

겔 투과 크로마토그래피에서 폴리스티렌 혼성중합체들의 용리거동에 관한 연구

李大云* · 陰微憲†

연세대학교 이과대학 화학과

†한국동력자원연구소 화학분석연구실

(1991. 7. 29 접수)

A Study on Elution Behavior of Polystyrene Copolymers in Gel Permeation Chromatography

Dai Woon Lee* and Chul Hun Eum†

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

†Korea Institute of Energy and Resources, Daejeon 305-343, Korea

(Received July 29, 1991)

요 약. 본 연구는 폴리스티렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리부타디엔(PB) 등 동종중합체들 (homopolymers), 그리고 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 block 혼성중합체들 (SM block copolymers) 및 스티렌-폴리부타디엔 star shaped 혼성중합체들 (PS-PB star shaped copolymers)을 선택하여 다리결친 폴리스티렌 겔 상에서의 용리거동을 비교 조사하였다. 선택한 이동상으로는 테트라히드로퓨란(THF), 톨루엔(TOL), 클로로포름(CHL), 메틸렌클로라이드(MC), 테트라히드로퓨란-시클로헥산(CH) 혼합용매의 5가지 시스템이며, 이동상 변화에 따른 시료들의 hydrodynamic 부피와 머무른 부피 사이의 플롯의 이동에 관한 현상을 조사하였으며, 또한 시료의 머무름을 예측하기 위해 다중 다단계 회귀분석(multiple stepwise regression analysis)을 수행한 결과, 각 중합체들에 대한 적절한 크기 파라미터를 찾았다. 또한, network-limited 분리 메커니즘에 의해 GPC에서 시료와 겔 사이의 상호작용에 대한 분포계수 K_p 를 각 이동상 시스템에서 구하였는데, PS와 PB의 K_p 값은 거의 1에 가까운 값을 나타내었고 PMMA인 경우는 적합 용매에서는 분자량이 증가할수록 K_p 값은 다소 감소하였으나 부적합 용매에서는 분자량이 증가함에 따라 K_p 값은 함께 증가하였다. 혼성중합체의 K_p 값은 조성 및 분자량에 따라 달라짐을 알 수 있었고, 이로부터 SM block 혼성중합체의 형태는 무작정상(random phase)을 가지는 것으로 예측된다. 아울러 K_p 값을 이용하여 동종중합체 및 폴리스티렌 혼성중합체들의 분자량을 측정하기 위해 이들의 새로운 머무름 파라미터 $(V_r - V_o)/K_p$ 와 $\log[\eta]M$ 을 플롯을 한 결과 좋은 직선성을 보이는 하나의 보편적 검정곡선을 얻었다.

ABSTRACT. The elution behavior of polystyrenes(PS), polymethylmethacrylates (PMMA), polybutadienes(PB), PS-PMMA(SM) block copolymers and PS-PB star shaped copolymers on the cross-linked polystyrene gels was studied. An interpretation was proposed for the plots of log hydrodynamic volume versus retention volume of solutes in the mobile phases such as tetrahydrofuran, toluene, chloroform, methylene chloride and tetrahydrofuran-cyclohexane mixture. In order to predict the retention of solutes from their physical properties, multiple stepwise regression analysis was applied to obtain the correlation. The distribution coefficients (K_p) of solute-gel interactions in GPC for homopolymers and PS copolymers were also obtained in terms of network-limited separation mechanism. In the cases of PS and PB, K_p values approach unity, while K_p values for PMMA decrease as MW increase in the good solvent, but in poor solvent, K_p values increase as MW increase. K_p values of PS copolymers are dependent on

their MW and composition, therefore, morphology of SM block copolymer is predicted to be random phase. A single universal plot of $\log[\eta]M$ vs. $(V_r - V_o)/K_p$ of homopolymers and PS copolymers is provided for determining their molecular weight.

서 론

겔 투과 크로마토그래피(GPC)는 중합체의 분리 및 분자량을 결정하는데 편리한 방법으로 이용되고 있다. GPC의 주요 분리 메카니즘은 크기별 배제(size exclusion)이다. 이 크기별 배제 메카니즘에서는 정지상은 비활성 매트릭스로 작용하고 시료와 정지상사이의 상호작용은 없거나 또는 시료에 대해 똑같다고 가정된다¹. 그러나 여러 실험에서 다리걸친 유기물 겔에 대해 시료들이 상당한 친화력을 나타내고 있다. 용리액이 부적합(poor) 또는 세타(theta) 용매인 경우 시료와 정지상 사이의 상호작용으로 인해 크기별 배제 메카니즘에서 예견된 머무른 부피보다 큰 머무른 부피를 나타내주는 경우가 있는데²⁻⁴ 이는 이차적인 분배와 흡착 메카니즘에 의해 지배된다고 보고되고 있다. 또한 GPC에서 중합체들이 예견된 머무른 부피보다 일찍 용리되는 현상⁷⁻⁹은 겔과 중합체들의 상반성(incompatibility) 현상에 기인한다고 보고되었다. Dawkins와 Hemming은 시료와 정지상과의 상호작용의 정량적인 척도로서 분포계수 K_p 를 도입하여 크기별 배제 및 이차적인 흡착, 분배 메카니즘을 제안하였다⁵. 그리고 Berek들은 적합(good)과 세타용매에서 폴리스티렌의 GPC 거동을 연구하였는데, 다공성 실리카로 된 극성 정지상과 폴리스티렌 겔의 결과를 비교하였다¹⁰. 극성 무기물 겔에서의 분리 메카니즘은 지지체의 극성에 기인하는 흡착과 머무름 현상에 의해 크게 영향을 받는다¹¹. Janca는 적합용매인 THF와 세타 용매인 THF-MeOH를 사용하여 폴리스티렌의 용리 현상을 살펴보고 있었는데 세타 용매에서 상당한 이차적인 비배제(secondary non-exclusion) 상호작용이 보인다고 하였다¹². 특히 혼성중합체의 용리거동은 혼성중합체의 형태 및 조성 등에 의존하기 때문에 동종중합체에 비해 매우 복잡하다. 혼성중합체를 구성하는 각각의 성분중합체(component polymer)는 정지상과 서로 다른 상호작용을 보인다. GPC에 의해 혼성중합체의 분자량을 구하기 위한 연구들¹⁶⁻²⁰이 여러 사람들에 의해 시도되고 있다.

Block 혼성중합체인 경우 이들의 크기는 각각의 동종중합체로서 행동하는 각각의 block을 고려하여 분자의 두 개의 분절(segment)의 합이라고 가정하는 검정방법이 제안되었고¹⁶⁻¹⁸ 또한 서로 다른 분절사이에서의 상호작용은 무시한다는 가정하에 block 혼성중합체 분절의 hydrodynamic 부피는 가성성(additive)일 수 있다^{19,20}는 보고도 있다. Goldwasser와 Rudin은 동종중합체의 Mark-Houwink 상수와 혼성중합체의 조성으로부터 여러 용매에서 스티렌-메틸메타크릴레이트 block과 statistical 혼성중합체들의 Mark-Houwink 상수값을 구하는 방법을 제시하였다¹⁵. Benoit들¹³에 의해 도입된 보편적 검정방법은 다양한 화학적, 기하학적 구조를 가지는 동종중합체들 및 혼성중합체들을 대상으로 연구하였는데, 보편적 검정 파라미터로서 제안된 중합체의 크기 파라미터로서는 $\log[\eta]M^{14}$, Rg^3 , $Mn^{21,22}$ 등이 있다. 이 보편적 검정 방법은 개념상 어느 정도 확고하지만 그것의 사용은 다소 제한되어 왔다. 본 연구에서는 폴리스티렌 겔 상에서 폴리스티렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 및 폴리부타디엔(PB) 동종중합체들 그리고 폴리스티렌-메틸메타크릴레이트(PS-PMMA) block 및 스티렌-부타디엔(PS-PB) star shaped 혼성중합체들의 용리거동을 THF, 톨루엔, 클로로포름, CH_2Cl_2 , THF-시크로헥산 혼합액 등의 다섯 가지 이동상 시스템에서 비교 조사하였으며 적당한 머무름 파라미터를 찾고 시료의 머무름을 예측하기 위해 다중 다단계 회귀분석을 수행하였다. 동종중합체들을 대상으로 제안된 network limited 분리 메카니즘^{5,6}을 확장하여 혼성중합체들의 GPC에서의 시료와 겔 사이의 상호작용에 대한 분포계수 K_p 를 구하고자 하였으며 아울러 동종중합체는 물론 혼성중합체들에 대한 새로운 머무름 파라미터를 찾아 모든 시료에 적용될 수 있는 보편적 검정곡선을 제시한다.

실 험

측정 기기 및 기구

본 연구에서 사용한 크로마토그래프(GPC)는 Waters 제품으로서 M-45 pump, U-6K Injector, R 401 RI Detector, M730 Data Module로 구성되었다. 정지상으로는 Waters 제품인 μ -Styragel 컬럼(7 mm ID×30 cm) 10^5 \AA , 10^4 \AA , 10^3 \AA 3개를 직렬로 연결하여 사용하였다. 이 컬럼의 충전제는 다리걸친 폴리스티렌-디비닐벤젠 혼성중합체로서 그 입자의 크기는 $10 \mu\text{m}$ 이었다. 시료 주입은 Hamilton사 제품의 $100 \mu\text{l}$ 마이크로 시린지를 사용하였다. 고유점도 측정은 Cannon사 제품인 Ubbelohde 모세관 점도계 No. 1을 사용하였다. 다중 다단계 회귀분석은 SPSS(statistical package for the social science) 패키지를 이용하여 처리하였고, 사용기종은 Cyber 170-85 컴퓨터 시스템이었다.

시 약

본 연구에서 사용한 시료로서 동중중합체들은 Polymer Laboratories사 제품으로 폴리스티렌(PS) 표준물질($M_w/M_n \leq 1.2$), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 표준물질($M_w/M_n \leq 1.1$), Polyscience사 제품으로서 폴리부타디엔(PB) 표준물질($M_w/M_n \leq 1.8$)들이며, 혼성중합체들은 Sohn group²⁰에서 합성하여 low angle laser light scattering 분광계를 이용하여 R_g 및 M_w 값들을 측정하여 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(PS-PMMA) block 혼성중합체 및 Polyscience사 제품인 폴리스티렌-폴리부타디엔(PS-PB) star shaped 혼성중합체들이다. 그리고 이동상으로 사용한 용매는 Burdick & Jackson 제품의 HPLC용 테트라히드로퓨란(THF), 톨루엔(Tol), 클로로포름(CHL), 메틸렌 클로라이드(MC), 테트라히드로퓨란-시크로헥산 혼합액(THF-CH) 등이다. 혼합용액의 경우 부피 %로 혼합하여 사용하였다. 모든 이동상은 컬럼에 흘리기 전에 $0.5 \mu\text{m}$ 의 Millipore 거름종이를 사용하여 거른 후 초음파 세척기로 약 20분간 진동시켜 이동상 속에 녹아 있는 기포를 완전히 제거한 후 사용하였다.

실험방법

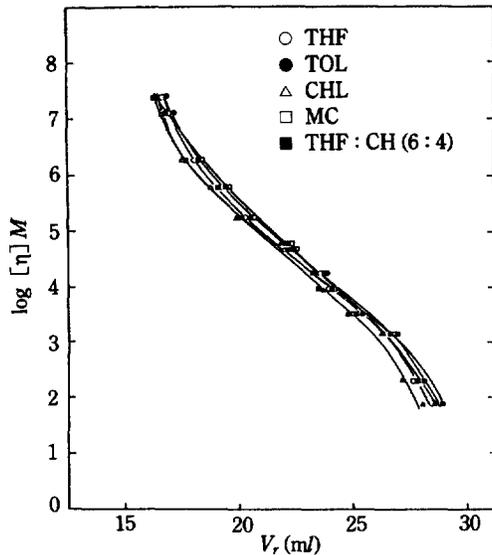
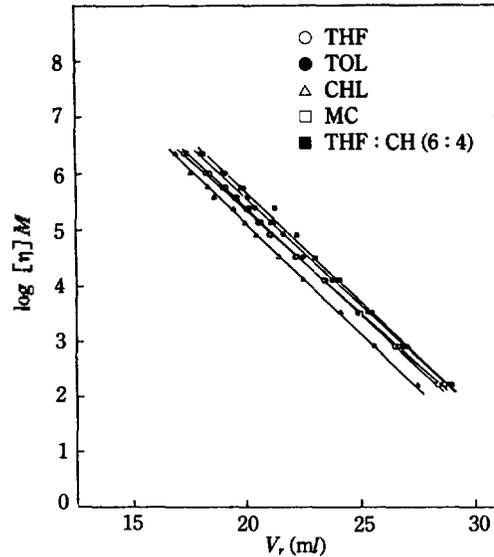
고유점도 $[\eta]$ 의 측정. Ubbelohde 모세관 점도계 No. 1을 사용하여 먼저 용매만의 낙하시간(t_0)을 구한다. 그리고 용매에 녹인 중합체를 용해도를 고려하여 처음 조제농도를 0.5~1% 범위내에서 정확하게 만든 후 낙하시간, 그리고 여기에 피펫으로 3 ml

용매를 더 가하여 끓힌 후 낙하시간을 측정하였는데, 이렇게 계속 묽히면서 4개의 농도에서의 시료의 낙하시간을 조사하여 각각 농도에서의 비점도(specific viscosity)를 $\eta_{sp} = (t_s - t_0)/t_0$ 식에 의해 구한다. 다음, 농도에 따른 비점도를 도시를 하고, 외삽을 하여 질편값 즉 농도가 0인 상태에서의 비점도를 고유점도로 정하였다. 이 때 시료조제 및 측정시의 온도는 25°C 로 하였다.

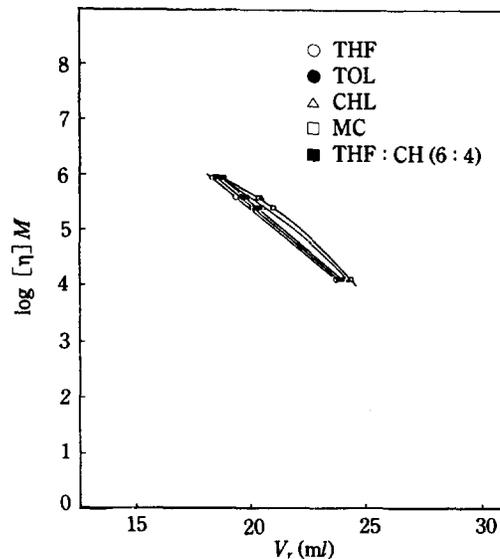
머무른 시간(V_r), 불감 부피(V_0) 및 틈새 부피(V_f)의 측정. 시료들의 이동상 변화에 따른 머무른 부피(V_r)는 GPC의 용리 실험으로부터 얻은 크로마토그램의 최대 봉우리에서의 머무른 부피를 측정하였다. 불감부피(V_0)는 본 실험에서 선택한 컬럼의 배제한계(exclusion limit)에서 용리되어지는 시료로서 분자량이 3,800,000인 PS 표준물질을 선택하여 이것의 머무른 부피를 V_0 로서 하였으며, 틈새 부피(V_f)는 시료를 녹인 용매 즉 THF의 머무른 부피에서 불감 부피를 뺀 값으로 결정하였다.

결과 및 고찰

이동상 변화에 따른 중합체들의 머무른 부피. GPC에서 분리 메카니즘은 주로 크기별 배제이므로 머무른 부피는 용액내에서의 시료 분자의 크기의 함수로 나타내어 진다. 용액내에서의 시료 분자의 크기는 hydrodynamic 부피(V_h)로 표현되며 일반적으로 보편적인 가정의 도시는 V_h 에 비례하는 $[\eta]M$ 으로부터 얻어진다. $[\eta]M$ 은 선형 및 가지가 달린(branched) 동중중합체나 혼성중합체들에 대해 보편적인 가정 파라미터이다. GPC의 머무른 부피에 영향을 미치는 몇 가지 다른 실험적인 변수에는 시료의 농도, 컬럼 온도, 주입 부피, 용리 속도 등이 있다. 본 실험에서는 이동상변화에 따른 중합체들의 머무른 부피를 알아보려고 머무른 부피에 영향을 미치는 다른 인자들은 고정시켰다. 즉 시료의 농도는 0.1~0.2%(w/v), 컬럼 온도는 $25 \pm 5^\circ\text{C}$, 주입 부피는 $50 \mu\text{l}$ 로 하였고, 용리 속도는 컬럼의 길이에 따른 머무른 부피를 고려하여 1.0 ml/min으로 하였다. 대상시료로서는 분자량에서 차이가 나는 PS, PMMA, PB 표준물질들을 선택하였고 이동상으로는 THF, TOL, CHL, MC, THF-CH 등의 5 가지를 선택하

Fig. 1. A plot of $\log[\eta]M$ vs. V_r of PS.Fig. 2. A plot of $\log[\eta]M$ vs. V_r of PMMA.

였다. 먼저 PS 표준물질들의 이동상에 따른 머무른 부피의 변화를 알아보았다. 즉 일반적인 크기 파라미터인 $[\eta]M$ 와 머무른 부피인 V_r 와의 플롯을 보면 Fig. 1과 같다. 용리 곡선은 $CHL < THF < TOL < MC < THF-CH$ 의 이동상 순서로 머무른 부피가 증가함을 보였는데 이는 Snyder 이동상의 극성지수가 CHL이 4.1, THF가 4.0, TOL이 3.1, MC가 2.4인 순서와 일치되며, Mark-Houwink 상수 α 값이 PS에서 CHL이 0.75, THF가 0.72, TOL이 0.70, MC가 0.70 그리고 CH이 0.50인데 이 α 값의 순서와도 거의 일치한다고 볼 수 있겠다. 즉 α 값이 클수록 시료와 이동상의 상호작용이 커지므로 즉 시료의 V_r 은 작아지게 된다. 그리고 THF-CH 혼합용액에서 V_r 이 가장 크게 나타나는 데 이는 CH이 PS에 대해 부적합 용매로 작용하기 때문이라고 생각된다. 또한 PMMA의 실험결과는 Fig. 1의 PS의 경우와 같은 파라미터 간에 관계를 보여주고 있다(Fig. 2). 이동상에 따른 최대 봉우리에서의 V_r 의 변화는 $CHL < THF < MC < TOL < THF-CH$ 순으로 V_r 이 증가하였다. PMMA인 경우는 PS인 경우와 약간 달리 MC와 TOL 순서가 바뀌는 결과를 나타내는데 이는 TOL이 PS와는 달리 PMMA에 대해 약간 부적합 용매로 작용하기 때문이라 생각되며, 특히 CH는 PMMA에 비용매로 작용하기 때문에 THF-CH 혼합용액에

Fig. 3. A plot of $\log[\eta]M$ vs. V_r of PB.

서의 V_r 은 당연히 제일 큰 V_r 을 나타낸다고 볼 수 있다. PB인 경우는 앞의 PS와 PMMA와는 달리 CH이 적합용매로 작용하기 때문에 V_r 이 큰 차이를 보이지 않았는데(Fig. 3) $THF < THF-CH < TOL < CHL < MC$ 로 V_r 이 다소 차이를 보이는 이유는 용매의 극성 및 약간 차이가 나는 Mark-Houwink 상수 α 값의 차이에 기인한다고 생각된다. 이 같은 순서는

PB에 대한 Iwama들의 연구 결과²³와 일치되는 경향을 나타낸다.

중합체들의 머무름 파라미터에 대한 다중 회귀분석. GPC에서 시료들의 분리 메카니즘과 머무름 예측을 연구하기 위하여 중합체들의 크기 파라미터로서 분자량, $[\eta]$, V_k , R_g (radius of gyration), 조성 및 가지 수(number of arms) 등과 V_r 에 대한 다중 다단계 회귀분석을 하여 여러 용매 변화에 대한 회귀 방정식(regression equation)을 얻고자 하였다. 또한 순차별로 적절한 파라미터를 선택하고자 하였는데 각 이동상 시스템에 따라 파라미터가 채택된 순서로 파라미터를 배열하였다. 여기서 MR은 다중 상관계수이고, F 는 F 통계량으로 우연 변동에 오차 변동의 비를 의미한다. 또한 η 은 선택한 시료의 개수이고, ()의 값은 표준 오차이다. 본 실험에서는 연구가 비교적 많이 이루어진 동중중합체는 제외하고 혼성 중합체에 대해서만 회귀분석을 하였다. 폴리스티렌-

폴리메틸메타크릴레이트 혼성중합체인 경우 5 가지 이동상에서의 실험결과를 얻었다(Table 1). THF, TOL, CHL 및 MC인 경우에는 R_g 가 가장 우수한 파라미터임을 알았으며 그 다음의 파라미터로서 THF, TOL, CHL 시스템에서는 분자량, $[\eta]$ 의 순서로 파라미터가 채택되어 0.99 이상의 좋은 상관관계를 나타내었다. MC인 경우는 R_g 외에 V_k 가 선택되어 0.99의 MR값을 나타내었다. 그리고 THF-CH 시스템에서는 다른 이동상 경우와는 달리 $[\eta]$ 이 가장 우수한 파라미터이고 그 다음이 PS의 조성, R_g 가 순차적으로 선택됨으로서 MR값이 1.00을 나타내었다. Table 2에 폴리스티렌-폴리부타디엔 star-shaped 혼성중합체에 대한 실험결과를 나타내었는데 $[\eta]$ 이 가장 우수한 파라미터이고 이 외에 가지 달린 정도를 나타내는 가지 수(number of arms)를 함께 고려하였을 경우 각 이동상 시스템에서 MR 값이 0.95~0.99의 좋은 상관관계를 나타냈다. 즉

Table 1. Regression analysis of PS-PMMA block copolymers in various solvent systems

Solvent	Regression equation	MR	F	n
THF	$V_r = -0.03 R_g + 2.81 \log MW - 0.90[\eta] + 14.25$ (0.01) (0.09) (0.12) (0.37)	0.9999	7768	5
TOL	$V_r = -0.03 R_g + 2.14 \log MW - 1.28[\eta] + 17.55$ (0.01) (0.12) (0.17) (0.53)	0.9999	3972	5
CHL	$V_r = -0.03 R_g + 1.23 \log MW$ of PS + 1.12 log V_k + 16.49 (0.01) (0.02) (0.06) (0.20)	0.9999	9314	5
MC	$V_r = -0.02 R_g - 1.54 \log V_k + 32.75$ (0.01) (1.33) (4.38)	0.9930	71	5
THF : CH (60 : 40)	$V_r = -10.96[\eta] + 1.68 \log MW$ of PS + 0.02 R_g + 16.66 (0.11) (0.003) (0.00) (0.16)	1.0000	77280	5

() : standard error.

Table 2. Regression analysis of PS-PB star shaped copolymers in various solvent systems

Solvent	Regression equation	MR	F	n
THF	$V_r = -6.03[\eta] + 0.13N^* + 25.75$ (2.46) (0.13) (1.94)	0.9560	5	4
TOL	$V_r = -5.11[\eta] + 0.11N^* + 24.41$ (1.68) (0.09) (1.32)	0.9699	8	4
CHL	$V_r = -5.74[\eta] + 0.13N^* + 24.14$ (1.65) (0.09) (1.30)	0.9766	10	4
MC	$V_r = -5.95[\eta] + 0.11N^* + 25.58$ (1.05) (0.05) (0.83)	0.9922	32	4
THF : CH (60 : 40)	$V_r = -5.23[\eta] + 0.11N^* + 24.49$ (1.52) (0.08) (1.20)	0.9765	10	4

() : standard error, *N: number of arms.

이와 같이 가지 달린 혼성중합체인 경우는 $[\eta]$ 와에 가지 달린 정도를 고려하여야 검정곡선을 만드는데 좋은 크기 파라미터로서 작용할 수 있음을 알았다.

이동상 변화에 따른 동중합체들의 분포계수. 본 연구에서는 용매변화에 따른 중합체들의 머무름 현상을 중합체와 겔과의 상호작용을 고려한 network-limited 메카니즘^{5,6}이 지배한다고 가정하여 설명하고자 하였다. 따라서 GPC에서 중합체와 겔과의 상호작용 정도를 정량적으로 알아보려고 Dawkins가 제안한 식에 의해 분포계수 K_p 를 구하고자 하였다. K_p 는 중합체-겔 상호작용에 대한 분포 계수이다. K_p 값이 1보다 큰 경우는 크기별 배제 메카니즘 외에 흡착 및 분배 메카니즘이 시료의 머무름을 지배하고 있음을 나타낸다. 이 경우는 크기별 배제 메카니즘에서 예견된 V_0 보다 큰 V_1 에서 시료가 용리되는 현상이 일어나고 주로 이동상이 설타 용매와 부적합

용매상에서 이와 같은 현상이 일어난다⁷⁻⁹. 그리고 K_p 값이 1보다 작은 경우는 예견된 V_0 보다 작은 V_1 에서 일찍 용리되는 현상을 나타내는데 이는 겔과 중합체와의 상반성(incompatibility)의 결과로서 나타난다고 볼 수 있다⁷⁻⁹. Table 3에 5 가지 이동상 시스템에서 PS, PMMA 및 PB 동중합체들의 K_p 값을 구한 결과를 나타내었다. Table 3에서 PS에 대해 적합 용매로 작용하는 THF, TOL, MC 이동상 시스템에서는 K_p 값이 약간의 차이는 있으나 거의 1에 가까운 값을 나타내고 있고 설타 용매인 CH의 혼합 용리액인 THF-CH에서도 마찬가지로 현상을 보이고 있다. 또한 분자량 변화에 대해서 K_p 값은 거의 변화가 없었으나 적합용매인 CHL 이동상의 경우에 시료의 분자량이 증가할수록 K_p 값이 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이 같은 결과로 볼 때 PS 겔 상에서의 PS의 K_p 값은 적합용매에서는 비교적 분자량

Table 3. Distribution coefficients (K_p) of homopolymers in various solvent systems

Sample	M.W. $\times 10^{-3}$	THF	TOL	CHL	MC	THF : CH (60 : 40)
PS 1	15.0	1.00	1.08	1.04	1.13	1.09
PS 2	19.8	1.00	1.01	0.92	0.96	1.00
PS 3	35.0	1.00	0.93	0.82	0.95	0.90
PS 4	51.0	1.00	1.01	0.90	1.03	0.98
PS 5	97.2	1.00	1.03	0.91	0.98	1.05
PS 6	110.0	1.00	1.06	0.95	1.03	1.00
PS 7	200.0	1.00	0.94	0.77	0.94	0.89
PS 8	470.0	1.00	1.15	1.03	1.28	1.15
PS 9	860.0	1.00	1.29	0.73	1.21	1.05
PMMA 1	3.0	0.96	1.01	0.88	0.98	1.00
PMMA 2	10.3	0.96	1.02	0.87	0.97	1.04
PMMA 3	27.0	0.95	1.00	0.85	0.97	1.02
PMMA 4	60.0	0.96	1.01	0.82	0.95	1.05
PMMA 5	107.0	0.94	0.99	0.80	0.94	1.10
PMMA 6	185.0	0.94	1.02	0.78	0.90	1.18
PMMA 7	240.0	0.91	1.00	0.75	0.94	1.00
PMMA 8	330.0	0.94	1.15	0.80	0.96	1.25
PMMA 9	443.0	0.92	1.11	0.57	0.92	1.58
PMMA 10	590.0	1.00	1.31	0.69	0.89	1.31
PMMA 11	845.0	1.00	1.40	0.54	0.91	1.45
PMMA 12	1300.0	0.81	1.51	0.30	0.81	1.61
PB 1	22.0	1.01	1.05	1.08	1.07	1.02
PB 2	182.0	1.02	1.10	1.13	1.27	1.04
PB 3	233.0	0.89	0.99	1.27	1.24	1.02
PB 4	423.0	0.90	1.09	0.95	1.05	0.90

및 용매 강도의 영향을 거의 받지 않는다고 볼 수가 있다. 그리고 PMMA인 경우에서보면 이동상이 THF, CHL, MC인 경우에는 시료의 분자량이 증가할수록 K_b 값이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 약간 부적합 용매로 작용하는 TOL 이동상과 비용매로 작용하는 CH의 혼합용매인 THF-CH 이동상에서는 분자량이 증가할수록 K_b 값이 증가하는 경향을 보였다. Table 3의 PB 4종의 K_b 값을 살펴보면 분자량 및 용매 변화에 따라 큰 변화를 나타내지 않고 있음을 알 수가 있는데 이는 PB에 대해 5 가지 용매 시스템이 거의 적합용매로 작용하기 때문에 시료와 겔과의 상호작용은 거의 나타내지 않고 거의 크기별 배제 메커니즘에 의해서만 분리가 이루어진다고 볼 수 있다. 또한 분자량 변화에 대해서 K_b 값은 거의 변화가 없었으나 다만 적합 용매인 CHL 이동상인 경우에 시료의 분자량이 증가할수록 K_b 값이 다소 감소하는 경향을 나타냈다. 이 같은 결과로 볼 때 PS겔 상에서의 PS의 K_b 값은 적합 용매에서는 비교적 분자량 및 용매 강도의 영향을 거의 받지 않는다고 볼 수가 있겠다.

이동상 변화에 따른 혼성중합체들의 분포계수, 혼성중합체들의 GPC에서의 용리 거동에 관한 연구는 그리 많지 않는데 최근 몇 년간 주로 block 혼성중합체의 형태에 대해 많은 논의가 있었다. 그 하나는 상분리(phase separation) 형태를 주장하는 것이고 다른 것은 무작정상(randomphase) 형태가 존재한다는 것이다. 그러나 혼성중합체들이 흡착 및 분배 메커니즘 하에 분리된다는 가정하에 적합, 부

적합 및 세타 용매상에서 K_b 값에 대한 보고는 알려진 바 없다. 본 실험에서는 앞의 PS, PMMA 및 PB 동종중합체들에 대해서 적용하였던 network-limited 분리 메커니즘의 식을^{2,3,6} 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트(SM) block 및 폴리스티렌-폴리부타디엔(SB) star shaped 혼성중합체들의 K_b 값을 구하는데 적용시켜 보았다. 적용시켜 얻은 실험 결과를 Table 4에 나타내었다. SM 혼성중합체의 결과를 먼저 살펴보면 조성에서 크게 차이가 나는 SM 1과 SM 4의 경우 SM 1의 분자량은 2.28×10^5 이며 PS만의 분자량은 1.96×10^5 이다. SM 4인 경우 PMMA만의 분자량은 2.65×10^5 을 나타내는데 특이할 사항은 PS가 많은 SM 1인 경우 THF에서 K_b 가 0.98로서 가장 작은 값을 나타내고 있는 반면에 PMMA가 많은 SM 4에서는 PMMA에 대해서 비용매인 CH가 혼합된 THF-CH 시스템에서 가장 큰 1.46의 값을 나타내고 있다. Block 혼성 중합체가 상 분리 메커니즘에 의해 용리된다면 이동상에 따라 일정한 경향의 K_b 값을 나타내어야 한다. 본 실험에서 택한 block 혼성중합체인 경우 상 분리에 의한 형태보다는 무작정상 형태를 가지는 것으로 예측된다. 그리고 조성이 비슷한 PS-PB star shaped 혼성중합체들의 분포계수값을 살펴 보면 뚜렷한 경향을 나타내지는 않았지만 분자량이 큰 SB 3가 비교적 큰 K_b 값을 나타내었고 조성이 다르고 분자량이 다르며 값이 작은 SB 4인 경우가 비교적 1보다 큰 K_b 값을 나타내었다. 이 같은 실험 결과로 볼 때 K_b 값은 분자량 및 조성에 의존하는 것으로 생각된다.

Table 4. Distribution coefficients (K_b) of copolymers in various solvent systems

Sample	M.W. $\times 10^{-3}$	Composit. of PS(%)	THF	TOL	CHL	MC	THF : CH (60 : 40)
SM 1	228.0	87	0.98	1.06	1.21	0.93	1.01
SM 2	70.0	79	1.06	1.12	1.02	1.08	1.09
SM 3	110.0	46	1.18	1.23	1.06	1.18	1.21
SM 4	337.0	22	1.38	1.43	1.28	1.02	1.46
SM 5	148.0	14	1.02	1.10	0.85	1.02	1.17
SB 1	400(8)*	30	1.04	0.88	0.52	0.85	0.85
SB 2	500(10)*	30	0.92	0.88	0.52	1.00	0.88
SB 3	1200(24)*	30	2.04	1.86	0.98	1.51	1.77
SB 4	165(4)*	40	1.35	1.16	1.03	1.29	1.16

*(): number of arms.

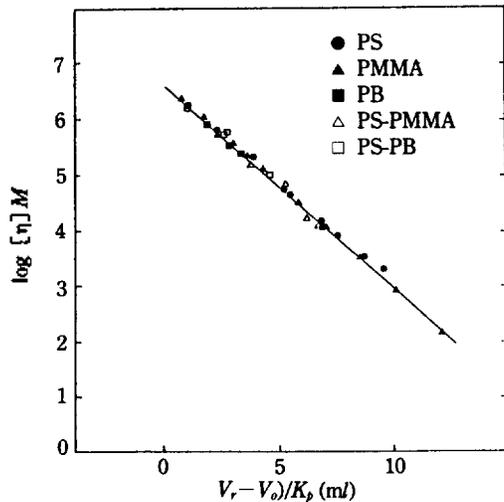


Fig. 4. A universal GPC calibration curve in five solvent systems. Each point represents average value.

동종중합체 및 혼성중합체들에 대한 보편적 검정 곡선. 본 연구에서는 앞에서 구한 K_p 값을 이용하여 중합체들의 머무름 파라미터를 V_r 에서, 새로운 머무름 파라미터 $(V_r - V_0)/K_p$ 로 바꿔 V_0 즉 $[\eta]M$ 와 도시를 하여 동종중합체 및 혼성중합체들에 대한 보편적 검정곡선을 만들고자 하였다. 따라서 본 실험에서 택한 대상 시료들인 PS, PMMA, PB, PS-PMMA 및 PS-PB 중합체들을 이동상으로 선택한 THF, TOL, CHL, MC, THF-CH 5 가지 시스템상에서 $\log[\eta]M$ 와 $(V_r - V_0)/K_p$ 를 도시를 하였을 경우 하나의 보편적 검정곡선을 나타낼 수 있는가를 살펴 보았다(Fig. 4). Fig. 4에서 나타난 바와 같이 본 실험에서 택한 PS 겔 상에서 두 파라미터의 아주 좋은 상관관계를 보이며 Fig. 1~3의 결과와는 대조적으로 하나의 보편적 검정곡선을 만들 수 있음을 알 수 있었다. Benoit들¹³이 제안한 보편적 검정곡선을 보면 몇 가지 동종중합체 및 혼성중합체에 대해 $\log[\eta]M$ 도시를 하여 하나의 보편적 검정곡선을 얻었지만 그들은 중합체에 대해 용해도가 좋은 적합 용매에만 적용이 국한된 반면 본 연구의 Fig. 4에 나타난 보편적 검정곡선은 적합 용매는 물론 부적합, 세타 및 비용매에 대해서도 가능한 비교적 좋은 보편적 검정곡선을 얻을 수 있었다.

이 연구는 1990년도 한국학술진흥재단 자유과제

의 연구비를 받아 수행한 것으로 재단에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. E. F. J. Casassa, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3929 (1971).
2. J. V. Dawkins, *Pure and Appl. Chem.*, **54**, 281 (1982).
3. J. V. Dawkins and M. Homming, *Macromol. Chem.*, **176**, 1795 (1975).
4. P. L. Dubin, S. Koontz, and K. L. Wright, *J. Polymer. Sci. Polym. Chem.*, **15**, 2047 (1977).
5. W. Heitz and W. Kern, *Angew. Makromol. Chem.*, **1**, 150 (1967).
6. J. V. Dawkins, *J. Liq. Chromatogr.*, **1**, 279 (1978).
7. K. H. Altgelt, *Makromol. Chem.*, **5**, 777 (1970).
8. A. G. Ogston and P. Silpananta, *Biochem. J.*, **116**, 171 (1970).
9. B. G. Belenkii, L. Z. Vilenchik, V. V. Nesterov, V. J. Kolgov, and, S. Y. Frenkel, *J. Chromatogr.*, **109**, 233 (1975).
10. D. Bakos, T. Bleha, A. Ozima, and D. Berek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2333 (1979).
11. A. Campos and J. E. Figueruelo, *Makromol. Chem.*, **178**, 3249 (1977).
12. J. Janca, *J. Liq. Chromatogr.*, **7**, 1887 (1984).
13. Z. Grubisic, R. Rempp and H. Benoit, *J. Polym. Sci. Part B*, **5**, 753 (1977).
14. L. Wild and R. J. Guliana, *J. Polym. Sci. A2*, **5**, 1087 (1967).
15. J. M. Goldwasser and A. Rudin, *J. Liq. Chromatogr.*, **6**, 2433 (1983).
16. L. H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 953 (1979).
17. D. N. Cramond, J. M. Hammond and J. R. Urwin, *Eur. Polym. J.*, **4**, 451 (1968).
18. J. R. Runyon, D. E. Barnes, J. F. Rudd and L. H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2359 (1969).
19. F. S. C. Chang, *J. Chromatogr.*, **55**, 67 (1971).
20. J. Sohn and T. Ree, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**, 140 (1984).
21. J. V. Dawkins, M. J. Guest and G. M. F. Jeffs, *J. Liq. Chromatogr.*, **7**, 1739 (1984).
22. N. Ho-Duc and Pru d'home, *J. Macromolecules*, **6**, 472 (1973).
23. M. Iwama and T. Homma, *Kogyo. Kagaku Zasshi*, **74**, 277 (1971).