

GPC 분석에서 중요한 핵심포인트들

박기홍

1. 서론

고분자의 분자량 측정은 우리가 신체 검사이 제일 먼저 키와 몸무게를 재는 것과 같이 고분자분야에서 가장 기본적이고 중요한 분석중의 하나이다. 특히 이 분자량의 높고 낮음, 그리고 분포가 좁고 넓은 정도가 결국 고분자의 물성에 지대한 영향을 미치기 때문이다. 따라서, 고분자의 분자량의 측정은 여러 기능성 고분자의 연구, 개발의 첫걸음일 뿐만 아니라, 최종 제품의 품질관리에까지 필수적인 물성체크 포인트중의 하나이다. 이러한 고분자 분자량을 측정하는데 가장 대표적인 기기가 GPC(Gel Permeation Chromatography)이고, 주로 표준물질을 이용한 상대분자량 측정이 일반적이다.^{1,2} GPC 기기원리는 그 동안 “고분자 과학과 기술”지를 통한 몇 번의 분석강좌를 통하여 소개되었는데,³⁻⁵ 간단히 말하면, 컬럼 내부의 충전 입자의 pore size를 이용하여, 분자량이 작은 물질은 컬럼에 오래 머무르게 하고, 분자량이 큰 물질은 빨리 유출되게 하여, “분자량을 이미 아는” 표준물질들의 calibration plot과 “분자량을 모르는” 시료의 chromatogram으로부터 분자량 분포를 산출하는 기기이다.

대학교, 연구소의 실험실에서 새로운 고분자가 합성되면, 그 고분자가 중합이 되었는지, 어느 정도의 분자량과 분포를 갖는지, 그리고 촉매의 중합활성이 높은지 등을 확인하기 위한 GPC 분석이 이루어지고, 이것을 학술논문에도 보고할 것이다. 또한, GPC가 정말 중요하게 사용되는 곳은 제품을 만들어내는 산업현장이다. 제품의, QC(Quality Control)와 깊이 관련되어 있기 때문이다(그림 1). 고분자 제조현장에서는 고분자를 제조하면서, 이 고분자의 분자량과 분포를 매 lot 별로 체크하도록 되어 있다. 만일 분자량에 문제가 생기면, 바로 중합조건에 문제가 있다는 것으로 출하된 제품의 성능에 곧바로 문제를 발생시킬 수 있기 때문이다. 1차 제조회사에서 제품을 밖으로 내보낼 때, OQC(Output Quality Control)의 필수사항이 GPC data이다. 또한, 어떤 고분자제품을 받아서 2차 제품을 제조하는 2차 제조회사의 경우는, 납품된 고분자의 물성(분자량)이 변화가 없는지, GPC로 분자량 측정을 해두어, 매 lot 별 문제가 없는지 확인하는 IQC(Input Quality Control)을 해야 하며, 만일을 위하여 납품된 고분자의 소량을 정해진 기간 동안 별도 보관하여야 한다. 물론 납품회사의 data도 받지만, 그것만을

믿어서는 안되고 자체적으로 별도로 QC를 하여야 한다는 것이다. 그 이유는, 만일 하자가 있는 제품이 납품되었다고 가정을 하자. IQC로 체크를 해두지 않았다면, 납품회사에 그 사실을 통보하여도, 1차 회사로부터 변상을 받을 길이 없다. 설상가상으로, 2차 회사가 공급한 3차 회사로부터 제품에 대한 큰 Claim을 당했다고 가정을 하자. 보관해놓은 고분자도 없고, 따라서 1차 회사에게 항의할 수도 없고, 그냥 Claim을 당할 수 밖에 없는 심각한 상황이 발생된다. 본 연구소에서는 이러한 상황에 처한 기업을 많이 만났고, 결국 최종제품의 불량에 대한 상당부분이 분자량 분포에 대한 QC가 잘못된 경우를 많이 경험하였다. 그래서 이러한 GPC뿐만 아니라, 기타 물성에 대한 QC의 중요성을 국내 산업계에 적극 홍보하고 있다. 문제는 국내 많은 기업들이 이러한 OQC, IQC를 잘 하고 있지 않다는 사실이다. 불량이 나오면 그때 수습을 하려는 QC 불감증인 셈이다. 소 잃고 외양간 고치는 일이 이 고분자 제조분야에서도 빈번히 일어나고 있다는 것은 안타까운 일이다. 역사적으로 고분자 제조경력이 탄탄한 일본이나 미국업체는 중소기업이라고 하더라도, 이러한 GPC분석을 필수적으로 진행하고 있다. 이런 기업에서는 사용했던 컬럼(제조사, 모델)을 바꾸지 않고, 처음 QC를 했던 첫 컬럼을 고집하는 것을 보면, 이들이 분자량의 QC에 대하여 얼마나 중요하게 생각하고 있는지 실감할 수 있다. 국내에서도 이러한 GPC에 대한 QC의 중요성을 인식하고, 빨리 재정립되어야 할 시기이다. 제품은 양질(good quality)도 중요하지만 “동질(same quality)”이 더 중요하기 때문이다.

본 원고에서는 GPC 분석의 중요성을 다시 재고하고, 분석시 발생



박기홍

1985 한양대학교 섬유공학과(학사)
1987 한양대학교 섬유공학과(석사)
1990~1995 동경공업대학(일본) 유기재료공학과(박사)
1995~2004 한국과학기술연구원 고분자연구부 선임연구원
1998~1999 켄트주립대학(미국) 화학과 방문연구원
2004~ 현재 한국고분자시험연구소(주) 연구소장, 대표

Important Key Points in GPC Analysis

한국고분자시험연구소(주) (Kihong Park, Korea Polymer Testing & Research Institute, Ltd., Woongjin Bd, Sangwol-gok-dong 24-194, Sungbook-ku, Seoul 136-120, Korea) e-mail: kihong.park@polymer.co.kr

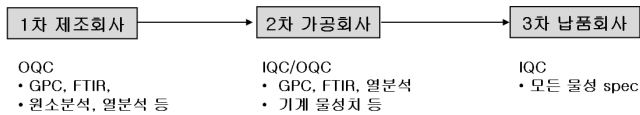


그림 1. Output QC와 Input QC의 중요성.

되는 문제점 및 해결책들을 재검토하고, 중요한 분석 포인트, 그리고 GPC 분석이 까다로운 고분자물질의 GPC분석을 위한 해결책을 몇 가지 소개하고자 한다.

2. GPC 분석조건의 재고찰

GPC 분석시 잘못 측정되는 경우는, 대부분 굴절률계(RI) 신호의 baseline의 drift 발생, 검출신호가 system peak와 겹치는 경우, 표준물질의 부적절한 사용, 잘못된 컬럼선택, 부적절한 첨가제의 사용 등, 아주 다양하다. 이중, 어느 한 조건의 잘못으로도 오류가 발생할 수 있는 분석이기에, 이번 기회에 분석조건을 다시 한번 재점검하고자 한다.

2.1 GPC 컬럼의 선택

GPC 크로마토그램상, 고분자 피크가 검출된 후, 나중에 나오는 용매 및 기포 등으로 나타나는 피크를 시스템 피크라고 한다(그림 2). 이 피크는 여러 가지 chromatogram을 비교시 참고(reference) 피크가 되기도 하지만, 대개 저분자량의 물질을 분석할 때, 방해요소가 되기도 한다. 이러한 경우는 컬럼을 좀 더 저분자량 전용 컬럼으로 바꾸어야 할 것이다.⁶ 대부분, 실험실에서는 저분자량부터 고분자량까지 모두 커버하는 컬럼을 보유하고 싶어한다. 그러나, 저분자량대의 고분자는 이러한 측정폭이 넓은 컬럼으로 측정하면 대부분 저분자량쪽이 시스템 피크와 겹치게 되어 적합하지 않다. 특히, 생산라인에서는 그 해당하는 분자량대의 컬럼으로 QC하는 것이 바람직하다. GPC의 핵심요소는 “컬럼(column)”이다. 이 컬럼이 측정하는 분자량 측정범위에 들어가는 것이지, 아나리지를 검사한 후, 분석하여야 한다. 그리고, 컬럼은 언젠가는 손상되기 때문에 주기적으로 이론단수와 해상도를 측정하여 주기적으로 교체해주어야 한다. 아이러니하게도, 손상된 컬럼으로도 GPC 결과는 얼마든지 얻어진다. 하지만, 유효성검증 방법을 모르는 일반 실험실에서 손상된 것을 인식하지도 못하고, 그 결과를 외부에 보고하는 일도 적지 않다.

2.2 표준물질의 선택

THF-GPC를 사용하는 경우 표준물질은 일반적으로 polystyrene (PS)을 사용한다. 그러나, PS를 사용하면 좋지 못한 경우가 있다. 예를 들어, 전개용매로서 DMF, DMAc, NMP, HFIP(hexafluoroisopropanol)와 같은 용해력이 좋은 용매를 사용하는 경우이다. 이러한 용매를 사용하는 경우, 이 용매가 GPC컬럼 내부의 충전물(PS/DVB)의 가교입자 표면을 심하게 팽윤(swelling)시킨다. 즉, 충전입자도 PS 계인데, 표준물질이 PS이면, 친한 PS끼리 표면에서 심하게 상호작용(흡착)을 일으키게 된다. 따라서, 표준물질들은 조금씩 늦게 유출되게 되고, band width도 넓어지고, 이러한 calibration plot으로부터 실제 시료의 분자량을 계산하면, 분자량은 높게 산출될 것이다. 따라서, 이러한 용매에서는 표준물질로서 polymethylmethacrylate (PMMA)를 사용하는 것을 권장한다. 그림 3에 이 두 가지의 경우, 유출시간이 어떻게 달라지는지를 나타내었다. 기타, 표준물질은 이 외에도 PEG/PEO, polysaccharide, polyacrylic acid, polystyrene-

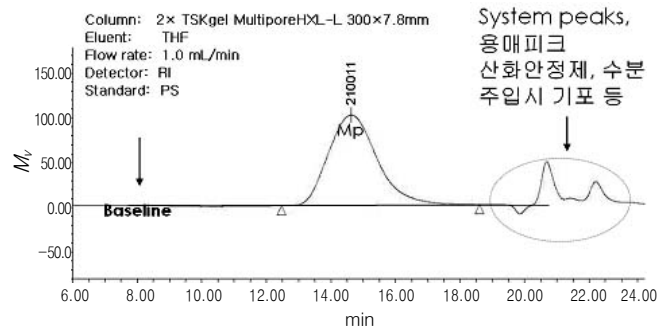


그림 2. GPC 크로마토그램에서 시스템 피크.

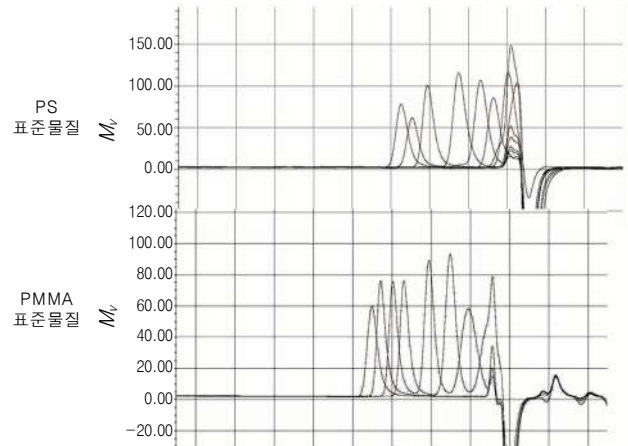


그림 3. DMF-GPC에서 표준물질을 polystyrene을 사용한 경우와 PMMA를 사용한 경우의 비교.

sulfonic acid 등 아주 다양하다. 만일 측정하는 고분자의 화학구조가 표준물질의 구조와 너무 다르거나, 흡착을 피하기 어려운 화학구조이거나, 시료의 분자량이 너무 커서 해당하는 고분자량의 표준물질이 없는 경우는, 상대분자량보다는 광산란에 의한 절대분자량으로 분석방법을 바꾸는 것이 바람직하다.

2.3 전개용매 및 첨가제의 선택

GPC분석은 고분자에 대하여 호용매(good solvent)에서 가동하는 것이 제일 좋다. 전개용매에서 유념하여야 할 것은, 시료와 컬럼내 충전입자간의 상호작용(흡착)을 최대한 방지하여야 한다는 것이다. 분자량은 결국 retention time으로부터 산출하여야 하기 때문에, 시료가 충전입자와 흡착을 일으키는 정도에 따라, 분자량 계산에 영향을 준다는 것을 유념하여야 한다. 원리상, 분자크기만으로 배제되어 유출되어야 바람직하지만, 실제 고분자의 화학구조상 컬럼과 상호작용(흡착)을 일으킬 다양한 기능기들을 많이 함유하고 있기 때문이다. 예를 들어, 특히 -COOH, -NH₂를 많이 함유하는 고분자의 경우가 흡착이 심하고, 이러한 흡착작용을 최소화 해줄 수 있는 전개용매 및 첨가제, modifier 등이 검토되어야 한다. 예를 들어, 산(-COOH)을 많이 함유한 polyamic acid의 경우, 첨가제로서 인산이 효과적이고, 아민(-NH₂)을 많이 함유한 에폭시 전구체의 경우, 첨가제로서 diethanolamine이나 diethylamine이 효과적이다. 이러한 첨가제는 case by case 검토하여야 하는 경우가 많아서, 많은 실험을 통하여, 분석조건(종류, 사용량)이 설정되어야 한다.

한편, DMF/DMAc/NMP를 이용한 GPC에서는 LiBr과 같은 salt를

사용하는 경우가 많다. THF가 아니라, DMF를 사용하여 녹이는 경우는 대부분, 그 고분자가 용해도가 그다지 좋지 않은 경우이고, 이런 경우 고분자는 응집(coagulation)되거나 엉킴(entanglement)이 생길 수 있는 고분자이다. LiBr와 같은 salt를 첨가하면, Li^+ , Br^- 이온들이 이러한 고분자의 용해도를 증가시키고, 고분자의 응집이나 엉킴을 해소시켜 준다. 만일 LiBr를 첨가하지 않고 분석을 하면, 고분자는 사슬이 아닌 덩어리로 크기배제되어 분자량이 크게 산출된다.

수용성 고분자의 경우에도 이러한 첨가제가 첨가되는데, NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 등이 사용된다. 특히 수용성의 경우는, 이온상태에 따라 다양한 버퍼를 제조하여 용매의 이온강도를 조정하여 사용한다. 이러한 조건이 잘못되면, 아무런 신호가 검출되지 않는 경우도 많다.

2.4 중요한 GPC 분석 포인트

만일 여러분 연구실의 GPC가 잘 활성화되고 있지 않다면, 다음과 같은 이유들이 있다. (1) GPC를 매일 가동하는 경우 오히려 기기의 문제가 별로 없지만, 일반 연구실의 경우, GPC는 간혹 운용하게 되는데, 막상 사용하려고 하면 잘 작동되지 않고 trouble이 많이 발생하게 된다. 특히 GPC 펌프내의 기포가 문제가 되기도 하고, GPC 펌프내에 몇 가지 소모품(seal, plunger, check valve)들이 문제가 되기도 한다. 이러한 소모품들의 적절한 시기에 교체를 해주지 않으면, 문제가 발생한다. 특히 용매에 salt 첨가제를 사용하는 경우는, 기기내부의 금속 부식을 발생시키기도 하기 때문에, 장기간 사용을 하지 않는 경우, 용매를 salt-free로 교환하여야 한다. (2) 고분자는 시료중 불순물을 포함할 가능성이 저분자보다 많고, 만일 충분하지 못한 용해도를 가진 고분자를 분석시에는 보이지 않는 미세입자 및 먼지들에 의하여 기기 막힘 및 컬럼막힘을 초래한다. 이들을 제거하기 위한 Inline filter가 기기내부에 설치되는데, 이것의 위치를 파악하고 주기적으로 교체해주어야 한다. 이러한 문제점을 막기 위하여, 기기의 압력계는 계속 monitoring되어야 한다. 압력이 증가하면, 그것은 기기막힘, 컬럼이상을 의미하며, 압력이 감소하면 그것은 leak를 의미한다. 압력이 변화하면서 측정되는 GPC분석은 실패를 의미한다. (3) GPC의 가장 중요한 핵심 요소는 컬럼인데, 장시간 사용을 안하게 되거나, 보관을 잘못하면, 컬럼은 손상된다. **그림 4**는 손상된 컬럼과 정상컬럼으로부터 만들어진 calibration plot을 보여주고 있다. 문제는 컬럼이 손상되었다고 하더라도 calibration plot도 얻어지고, 분석결과는 분명 나오겠지만, 그것

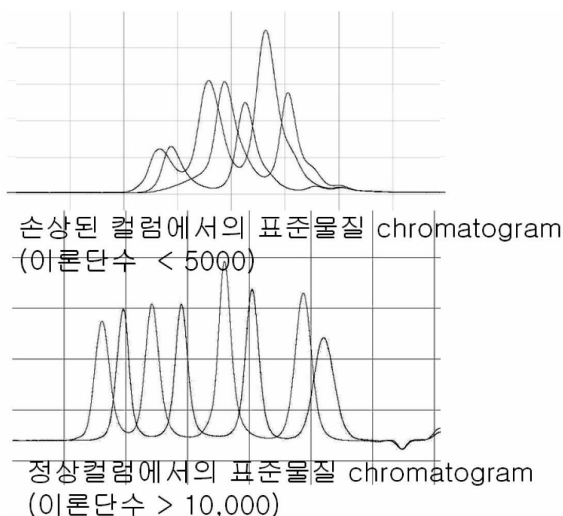


그림 4. 손상된 컬럼과 정상컬럼에서의 표준물질 chromatogram 패턴.

은 신뢰할 수 없는 결과가 될 것이다. 오랜만에 사용하는 경우는, 측정 전에 정상상태인지를 확인하는 검증을 하여야 한다.

3. 까다로운 GPC 분석에

3.1 수용성 GPC 분석

국내의 GPC기기는 주로 THF-GPC로 가동되어 있어서, 많은 분들이 수용성 고분자의 분자량 측정에 어려움을 토로하고 있다. 물 용매로 가동되는 GPC가 거의 없고, 또한 수용성 고분자의 분자량을 측정하는데 있어서 주의하여야 할 포인트들이 많기 때문이다. 특히 수용성 컬럼의 경우, 내부의 물이 부패나 오염될 수 있다. 따라서, 장시간 사용하지 않으면, 컬럼이 손상되기 때문에, 미사용시 sodium azide용액으로 충전하여 내부의 박테리아 형성을 막아주어야 하는 것도 잊지 말아야 한다. 또한, 수용성 고분자는 그 이온성이 산성, 중성, 염기성 고분자로 나뉜다. 그냥 물만을 사용하여 분석한다고 되는 것이 아니고, 이러한 이온성과 컬럼과의 상호작용을 최소화하기 위하여 **표 1**과 같은 적절한 버퍼용매(pH 2, pH 7, pH 9)를 선택하여 바꿔주어야 한다.

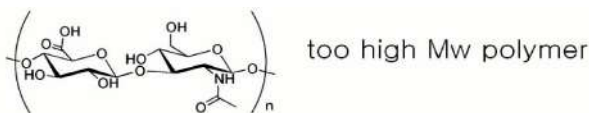
Polysaccharide인 hyaluronic acid는 disaccharide 반복단위를 갖고, 높은 분자량을 갖는 천연고분자 중의 하나이다. 닭벼슬이나 박테리아 혹은 합성으로도 얻을 수 있고, 최근 성형재료 등의 의료용 재료에 많이 사용하고 있다. 이들의 분자량에 따라, 각 사용처가 달라지기 때문에, 이들의 분자량을 가능한 정확히 측정하여야 한다. Hyaluronic acid는 사슬의 강직함과 높은 분자량, 많은 음이온성으로 인하여, 독특한 점성 거동을 갖는다. 이러한 초고분자량($M_w > 1,000,000$)의 물질을 분석하기 위해서는 고분자량 전용의 수용성 컬럼을 따로 사용하여야 한다. 이러한 컬럼으로도 분리가 안될 정도로 분자량이 너무 높은 경우는, 적절한 표준물질이 없는 관계로 MALS(Multi-angle light scattering)나 LALS(Low-angle light scattering)와 같은 광산란을 이용한 절대분자량 측정을 하여야 한다(**그림 5**).^{7,8}

키토산(Chitosan)은 **그림 6**과 같이 amine을 함유한 saccharide 구조를 가지고 있는데, 항균작용 및 건강식품기능 등이 알려져 있다. 이들의 분자량에 따라, 그 기능 및 효능이 달라지기 때문에, 분자량을 품질관리하여야 할 필요성이 있다. 그러나, 키토산의 분자량 분석은 비교적 어려운 편이다.^{9,10} Amine기가 고분자 컬럼 충전입자와 심하게 상호작용을 하기 때문에, 이들은 일반적인 pH 7에서 분석을 하면, 아민이 컬럼과 상호작용을 일으켜 잘 분석이 되지 않는다. 이러한 경우, 컬럼자체가 아민제로 되어 있는 컬럼을 사용하는 것이 바람직하고 산성의 버퍼조건에서 분석을 해야 한다. 표준물질은 polysaccharide 혹은 키토올리고당을 사용한다.

전도성 고분자로 잘 알려져 있는 PEDOT/PSS(polystyrene sulfonic acid)에서, PSS는 PEDOT의 수분산성을 향상시키는 중요한 안정제이고, 이들의 분자량도 안정성에 영향을 준다. 따라서, 분자

표 1. 수용성 고분자의 GPC분석시 전가용매의 일반적인 버퍼조건

GPC 전가용매	고분자의 종류
pH 2 buffer	Chitosan, Polyethyleneimine
pH 7 buffer	PEG, PEO, Polyacrylic acid, Hyaluronic acid, Collagen
pH 9 buffer	Polystyrene sulfonic acid



Hyaluronic acid

Columns: TSKgel G6000PWxl
Eluent: 0.1 M sodium nitrate, 200 ppm sodium azide
MALS detector: Wyatt Technology DAWN® DSP
RI detector: Wyatt Technology Optilab® DSP refractometer

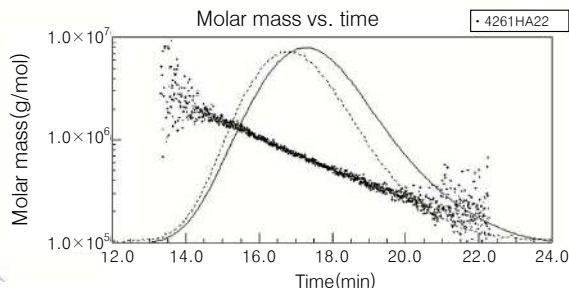
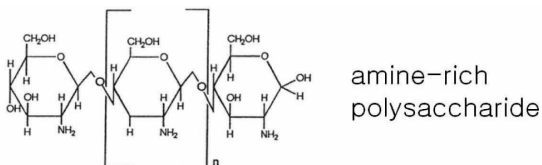


그림 5. Hyaluronic acid의 MALS-GPC 분석.



Chitosan Sample

Column: Jordi Gel Polar Pack Wax Mixed-Bed,
300×7.8mm
Eluent: 10% CH₃COOH + 0.1M NaCl
Flow rate: 1.0 mL/min
Detector: RI

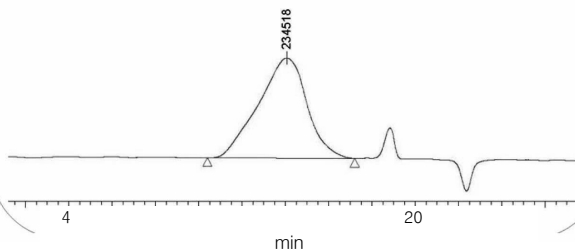
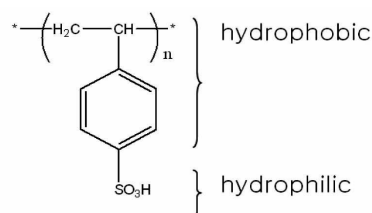


그림 6. 키토산의 수용성 GPC 분석.

량 측정이 중요한데 이 고분자가 술폰산기(-SO₃H)를 함유하기 때문에 수용성이기는 하나, 일반적인 수용성 GPC분석을 하면, 아무런 신호가 검출되지 않는다. 그 이유는 고분자의 대부분이 소수성 구조(PS backbone, phenyl기)를 갖기 때문에 컬럼 입자와 흡착을 일으켜, 컬럼내에서 밖으로 유출되지 못하기 때문이다. 이런 경우는 전개 용매안에 유기용매(주로 메탄올)를 소수성 modifier로 사용하여야 흡착을 줄일 수 있다(그림 7). 또한, 분자구조에 불소(fluoride)를 다량 함유한 수용성 고분자의 경우도 RI 검출이 되지 않는 경우가 많은데, 이러한 modifier를 적절히 사용하면, GPC분석을 효과적으로 할 수 있다.

3.2 High Resolution GPC 분석

GPC는 분자량을 측정하는 기능에만 머무르지 않고, 그 제품의 고분자량 물질부터 저분자량물질(첨가제 물질)까지 전체적인 구성비를



Hydrophobic water-soluble sample

Column: 2 x TSKgel GMPW, 300×7.5mm
Eluent: 0.2M NaNO₃, 0.01M NaH₂PO₄, pH 9 + 30% MeOH
Flow rate: 1.0 mL/min
Detector: RI

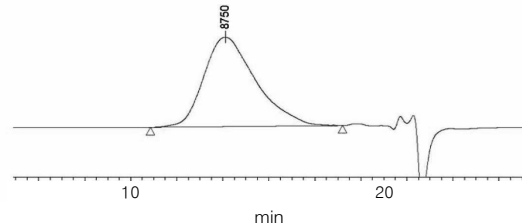


그림 7. Hydrophobic한 수용성 고분자의 GPC 분석.

크로마토그램으로 관찰하는데, 아주 유용한 기기이다. 일반적인 GPC는 고분자량의 물질만을 관찰하고, 저분자량의 물질(특히 올리고머)은 주로 용매 피크와 중첩되어 나오기 때문에 분석하기 어렵다. 한편, HPLC를 이용하면 주로 저분자물질은 효율적으로 분리, 분석이 되지만, 반대로 분자량이 높고 소수성(hydrophobic)이 큰 물질은 결국 컬럼내부에서 흡착되어 나오지 못하게 된다. 그러면 과연 고분자와 저분자를 동시에 분석할 수 있는 방법은 없는 것일까? 그 대안을 high resolution GPC에서 찾을 수 있다. 예를 들어, pores size 500 Å의 컬럼(50 cm)을 6개를 연결하여 총길이 3 m의 GPC 컬럼(plate number 300,000 이상)을 사용함으로써 저분자/고분자 분석이 가능하다. 이렇게 컬럼길이가 길어지면 문제점이 내부 압력이 5,000 psi 이상 증가하게 되므로 HPLC 펌프도 무리가 되고 충전입자도 파손될 위험이 있는데, 이 컬럼의 내부 충전물은 DVB(divinylbenzene) 100%로 중합된 입자로 가교도가 아주 높아서 10,000 psi도 건디게끔 설계되어 있는 것이 특징이다. 분석시간은 3~4시간/시료 소요되지만, 분자량이 수만 이상의 고분자와 분자량 1,000 이하의 물질들을 따로 분리해낼 수 있는 분석기기이다. 이 high resolution GPC를 이용하여, 고분자로부터 전처리 없이도 제품 recipe의 조성(composition) 확인, 첨가제의 유무확인, 첨가제의 함량분석, 잔류단량체의 함량분석이 가능하다(그림 8). 이 high resolution GPC는 올리고머의 정밀 분석 시에 아주 유용하다.

3.3 ELSD-GPC 분석

폴리실록산은 윤활제, defoaming제, 실란트, 접착제 등에서 자주 사용되는 산업적으로 중요한 고분자이다. 또한, 최근 Low k(저유전율) 재료로 주목받는 폴리실세스퀴옥산도 실리콘계 고분자의 하나이다. 대부분 폴리실록산은 THF에 용해하나, dn/dc가 작아서, RI(굴절률) 검출신호가 너무 작거나 때로는 음의 피크로 검출되는 경우까지 생겨서 가장 일반적인 RI 굴절계를 가지고 GPC 분석을 하는 경우, 아주 힘든 경우가 있다. 즉 높은 농도로 시료를 주입하여도 신호크기는 아주 낮게 검출된다. 이런 경우, 검출계를 ELSD(Evaporative Light

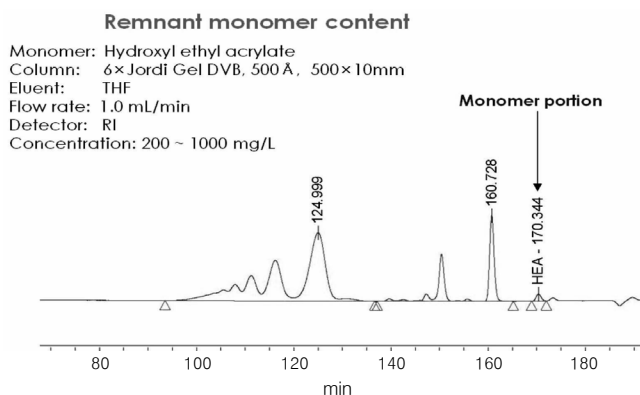


그림 8. High resolution GPC를 이용한 올리고머의 잔류단량체(hydroxyl ethylacrylate) 분석.

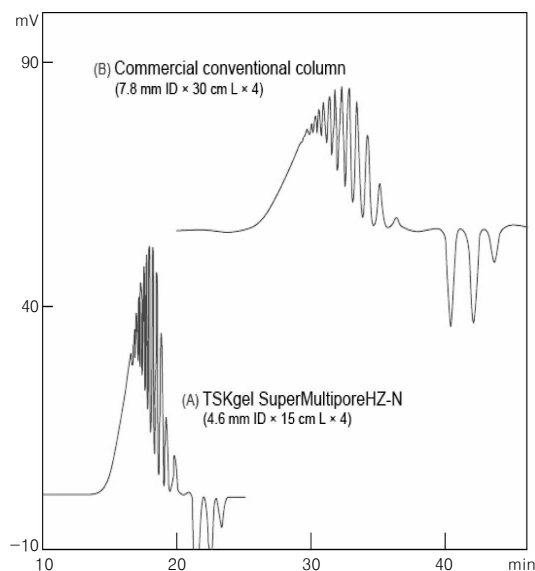


그림 9. (A) TSKgel SuperMultipore 컬럼(15 cm)과 (B) 일반컬럼(30 cm)을 이용한 GPC 크로마토그램의 비교.

Scattering Detector)를 쓰는 것이 효과적이다. ELSD의 구조는 분리되어 나오는 용액을 분무시키고, 고온에서 증발시켜서 그 고분자물질의 입자를 광산란으로 검출하게 된다. 전계용매는 휘발되어 광산란으로 검출되지 않기 때문에, GPC chromatogram의 baseline이 흔들릴 일이 없고, 시스템 피크도 나타나지 않아서, 아주 편리한 검출계이다. 또한, 검출감도가 RI 검출계보다 아주 우수하여 아주 저농도의 시료에서도 분자량 분석이 가능한 특징이 있다.

4. 최신 GPC 컬럼소개

GPC분석용 컬럼은 계속 진보하고 있다. 현재는 30 cm 길이의 컬럼이 주로 사용되고 있지만, 앞으로는 분석시간의 단축, 전계용매의 절약이 중요한 이슈가 되기 때문에, 분석컬럼의 길이가 15 cm로 바뀌어가고 있다. 분석시간은 1/2로 단축되고, 용매는 1/6로 절약되기 때문에, 최신/친환경 컬럼이라고 말할 수 있다. 기업의 생산라인에서 QC의 목적으로 사용하는 경우, 아주 효율적이다. **그림 9**에 에폭시 올리고머를 Tosoh(일본)의 15 cm Super 컬럼(A)과 다른 제조사의

30 cm 일반 컬럼(B)으로 분석하여 그 크로마토그램 차이를 비교하였다. 15 cm Super 컬럼으로 성능(분해능 및 이론단수)은 변화가 없으면서, 분석시간을 1/2 단축시킬 수 있는 장점을 잘 나타내주고 있다. 최근 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)도 UPLC(Ultra Performance Liquid Chromatography)로 변화하면서, 분석시간을 최대한 줄일 수 있는 방법을 모색하고 있는 것과 같은 동향으로 보인다.

5. 결론

고분자 분자량 측정이 이렇게 중요함에도 불구하고, 고분자의 전문가마저도 정작 GPC 측정을 하는데는 전문적이지 않는 경우가 적지 않다. 그 원인은 (1) 고분자의 분자량은 그 참값(real value)을 알기 어렵기 때문에, 만일 분자량 측정이 잘못되었다 하여도 누가 정확히 반박하기 어렵다는 점. (2) GPC 분석은 실험실내(Intra-laboratory reproducibility)의 재현성은 아주 좋음에도 불구하고, 실험실간(inter-laboratory reproducibility)의 재현성이 많이 떨어지는 점. 즉, 각 실험실의 분석조건(특히 컬럼 모델종류)에 따라 분석치가 달라질 수 있기 때문에 어떤 실험실의 측정치가 정답이라고 얘기하기 어렵다는 점. (3) 대부분의 THF(tetrahydrofuran)을 사용한 GPC가 일반적이며 기타 용매로 GPC를 하고자 할 때, 그 측정할 곳을 찾는 것이 어렵다는 점이 있다. 저분자 물질은 그 분자량이나 성분을 분석하는 데는 GC/MS, LC/MS 등의 1~2대의 기기로 충분히 커버되지만, 고분자 물질은 녹일 수 있는 용매가 다양하기 때문에 각 용매에 따른 GPC를 여러 대 보유하고 있어야 한다. 하지만 고가의 GPC 기기를 여러 대 보유한다는 것은 현실적으로 어려운 일이고, GPC 1대로 활용하여야 하는 경우, 사용시마다 측정용 전계용매를 교환하여야 하는데, 이것은 전문가가 아닌 분에게 권장할 일이 아니다. (4) GPC분석은, 한 개의 시료의 분자량을 측정하려고 해도 여러 개의 표준물질도 같이 분석하여야 하고, 기기안정화 시간까지 생각하면 분석기기중 분석 시간/시료가 가장 큰 분석기기라고 생각된다. 위의 네 가지 이유가 GPC분석의 결함들이 되고 있지만, 그렇다고 우리가 GPC를 이용한 분자량 측정의 중요성을 간과하여서는 안될 것이다. 앞서 강조한 바와 같이, GPC는 고분자의 가장 기본적인 분석이기 때문에, 우리와 같은 고분자분야의 관련자들이, 최대한 신뢰성있는 분석결과가 나올 수 있도록 GPC 시험규격을 잘 검토한 후,¹¹ 최적의 분석방법 및 시험방법을 구축하고 산업계에 전파하여야 한다. 본 한국고분자시험연구소(주)(www.polymer.co.kr)에서는 이러한 GPC측정에 어려움을 겪고 있는 분들을 위하여 다양한 GPC/HPLC 서비스(지용성-GPC, 수용성-GPC, 고온-GPC, MALS-GPC, LALS-GPC, 고해상도-GPC, ELSD-GPC, Prep-GPC 등)를 구축하여 제공하고 있다.

Maldi-Tof(Matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight) Mass Spectroscopy와 같이 분자량의 참값을 측정할 수 있는 기기가 계속 개발되고 있는 것은 아주 바람직한 일이다. 더욱 참값에 가까운 분자량과 분포를 알 수 있으면, 고분자의 정밀 유용한 정보가 될 수 있기 때문이다. 이 Maldi-Tof 기술은 아직 기술적으로 모든 고분자의 분자량 측정에는 한계가 있는 것 같다. 최근에는 신규 고분자의 흡착문제 때문에, 일반 상대분자량이 신뢰하지 못할 경우가 발생하기 때문에 MALS-GPC와 같은 광산란을 이용한 절대분자량

으로 관심을 갖는 기업들이 차츰 늘어가고 있는 것도 주목할 일이다. 분명한 것은, 아직까지는 고분자의 분자량과 분포를 이해하는 데 있어서 GPC만큼 유용한 기기는 아직 없다는 것이다. 앞으로 GPC뿐만 아니라 여러 가지 기법의 분자량 측정법을 최대한 잘 활용하여, 연구실에서는 신규고분자물질의 정확한 분자량 데이터, 생산라인에서는 제품의 변함없는 품질관리에 적극 응용되기를 희망한다.

참고문헌

1. S. Mori and H. G. Barth, *Size-Exclusion Chromatography*, Springer-Verlag, New York, 1999.
2. M. W. Dong, *Modern HPLC for Practicing Scientists*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
3. K. Kwon and T. Chang, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 384 (2002).
4. B. Lee, T.-H. Park, and C.-G. Cho, *Polym. Sci. Technol.*, **5**, 47 (1994).
5. B. Lee, T.-H. Park, and C.-G. Cho, *Polym. Sci. Technol.*, **5**, 154 (1994).
6. C.-H. Wu, *Column Handbook for Size Exclusion Chromatography*, Academic Press, London, 1999.
7. B. Yeung and D. Marecak, *Journal of Chromatography, A*, **852**, 573 (1999).
8. N. Berriaud, M. Milas, and M. Rinaudo, *Polysaccharides*, 313-334 (1998).
9. N. Boucard, L. David, C. Rochas, A. Montembault, C. Viton, and A. Domard, *Biomacromolecules*, **8**, 1209 (2007).
10. J. Brugnerotto, J. Desbrières, G. Roberts, and M. Rinaudo, *Polymer*, **42**, 9921 (2001).
11. ASTM D5296, ASTM D6474, DIN 55672-1, DIN 55672-2.