

Round Robin Test 2 – 폴리스티렌 (Polystyrene) 시료의 젤투과 크로마토그래피 (Gel permeation chromatography) 분석

원대현 · 장태현

1. 서론

대부분의 천연 및 합성 고분자 물질은 단일 화학종이 아닌 혼합물이다. 우선 분자량이 균일하지 않고 분포를 가지고 있으며, 불규칙한 곁가지를 가지는 경우도 흔히 있으며, 공중합체의 경우는 조성의 분포도 가지고 있다. 그 외에도 입체규칙성의 분포 (tacticity), 반복구조와 다른 분자 말단 그룹들, 일부러 도입되는 작용기, 공중합체의 경우에는 다른 단량체들의 결합 순서 등 매우 다양한 불균일성을 가지게 된다. 이렇듯 매우 복잡한 혼합물인 고분자 물질을 화학적으로 완벽하게 정의하기 위해서는 이러한 다양한 분자특성에 대한 다차원 분석을 하여야 하나, 이러한 다양한 분자특성분포에 대한 분석을 완벽하게 수행한다는 것은 사실상 불가능한 일이다. 다행스럽게도 많은 경우, 이들 중 일부에 의해서 고분자의 물성이 크게 좌우되는 경우가 많기 때문에

고분자의 분석은 특정한 분자특성에 대한 분석을 독립적으로 수행하는 경우가 대부분이다. 이러한 분자특성 중 분자량은 고분자 제품의 최종적인 물성 및 가공에 큰 영향을 주는 성질로, 거의 필수적으로 분석되는 고분자의 분자특성이다.

고분자의 분자량을 측정하는 실험방법으로, 고유점도 (intrinsic viscosity), 광산란 (light scattering) 및 삼투압 (osmometry) 등과 같은 평균 분자량 측정법 등이 있지만, 현재 가장 많이 사용되는 방법은 젤투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography, GPC)이다. 크기 배제 크로마토그래피 (size exclusion chromatography, SEC)라고도 흔히 부르는 GPC는 고분자를 이동상 용매 내에서의 유체역학적 크기 (hydrodynamic size)에 따라 분리한다. 따라서 같은 머무름 (retention) 부피에서 용출되는 고분자는 사슬의 크기가 같다.^{1,2} 선형 단일중합체의 경우, 사슬의 크기와 분자량 사이에 일관된



원대현

2002 부산대학교 고분자공학과 (공학사)

2002~ 포항공과대학교 화학과
현재 석사과정

장태현

1975 서울대학교 화학과 (이학사)

1984 University of Wisconsin
화학과 (이학박사)

1986~ 1988 한국화학연구소 선임연구원

1988~ 포항공과대학교 화학과 교수
현재

GPC Characterization of Polystyrenes: Round Robin Test 2.

포항공과대학교 화학과 (Daehyun Won and Taihyun Chang, Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea) e-mail:tc@postech.edu

관계식이 존재하므로 고분자의 크기에 따른 분자량을 쉽게 결정할 수 있다. GPC는 다른 HPLC 방법에 비해서 띠 넓어짐 현상 (band broadening)이 상대적으로 커 음이온 중합으로 만들어진 시료와 같은 분자량 분포가 매우 작은 시료는 정확한 분자량 분포를 측정할 수 없다는 단점이 있고,³ 또한 사슬의 크기에 따라 분리하기 때문에 공중합체나, 겔가지를 가진 고분자의 경우 분자량에 따라 분리할 수 없는 등의 제약이 있다.⁴ 그러나 고분자 시료의 분자량과 분포에 대한 기본적인 정보를 빠른 시간 내에 얻을 수 있으며, 또한 광산란이나 삼투압 측정과 같은 분자량 측정법에 비해서 사용하기가 쉽다는 장점이 있어 고분자의 분자량 분포를 측정하는데 가장 널리 사용되고 있는 방법이다.

또한 다른 측정 방법들이 한 종류의 평균분자량만을 얻을 수 있는데 비하여 GPC는 분자량 분포를 얻을 수 있다는 것이 큰 장점이다. 통상 GPC에 의하여 얻어지는 정보는 분자량 분포자체를 사용하기보다는, 수평균 (number average) 분자량 (M_n), 무게평균 (weight average) 분자량 (M_w), 그리고 이들의 비인 M_w/M_n (polydispersity index) 값으로 흔히 나타내어진다. 그러나 이들 세 개의 값만으로는 분자량 분포를 완벽하게 표현할 수 없으므로 유의할 필요가 있다. 또한 M_w/M_n 값의 의미에 대해 정확한 인식이 미흡한 경우도 많다. 수식으로 전개하면 다음에서 쉽게 알 수 있듯이, M_w/M_n 값은 실질적으로 분자량 분포의 표준편차를 나타내는 값이다.

$$\begin{aligned}\sigma &\equiv \left[\frac{\sum_x N_x (M_x - \bar{M}_n)^2}{\sum_x N_x} \right]^{1/2} = \left[\sum_x n_x (M_x - \bar{M}_n)^2 \right]^{1/2} \\ &= \left[\sum_x n_x M_x^2 - 2 \sum_x n_x \bar{M}_n + \bar{M}_n^2 \sum_x n_x \right]^{1/2} \\ &= (\bar{M}_n^2 - \bar{M}_n^2)^{1/2} = \bar{M}_n \left[\frac{M_w}{M_n} - 1 \right]^{1/2}\end{aligned}$$

여기서 σ 는 분포의 표준편차, N_x 는 x -mer의 개수, M_x 는 x -mer의 분자량, n_x 는 x -mer의 몰분율이다. 따라서 흔히 단분산 (monodisperse) 이라고 부르기도 하는 표준 고분자시료가 1.01의 M_w/M_n 값을 가졌다면 표준편차가 수평균 분자량의 10%가 된다는 것을 의미한다. **그림 1**에 평균 중합도가 1000인 고분자가 Gaussian 분포를 가진 경우, 몇

가지 M_w/M_n 값에 따른 분자량 분포 곡선을 보였다. M_w/M_n 값이 1.01인 고분자도 $\pm 10\%$ 정도의 표준편차를 가졌다는 것을 쉽게 확인할 수 있다.⁴

이러한 분자량 분포를 가진 고분자를 단분산이라고 부르는 것은 명백한 오류임에 틀림없으나, 현존하는 고분자 합성 방법 중 가장 분자량 분포가 좁은 고분자를 얻을 수 있는 음이온 중합법에 의해 얻어지는 고분자를 GPC로 측정하여 얻어지는 M_w/M_n 값의 한계치가 이 정도이기 때문에 흔히 이러한 부정확한 용어가 사용되고 있다. 실제로 음이온 중합이 이상적으로 진행된다면 분자량 분포는 Poisson 분포를 따르게 되며, 이때의 M_w/M_n 값은 매우 작다.⁵ **그림 1**에 $M_w/M_n = 1.001$ 의 곡선이 Poisson 분포이며, 실제로 본 연구실에서는 음이온 중합된 고분자의 분자량 분포를 GPC와 온도구배 상호작용 크로마토그래피 (temperature gradient interaction chromatography, TGIC)로 측정하여 이들의 보다 정확한 분자량 분포는 Poisson 분포에 가깝다는 사실을 보고한 바 있다 (**그림 2**).³ GPC로 이렇게 작은 M_w/M_n 값이 측정되지 않는 것은 GPC의 띠 넓어짐 현상 때문이다. 분자량 분포가 넓은 고분자를 분석하는 데 있어 표준 시료에 대한 검정곡선을 이용한 분석을 한다면 GPC의 띠 넓어짐 현상은 분석의 정확도에 크게 영향을 미치지 않는다. 그러나 광산란 검출기나 점도 검출기와 같은 분자량을 직접 측정할 수 있는 검출기를 농도 검출기와 같이 사용하면 띠 넓어짐 현상을 고려하여야만 정확한 분석을 할 수 있다.⁴

이러한 어쩔 수 없는 분석 한계는 고려하지 않더라

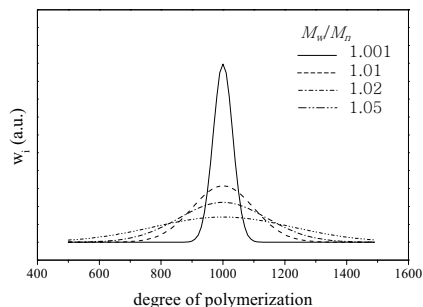


그림 1. Simulated distribution curves of weight fraction vs. degree of polymerization having average degree of polymerization of 1000 and various M_w/M_n values. All the distribution curves were calculated assuming Gaussian distributions except for the Poisson distribution curve ($M_w/M_n = 1.001$).

도, 정확한 GPC 분석을 위해서는 최적의 실험조건을 찾는 것이 중요하며, GPC로부터 얻은 크로마토그램의 처리방법에 따라서도 얻어지는 평균 분자량과 M_w/M_n 값이 상당히 달라질 수 있다. 또한 실험

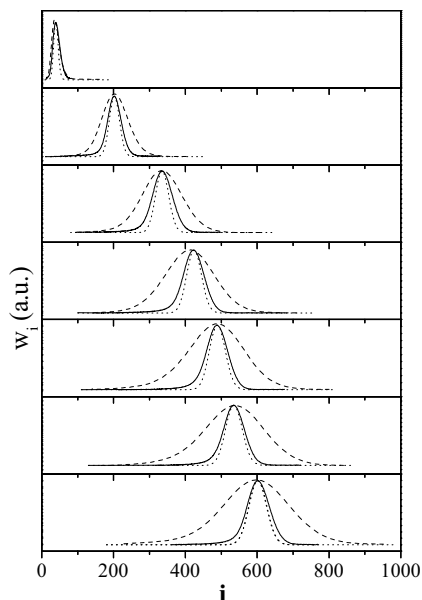


그림 2. Weight fraction (w_i) vs. degree of polymerization (i) plot of SEC (dashed lines) and TGIC (solid lines) characterization results of a PS set synthesized under identical condition. Theoretical Poisson distributions matching the most probable value of MWD are also plotted with dotted lines. It clearly shows the band broadening of SEC elution peaks.³

자와 실험 조건에 따라 재현성에 많은 영향을 받는 것이 사실이다. 이런 이유에서 GPC 분석 장비를 보유한 여러 연구실에서 동일한 시료를 분석하고, 그 결과를 종합하여 보다 정확한 실험을 위해 개선점을 추구하는 일종의 표준화 작업으로 round robin test (RRT)가 행하여지고 있다. 본 연구실에서는 2002년도에 우리나라 최초로 GPC 분석의 RRT를 시행하여 그 결과를 발표한 바 있다.⁶ 그 때에는 홍보부족으로 4개의 연구실만 참가하여 통계치를 내기에는 데이터가 부족한 상황이었으나 반복성은 우수한 데 비하여 재현성에 있어서는 큰 오차 범위를 보이는 문제를 발견할 수 있었다. 2003년도에는 보다 많은 연구실의 참여를 유도하여 폴리스타이렌 (PS) 시료에 대한 RRT를 다시 한번 시도하였다.

2. 결과 및 토의

이번 RRT에는 16개의 연구실이 참여하였다. 삼성종합기술원 AE center, 한국화학연구원 화학소재 2팀, 한양대학교 과학기술대학 화학과 김동국 교수 연구실, 광주과학기술원 신소재공학과 이재석 교수 연구실, (주)랩프런티어, 제일모직 케미칼연구소 연구 1팀, (주)에이스디지텍 기술연구소 제품개발 2팀, LG화학 기술연구원 CRD 연구소, LG화학 기술연구원 분석센터, 부경대학교 화상정보공학부 임권택 교수 연구실, LG화학 기술연구원 기능수지연구소, 인하대

표 1. GPC 실험 조건

	칼럼	용매 유속	시료농도, 주입부피	PS 표준 시료의 개수
A	PL gel 10 μ m MIXED-B (300 $\times$ 7.5 mm)	THF 1.0 mL/min	0.1 wt%, 100 μ L	10
B	PL gel 5 μ m MIXED-C $\times$ 2 (300 $\times$ 7.5 mm $\times$ 2)	THF 1.0 mL/min	0.1 wt%, 200 μ L	9
C	Shodex AT-806 MS $\times$ 2 (250 $\times$ 8 mm $\times$ 2)	TCB 1.0 mL/min	0.2 wt%, 200 μ L	8
D	Shodex GF 510HQ, K-802 (300 $\times$ 7.6, 300 $\times$ 8 mm)	Chloroform 0.6 mL/min	0.5 wt%, 50 μ L	5
E	Waters styragel HR5E, HR2, HR1 (300 $\times$ 7.8 mm $\times$ 3)	THF 1.0 mL/min	1.5 wt%, 20 μ L	6
F	Shodex KF-(805L,804L,803L,802) (300 $\times$ 8 mm $\times$ 4)	THF 1.0 mL/min	0.2 wt%, 200 μ L	10
G	PL gel 20 μ m MIXED-A $\times$ 4 (300 $\times$ 7.5 mm $\times$ 4)	THF 1.0 mL/min	0.2 wt%, 200 μ L	11
H	Phenogel (5 μ m, 10 ⁶ , 10 ⁵ , 10 ⁴ Å) (300 $\times$ 7.8 mm $\times$ 4)	THF 0.8 mL/min	0.2 wt%, 10 μ L	8
I	Shodex KF-806M, KF-807 (300 $\times$ 8 mm $\times$ 2)	THF 1.0 mL/min	0.08 wt%, 100 μ L	5
J	Waters styragel HR2, HR3, HR4 (300 $\times$ 7.8 mm $\times$ 3)	THF 1.0 mL/min	0.1 wt%, 100 μ L	9
K	PL gel (100, 10 ⁵ , 10 ⁶ Å) (300 $\times$ 7.5 mm $\times$ 3)	THF 1.0 mL/min	0.1 wt%, 100 μ L	10
L	PL gel 10 μ m MIXED-B $\times$ 3 (300 $\times$ 7.5 mm $\times$ 3)	THF 1.0 mL/min	0.1 wt%, 200 μ L	10
M	Waters styragel HR1, HR2, HR4, HR5E (300 $\times$ 7.8 mm $\times$ 4)	THF 1.0 mL/min	0.5 wt%, 50 μ L	15
N	Waters styragel HR0.5, HR1, HR3, HR4 (300 $\times$ 7.8 mm $\times$ 4)	THF 1.0 mL/min	0.1 wt%	7
O	PL gel 5 μ m MIXED-C $\times$ 2 (300 $\times$ 7.5 mm $\times$ 2)	THF 0.8 mL/min	0.1 wt%, 100 μ L	7
P	Waters styragel HR1, HR3, HR4 (300 $\times$ 7.8 mm $\times$ 4)	DMF 1.0 mL/min	-	4

학교 고분자공학과 권용구 교수 연구실, 대한유화공업(주) 기술연구소 연구 1팀, 공주대학교 신소재공학부 김형중 교수 연구실, 금호화학연구소 분석실, 그리고 본 연구실이다. 각 연구실은 순서 없이 A에서 P까지 나타내었으며 GPC 분석 조건은 **표 1**에 정리하였다.

A를 제외하고는 복수의 칼럼을 사용하였으며, 최대 4개까지의 칼럼이 사용되었다. 용매는 대부분 THF가 사용되었으며, 그 외의 사용된 용매는 TCB (tri-cholobenzene, 고온 GPC에 흔히 사용되는 용매임), DMF와 클로로포름이다. 이들은 GPC 분석에 흔히 사용되는 용매로서 PS에 대해서 좋은 용매이다. 유속은 0.6~1.0 mL로서 역시 적당한 값들이 사용되었다. 주입시료의 농도는 다수의 연구실이 0.1 wt%를 사용하였는데 1차 RRT 보고서에서 논의한 바와 같이 적당한 농도이다. E 연구실이 1.5 wt%의 매우 높은 농도를 사용하였는데 비록 주입부피가 작아 주입량은 비슷하더라도 농도가 높아지면 큰 띠 넓어짐 현상이 나타나니 주의하여야 한다 (**그림 3**). 주입부피는 H가 유독 작은 10 μ L를 사용하였으며, 많은 연구실들이 50~200 μ L를 사용하였다. 주입부피는 물론 작은 것이 이상적이나 수십 mL의 용출부피를 가진 분석에서 이 정도는 무난한 것으로 알려져 있다. 결국 시료의 주입량은 검출기의 S/N 비가 적당할 정도로 조절하여야 하는데, 농도를 지나치게 높이지 말고, 주입부피로 조절하는 것이 나을 것이다. 상세한 내용은 1차 RRT 보고서를 참조하길 바란다.⁶

2차 RRT에 사용된 시료는 평균 분자량과 분포가 서로 다른 3종의 PS로, 음이온 중합된 분자량 분포가 좁은 시료 둘 (PS1, PS2)과 라디칼 중합된 분자량 분포가 넓은 것 (PS 3)이었다. 세 가지 시료를 각 연구실에서 여러 차례 반복하여 구한 분자

량과 분자량 분포를 **표 2**에 나타내었다. 우선 분자량 분포가 작은 PS1과 PS2에 대해서 일관성 있게 큰 분자량 분포 (M_w/M_n) 값을 보고한 연구실은

표 2. 측정된 PS1, PS2, PS3의 분자량과 분자량 분포

연구실 (측정 회수)	PS1 M_n/M_w (kg/mol) M_w/M_n	PS2 M_n/M_w (kg/mol) M_w/M_n	PS3 M_n/M_w (kg/mol) M_w/M_n
A (9 exp. Avg.)	167 $\pm$ 3 / 202 $\pm$ 5 1.21 $\pm$ 0.02	15.2 $\pm$ 0.5 / 18.0 $\pm$ 0.6 1.19 $\pm$ 0.01	102 $\pm$ 1 / 274 $\pm$ 9 2.68 $\pm$ 0.07
B (9 exp. Avg.)	216 $\pm$ 3 / 233 $\pm$ 7 1.08 $\pm$ 0.02	18.1 $\pm$ 0.4 / 19.6 $\pm$ 0.4 1.08 $\pm$ 0.01	127 $\pm$ 6 / 300 $\pm$ 27 2.4 $\pm$ 0.3
C (8 exp. Avg.)	196 $\pm$ 5 / 217 $\pm$ 4 1.11 $\pm$ 0.01	18.4 $\pm$ 0.5 / 19.5 $\pm$ 0.5 1.06 $\pm$ 0.01	131 $\pm$ 8 / 284 $\pm$ 2 2.2 $\pm$ 0.1
D (9 exp. Avg.)	168 $\pm$ 3 / 210 $\pm$ 4 1.25 $\pm$ 0.01	15.2 $\pm$ 0.4 / 16.6 $\pm$ 0.3 1.09 $\pm$ 0	89 $\pm$ 3 / 273 $\pm$ 7 3.06 $\pm$ 0.02
E (6 exp. Avg.)	183 $\pm$ 7 / 222 $\pm$ 8 1.21 $\pm$ 0.02	13.3 $\pm$ 0.7 / 15.7 $\pm$ 0.6 1.19 $\pm$ 0.02	172 $\pm$ 8 / 296 $\pm$ 12 1.72 $\pm$ 0.06
F (9 exp. Avg.)	188 $\pm$ 3 / 203 $\pm$ 3 1.08 $\pm$ 0.01	16.9 $\pm$ 0.1 / 17.9 $\pm$ 0.2 1.06 $\pm$ 0.01	102 $\pm$ 4 / 246 $\pm$ 8 2.41 $\pm$ 0.05
G (3 exp. Avg.)	171 $\pm$ 2 / 199 $\pm$ 2 1.16 $\pm$ 0.00	17.3 $\pm$ 0.0 / 19.9 $\pm$ 0.1 1.15 $\pm$ 0.01	109 $\pm$ 0 / 267 $\pm$ 1 2.46 $\pm$ 0.02
H (9 exp. Avg.)	180 $\pm$ 3 / 196 $\pm$ 2 1.09 $\pm$ 0.01	18.2 $\pm$ 0.1 / 19.2 $\pm$ 0.2 1.05 $\pm$ 0.01	117 $\pm$ 4 / 260 $\pm$ 3 2.23 $\pm$ 0.05
I (3 exp. Avg.)	307 $\pm$ 6 / 322 $\pm$ 4 1.07 $\pm$ 0.01	34.5 $\pm$ 0.3 / 38.0 $\pm$ 0.1 1.10 $\pm$ 0.02	219 $\pm$ 4 / 367 $\pm$ 4 1.67 $\pm$ 0.01
J (5 exp. Avg.)	196 $\pm$ 6 / 216 $\pm$ 5 1.1 $\pm$ 0.01	16.1 $\pm$ 0.2 / 16.4 $\pm$ 0.2 1.02 $\pm$ 0.01	110 $\pm$ 6 / 312 $\pm$ 11 2.9 $\pm$ 0.1
K (6 exp. Avg.)	164 $\pm$ 4 / 181 $\pm$ 4 1.1 $\pm$ 0.01	16.6 $\pm$ 0.1 / 17.2 $\pm$ 0.1 1.04 $\pm$ 0.01	123 $\pm$ 2 / 244 $\pm$ 3 1.98 $\pm$ 0.03
L (9 exp. Avg.)	172 $\pm$ 2 / 188 $\pm$ 2 1.09 $\pm$ 0.01	15.9 $\pm$ 0.6 / 17.5 $\pm$ 0.6 1.10 $\pm$ 0.03	100 $\pm$ 8 / 249 $\pm$ 13 2.52 $\pm$ 0.1
M (3 exp. Avg.)	222 $\pm$ 3 / 240 $\pm$ 5 1.08 $\pm$ 0.01	18.2 $\pm$ 0.6 / 19.2 $\pm$ 0.6 1.05 $\pm$ 0.03	141 $\pm$ 2 / 341 $\pm$ 9 2.43 $\pm$ 0.04
N (3 exp. Avg.)	195 $\pm$ 5 / 201 $\pm$ 5 1.03 $\pm$ 0.02	18.6 $\pm$ 0.3 / 19.1 $\pm$ 0.3 1.03 $\pm$ 0.01	155 $\pm$ 7 / 285 $\pm$ 4 1.85 $\pm$ 0.08
O (9 exp. Avg.)	171 $\pm$ 2 / 190 $\pm$ 3 1.11 $\pm$ 0	16.4 $\pm$ 0.2 / 17.7 $\pm$ 0.2 1.08 $\pm$ 0.01	90.1 $\pm$ 2.3 / 260 $\pm$ 1 2.89 $\pm$ 0.08
P (9 exp. Avg.)	163 $\pm$ 5 / 177 $\pm$ 4 1.08 $\pm$ 0.02	22.7 $\pm$ 0.1 / 22.8 $\pm$ 0.1 1.01 $\pm$ 0.01	146 $\pm$ 3 / 289 $\pm$ 5 1.98 $\pm$ 0.01
standard deviation	182 $\pm$ 15 / 205 $\pm$ 14	17.1 $\pm$ 1.5 / 18.4 $\pm$ 1.3	121 $\pm$ 20 / 279 $\pm$ 21
2 standard deviation*	178 $\pm$ 11 / 203 $\pm$ 12	17.0 $\pm$ 1 / 18.3 $\pm$ 1.1	117 $\pm$ 17 / 274 $\pm$ 17
1 standard deviation**	181 $\pm$ 10 / 201 $\pm$ 8	17.3 $\pm$ 1 / 18.3 $\pm$ 0.9	118 $\pm$ 11 / 279 $\pm$ 12

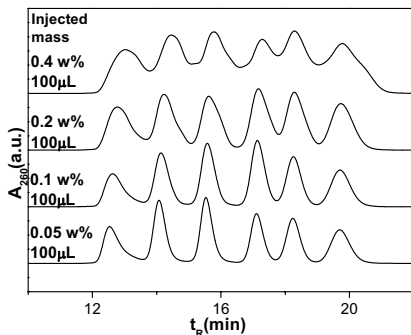


그림 3. Sample loading effect in GPC.

A, E, G인데, 이러한 이유로서 A는 칼럼을 한 개만 사용하였고, E는 시료농도가 진한 것을 쉽게 발견할 수 있다. G가 사용한 칼럼은 20 μm 직경의 bead로 충전된 것인데, 아마도 이러한 칼럼의 선택이 분리능에 영향을 미쳤을 것으로 추측된다. 동일한 분석 조건에서 bead 크기가 커지면 분리능이 상대적으로 떨어지는데 그 이유는 칼럼내부의 유체 흐름의 균일성이 나빠지며, pore의 길이가 길어져 고분자들이 pore에 확산되는 속도가 늦어지기 때문이다. 따라서 요즘 분리능이 좋은 칼럼은 직경이 5 μm 이하의 bead를 쓰고 있다 (물론 back pressure가 커지는 것을 감수하여야 한다). 그러나 매우 큰 고분자를 분리하기 위해 pore를 크게 만들기 위해서는 bead 크기가 커져야 한다. **그림 4**에 PL사에서 판매하는 칼럼의 검정곡선을 실었는데, G가 사용한 칼럼은 넓은 분자량 범위, 매우 큰 분자량 영역까지 선형을 보임을 알 수 있다. 그러나 이와 함께 기울기가 급해지고 있는데, 기울기가 커지면 분자량의 변화에 따라 머무름 부피의 변화가 작아지게 되며, 즉 분리능이 줄어드는 것을 의미한다.

표 2에서 각 연구실들이 보내온 분석의 반복성 (repeatability)을 보면 매우 우수함을 알 수 있다. 여기서 오차 범위는 반복측정의 표준 편차를 나타낸다. 대부분의 연구실이 분자량 분포가 좁은 PS1과 PS2의 경우 1~2% 내의 반복성을 보고하고 있다. 분포가 넓은 PS3의 경우는 반복성이 떨어져, 크게는 10%에 가까운 오차를 보이기도 하지만 대부분의 연구실이 5% 이내의 반복성을 보이고 있다. 이는 기기의 작동상태가 양호하고 실험자의 판단 기

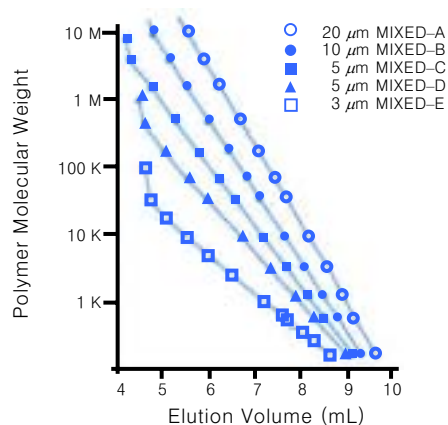


그림 4. Calibration curves of PL mixed bed GPC columns.

준이 일관성 있게 이루어지고 있다는 것을 의미한다. RRT의 보다 중요한 목적은 동일한 시료를 다른 연구자가 다른 기기를 통해서 분석할 때의 재현성 (reproducibility)을 알아보는 것이고 그 결과를 통해 최상의 실험 조건을 찾는 것이다.

표 2에 있는 16개 연구실에서 측정한 분자량의 평균치를 구하면, PS1은 $M_n=182\pm15$ kg/mol, $M_w=205\pm14$ kg/mol, PS2는 $M_n=17.1\pm1.5$ kg/mol, $M_w=18.4\pm1.3$ kg/mol, PS3은 $M_n=121\pm20$ kg/mol, $M_w=279\pm21$ kg/mol (1 연구실은 분자량이 평균치에서 워낙 큰 차이를 보이므로 제외시켰음.)이다. 여기서 오차 범위는 15개 실험실에서 보고된 값들의 표준 편차를 나타낸다. 분자량 분포가 좁은 PS1과 PS2는 각각 M_n 에서 8%, 9%, M_w 에서 7%, 7%의 표준 편차를 나타내었으며, 분자량 분포가 큰 PS3은 M_n 에서 17%, M_w 에서 8%의 표준 편차를 보였다. 1차 때와 마찬가지로 분자량 분포가 큰 고분자가 작은 고분자보다, 그리고 M_n 이 M_w 보다 더 큰 오차를 나타내는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 분자량 분포가 넓어지면 적당한 칼럼의 선택, 크로마토그램의 분석 방법 등에 따라 측정결과가 크게 영향을 받기 때문이고, 또한 검출기는 흡광 검출기나 굴절률 검출기와 같은 농도 검출기를 사용하면 용출되는 시료의 질량농도를 측정하게 되므로 수평균 값보다 질량평균 값이 더 큰 재현성을 가지기 때문이다.

각 연구실에서 보내온 크로마토그램의 개별적인 분석은 1차 보고에서 하였던 내용의 반복이므로 생략하기로 하겠다. **표 2**의 마지막 두 줄에 보인 것은 15개의 연구실의 데이터 중 표준편차 2배의 오차 범위 내에 들어가는 결과들과 1배의 오차범위 내에 들어가는 결과들을 따로 모아 통계치의 향상 정도를 보고자 한 시도인데 오차범위가 약간 줄어드는 것을 확인할 수 있지만, 평균 값에서는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같이 수치로만 종합을 하는 것보다는 모든 데이터를 그림으로 종합하는 것도 의미가 있어 **그림 5**에 각 연구실에서 분석한 결과들을 모아 그림으로 보였다.

PS1의 경우 대부분의 결과에 비해서 B와 M의 결과가 특별히 떨어져 있는 것을 볼 수 있으며, 이들을 제외한다면 평균 분자량은 단순 평균치보다 조금씩 감소할 것이다. 두 연구실의 결과가 다른 시료에 대해서도 유사한 결과를 보였다면 통계에서 제외하는 것이 타당하겠지만 그렇지 않아 통계에

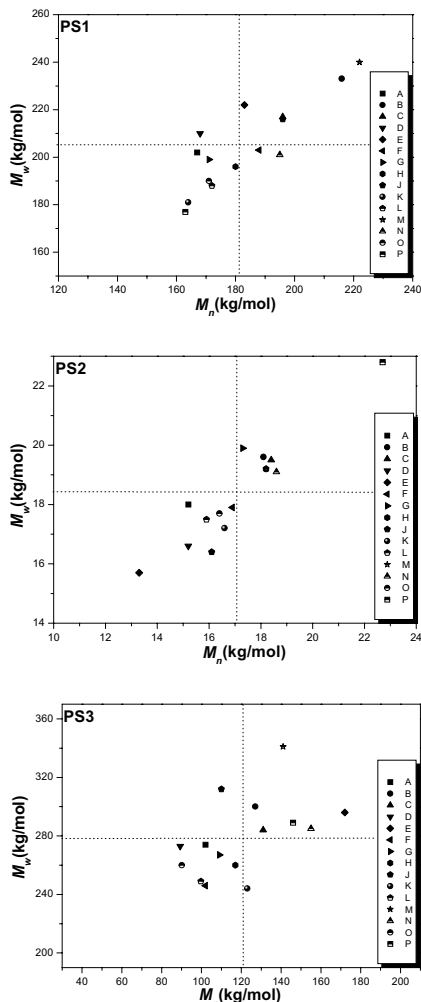


그림 5. Plot of M_w and M_n of PS1, PS2 and PS3 measured at 15 different laboratories.

포함시켰다. 보다 심각한 어려움은 PS2의 경우에 있는데 P와 E가 따로 떨어져 있고, 나머지는 근 10% 정도의 평균값 차이를 보이는 두 개의 그룹으로 몰려있는 것을 볼 수 있다. P와 E를 제외한다면 PS2 역시 평균 분자량은 단순 평균치보다 조금 감소할 것이다. 분자량 분포가 넓은 PS3의 경우, 결과들이 가장 넓게 흩어져 있음을 볼 수 있는데 M_n 의 경우 최대치와 최소치가 무려 2배를 넘는 차이를 보임을 알 수 있다.

3. 결론

고분자의 분자량 측정과 분포 분석에서 GPC는 간단하면서도 효율적인 분석 방법이다. 앞서 언급하였듯이 각 실험실의 반복성은 우수하지만 실험실 간의 재현성은 큰 오차를 나타내고 있는데도 불구하고 실험자는 각자의 실험에서 오는 결과를 아무런 의심 없이 쉽게 믿어버리는 오류를 범할 수 있다. 16개의 실험실이 참가한 이번 RRT에서 가장 흔히 분석에 이용하는 PS 표준시료의 경우도 실험실 간에 10~20%의 오차를 보임을 알 수 있었고, 분자량 분포가 넓어지면 40~100%에 달하는 차이를 보임을 알 수 있었다. RRT는 여러 연구실의 결과들을 종합하여 통계 처리함으로써, 이러한 사실을 실험자들에게 인식시키고 나아가 이러한 편차를 줄이려면 어떠한 노력이 필요한가를 찾아가는 연구이다. 1차 RRT에서 언급하였듯이 칼럼의 선택, 표준시료의 분자량 범위, 주입시료의 농도와 부피 등이 실험조건에 있어서 가장 중요한 요소이다. 실험자의 판단기준은 일반화하기 어려운 것이지만 실험조건이 적절하여 S/N이 크고 안정한 배경신호를 얻을수록 실험자에 의한 영향은 줄어들게 마련이다. 작년에 이어 두 번째 시도하는 이번 실험은 많은 연구실의 참여로 인하여 이 실험의 목적을 달성하기에 좋은 계기가 되었으며, 이 시도를 통해서 얻어진 결과를 토대로 참여 연구실의 GPC 실험 조건을 최적화하는데 도움이 되기를 기대한다.

앞으로는 폴리에틸렌, 폴리에스터와 같은 결정성 고분자나, 곁가지를 가진 비선형 고분자와 같은 시료에 대해서도 round robin test를 발전시켜 나갈 계획을 하고 있다. 참여할 의사가 있는 연구실은 본 연구실로 참여 의사를 밝혀주시면 된다. 또한 이러한 test를 위하여 시료를 제공하여 줄 의사가 있는 곳도 연락하여 주시기 바란다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 지원 기능성 분자 집합체 연구센터와 BK21 기능성 고분자의 특성분석 사업팀 과제의 지원을 받았다.

참고문헌

1. S. Mori and H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer-Verlag, New York, 1999.
2. W. W. Yau, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Practice of*

- Gel Permeation and Gel Filtration Chromatograph*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. W. Lee, H. Lee, J. Cha, T. Chang, K. J. Hanley, and T. P. Lodge, *Macromolecules*, **33**, 5111 (2000).
 4. T. Chang, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 1 (2003).
 5. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, Ithaca, 1953.
 6. K. Kwon and T. Chang, *Polymer Science and Technology*, **13**, 384 (2002).