

HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용한 공중합체의 분석(II)

이 회 정 · 장 태 현

1. 서 론

전편에서 논의된 바와 같이 합성 공중합체의 정확한 분자특성분석을 위해서는 분자량분포와 함께 조성분포에 대한 분리/분석이 또한 이루어져야 한다.¹ 나아가 조성의 분포나 분자량의 분포에 대한 개별적인 분석에서 끝나지 않고 **그림 1**과 같이 분자량과 조성에 대한 2차원적인 분석이 이루어질 때 비로소 공중합체의 특성분석이 충분히 이루어졌다고 볼 수 있다. 이러한 목적을 위해서는 먼저 조성에 따라 1차 분리한 후 다시 분자량에 따라 2차 분리하거나, 그 반대의 순서로 분석하는 교차분별(cross fractionation)방법을 사용할 수 있다. 이 교차분별법의 원리를 **그림 2**에 나타내었다.² 예를들어 천연 cellulose를 acetyl화 시켜 만든 cellulose acetate는 고분자사슬

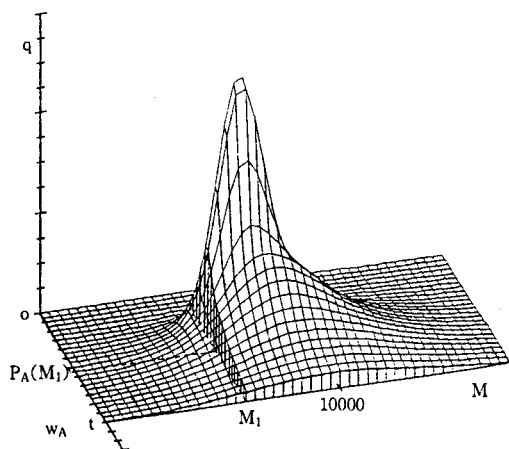
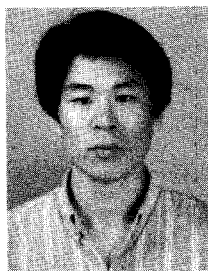


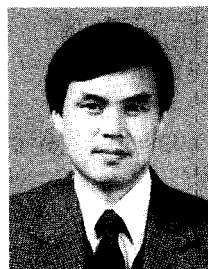
그림 1. 일반적인 이성분 공중합체의 분자량 분포와 조성의 분포를 함께 나타낸 2차원적 그림. 세축은 q: 질량분율, M: 분자량, w_A : 공중합체의 사슬에서 A 단량체의 질량조성을 나타내며 그림에서 동일한 분자량 M_1 을 가졌다 하더라도 조성의 분포가 넓을 수 있다는 사실을 알 수 있다.

에 따라 각기 다른 분자량과 acetyl기의 함량을 가진다. **그림 2(a)**는 이러한 고분자의 분자량 및 조성의 분포를 보인 것으로 X축은 분자량을 나타내는 척도의 하나인 고유점도(intrinsic viscosity)이며, Y축은 acetyl기의 함량을 나타낸다. 이와 같이 분자량과 조성의 분포를 함께 가진 공중합체를 분석하는 경우, **그림 2(b)**에서와 같이 조성에 관계없이 분자량별로만 분리하거나 또는 **그림 2(c)**와 같이 조성에 따라서만 분리하는 것을 생각할 수 있다. 물론 이렇게 하여 얻은 분액(fraction)은 후에 조성이나 또는 분자량별로 다시 분리할 수 있다. 그러나 **그림 2(b)**나 **2(c)**와 같이 완벽하게 조성 내지는 분자량만



이회정

1992 경북대학교 고분자공학과 공학사 (BS)
1994 포항공과대학교 화학과 이학석사 (MS)
1994~ 포항공과대학교 화학과 박사과정



장태현

1975 서울대학교 문리과대학 화학과 이학사(BS)
1975~ 공군사관학교 교수부 교관
1979
1984 Univ. of Wisconsin 화학과 이학박사(Ph. D.)
1986 National Bureau of Standards Guest Scientist
1986~ 한국화학연구소 고분자연구부 선임연구원
1988 임원연구원
1988~ 포항공과대학교 화학과 부교수
현재

Analysis of Copolymers Using HPLC(II)

포항공과대학교 화학과(Hee Cheong Lee and Taihyun Chang, Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology)

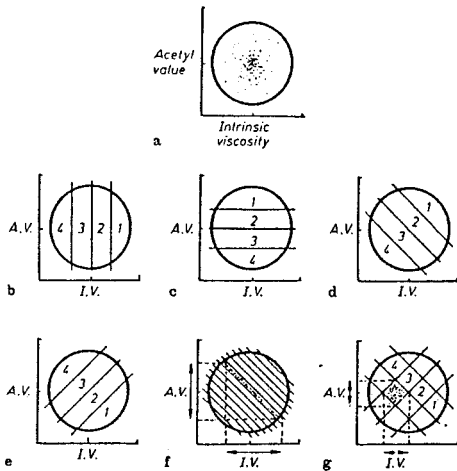


그림 2. Cellulose acetate의 고유점도와 acetyl기의 함량을 XY축으로 하여 분자량과 조성에 따른 공중합체의 교차분별의 원리를 보여주는 개략도.

- (a): 시료의 이차원적 분포. (b): 분자량에 따른 분리.
(c): 조성에 따른 분리.
(d), (e): 조성과 분자량이 분리에 영향을 미치는 일반적 경우.
(f): (d)의 좀더 세밀한 분리. (g): 교차분별

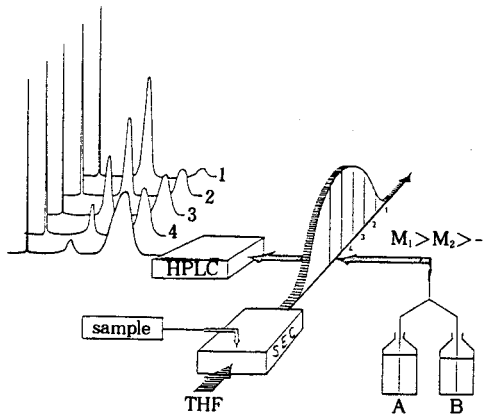


그림 3. HPLC를 이용한 교차분별 방법.

에 따라 분리하는 것은 사실상 불가능하며 **그림 2(d)** 또는 **2(e)**의 경우와 같이 조성과 분자량이 공중합체의 분리에 동시에 영향을 미친다. 일례로 분자량에 따라 분리하는 것으로 일반적으로 알려져 있는 size exclusion chromatography(SEC)는 실제로 사슬의 크기에 따라 분리할 뿐이며 사슬의 크기는 분자량과 조성의 함수이다. 따라서 완벽하게 분자량 또는 조성만의 함수로 공중합체를 분석하는 것은 매우 어렵지만 분리방향이 다른 두 분리방법을 사용하면 **그림 2(g)**와 같이 분자량과 조성에 따른 분리/분석이 가능하며 이러한 방법을 총괄하여 교차분별이라고 부른다.

이러한 개념을 전통적인 고분자의 분별침전법(fractional precipitation)에 이용하여 공중합체의 한 단위체에 대한 좋은 용매(good solvent)와 나쁜 용매(non-solvent)의 조성을 변화시켜가며 한 방향으로 분리를 한 다음, 다른 용매쌍을 사용하여 다른 방향으로 분리할 수 있다. 그러나 분자량과 조성에 따른 용해도의 차이를 이용한 이러한 방법은 많은 시간과 노력을 필요로 하며 그 분리능이 별로 좋지않다. 이 외에도 TLC(thin layer chromatography)와 SEC를 이용한 교차분별이 사용되어 왔으나 역시 많은 시간을 필요로 하며 기기구조의 자동화에 어려움이 있다.³⁻⁶ 본 총설에서는 HPLC를 사용하여 교차분별을 하는 방법(**그림 3**)과 이를 이용한 몇 가지 분석예들을 소개하고자 한다. 그림에서 SEC를 1차 분리방법으로, 다른 HPLC를 2차 분리방법으로 나타내었으나 전편 총설에서 언급된 여러 가지 HPLC의 분리 방법(SEC, IC, TREF 등)을 분리목적에 따라 원하는 순서대로 교차시킬 수 있다.¹

2. 교차분별(Cross Fractionation)

2.1 Orthogonal Chromatography(OC)⁷⁻¹¹

고분자사슬의 유체역학적 크기(hydrodynamic size)는 용매의 종류에 따라 달라지기 때문에 서로 다른 이동상 용매를 사용하는 SEC를 사용하여 교차분별을 하면 **그림 2**에 나타낸 바와 같은 공중합체의 2차원적 분석이 가능하다. 이러한 분리방법을 Orthogonal Chromatography(OC)라고 한다.

그림 4에 보인 것은 polystyrene(-AA-), poly(n-butylmethacrylate)(-BB-) 그리고 styrene/n-butylmethacrylate 공중합체(-AB-) 혼합물의 이러한 OC분석의 실례이다.¹² 우선 1차 SEC에서는 AB 공중합체를 구성하는 단위체 A와 B에 모두 좋은 용매인 THF를 이동상 용매로 사용하여 공중합체를 분리한다. 용출된 SEC의 한 분액에서 고분자 사슬은 조성과 분자량이 각기 다를 수 있지만 그 크기는 같다. 이렇게 1차 SEC(PS-gel column)로 분리된 후 이 분액을 THF/n-heptane을 용매로 하는 2차 SEC(polyether bonded-phase column)로 주입하면 용매가 달라짐으로 해서 고분자사슬의 크기가 달라지는데 이 변화의 정도는 공중합체의 조성과 용매의 조성에 따라 차이가 나게 된다. 1차 SEC의 한 분액속에 포함된 세 가지 고분자사슬은 2차 SEC에서 n-heptane의 함량이 50vol% 정도에 이를 때까지 전혀 분리되고 있지 않으나 n-heptane의 함량이 증가되어 63.8%에 이르면 세가지 고분자가 거의 완벽하게 분리되는 것을 볼 수 있다. n-Heptane은 B보다 A, 즉 styrene에 더욱 나쁜 용매로 작용하여 고분자의 styrene 함

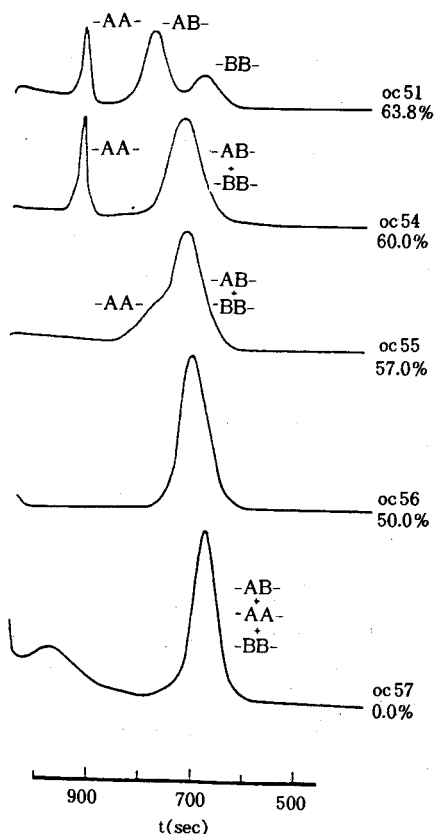


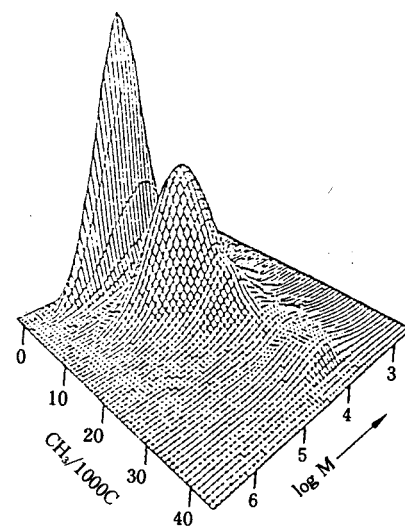
그림 4. OC에서 1차 SEC의 분액을 2차 SEC 이동상 용매(THF/n-heptane)의 조성(n-heptane 부피 %)을 바꾸어 가면서 본 분리효과. -AA-: polystyrene, -AB-: styrene/n-butylmethacrylate 랜덤 공중합체, -BB-: poly(n-butylmethacrylate).

량이 증가될수록 크기가 더욱 줄어들게 되어 컬럼에서 늦게 용출된다.

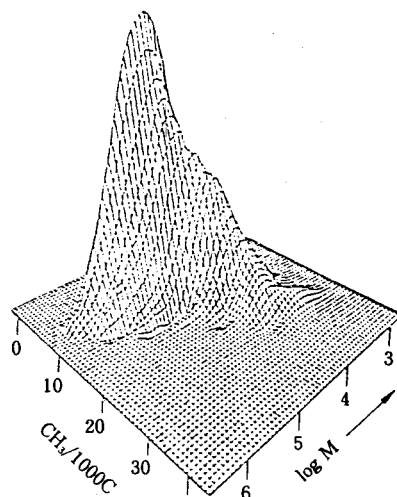
Balke와 Patel에 의해 처음 제안된 이 방법은 그 후 컬럼 및 용매들을 달리 사용하여 몇가지 다른 시료들에 대한 연구가 이루어졌다.^{9,13} 그러나 OC에 의한 공중합체나 혼합물의 분리/분석은 용매의 질에 의한 유체역학적 크기의 변화가 공중합체의 조성의 차이에 크게 민감하지는 않으므로 몇몇 특별한 경우를 제외하고는 조성에 따른 우수한 분리능을 보이지는 않는다.

2.2 TREF와 SEC를 이용한 Polyolefin의 분석

Wild 등은 temperature rising elution fractionation (TREF)을¹ 사용하여 polyolefin의 짧은 결가지분포도 (short chain branching distribution: SCBD)를 분석하였으며 동시에 각 분액의 분자량을 SEC로 분석하여 분자량과 SCBD의 2차원적 분석을 하였다.¹⁴ 그림 5의 결과는 상업적으로 생산되는 LLDPE와 LDPE의 SCBD와 분자량분포를 2차원적인 도표로 나타낸 것이다. LDPE



LLDPE



LDPE

그림 5. LLDPE와 LDPE의 분자량에 대한 짧은 결가지분포도 (SCBD). 짧은 결가지의 말단 CH₃ group의 수로 결가지 분포를 나타냄.

의 경우 하나의 peak로 나타나 결가지(결가지의 말단 methyl group의 함량으로 나타냄)의 분포가 보다 균일한 반면 LLDPE의 경우 두개의 peak로 나타나 bimodal한 분포를 나타내고 있다. LLDPE의 이러한 결과는 Usami 등에 의해 다시 확인되었는데 이들은 TREF의 분액을 취하여 사슬말단기인 vinyl기를 적외선 분광법으로 분석한 결과 그림 6과 같은 결과를 얻어 조성의 불연속성을 간접적으로 확인하였다.¹⁵ 이 그림에서 실선은 LLDPE의 TREF 크로마토그램(IR 3.42 μ m에서의 신호

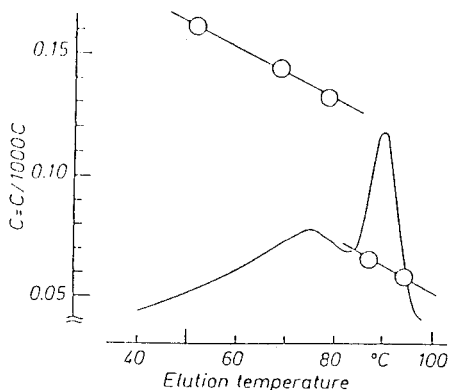


그림 6. 상업적 LLDPE의 TREF curve(실선, $3.42\mu\text{m}$ 에서 FTIR로 측정)와 각 분액의 vinyl 사슬말단기의 농도(원).

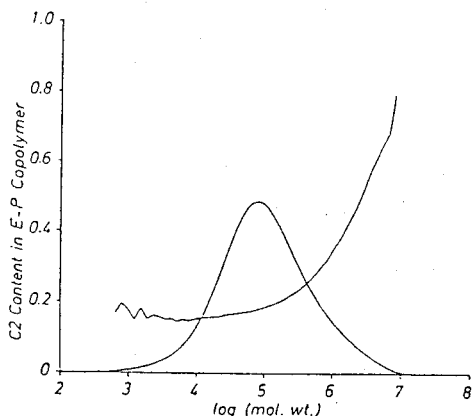


그림 7. Dual IR SEC를 이용하여 구한 상업적 ethylene-propylene rubber(EPR)의 분자량분포와 분액의 ethylene(C_2) 함량. 분자량축은 표준시료로 검정하였으며 엄밀하게 말해서 고분자사슬의 크기를 나타낸다.

세기로 C-H 신축진동을 측정)이며 원은 해당 크로마토그램의 분액을 분석하여 얻은 vinyl 말단기의 농도를 나타낸다. 두 peak는 약 84°C 를 경계로 분리되는데 84°C 아래의 peak는 SCB가 많은 LLDPE를 84°C 위의 peak는 SCB가 적은 LLDPE를 나타낸다(TREF는 고분자 사슬의 녹는점의 차이에 따라 분리하며 SCB가 작은 사슬이 결정성이 커 높은 온도에서 용출된다.¹⁾). 그림에서 보는 바와 같이 LLDPE는 vinyl group 함량에 있어 불연속한 것을 볼 수 있는데 사슬 말단의 vinyl group의 수는 고분자사슬의 수를 나타내므로 분자량에서도 bimodal한 분포를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 두 peak의 분액에 대한 SEC분석에 의하여 SCB가 많은 분액에서의 분자량이 훨씬 작은 것이 확인되었다. 이러한 현상은 Ti-based Ziegler 촉매가 공중합체인 LLDPE의 두 단량체에 대한 반응성비(reactivity ratio)가 다른 할

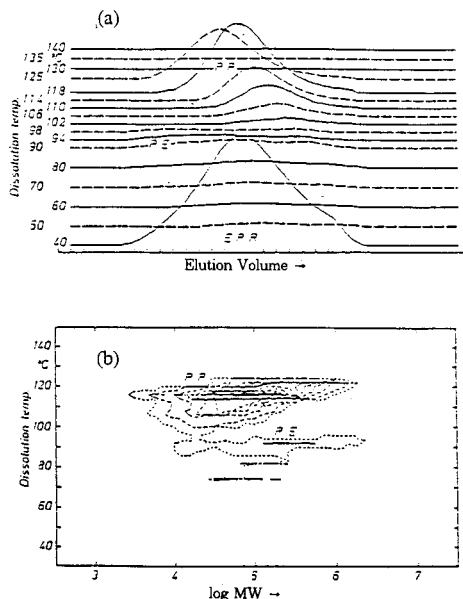


그림 8. (a) 그림 7에서 보인 EPR의 TREF/SEC 교차분별. Y축에 표시된 온도에서 용출된 TREF의 분액을 SEC로 다시 분석한 SEC chromatogram. 40°C 에서 거의 모든 EPR이 용출되었으며 100°C 근처에서 PE, 그리고 120°C 근방에서 PP가 용출되었음을 보여준다. (b) (a)의 결과를 종합한 EPR의 등고선 지도.

성자리(active site)를 가짐에 기인하는 것으로 해석되었으며 이는 두 peak의 분액을 NMR로 분석하여 반응성비를 구함으로써 확인되었다.¹⁵

TREF와 SEC를 사용한 교차분별은 분자량(조성이 다른 고분자사슬의 경우 크기가 같다 하더라도 분자량은 일반적으로 다르다. 따라서 분자량이 정확한 표현은 아니지만 SEC에서 표준시료의 크기와 비교하여 분자량을 구할 수 밖에 없는 경우 통상적으로 분자량이라 표시한다. 이때 구한 분자량분포를 겉보기(apparent) 분자량분포라 말하기도 한다.)에 따라 용출된 분액의 평균조성만을 구할 수 있는 SEC보다 훨씬 유용한 여러 정보를 제공한다. 그림 7은 ethylene/propylene rubber(EPR)를 분석한 내용으로 SEC만으로 구한 분자량분포와 C_2 (ethylene)의 함량을 함께 나타낸 것이다. 분자량이 커질수록 ethylene함량이 커지는 것을 보여주는 이 결과는 다음의 교차분별 방법으로 보다 정밀한 분석이 가능하다. 그림 8(a)는 동일한 시료를 TREF로 분리한 후 그 분액을 다시 SEC로 분석한 결과이며 그림 8(b)는 이 결과를 시료의 TREF에서의 용출온도와 분자량의 2차원적 등고선 그림으로 나타낸 것이다.¹⁶ 이로부터 이 시료는 EPR 공중합체뿐만 아니라 상당량의 polypropylene과 polyethylene 단일중합체를 포함하고 있다는 사실을 알 수 있으며 그림 7의 분자량에 따른 C_2 함량의 변화는 큰 분자량 쪽

에 치우쳐 존재하는 polyethylene 단일중합체의 존재에 기인함을 알 수 있다. 이는 그림 7의 결과와 일치하지만 SEC만으로는 공중합체의 분자량에 따른 조성의 변화인지 또는 단일중합체의 혼합에 의한 것인지는 알 수 없으며 교차분별에 의해서만 이 사실을 명백히 알 수 있다.

이러한 고분자의 온도에 따른 용해도의 변화를 이용한 TREF와 SEC에 의한 교차분별은 polyolefin과 같은 결정성고분자의 분석에 매우 유용함을 알 수 있다. 용매에 대한 용해도가 좋은 공중합체들은 Interaction Chromatography(IC)와 SEC를 사용하여 조성과 사슬크기에 따라 분리하는 교차분별이 보다 유용한 경우가 많다.

3. IC와 SEC를 이용한 교차분별

SEC와 여러개의 농도 검출기를 함께 사용하면 고분자 사슬의 크기에 따라 분리된 분액의 평균조성은 얻을 수 있지만 공중합체의 분자량과 조성을 분석하는 일은 SEC의 분리원리상 한계가 있다는 사실을 여러차례 언급하였다. 그림 9는 styrene/methyl-methacrylate(MMA) 공중합체의 분석으로서 이러한 사실을 분명히 보여주고 있다.¹⁷ 그림 9는 SEC 크로마토그램과 크로마토그램의 각 분액에서의 styrene 함량을 함께 나타내고 있는데 머무를 부피, 즉 고분자사슬의 크기에 따라 별다른 조성의 변화없이 평균 46%의 styrene 함량을 보이고 있다. 따라서 일견 이 시료는 조성이 균일한 공중합체인 것처럼 보인다. 그림 10은 동일한 시료를 gradient-IC로¹ 조성에 따라 분리한 후 분액들을 다시 SEC로 분리한 결과로 이 시료는 46%의 균일한 styrene 함량을 가진 공중합체가 아니라 styrene함량이 21에서 85wt.%까지 크게 다른 여러 공중합체의 혼합물임을 알 수 있다.¹⁸ 또한 IC에 의해 조성에 따라 분리된 분액들(F2 - F9) 모두 상당히 넓은 분자량분포를 가지고 있다는 사실을 알 수 있다. 가운데 큰 사슬선의 peak는 각 IC 분액들의 기여의 합으로 그림 9의 결과와 동일하다.

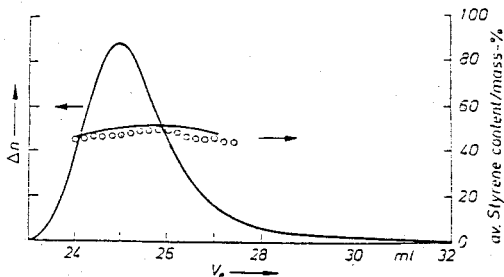


그림 9. PS/PMMA 랜덤공중합체 혼합물의 SEC 분석결과. RI 검출기의 response curve와 각 분액에서의 styrene 함량. Styrene 함량이 분자량에 거의 무관하게 47 wt% 정도의 균일한 값을 보이고 있다.

이와 유사한 여러 가지 model 공중합체 혼합물에 대한 SEC/IC 교차분별에 의한 연구결과들 중, 일례를 그림 11에 보였다.^{19,20} 그림 11은 styrene/acrylonitrile 랜

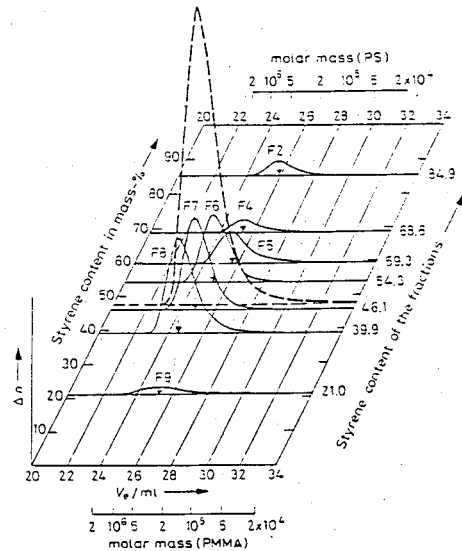


그림 10. 그림 9에서와 동일한 시료를 gradient-IC로 조성에 따라 1차 분리한 분액들(F2-F9)을 SEC로 2차 분석한 교차분별 결과. 시료가 47% styrene 함량을 가지는 균일한 공중합체가 아니라 styrene 함량이 21에서 85 wt%까지 크게 다른 여러 공중합체의 혼합물임을 보여준다. 가운데 큰 사슬선의 peak는 각 IC 분액들의 기여의 합으로 그림 9의 결과와 동일하다.

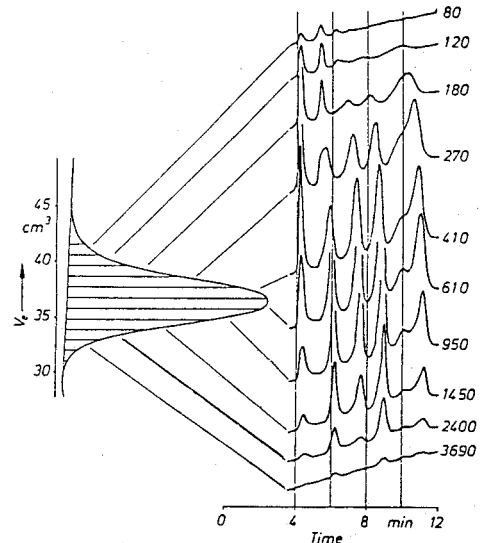


그림 11. Styrene/acrylonitrile 공중합체(SAN)의 model 혼합물에 대한 SEC/IC 교차분별. 1차 SEC로 분리한 분액을 gradient-IC로 2차 분석. Gradient-IC 크로마토그램 우측의 숫자는 표준 고분자를 이용한 검정곡선에 의하여 결정된 SEC 분액에서의 분자량(10^{-3})이며 IC에 의하여 peak로 분리된 공중합체의 조성은 용출된 순서로 16.1, 23.0, 29.2, 36.4, 42.5(acrylonitrile wt%)이다.

덤프공중합체(SAN)의 혼합물들을 교차분별한 결과로서 여러 가지 다른 조성을 가진 공중합체 혼합물을 SEC로 분석할 때의 한계를 잘 보여주고 있다. 같은 머무름 부피에서 용출되는 동일한 크기를 가진 공중합체들이 많은 조성의 차이를 가질 수 있다는 점이다. 물론 합성된 공중합체가 이렇게 의도적으로 제조된 공중합체의 혼합물과 같은 극단적인 조성의 불균일성을 가질 가능성은 거의 없지만 공중합체의 분석시에는 사슬의 크기에 의해서만 분리하는 SEC의 이러한 한계에 대한 인식은 반드시 필요하다.

Mori는 styrene/MMA 공중합체를 전통적인 방법으로 합성하여 두 가지 독립적인 방법으로 분석하였다.²¹ 즉 그림 12에서처럼 gradient-IC로 조성에 따라 공중합체를 분리한 후 세 부분의 분액을 취하였다. 분액 F-1이 MMA 조성이 작은 쪽을, F-3이 높은 쪽을 나타낸다. 적당한 조성 표준시료로 부터 얻은 검정곡선을 이용하여 (전편의 그림 13¹) 그림 12의 크로마토그램을 분석하면 그림 13과 같은 조성 분포도를 얻을 수 있다. 그림 14는 그림 12의 시료(H-3)와 그 분액들에 대한 SEC의 결과로 MMA 함량이 높을수록 분자량이 큰(V_R 이 작은) 것을 알 수 있다. 이 결과를 정리한 표 1을 보면 조성에 따른 분자량의 차이를 명확히 볼 수 있으며 시료 전체를 batch 분석한 결과와 비교할 때 조성은 유사하나 분자량은 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 여기에서 분자량은 표준시료에 대한 검정에 의하여 구한 결과이다.

이상과 같이 IC에 의하여 1차 분리된 분액을 SEC로 분리하는 경우와 반대 순서로 SEC의 분액들을 2차 IC로 분석하는 경우도 비슷한 정보를 얻을 수 있다. 그림 15는 그림 12와 동일한 시료를 1차 SEC를 이용하여 분리하고 그 분액들을 IC로 2차 분석한 결과이다. SEC 각 분액에서의 분자량은 Mori에 의해 제안된 방법으로 계산되었다.²² Mori는 같은 머무름부피에서 용출되는 SEC 분액에서의 유체역학적 크기가 같다는 만능검정방법 대신에 사슬의 전체길이(fully extended chain length)가 같다고 보고 polystyrene 표준시료에 대한 검정으로 분자량을 구하였다. 물론 이 방법의 정확도는 떨어지지만 만능검정방법을 공중합체의 분자량분석에는 사용할 수 없기 때문에 좀더 간편한 이 방법을 사용하였다. 분액의 조성분포는 IC로 알 수 있으므로 그 결과로 그림 16의 이차원적 등고선 그림을 얻을 수 있었다. 이 결과로부터 SEC의 한 분액에는 사슬의 크기가 같은 여러 조성의 공

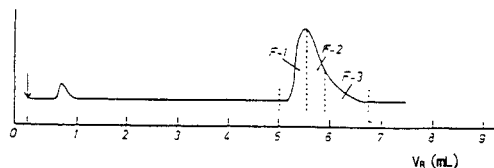


그림 12. Gradient-IC에 의한 styrene/MMA 공중합체의 조성에 따른 분리. F-1, F-2, F-3 세 부분으로 분액을 분리.

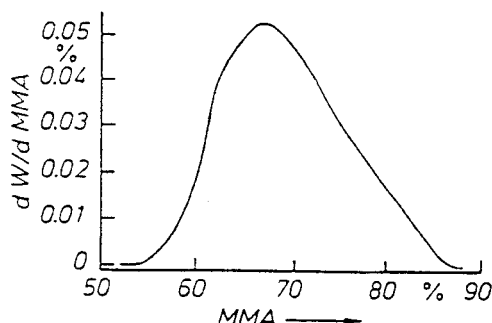


그림 13. 그림 14에 보인 분취로부터 얻은 분액을 분석하여 얻은 MMA의 조성분포. 그림 14의 크로마토그램은 UV/Vis 검출기의 감응곡선으로 styrene만의 흡광(254 nm)을 보고 있으므로 분액의 styrene의 농도를 알 수 있으며, MMA의 조성은 조성 표준고분자를 이용한 검정곡선으로부터 알 수 있으므로 y축의 MMA 질량분율을 계산할 수 있다.

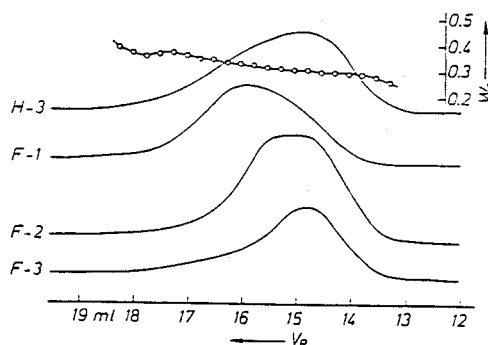


그림 14. 시료(H-3)와 그 분액(F-1,2,3)에 대한 SEC curve 및 H-3의 styrene 함량(W_s). 분자량이 커지며 W_s 가 줄어드는, 즉 MMA 함량이 커짐을 보인다.

표 1. 그림 16에 보인 SEC분석 결과.

Fraction	wt. fraction	MMA wt. %	$10^{-3} M_n$	$10^{-3} M_w$
F-1	0.321	63.4	287	500
F-2	0.420	68.3	476	842
F-3	0.250	70.6	428	882
Total	1.000	67.3	405	743
H3(raw sample)		67.2	362	828

중합체들이 혼합되어 있으며 따라서 SEC만으로 얻은 각 분액의 평균조성으로 계산된 분자량은 코던 작던 오차를 포함하고 있다는 사실을 명백하게 알 수 있다.

이러한 종류의 연구들은 다른 공중합체에 대해서도 다수 수행되어 정밀한 공중합체의 분석에 성공적인 예들로 문헌에 남아있다. 그림 17은 상업적으로 생산되는 SAN의 IC/SEC 교차분별에 의한 조성/분자량에 대한 2차원

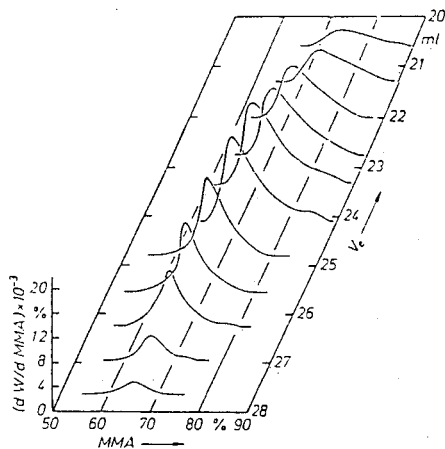


그림 15. 시료(H-3)의 SEC/gradiant-IC 교차분별.

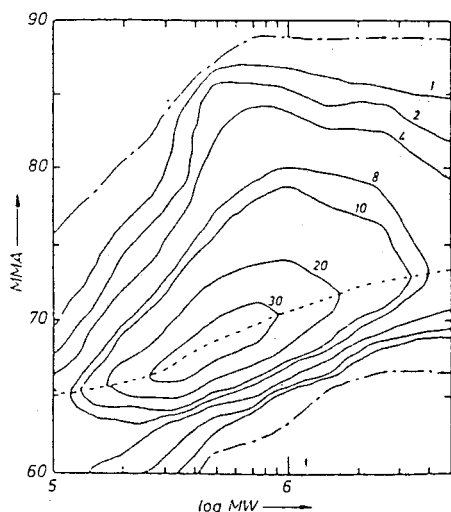


그림 16. 그림 15로부터 얻은 시료(H-3)의 분자량 및 조성분포를 나타낸 등고선 지도.

적인 등고선 그림으로 Y축은 acrylonitrile의 질량분율을 나타낸다.¹⁹ 이 결과로부터 공업적으로 널리 사용되는 공중합체의 경우도 상당한 조성분포의 불균일성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 평균조성이 같더라도 이러한 분자량에 대한 조성의 분포에 따라 물성에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 공중합체의 분석시 유의하여야 할 필요가 있다. 또한 그림 18은 styrene/2-methoxyethyl methacrylate(MEMA) 랜덤공중합체의 교차분별 분석결과로 (a)는 low-conversion, (b)는 high-conversion 공중합체를 나타낸다.²³ 두 그림은 high-conversion 공중합체가 보다 큰 조성 분포를 가진다는 이론적 예측을 잘 증명하고 있다. 그림 19는 EPDM에 MMA를 그래프트시킨 반응생성물을 SEC와 gradiant-IC로 교차분별한 분석결

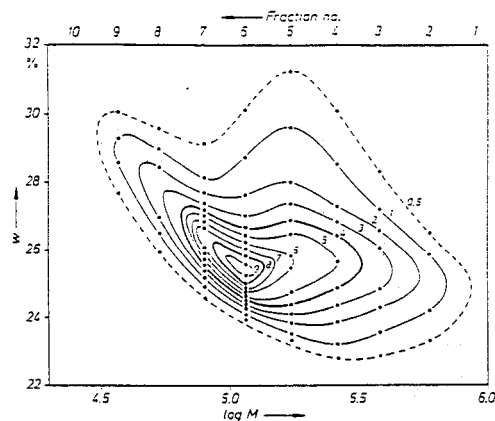


그림 17. 공업용 SAN의 분자량 및 조성분포를 나타낸 등고선 지도. 먼저 SEC를 이용하여 8개의 분액을 분리한 뒤 gradiant-IC로 2차 분석한 결과이다. w:AN wt%

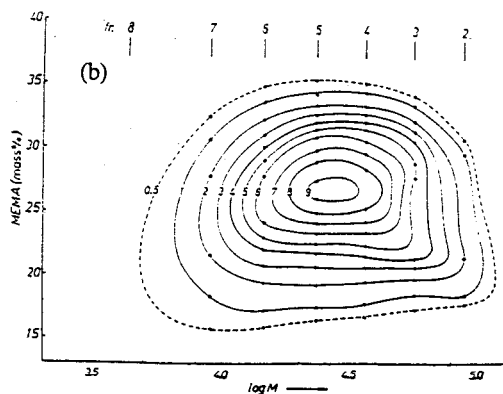
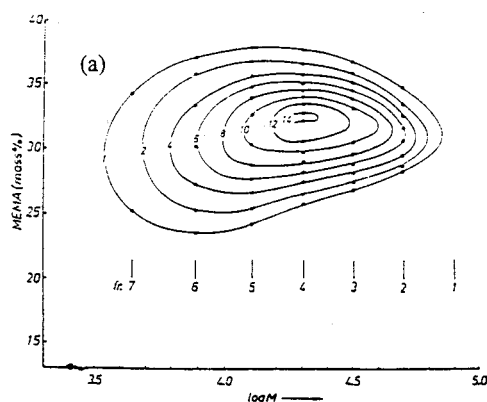


그림 18. Styrene/2-methoxyethyl methacrylate(MEMA)의 분자량 및 조성분포를 나타낸 등고선 지도. (a) low conversion, (b) high conversion.

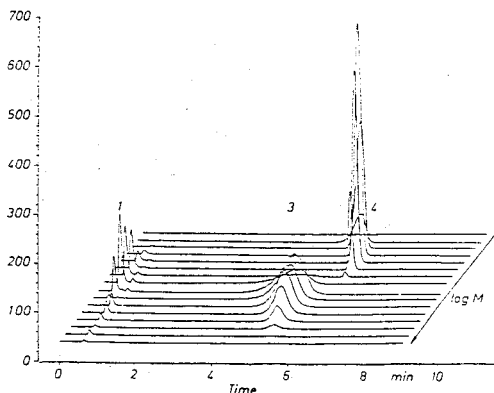


그림 19. EPDM-graft-MMA 시료의 교차분별. 1:EPDM precursor, 3:EPDM-graft-MMA, 4:PMMA byproduct.

과로 각 SEC의 분액은(분자량축으로 나타냄) EPDM precursor(1)와 EPDM-graft-MMA(3) 및 부산물로 생성된 PMMA 단일중합체(4)를 함께 포함하고 있으며 gradient-IC로 다시 분석할 때 완전히 분리되는 사실을 알 수 있다.²⁴ 이외에도 styrene/vinyl acetate 블록공중합체의 분석이 또한 SEC와 gradient-IC를 사용하여 이루어진 바 있다.²⁵

4. 끝 맺 음

지금까지 공중합체의 분자특성분석법을 두 편의 총설로 나누어 소개하였다. 전편에서는 공중합체의 조성을 분석할 수 있는 분리방법들을 주로 소개하였으며 SEC나 다른 HPLC 등은 그 분리기구가 조성과 분자량에 의해 동시에 영향을 받으므로 분리된 분액들은 실질적으로 분자량이나 조성의 분포를 모두 가지고 있다는 점을 강조하였다.¹ 후편에서는 이러한 다른 분리기구를 가진 방법들을 두번 이상 연속하여 사용하여 분자량과 조성의 분포에 대한 2차원적 chromatographic 교차분별 분석방법들을 주로 설명하였다. 이러한 chromatographic 교차분별 방법들은 전통적 방법에 비하여 분석에 걸리는 시간이나 시료의 양 및 실험의 용이성 등에서 많은 장점을 가지고 있다. 그렇지만 단일중합체의 분석에 비하여 시료에 따른 분석방법 및 분석조건 선택에 있어 풍부한 경험과 세심한 주의를 필요로 하며 또한 아직까지 기기구조의 자동화가 거의 이루어지지 못하여 정량분석을 위해서는 상당한 시간과 노력을 필요로 한다. 그러므로 보다 정확한 공중합체의 분자량 및 조성분포의 분석을 위해서는 아직도 많은 연구, 개발이 진행되어야 할 것이며 기기구조의 자동

화도 이루어져야 할 것이다.

알 림

본 연구는 한국과학재단 특정과제 92-2500-05-01-3의 지원에 의하여 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. 이 회정, 장 태현, 고분자 과학과 기술, **6**, 151(1995).
2. A. J. Rosenthal and B. B. White, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2693(1952).
3. B. G. Belenkii and E. S. Gankina, *J. Chromatogr.*, **141**, 13 (1977).
4. B. G. Belenkii, E. S. Gankina, P. P. Nefedov, M. A. Lazarava, T. S. Savistkaya, and M. D. Volchikhna, *J. Chromatogr.*, **108**, 61(1975).
5. H. Inagaki, H. Matsuda, and F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520(1968).
6. H. Inagaki and T. Tanaka, *Pure. Appl. Chem.*, **54**, 309 (1982).
7. S. T. Balke and R. D. Patel, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **138**, 149(1980).
8. S. T. Balke and R. D. Patel, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **203**, 281(1983).
9. S. T. Balke, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **352**, 59(1987).
10. S. T. Balke and R. D. Patel, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 453(1980).
11. S. T. Balke, *Sep. Purif. Methods*, **11**, 1(1982).
12. S. T. Balke and R. D. Patel, *Adv. Chem. Ser.*, **203**, 281(1983).
13. J. V. Dawkins and A. M. C. Montenegro, *British Polym. J.*, **21**, 31(1989).
14. L. Wild, T. R. Ryle, and D. C. Knobloch, *Polym. Prepr., ACS, Polym. Chem. Div.*, **233**, 133(1982).
15. T. Usami, Y. Gotoh, and S. Takayama, *Macromolecules*, **19**, 2722(1986).
16. Y. Gotoh, T. Usami, and S. Takayama, Poster Presentation, *first IUPAC Meeting*, Toronto, June, 2-3(1988).
17. H. Inagaki and T. Tanaka, *Pure. Appl. Chem.*, **54**, 309 (1982).
18. T. Tanaka, M. Omoto, N. Donkai, and H. Inagaki, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B17**, 211(1980).
19. G. Gröckner, J. H. M. van den Berg, N. L. Meijerink, and T. G. Scholte, *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, L. Kleintjens and P. Lemstra Eds., Elsevier Applied Science, Barking, UK, p 85(1986).
20. G. Gröckner, M. Stickler, and W. Wunderlich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3147(1989).
21. S. Mori, *Anal. Chem.*, **60**, 1125(1988).
22. S. Mori, *J. Chromatogr.*, **157**, 75(1978).
23. G. Gröckner, J. Stejskal, and P. Kratochvil, *Makromol. Chem.*, **190**, 427(1989).
24. M. Augenstein and M. Stickler, *Makromol. Chem.*, **191**, 415 (1990).
25. S. Mori, *J. Chromatogr.*, **503**, 411(1990).