chapman 모델로 설명된다. 이 모델에서는 표면부근에 형성된 전기이중층을 크게 Stern 층과 확산층(diffuse layer)의 두 영역으로 생각한다. Stern 층은 고체표면의 전하와 반대인 상대이온(counter-ion)들이 강한 정전인력으로 촘촘하게 접촉되어 있고, Stern 층을 벗어나면 차폐(screening) 효과가 떨어져서 정전인력이 약해지므로 이온들은 비교적 자유로이 이동할 수 있다.

전하밀도와 정전위  $\psi$ 간의 관계인 Poisson 식과 확산층에서의 이온농도에 관한 Boltzmann 분포식을 결합하여 정전위 분포에 관한 다음의 Poisson-Boltzmann(P-B) 식을

얻는다.

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_{k=1}^N z^k n^k \exp\left(-\frac{ez^k \Psi}{kT}\right) \quad (1)$$

여기서,  $e$ 는 기본전하,  $\varepsilon$ 는 유전상수(dielectric constant),  $z^k$ 와  $n^k$ 은 이온종의 원자가와 벌크농도이다. 윗식을 무차원화하면

$$\nabla^2 \Psi = (\kappa a)^2 \sinh \Psi \quad (2)$$

여기서, 정전위(electrostatic potential)  $\Psi$ 는 표면퍼텐셜(surface potential)로,  $\nabla^2$ 는 구형입자의 반경  $a$ 로 무차원화시킨 것이고,  $\kappa$ 는 전기이중층 두께(double layer thickness)인 Debye 길이의 역수로 정의된다. 25 °C에서 이온들이 NaCl과 같이 1-1로 해리되는 대칭형 전해질 용액에 대해 물리적 상수들을 도입하면  $\kappa(\text{nm}^{-1}) = 3.278 \times [\text{ionic strength}(\text{Mol})]^{1/2}$  으로 표현된다. P-B식에 적절한 경계조건을 적용하면 전위분포를 결정할 수 있고 이어서 표면전하밀도를 산출할 수 있다.

원칙적으로 표면전하의 측정에서 표면전위를 결정할 수 있고 반대로 표면전위의 측정에서 표면전하를 결정할 수 있다. 그러나 실험적으로 쉽게 측정가능한 것은 표면전하나 표면전위가 아니고 Stern 층과 확산층 경계에서의 전하밀도와 전위이다. 이때의 전위가 제타전위  $\zeta$ 이다.

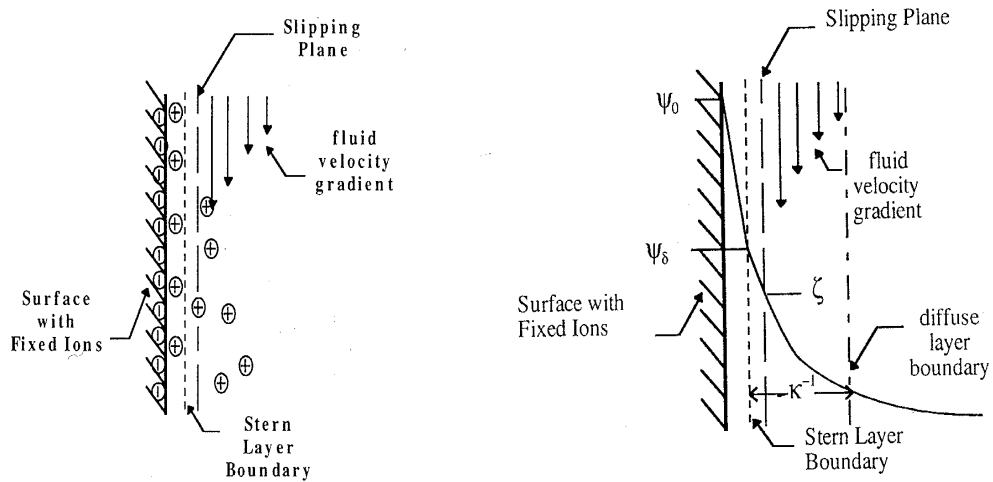


Fig. 1. Electric double layer and various potentials.

표면 및 단일입자에 대한 문제 :

다양한 기하학적 모양의 표면에 대한 문제를 고려할 수 있다. 우선, 평판주위 및 원통관 내부에서의 전위분포를 P-B식으로부터 구할 수 있다. 평판인 경우,  $\zeta^* = ez\zeta/kT$ 로 하면 전위분포와 전하밀도는 각각

$$\Psi = 2 \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa x) \tanh(\zeta^*/4)}{1 - \exp(-\kappa x) \tanh(\zeta^*/4)} \right] \quad (3)$$

$$q = 2\sqrt{2\epsilon kTn} \sinh\left(\frac{\zeta^*}{2}\right) \quad (4)$$

이고, 브라운 운동에 의한 퍼텐셜인  $kT/e$  보다 크지 않은 퍼텐셜(즉, 25.69 mV 이하)을 가진 Debye-Hückel 근사가 적용되면

$$\Psi = \zeta^* \exp(-\kappa x) \quad (5)$$

$$q = \epsilon \zeta \kappa \quad (6)$$

이다. 원통관에서의 비선형 P-B식에 대한 해석해를 구하기는 매우 복잡하다. 반면에, Debye-Hückel 근사가 적용되는 점근적인 경우에 대해서는, 반경  $R$ , 길이  $l$ 인 하전된 원통형 기공에서는 선형 P-B 식으로부터 정전위 분포가 다음으로 주어진다.

$$\Psi = \zeta^* \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa R)} \quad (7)$$

여기서,  $\Psi_s$ 는 기공 벽면에서의 표면퍼텐셜이다.

구형입자 주위에 대한 경우, 입자의 크기에 비해 얇은 전기이중층이면 곡률효과가 배제되어 앞서의 평판에서와 유사한 문제가 된다. Debye-Hückel 근사가 적용되면,

$$\Psi = \zeta^* \frac{a}{r} \exp[-\kappa(r-a)] \quad (8)$$

$$q = \epsilon \zeta \kappa \left(1 + \frac{1}{\kappa a}\right) \quad (9)$$

으로 주어진다.

입자-입자 및 입자-벽면의 상호작용 문제 :

P-B식의 경계조건으로 입자의 표면전하가 일정한 경우(constant charge)와 입자의 표면퍼텐셜이 일정한 경우(constant potential)가 있다. 두 구형입자간의 상호작용에너지에 대해서 예전부터 제시된 Derjaguin approximation과 linear superposition approximation이 적용될 수 있다. 하지만, 거리가 근접해질수록 이들 근사법에 의한 결과는 많은 오차를 보인다. 즉, Derjaguin approximation에서는 constant potential 경계조건에서는 잘 적용되지만 constant charge 경계조건에서는 에너지가 발산하는 결과를 보인다. 또, linear superposition approximation에서는 constant potential 경계조건에서는 에너지가 엄밀해에 비해 2배 큰 값을 보이고 constant charge 경계조건에서는 너무 작은 값을 보인다.

이에 따라 이러한 기존의 근사법에 비해서 보다 발전되고 정확한 해를 구하는 해석법들이 연구되고 있다. 그 중에서, Debye-Hückel 근사가 적용되는 선형 P-B 식인  $\nabla^2 \Psi = (ka)^2 \Psi$ 에 대한 해석으로 입자표면  $S_A$ 가 일정한 표면전하밀도  $\sigma$ 를 갖는 경우를 적용하면

$$\underline{n} \cdot \nabla \Psi = \sigma \quad \text{on } S_A \quad (10)$$

으로,  $\underline{n}$ 은 용질입자의 표면에서 외부로 향하는 단위수직벡터이다. 일정한 표면전하의 경계조건에 대한 선형 P-B식의 부정확성은 단지 두 표면이 상당히 가까이 근접한 경우에 나타나지만, 이는 단거리(short-range) 상호작용 에너지의 영역으로서 일반적 관심대상에 해당되지 않는다. 식 (10)의 경계조건을 갖는 선형 P-B식의 해를 다루는 문제로, 일찌기 천천히 흐르는 수력학적 문제의 해석에서 비롯되어 최근에 시도된 특이점(singularity) 방법으로 구할 수 있다.

그 기본 원리는 주어진 장(field)에서 입자에 대한 퍼텐셜의 일반해를 특이점(singularity)으로 표현이 가능하다는 사실에서 출발한다. 구형입자 중심에 위치하는 점 힘(point force, 정전위장에서는 point charge)을 갖는 단일입자에서  $r$  만큼 떨어진 지점의 특이해는  $\Psi = a e^{-kar}/r$  으로 주어지고 미지수  $a$ 는 경계조건에서 결정된다.  $N$ 개 입자들이 존재하는 경우에는 각 입자들 중심에서의 특이점(known singularity)과 미지의 중심이외 특이점(unknown off-center singularity)들의 기여에 의한 퍼텐셜의 합으로 표현된다. 즉, 구형인 입자-입자간의 상호작용에서 표면위의 임의지점에서 결정되는 표면전

하를 결정하고, 특이점 세기(singularity strength)값들은 Fig. 2와 같이 입자에 주어진 많은 갯수의 표면점(surface point)에 대해 경계조건에서 벗어나서 파생되는 residual들을 Least-Square Regression에 의해 최소화로써 최종적으로 구해진다.

더 나아가, 입자-벽면간의 상호작용에서는 경계면에 대한 반사법(method of reflection), 즉, 각각의 실제 특이점들에 대해 대칭적인 거울상 특이점(image singularity)들의 구성으로 결정할 수 있다.

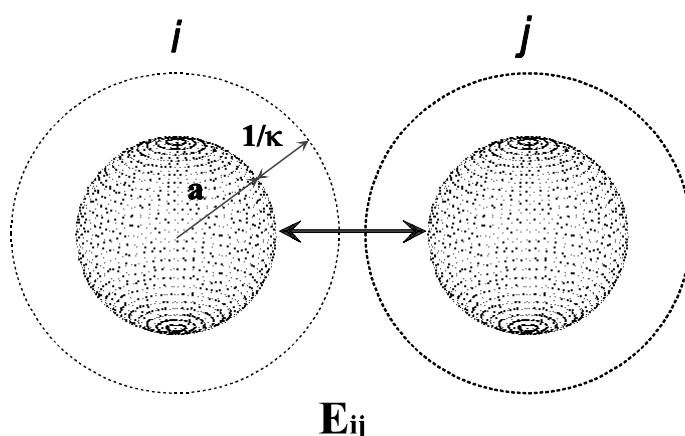


Fig. 2. An isolated pair interaction energy having Debye length  $1/\kappa$ ; the surface points spaced at  $\pi/32$  rads in  $\Theta$  and  $\phi$  directions are shown on the particle, and the singularities are placed inside of the particle.

정전위  $\Psi$ 가 구해졌으면 정전위장  $\underline{E} (= -\nabla\Psi)$ 으로부터 정전력  $\underline{F}$ 를 아래와 같이 구할 수 있는데,

$$\underline{F} = \int_{S_A} \underline{T} \cdot \underline{n} dS_A \quad (11)$$

여기서, Maxwell stress tensor  $\underline{T}$ 는

$$\underline{T} = (\Pi + \varepsilon \underline{E} \cdot \underline{E} / 2) \underline{I} - \varepsilon \underline{E} \cdot \underline{E} \quad (12)$$

으로 표현된다. 여기서,  $\underline{I}$ 는 단위텐서(identity tensor)이고  $\Pi (= \varepsilon \kappa^2 \Psi^2 / 2)$ 는 삼투압(osmotic pressure)이다. 구형입자에 대해 구형좌표계를 설정한 후 면적분으로 구형입자

에 가해지는 정전력  $F$ 가 구해지면, 두 입자들 중심간의 거리(center-to-center distance)  $s$ 만큼 떨어진 입자-입자간의 정전에너지분포는 다음으로 산출된다.

$$E_{EL}(s-2a) = \int_{-\infty}^{s-2a} F_x dx \quad (13)$$

Fig. 4는 반경 20 nm 입자가 분산된 용액의 이온화세기(ionic strength)가 변함에 따른 에너지분포의 결과이다. 전해질 농도는 각각 100 mM (i.e.,  $\kappa a = 20$ ), 10 mM (i.e.,  $\kappa a = 6.56$ ), 1.0 mM (i.e.,  $\kappa a = 2.06$ ), 그리고 0.1 mM (i.e.,  $\kappa a = 0.656$ )로서, 전해질 농도인 이온화세기가 낮을수록(즉, Debye 전기이중층 두께가 클수록), 정전에너지가 강하게 작용함을 볼 수 있다.

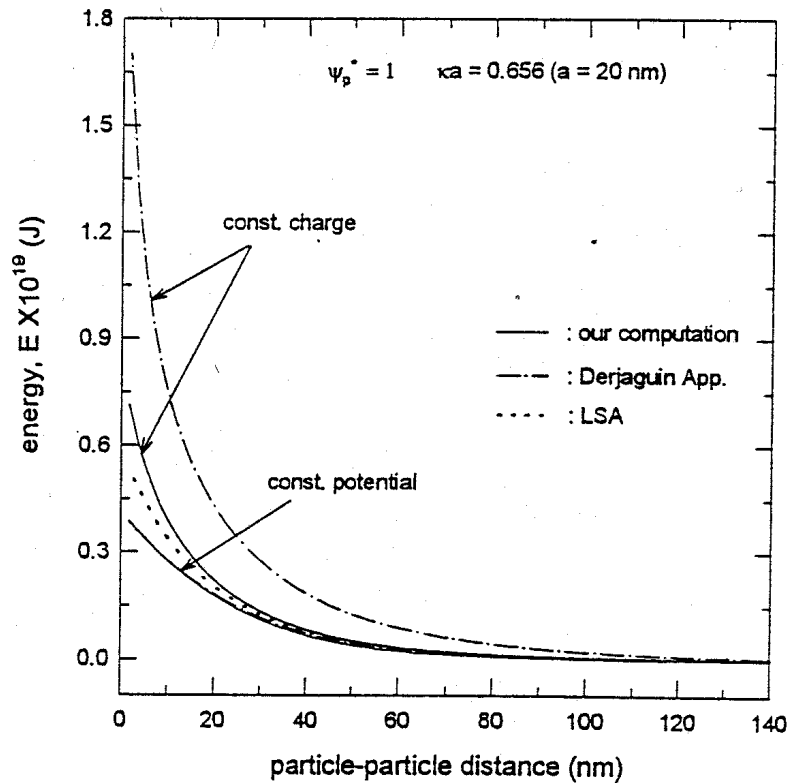


Fig. 3. A comparison of energy profile between this computation and previous approximations.

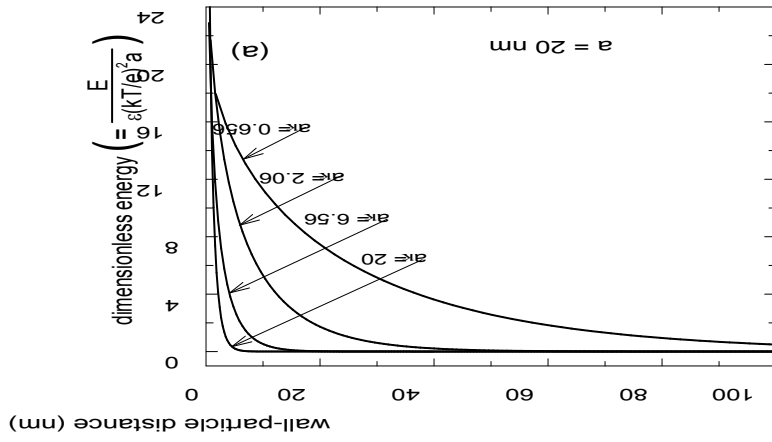


Fig.2(a).

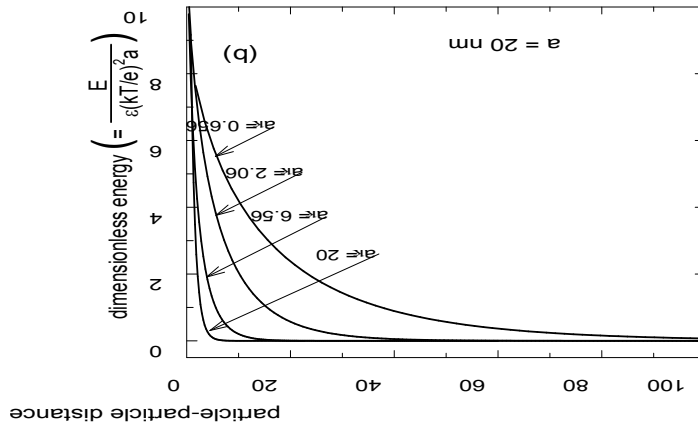


Fig.2(b)

Fig. 4. Dimensionless energy profiles for (a) wall-particle and (b) particle-particle interaction for several inverse Debye lengths with constant-charge BC.

Many-body interaction 문제 :

대부분의 분산계에서는 입자들이 저농도부터 고농도까지 임의의 농도로 분산되어 있다. 고농도일수록 입자들간의 상호작용이 증가하므로 계의 미세구조과 안정화 거동을 고찰하기 위해 요구되는 전체 에너지의 산출이 어려워진다. 선형 P-B 식에 의한 정전위장에서  $ka \geq 1$ 인 조건에서는, pair-wise additive 원리를 적용하여 전체 에너지를 상당히 정확하게 얻을 수 있다. 식 (13)에서 두 입자  $i$ 와  $j$  사이의 electrostatic pair-interaction 에너지  $E_{ij}$  를 산출할 수 있고, Fig. 5와 같은  $N$ 개의 입자들에 대한 pair-wise additive로부터 전체 에너지를 다음으로

$$E_{EL}^{total} = \sum_{j=i+1}^N \sum_{i=1}^N E_{ij} \quad (14)$$

구할 수 있다. 마찬가지로,  $N$ 개의 입자들이 주어진 공간에 존재하는 경우에도 입자들 상호간 그리고 입자들과 공간 벽면간에 pair-wise additive의 적용이 가능하다.

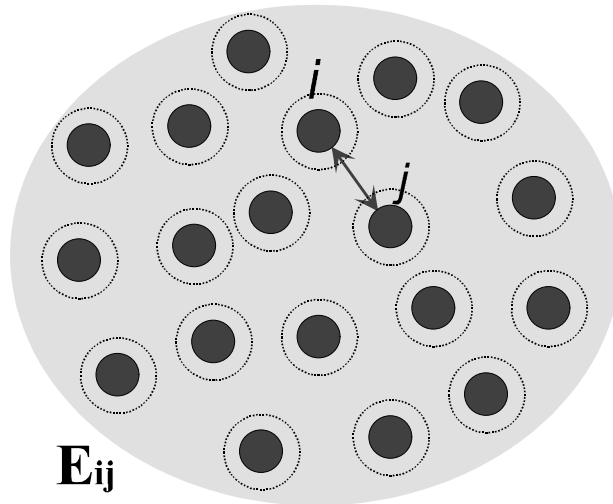


Fig. 5. Interaction energy in a system dispersed with nanospheres.

선형 P-B 식의 해에 대해서는 pair-wise additive 적용이외의 방법으로 3차원 공간에 입자들을 FCC나 BCC등으로 배열시키고 경계적분을 수치적으로 행하여 전체 에너지를 구하기도 한다. Fig. 6은 이같은 방법에 의한 3개 구형입자간의 결과로서 입자간의 간격과 전기이중층 두께가 비슷한 경우이다. 즉, 입자간의 상호작용이 비교적 강한 경우에 해당된다.



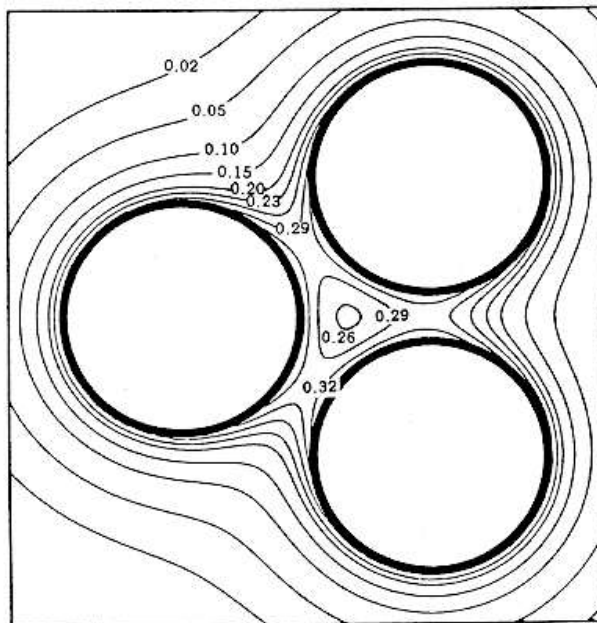


Fig. 6. Dimensionless equipotential contours around three spheres for constant surface potential at  $ka = 2$ .

한편, 입자들의 표면전위가 높은 값을 나타내어 비선형 P-B 식이 적용되는 분산계에서는, 하나의 입자를 중심으로 생성된 spherical cell로 충전된 분산계를 생각할 수 있다. 이같은 spherical cell model의 하나인 Wigner-Seitz cell을 고려할 수 있는데 이는 기본적으로 mean-field approximation이다. 하나의 cell 내부에 대한 spherical P-B 식의 해를 적당한 경계조건들과 함께 수치적으로 구한다.

여기서, cell의 표면적  $S_\beta$ 은 입자들의 공간배열에서 결정되고, 바깥쪽 cell boundary에서 정의되는 정전위  $\Psi$ 는 주위에 이웃하는 다른 입자들의 영향이 고려되어 있다. 입자간의 거리  $h$ 에서의 정전력은

$$F(h) = \frac{1}{3} S_\beta(h) n_b kT [ \cosh \Psi(h) - 1 ] \quad (15)$$

인데, 분산계에서 입자 농도가 진해질수록 entropic pressure가 크게 작용된다.

## 2.2. 반데르발스 유인력(attractive van der Waals force)

Fig. 7과 같이, 서로 근접하는 두 콜로이드 입자내에 존재하는 원자들간에는 반데르발스 유인력이 중첩적으로 작용하고 그 결과 먼거리 상호작용으로 기여된다. pairwise summation 방법에 의하여 Hamaker 상수가  $A_H$ , 반경  $a$ , 입자들 중심간의 거리가  $s$ 인 두 구형입자간의 상호작용 에너지는

$$E_{vw} = -\frac{A_H}{6} \left[ \frac{2a^2}{s^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{s^2} + \ln \left( 1 - \frac{4a^2}{s^2} \right) \right] \quad (16)$$

와 같이 결정된다.

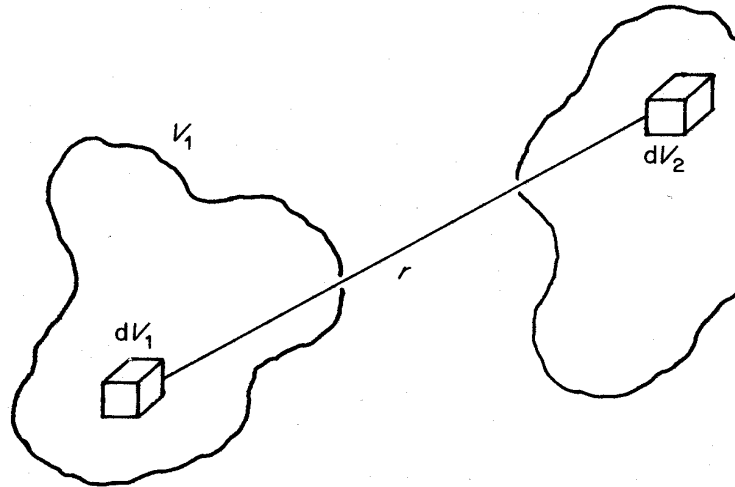


Fig. 7. The dispersion interaction between volume elements  $dV_1$  and  $dV_2$  equals  $-n^2(\lambda/r^6)dV_1dV_2$ . The total interaction can be found by integrating over volumes  $V_1$  and  $V_2$ .

### 2.3. 분산계의 안정성

분산계에서의 입자들은 흐름이 없는 무한공간에서는 정전기 힘, 반데르발스 유인력을 비롯한 콜로이드 힘과 브라운 확산에 의해 지배받는다. 평형상태에서 입자들간에 작용하는 에너지는 DLVO 이론에 의하면 정전반발력과 반데르발스 유인력의 합으로 표현된다. 거리  $h$ 만큼 떨어진 같은 크기의 두 구형입자가 인접하는 경우에 작용하는 퍼텐셜 에너지는 다음과 같다.

$$W = 32\pi a\epsilon \left( \frac{kT}{ez} \right) \tanh^2 \left( \frac{\zeta^*}{4} \right) \exp(-\kappa h) - \frac{aA_H}{12h} \quad (17)$$

Fig. 8은 두 입자의 거리에 따른 퍼텐셜 에너지 변화로, 최대에너지 값이 (+)이면 정전반발력이 입자의 응집을 억제하므로 분산계는 전체적으로 안정성을 유지한다. 전해질의 농도가 증가하여 정전반발력이 감소하면 유인력이 우세하여 입자의 응집이 일어난다. 임계 전해질 농도는 다음 조건에서

$$W_{\max} = \left( \frac{\partial W}{\partial h} \right)_{\max} = 0 \quad (18)$$

결정된다. 일단 입자의 응집이 일어나면, 초기 응집과정은 브라운 확산과 수력학적 상호작용에 결정된다. 하전입자의 전하밀도가 낮고 Hamaker 상수가 클수록 낮은 전해질 농도에서도 응집이 쉽게 일어난다.

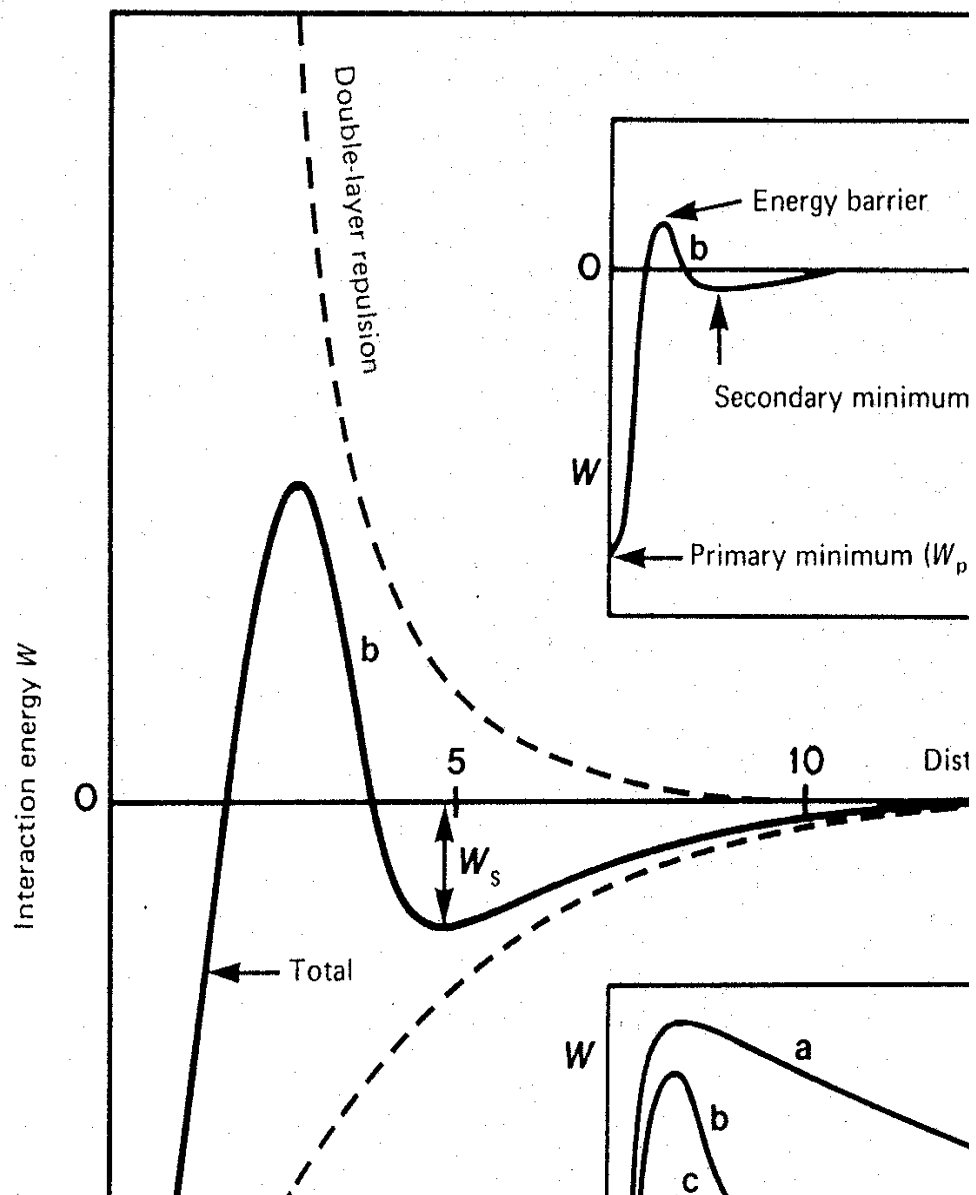


Fig. 8. Schematic energy versus distance profiles of DLVO interaction.

*Fig.* Schematic energy versus distance profiles of DLVO interaction.

- (a) Surfaces repel strongly; small colloidal particles remain "stable."
- (b) Surfaces come into stable equilibrium at secondary minimum if it is deep enough; colloids remain "stable."
- (c) Surfaces come into secondary minimum; colloids coagulate slowly.
- (d) Surfaces may remain in secondary minimum or adhere; colloids coagulate rapidly.
- (e) Surfaces and colloids coalesce rapidly.

### 3. 계면동전기 현상

#### 3.1. 전기삼투(electroosmosis)

하전 입자의 표면에 형성된 제타전위를 Fig. 9와 같은 모세관 전기영동장치로 결정할 수 있다. 용융실리카 모세관을 이용한 모세관 전기영동은 나노입자 및 생물분자의 특성분석방법으로 유용하다. 모세관 전기영동장치에서 일어나는 일어나는 계면동전기 현상은 전기삼투와 전기영동이다. 반경 R인 원통형 모세관내부에 전해질용액이 채워져 있고 모세관 양끝에 전위차를 걸어주면 용액의 흐름이 발생한다. 용융실리카 모세관이 수용액과 접촉하면 silanol 기가 이온화하여 모세관 표면은 (-)전하를 띤다.

용액의 흐름에 대한 이해를 위해서 속도분포에 관한 원리와 고찰이 중요하다. 관의 길이가 직경에 비해 매우 길면 흐름은 축방향으로의 한 방향 흐름인  $u = u(r)$ 이 된다. 전기장에 의해 유체의 단위부피가 받는 힘은 전하밀도와 전기장 세기의 곱으로서 운동방정식은 다음과 같다.

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \rho_e \frac{\partial}{\partial z} (\Phi + \psi) \quad (19)$$

여기서,  $\Phi = \Phi(z)$ 는 외부에서 걸어준 전위,  $\psi = \psi(r)$ 는 표면전위이고, 전하밀도  $\rho_e$ 는

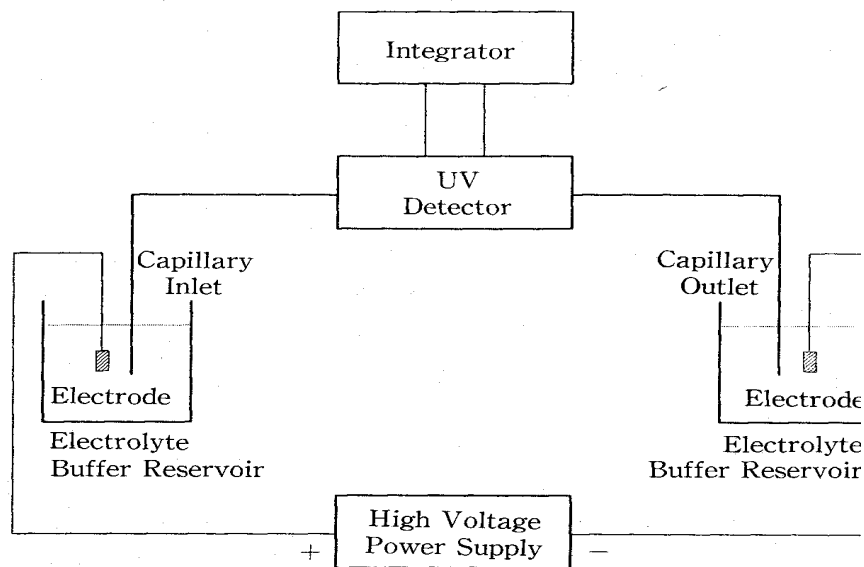


Fig. 9. Schematic of capillary electroosmosis apparatus.

$$\rho_e = e(z^+ n^+ - z^- n^-) \quad (20)$$

이다. 모세관 벽면과 중심에서의 경계조건으로

$$u(r) = 0, \quad \psi(r) = \zeta \quad \text{at } r = R \quad (21a)$$

$$u \text{ and } \psi : \text{finite} \quad \text{at } r = 0 \quad (21b)$$

을 각각 만족한다. 한편, 외부에서 걸어준 전기장  $E$ 와 Poisson 식의 도입에서

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) E \quad (22)$$

으로, 속도분포와 평균속도는 각각 다음과 같다.

$$u(r) = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta(r)} \left[ 1 - \frac{\psi(r)}{\zeta} \right] \quad (23)$$

$$\langle u \rangle = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \left[ 1 - \frac{2}{\zeta R^2} \int_0^R \psi r \, dr \right] \quad (24)$$

윗 식은, 전기삼투에 의해 모세관을 흐르는 유량을 측정하여 하전된 벽면의 제타전위를 실험적으로 결정할 수 있음을 의미한다.

전해질의 농도가 커서 전기이중층 두께인 Debye 길이(=  $1/\kappa$ )가 모세관 반경(=  $R$ )에 비해 상당히 작게 되면 축방향속도는 벽면에서는 0이고 얇은 전기이중층을 벗어나면

$$u = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \quad (25)$$

과 같은 균일한 분포로 된다. 이같은 균일한 속도분포는 비균일 속도분포에 의하여 발생하는 Fig. 10에 보인 Taylor dispersion을 억제하므로, 입자 분리 및 분취에 대한 모세관 전기영동 방법이 갖는 장점을 의미한다. 위의 식으로부터 벽면의 표면전위가 높은 경우에 평균속도가 다음과 같다.

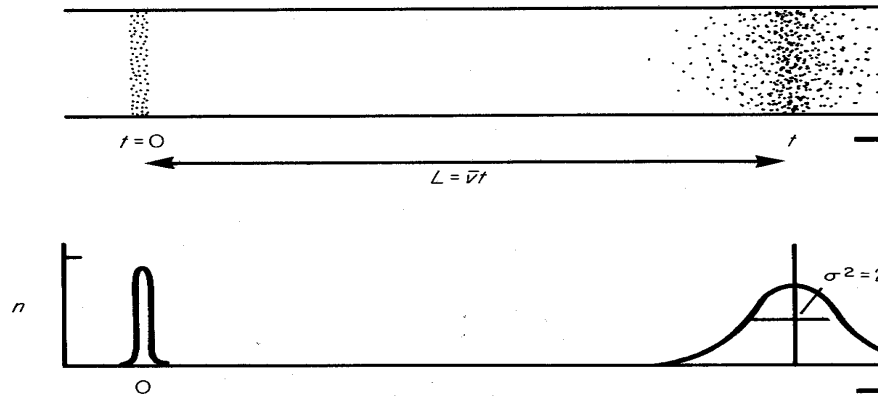
$$\langle u \rangle = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \left( 1 - \frac{\pi^2 kT}{e \zeta^2} \right) \quad (26)$$

반면에 Debye-Hückel 가정이 적용되는 낮은 표면전위를 갖는 경우에는 Debye 길이에 관계없이 평균속도는 다음과 같다.

$$\langle u \rangle = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\eta} \left[ 1 - \frac{2}{\kappa R} \frac{I_1(\kappa R)}{I_0(\kappa R)} \right] \quad (27)$$

여기서, Debye 길이가 모세관 반경에 비해 상당히 작은 조건이면 평균속도는 다음과 같다.

$$\langle u \rangle = -\frac{\varepsilon\zeta E}{\eta} \left(1 - \frac{2}{\kappa R}\right) \quad (28)$$



*Fig.* The principle of Taylor diffusion: a narrow distribution of particles, be at time  $t = 0$  in a capillary tube, finds itself, after sufficiently long times, at a position a dispersion given by  $D^*$

Fig. 10. The principle of Taylor dispersion; a narrow distribution of particles finds itself, after sufficiently long times, at a position with a dispersion  $D^*$ .

### 3.2. 전기영동(electrophoresis)

전기영동은 하전된 입자가 전기장에 의해 이동하는 현상이다. 앞서의 전기삼투에 서와 같이 전기영동속도를 구할 수 있는데, 전기이중층 두께(=  $1/\kappa$ )가 입자의 크기(=  $a$ )에 비해 작은 경우에는 다음으로 주어진다.

$$U = \frac{\varepsilon\zeta E}{\eta} \quad (29)$$

이는 입자의 모양과 배향에 관계없이 적용가능한 식이고, 모세관에서의 전기삼투속도와 동일함을 알 수 있다. 모세관 벽면과 입자표면에 형성된 전기이중층이 매우 얇은 경우는 모세관 전기영동계에서 움직이는 입자의 속도는 전기삼투속도와 거의 같으므로

$$U = \frac{\varepsilon(\zeta_p - \zeta_w)E}{\eta} \quad (30)$$

으로 주어진다. 여기서,  $\zeta_w$ 와  $\zeta_p$ 는 각각 모세관 벽면과 입자표면에서의 제타전위이다. 한편, 모세관 직경에 비해 입자 크기가 매우 작은 경우 위의 식 (30)은 모세관 단면의 모양이나 입자모양에 관계없이 항상 성립한다.

따라서 모세관 전기영동에서 입자의 이동속도를 측정하여 입자의 제타전위를 측정할 수 있다. Fig. 11은 내경이 25  $\mu\text{m}$ 인 용융실리카 모세관에서의 폴리스타이렌 라텍스의 전기영동속도에서 산출된 계면활성제 SDS 농도에 따른 제타전위 결과이다.

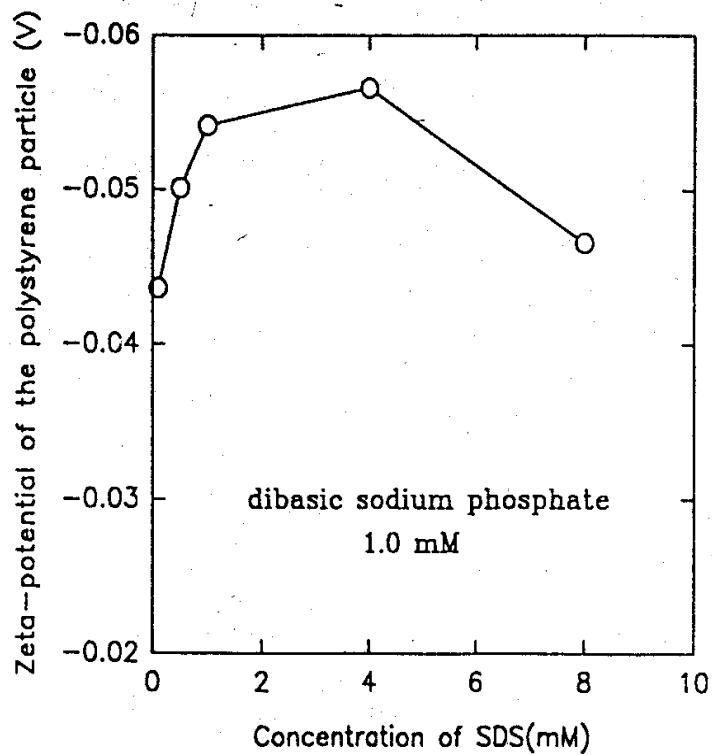
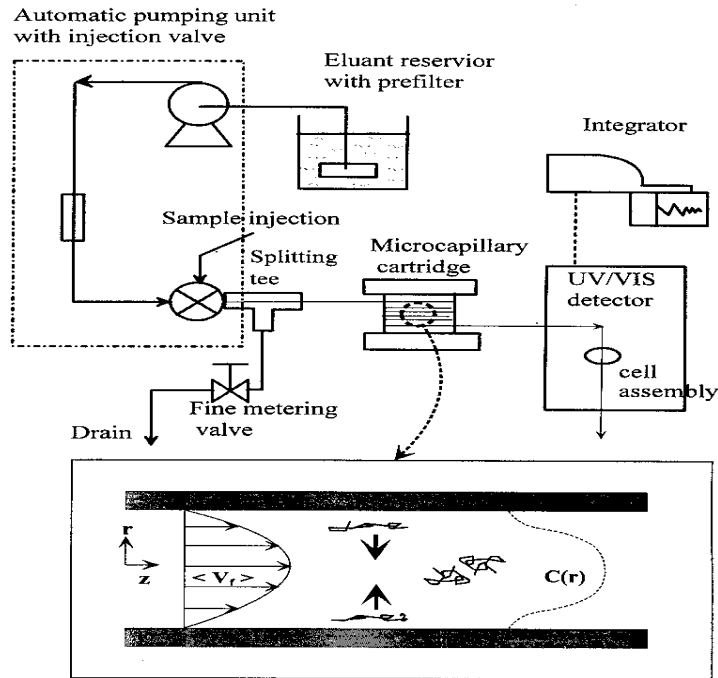


Fig. 11. Zeta potential of polystyrene latex versus concentration of surfactant SDS.





**Fig.** Schematic diagram of the experimental setup; the radial migration with concentration depletion of flexible polymers in the parabolic flow is also

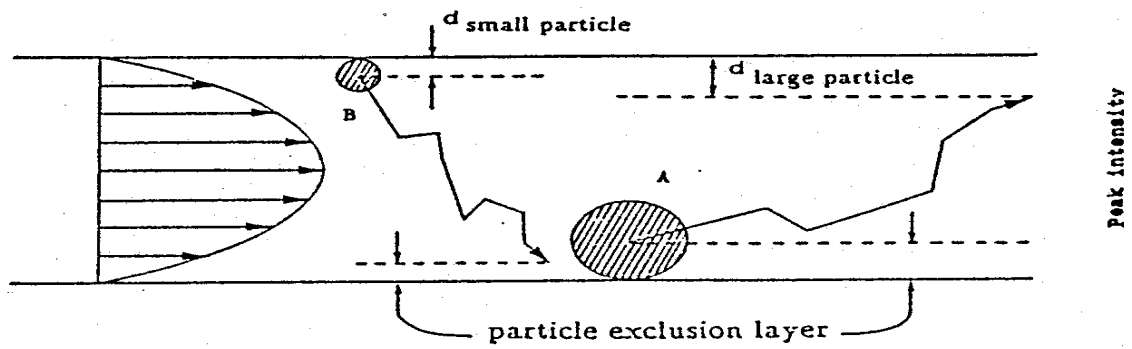


Fig. 12. Schematic diagram of capillary hydrodynamic fractionation setup and chromatogram peak; the large-sized particles are eluted earlier due to a size-exclusion.