

Gel Permeation Chromatography

安 泳 玉*

1. 序 言

普通 GPC 라는 略字로 불리우는 Gel Permeation Chromatography 는 高分子 物質의 分子量分布를 測定하는 方法으로 이 技術은 美國 Dow 會社의 J.C. Moore (reference 1)가 1964 年에 開發하였으며 그 後 數年間에 急進의으로 普及되어 지금은 高分子 工業에 關連되는 많은 製造會社 또는 研究室에서 널리 使用되고 있으며 PVC, polystyrene, polyethylene, epoxy resins, polyurethane, nylon, ethylene propylene rubber, latex, asphalt, Corfam^R, 油脂 等 여러 物質의 分子量 分布를 알아내는데 使用되고 있다. 特히 고무 工業에서는 관심이 많은 彈性體와 그 配合物의 milling 最適條件을 選定하는데 이 GPC 가 많이 應用되고 있다.

이 方法이 開發되기 前에는 Light Scattering 이나 Equilibrium Ultracentrifugation 法을 써서 重量平均分子量 \bar{M}_w 를 算出하고 Cryoscopy, Ebulliometry 또는 Osmometry 法을 使用하여 數平均分子量 \bar{M}_n 을 決定한 後 이 두 平均値의 差異로 分子量 分布를 定量的으로 나타내고 있었던 것이다. 그러나 GPC 의 境遇에는 한 개의 實驗過程을 通하여 高分子物質의 分子量 分布를 迅速하고도 正確하게 알 수 있다는데 큰 意義가 있는 것이다.

2. 原理와 理論

GPC 의 原理는 널리 알려져 있는 Gas Chromatography(GC)의 原理와 비슷하다. GC 의 境遇 射入(injection)된 混合物이 吸着度의 差異로 分離되는데 反하여 GPC 의 境遇에는 高分子物質의 分子의 크기에 따라서 polystyrene 의 bead 內를 스며 내려가는 浸透速度의 差異로 分離된다는 差異가 있다. GPC 裝置의 略圖는 Fig. 1 과 같으며 主要部分은 polystyrene beads 가 들어 있는 column 과 reference column, solvent pump, sample injection valve, refractometer 等이다. 이 中에서도 가장 重要한 部門은 column 이며 이 內에는 氣孔度分布 (pore size distribution)가 一定한 porous polystyrene

* 韓國科學技術研究所 高分子研究室長

이 充塡되어 있다. 普通 gel 이라고 불리우는 이 充塡物은 事實 polystyrene homopolymer 가 아니며 styrene 과 divinylbenzene 과 같은 difunctional monomer 를 diluent 의 存在下에 共重合하여 만든 것으로 重合時 diluent 의 濃度を 調節하므로써 gel 의 porosity 가 달라지게 되는 것이다. 이 beads 는 200~300 mesh 程度의 크기를 갖고 있으며 氣孔의 크기는 最大 10⁶Å 에서 最少 10⁴Å 인 것까지 生産되고 있다. 使用者는 必要에 따라서 10⁶Å 인 bead 만을 使用하여 column 을 充塡

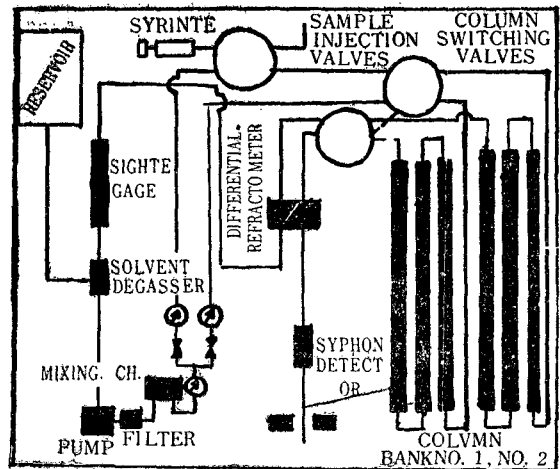


Fig. 1. Waters model 200 Gel Permeation Chromatograph flow diagram.

할 수도 있고 더 精密한 分離가 必要한 境遇에는 10⁶Å, 10⁴Å, 10⁴Å 等의 여러 column 을 直列式으로 連結하여 使用할 수도 있다. 이 column 에는 分析前에 carrier solvent 가 一定한 流速(普通 1 ml/min)으로 注入되며 column 의 溫度等 外的 條件이 定常狀態에 到達하였을 때 2ml 程度의 高分子溶液(濃度 1/2~1%)을 sample loop 를 通하여 注入되는데 이때에 일어나는 分離 現象은 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 즉 高分子物質中에서 分子量이 적은 것은 carrier solvent 에 젖어서 下部에 내려가는 速度가 느리고 分子量이 큰 것은 反對로 먼

저 column 出口에 到達, detector 에 濃度가 探知되게 되며 各 分子量 fraction 이 다 씻겨진 경우 Fig. 3 과 같은 chromatogram 이 얻어지게 된다.

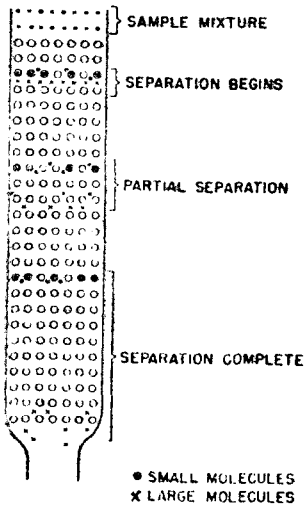


Fig. 2 Separations of Pel Permeation Chromatography.

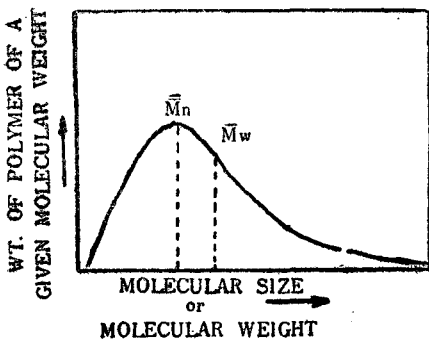


Fig. 3. Relative locations of M_w and M_n on a distribution curve.

이러한 分離現象의 理論的인 근거는 아직 完全히 解명되지 않았으나 分離가 純全히 分子量의 크기에 依하여 일어나서 큰 分子들은 작은 pore 안에는 들어 가지 못하기 때문에 먼저 씻겨서 나온다는 exclusion 理論이 있고 다른 說로는 各 fraction의 下降速度가 一段 bead 안에 浸透한 高分子物質의 浸透度(permeability)에 依存한다는 浸透說이 있는바 事實上的 band 下降速度는 위의 두 現象이 겹친 것이라고 생각된다. 따라서 理論面은 아직까지는 比較的 未開拓 分野이고 GC에서 널

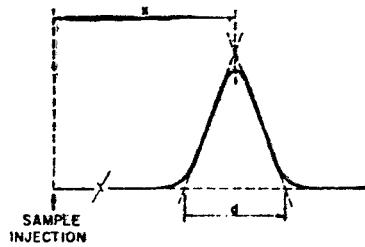


Figure 4 Calculation of column plate count.

Fig. 4. Calculation of column plate count.

리 利用되고 있는 NTP(Number of Theoretical Plates) 式이 그대로 使用되고 있으며 NTP 를 算出하브로서 그 column의 效率이 表示되게 되는 바 그 式은 다음과 같다. (Fig. 4 참조)

$$P = \frac{16}{f} \left(\frac{x}{d} \right)^2 \dots\dots\dots(1)$$

위 式에서

P = column 當의 plate 數

f = column의 길이(feet)

x = injection한 後 peak가 出現할 때까지 注入된 carrier solvent의 elution 容量(ml)

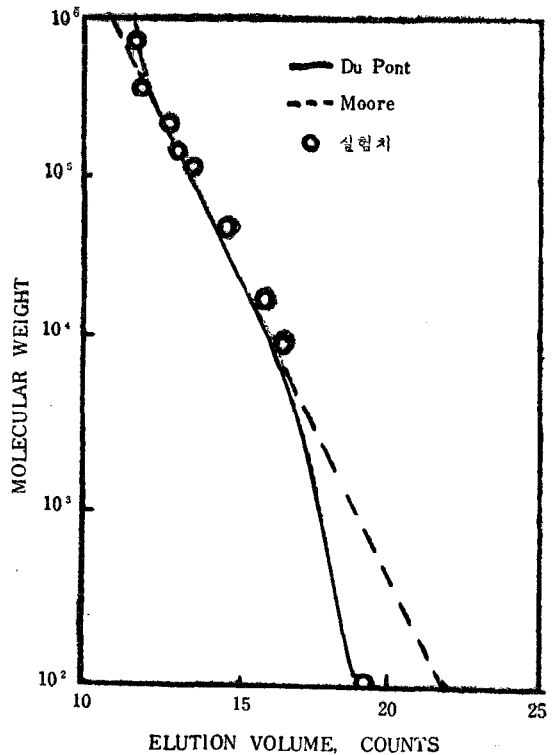


Fig. 5. Calibration Curve-Narrow MWD polystyrenes.

d =chromatogram의 底邊을 容量으로 나타낸 길이 (ml)

그리고 GPC에서는 무엇보다도 elution 容量과 分子量이 어떻게 關聯되어 있는가를 定性的으로 表示하는 것이 重要的 바 Moore(Ref. 1)는 다음과 같은 實驗式을 提의하고 있다.

$$\log M = A - BV_e \dots\dots\dots(2)$$

但 M =分子量

V_e =elution 容量

A, B =實驗恒數

Meyerhoff(Ref. 6)는 또 위 式보다는

$$V_e = K(M)^{-a} \dots\dots\dots(3)$$

但 K, a =實驗恒數

인 式이 더 좋다고 發表하였고 Du Pont 社에서는 -

nonequilibrium mass transfer mechanism 理論을 使用하여 다음과 같은 複雜한 式을 誘導하였는데 이 式에 依한 實驗值의 豫測이 Fig. 5에 나타나 있다.

$$V_e = V_o + V_s \left[\frac{K}{\sqrt{\pi V_m M^b}} \left(1 - e^{-\frac{V_m M^b}{K^2}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\sqrt{V_m M^b}}{K} \right) \right] \dots\dots\dots(4)$$

但 V_o =interstitial volume

V_s =gel beads 容量

V_m =carrier solvent의 流速

K =分子量 및 流速과 관련없는 恒數

b =solvent의 強弱을 나타내는 恒數

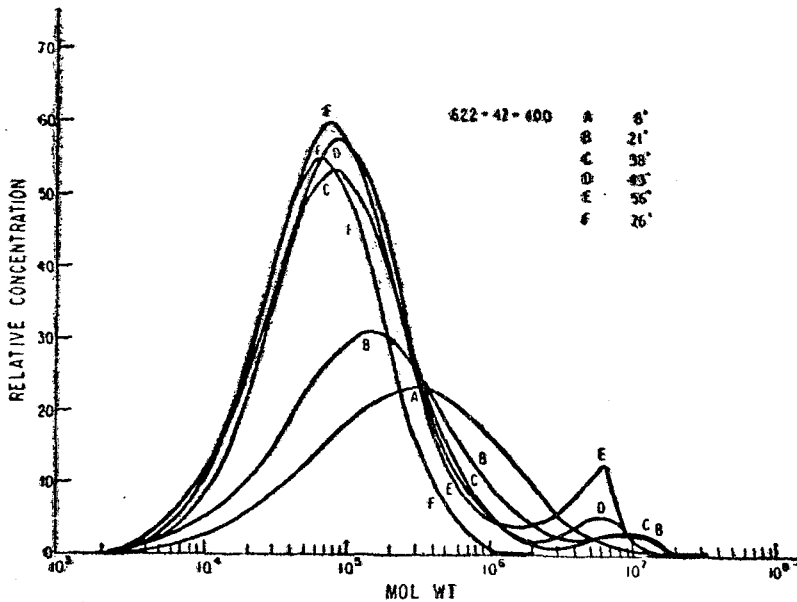


Fig. 6. GPC distribution curves on natural rubber as a function of milling time.

3. 應 用

(a) 彈性體의 Mastication

天然고무의 mastication에 대해서는 Pike와 Watson(Ref. 2) 등이 많이 研究하였는데 고무의 degradation은 primary carbon-carbon bond의 機械的作用에 依한 分裂로 高分子基(R)가 生成, 이것이 酸素로 因하여 安定되어 degraded polymer molecule이 된다는 것을 spectroscopy를 通하여 立證하였다. 이러한 事實을 明確히 하기 위하여 Harmon(Ref. 3)이 天然고무의 mastication을 GPC로 研究한 結果를 Fig. 6에 表示하였다. 이 圖表에서 알 수 있는 바와 같이 milling을 38分程度할 때까지는 分子量이 큰 것들이 많이 斷裂되나

그 以上은 76分 程度까지 作業을 繼續하여도 그다지 變化가 없다는 것이고 milling이 繼續되므로써 分子量의 分布가 더 좁아진다는 것도 나타나 있다. 또한 Frenkel(Ref. 4)같은 사람은 고무의 mastication時 一定值 以上의 分子量(X_0)을 갖는 分子만 斷裂된다고 하였으나 이러한 事實은 分子量 分布圖의 左側 部分의 變化가 比較的 적다는 것으로 立證된다고 하겠다.

Harmon은 또한 天然고무와 똑같은 作業條件下에서 SBR고무를 milling하였는데 그 結果는 Fig. 7과 같으며 이 分布 變化가 天然고무의 경우와 다른 點은 分子量 分布의 peak position이 變하지 않는다는 것이다.

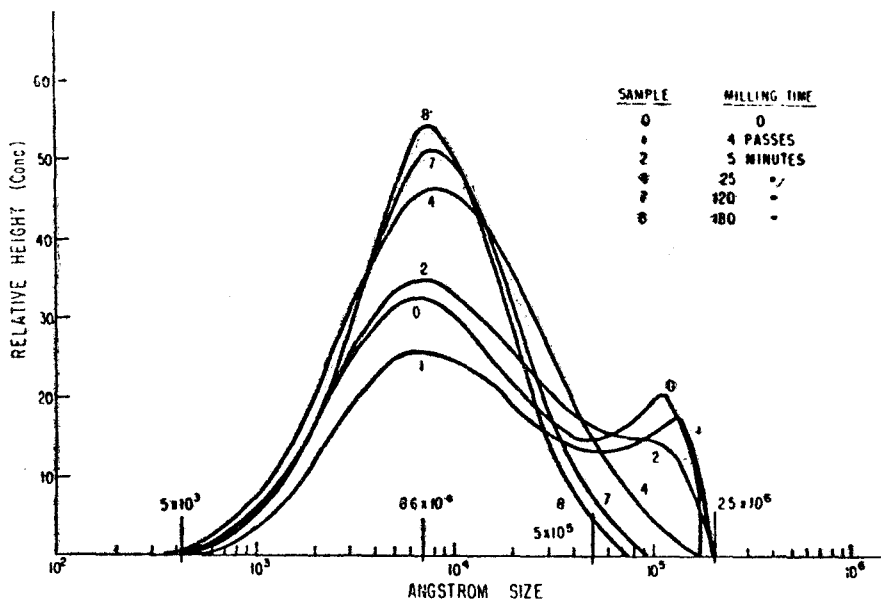


Fig. 7. GPC distribution curves of SBR as a function of million time.

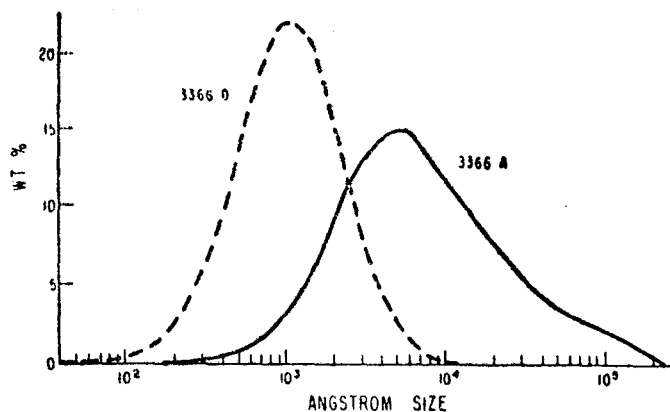


Fig. 8. GPC distribution curves of a high and a low mooney SBR.

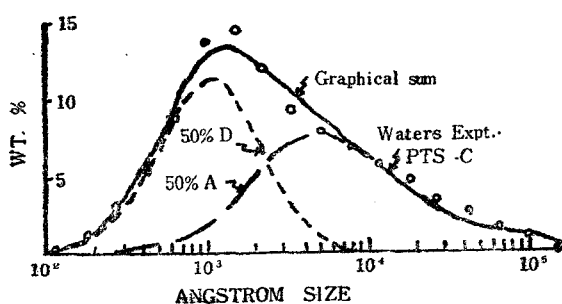


Fig. 9. Experimental and calculated GPC curve for a 75A/25D SBR blend B.

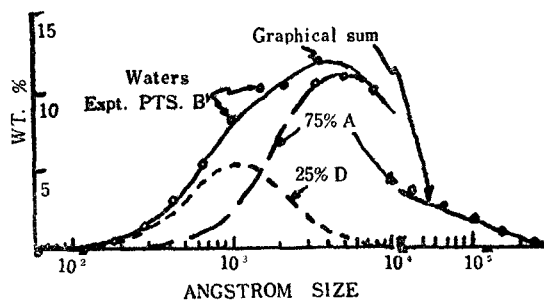


Fig. 10. Experimental and calculated GPC curve for a 50A/50D SBR blend C.

이 事實은 milling 이 SBR 고무 分子量 分布에 주는 영향이 天然고무의 경우보다 심하지 않다는 것을 말하고 있다.

(b) GPC 를 利用한 Blending Operation

Mooney viscosity 가 다른 A 와 D 라는 SBR 고무 (Fig. 8)를 75/25 와 50/50 의 比率로 blending 하였을 때의 結果가 Fig. 9 와 Fig. 10 에 나타나 있으며 여기서 實驗値와 計算値와의 一致가 매우 좋다는 것을 곧 알 수 있다.

이런 境遇 만일 分子量이 操作條件이나 cure 된 物性에 미치는 영향만 確實히 규명되어 있다면 生産技術者

는 比較의 마음대로 自己가 원하는 分子量 分布를 가진 polyblend 를 만들 수 있다는 것이다.

(c) 其他 應用例

GPC 에 依한 分離는 column 의 操作條件에도 많이 左右되나 먼저 주어진 高分子 物質에 適合한 溶劑를 選擇하여야 되는데 選擇條件으로는 溶劑가 sample 을 溶解시킬 수 있고 polystyrene beads 를 swelling 할 수 있어야 하는 것이다. 參考로 溶劑 選擇의 例와 GPC로 分析된 高分子 物質의 表를 Table 1, Table 2 로 例示 한다.

Table 1. Solvents used for Gel Permeation Chromatography

Solvent	Refractive index ^a	Viscosity, ^b cp	Mp, °C	BP, °C	SP, ^a gr.
1. Tetrahydrofuran	1.41	0.50	-65	65	0.888
2. o-Dichlorobenzene	1.54	1.26	-17	180	1.305
3. 1, 2, 4-Trichlorobenzene	1.57	0.50	16.5	213	1.454
4. Benzene	1.50	6.47	5.5	80.1	0.879
5. Perchloroethylene	1.51	8.70	-22	121	1.623
6. m-Cresol	1.54	184.2	11.1	203	1.034
7. Dimethylsulfoxide	1.48	1.98	18.5	189	1.101
8. N-methylpyrrolidone	1.47	1.65	-17	200	1.026
9. o-Chlorophenol	1.55	22.5	8.7	175	1.241
10. Chloroform	1.45	5.63	-63.5	61.2	1.489
11. Methylene chloride	1.33	4.41	-96	40	1.335
12. Carbon tetrachloride	1.46	9.58	-23	77	1.595
13. Dimethylformamide	1.42	0.80	-61	153	0.945
14. Dimethylacetamide	1.44	0.92	-20	165	0.937
15. Toluene	1.49	5.90	-95	110	0.867

^a At 25°C

^b At 20°C.

^c 16.9 at 130°C.

Table 2. Polymers studied by Gel Permeation Chromatography

Polymer	Solvent(s) ^a
Asphalt, asphaltenes	1, 4
Acrylics	6, 8, 13
Styrene-butadiene rubbers	1, 2, 3, 4, 15
Various cellulose derivatives	1, 5, 8, 11, 13
Copolyether-diol	1
Epoxy resins	1, 8
Ethylene propylene rubber	2, 3

Polyformaldehydes	13
Di-and triglycerides	1
Polymethylmethacrylate	1, 8, 13
Polyester fibers & films	6, 8, 9
Poly (chloroisoprenes)	1, 15
Polyamide fibers & films	6, 9
Polyacetals	13
Polybutadienes	1, 3
Polybutenes	1, 3, 8
Polycaprolactam	1
Polycarbonates	1, 3, 5, 8, 11, 13

Polyethers	1
Polyethylene	2, 3
Polyglycols	1, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 13, 15
Polyisobutene	3
Polyisoprene	3
Polypropylene	2, 3
Polystyrene	1, 2, 3, 4, 6, 8, 11, 13, 15
Polyurethanes	1, 8, 13
Polyvinyls	1, 3, 13
Polyvinyl alcohol	13
Polyvinyl butyral	13
Polyvinyl formal	2, 3, 8, 13, 15
"Polymerized oil"	1
Styrene-acrylonitrile	1, 13
Urea-formaldehyde resins	13
Varnishes	1
Various waxes	1
Poly(styrene-maleic anhydride)	1, 8, 13
Gelatin	6
Polyphthalamide	3
Polyethylene oxideethylenimine	8, 13, 15
Polyepoxypropane	1, 2, 3, 13, 15
Poly(ethylene-maleic anhydride)	3, 8, 13

* Solvent numbers are the same as those used in Table. 1.

4. GPC 使用의 長短點

GPC 를 利用하므로써 高分子 物質을 分析할 때의 長短點을 들어 보면 다음과 같다. (Ref. 5)

(a) 長 點

(1) 아주 少量의 sample 이면 充分하다. 分析時 fractional precipitation 과 같은 것을 할 때에는 極少量의 物質을 다루게 되므로 이 點은 매우 重要하다.

(2) 分析速度가 빠르다.

普通 한개의 column 當 1 時間을 要하는데 一般的인 分析은 column 넷으로 되기 때문에 4 時間이던 分析을 完全히 끝낼 수 있다.

(3) 適應範圍가 넓다.

種類가 다른 여러 sample 을 여러 溫度에서 同時에 分析할 수가 있다. 따라서 한 sample 에 4 時間 程度 所要되나 4 時間內에는 事實上 sample 을 들 以上 取扱할 수가 있다.

(4) 무엇보다도 큰 長點은 分析結果의 再現性(reproducibility)이다. 이러한 事實은 分析의 신뢰성을 높이며 여러 다른 分析者가 GPC 를 쓰는 경우라도 使用

者의 操作技術에 커다란 구애없이 똑같은 結果를 얻을 수 있다는 것이다.

(b) 短 點

(1) 多量의 sample 을 다루지 못한다. 즉 sample 採取에 技術을 要한다.

(2) 空氣가 column 內에 들어오지 않도록 恒常 注意하여야 한다. 이것은 空氣가 column 內에 channel 을 생기게 하여 column 의 性能을 마비시킬 염려가 있기 때문이다. 그러나 少量의 空氣는 문제가 안될 때도 있다.

(3) GPC 使用 溫度는 150°C 를 超過할 수 없다.

150°C 以上에서 polystyrene gel 이 degrade 하여 고 무 sample 과 같은 것은 column 內에서 gel 化 할 수도 있기 때문에 特別히 注意하여야 한다.

5. 結 論

以上에서 簡單히 論한바와 같이 GPC 의 出現은 最近까지도 大端히 複雜하던 分子量分布를 短時間內에 測定할 수 있는 길을 열어 주었으며 迅速正確한 測定結果는 高分子를 다루는 化學者와 化工人에게 分子量 分布가 物性에 끼치는 定性的인 知識을 좀더 定量化시킬 수 있게 하였다. 現在의 GPC 도 앞으로 繼續改良되어 새로운 column packing(gel)이 開發될 것이고, 다른 分析機器와 같이 control 과 data output 가 自動化되어 分布狀態가 自動計算機에 依하여 좀 더 便利하게 必要한 사람들에게 分析되어 提示되리라 생각한다.

MIT 의 Baddour 博士가 主動이 되어 GC 分離를 工業化한 例와 같이, GPC 도 하나도 高分子 分析 機器에 그치지 않고 大規模의 工業化된 裝置로 登場하는 것도 可能하며 그렇게 되면 分子量 分布가 아주 좁은 高分子 物質이 工業적으로 生産될 것이다.

끝으로 GPC 의 現價格이 約 30,000 弗이라는 高價이나 筆者가 일하고 있는 韓國科學技術研究所가 可能한 빠른 時日안에 이 分析機器를 導入하려 하고 있다는 것을 附言한다.

文 獻

- ① Moore, J. C., J. Polymer Sci., A-2, 835 (1964)
- ② Pike, M. and W. F. Watson, J. Polym. Sci., 9, 229 (1952)
- ③ Harmon, D. J., J. of Appl. Polym. Sci., 11, 1333 (1967)
- ④ Frenkel, Acta Physicochim. USSR, 19, 51 (1944)
- ⑤ Maley, L. E., J. of Polym. Sci., Part C, 8, 253 (1965)
- ⑥ Meyerhoff, G, Makromol Chem., 89, 282 (1965)