

GPC/SEC분석의 원리 및 응용(I)

이 범 재 · 박 태 호 · 조 창 기

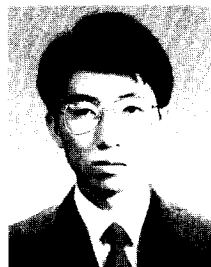
1. 서 론

고분자(polymer)의 성질은 그 화학적인 구조와 조성뿐만 아니라 분자량 및 분자 크기에 크게 좌우된다. 많은 천연 및 합성 고분자 물질을 각기 다른 크기와 분자량을 가지는 집합체로서 어떤 분포를 가지며, chain branching과 공중합체(copolymer) 구조를 가진 수도 있다. 이러한 분자적 특성 요인들은 고분자제품의 최종적인 가공 및 제반 물성을 즉, 경도(hardness), 인장강도(tensile strength), 신율(elongation), 점탄성(viscoelasticity), 충격강도(impact strength), 마모성(abrasion resistance), 용융점도(melt viscosity) 및 용해도(solubility) 등에 큰 영향을 준다. 그러므로 생산되는 제품과 원료의 특성과야 및 품질관리를 위해서는 분자량, 분자량 분포를 빠르고 정확하게 분석해야하며, chain branching등과 같은 고분자 구조(architecture)에 대한 이해가 필요하다.

고분자의 분자량을 측정하는 실험방법으로는 용액점도(solution viscosity), 광산란(light scattering) 및 막 삼투압(membrane osmometry), VPO(vapor pressure osmometry) 등과 같은 colligative property 측정법들이 쓰여지고 있다. 그러나 이 방법들로부터는 단지 전체 고분자 시료의 평균 분자량 값만이 얻어진다.

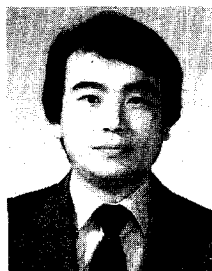
고분자의 분자량 분포를 알기 위해서는 분별 침전법(fractional precipitation)이 있으나 오랜 분석 시간과 부정확한 분리 등의 문제점을 가지고 있다. 현재 가장 실용적인 방법으로서 size exclusion chromatography(SEC) 또는 gel permeation chromatography(GPC)가 유용하게 이용되고 있다.¹⁻⁶

GPC/SEC 기술은 1960년대 초 Dow Chemical사의 J. C. Moore⁷에 의해 개발되었으며 1963년 Waters에 의해 HPLC 기술로 발전되어 현재에 이르고 있다. 근래 새로운 고분리능 충전제, 검출기 및 컴퓨터를 이용한 결과 처리장치(data processing system)의 발전과 1978년 고온용 GPC/SEC시스템의 출현으로 보다 광범위한 고분자 유형의 분석이 가능하게 되어 GPC/SEC의 응용 범위를 더욱 넓혀가고 있다. 특히 고감도 multiple 검출기가 부착된 새로운



박태호

1990 서울대 화학과(B.S.)
1992 포항공대 화학과(M.S.)
1992~ (주)리키고분자연구소
현재



이범재

1977 서울대 공업화학부 졸업(B.S.)
1982 충남대 화학과 졸업(M.S.)
1991 The Univer. of Akron,
고분자학과(Polymer science)
(Ph.D.)
1977~ (주)방과화학연구소, 산업연구소
현재



조창기

1978 서울대 공업화학부(B.S.)
1980 한국과학기술원 화학과(M.S.)
1988 Virginia Polytech. (Ph.D.)
1991~ (주)리키고분자연구소
현재

Principles and Application of GPC/SEC

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

SEC 시스템이 개발되어 분자량, 분자량 분포 및 고분자 크기에 관한 좀더 다양하고 신뢰도가 높은 정보를 제공하고 있다. 이러한 GPC/SEC 기술은 플라스틱 산업 분야에서 고분자의 분자량 분포 측정 방법으로 공인되어 ASTM에 의해 채택되고 있다(ASTM D3536-76, D3016-78, D3593-80).

본문에서는 전편으로서 SEC 시스템의 원리, 기기 구성, 분석 방법 및 최근 개발 동향에 대하여 총론적으로 기술하고, 이어서 다음호에 게재될 후편에서는 실제 고분자 분석에 있어서의 응용 예를 고찰하고자 한다.

2. GPC/SEC의 원리

GPC/SEC는 용액상에서 분자들의 효율적 크기(effective size)와 모양에 따라 혼합물 시료중의 각 성분을 분리시키는 기술이다. 이는 액체 크로마토그래피(LC)의 일종으로서, 사용되는 이동상 용매의 종류에 따라 유기용매를 사용할 때에는 gel permeation chromatography(GPC), 수용액을 많이 사용하는 생체 고분자(biopolymer) 연구분야에서는 gel filtration chromatography(GFC)로 일컬어져 왔다. 그러나 고압에서 일정한 유량을 유지할 수 있는 펌프의 개발로 인하여 고속, 고성능화된 High Performance Liquid Chromatography(HPLC)가 출현한 이후에는 SEC와 GPC는 서로 혼용되어 불리어지고 있다. 근래 이 분야 종사자들은 이와같은 모든 분자량적 크기에 따른 분리 기술을 SEC로 부르기를 선호하고 있다.

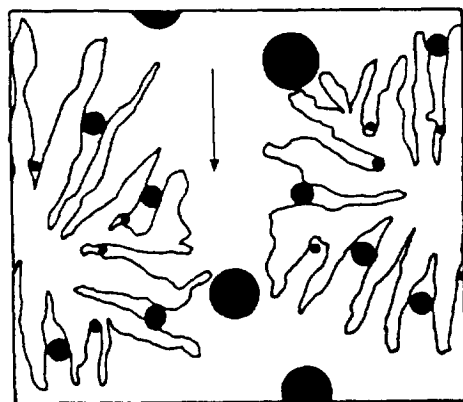
HPLC는 펌프를 사용하여 이동상인 액체 용매를 일정한 유속으로 흘러보내면서 이동상에 용해되어 있는 혼합물을 고분리능을 가진 충전제(고정상)가 충전되어 있는 컬럼을 통과시켜 각 성분을 신속하게 분리, 용출하고 검출하는 방법이다. 이때 시료의 각 성분이 고정상과 이동상에 물리화학적 작용으로 다르게 분포되는 현상을 이용한다. 이러한 HPLC는 선택하는 상호작용의 종류에 따라 흡착(adsorption) 크로마토그래피, 분배(partition) 크로마토그래피, 이온 교환(ion-exchange) 크로마토그래피 및 겔 침투(gel permeation) 크로마토그래피 네 종류로 나누어지며, 각 분리방식에 따라 사용되는 컬럼내의 충전제 종류와 이동상이 다르다. HPLC에 관한 자세한 내용 및 원리에 대해서는 여러 수준의 문헌 및 관련서적을 참고하기 바라며, 여기서는 GPC/SEC에 관해 간단히 기술하고자 한다.

GPC/SEC는 컬럼내의 고정상으로서 다공성 겔을 사용하고 있다. 이는 다른 HPLC 컬럼과는 다르게 시료와 고정상 표면과의 상호작용이 없으므로 단지 분자 크기별로 분리 용출시킬 수가 있다. 컬럼의 충전제로는 주로 다공성 silica와 가교 폴리스티렌 겔 등이 많이 쓰이고 있으며, 작은 다공 크기(pore size)는 여러가지로 조절이 가능하다.

GPC/SEC의 분리 기능은 고분자 시료가 용액내에서 차지하는 효과적 크기(effective size)에 따라서 다공성 겔 내부에 머무를 수 있는 시간(retention time)의 차이에 기인한다. 다공성 겔 내부로 들어갈 수 없는 크기가 큰 고분자 성분은 겔 주변을 신속하게 통과하여 컬럼에 머무르지 않고 배제(exclusion) 되어 용출되며, 보다 작은 크기를 가지는 고분자 시료는 상대적으로 오래 머무를 수 있어 나중에 분리 용출된다. 배제되는 분자의 크기는 다공성 겔의 pore size에 따라 변화시킬 수 있다. 그림 1은 여러가지 분자량을 가지는 고분자가 섞여 있을 때 컬럼을 통과하면서 그 크기별로 분리되는 과정과 이것이 검출기에 검출되었을 때 얻어지는 대표적인 크로마토그램을 보여주고 있다.

SEC의 분리 과정에서 이동상 용매가 컬럼 내부에서 차지하는 부피는 충전제 이외의 부피(void volume, V_0)와 다공성 겔 내부의 작은 구멍들의 부피(V_i)의 합이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 고분자 혼합물 시료는 분자 크기에 따라 용출 부피 V_0 와 $V_0 + V_i$ 사이에서 분리될 것이다. 다공성 겔에 침투할 수 있는 어떠한 작은 분자크기의 성분이라도 용출부피 $V_0 + V_i$ 까지는 모두 용출된다. V_0 및 V_i 는 주어진 컬럼 종류에 따른 상수이므로 분석시의 유속(flow rate)으로부터 총 분석 소요 시간을 예측할 수 있다. 여러 개의 컬럼을 사용할 때는 컬럼 수 만큼 전체 분석 시간이 길어진다.

Cross sectional view of porous particle



Idealized GPC chromatogram

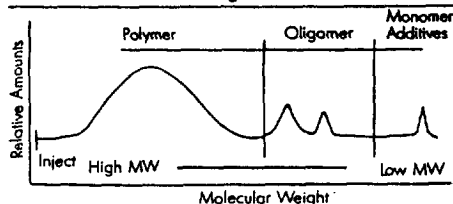


그림 1. GPC/SEC의 분리 mechanism.

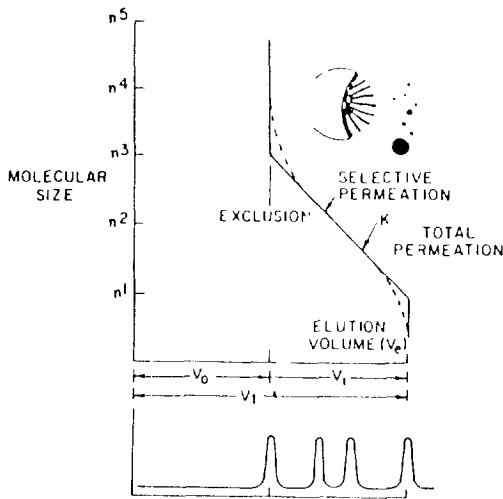


그림 2. GPC/SEC의 permeation process.

고분자: 용액상에서 어떤 입자의 유체 역학적 부피(hydrodynamic volume, V_h) 즉, 효과적 크기를 가짐(즉, V_h 는 고분자의 유형, 분자량 및 모양에 관계된다. 유체 역학적 부피는 고분자가 가지는 고유점도($[\eta]$)와 분자량(M)의 곱에 비례한다.⁸

$$V_h \propto [\eta] \cdot M \quad (1)$$

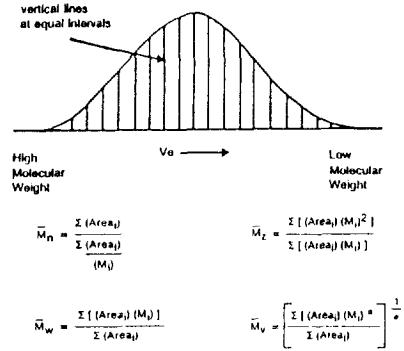
또한 고유점도는 분자량과 관계가 있고, Mark-Houwink 식에 따르면 다음과 같다.

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (2)$$

K 와 a 는 어떤 분자량 범위에서 고분자 종류, 용매, 및 온도 등에 따른 고유상수이다. a 는 0에서 1 사이의 값을 가지며 고분자 chain의 모양과 유연성에 따라 달라진다. 위식들로부터 V_h 는 같은 분자량을 가지는 고분자라도 용매에 따라 다른 값을 가지는 것을 알 수 있으며, 이는 고분자 연쇄 구조에도 영향을 받는다. 여기서 중요한 것은 같은 GPC/SEC 분석에서 용출 부피(elution volume, V_e)는 시료의 V_h 에 비례하므로(식 3), 같은 용출 부피에서 분리된 성분이라도 고분자 성질에 따라 실제 분자량이 다르다는 것이다.

$$V_h \propto f(\text{elution volume}) \quad (3)$$

일반적으로 분자량이 알려진 표준 물질로부터 용출부피에 따른 분자량의 검정곡선(calibration curve)을 구한 다음 이로부터 시료의 분자량을 계산한다. 그림 3에 GPC/SEC 크로마토그램으로부터 수평균 분자량($\langle M_n \rangle$), 중량평균 분자량($\langle M_w \rangle$), Z 평균 분자량($\langle M_z \rangle$) 및 점도 평균 분자량($\langle M_v \rangle$)을 계산하는 방법을 나타 내었다.



Mark-Houwink Equation: $[\eta] = K (M_v)^a$

where:

- Area_i = The area of the i th slice
- M_i = The molecular weight of the i th slice
- a = A constant with typical values ranging from 0.50 to 1.0 (Mark-Houwink Exponent)
- K = A constant with typical values from 50×10^{-6} to 1000×10^{-6} in the units of deciliters / gram.

그림 3. GPC/SEC에서의 분자량 계산 방법.

3. GPC/SEC의 기기 구성 및 분석 방법

3.1 기기 구성

GPC/SEC 기기는 일반적으로 HPLC와 기본적으로 동일한 구성으로 이루어졌으며 다만 분리용 컬럼과 검출기에서의 응용상에 차이가 있다. 그림 4는 GPC/SEC의 기기 구성에 대하여 간략하게 나타낸 것으로서 이동상을 공급하는 용매 전달 장치(solvent delivery system), 시료주입기(injector), 시료를 분리하는 컬럼(column), 분리된 시료를 검출하는 검출기(detector) 및 data를 받아들이며 계산하는 컴퓨터 장치(data processing system) 등 크게 다섯 부분으로 이루어져 있다. 이외에도 사용자의 편의 및 분석 목적에 따라 다른 부속 장치를 부착할 수 있다.

용매 전달 장치에서 중요한 것은 유속을 시료의 점도와 무관하게 정확하고 재현성 있게 이동상을 공급할 수 있어야 한다. 기기 사용의 목적이 분석 또는 분리인가에 따라 시료주입기 및 컬럼의 크기와 종류가 결정된다. 컬럼으로부터 분리된 고분자 시료용액의 농도를 결정해주는 검출기로서 굴절률 검출기(differential refractometer)와 UV-Vis spectrophotometer 검출기가 가장 많이 쓰인다. 이외에도 분래에 모세관 점도계(capillary viscometer) 검출기와 광산란(light scattering) 검출기가 개발되어 실용화되고 있

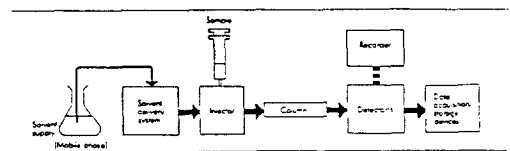


그림 4. 대표적인 GPC/SEC 시스템의 기기 구성도.

는데, 이들은 RI 검출기 등과 같은 농도 검출기와 함께 on-line으로 사용하여 신뢰도가 높은 절대 분자량의 측정과 chain branching 등의 고분자 구조를 분석하는데 기여하고 있다.

3.2 컬럼 및 이동상

GPC/SEC로 시료를 분석하려면 먼저 그 시료에 알맞는 용매와 적당한 범위의 pore 크기를 가지고 있는 컬럼을 선택하여야 한다. GPC/SEC용 컬럼과 용매들을 현재 시판되고 있는 제품을 중심으로 소개하고자 한다. GPC용 컬럼은 충전제 재질, 분리가능한 분자량 범위 즉 pore 크기, 충전제 입자 크기 및 충전 용매에 따라 다양하다.

소수성(organic) 시료분석용 컬럼은 주로 가교 styrene-divinylbenzene 겔 충전제를 사용하며, 현재 컬럼 제조 기술이 발전되어 저분자량 측정용 고분리능 컬럼(Waters Styragel HR, Waters Ultrastaygel, Shodex K series, Phenomenex Phenogel 등), 고온용 컬럼(Waters Styragel HT, Shodex A series 등), 초고분자량 측정용(Waters Styragel HMW 등) 및 분취용(preparative) 컬럼등이 개발되어 있다. 특히 고온용 컬럼은 상업적으로 중요시되는 engineering plastic과 polyolefin의 분자량 분석에 매우 유용하다.

지용성 시료 분석에 사용되는 이동상 용매는 비점이하의 온도에서 시료를 완전히 녹일 수 있는 것이어야 한다. 각 용매의 사용 최적 온도를 표 1에 나타내었다. 여기서 극성을 가진 고분자를 분석할 때 사용하는 DMF, m-cresol 등 극성 용매에서는 이동상 변형제로서 0.02~0.05 M LiBr을 첨가함으로써 흡착 효과로 인한 band broadening 현상을 최소화 할 수 있다. 또한 95~100°C 이상의 고온 분석에서는 산화 방지제인 4,4'-thiobis(6-t-butyl-3-methylphenol)을 넣어 분석 중 열분해되는 것을 방지한다.

수용성 시료 분석용 컬럼은 재질이 다공성 silica에 ether를 결합시킨 것이 쓰여왔으나, 근래에는 가교 methacrylate 겔(Waters Ultrahydrogel, Shodex KB-800 series 등)과 친수성 hydroxylated polyvinylalcohol 겔(Shodex Q-800 series 등)이 개발되어 시판되고 있다. Waters Ultrahydrogel series는 cationic, anionic, amphoteric polymer, oligomer, oligosaccharide, polysaccharide 등의 분석에 사용되며 pH 범위는 2~12이다. Shodex사의 OHpak HB 800 series는 수용성 고분자뿐만 아니라 protein 및 enzyme 분리에 유용하다. 충전물의 음이온성과 비슷한 음이온을 지닌 수용성 고분자를 분석할 때 가장 문제가 되는 것은 이온배제 효과로서 같은 전하를 가진 충전물의 pore에 시료가 반발하여 침투하기 어려워지는 현상이며, 이 결과로 컬럼내 고분자 시료의 머무름 시간이 감소할 뿐만 아니라 분자량 분포도 커진다. 이때는 작은 분자량의 전해질인 ammonium salt 또는 계면 활성제(0.1 M) 등을 첨가함으로써 해결할 수 있다. 여러가지 고분자 유형에 적

표 1. GPC/SEC 용매의 사용 최적 온도

용매의 종류	최적온도(°C)
dichloromethane	20
chloroform	40
THF	45
pyrrolidone	60
toluene	75
M-methyl pyrrolidone	85
N,N'-dimethylformamide	85
N,N'-dimethylacetamide	85
o-xylene	90~110
m-cresol	100
DMSO	100
o-dichlorobenzene	125~145
o-chlorophenol	130~140
1,2,4-trichlorobenzene	130~145

합한 용매와 분석 온도를 표 2에 나타 내었다.

3.3 검출기(detector)

3.3.1 굴절율(RI) 검출기

분리된 시료의 농도 검출기로는 굴절율(RI) 검출기와 UV/VIS 검출기 등이 있다. RI 검출기의 원리는 sample cell과 reference cell의 굴절율 차이를 측정하는 것으로, 고분자 시료의 농도가 굴절율 차이와 비례하는 원리를 이용한다. 즉,

$$\Delta n = kc \quad (4)$$

여기서, Δn = sample cell과 reference cell 사이의 굴절율 차이

c = 검출기 cell 내의 고분자 용액 농도

k = 비례 상수

굴절율 차이를 높은 감도로 검출하도록 고안된 것이 dual element photodiode이다. 이와같은 RI 검출기의 장·단점은 다음과 같다.

· 장점

- 1) 모든 고분자 시료에 대하여 사용 가능하다.
- 2) 기기의 작동 방법 및 유지가 쉽다.

· 단점

- 1) 다른 농도 검출기에 비하여 농도에 대한 감도가 낮다.
- 2) 온도, 압력 변화 등 분석 조건 변화에 너무 민감하다.
- 3) 농도 이외에 고분자의 다른 특성들(분자량, 공중합체 조성 등)에 따라 굴절율이 변화될 수 있다.

3.3.2 UV/Vis spectrophotometer 검출기

UV/VIS 검출기는 시료 중의 chromophoric group의 흡광도를 측정하여 Beer-Lambert 법칙에 의하여 농도를 측정하는 것으로 GPC/SEC 뿐만 아니라 HPLC에서도 많이 사용된다. 즉,

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)lc \quad (5)$$

여기서, $A(\lambda)$ = 파장(λ)에서의 absorbance

표 2. 여러가지 고분자들의 GPC/SEC 분석 조건

Polymer	Solvent	GPC at C	Polymer	Solvent	GPC at C
ABS	N,N-Dimethylformamide	100	Polydextrans	Water	70
Alkyd resins	Tetrahydrofuran	35	Polyesters	N,N-Dimethylformamide	80
Asphalt ²⁾	Trichlorobenzene	135		m-Cresol	100
Asphaltenes ²⁾	Trichlorobenzene	135		Hexafluoroisopropanol	40
Buna N	Toluene	80	Polyethylene	Trichlorobenzene	135
Carboxymethylcellulose	water	80		o-Dichlorobenzene	140
Cellulose ³⁾	Dimethylsulphoxide	80	Polyethylene oxide	Water	70
Cellulose esters	Tetrahydrofuran	35	Polyethylene terephthalate	N,N-Dimethylformamide	80
Coalliquids ²⁾	Trichlorobenzene	135		m-Cresol	100
Coal tar ²⁾	Trichlorobenzene	135		Hexafluoroisopropanol	40
Elastomers	Toluene	80	Polyglycols	Water	70
Epoxy resins ¹⁾	Tetrahydrofuran	35	Polysoprene	Toluene	80
EPDM	Trichlorobenzene	135	Polymethylmethacrylate	Tetrahydrofuran	35
EPR	Trichlorobenzene	135	Polyolefins	o-Dichlorobenzene	140
Gelatins ³⁾	Water	80		Trichlorobenzene	135
	Dimethylsulphoxide	80	Polyolefin copolymers	o-Dichlorobenzene	140
Hot melt adhesives	Trichlorobenzene	135		Trichlorobenzene	135
Lignins ³⁾	Tetrahydrofuran	35	Polypropylene	o-Dichlorobenzene	135
	Dimethylsulphoxide	80		Trichlorobenzene	135
	Water	80	Polysaccharides	Water	80
Melamine	Hexafluoroisopropanol	40		Dimethylsulphoxide	80
Nylon	m-Cresol	100	Polystyrene	Tetrahydrofuran	35
	Hexafluoroisopropanol	40	Polyurethanes	N,N-Dimethylformamide	100
Paper pulp ³⁾	Dimethylsulphoxide	80	Polyvinylacetate	Tetrahydrofuran	45
	Water	80	Polyvinylalcohol	Water	80
	Trichlorobenzene	135	Polyvinylchloride	Tetrahydrofuran	30
Pitch ²⁾	Trichlorobenzene	135	Polyvinylidene	N,N-Dimethylacetamide	100
Phenolic resins ¹⁾	Tetrahydrofuran	35	Polyvinylpyrrolidone	Water	80
Phenolics ¹⁾	Tetrahydrofuran	35		N-Methylpyrrolidone	80
Photoresists	Tetrahydrofuran	35	SBR	Toluene	80
	N,N-Dimethylformamide	80	Silicones	Tetrahydrofuran	35
	m-Cresol	100		Toluene	80
Polyacrylamides	Water	85	SBR	Toluene	80
Polyacrylates	Water	80	Silicones	Tetrahydrofuran	35
	N,N-Dimethylformamide	100		Toluene	80
Polyacrylic acid	Water	80	Starch ³⁾	Water	80
Polyacrylonitrile	N,N-Dimethylformamide	100		Dimethylsulphoxide	80
Polyamides	m-Cresol	100		N,N-Dimethylformamide	100
	Hexafluoroisopropanol	40	Urea-formaldehyde resins	Hexafluoroisopropanol	40
Polybutadiene	Toluene	85	Viton	Tetrahydrofuran	35
Polybutadiene carboxylated	Tetrahydrofuran	35		Toluene	80
Polycarbonate	Tetrahydrofuran	35	Waxes	Trichlorobenzene	135
			Waxes, microcrystalline	Trichlorobenzene	135

l = cell path length

c = 용액 농도

현재 3가지 유형의 UV-Vis 검출기가 사용되고 있다.

1) 단일 파장 UV-Vis 검출기

2) 연속 가변 파장 UV-Vis 검출기

3) Diode-array UV-Vis 검출기⁹: 각 용출 시간에 따른 시료의 전체 UV-Vis spectrum을 제공 UV/VIS 검출기의 장·단점을 살펴보면 다음과 같다.

· 장점

1) Chromophoric group의 종류에 따라 RI 검출기보다 10~50배 이상의 높은 감도를 갖고 있다.

2) 굴절을 검출기에서 피할 수 없는 용매의 peak가 나오지 않아서 고분자 시료에 소량 포함되어 있는 저분자량의 첨가제 및 oligomer 분석에 유용하다.

3) 분석 온도, 압력 변화에 민감하여 baseline shift가 RI 검출기보다 적으며, 안정화 시간이 짧다.

· 단점

1) Chromophoric group이 없는 시료는 검출할 수 없다.

2) UV에 화학적 반응을 하는 시료 및 용매는 사용하기 곤란하다.

3) 한가지 이상의 흡광 group이 있거나 공중합체의 sequence length 및 conformation에 영향을 받는다.

앞에서 언급한것 같이 SEC-RI 또는 UV 농도 검출기 시스템은 단지 고분자 시료의 효과적 크기 차이 만으로 분리된 크로마토그램을 제공하므로, 상대적인 분자량만을 알 수 있다. 정확한 분자량을 계산하기 위해서는 해당 시료의 표준 물질로서 각 용출 부피에 따른 분자량 검정곡선이 필요하다. 이때 표준물질은 고분자 시료와 화학적 조성이 같아야 하지만, 많은 경우 그렇지 못하다. 표 3에 시판되고 있는 고분자 표준 물질들을 열거하였으니 참고하기 바란다. Polystyrene 표준 물질의 GPC/SEC 분석 결과 얻어지는 크로마토그램의 예를 그림 5에 나타내었다.

3.3.3 Viscometer 검출기

농도 검출기가 가지는 위와같은 단점은 viscometer 검

표 3. GPC Calibration Standards

Polymer standard	Vendor source ¹⁾
Organic standards	
Polystyrene	Waters, PL
Polypropylene Glycol(PPG)	Waters
Poly(methylmethacrylate)	Waters, PL
Poly(alkylmethacrylate)	PL
Polyisoprene	Waters, PL
Polybutadiene	Waters
Polytetrahydrofuran	Waters
Poly(<i>t</i> -butylvinylketone)	PL
Poly(vinylchloride)	PL
Poly(isobutylene)	PL
Polyethylene	PL
Polycarbonate	PL
Water-soluble standards	
Pullutan	Waters
Polyethyleneoxide-high MW	Waters, PL
Polyethylene Glycol-low MW	Waters
Polyacrylic acid	Waters
Poly(methacrylic acid)	Waters
Poly(styrenesulfonate)	Waters
기 타	
Highly tactic poly(alkylmethacrylates)	
-100% isotactic, syndiotactic	PL
Deutrated polystyrene	PL
Deutrated polycarbonate	PL
End group functionalized polymer	
-UV-, ² H-, ¹³ C-labelled	
Block copolymers(tailor-made)	PL
Star polymers(tailor-made)	PL

Note 1) Waters : Waters Chromatography div., Millipore Corp., Millipore, MA, U.S.A

PL : Polymer Laboratories Ltd., Amherst, MA, U.S.A(manuf. by Polymer Standard Service, Mainz, Germany)

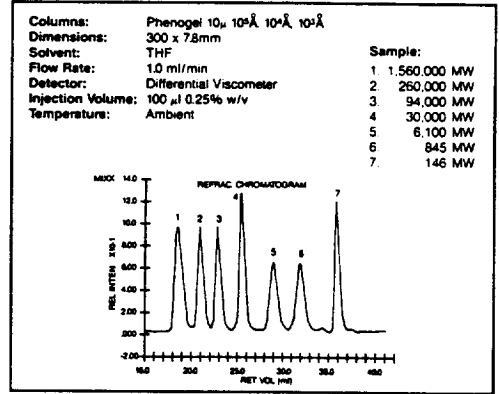


그림 5. Polystyrene 표준물질의 SEC 크로마토그램.

출기를 농도 검출기와 on-line으로 연결하여 시료의 농도와 고유점도를 동시에 결정하고 universal calibration curve 방법으로 절대분자량을 구함으로써 해결될 수 있다.

GPC/SEC 시스템에 사용되는 on-line 검출기로는 1972년 A.O. Ouano¹⁰에 의해 처음으로 고안된 capillary viscometer가 쓰이고 있다. 작동 원리는 시료 용액이 일정한 유속으로 capillary를 통과 할때 생기는 압력 강하로부터 Poiseuille의 법칙에 따라 용액 점도를 구하는 것이다. 낮은 농도에서 고유점도는 다음과 같이 계산된다.

$$[\eta]_i \% (1/C_i) \ln(\eta_i/\eta_o) = (1/C_i) \ln(\Delta P_i/\Delta P_o) \quad (6)$$

$$C_i = mH_i / (\sum A_i) : RI \quad (7)$$

검출기로 부터 얻어진다.

여기서, $[\eta]_i$ = slice i의 고유 점도

C_i = slice i의 용액 농도

η = 시료용액(첨자 i)과 순수용매(첨자 o)의 용액 점도

ΔP = 시료용액(첨자 i)과 순수용매(첨자 o)이 capillary를 통과할 때 생기는 강하 압력

m = 주입된 시료의 총질량

H_i = 굴절률 검출기에 의한 크로마토그램의 slice i의 높이

A_i = slice i 부분의 면적

Capillary viscometer 검출기는 유속 변화에따른 압력 변화에 민감하여 실용화에는 오랜 시간이 걸렸다. 1983년 M. Haney¹¹에 의해 그림 6과 같이 Whitestone Bridge와 유사한 장치를 가진 differential viscometer가 고안되었으며, Viscotek Corp.에 의해 GPC/SEC의 on-line 검출기로 개발되었다. 그후 압력 안정화를 해결하는 디자인에 따라 Viscotek Corp.의 Relative viscometer(1987년),¹² Waters Chromatography사의 Waters GPC Model 150CV (1989년)¹³ 등 3가지 모델이 시판되고 있다. 그림 7에 Wa-

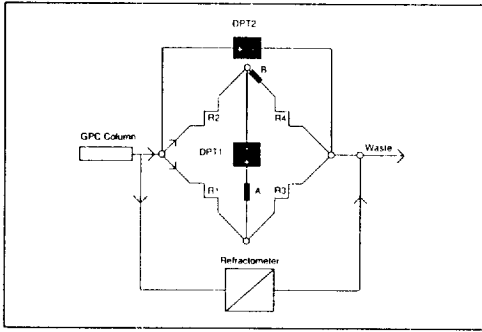


그림 6. Viscotek Model 150R Differential viscometer(Viscotek Corp.)의 기기구조.

ters GPC 150CV 시스템의 연결 방식을 나타내었다. Differential viscometer을 이용한 고분자 용액 점도의 측정 방법은 ASTM D5225-92에 채택되어 있다.

Viscometer/RI dual 검출기가 부착된 GPC/SEC를 이용하여 분석된 GPC/SEC 크로마토그램의 예를 그림 8에 나타내었으며, Viscometer 검출기가 고분자량 성분에 민감함을 알 수 있다. 여기서 구한 고분자 시료 용액의 고유점도에 관한 정보로부터 컬럼의 분자량 감정 없이 universal calibration curve 방법으로 쉽게 절대 분자량(true M.

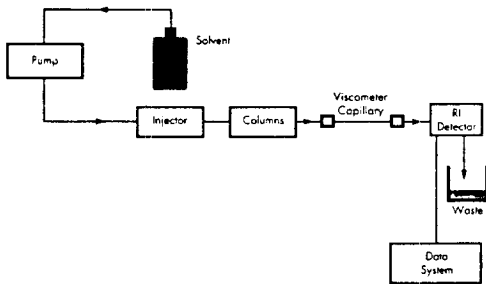


그림 7. Waters GPC Model 150CV의 기기 구성도.

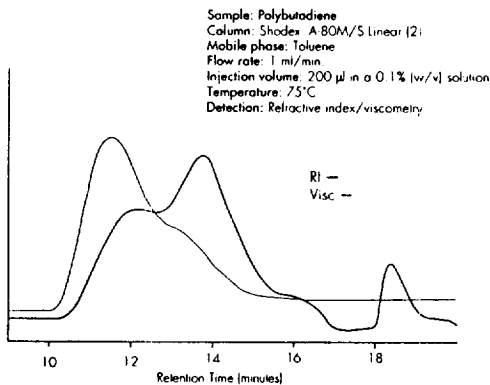


그림 8. SEC-Viscometer/RI 시스템에 의한 polybutadiene의 SEC 크로마토그램.

W.), $\langle M_v \rangle$ 을 구할 수 있다.

Universal calibration curve란 그림 9에서 보인 바와 같이 GPC/SEC분석에서용출 부피(elution volume)가 유체 역학적 부피, V_h 에 비례하며(식 3), 고분자 시료의 특성(화학적 구조, 공중합체, branched polymer, graft copolymer 등)에 관계없이 단일 감정선 상에 있다는 것이다. 이러한 universal calibration curve는 comb-type 고분자등 특수한 경우를 제외하고 일반적인 많은 고분자에서 잘 적용된다.

절대 분자량(true MW) 계산을 위하여 먼저 Polydispersity (M_w/M_n)가 1.2이내인 고분자 표준물질은 GPC/SEC-Viscometer/RI dual 검출기 시스템으로 분석하여 용출 부피와 고유점도($[\eta]$)를 구한다. 표준 물질의 분자량(M)으로부터 그림 9와 같이 $\log([\eta] \cdot M)$ vs. 용출 부피를 plot하여 universal calibration curve를 얻는다. 이와 함께 같은 분석 조건에서 미지의 고분자 시료를 분석하여 구해진 용출부피와 고유점도로부터 식 (8)의 관계에 의해 절대 분자량(true molecular weight)을 구할 수 있다.

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \quad (8)$$

SEC-Viscometer/RI 시스템으로부터 구해지는 고유점도는 고분자 분석에서 유용한 정보를 제공한다. 고분자량 고분자는 branching이 많은 경우 같은 분자량을 가지는 선형 고분자에 비해 고유점도가 작다. 이러한 사실로 부터 이 시스템은 각 용출 시간에서의 polymer branching 정보를 알려준다.

GPC-Viscometer/RI dual 검출기 시스템에 의한 분석 결과 다음과 같은 정보를 얻을 수 있다.

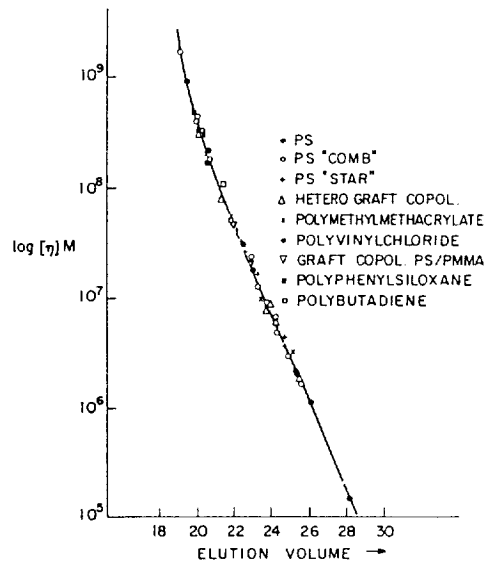


그림 9. Universal calibration curve.

- 1) 분자량 분포
- 2) 절대 분자량(true MW) - 수평균 분자량($\langle M_n \rangle$), 점도평균 분자량($\langle M_v \rangle$), 중량평균 분자량($\langle M_w \rangle$), Z-평균 분자량($\langle M_z \rangle$)
- 3) 고유점도 및 Mark-Houwink 상수 K, a 값
- 4) 분자량 분포에 따른 chain branching 정보
- 5) 분자량 분포에 따른 공중합체의 단량체 변화 정보이 중의 chain branching과 공중합체 분석의 응용에는 후편에 기술한다.

3.3.4 Light scattering 검출기

GPC/SEC 분석에서 점정과정 없이 각 용출 시간마다 직접 측정할 수 있다면 가장 이상적일 것이다. 지금까지의 검출기는 표준시료에 의한 점정곡선이나 universal calibration curve 방법에 의해 상대적으로 분자량과 분자량 분포를 구하는 방법이었다. 중량 평균 분자량 측정기인 static light scattering photometer를 변형한 light scattering (LS) 검출기가 GPC/SEC 분석에서 농도 검출기와 함께 on-line으로 사용되어 표준시료의 보정없이 절대 분자량(absolute MW)을 구하는데 쓰이고 있다. 그림 10에 기기의 연결 방식을 나타내었다.

광산란 측정기의 원리는 고분자 시료 용액에 입사된 광의 산란 세기를 여러 각도와 농도에서 측정하여 "Zimm plot"에 의해 분자량 및 제2 비리얼 계수(A_2)를 얻는 실험 기법이다. 식 (9)에 의한 Zimm plot 즉, $Kc/R(\theta)$ vs $\sin^2(\theta/2) + c$ plot 결과, 절편으로부터 분자량 및 A_2 를 구하고 기울기로 부터 관성회전반경($\langle R_g^2 \rangle$)을 얻는다.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \left\{ \frac{1}{M} + 2A_2c \right\} \{ 1 + P \langle R_g^2 \rangle \sin^2(\theta/2) \} \quad (9)$$

여기서, K, P=입사광의 파장, 시료의 특성[dn/dc (specific refractive index increment)] 등에 따라 결정되는 상수

$R(\theta)$ =산란 각도에서의 산란강도(Rayleigh ratio)

c=용액의 농도: 농도 검출기로 부터 입력됨

M=고분자의 분자량

GPC/SEC 분석용 LS on-line 검출기는 1971년 W. Kaye^{15,16}에 의해 고안된 low-angle laser light scattering (LALLS)이 쓰여지고 있다(Chromatix CMX-100: LDC analytical, Riviera beach, FL, U.S.A.). LALLS는 매우 낮은 각도($<6.1^\circ$)에서 산란강도를 측정하고 SEC 컬럼을 흐르는 시료 농도가 매우 낮으므로, 외삽 과정없이 식 (10)과 같이 용출 시간에 따라 연속적으로 분자량 측정이 가능하다.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} \quad (10)$$

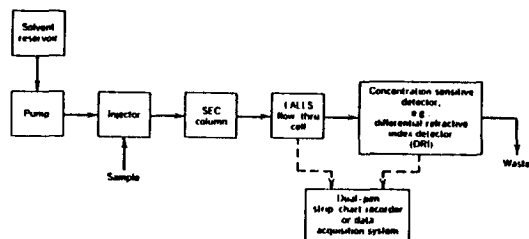


그림 10. SEC-LALLS/RI 시스템의 기기 구성도.

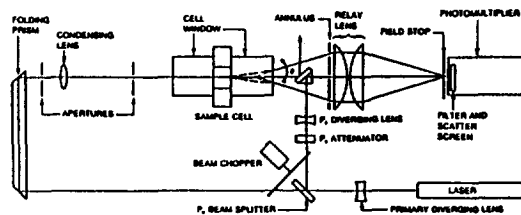


그림 11. CMX-100 LALLS photometer(LDC Analytical)의 기기구조.

LALLS의 기기구조를 그림 11에 나타내었다.

그후 1985년 P. Wyatt^{17,18}에 의해 여러 각도에서 산란광을 측정하는 multi-angle laser light scattering(MALLS) on-line 검출기도 개발되었다(DAWN Model F: Wyatt technology Corp. Santa Barbara, CA).

이러한 GPC-광산란/농도 dual 검출기 시스템을 이용하면 분자량 점정 과정이 없이 정확한 절대(absolute) 중량 평균 분자량($\langle M_w \rangle$) 및 분자량 분포를 결정할 수 있으나, 아직까지 안정된 data를 얻는 데는 어려움이 많다. 이외에 SEC-LS/RI dual 검출기 시스템의 장단점은 다음과 같다.²¹

· 장점

1) 기존의 GPC/SEC 시스템이 내포하고있는 분석 조건 변수들 즉, 유속 변화, 컬럼 성능 저하, 주입 농도에 따른 band broadening 현상 및 흡착 등으로 인한 non-SEC retention 현상 등에 의한 문제점에 영향 받지 않는다.

2) 절대 분자량(absolute MW) 외에 고분자량 성분 감지, 고분자 association 및 branched homopolymer의 chain branching에 관한 정보를 제공한다.

· 단점

1) 저분자량 성분(<5000 g/mol)의 검출이 어렵다.

2) 분석 조건 및 기기 유지가 까다롭다.

3) Copolymer 분석에 부적합하다: 용출 시간에 따른 공중합체 조성 변화에 의해(dn/dc) 값이 달라지기 때문에 식 (9)의 K값이 변함.

근래에는 보다 신뢰성이 있고 다양한 고분자의 정보를 얻기 위하여 LS/Viscometer/RI triple 검출기를 사용하는 연구가 활발하다.¹⁹ 최근에 Viscotek Corp.에서 새로운

right-angle laser light scattering(RALLS)/RI/Viscometer triple 검출기를 개발하였다.²⁰ RALLS는 그림 12과 같이 산란각을 90°각도에서 측정하여 분자량을 결정한다. 이와 함께 Viscometer 검출기에서 고유점도를 얻어서 각 용출 시간에 따른 절대 분자량(absolute MW)과 고유점도, Mark-Houwink 상수(K, a) 및 branching 정보를 구한다. 이 시스템은 저분자량 범위에서도 정확한 분자량과 분자 크기(관성 회전 반경) 분포를 결정할 수 있는 새로운 저렴한 triple 검출기 시스템으로 처음으로 발표되었다.

그림 13에 RALLS/Viscometer/RI 검출기에 의해 얻어진 highly branched polymer의 GPC/SEC 크로마토그램의 예를 보였다. 고분자량 성분에서 점도 peak와 RALLS에 의한 분자량 peak의 차이로 highly branched 됨을 알 수 있다.

3.3.5 기타 검출기

SEC 검출기 분야는 빠르게 발전되고 있다. 위에 열거한 검출기를 외에 Densitometry, NMR, IR, UV spectrometry들이 시도되었으며,³ 최근에는 Osmometry 검출기에 의한 절대 수평균 분자량을 얻는 GPC/SEC 기술도 연구되고 있다.²²

다음호에 계속될 GPC/SEC 분석의 원리 및 응용(II)에서는 GPC/SEC 분석의 응용예로서 다음과 같은 내용에 대

하여 기술하고자 한다.

4. GPC/SEC 분석의 응용

- 4.1 지용성/수용성 고분자의 GPC/SEC 분석 예
- 4.2 첨가제 분석
- 4.3 공중합체 분석
- 4.4 Cyclic polymer와 Branched polymer의 분석
- 4.5 기타

참 고 문 헌

1. W. W. Yau, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, "Modern size exclusion chromatography, practice of Gel permeation and Gel filtration chromatography", Wiley, New York, 1979.
2. T. Provder(Ed.), "Size exclusion chromatography: Methodology and characterization of polymers and related materials", *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **245**, Amer. Chem. Soc., Washington D.C. 1984.
3. H. G. Barth and J. W. Mays eds, "Modern methods of polymer characterization", John Wiley & Sons, New York, 1991.
4. G. Glöckner, "Polymer characterization by liquid chromatography", Elsevier, Amsterdam, 1987.
5. C. G. Smith, R. A. Nyquist, N. H. Mahle, P. B. Smith, S. J. Martin and A. J. Pasztor, Jr., *Anal. Chem.*, **59**, 119R (1987).
6. B. G. Belenik and L. Z. Vilenchik, "Modern liquid chromatography of macromolecules", Elsevier, Amsterdam, 1983.
7. J. C. Moore, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 835 (1964).
8. P. J. Flory and T. G. Fox Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951).
9. S. A. Borman, *Anal. Chem.*, **55**, 836A (1983).
10. A. C. Ouano, *J. Polym. Sci., Part A1*, **10**, 2169 (1972).
11. M. A. Hancay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3037 (1985).
12. W. W. Yau, S. D. Abbott, G. A. Smith, and M. Y. Keating, "A new stand alone capillary viscometer used as a continuous SEC detector", *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **352**, 80 (1987).
13. J. L. Ekmanis, R. A. Skinner, and N. F. Waldhauser, "GPC analysis of polymers with an on-line viscometric detector", 2nd International symposium on polymer analysis and characterization, April 1989 Austin, Texas, Abstract A9. [Also see *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **45**, 55-73 (1991)].
14. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Poly. Sci. Part B*, **5**, 753 (1967).
15. W. Kaye, A. J. Havlik & J. B. McDaniel, *Polymer Letters*, **9**, 695 (1971).
16. A. C. Ouano and W. Kaye, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, **12**, 1151 (1974).
17. P. J. Wyatt, C. Jackson and G. K. Wyatt, *Am. Lab.*, **20**(5), 86 (1988).
18. P. J. Wyatt, C. Jackson and G. K. Wyatt, *Am. Lab.*, **20**(6), 108 (1988).
19. J. Lesec & G. Volet, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **45**, 177-189 (1990).
20. M. A. Hancay, C. E. Mooney & W. W. Yau, *International Laboratory*, **18**, 1 (1992).
21. A. C. Ouano, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 535 (1981).
22. W. W. Yau, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **48**, 85 (1991).

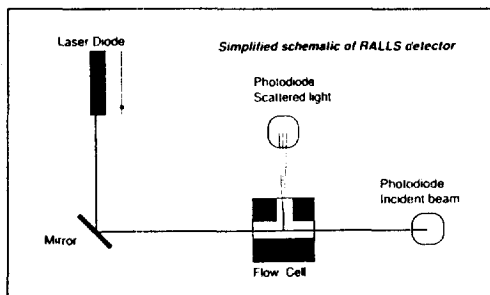


그림 12. RALLS 검출기의 개략도.

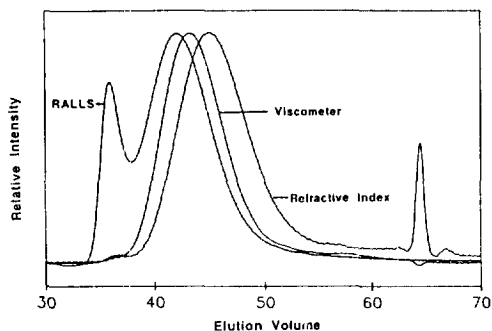


그림 13. SEC-RALLS/Viscometer/RI 시스템에 의한 highly branched polymer의 SEC 크로마토그램.