

# 크로마토그래피를 이용한 폴리올레핀 분석의 최신 동향

유진숙 · 오선옥

## 1. 서론

에틸렌은 낮은 압력과 온도에서는 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)이 합성되고, 반대로 고압에서는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)이 합성되는 등 제조 공정에 따라 폴리에틸렌의 밀도와 용융지수(melt index)를 변화시킬 수 있고, 재사용하거나 열처리를 통해 다시 단량체로 분해를 할 수 있어 고분자 산업에서 꾸준히 성장세를 유지하고 있는 재료이다. 현재 일상 생활에서 사용하는 일회용 장갑이나 포장 용기부터 자동차 내장재, 배터리 분리막 등 다양한 용도로 널리 사용되고 있으며 향후 유망 제품으로 메탈로센 폴리에틸렌을 비롯하여 초저밀도 폴리올레핀, 고급 파이프용 고밀도 폴리에틸렌, 초고강도 폴리프로필렌, 나노기술을 응용한 고성능 포장용 폴리프로필렌 등이 선정되기도 하였다. 폴리올레핀이 다양한 분야에 적용될 수 있었던 것은 1950년대 Ziegler와 Natta가 폴리올레핀 합성법에 큰 공헌을 한 이후 촉매나 온도, 압력 등 합성 조건에 따라 구조와 분자량이 다양한 폴리올레핀을 합성할 수 있게 되었기 때문이다. 성능이 향상되거나 새로운 물성을 보이는 폴리올레핀을 만들기 위해서는 분자량과 조성, 그리고 미세구조(microstructure)를 원하는 대로 조절할 수 있어야 하고 포장용 제품의 투명도처럼 미세한 성능 차이는 그 분포 차이를 분석할 수 있어야 이해가 가능하다. 따라서, 폴리올레핀의 합성과 더불어 분자량과 화학적 조성 분포를 정확하게 분석하는 것 또한 중요하다.

고분자의 어떤 물성을 측정하는가에 따라 적절한 분석 방법을 선택하겠지만 특성들에 대한 분포를 측정하는 방법으로 대표적인 것이 크로마토그래피 방법이다. 특히, 분자량 분석을 위한 크기 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC 또는 gel permeation chromatography, GPC)는 분석 시간이 짧고 사용이 간편하여 가장 널리 사용되는 분석법이며 컬럼 뒤에 농도 검출기를 연결하여 크기에 따라 분리되어 용출되는 양을 분자량의 변화로 환산하여 시료의 분자량을 측정하는 방법이다. 광 산란이나 점도 검출기처럼 특성이 다른 검출기를 추가로 사용하면 분자량과 더불어 구조 분석이 가능하지만 고분자의 구조가 복잡해지고 서로 다른 고분자를 섞어 사용함에 따라 조성이나 구조에 따른 분포를 측정하고자 한다면 고성능 액체 크로마토그래피(high-performance liquid chromatography, HPLC)

방법을 적용할 수 있다. 시료와 컬럼 내 충전물 간의 소수성 상호작용, 흡착, 그리고 이온 교환 등의 분리 메커니즘을 이용하여 조성에 따라 분리/분석을 할 수가 있다. 크로마토그래피는 100년이 넘는 역사를 가지고 있기 때문에 분석 영역이나 분석 방법이 다양하게 발전되어 왔고 지금도 분석 이론이나 적용에 대한 연구가 끊임없이 이뤄지고 있다. 최근에는 서로 다른 분리 메커니즘을 직렬로 연결하여 한번의 시료 주입으로 복잡한 구조의 시료를 분자량과 조성, 또는 말단기 분포에 따라 분석할 수 있게 되었다. 폴리올레핀의 경우 크로마토그래피에 적용할 수 있는 용매 선택이 까다롭고 펌프부터 검출기까지 모든 기기가 고온을 유지해야 실험이 가능하다는 제약 조건 때문에 크로마토그래피를 활용한 분석이 일반 합성 고분자나 생체 고분자에 비해 활발하지 못하였다. 본 내용에서는 다양한 크로마토그래피 법을 폴리올레핀 분석에 적용하여 좋은 결과를 보여주고 있는 최근 동향에 대해 사례 별로 소개하고자 한다.



**유진숙**  
1999 고려대학교 화학과(학사)  
2005 포항공과대학교 화학과(이학박사)  
2005~ LG 화학 기술연구원  
현재



**오선옥**  
2004 연세대학교 화학과(학사)  
2007 연세대학교 화학과(석사)  
2007~ LG화학 기술연구원  
현재

### Recent Developments in Polyolefin Characterization Using Liquid Chromatography

LG화학 기술연구원 (Jinsook Ryu and Sunok Oh, LG Chem, Ltd./Research Park, 104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea) e-mail: jsryu@lgchem.com

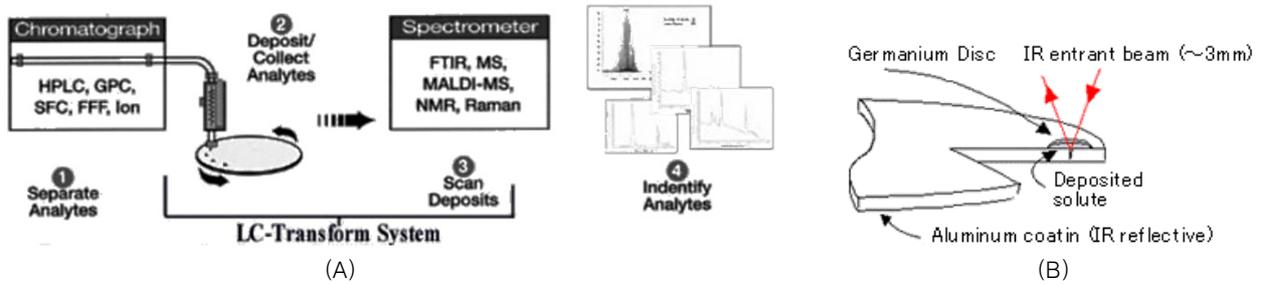


그림 1. (A) LC-Transform 구성 시스템, (B) Ge 디스크 모식도.

## 2. 본론

### 2.1 HT-GPC와 FTIR을 이용한 분석

폴리올레핀의 분자량 측정을 위해 시료를 녹이는 용매로 주로 사용되는 것은 trichloro benzene (TCB)이나 dichloro benzene (DCB)이다. 그러나, 폴리올레핀은 결정성이 높아 130도 이상의 온도를 유지해야 TCB나 DCB에 녹기 때문에 폴리올레핀의 분자량 분석은 일반 GPC 시스템이 아니라 모든 기기가 오픈 안에 장착되어 있는 high temperature GPC (HTGPC) 또는 HTSEC 시스템을 사용한다. 폴리스티렌 젤 컬럼을 통과하면서 유체 역학적 크기에 따라 고분자가 분리되고, 분리되어 나오는 고분자의 농도를 측정하여 용출 시간에 따른 분자량 변화 함수에 대입하여 분자량을 계산하기 때문에 분자량 분포 또한 측정할 수 있다. HTGPC 시스템에 검출기를 다양하게 구성하면 분자량 분포 외에도 고분자 시체에 대한 정보를 얻을 수 있는데, 긴 곁가지(long chain branch)나  $R_g$ (radius of gyration), 또는 절대 분자량을 알고 싶으면 점도 또는 광 산란 검출기를 추가로 구성한다. 폴리올레핀이 공중합체인 경우 공단량체(comonomer)의 함량이나 부가적으로 형성되는 곁가지, 혹은 미세 구조를 분석하는 것이 중요하기 때문에 분자량 분석과 더불어 FTIR이나 NMR 분광 분석을 한다. 그러나, 분광 분석법은 측정하고자 하는 특성의 평균 값을 분석할 뿐 특성의 분포에 대해서는 측정할 수 없기 때문에 공중합체의 분자 특성 연구를 위해서는 분자량 분석과 조성 분석을 2차원적으로 진행해야 더 정확하게 분석할 수 있다. GPC 시스템에 FTIR이 검출기로 연결된 장비가 시중에 있기는 하지만 GPC 사용 용매에 의해 스펙트럼이 영향을 받는다. 따라서, 두 기기를 연결되 용매의 영향을 받지 않고 KBr 펠렛을 만들어야 하는 수고가 없도록 장비를 고안하였다. HTGPC의 검출기를 지나 용출되는 용액은 그림 1의 시료 채취 모듈 안에서 Ge 디스크에 분무되어, 용매는 기화되고 시료만 Ge 디스크상에 퇴적된다. 고분자의 퇴적이 끝나면 Ge 디스크를 시료 채취 모듈로부터 분리하여 FTIR 기기에 장착한 후 Ge 디스크에 퇴적된 시료 측정을 행한다. 이 시스템은 비록 HTGPC와 FTIR을 완벽히 기계적으로 연결하는 것은 아니지만 시간에 따라 디스크에 퇴적되는 위치가 다르고, 디스크의 회전은 자동으로 조절할 수 있기 때문에 간편하게 시료를 수집, FTIR을 통하여 분자량에 따른 화학 조성의 변화를 스펙트럼으로 측정할 수 있다. 수년간 이 시스템을 사용하여 EPDM이나 LDPE 또는 LLDPE의 분자량과 조성 차이에 대한 연구가 진행되어 왔고<sup>1</sup> 한 예가 그림 2에 있다. S. Bremmers 그룹이 LLDPE를 분석한 것으로<sup>2</sup> 주사슬은  $-CH_2-$ 이므로  $1458\text{ cm}^{-1}$ 에서, 그리고 주사슬에 붙어있는 곁가지는  $-CH_3-$ 에 해당하는 피크로 볼 수 있으므로  $1378\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있다(곁가지를 만든 단

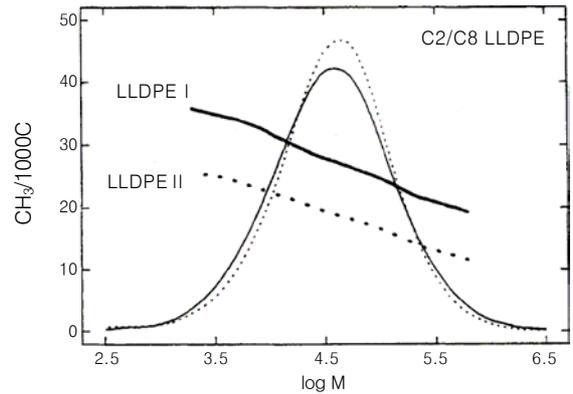


그림 2. 두 LLDPE 시료의 분자량 분포에 따른 조성 분포 그래프.

량체가 프로펜인지 아니면 다른 단량체가 사용되었는지에 관한 정보는 NMR 측정으로 확인할 수 있다). 에텐과 옥텐으로 합성한 LLDPE 두 종의 분자량 분포에 따라 곁가지의 조성 분포를 확인한 결과 두 시료 모두 분자량이 증가함에 따라 곁가지의 양은 감소함을 알 수 있었다. 이 현상은 Ziegler-Natta 타입의 촉매를 사용하면 생기는 현상이다. 또한, 동일한 분자량에 대하여 주사슬의 카본 1000개당 곁가지의 양을 비교함으로써 두 시료 모두 옥텐을 공단량체로 합성한 LLDPE이지만 화학적 조성 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

### 2.2 TREF를 이용한 분석

온도 상승 용리 분획법(Temperature rising elution fractionation, TREF)은 희석제에 의해 녹는 점이 내려가는 현상을 표현한 Flory Huggins의 통계 열역학 식 (1)에 기본을 두고 있다.<sup>3,4</sup>

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -(R/\Delta H_u) \ln N_A \quad (1)$$

$T_m$ : 순수 고분자의 녹는 온도

$T_m^0$ : 희석된 고분자의 녹는 점

$\Delta H_u$ : 고분자의 반복 단위당 용해열

$N_A$ : 희석제의 몰 분율

용매나 공단량체를 고분자의 희석제라 할 수 있는데 폴리올레핀의 결정화 온도는 희석제의 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다. TREF 실험은 시료를 녹여 고온 상태로 컬럼에 주입한 후 서서히 온도를 낮춰 시료의 결정화를 유도하는 것이 중요하다. 온도를 낮춰 고분자가 컬럼 내에서 침전이 되면 다시 프로그램에 따라 서서히 컬럼의 온도를 높이면서 용출되는 시료를 분석하는 것으로 시료 당 측정 시간이 오래 걸린다는 단점은 있지만 폴리올레핀 공중합체의 화학적 조성이나 LLDPE

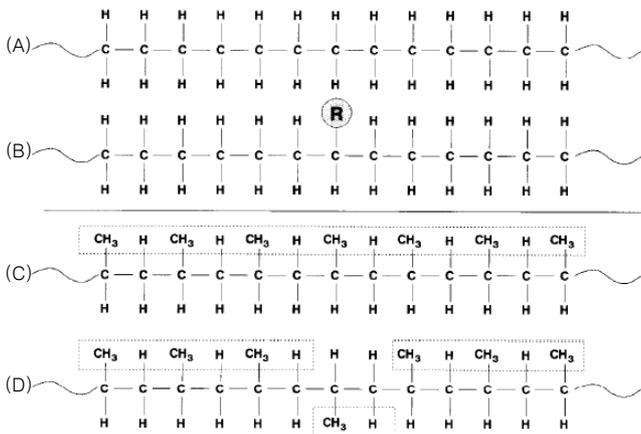


그림 3. 고분자 사슬의 구조와 결정성에 영향을 주는 공단량체와 입체 규칙성.

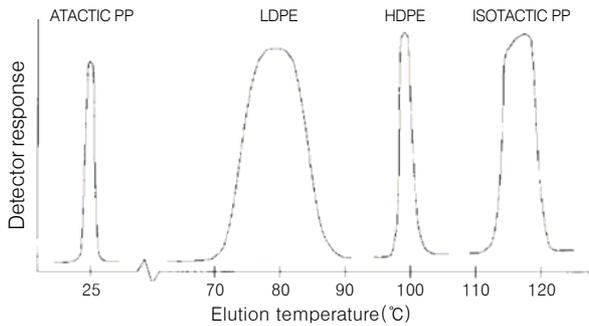


그림 4. 폴리올레핀의 TREF 크로마토그램.

의 짧은 곁가지(short chain branching) 분포처럼 결정성에 영향을 주는 요인들을 분석하는 가장 일반적인 방법이다. TREF 컬럼의 충전물은 침전된 시료의 지지체 역할만 할 뿐 정지상으로서의 화학적 역할은 하지 않아 엄밀히 말하면 크로마토그래피 방법에 속하지는 않지만 TREF가 컬럼을 통과하는 용액을 분석한다는 의미에서 이번 내용에서 다루어 보았다. 그림 3은 결정성에 영향을 주는 구조의 예를 보여주고 있다.<sup>5</sup> 그림 3(A)는 HDPE 호모폴리머로 사슬의 배열성이 좋아 결정성이 높지만 잘 깨지는 형태의 고분자이다. 이 HDPE 호모폴리머에 치환기 R을 도입하면(그림 3(B)) 고분자 사슬의 질서가 깨지면서 HDPE 고분자보다 결정화되는 온도가 낮아진다. R에 해당하는 것은 1-부텐이나 헥센, 그리고 옥텐을 공단량체로 사용하여 만들 수 있으며 이런 고분자를 LLDPE라고 부른다. 이 외에도 결정성에 영향을 주는 것이 그림 3(C)와 (D) 구조와 같은 tacticity이다. 에틸렌과 프로필렌을 사용하여 합성할 수 있으며 메틸기가 한쪽 방향으로 배열된 것이 불규칙적으로 배열되어 있는 구조보다 결정성이 좋아지고 녹는 온도도 높아진다. 그림 4는 이런 현상에 대한 TREF 용출 프로파일이다. 어택틱(atactic) 폴리프로필렌의 세부 배열 구조는 무질서하기 때문에 상온에서 쉽게 녹는 정도로 결정성이 낮다. 따라서, 상온에서 제일 먼저 용출된다. LDPE는 짧거나 긴 곁가지들이 주사슬에 연결되어 있어 결정성을 낮추는 요인이 되어 낮은 온도에서 용출이 되어 나오는데 곁사슬 또한 분포를 이루기 때문에 용출되는 피크의 분포가 넓어진다. HDPE는 상당히 결정성이 높은 고분자이기 때문에 고온에서 좁은 온도 영역에서 용출되어 나오며 아이소택틱(isotactic) 폴리프로필렌은 모든 메틸 그룹이 한쪽 방향으로 정렬되어 용해도가 가장 낮은 정도로 결정성이

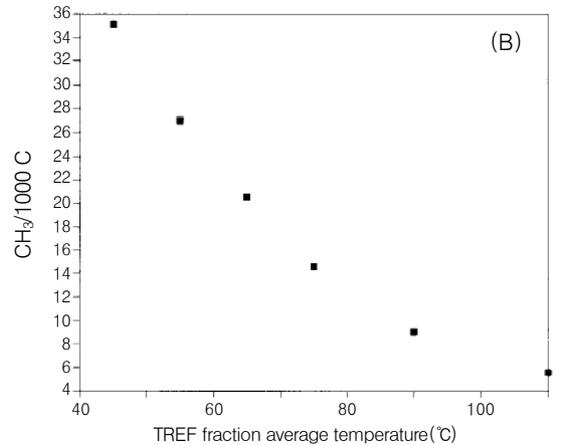
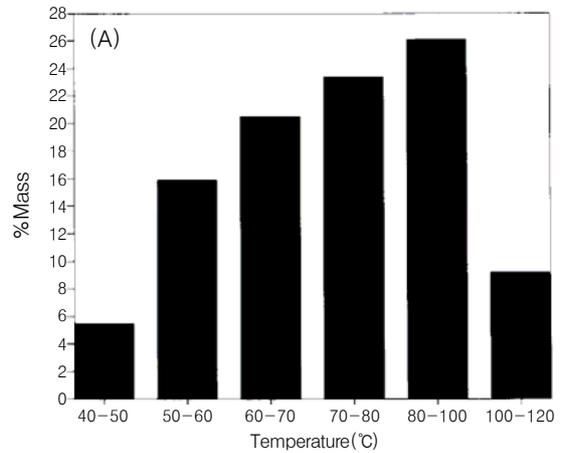


그림 5. (A) LLDPE의 TREF 용출 프로파일과 (B) 각 분액의 짧은 곁가지 함량과 용출 온도와의 관계.

좋기 때문에 HDPE 보다 높은 온도에서 용출되어 나온다. 그러나, 입체규칙성의 결합 때문에 용출되는 온도 범위가 넓어진다. J. Soares 그룹은 TREF 컬럼을 통과하여 용출되는 시료의 분액을 받아 NMR이나 IR 분석을 진행함으로써 다양한 형태의 시료에 대한 연구를 진행하였는데 한 예로 그림 5에서처럼 LLDPE의 짧은 곁가지와 결정성에 관한 연구가 있다. TREF 컬럼의 온도가 증가함에 따라 40도에서부터 용출되는 시료를 대략 10도 간격으로 수집하였다. 그 분액들을 온도 증가에 따른 그래프로 그리면 온도가 증가함에 따라 용출량이 증가하다가 100도가 넘으면 다시 용출량이 감소하는 패턴을 보여준다. 각각의 분액을 <sup>13</sup>C NMR로 측정하여 곁가지 분석을 해보면 곁가지가 많을수록 용출 온도가 낮고, 주사슬의 카본 1,000개당 곁사슬 분포를 보면 4~35개의 곁사슬이 존재함을 알 수 있다.

### 2.3 고온 장 흐름 분획법을 이용한 분석

서론에서 잠시 언급했듯이 분자량 분석을 하는데 있어서 SEC는 상당히 유용한 방법이다. 특히, 서로 다른 특성을 검출할 수 있는 검출기를 여러 개 연결하여 분석할 경우 분자량 분포뿐만 아니라 크기나 고유 점도, 그리고 곁가지에 대한 정보까지 모두 분석할 수 있다.<sup>6</sup> 그러나, SEC 측정은 컬럼을 통과해야 한다는 것 때문에 분자량이 상당히 큰 시료의 경우 분석의 한계가 나타난다. 예를 들어 분자량이 10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup> 이상의 초고분자량이 되면 대부분의 SEC 컬럼의 exclusion 영역이 되어 분자량에 따른 분리가 되지 않는다. 또한, 곁가지가 너무 많

이 생길 형태의 고분자이거나 시료에 microgel이 포함되어 있으면 층진물의 작은 구멍(pore)을 통과하면서 shear degradation이 일어나는데 주입하는 시료의 농도와 유속을 낮춰 최대한 shear degradation 현상을 막을 수는 있지만 농도가 낮아 검출 한계와 분석 시간이 증가한다는 단점이 있다. 따라서, 초고분자량의 시료를 분석하기 위해서 많은 경우 장 흐름 분획법(field flow fractionation(FFF))을<sup>7,8</sup> 사용한다. 1966년 J. Calvin. Giddings에 의하여 처음 이론화된 FFF는 콜로이드, 입자 형태의 물질, 고분자들의 분리 및 크기 분포를 측정할 수 있는 분리 방법들의 포괄적인 명칭으로 FFF용 컬럼이 SEC 컬럼과 달리 정지상이 채워지지 않은 속이 빈 채널이라는 것만 제외하면 시스템의 구성은 SEC와 비슷하다. 펌프로 인해 용매가 컬럼을 통과하는 동안 laminar flow에 수직방향으로 외부에서 채널에 다른 장을 걸어주는데 외부장이 가해지면 채널 내에서 분석 물질들은 누적 벽 쪽으로 이동하고 누적 벽으로부터 분석 물질들이 브라운 확산에 의해 반대로 이동하여 steady-state를 이루게 된다. 입자 크기에 따라 확산 속도가 다르기 때문에 크기 별 분리가 일어나고 입자의 용출 시간은 누적 벽으로부터 떨어져 있는 거리에 의해 결정된다. SEC와 달리 입자가 클수록 이동 속도가 느려 용출 시간이 늦어진다. 장의 종류로는 중력이나 원심력, 자기장, 또는 열이나 수직 방향의 용매 흐름이 있으며 장

의 종류에 따라 FFF를 분류할 수 있다. 최근 들어 분석용 열 장 흐름 분획법과 흐름 장 흐름 분획법을 고온에서 실험할 수 있도록 장치를 구성하여 폴리올레핀을 분석한 사례가<sup>9</sup> 늘고 있다. E. P. C. Mes 그룹에서는 고온 분석용 비대칭 흐름 장 흐름 분획법(HTAF4)과 HTSEC로 초고분자량의 폴리에티렌을 분석하여 결과를 비교하였다(그림 6).<sup>10</sup> HTSEC용 컬럼은 초고분자량 영역의 분리에 초점을 맞춘 mixed bed 폴리스티렌 젤 컬럼 A와 B를 선택하였다. 가장 큰 차이가 크로마토그램의 고분자량 영역에서 피크 모양으로 나타난다. HDPE 120은 LDPE-1을 분석할 때 시스템에 따라 크로마토그램 모양과 분자량을 비교하기 위해 측정된 참고 시료로 세 그래프에서 동일하게 용출 시간이 증가함에 따라 log M이 선형으로 감소하는 모양을 보인다. 그러나 LDPE-1은 적지 않은 양의 초고분자량 시료가 exclusion 영역에 걸려 정지상의 작은 구멍 내로 들어가지 못해 분리가 일어나지 않았기 때문에 대략 24분(mixed A column)이나 22분(mixed B column)에 한꺼번에 용출되어 shoulder 모양으로 나타난다. 분자량에 상관없이 동시에 용출이 되면 표준 물질을 가지고 분자량 계산하는 경우를 비롯하여 광산란 검출기를 이용한 절대 분자량 값을 측정하더라도 결과에 오차가 생길 수 밖에 없다. 반면에 HTAF4를 이용하여 분리한 경우 shoulder 피크가 보이지 않으며 log M을 볼 때  $3 \times 10^8$  정도의 초고분자량 사슬이 소량 존재함을 알 수 있다. 초고분자량의 고분자를 SEC 방법으로 분리할 때 shear degradation을 초래한다는 것은 널리 알려진 사실이다. 유속이나 농도를 조절한다 하더라도 기본적으로 컬럼의 정지상이나 frit, 그리고 inline filter 등 shear degradation을 유발할 수 있는 요인이 많기 때문이다. 그래서, E. P. C. Mes 그룹은 최대한 degradation을 없애기 위해 0.2 mL/min으로 용매를 흘리면서 실험을 하여 일반적인 유속인 1.0 mL/min으로 측정했을 때와 비교하였다. 그러나, 결과를 보면 어느 정도 degradation이 방지되는는 하나 shoulder 피크는 여전히 보이기 때문에 결국 초고분자량의 폴리올레핀을 분석하려면 HTAF4를 사용해야 한다는 것을 입증하였다.

#### 2.4 HPLC 를 이용한 분석

앞 장에서 언급했듯이 폴리올레핀의 조성 분포를 분석하는 방법은 HTSEC를 FTIR과 연계하는 방법과 TREF 방법이 있다. 전자는 구조의 차이 없이 유체역학적 크기가 동일하면 같은 시간에 용출된다는 SEC 방법의 한계 때문에 각각의 화학 조성 분포에 대한 정보가 아니라 각 분액에 포함되어 있는 조성별 함량을 알 수 있고, 후자의 방법은 결정성의 차이를 이용하여 화학 조성에 따라 분리할 수 있지만 결정이 되었다가 다시 녹아서 용출되는 분액을 수집하여 다시 HTSEC와 FTIR 또는 NMR을 통하여 고분자의 분자량과 조성을 확인해야 하기 때문에 시간적인 면에서 분석의 효율성이 떨어지고 비결정성의 고분자에 대해서는 실험할 수 없다는 단점이 있다. 따라서, 조성 분포를 연구할 수 있는 또 다른 분리 방법에 대한 연구가 시작되었는데 일반적인 고분자 분리에 사용되고 있는 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC) 방법을 폴리올레핀 분석에 도입하는 것이다. HPLC는 컬럼의 종류를 달리하면서 고분자를 원하는 특성에 따라 분리한 후, 분리된 시료를 다양한 검출기를 사용하여 분석함으로써 합성 고분자에 존재하는 여러 성질의 분포를 분석하는데 사용된다. 분리 메커니즘에 따라 여러 종류로 분류되는데 유체역학적 크기에 따라 분리하는 메커니즘을 가진 SEC가 그중 하나의 방법이다. 공중합체의 조성 분포, 미세 구조 차이, 말단기 차이 등을 분석하기 위해서는 시료와 정지상 간의 열역학적인 상호작용을 이용해

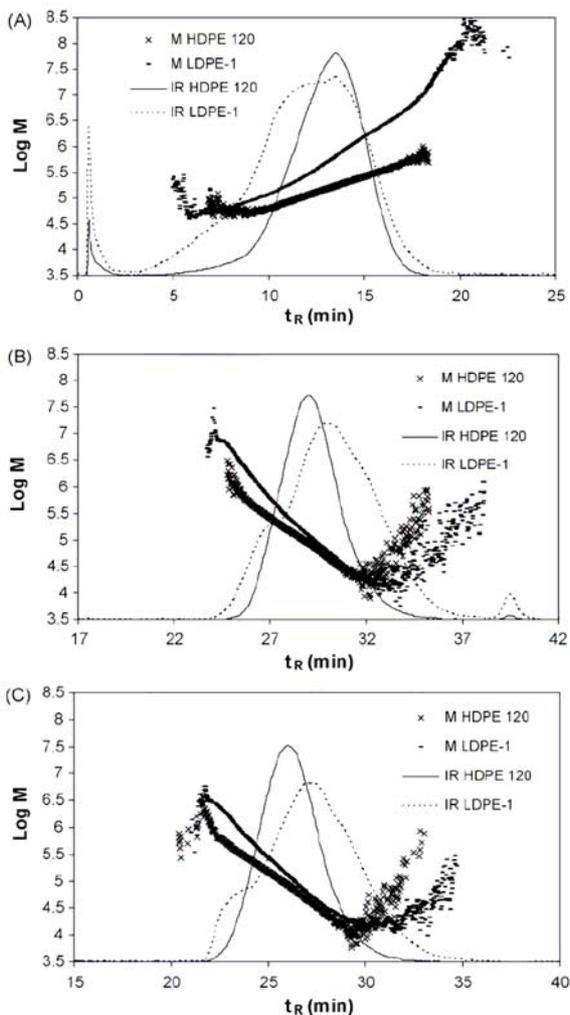


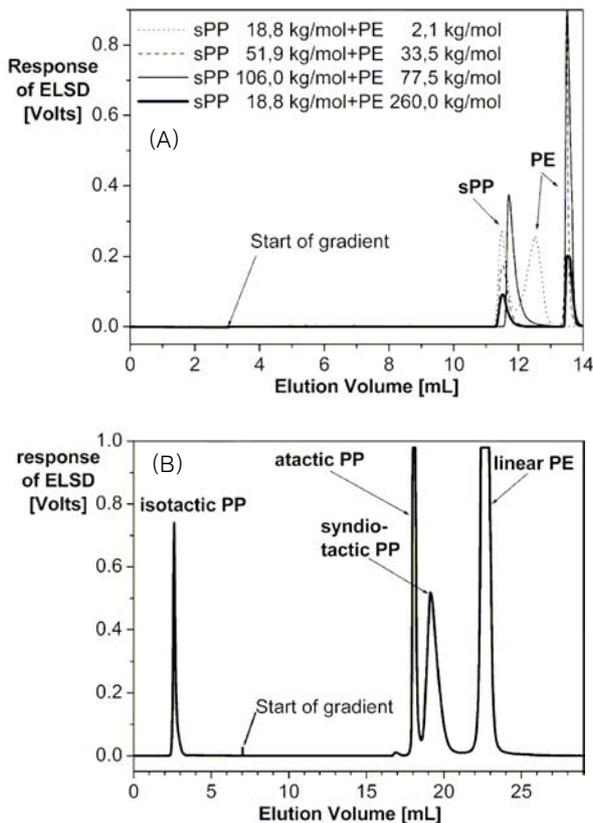
그림 6. LDPE-1와 HDPE 120의 크로마토그램과 분자량 분포 그래프. (A) HTAF4, (B) HTSEC mixed A columns, (C) HTSEC mixed B columns.

서 분리하는 것이 효과적이다. HPLC가 발전한 역사에 비해 폴리올레핀 분석에 적용되지 못했던 것은 (1) 폴리올레핀이 고온에서만 녹는다는 것과, (2) 고온용 HPLC 전용 장비가 없었고, (3) 폴리올레핀이 정지상과 어떤 상호작용을 할 수 있는지에 대하여 연구된 적이 없었기 때문이다. 최근에 Pasch와 Paukerry, 그리고 Lehtinen 그룹이 폴리올레핀을 HPLC에 적용하기 위한 연구를 진행하고 있는데 폴리스티렌처럼 상용 고분자와 폴리올레핀 혼합물 분리에<sup>11</sup> 성공함과 더불어 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합물 분리와 공중합체의 분석 결과를<sup>12</sup> 보고하였다. 또한, Pasch 그룹은 폴리프로필렌을 입체 규칙성(tacticity)에 따라 성공적으로 분리하였다.<sup>13</sup> 다공성 구면 입자로 구성된 Hypercarb 컬럼을 사용하였는데 이 컬럼은 저분자량 화합물 분리에 사용되던 것으로 실리카나 고분자를 기본으로 하는 정지상 컬럼과는 다르게 입체 효과에 의한 선택적 분리 거동을 보이는 특징이 있다. 이 컬럼을 폴리올레핀에 적용한 것이 **그림 7**이다. 분자량은 다르지만 동일한 입체 규칙성을 가진 폴리올레핀 혼합물을 컬럼에 주입하면 (**그림 7(A)**) 분자량에 따라 용출 시간의 영향을 받기는 하지만 주로 입체 규칙성에 의해 분리되는 것을 보여준다. 교대 배열, 동일 배열, 그리고 혼성 배열된 폴리프로필렌과 선형 폴리에틸렌 혼합물을 주입한 결과(**그림 7(B)**) 폴리프로필렌이 입체 규칙성에 따라 분리되어 용출되고 마지막에 선형 폴리에틸렌이 용출되었다. Findenegg와 Liphard가 C<sub>16</sub>~C<sub>32</sub>의 알칸 사슬이 흑연에 흡착하는 것에 대해 연구한 결과에 따르면<sup>14</sup> 선형으로 긴 알칸 사슬이 흑연 표면에 평행하게 정렬되어 흡착되고, side group이 주사슬에 생기면 입체 장애때문에 조밀하게 쌓

이지 못해 흡착 정도가 낮아진다. 이런 현상이 고분자 사슬에도 적용되어 입체 장애가 많은 구조일수록 정지상에 흡착되지 못하여 용출 시간이 빠르고 선형인 폴리에틸렌의 경우 가장 마지막에 용출되는 것이다. 또한, 흡착 에너지가 고분자 구조에 따라 다르기 때문에 동일 배열 폴리프로필렌은 1-decanol 100%에서 등용매 용리가 가능하나 나머지 고분자들은 100% 1,2,4-trichlorobenzene으로 시간에 따라 용매 기울기를 해야 용출될 수 있다. HPLC로 폴리올레핀의 구조에 따른 분리 조건을 확립하는 일이 남아있지만, 이 연구 결과로 보면 HPLC로 TREF 못지 않은 분석 결과를 줄 수 있을 것이라 기대가 된다. 더군다나 분석 시간이 짧아 TREF보다 효율적이라 할 수 있겠다.

### 2.5 2DLC 시스템을 이용한 정밀 분석

앞서 설명한 분석법들을 가지고 조성에 따라, 또는 분자량에 따라 폴리올레핀을 분석할 수 있었다. 또한, 초고분자량의 폴리올레핀도 HTAF4 분석법을 통하여 degradation 없이 분석하는 방법을 소개하였다. 그러나, 촉매 기술이나 multiple reactor technology 같은 제조 방법이 발달하면서 세밀하게 디자인된 폴리올레핀을 정밀 분석하기 위해서는 분자량 분포에 따라서 조성 분포가 어떻게 변하는지 혹은 분자량에 따라 공단량체가 어떻게 연결되어 있는지 등 서로 다른 관계의 분석 결과를 연결해서 해석해야 할 필요가 있다. 이런 심층 분석에 대한 요구는 고분자의 응용성이 확대되고 미세한 차이를 해석해야 할 때 특히 증가한다. 따라서, 이번 장에서는 서로 다른 분석 결과를 보여주는 방법들을 직렬로 연결하여 두 가지 분포를 한 번에 측정할 수 있는 2차원 분석 방법을 소개하고자 한다. 다차원 분리 방법은 단백질과 같은 바이오물질의 분리에서 흔히 사용하는 것으로 크로마토그래피와 전기영동법을 질량분석법과 연결하여 분석하는 방법이 보편적이다. 최근 들어서는 다차원 분리 분석법이 합성 고분자의 분석에 적용되고<sup>15</sup> 있는데, 예를 들면 HPLC의 방법 중 하나인 입체 조건 크로마토그래피(liquid chromatography at critical condition)와 SEC를 연결하여 poly(methyl methacrylate)의 말단기와 분자량 분석을 동시에 하거나 IC(interaction chromatography)와 SEC를 연결하여 음이온 중합한 PS-*b*-PI를 커플링시켜 합성한 PS-*b*-PI-*b*-PS의 삼블록 공중합체를 PS 전구체와 이블록 공중합체, 그리고 삼블록 공중합체로 분리한 사례가 있다. 폴리올레핀의 다차원 분석을 위해 Monrabal 그룹은 TREF와 HTSEC를 연결하여<sup>16</sup> 화학 조성별로 분리된 분액이 HTSEC 시스템으로 자동 주입되도록 하였다(**그림 8**). 폴리올레핀을 고온에서 TREF 시스템의 용기에 녹인 후 일정 액을 시린지 펌프를 이용하여 TREF 컬럼으로 주입한다. 이후 TREF 시스템의 온도를 낮추며 컬럼 내에서 폴리올레핀의 결정화를 유도하게 된다. 이때, injection valve는 “load” 상태이다. 고분자의 결정화가 이뤄지는 동안 GPC 시스템에서는 대기 상태로 유지되던 유속을 일반 GPC 분석 조건 수준으로 올리게 되고, 안정화 상태를 만들어준다. 결정화된 고분자를 결정성에 따라 분리하기 위해 TREF 컬럼 온도를 단계적으로 올리는데, 한 단계 온도를 올림으로써 녹게 되는 일부분의 고분자는 injection valve를 “injection” 상태로 함으로써 GPC 컬럼으로 보내게 된다. 그 후 다시 “load” 상태로 바꾸어 TREF 컬럼에는 용매가 흐르지 않고 온도만 한 단계 더 올라가게 만들어준다. 그리고, TREF 컬럼에서 고분자의 일정 부분이 녹는 동안 GPC 컬럼으로 들어간 고분자는 분자량에 따라 분리된 후 FTIR 검출기를 통하여 검출된다. 이 과정이 반복됨으로써 TREF 컬럼에서 결정성에 따라 고분자가 분리되어 녹아 나오면 GPC 컬럼으로 흘러 들어가 분자량 측정이 되는



**그림 7.** HPLC로 분리한 폴리올레핀 혼합물의 크로마토그램. (A) 교대 배열 폴리프로필렌과 선형 폴리에틸렌 혼합물, (B) 입체 규칙성이 다른 폴리프로필렌과 선형 폴리에틸렌 혼합물.

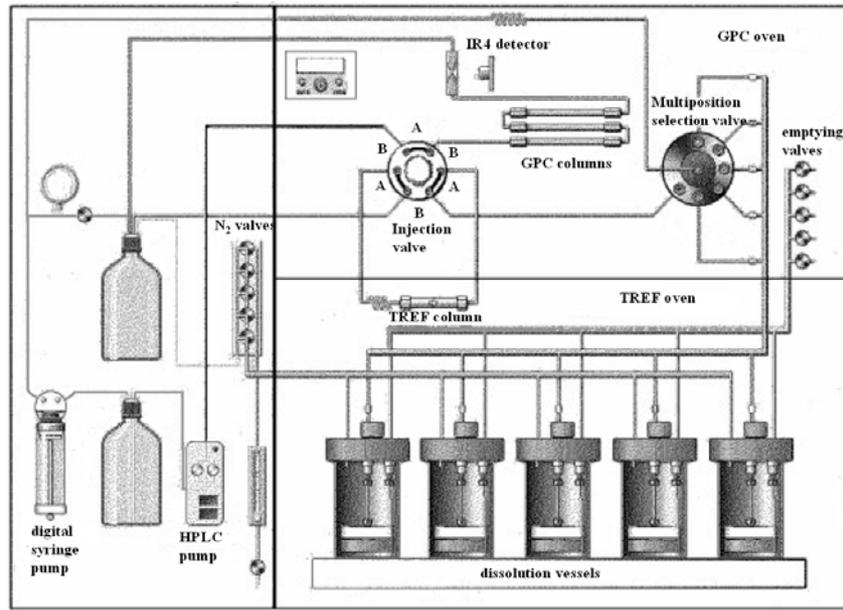


그림 8. TREF X HTSEC의 2차원 분리 장치 그림.

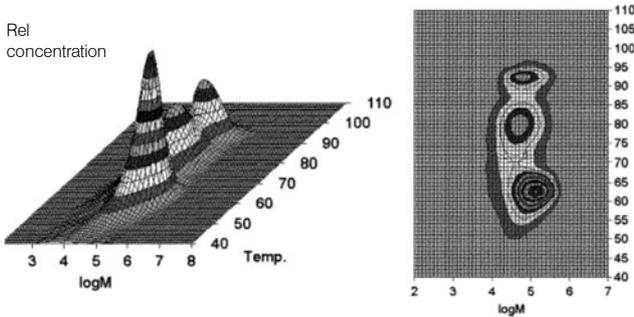


그림 9. Multiple reactor 폴리에틸렌 시료의 3차원(왼쪽)과 2차원(오른쪽) 그래프.

것이다. 이 분리 방법으로 multiple reactor 방법으로 제조된 폴리에틸렌 시료를 분석한 결과가 그림 9에 보여진다. 짧은 끝가지가 많이 형성되어 있는 고분자 시료가 낮은 온도(55~70도)에서 용출되었다. 그러나 결정성이 낮아도 더 높은 온도에서 용출된 나머지 고분자들보다 분자량이 큰 것을 알 수 있다. 세 가지의 화학 조성이 다른 고분자가 섞여 있지만 전체적으로 분자량 분포에 대해서만 고려한다면 분자량이 비슷하여 GPC만 측정했을 땐, 고분자량 쪽에 shoulder가 약간 보이는 unimodal한 그래프를 얻게 된다. 이 2차원 분석 방법은 메탈로센 폴리에틸렌 혼합물이나 LLDPE 등 다양한 형태에 적용되어 화학 조성 분포에 따른 분자량 변화를 분석하였다.

### 3. 결론

본 내용은 폴리에틸렌을 분석할 수 있는 크로마토그래피 방법에 대해 사례 중심으로 간단히 소개하였다. 분자량 분포를 측정하기 위해서는 HTGPC나 HTAF4 분리 방법을 선택하고 FTIR이나 NMR을 통하여 조성 함량을 측정할 수 있다. 또한, 화학 조성에 따른 분리를 하고자 한다면 TREF나 HPLC 방법을 선택하여 결정성 또는 입체 규칙성에 따라 분리, 그 분포를 측정할 수 있다. 그리고, 서로 다른 분리 메

커니즘을 연결하여 다차원 분석을 하면 분자량 분포와 조성 분포를 모두 측정할 수 있다. 폴리에틸렌은 많은 응용성을 가지고 있는 재료이며 합성 조건에 따라 분자량뿐 아니라 구조의 변화가 다양한 만큼 분석 방법에 대한 연구가 더 활발히 진행될 것이라 기대된다.

### 참고문헌

1. L. Verdurmen-Noel, L. Baldo, and S. Bremmers, *Polymer*, **42**, 5523 (2001).
2. P. Tacks, S. Bremmers, and E. Gelade, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **6**, 147 (2000).
3. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, Chaps.12 and 13 (1953).
4. B. Wunderlich, *Macromol. Phys.*, Academic Press, New York, vol.3, chaps. 8 and 10 (1980).
5. J. B. P. Soares and A. E. Hamielec, *Polymer*, **36**, 1639 (1995).
6. P. M. Cotts, Z. Guan, E. McCord, and S. McLain, *Macromolecules*, **33**, 6945 (2000).
7. J. J. Gunderson and J. C. Giddings, *Anal. Chem. Acta*, **189**, 1 (1986).
8. G. Stegeman, A. C. van Asten, J. C. Kraak, H. Poppe, and R. Tijssen, *Anal. Chem.*, **66**, 1147 (1994).
9. M. E. Schimpf, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **25**, 2101 (2002).
10. E. P. C. Mes, H. de Jonge, T. Klein, R. R. Welz, and D. T. Gillespie, *J. Chromatogr. A*, **1154**, 319 (2007).
11. L. C. Heinz, T. Macko, H. Pasch, M. S. Weiser, and R. Mülhaupt, *Int. J. Polym. Anal. Char.*, **11**, 47 (2006).
12. A. Albrecht, L. C. Heinz, D. Lilge, and H. Pasch, *Macromol. Chem.*, **257**, 46 (2007).
13. T. Macko and H. Pasch, *Macromolecules*, **42**, 6063 (2009).
14. G. H. Findenegg and M. Liphard, *Carbon*, **25**, 119 (1987).
15. K. Im, S. Ahn, and T. Chang, *Polym. Sci. Tech.*, **18**, 270 (2007).
16. A. Ortin, B. Monrabal, and J. Sancho-Tello, *Macromol. Symp.*, **257**, 13 (2007).