

GPC/SEC분석의 원리 및 응용(II)

이 범 재 · 박 태 호 · 조 창 기

4. GPC/SEC 분석의 응용

4.1 서 론

전편인 GPC/SEC 분석의 원리와 응용(I)에서는 작동 원리와 기기구성에 대하여 언급하였다. GPC/SEC 분석 기술은 고분자의 분자크기에 따라 분리하여 분자량 분포를 결정하는 가장 유용한 기술이다. 고분자가 용액내에서 가지는 유효크기(hydrodynamic volume)는 고분자 구조(long-chain branching 등)나 조성(composition)에 따라 달라진다. 그러므로 근래 GPC/SEC 분석에서는 고분자의 분자적(molecular) 인자와 hydrodynamic 인자들에 관한 특성들을 보다 정확히 분석하기 위하여 몇가지 검출기를 함께 사용하여 분석하거나 여러가지 evaluation 방법을 사용하고 있다.

지금까지 GPC/SEC용 검출기로는 RI 및 UV 검출기 등 전통적인 농도 검출기 외에, 농도 검출기와 병용하는 on-line 검출기로서 Low angle laser light scattering(LALLS), Multi angle laser light scattering(MALLS), Differential viscometer(DV) 등이 개발되어 있다. 최근에 SEC-DV/RALLS(right angle laser light scattering) triple 검출기 시스템도 선보이고 있다.

표 1에 여러가지 검출기를 부착한 GPC/SEC 시스템으로부터 얻을 수 있는 고분자에 관한 정보를 종합하였다.¹

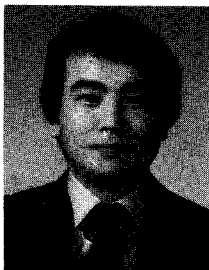
표 1. GPC/SEC Analyses Using Mw-Sensitive Detectors

GPC/SEC system	Information content ¹⁾	
	Primary ²⁾	Secondary
Regular SEC		MWD
Regular SEC-LALLS	MWD	
-MALLS	MWD	RGD
-DV	IVD	MWD, RGD, Copolymer Mn
Regular SEC-DV/LS	IVD, MWD, RGD	Copolymer Mn

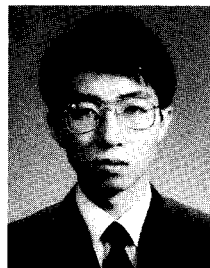
¹⁾ : MWD = molecular weight distribution, RGD = radius of gyration distribution, IVD = intrinsic viscosity distribution.

²⁾ : High precision and accuracy, insensitive to SEC operation variables, requires no SEC-MW or universal calibration.

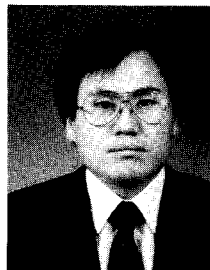
매년 고분자 물질의 GPC/SEC 분석에 관한 관련 논문들이 500편 이상 발표되고 있을 정도로 고분자 분석에서



이범재
1977 서울대 공업화학과 졸업(B.S.)
1982 충남대 화학과 졸업(M.S.)
1991 The Univer. of Akron,
고분자학과(Polymer science)
(Ph.D.)
1977~ 국방과학연구소, 선임연구원
현재



박태호
1990 서강대 화학과(B.S.)
1992 포항공대 화학과(M.S.)
1992~ (주)럭키고분자연구소
현재



조창기
1978 서울대 공업화학과(B.S.)
1980 한국과학기술원 화학과(M.S.)
1988 Virginia Polytech, (Ph.D.)
1991~ (주)럭키고분자연구소
1993
1994~ 한양대학교 섬유공학과 조교수
현재

Principles and Application of GPC/SEC

(주)럭키 고분자연구소(Bumjae Lee, Tai-Ho Park, and Chang-Gi Cho, R & D Center Petrochemicals & Polymers Lucky Ltd., P. O. Box 108, Daedeog Danji, Daejeon, 305-343, Korea)

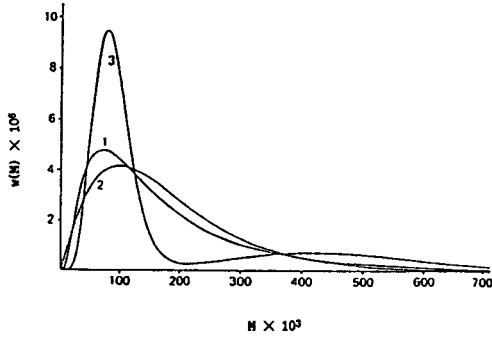


그림 1. Three differential weight distribution curves corresponding to identical $\langle M_n \rangle$, $\langle M_w \rangle$ and $\langle M_z \rangle$.

GPC/SEC가 차지하는 비중은 절대적이다. 또한 많은 분석 응용예들이 기기 제조회사들의 application note에 선보이고 있다. 본 편에서는 이 중에서 몇가지 지용성 및 수용성 고분자의 특이한 SEC 분석 실패와 여러가지 architecture를 가지는 고분자, 공중합체(copolymer) 및 첨가제의 SEC 분석에 대한 최근의 분석 및 응용 방향에 대하여 기술한다.

4.1.1 고분자의 분자량 및 분자량 분포

먼저 고분자의 분자량 분포에 대하여 정확한 이해가 필요하다. 고분자의 절대분자량은 기존의 osmometry나 light scattering법 등에 의하여 수 평균 분자량($\langle M_n \rangle$)과 중량 평균 분자량($\langle M_w \rangle$)을 결정할 수 있다. 그러나 이들로부터 계산되는 polydispersity($\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$)는 정확한 분자량 분포에 대한 지시값이 되지 못한다. 그림 1에서 보여주듯이 같은 $\langle M_n \rangle$, $\langle M_w \rangle$ 값을 가지는 고분자 시료라도 여러가지 분자량 분포 곡선을 가질 수 있다. 즉 polydispersity는 분자량 분포에서 나타나는 tail 부분이나 multimodal 분포에 대해서는 구별하지 못한다. 그러므로 정확한 고분자 characterization을 위해서는 GPC/SEC에 의한 SEC chromatogram이 반드시 요구된다.

4.1.2 분자량 Calibration 방법

GPC/SEC 분리기술은 실제 분자량 크기로 분리하는 것이 아니고 용액내에서의 유효 크기(hydrodynamic volume)에 따라 분리하기 때문에 정확한 분자량을 결정하기 위해서는 표준 고분자물질에 의한 calibration이 필요하다. GPC/SEC 시스템의 calibration 방법은 크게 4가지로 나뉘어진다.

- 1) Narrow polydispersity standard calibration
- 2) Broad standard calibration
- 3) Universal calibration
- 4) On-line 분자량 측정법

4.1.2.1 Narrow polydispersity standard calibration

고분자 시료와 같은 화학적 물리적 구조를 가지는 mo-

MW - CALIBRATION

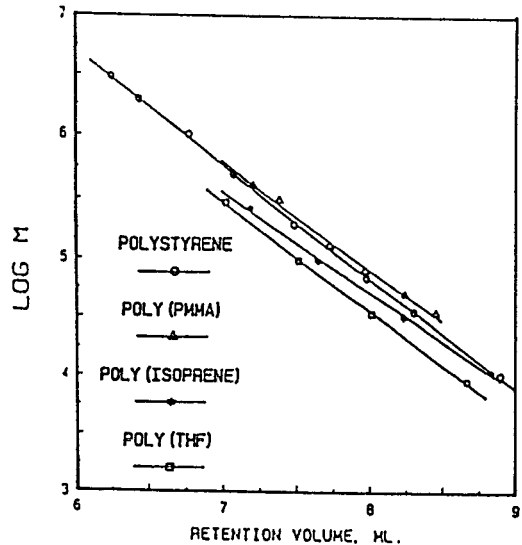


그림 2. Molecular weight calibration.

nodisperse 표준물질(보통 $\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle < 1.06$)을 사용하여 각 SEC 용출부피에 해당하는 분자량에 대한 MW-calibration curve를 구하는 가장 일반적인 방법이다. MW-calibration 곡선은 다음과 같은 polynomial식으로 얻을 수 있다.

$$\log M = A + B(V_e) + C(V_e)^2 + D(V_e)^3 + \dots$$

여기서, M = molecular weight

V_e = retention volume

고분자 유형이 다를 경우 각각의 MW-calibration curve는 그림 2와 같이 매우 다르다.¹ 실제 대부분의 고분자의 GPC/SEC 분석에서는 시료와 같은 구조와 조성을 가지는 표준물질을 구하기가 어려우므로 MW-calibration은 그리 간단하지가 않다.

4.1.2.2 Broad standard calibration

분자량 분포(MWD)를 알고 있는 표준물질이나 다른 절대분자량 측정법에 의해 $\langle M_n \rangle$, $\langle M_w \rangle$ 값을 알고있는 broad한 표준물질을 사용하여 각 용출부피에 대한 분자량의 calibration curve를 얻는 방법이다.²⁻⁴ Linear calibration curve 적용법 외에 여러가지 반복 순환 계산법에 의해 최적의 MW calibration curve를 찾는다. 이 때 narrow 표준물질에 의해 컬럼 calibration이 필요하다. 이 방법도 시료와 비슷한 물리적, 화학적 구조 및 비슷한 MWD를 가진 Broad standard를 사용해야 한다.

4.1.2.3 Universal calibration

Benoit⁵ 등이 제안한 분자량과 고유점도의 곱($M \cdot [\eta]$)

[η] - CALIBRATION

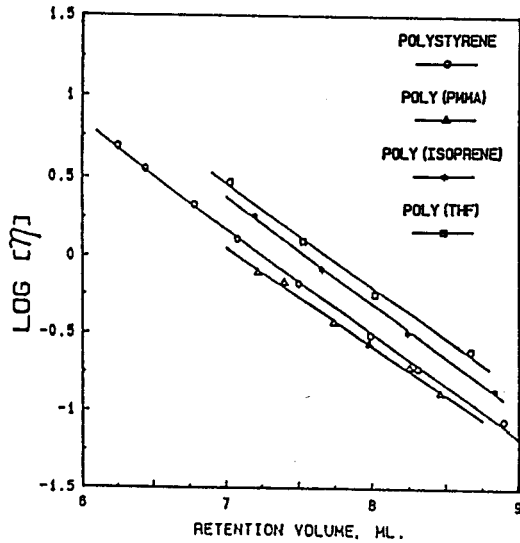


그림 3. Intrinsic viscosity[η] calibration.

UNIVERSAL

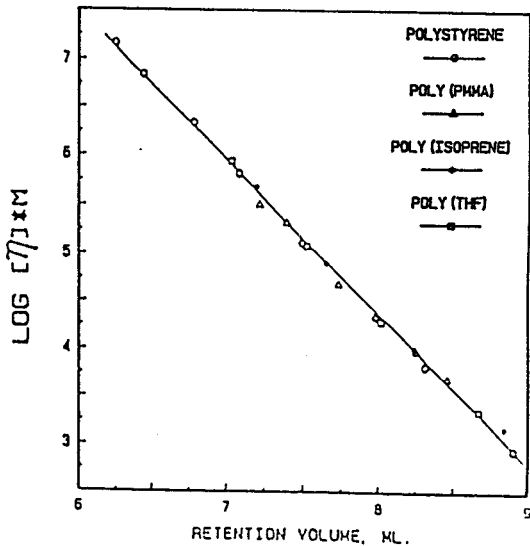


그림 4. Universal calibration.

이 고분자 유형이나 구조에 관계없이 GPC/SEC 분리 분석에서 universal 인자임을 이용하는 방법이다. 근래 on-line viscometer의 출현으로 쉽게 고유점도를 측정할 수 있으므로 가장 유용하다.

그림 2와 그림 3에서 보이듯이 MW-calibration 곡선과 고유점도-calibration 곡선은 고분자 유형에 따라 크게 다르

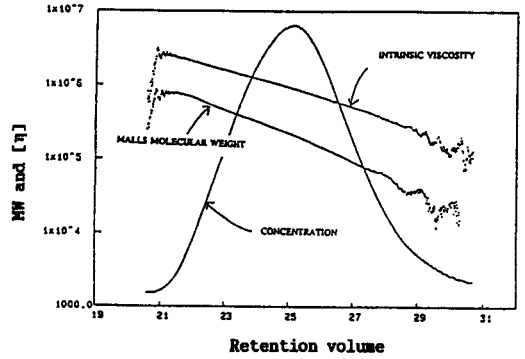


그림 5. Mw and intrinsic viscosity[η] vs. retention volume for polystyrene 706 by SEC-DV/MALLS.

다. 두 곡선을 모아 용출부피(V_e) vs. $\log([\eta] \cdot M)$ 을 plot하면 그림 4와 같이 고분자 유형이나 모양에 무관한 단일 calibration 곡선, 즉 universal calibration을 얻게 된다. Ouano⁶ 등에 의해 universal 검정인자는 수 평균 분자량을 사용한 $[\eta] \cdot M_n$ 이 적당한 것으로 알려져 있다. Universal calibration curve 작성시 고분자 용액의 농도에 의한 영향에 주의해야 한다.

고분자 시료 및 표준물질의 Mark-Houwink 상수, K와 a값을 알고있는 경우에도 universal calibration 방법에 의해 분자량 및 분자량 분포를 구할 수 있다. 이 때 같은 온도와 같은 용매에서 시료 및 표준물질의 K와 a값을 알아야 한다. 그러나 표준물질과 시료의 K와 a값은 전체 분자량에 대한 평균값일 뿐이며 분자량에 따라 달라질 수 있으므로 주의를 요한다.

4.1.2.4 On-line 분자량 측정법

각 용출부피에서의 분자량을 직접 측정하는 방법이다. On-line light scattering(LS) 검출기로 가능하다. 그러나 분자량 측정에 필요한 인자인 시료의 dn/dc (specific refractive index increment)를 결정하는 문제와 실험에서의 noise 발생 문제로 어려움이 많아 공중합체와 저분자량 물질의 분자량 측정에는 적용할 수 없다. 일반적으로 SEC-LALLS 시스템은 시료 용액내의 불순물 입자에 아주 민감하다. SEC-MALLS 시스템의 경우 불순물 입자에 덜 민감하지만, 그림 5에서 보듯이 10^4 g/mol 이하의 저분자량에서는 정확한 분자량 측정이 어렵다. 최근 개발된 SEC-RALLS/DV triple 검출기 시스템(Viscotek Co., U. S. A.)을 이용하면 그림 6에 나타난 바와 같이 10^3 g/mol 이하의 저분자량까지 측정이 가능하다고 알려져 있다.

4.2 지용성 고분자의 GPC/SEC 분석

지용성(organic soluble) 고분자의 적당한 GPC/SEC 분석 용매와 온도에 관해서는 전편 GPC/SEC 분석의 원리와 응용 (I)편에 있는 표 2에 나열되어 있다. 고분자 시료는 SEC 용매에 완전히 녹아야 한다. 결정성 고분자의 경우에

는 고온에서 오랜시간동안 녹여야하는 경우도 있다. 용해도가 낮은 경우 SEC chromatogram에서 tailing현상이 일어날 수 있다.

Polyolefin의 GPC/SEC 분석에서는 상온에서의 용해도가 제한을 받으므로 고온 SEC 시스템을 사용하여 1,2,4-trichlorobenzene(TCB) 용매에서 고온컬럼을 사용하여 분석한다. Waters 150CV를 사용하여 얻어지는 polypropylene의 SEC chromatogram을 그림 7에 나타내었다.⁷ 저밀도 polyethylene(LDPE)의 long-chain branching 정도를 on-line Viscometer 검출기 시스템에 의하여 각 용출부피에서의 고유점도를 구함으로써 알 수 있다. 자세한 내용은 다음의 branched 고분자 분석에서 언급한다. TCB-

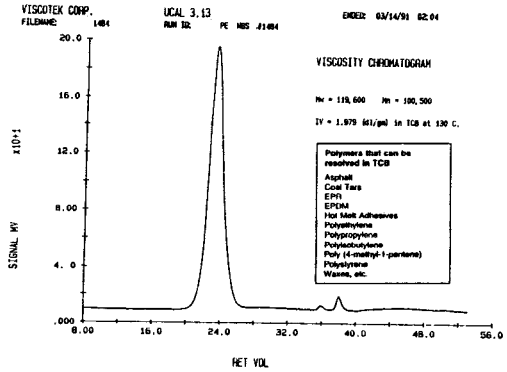


그림 8. SEC chromatogram of polyethylene.

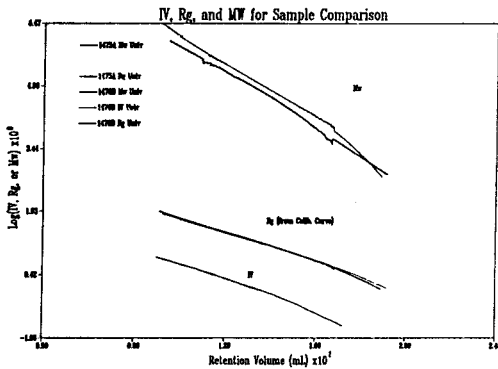


그림 6. Mw, molecular size(Rg) and intrinsic viscosity[η] vs. retention volume by SEC-DV/RALLS.

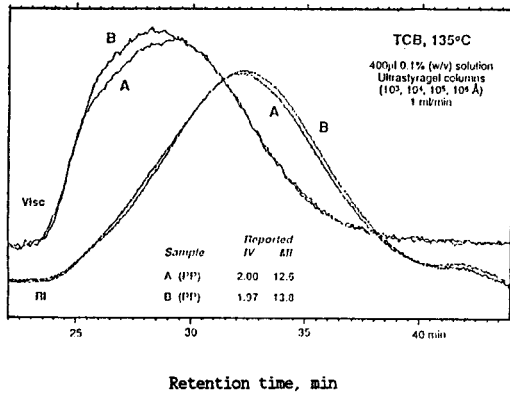
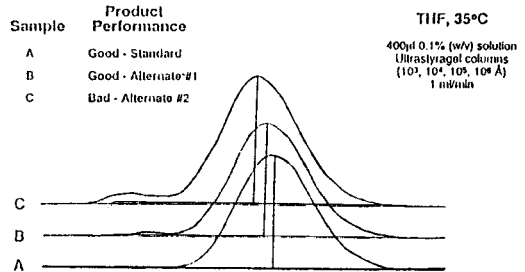


그림 7. SEC chromatogram of polypropylene.

130°C SEC 분석 조건은 그림 8과 같이 polyolefin 외에도 PEEK, EVA, coaltar, EPDM, PIB, hot melt adhesive 및 wax의 분석에도 적용이 가능하다.

GPC/SEC에 의한 분자량 분포에 관한 정보는 고분자의

150CV - Viscometer Detector



150CV - RI Detector

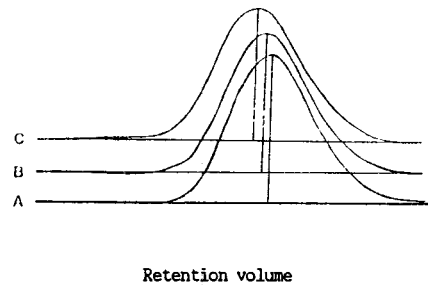


그림 9. SEC chromatogram of polyvinylchloride using viscometer/RI detector.

가공 공정성을 예측하는데 활용될 수 있다. 그림 9에 나타난 PVC의 SEC chromatogram⁸에서 가공성이 좋은 것은 평균 분자량이 낮으며 고분자량 성분이 적은 것이었다. Differential viscometer 검출기는 시료농도와 고유점도의 곱으로 표현되는 output을 검출하므로 RI detector에 비해 고분자량 성분에 민감하여 공정성을 판단하기에 용이하다.

Polyamide의 경우 m-cresol 용매를 사용하여 높은 온도

(100°C)에서 GPC/SEC 분석을 하여왔으나 고분자 시료의 가수분해가 일어나기 쉽고, 높은 용액 점도를 가지므로 고압에서 분석하여야 하는 문제가 있었다. SEC 용매로 Hexafluoroisopropanol(HFIP)을 사용하면 상온 부근(40°C)에서 분석이 가능하다.⁹ 그림 10과 같이 HFIP 용매는 polyamide 외에도 melamine, PMMA, PET, polyketone, urea-formaldehyde resin에도 적용가능하다.

N, O, S 원소들을 함유하는 극성이 큰 고분자의 GPC/SEC 분석에는 styrene-DVB 충전제를 사용할 때 SEC 용매로서 THF보다는 m-cresol, DMF, DMAc 또는 DMSO 용매를 사용하여 높은 온도에서 분석하는 것이 좋다. 이러한 극성용매를 사용할 때는 극성 고분자 성분들이 컬럼 충전제에 흡착되거나 partition효과를 가지므로 SEC chromatogram에서 bimodal 분포로 나타날 수 있다.⁹ 이러한 문제는 0.1 M 이하의 LiBr 또는 LiNO₃를 SEC용매에 가함으로써 해결된다. 라디칼 중합에 의해 합성된 poly

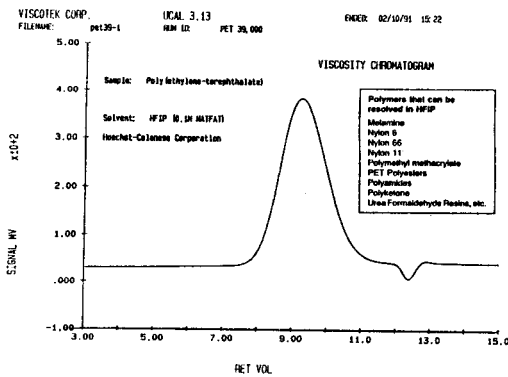


그림 10. SEC chromatogram of PET with HFIP SEC solvent.

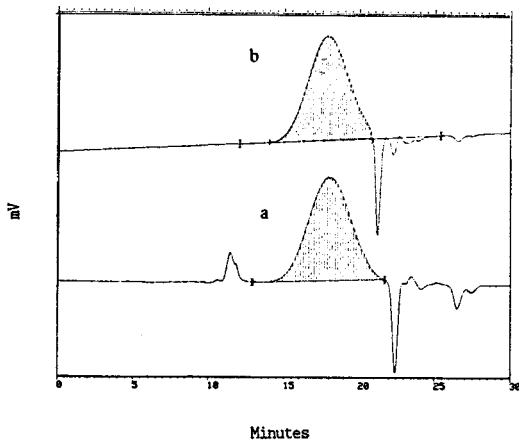


그림 11. SEC chromatogram of poly(AN-co-2HEA) with DMF. (a) without LiBr, (b) with 0.05M LiBr.

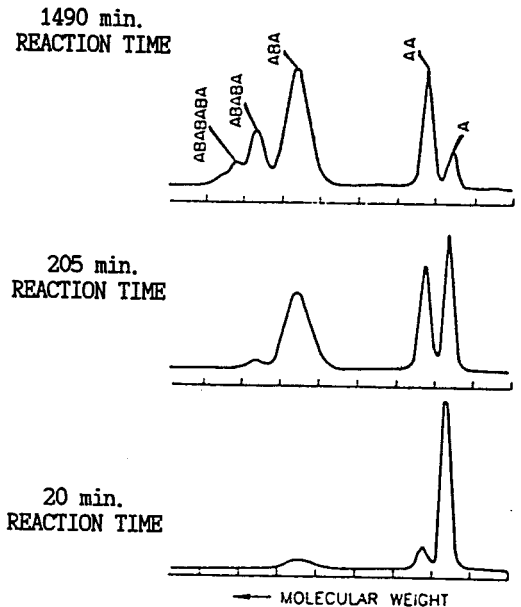


그림 12. SEC chromatogram for the reaction product of PPG and excess TDI, A=TDI and B=PPG.

(acrylonitrile-co-2-hydroxyethylacrylate) 공중합체의 Ultrastaygel^R/DMF/50°C SEC 분석조건에서 얻어지는 SEC chromatogram을 그림 11에 나타내었다. 0.05 M LiBr을 DMF에 가할 때 unimodal 분포를 가졌다.

Epoxy, phenolics 또는 urea resin 등 저분자량 고분자의 경우에는 GPC/SEC 분리가 저분자량 성분에 민감하지 못하므로 완전한 분리를 위해서는 reverse phase HPLC를 병행하는 것이 좋다. 아래 표 2에 Waters사에서 추천하는 이들 고분자들의 적당한 분리 분석조건을 나타내었다.⁷

GPC/SEC 분석기술은 고분자 합성 kinetics 연구에도 이용될 수 있다. Polyol과 diisocyanate로부터 얻어지는

표 2. GPC/SEC Selection Guide for Low MW Resins

Application	Solvent	Column	Comment
Unsaturated polyester	THF	Shodex K	Gradient LC using Nova-Pak C ₁₈ column also recommended
Epoxy	THF	Shodex K	Gradient LC using Nova-Pak C ₁₈ column also recommended
Phenolics	THF	Shodex K	Gradient LC using Nova-Pak C ₁₈ column also recommended
Urea/Formaldehyde	DMF	Shodex KD	150°C provide greater temperature stability
Additives	THF	Shodex K	Gradient HPLC also recommended

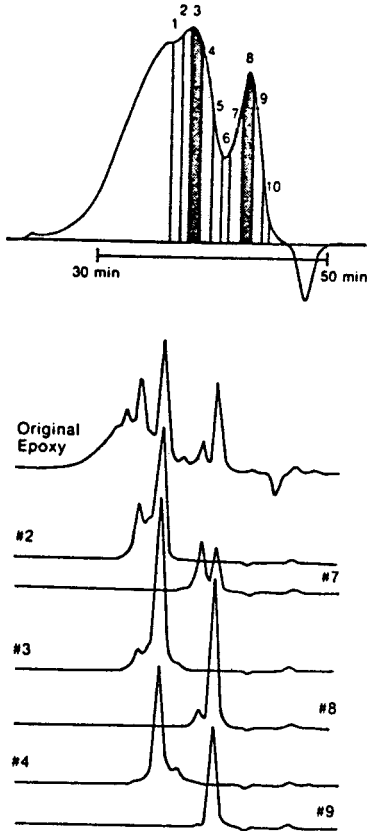


그림 13. Preparative GPC and SEC analysis of epoxy fractions(2.0 g preparative run). prep column : Styragal 10³Å, 57mm i. d.×122 cm, eluent : THF ; flow rate : 50mL/min ; detection : RI.

isocyanate terminated-polyurethane prepolymer의 합성에서, 과량의 diisocyanate를 N-4-nitrobenzyl-*n*-propylamine(PNBP)로 blocking시켜 검출 감도를 높이고 컬럼에 유해한 isocyanate group을 변환시킨다. 그림 12와 같이 반응시간에 따른 생성물의 SEC chromatogram 결과로부터 계산되는 분자량 변화로부터 반응정도를 구하여 반응 kinetics를 연구한다.¹¹

PEEK, polysulfone, polyimide의 precursor인 polyamic acid 등 engineering thermoplastic 고분자에서는 분자량에 따라 고유점도가 크게 변하므로 일반적으로 고유점도로서 분자량을 결정하고 있다. SEC-RI/Viscometer dual 검출기 시스템을 사용하면 짧은 시간안에 고유점도를 구할 수 있으며, universal calibration 방법에 의한 평균 분자량과 분자량 분포에 따른 branching 정도도 알 수 있다.^{12, 13}

분취(preparative) GPC/SEC 분리기술을 이용하면 분자크기에 따라 분리(fractionation)하여 연속적으로 다른 분리 분석 및 화학분석을 수행할 수 있으므로 고분자 cha-

표 3. 대표적인 수용성 고분자

종 류	고 분 자
Anionic polyelectrolyte	Poly(acrylic acid-Na salt), Poly(styrene sulfonate-Na salt)
Cationic polyelectrolyte	Poly(ethyleneimine), Poly(vinylamine), NR ₄ ⁺ containing esters of methacrylic acid
Nonionic polymer	Poly(acrylamide), Poly(vinylpyridine), Poly(vinylalcohol), Poly(ethyleneglycol)
Copolymer with anionic and cationic monomer	Poly(acrylamide)/(Polyacrylic acid)
Copolymer combined with hydrophobic monomer	Poly(vinylalcohol)/Poly(vinylacetate)
Natural & modified polysaccharide	Xanthan, Pullulan

racterization에서 매우 유용하다. 그림 13은 Epoxy resin을 분취용 컬럼으로 분리한 GPC/SEC 분석 결과를 보여준다.¹⁴

4.3 수용성 고분자의 GPC/SEC 분석

수용성 고분자의 분자량 분포를 측정하는데 aqueous SEC를 사용한다.^{15, 16} 대표적인 수용성 고분자를 표 3에 나타내었다.

수용성 고분자 분석용 SEC 컬럼으로서 여러가지 친수성 nonionic 가교 겔 충전제가 쓰이며 polyelectrolytes, nonionic polymer, polysaccharide 및 protein의 GPC/SEC 분석에 사용되고 있다.¹⁷ Aqueous SEC용 컬럼의 종류는 전편에 일부 소개되었다. 최근에 친수성 polyhydroxyl polyacrylamide 표면을 가진 rigid 다공성 고분자 겔을 충전제로 사용한 PL Aquagel-OH^R(Polymer Laboratories, Ltd., MA, U.S.A)가 개발되어 Aqueous SEC 분석의 응용도를 넓히고 있다.^{18, 19}

중성 수용성 고분자의 aqueous SEC 분석은 지용성 고분자의 SEC 분석과 유사하다. 그러나 전하를 띠는 이온성 고분자의 GPC/SEC 분석에는 크기 배제 효과에 의한 분리 외에 다음과 같은 정전기적 힘에 의한 여러가지 2차 효과가 작용하므로 주의를 요한다.⁹

4.3.1 Polyelectrolyte expansion 효과

SEC 용매의 ion 강도가 작아지면 전하를 가진 고분자 coil이 컬럼의 void volume내에서 팽창하는 효과이다.

4.3.2 Ion inclusion 효과

고분자 시료 성분들이 가지는 전하의 상호 반발 효과로서 고분자량 polyelectrolyte에 의해 충전제의 pore에 들어있는 저분자량 성분이 늦게 용출되는 효과이다.

4.3.3 Ion exclusion 효과

컬럼 충전제가 전하를 띠고 있을 때 같은 전하를 가진 시료가 반발하여 침투하기가 어려워져 용출시간이 길어지고 분자량 분포도 넓어지는 효과이다. 시료농도에 따라 효

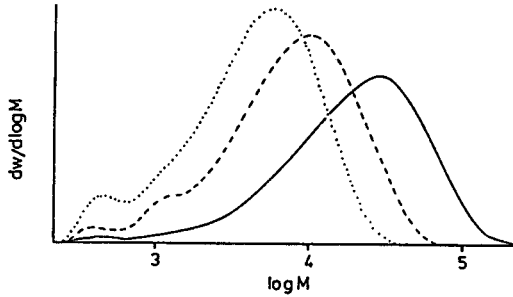


그림 14. Aqueous SEC chromatogram of various poly(vinyl alcohol), column : PL Aquagel-OH ; eluent : water.

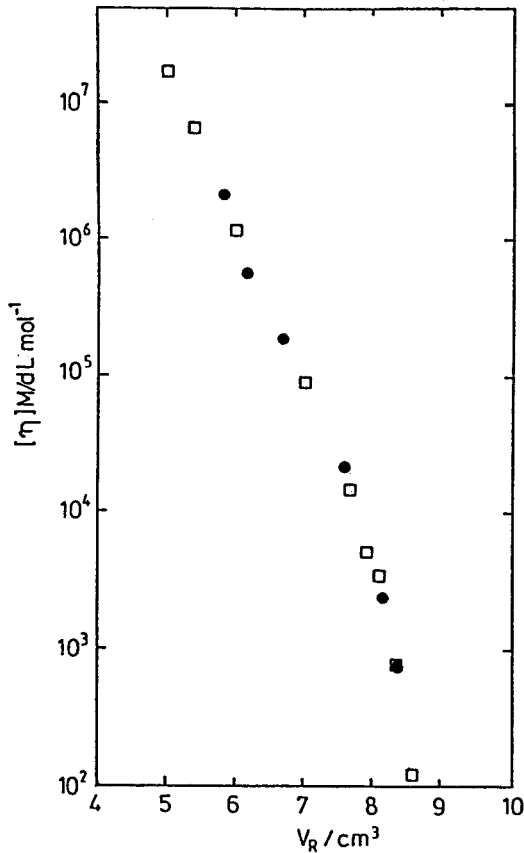


그림 15. Universal calibration plot for PL aquagel-OH50 with water as eluent : (□) poly(ethylene oxide) and poly(ethylene glycol) standards : (●) pullulan polysaccharide standard.

과도 달라진다.

이상과 같은 정전기적 2차 효과는 SEC 용매에 전해질을 가함으로써 해결될 수 있다. 그러나 aqueous SEC 분석에서는 유속, 시료농도 및 용매의 성질에 영향을 많이 받으므로 유의해야 한다.²⁰

표 4. Mobile Phase Composition for SEC Separations with PL Aquagel-OH

Eluent	Polymer
0.25 M NaNO ₃ /0.25 M NaH ₂ PO ₄	Polt(vinyl alcohol), Polysaccharide
0.5 M Na ₂ SO ₃	Polyacrylamide, Xanthan
0.25 M NaCl/0.05 M NaH ₂ PO ₄	Hydroxyethylcellulose

PL Aquagel-OHR 컬럼을 사용하여 분리한 poly(vinyl alcohol)의 SEC chromatogram을 그림 14에 나타내었다. 표준물질로서 poly(ethylene oxide), poly(ethylene glycol) 및 pullulan polysaccharide를 사용하여 얻어지는 universal calibration curve는 그림 15와 같이 단일선상에 잘 일치함을 보였다. SEC 용매로는 물에 0.25 M NaNO₃/0.01 M NaH₂PO₄ 전해질을 첨가하였다. 여러가지 수용성 고분자의 aqueous SEC 분석에 쓰이는 전해질을 표 4에 나타내었다.

근래 SEC-DV 또는 SEC-LALLS 시스템에 의하여 poly(vinyl alcohol)의 분자량과 분자량 분포를 분석한 결과도 발표되고 있다.²¹

4.4 첨가제의 GPC/SEC 분석

작은 분자의 GPC/SEC 분리분석은 근래에 개발된 pore 크기가 작고 효율이 높은 컬럼(Waters Styragel HR, Ultrastyrigel 100Å, Shodex K, Phenogel 50Å, 100Å 등)을 사용하면 분자량 500 g/mol 이하의 작은 분자도 분리가 가능하다. Tygon Tubing에 함유되어 있는 가소제 성분을 Waters Ultrastyrigel 100Å 컬럼으로 분리한 SEC chromatogram을 그림 16에 나타내었다.¹⁴

작은 분자들의 SEC 분리가 만족스럽지 못하면 그림 17과 같이 GPC/SEC 분리에 의해 저분자량 성분을 분취하거

Plasticizer Additive in Tygon® Tubing

Column: 100Å ULTRASTYRIGEL®
 Mobile Phase: Tetrahydrofuran
 Flow Rate: 1.0 ml/min
 Detection: Refractive Index, 8X

1. PVC (Polyvinyl Chloride)
2. DOP (Diocetyl Phthalate)
3. DBP (Dibutyl Phthalate)
4. DEP (Diethyl Phthalate)
5. DMP*

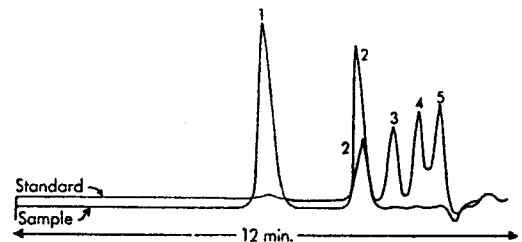


그림 16. SEC analysis of plasticizer additives in Tygon tubing.

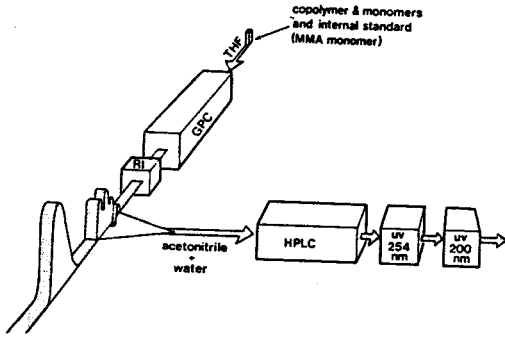


그림 17. Combining SEC and HPLC to analyze residual monomer.

System One

Column: 10³, 10⁵ Å ULTRASTYRAGEL™
 Injection: 200 µl 0.25% Sample in Tetrahydrofuran
 Mobile Phase: Tetrahydrofuran
 Flow Rate: 1.0 ml/min
 Detection: Refractive Index, 8X

System Two

Column: µBONDAPAK™ C₁₈
 Injection: 10 µl GPC Effluent
 Mobile Phase: Tetrahydrofuran: Water, 60:40
 Flow Rate: 1.0 ml/min
 Detection: UV 254 nm

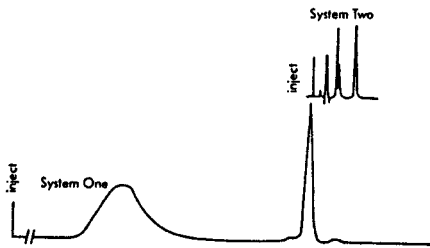


그림 18. Sequential analysis of polymer material containing additives.

나 SEC 분리후 연속적인 역상 또는 순상 HPLC 방법에 의해 분석할 수 있다. 그림 18에 분자량이 유사한 저분자량 성분들을 가지고 있는 시료용액에서 고분자물질을 SEC로 분석한 chromatogram과 분리되지 않은 저분자량 성분의 일부를 연속적으로 역상 HPLC에 의해 분석한 HPLC chromatogram을 나타내었다.¹⁴

고분자내의 첨가제들을 GPC/SEC를 이용하지 않고 ultrasonic이나 microwave 또는 soxhlet 추출장치로 추출하여 HPLC에 의하여 분석할 수도 있다. 그림 19에 HDPE에서 추출된 stabilizer를 HPLC-UV detector에 의해 분석한 결과 얻어지는 HPLC chromatogram을 나타내었다. 추출조건은 1 : 1 cyclohexane/isopropanol(ultrasonic, microwave) 또는 75 : 25 methylene chloride/cyclohexane(ultrasonic)을 사용하였다.

4.5 공중합체의 GPC/SEC 분석

공중합체(copolymer)는 분자량 분포와 함께 조성(com-

position)의 불균일성(heterogeneity)을 가지는 complex 고분자이다. 공중합체의 분자량 분포 및 평균 분자량 측정 은 SEC-DV 시스템에 의한 universal calibration 방법이 가장 유용하다.²² SEC-LS 시스템에 의해서는 각 용출시간에 따라 공중합체의 조성이 달라지므로 정확한 dn/dc값을 알기 어려우므로 공중합체의 분자량 측정법으로는 적당하지 않다.

공중합체의 분자량 크기에 따른 조성 분포에 관한 분석은 관심있는 연구 분야이다. GPC/SEC 분석에서 용출시간에 따른 조성 변화는 컬럼에서 분리된 후 두 가지의 다른 검출기(RI와 UV 등)를 사용하여 각 용출 부피에서 검출된 각각의 피크 크기로 부터 계산될 수 있다.^{23,24} 이때 diod-array UV 검출기를 사용하여 두개 이상의 다른 파장에서 피크 크기를 구할 수도 있다.²⁴ 좋은 분석 결과를 얻기 위해서는 공중합체 내의 각 단량체 단위가 가지는 검출 감도가 농도에 비례하여야 하며, 또한 비례상수도 달라야 한다.^{23,24} Poly(styrene-co-methylmethacrylate)등이 좋은 예이다. 이때 구해지는 공중합체 조성 분포는 GPC/SEC 시스템의 근본 원리에 따라 분자 크기에 따라 분리된 것이므로 분자량 크기에 따른 공중합체 조성 변화는 알기 어렵다.

근래 공중합체의 화학적 조성 분포를 분석하는 방법으로 liquid adsorption chromatography를 사용하는 방법이 연구되고 있다.²⁵ 순상이나 역상 모드에서 용매의 극성을 변

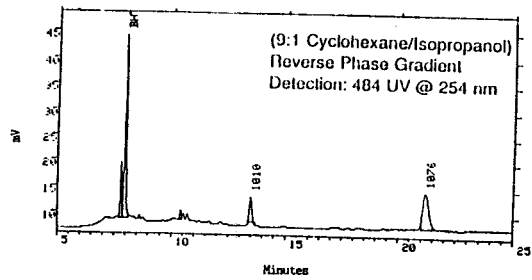


그림 19. HPLC analysis of additives in HDPE.

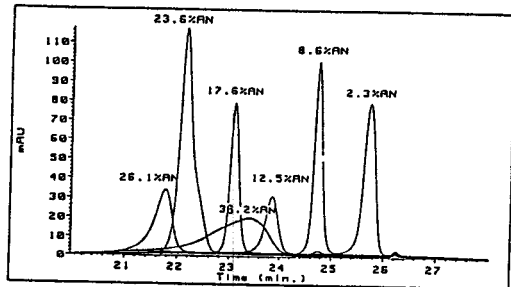


그림 20. Gradient HPLC chromatogram of poly(styrene-co-acrylonitrile), column : polystyrene gel ; eluent : methanol/THF, 0% to 100% THF in 25 min ; detector : UV-254 nm.

화시키며 분리하는 gradient HPLC 방법을 사용하여 30여 종 이상의 공중합체의 조성 분포를 분석하였다. 순상 컬럼의 경우 silica 충전제를 쓰며, 역상 컬럼의 경우 가교 폴리스티렌 젤이나 alkyl-bonded 충전제를 사용하고 있다. 그림 20에 poly(styrene-co-acrylonitrile) 공중합체의 gradient-HPLC chromatogram을 나타내었다. 이 때 공중합체가 gradient-HPLC 용매에 충분히 용해되어야 하며, 그림 20에서 볼 수 있듯이 높은 acrylonitrile 함량(36.2%)의 경우 용해도가 낮아져 분리가 용이하지 않음을 알 수 있다.

4.6 Branched 및 cyclic 고분자의 GPC/SEC 분석

SEC-LS, SEC-DV dual 시스템 및 SEC-LS/DV triple 시스템의 출현으로 인하여 branched 고분자(특히 long-chain branching)의 characterization이 가능해졌다. 일반적으로 branched나 cyclic 고분자는 구조가 compact하므로 고유점도 $[\eta]$ 는 같은 분자량의 선형고분자에 비하여 작다.

Branching 정도를 나타내는 branching factor g' 은 다음 식과 같이 같은 분자량을 가지는 선형 고분자와 branched 고분자의 고유점도의 비로 나타내진다.²⁶

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l}$$

여기서, 첨자 b : branched, 첨자 l : linear

SEC 용매에서 monodisperse 선형 고분자가 가지는 고유점도와 분자량의 관계는 Mark-Houwink 식에 의해 다음과 같다.

$$[\eta] = K M^a$$

고유점도는 SEC 시스템의 on-line viscometry 검출기에 의해 구해지며 각 용출부피(retention volume)에서의 분

System: Waters 150CV GPC/Viscometry System
Columns: Set of μ Styragel HT 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶, and 500Å columns
Temperature: 140°C
Flow rate: 0.974 ml/min
Eluent: Trichlorobenzene (TCB)
Sample: 409 μ l (0.06% concentration)

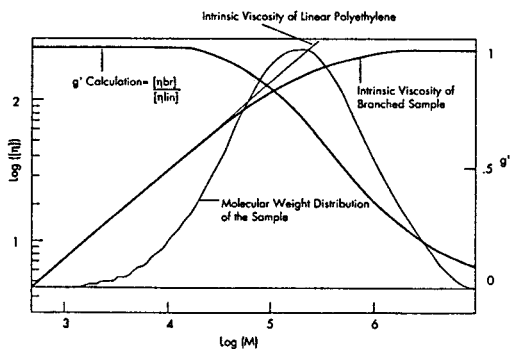


그림 21. MWD, intrinsic viscosity and branching degree analysis of LDPE using SEC-DV system.

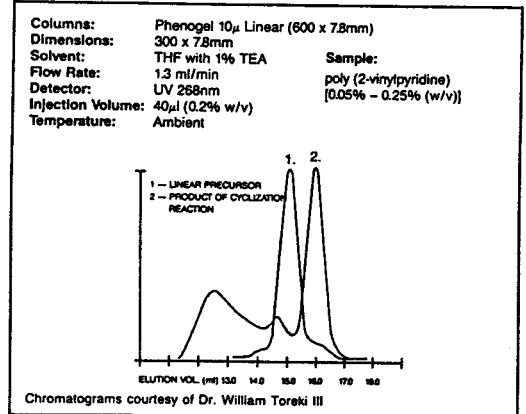


그림 22. SEC chromatogram of cyclic polymer.

자량은 universal calibration 방법이나 on-line light scattering 검출기에 의해 구해진다. 이 결과 SEC-DV 또는 SEC-LS/DV 시스템에 의한 분석에 의해 고분자의 K, a값과 함께 g' 를 쉽게 구할 수 있다.

균일한 화학적 조성을 가지는 homopolymer의 경우, 같은 SEC 용출 부피에서 분자량 M_b 를 가지는 branched 고분자는 분자량 M^* 를 가지는 선형고분자와 같은 hydrodynamic 부피를 가질 것이다. 즉,

$$[\eta]_b M_b = [\eta]^* M^*$$

위식과 Mark-Houwink 관계식을 조합하면 branching factor g' 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁶

$$g' = \left(\frac{M^*}{M_b} \right)^{a \times 1}$$

여기서 어떤 SEC 용출 부피에서의 branched 고분자의 분자량 M_b 는 GPC/SEC의 on-line 분자량 검출기(LS 또는 DV에 의한 universal calibration curve)에 의해 $\langle Mw \rangle$ 를 직접 측정하고, 해당하는 선형 고분자의 분자량 M^* 는 선형 고분자의 universal calibration curve로 부터 구할 수 있다. 이러한 SEC 분석 결과 각 SEC 용출 부피 즉, 분자량 크기에 따른 고분자의 branching 정도를 알 수 있다.

근래 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에서 공정성 및 물성에 영향을 주는 branching 정도의 결정이 관심있게 연구 되었다. 그림 21에 Water 150CV 시스템에 의해 구해진 LDPE의 분자량 분포, 고유점도 및 branching 정도, g' 에 관한 GPC/SEC 분석 결과를 나타내었다.²⁹ 분자량이 커지면서 g' 가 감소하는 것을 알 수 있다. 최근의 연구 결과, SEC-DV/LS 시스템을 사용하여 Zimm-Stockmayer 관계식에 의해 branching frequency(long chain branching point/1000 C atom)를 계산하면, LDPE의 경우 분자량이 커지면서 branching frequency가 작아지는 것으로 보고되

어 있다.^{27,28}

Cyclic polymer의 SEC chromatogram을 그림 22에 나타내었다. 고리화(cyclization) 반응 결과 linear condensation 생성물과 함께 cyclic 고분자가 합성된다. Cyclic 고분자는 같은 분자량을 갖는 선형 precursor에 비해 hydrodynamic volume이 작으므로 GPC/SEC 분석에서 나중에 용출되어 구별된다.³⁰

이상의 GPC/SEC에 의한 고분자 분석의 응용에는 극히 일부에 지나지 않는다. 앞으로 SEC 시스템의 발전에 의해 보다 신뢰성과 재현성이 향상되어 그 응용도는 더욱 넓어지게 될 것이다. 특히 GPC/SEC용 on-line osmometry 검출기가 개발되어 용출 시간에 따른 수 평균 분자량을 직접 측정하게 되면 합성 및 천연 고분자의 macroscopic 성질의 분석에 큰 향상이 이루어 질 것으로 기대된다.

5. 결 론

1. 여러가지 검출기, 컬럼 및 data processing 시스템 등의 발달로 인하여 GPC/SEC 분석 결과 다음과 같은 다양한 고분자의 특성 즉, 분자적(molecular) 또는 hydrodynamic 인자들에 대한 정보들을 얻을 수 있다.

(1) 정량적

- 분자량 분포
- 평균분자량($\langle Mn \rangle$, $\langle Mw \rangle$, $\langle Mz \rangle$)
- Polydispersity
- 고분자 입자크기(equivalent spherical volume 및 equivalent radius)

(2) 정성적

- 고분자 입자모양(compact sphere, random coil, stiff rod)
- Mode(long-chain branched or short-chain branched)
- Branching 정도(# of branching point)

2. GPC/SEC 분석 결과 구하여진 고분자 특성의 정보 즉, 분포, 평균값 및 국지적 평균값들은 분석 방법의 정확도, 재현성 및 적용한계들을 파악하여 사용되어야 한다.

3. Complex polymer 즉, linear 공중합체 또는 넓은 분자량 분포를 가지는 branched polymer 등의 GPC/SEC 분석에서는 농도검출기와 함께 viscometry 검출기를 사용하는 GPC/SEC 시스템이 가장 유용하다. 이 때에도 예상되는 error에 유의해야 하며, 이러한 고분자의 characterization을 위해서는 chromatography 방법 외에 non-chromatography 방법을 병행하는 것이 좋다.

참 고 문 헌

1. W. W. Yau and S. W. Rementer, *J. Liquid Chromatogr.*, **13**, 627

- (1990).
2. A. R. Weis and E. Cohenginberg, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **8**, 148 (1970).
 3. S. T. Balke, A. E. Hamielec, B. P. LeClair and S. L. Pearce, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **8**, 54 (1969).
 4. W. W. Yau, H. J. Stocklosa and D. D. Bly, *J. Polym. Sci.*, **21**, 1911 (1977).
 5. H. Benoit, Z. Grubisic and P. Rempp, *J. Polym. Sci.*, **B5**, 753 (1967).
 6. A. E. Hamielec and A. C. Ouano, *J. Liquid Chromatogr.*, **1**, 111 (1978).
 7. 영인과학 세미나 자료집, HPLC 원리와 응용-GPC/PREP LC/IC/CIA, Waters Div. of Millipore, 1992.
 8. J. L. Ekmanis and R. A. Skinner, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **48**, 57 (1991).
 9. L. S. Bark and N. S. Allen, "Analysis of Polymer Systems", Applied Science, London, 1982.
 10. "Size Exclusion Chromatography: Methodology and Characterization of Polymers and Related Materials", Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 245, T. Provder, ed., Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 20036, 1984.
 11. C. M. Thomson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 333 (1990).
 12. P. R. Young, J. R. David and A. C. Chang, 34th International SAMPE Symposium and Exhibition, Reno, Nevada, 1989.
 13. P. K. Dutta, K. Hammons, B. Willibey and M. A. Haney, *Analytica Chimica Acta*, **249**, 209 (1991).
 14. Waters Sourcebook for Chromatography Columns and Supplies, Waters Div. of Millipore, 1993.
 15. P. L. Dubin "Aqueous Size Exclusion Chromatography" (*J. Chromatogr. Libr.*, Vol 40), Elsevier, Amsterdam, 1988.
 16. H. G. Barth, *Adv. Chem. Ser.*, **213**, 31 (1983).
 17. M. Rinaudo and J. Desbrieres, *Eur. Polym. J.*, **16**, 849 (1980).
 18. E. Meehen, L. L. Lloyd, J. A. McConville, F. P. Warner, N. P. Gabbott and J. V. Dawkins, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **48**, 3 (1991).
 19. E. Meehen, S. O'Donohue, A. G. Williams and J. V. Dawkins, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **51**, 151 (1992).
 20. M. Rinaudo and B. Tinland, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **48**, 19 (1991).
 21. D. J. Nagy, International GPC Symp. Proceeding, pp 250, Chicago, IL, (June 1987).
 22. S. T. Balke and R. D. Patel, *Adv. Chem. Ser.*, **203**, 281 (1983).
 23. S. T. Balke, *Am. Chem. Soc.: Symp. Ser.*, **352**, 59 (1987).
 24. L. H. Gancia-Rubio, *Am. Chem. Soc.: Symp. Ser.*, **352**, 220 (1987).
 25. G. G. Kner, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **51**, 45 (1992).
 26. A. Rudin, Chap 3. "Measurement of Long-Chain Branch Frequency in Synthetic Polymers" in "Modern Methods of Polymer Characterization", H. G. Barth and J. W. Mays eds., John Wiley & Sons, New York, 1991.
 27. A. Rudin, V. Grinshpun and K. F. O'Driscoll, *J. Liq. Chromatogr.*, **7**, 1809 (1984).
 28. F. M. Mirabella Jr. and L. Wild, *Am. Chem. Soc. Polym. Mater. Sci. Eng. Div. Prepr.*, **59**, 7 (1988).
 29. C. Kuo, T. Provder and M. E. Koehler, International GPC Symp., 1989 pp 54~79 (1989).
 30. Phenomenex Brochure-HPLC Columns and Accessories, 1990