

블록 공중합체의 GPC Elution 현상의 선택적인 Non-Solvent의 영향에 관한 연구

손 정 인

한림대학 화학과

(1986년 4월 1일 접수)

A GPC Elution Study of Block Copolymers in Selective Non-Solvents

Jeongin Sohn

Department of Chemistry, Hallym University, Chunchon, Kangwondo 200, Korea

(Received April 1, 1986)

Abstract: GPC elution phenomenon of a PS-PMMA diblock copolymer is not simple because of heterogeneous nature of the component polymers. A block copolymer sample which has larger molecular weight does not always elute faster (have larger hydrodynamic volume in solution) than a lower molecular weight one. Addition of a non-solvent gives size contraction of five different PS-PMMA sample diblock copolymers and the size contraction is detected by GPC elution volume. Addition of MeOH which is selective to PS component results effective contraction of PS-rich block copolymers. And addition of n-hexane results the opposite effect. This size contraction of sample depends on the relative ratio of the molecular weight of component polymers (mole percent of PS).

서 론

Gel Permeation Chromatography (GPC)는 고분자 물질의 분자량과 그 분포를 연구하는 중요한 수단이다. 현재까지 GPC는 대부분 homopolymer의 연구에 이용되었으며, multi-component polymer system에는 그 사용이 한정되어 있다. multi-component polymer 중의 하나인 block copolymer의 경우 block copolymer를 이루는 두 가지의 component polymer를 standard로 써서 GPC만으로 block copolymer의 분자량을 측정해 보려는 시도가 저자를 비롯한 몇 group에 의해 시도 되었으나^{1~6} Benoit가⁷ 제안한 universal plot 정도가 근사법으로 알려져 있다. GPC를 이용한 multi-component polymer (block copolymer) 연

구의 어려움은 component polymer가 주어진 solvent에 녹아서 형성하는 hydrodynamic volume이 서로 달라서 전체적인 block copolymer의 size가 component polymer의 조성과 분자량에 따라 다르기 때문이다. polymer chain은 solution내에서 서로 엉켜있지만(random coil), block copolymer의 경우 polymer-polymer incompatibility가 어느정도 작용하는가 하는 것이 문제이다. 즉 극단적으로 두 component polymer가 뒤엉켜 random phase를 이루는가 혹은 두 component가 segregated되어 존재하는가 혹은 그 중간인가 하는 것인데, 여기에 대해서는 많은 이론적 실험적 연구가 있었으나 아직 해결해야 할 문제가 많이 남아 있다^{8~13}. 저자의 관심은 block copolymer의 non-solvent에 의한 hydrodynamic volume의 축소와,

다량의 non-solvent에 의한 침전현상에 있다. 본 논문에서는 조성과 분자량이 각기 다른 PS-PMMA (polystyrene-poly (methyl methacrylate)) diblock copolymer를 대상으로 solution 내에서 block copolymer가 selective non-solvent에 의한 size contraction이 어떤 양상을 보이며, component polymer의 상대적 조성과 어떤 연관이 있는가를 GPC를 사용하여 구명하려 한다.

실 험

Block Copolymer의 합성 및 확인 Sample PS-PMMA diblock copolymer는 THF (tetrahydrofuran)를 solvent로 사용하고 n-buthyl lithium을 initiator로 사용하여 10^{-4} mmHg의 진공하에서 전통적인 anionic living polymerization¹⁴을 하였다. terminator로서는 n-buthanol을 썼고, styrene, methyl methacrylate monomer는 거의 불순물이 없는 정도까지 정제하였다. 합성한 block copolymer는 다량의 MeOH로 침전시켜 고운 powder상태로 얻었다.

Block copolymer의 확인은 H-NMR의 $\delta=7.20$ ppm에서 PS의 benzylic proton과 $\delta=6.65$ ppm에서 PMMA의 methoxy group peak로 하였으며, 합성된 여러가지 block copolymer 중 분자량 분포가 비교적 작고 PS와 PMMA의 조성이 본 실험 목적에 맞는 것만을 다섯개 골라 sample로 택했다. 이 sample block copolymer의 분자량은 THF를 solvent로 하여 light scattering method로 구하였고(일본 Union Giken사에 의뢰) 그 결과는 Table 1에 실었다.

GPC Elution 실험 Standard PS로는 Pressure Chemical Co.의 standard PS 중 sample block copolymer와 분자량이 비슷한 여섯가지를 사용하였고 GPC machine은 Waters Co.의 150C model을 사용하였다. column은 pore size $10^5\text{\AA}$ 짜리와 $10^4\text{\AA}$ 짜리를 연결하여 사용하였고 elution rate는 1ml/min으로 하였으며, sample의 농도는 viscosity effect를 없애기 위해 5×10^{-3} g/ml로 하였다. standard PS와 sample

Table 1. Physical Data of Standard PS and Sample PS-PMMA Diblock Copolymers

Sample	M.W. ^b	M.W. of PS	M.W. of PMMA	Radius of gyration, $\langle r \rangle^c$	Intrinsic viscosity, $[\eta]^d$
PS1	450,000				1.250
PS2	240,000				0.945
PS3	100,000				0.525
PS4	8,500				0.066
PS5	4,000				0.057
PS6	1,800				0.030
B1(86.1%) ^a	228,000	196,000	32,000	244	0.847
B2(78.7%)	70,000	55,000	15,000	120	0.256
B3(45.4%)	110,000	50,000	60,000	130	0.245
B4(21.3%)	337,000	72,000	265,000	221	0.588
B5(13.4%)	148,000	20,000	128,000	193	0.402

^a Mole percent of PS component.

^b Apparent molecular weight measured by light scattering method.

^c Unit of $\text{\AA}$.

^d Measured in THF solution.

Table 2. GPC Elution Volume for PS Standard and Sample Diblock Copolymers in THF and in Mixed Eluents^a

Eluent	THF/		THF/		THF/		
	THF	MeOH	MeOH	MeOH	hexane	hexane	
Sample	(10 : 4)	(10 : 4)	(10 : 7)	(10 : 7)	(10 : 6)	(10 : 6)	
PS1	12.63	13.20	0.57		13.05	0.42	
PS2	13.06	13.78	0.72		13.51	0.45	
PS3	14.43	15.44	1.01		14.86	0.43	
PS4	18.57	20.32	1.75		19.20	0.63	
PS5	19.57	21.47	1.90		20.24	0.67	
PS6	20.32	22.22	1.90		21.00	0.68	
B1(86.1%)	13.07	13.72	0.65	17.54 ^b	4.47	13.39	0.32
B2(78.7%)	15.51	16.70	1.19	18.57 ^b	3.06	16.03	0.52
B3(45.4%)	15.41	16.40	0.99	16.39	0.98	15.98	0.57
B4(21.3%)	13.49	13.82	0.33	13.98	0.49	14.40	0.91
B5(13.4%)	14.51	14.95	0.44	14.62	0.11	15.71	1.20

^a Elution volume is in ml(or in minute) unit.

^b Elution volume of sample solution after filtration.

block copolymer의 THF와 여러 mixed eluent에서의 GPC elution data를 Table 2에 실었다.

Intrinsic Viscosity 실험 여섯가지의 PS

standard와 다섯가지 sample의 THF에서의 intrinsic viscosity data를 Table 1에 실었다. 실험온도는 $20 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 로서 light scattering 실험과 GPC 실험온도에 맞추었다.

실험결과 및 고찰

Standard PS와 다섯가지의 PS-PMMA diblock copolymer의 물리적 값들을 Table 1에 실었다. 또한 이들의 GPC data를 Table 2에 실었다.

Fig. 1에는 여섯가지의 PS standard를 Table 2의 data를 이용하여 $\ln M$ vs. elution volume을 그렸다. curve (a), (b), (c)는 각각 PS standard를 THF, THF/hexane (10 : 6 in volume) 및 THF/MeOH (10 : 4 in volume)로 elution시킨 것이다. 각 curve는 보고된 것과 같이 higher molecular weight와 lower molecular weight region에서 직선을 다소 벗어난 S-shape를 하고 있다¹⁵. 그러나 PS의 non-solvent인 MeOH과 hexane이 들어감으로써 elution volume이 커져서 curve는 오른쪽으로 이동하였으며, 완전한 평행이동이 아닌 분자량이 큰 것 보다는 작은 것이 더 많이 이동

하였다. 또한 hexane보다는 MeOH에 의한 이동이 좀 더 컸다.

Fig. 2에는 standard PS와 block copolymer에 대해 THF를 eluent로 썼을 경우의 GPC elution을 비교하여 보았다. 여기서는 두가지 점을 유의하여 볼 수 있는데, 첫째 PS-rich한 B1과 B2의 경우는 PS standard curve에 가까이 있으나 B3, B4, B5는 분자량에 비해 elution volume이 PS standard와 비교하여 컸다. 또한 block copolymer 간의 elution volume을 비교하여 보면 분자량이 크다고 반드시 elution volume이 작은 것은 아님을 알 수 있었다. (PS standard의 경우는 분자량이 큰 것이 elution volume이 작았다.) B1과 B4의 elution volume을 비교하면, 분자량이 더 큰 B4 (M.W.=337,000)가 분자량이 작은 B1 (M.W.=228,000)보다 elution volume이 오히려 더 컸다.

Fig. 3에는 각 block copolymer에 대해 THF로 elution시켰을 때와 THF/MeOH (10 : 4)의 mixture로 elution시킨 경우를 비교해 놓았다. 이 경우 block copolymer는 모두 THF eluent에서 보

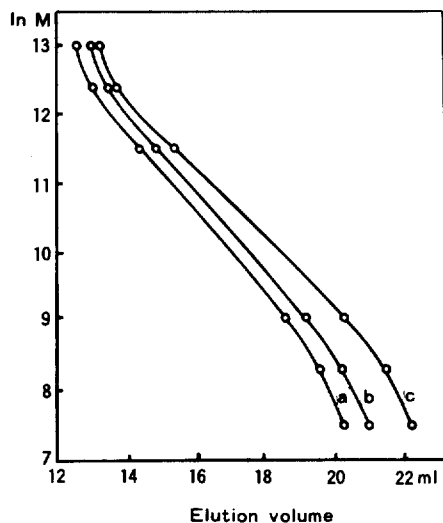


Fig. 1. A plot of $\ln M$ vs. elution volume (in ml) of PS standards: (a) in THF, (b) in THF/hexane (10 : 6 in volume) mixture, (c) in THF/MeOH (10 : 4 in volume) mixture.

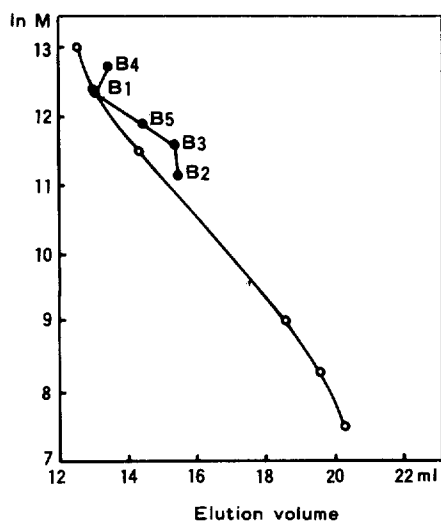


Fig. 2. A plot of $\ln M$ vs. elution volume (in ml) of PS standards (○) and sample block copolymers (●). Eluent is THF.

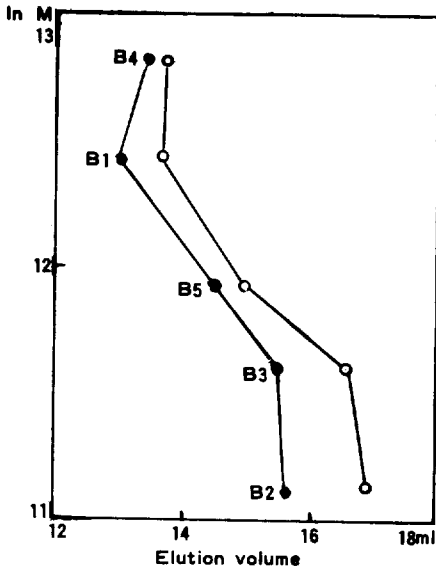


Fig. 3. A plot of $\ln M$ vs. elution volume (in ml) of sample block copolymers: in THF (●) and in THF/MeOH (10 : 4 in volume) mixture (○).

다 MeOH mixture에서 elution volume이 큰데, 그 폭을 보면 B4와 B5가 shift한 것에 비해 B1, B2, B3는 큰 폭으로 이동하였다.

Fig. 4에는 각 block copolymer에 대해 THF 및 THF/hexane (10 : 6) mixture로 elution시킨 경우를 비교하여 놓았다. 이 경우는 MeOH mixture와 정반대의 현상을 보이는데 그 경향은 더욱 뚜렷이 나타났다. 즉 여기서는 B4, B5가 큰 폭으로 shift하였으며 B1, B2, B3는 약간의 shift만을 하였음을 알 수 있었다.

Block copolymer B1과 B2의 경우에는 THF/MeOH의 비율을 10 : 7로 하면 일부가 녹지 않아 opaque한 용액으로 되었다. 방법을 달리하여 B1, B2를 10 volume의 THF에 녹인 후 7 volume의 MeOH을 가해도 opaque한 침전이 생겼다. 이 침전을 microfilter로 걸러내고 GPC elution을 보면 B3, B4, B5보다도 훨씬 큰 elution volume을 보였다 (Table 2 참조). 또한 B2와 B3의 분자량은 거의 같지만 (Table 1 참조) B2는 침전되고 B3는 그렇지 않았다.

이상의 실험결과는 크게 두 가지로 요약된다. 우선 non-solvent를 가하지 않은 GPC elution현

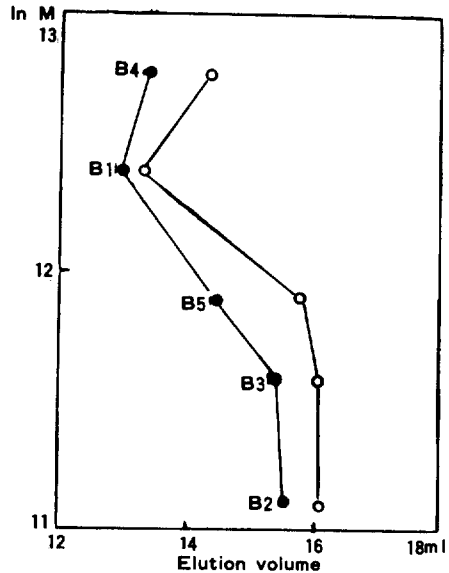


Fig. 4. A plot of $\ln M$ vs. elution volume (in ml) of sample block copolymers: in THF (●) and in THF/hexane (10 : 6 in volume) mixture (○).

상과 non-solvent를 가한 GPC elution 현상이다. 우선 전자를 보면 Fig. 2의 결과와 같이 PS-rich한 block copolymer가 PS standard에 좀 더 가깝게 행동함을 알 수 있는데 그것은 당연한 결과이다. 그러나 PMMA component가 늘어날 수록 elution volume이 커지는 쪽으로 deviation이 커짐을 볼 수 있는데 이것은 분자량이 큰 B4가 B1보다 elution volume이 큰 현상과 같이 설명할 수 있다. B1과 B4의 THF속에서의 hydrodynamic volume을 비교할 때, Zimm plot에 의한 radius of gyration은 B1이 $244.32\text{\AA}$ 으로 B4의 $220.91\text{\AA}$ 보다 크며 또한 intrinsic viscosity도 B1의 경우 0.847dl/g 으로 B4의 0.588dl/g 보다 크다. 즉 B1과 B4를 비교할 때 hydrodynamic volume은 B1이 오히려 크기 때문에 size exclusion mechanism의 GPC에서는 B1의 elution volume이 B4보다 작다. 이것은 B1에서 PS component가 차지하는 분자량은 20만 정도이고 B4에서는 7만인데, THF는 구조가 비슷한 PS에 대해 좀더 good solvent로 작용하여 size를 크게 하기 때문이다. 실제로 solubility parameter의 값을 보면 THF는 1.860×10^4 , PS와 PMMA는 각각 1.866×10^4 , $1.893 \times$

$10^4 \text{ (J/m}^3\text{)}^{1/2}$ 이다¹⁶. 그리고 PMMA-rich한 block copolymer의 경우에는 상대적으로 THF에서의 hydrodynamic volume이 작으므로 같은 분자량의 PS standard에 비해 elution volume은 작아진다.

다음으로 THF에 non-solvent를 첨가했을 경우를 생각하자. Fig.1의 결과는 non-solvent에 의한 PS의 size contraction을 보여주는데, MeOH이 hexane보다는 좀더 PS에 대한 non-solvent effect가 강하여 size contraction에 효과가 큼을 보여준다. 이것은 block copolymer의 경우에서도 마찬가지이다. Fig.3과 Fig.4의 결과를 비교하면 Fig.3의 10:4THF/MeOH eluent와 Fig.2의 THF eluent의 elution volume의 차이, $\Delta E.V.$ (MeOH)과 Fig.4에서의 10:6 THF/hexane eluent와 Fig.2의 THF와의 elution volume의 차이, $\Delta E.V.$ (hexane)을 각 block copolymer에 대해 비교하면 B1, B2, B3의 경우 $\Delta E.V. \text{ (MeOH)} > \Delta E.V. \text{ (hexane)}$ 이며 B4, B5의 경우는 반대로 $\Delta E.V. \text{ (MeOH)} < \Delta E.V. \text{ (hexane)}$ 이다 (Table 2 참조). 즉 PS-rich한 block copolymer는 hexane 보다는 MeOH에 의해 좀더 효과적인 size contraction이 일어나며, PMMA-rich한 block copolymer는 MeOH보다는 hexane에 의해 좀더 효과적인 size contraction을 한다. 이것은 block copolymer가 homopolymer와는 다른 양상의 GPC elution을 보이지만 non-solvent selectivity를 보임으로써 component polymer의 성질은 그대로 지니고 있음을 보여준다.

block copolymer에 MeOH을 더 가하여 가면 PS component의 극심한 size contraction으로 인해 PS-rich한 B1, B2가 다른 block copolymer 보다 먼저 침전되는 현상이 일어난다 (Table 2의 10:7 THF/MeOH참조). 이 침전을 filter로 걸러내고 남은 block copolymer는 분자량이 매우 작아, elution volume이 매우 크다. hexane은 P-MMA-rich한 block copolymer를 먼저 침전시키는데, 침전상태가 sticky하여 GPC data를 얻지 못하였다. 이 현상에 대한 자세한 논의는 전 논문을 참조하기 바란다¹⁷. 다만 B2와 B3의 PS

component만의 분자량은 약 5만 정도로 거의 같지만 B2만이 침전하는 이유는 B3의 PMMA component (M.W.=60,000)가 PS component 끼리의 coagulation을 방해하는 데 비해 B2의 경우는 P-MMA component가 상대적으로 짧아서 (M.W. = 15,000) PS component끼리의 coagulation을 방해하지 못하기 때문이다. 이것으로 block copolymer는 component polymer의 절대 길이보다는 상대적인 조성에 의해 행동함을 알 수 있었다.

결론

앞의 실험결과에서 보는 바와 같이 block copolymer는 homopolymer와는 전혀 다른 GPC elution 현상을 보인다. 그러나 component polymer의 특성은 그대로 지니고 있어서 non-solvent를 가하지 않은 상태에서의 radius of gyration은 component polymer와 solvent (THF)의 solubility parameter와 연관되며, non-solvent를 가한 상태에서는 component polymer의 선택적인 size contraction 효과를 보인다. 또한 block copolymer의 행동은 각각의 component polymer의 분자량 보다는 상대적인 두 component polymer 간의 분자량 비 (mole percent of PS)에 따라 행동함을 침전 현상을 통해 알 수 있었다.

이 논문은 한림대학의 연구비 지원으로 이루어졌습니다. 이 지면을 빌어 한림대학에 심심한 감사를 드립니다. 또한 분자량을 측정해 준 일본 Union Giken사에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. Jeongin Sohn and Taikyue Ree, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **5**, 140 (1984).
2. J. R. Runyon, D. E. Barnes, J. F. Rudd, and L. H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2359 (1969).
3. H. Coll and D. K. Gilding, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 89 (1970).
4. A. Rudin and H. L. W. Hoegy, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **12**, 217 (1972).
5. F. S. C. Chang, *J. Chromatog.*, **55**, 67 (1979).

6. L. H. Tung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 953 (1979).
7. Z. Grubisic, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **5**, 753 (1967).
8. M. Kurada and T. Kimura, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 2133 (1979).
9. E. Helfand and Z. R. Wassermann, *Macromolecules*, **11**, 960 (1978).
10. A. Dondos, *Makromol. Chem.*, **147**, 123 (1971).
11. H. Utiyama, K. Takenaka, M. Mizumori, and M. Fukuda, *Macromolecules*, **7**, 28 (1974).
12. L. Ionescu, C. Picot, R. Duplessix, M. Duval, H. Benoit, J. P. Lingelser, and Y. Gallot, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1033 (1981).
13. T. Tanaka, M. Omoto, and H. Inagaki, *Macromolecules*, **12**, 146 (1979).
14. A. Todo, Hiroyukiuno, M. Miyoshi, T. Hashimoto, and H. Kawai, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 587 (1977).
15. T. Szychaj and D. Berek, *Polymer*, **20**, 1108 (1979).
16. P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
17. Jeongin Sohn and Taikyue Ree, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4237 (1984).