

## 합성고분자의 MALDI 질량분석기술

유 종 신

### 1. 서 론

최근에 합성고분자를 분석하는 방법중 질량분석법이 각광을 받아 오고 있다.<sup>1</sup> 과거에는 질량분석시 고분자가 열적으로나 화학적으로 분해되기 때문에 질량분석이 좀처럼 가능하지 않았다. 지난 수년간 고전압을 이용한 이온화 방법이 분자량 10,000 정도의 고분자를 분해하지 않고 분석하는 유일한 방법이 었다. 그러나 현재 고분자물질의 분자량 측정을 위한 질량분석법중 가장 대표적인 것으로 매트릭스보조 레이저 탈착 이온화법(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)은 거대분자를 이온화시키고 기화시킴으로써 고분자 분야의 질량분석에 지대한 기여를 하고 있다.<sup>2,3</sup>

MALDI 질량분석법은 연성 이온화 방법으로 고분자를 분해되지 않은 상태로 이온화하여 단일전하를 띤 상태의 스펙트럼을 보여 주므로 합성고분자의 분석에 매우 이상적이다. MALDI이온화방법을 이용하면 1,500,000 분자량까지 분석이 가능하고<sup>4</sup> 고분해능 질량분석기를 사용하면<sup>5</sup> 분자량 30,000 정도까지 고분자 단량체의 반복단위와 말단기 분석이 가능하다. 다양한 형태의 고분자 시료들에 대하여 MALDI 질량분석법이 이용되고 있는데 첫째, 고분자 합성 과정에서 생성되는 단일 분자가 아닌 서로 다른 분자량의 고분자 분포의 분석, 둘째, 고분자 사슬들의 합성초기나 합성 종료시 서로 다른 치환기의 분석, 셋째, Random형 공중합체의 경우 사슬들의

서로 다른 화학조성 분석, 넷째, Block형 공중합체의 경우 추가적인 서열과 길이가 다른 고분자 분포의 분석, 마지막으로 직선형, 고리형, 가지치기형, Dendrimer형의 고분자 분석 등이 가능하다. 본고에서는 MALDI를 이용한 최근의 고분자 질량분석기술에<sup>6-9</sup> 관해 논의하고자 한다.

### 2. 본 론

#### 2.1 MALDI 질량분석기술

MALDI는 시료 중에 존재하는 불순물에 크게 영향을 받지 않으며 시료준비가 간편하고 주로 생성되는 이온이 단일 전하를 띤 이온이므로 스펙트럼이 간단해 고분자와 같은 혼합물의 분자량 측정에 매우 유리하다. MALDI를 이용하여 질량분석을 수행할 때는 일반적으로 매트릭스와 시료를 혼합하여 결정화시킨다. 주로 UV 영역의 빛을 강하게 흡수하는



유종신

1980 연세대학교 화학과(학사)  
1982 한국과학기술원 화학과(석사)  
1986 한국원자력연구소 연구원  
1986~ Michigan State University  
1992 분석화학(박사)  
1992~ Harvard University  
1993 (Post-Doc.)  
1998~ 충남대학교 화학과 전임교수  
현재  
1993~ 기초과학연구원 연구소 책임연구원  
현재

#### MALDI Mass Spectrometry of Synthetic Polymers

기초과학연구원 연구소 질량분석실 (Jong Shin Yoo, Mass Spectrometry Analysis Group, Korea Basic Science Institute, Taejon 305-333, Korea)

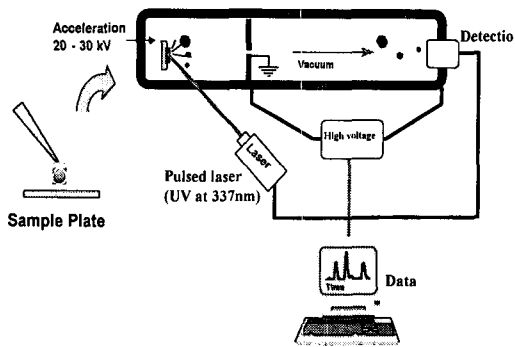


그림 1. MALDI 비행시간형 질량분석법의 개요.

유기물질을 매트릭스로 사용한다. 즉 매트릭스와 분석시료가 몰비로 1000 : 1 내지 10000 : 1로 혼합된 용액 약 1  $\mu$ l을 시료 판에 떨어뜨리고 건조시키면 결정화 과정동안 시료가 매트릭스의 결정구조에 균일하게 분포하게 한다. 이렇게 만든 매트릭스/시료 결정들을 이온화원에 장착한다. 이 곳에 레이저 빔 펄스를 조사하면 매트릭스 유기분자들이 에너지를 흡수하고 그 에너지를 고분자 시료이온에 전가한다. 이 때 시료는 내부에너지가 증가하게 되어 매트릭스 결정으로부터 탈착한다. 그리고 탈착된 이온은 진공 상태에서 질량분석관으로 20-30 kV로 가속 유입되어 각각의 질량 대 전하비(m/z)로 검출된다. 즉 매트릭스는 시료분자 개개를 분리시키는 역할과 그것을 안정하게 연성이온화 시키는 역할을 하는 것이다. 가장 많이 사용하는 레이저는 337 nm 파장을 갖는 질소레이저를 들 수 있다. 펄스형태의 이온화원이라는 특성 때문에 MALDI의 질량분석법으로 가장 많이 쓰이는 질량분석관은 그림 1과 같은 비행시간형(Time-of-Flight, TOF) 질량분석기이다.

비행시간형 질량분석기는 이온화된 혼합물을 일단 가속시켜 운동에너지를 갖게 한 후 일정길이의 진공관에서 동시에 등속운동 시키고 각각의 비행시간을 측정함으로써 각 이온의 m/z를 알아낸다. 주사방식이 아니므로 다른 분석관에 비해 감도가 매우 좋아 현재까지 보고된 TOF의 검출한계는 펩토몰( $10^{-15}$ ) 수준이다.<sup>10,11</sup> 그러나 탈착과 가속과정에서 이온들이 힘을 받기 시작하는 위치가 일정치 않아, 동일한 m/z를 갖는 이온들 중에도 운동에너지의 분포가 생겨 해상도가 떨어진다는 단점이 있었다. 이러한 결점을 보완하기 위한 방법도 많이 개발되었는데, 탈착되어 나오는 이온들을 가속시키는 시간을 지연시킨 후 동시에 출발시키는 delayed extraction(DE) 방법

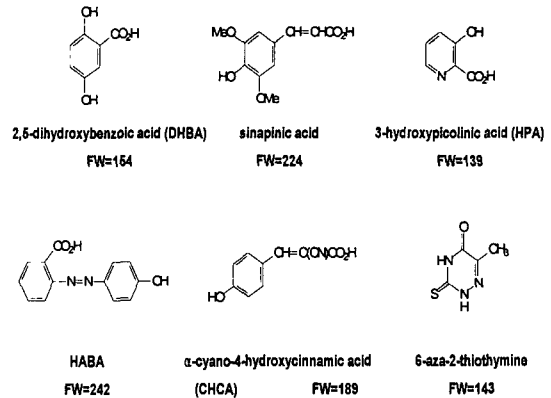


그림 2. MALDI 질량분석에 사용되는 매트릭스의 화학구조.

과, 이온진행방향 반대편에서 이차가속을 시킴으로써 이온들의 불규칙한 운동에너지 분포를 좁혀주는 Reflectron 방법을 사용하면서 해상도는 급격히 향상되었다.<sup>12</sup> 현재 DE-TOF-Reflectron의 경우 질량 분해능 10,000-15,000, 정확도 10-50 ppm 정도의 성능을 보인다.<sup>13</sup>

## 2.2 매트릭스의 선택

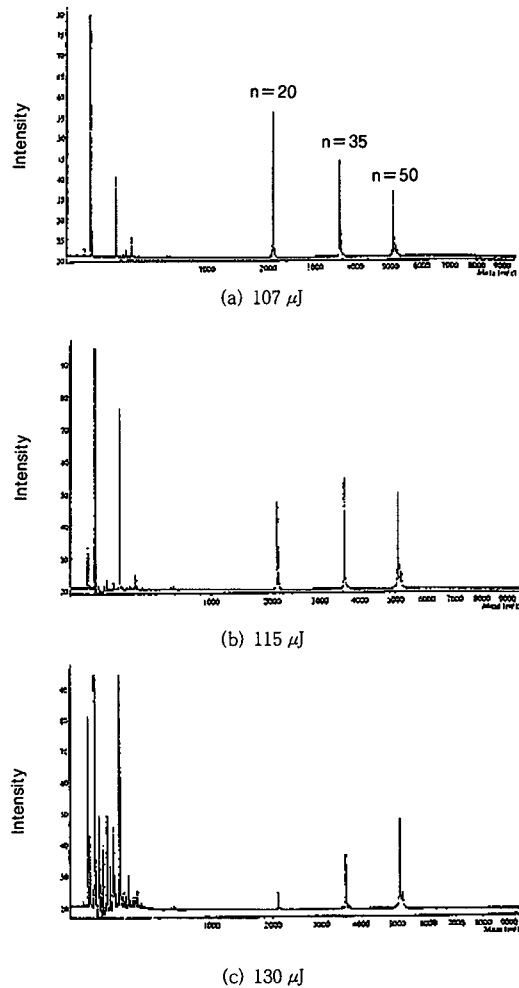
고분자 측정 시 가장 많이 사용되는 매트릭스는 그림 2와 같은 dihydroxybenzoic acid, sinapinic acid,  $\alpha$ -cyano-4-hydroxy cinnamic acid, all-trans-Retinoic acid 등 UV에 흡수가 잘되는 유기산들을 사용하는데 일반적으로 분석하려는 고분자의 극성도와 일치하는 것이 중요하다. 예를 들어 수용성 고분자인 polyethylene glycol과 polypropylene glycol의 경우는 2,5-dihydroxybenzoic acid나  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid 등과 같은 친수성 매트릭스를 이용한다. polybutadiene이나 polydimethylsiloxane과 같은 소수성 고분자는 diphenylbutadiene이나 all-trans-Retinoic acid 등의 소수성 매트릭스를 사용한다.

극성이 큰 고분자들은 용매나 시료용기 등에서 유래한 나트륨이나 칼륨이 추가된  $[M+Na]^+$ 나  $[M+K]^+$  피크가 나타난다. 그러나 매트릭스를 이용한 대부분의 고분자 MALDI분석에서는 임의로 양이온을 첨가하는 방식이 자주 사용된다. 즉 polyether, polyacrylate, polyester, polyamide 등 헤테로 원자를 포함한 고분자의 분석에서는 나트륨이나 칼륨 염들을 첨가하여 양이온화 시킨다. polystyrene, polybutadiene, polyisoprene 등과 같이 헤테로 원자를 가지지 않는 비극성 고분자들은 이중결합과 작

용할 수 있는 은이나 구리이온의 염을 첨가하여 이온화 시킨다. 따라서 헤테로 원자와 이중결합을 모두 가지지 않는 polyethylene이나 polypropylene은 MALDI분석이 불가능하다. 한편 이러한 양이온을 첨가시키는 이온화 방법들은 가끔 데이터 해석에 주의를 요한다. 예를 들어 polymethacrylate의 분석에서 첨가한 양이온의 종류와 크기에 따라 분자량 분포가 20-35% 정도 이동하는 것이 관찰되었고,<sup>14,15</sup> polyethylene terephthalate의 경우도 사용한 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등의 존재에 따라 분자량 분포가 이동되는 것으로 알려졌다.<sup>16</sup> 또한 MALDI 질량분석에서는 매트릭스와 고분자 시료를 용매에 녹여 혼합후 균일한 결정을 만들 때 이상적으로는 하나의 용매를 사용하여 결정이 균일하도록 만드는 것이 중요하나 첨가시키는 무기염 등은 비극성 유기용매에 잘 용해되지 않으므로 프로판올 등 중간 극성을 가진 용매를 극소량 가하게 된다. 그러나 이 경우에도 매트릭스를 고분자가 침전되기 전에 결정화 시켜야 하며 시료를 건조시킨 후에 매트릭스와 시료가 동시에 결정을 형성하는 것이 좋다.

### 2.3 레이저 출력에 따른 고분자 질량스펙트럼의 변화

일반적으로 사용하는 레이저의 에너지가 너무 높으면 고분자 시료가 분해되기 때문에 될 수 있으면 레이저 출력을 최소 임계치로 사용하여 질량 스펙트럼을 얻어야 한다. 그러나 실제적으로 분자량 분포가 넓은 고분자를 이온화시키기 위해서는 상대적으로 높은 레이저 에너지를 사용하기 때문에 그에 따라 서로 다른 고분자간 질량 차별 현상이 벌어진다. 그 예로 단일 분산도를 가진 서로 다른 분자량의 PMMA( $n=20, 35, 50$ )를 같은 양으로 혼합하고 MALDI 질량분석시 조사된 레이저 에너지의 영향을 **그림 3**에 나타내었다.<sup>17</sup> 레이저 에너지를 증가시키면 고분자량쪽 이온의 세기가 증가하며 저분자량을 갖는 매트릭스 이온의 세기도 증가하게 된다. 또한, 고에너지 레이저 조사시 질량분석기 안에서 기체 상태로 존재하는 고분자는 이량체 이상의 클러스터 집합체를 형성할 수 있기 때문에 전반적인 분자량 분포가 고분자량 쪽으로 이동하게 된다. 더군다나 고에너지를 가진 레이저 조사는 고분자를 분해시키는 분자량 측정의 불확실도를 높이게 한다. 따라서 MALDI 질량 분석법은 고분산도를 가지는 고분자 측정에서 절대적인 질량측정 방법이 되지 못하며 좁은 범위의 분자량 분포를 가진 고분자 시료 분석



**그림 3.** 단일 분산도를 가진 PMMA의 MALDI 질량분석시 레이저 출력의 영향.

에서는 절대적인 방법으로 사용 될 수 있다.

### 2.4 고분자의 MS/MS

MALDI 이온화는 연성이온화 방법이므로 고분자 시료를 분해시키지는 않는다. 그러나 실험 조건을 변화시켜 임의적으로 고분자를 분해시켜 생성된 조각 이온을 이용하면 고분자의 화학구조를 파악할 수 있다. 한 가지 방법으로 레이저 에너지를 임계치 이상으로 높게 조사하여 고분자를 분해시키고 따라서 분해이온의 스펙트럼을 얻을 수 있다. 예를 들면 **그림 4**에서의 같이 Dendrimer형 폴리우레탄의 경우 고에너지 레이저 조사후 분해이온들은 에스테르 결합이나 아마이드 결합이 조각난 형태의 이온으로 나타난다.<sup>18</sup>

한편 TOF 질량분석관에서 이온들은 등속운동을

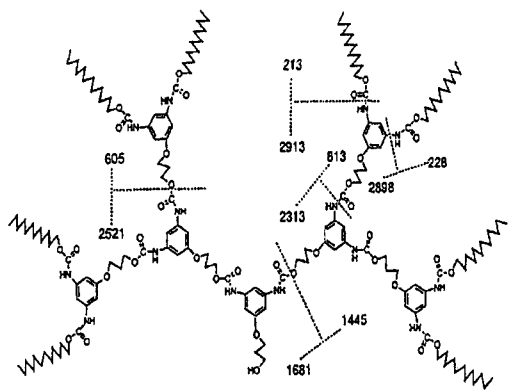


그림 4. 폴리우레탄 Dendrimer의 MS/MS분석시 나타나는 분해이온의 종류.

하는데 이온화 당시에는 비교적 안정하여 쪼개지지 않고 있으나, 비행을 하는 도중에 파괴되어 조각나는 준안정상태의 이온이 있을 수 있다. 그러나 비행 도중에는 전기장이 가해지지 않으므로 한 이온이 서로 다른 질량의 조각으로 쪼개졌다고 하더라도 생성된 조각들은 모두 같은 속도로 등속운동 하여 같은 시간에 검출기에 도달하게 된다. 이렇게 이온화원(source)에서 떠난 이후에 생기는 조각 이온들은 Post-Source Decay(PSD) 방법에 의해 검출할 수 있다. Reflectron 질량분석기를 이용하면 PSD에 의한 질량을 구별할 수 있는데 그 원리를 그림 5에 도시하였다.

즉 비행관에서 쪼개진 특징이온의 조각들은 다른 이온들과 함께 Reflector를 향해 날아가는데 이 때 특정 시간에 도달하는 관심 있는 이온들만을 선택적으로 취한 후(MS/MS) Reflector로 들여보내고 나머지는 방출한다. Reflector에 도달한 이온들들은 반대 방향으로 2차 가속에너지를 받는데 이 때는 각각의 질량에 따라 반사되는 시간이 달라진다. 질량이 작은 이온은 Reflector의 전기장 내부로 들어오자마자 반사되고 질량이 큰 이온은 더 많은 거리를 이동한 후 반사된다. 이렇게 반사되어 나오는 이온들은 또다시 등속 운동한 후 검출기에 도달되므로 조각이온들의 질량을 알아낼 수 있다. 따라서 Reflectron이 달린 TOF 질량분석관에서 PSD 방법을 사용하면 고분자 말단기의 분해에 따른 구조분석까지 가능해진다. 이것은 일반적인 질량분석법중 저에너지형태의 충돌유발분해반응(CID)과 비슷하다. 그러므로MALDI MS/MS를 이용한 실험은 공중폴리머의 형태를 구분하는 좋은 방법이 될 수 있다. 또

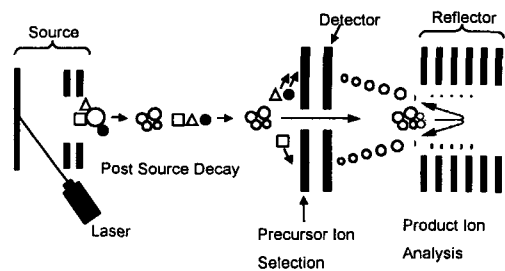


그림 5. PSD의 원리.

다른 예로 MALDI MS/MS를 이용한 고분자 분석에서 직선형 PEG와 가지형 PEG의 구별이 가능하다.<sup>19</sup> 즉 직선형 PEG 2000의 MS/MS 스펙트럼은 산소 원자 양쪽에서 분해가 일어나는 반면, 가지형 PEG 2000에서는 ethylene oxide 단량체에서 분해가 일어나므로 두 가지 형태의 PEG를 구별할 수 있다.

#### 2.5 크기배제크로마토 그래피와 MALDI와의 결합

앞의 2.3절에서 논의 한 바와 같이 고분산도를 가진 합성 고분자 분석에는 질량 차별이 존재하므로 크기배제 크로마토그래피(SEC)로 고분자를 분리한 후 MALDI 질량분석기를 이용하면 고분자의 절대 질량 분석이 용이하다. 우선, 고분자 시료를 크기배제 크로마토그래피에 의해 분리하여 분산도 1.2이하의 분자량 분포를 갖게 하고 그것을 분획하여 MALDI 질량분석을 시도한다. 분획된 각 시료는 크기배제 크로마토그래피에서 용리된 부피에 따른 절대 질량 값으로 검정선을 작성하므로 분자량 분포가 계산되고 고분산도의 합성 고분자들의 절대 분자량을 정확히 분석할 수 있게 된다. 더군다나 저분자량 영역의 분획물에서 얻은 질량 스펙트럼으로부터 단량체의 구조를 알아낼 수 있으며, 고분자 반복단위의 질량을 확인할 뿐 만 아니라, 말단기의 질량도 계산할 수 있으므로 고분자의 구조적인 정보를 최종적으로 추론할 수 있다. 이러한 방법에 의해 poly(dimethylsiloxane), poly(butylene adipate), poly(butylene adipate-co-butylene succinate), PMMA, poly(vinylacetate), poly(N-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate), PS, polybutylacrylate, polycarbonate, poly(neopentylglycol terephthalate) poly(methylmethacrylate-co-methacrylic acid), PMMA, poly(dimethylsiloxane), copolyester 등의 고분자 구조분석이 가능하다. 다음 표 1에는 고분산도를 가진 다양한 고분자의 SEC/MALDI 질량분

표 1. 분석법에 따른 고분자 분자량의 분포비교

고 분 자	$M_w$	$M_n$	$M_z$	$M_p$	PD
Polystyrene 48kDa					
제조 업체	48,000	22,500	78,000		2.13
SEC(PS) <sup>a</sup>	47,700	22,300	83,500	45,100	2.14
SEC/MALDI	47,000	23,600	78,600	45,100	1.99
SEC/IVD	47,500	18,000	81,100	43,400	2.64
Polybutylacrylate 62kDa					
제조 업체	59,200	19,900			2.98
SEC(PMMA) <sup>b</sup>	78,200	17,400	187,000	44,800	4.49
SEC/MALDI	62,200	16,500	138,400	38,000	3.76
SEC/IVD	63,600	19,000	313,900		3.35
SEC/RALLS	57,200	25,000	98,900		2.29
방향족 폴리에스테르 8kDa					
SEC/MALDI	7,300	3,900	11,400	6,800	1.88
SEC/IVD	8,100	4,400	10,700	9,000	1.83
Polycarbonate 29kDa					
제조 업체	28,800	17,300			1.66
SEC/MALDI <sup>c</sup>	28,500	15,800	43,200	30,400	1.81
SEC/IVD	28,800	16,700	39,800	31,900	1.72
SEC/RALLS	30,500	19,200	40,500	32,300	1.59
Poly(menthylmethacrylate-co-methacrylic acid) 34kDa					
제조 업체	34,000	15,000			2.27
SEC/MALDI <sup>c</sup>	36,300	18,500	56,600	35,300	1.97
SEC/MALDI <sup>d</sup>	34,300	19,300	50,700	34,100	1.78

<sup>a</sup> PS 표준 물질에 의한 SEC 질량보정

<sup>b</sup> PMMA 표준 물질에 의한 SEC 질량 보정

<sup>c</sup> 양이온 MODE에서 IAA 매트릭스를 이용한 MALDI의 질량 측정

<sup>d</sup> 음이온 MODE에서 DHB 매트릭스를 이용한 MALDI의 질량 측정

석 결과와 질량기준값이 비교되었는데<sup>20</sup> 일반적으로 서로 잘 일치함을 알 수 있다. 특히 poly(butylacrylate)와 같은 시료는 PMMA 등과 같은 표준 물질로는 보정이 가능하지 않으므로 크기배제 크로마토그래피로는 분자량 측정오차가 클 수밖에 없으나 MALDI 방법에 의해서는 정확하게 질량분석이 가능함을 알 수 있다. 더군다나 크기배제 크로마토그래피를 고분해능 MALDI 질량분석기와 같이 사용하면 저분자량 영역의 분취물에서 동위원소 분포까지 구별 가능한 고분해능 질량스펙트럼으로부터 단량체와 말단기의 구조를 이론적으로 추정할 수 있으므로 미지 고분자 구조분석에 더욱더 유용하다.

한편 시간에 따라 연속적으로 고분자를 분리하는 크기배제크로마토그래피와 MALDI 질량 분석기를 온라인으로 연결한 고분자 분석 방법이 많이 연구되고 있다. 즉, 크기배제 크로마토그래피에서 분리되어 나온 시료를 액체 MALDI 매트릭스를 이용하여 연속적으로 결정화시켜 고분자 분석에 이용한다. 온라

인 분석은 분획 등 시간과 노력이 걸리는 고분자 분리작업을 요구하지 않고 바로 시료를 매트릭스와 혼합하여 이온화 방식으로 보내므로 분석을 자동화 할 수 있는 이점이 있다. 그러나 많은 양의 매트릭스가 질량분석기로 흘러 들어가기 때문에 질량분석기가 쉽게 오염이 될 수 있다. 따라서 분당 마이크로 리터 정도의 작은 유속을 이용한 크기배제크로마토그래피를 사용하면 THF 등을 용매로 사용할 수 있고 UV검출기와 로보트를 이용한 인터페이스로 MALDI 타겟에 시료를 준비할 수 있다. 그 예로 고분산도의 poly(bisphenol A carbonate)와 방향족 copolyestr 수지의 평균 분자량 분포를 분석한 경우가 있다.<sup>21</sup>

## 2.6 고분자분석에의 응용에

### 2.6.1 균일 고분자

PEG, PMMA, PS 등의 균일 고분자들은 MALDI 질량분석법에 의하여 많이 분석되어진다. 더군다나 좁은 분자량 분포를 가지는 고분자들은 그 절대 분자량을 이 방법에 의하여 정확히 결정할 수 있다. 그림 6에는 PS의 절대 분자량이 MALDI 질량분석법에 의하여 결정된 예를 보여준다.<sup>4</sup> PS의 질량 스펙트럼은 all-trans-retinoic산을 매트릭스로 사용하고 질화은을 이용하여 질량분석 한 것이다. PS의 올리고머들이 큰 분자량 범위에서 분리되지 않고 넓은 띠로 분포함을 알 수 있다. 현재 최고 150만 분자량까지 분석이 가능하다.<sup>4</sup>

균일 고분자의 말단기를 분석하기 위하여는 질량 분해능이 높아야 하고 정확한 질량 측정이 가능하여야 한다. 최근에 DE-TOF-Reflectron을 이용한 MALDI 질량분석법이 분해능과 신호 대 잡음비를 크게 향상시켜 질량 정확도가 크게 향상되었다. 그 결과 PEG 질량 25,000의 올리고머들을 상호 구별할 수 있게 되었고 PS 55,000 분자량까지 구별이 가능하다. polycarbonate의 고분해능 질량스펙트럼의 경우 반복 단위인 254.1 질량 값과 말단기의 질량으로부터 구조를 확인할 수 있다.<sup>20</sup> 말단기 질량 214의 경우 phenylcarbonate(bisphenol A carbonate)<sub>n</sub> phenyl, 말단기 질량 0인 경우는 cyclic poly(bisphenol A carbonate)<sub>n</sub> 그리고 말단기 질량 94인 경우는(bisphenol A carbonate)<sub>n</sub> phenyl 기로 존재한다. 현재까지 이러한 방법으로 고분자 화학 분야에서 고분자의 반응시 고분해능 MALDI 질량 분석법이 효과적으로 사용되고 있다. 한 예로 그림 7에는 분해능 8,900을 갖는 Reflectron 질량분석기로

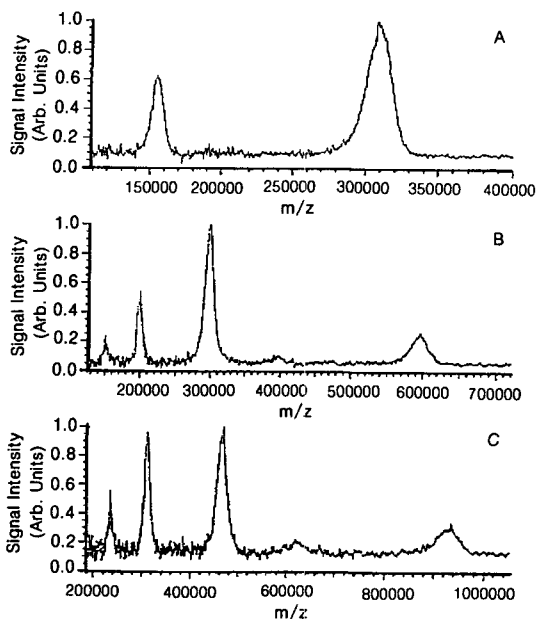


그림 6. Poly(styrene) (A) 330,000 (B) 600,000 (C) 900,000의 MALDI 질량 스펙트럼.

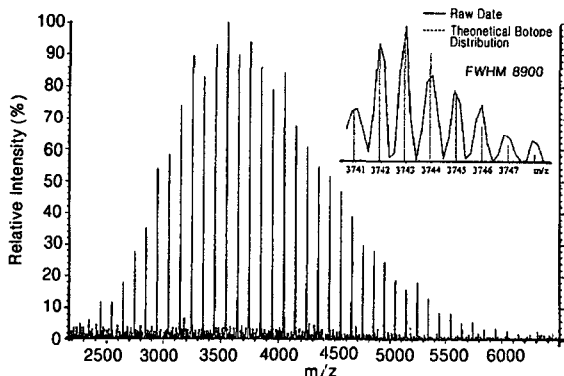


그림 7. PMMA의 고분해능 MALDI 질량스펙트럼.

PMMA를 분석한 결과를 보여 주는데 분자량 3,740인 PMMA 36-mer의  $[M+Na]^+$  이온의 이론적 동위원소 분포가 실험치와 잘 일치함을 알 수 있다.<sup>22</sup>

### 2.6.2 혼합 고분자

좁은 분자량 분포를 가지나 분자량이 서로 다른 고분자 혼합체의 MALDI 질량분석법이 알려져 있다. 그 예로 PS 10200과 PMMA 9200을 THF에 녹여 여러 가지 부피 비율로 혼합하여 indole acrylic산을 매트릭스로 사용하여 질량분석한 결과 그림 8과 같은 결과를 얻었다.<sup>23</sup> 비록 PMMA가 0.5% 정도로 적게 혼합되어 있지만 질량 스펙트럼에서는 PMMA의  $[M+Na]^+$  이온이 주를 이룸을 알 수 있다. PS

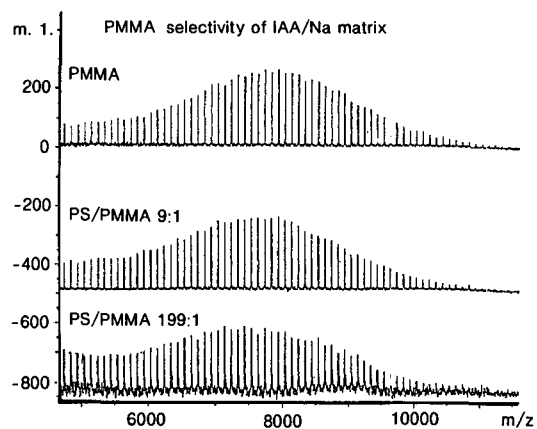


그림 8. PMMA와 PS가 혼합된 고분자의 MALDI 질량 스펙트럼.

가 PMMA에 비해 10%밖에 안 되는 경우에도 PS의 스펙트럼은 보이지 않고 PMMA의 분포만 나타난다. 이 방법에 의해 PS 시료 안의 acrylate의 미량 분석에 응용 할 수 있으나 일반적으로 고분자 혼합체의 정량적 분석에는 MALDI 질량분석법이 이용될 수 없음을 알 수 있다.

### 2.6.3 공중합체와 수지

Ethylene oxide와 propylene oxide 공중합체와 styrene 공중합체, 폴리에스테르 공중합체 그리고 에폭시 포름알데히드 수지, 페놀 포름알데히드 수지 등이 MALDI 질량분석법에 의해 연구되고 있다. 공중합체의 질량 스펙트럼에서는 저분자량 올리고머들의 고분해능 질량분석이 가능하다. 한 예로 마이크로 컬럼을 이용한 크기 배제 크로마토그래피에 의해 분리된 공중합체의 질량 스펙트럼으로부터 방향족 폴리에스테르의 조성이 dicarboxylated bisphenol A와 adipic 산과 isophthalic산으로 구성되어 있음을 규명했다.<sup>21</sup> 또한 블록 공중합체의 질량분석은 고분자의 최종 성질과 블록 크기에 따른 관계를 규명하는데 유용하게 사용된다. 그림 9에는  $\alpha$ -methylstyrene과 vinylpyridine 블록 공중합체의 단량체 조성에 따른 질량스펙트럼을 보여주고 있다. 고분해능 질량분석법에 의해 분석한 결과 고분자는  $[M+Ag]^+$  이온으로 존재한다.<sup>24</sup> 4-vinylpyridine 단량체의 양이 증가함에 따라 평균 분자량은 증가하나 전반적인 고분자 분포의 변화가 유사한 것으로부터  $\alpha$ -methylstyrene단위와 vinylpyridine단위의 각각 크기에는 관계없이 블록 공중합체가 형성됨을 알 수 있다. 그러나 MALDI 질량 분석법은 random형,

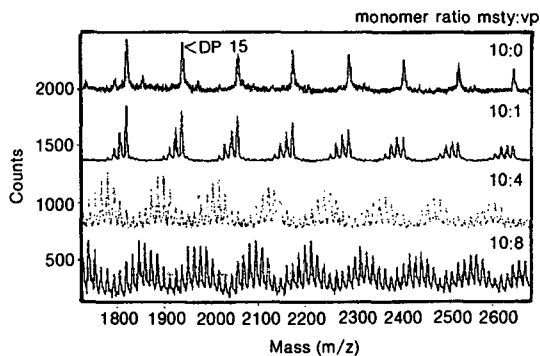


그림 9. Poly ( $\alpha$ -methylstyrene-co-vinylpyridine) 의 단량체 몰비에 따른 질량스펙트럼 변화.

alternating형, block형 공중합체간의 구별은 불가능하다. MS/MS 질량 분석법에 의한 합성 공중합체의 정확한 분석이 현재 연구중이다.

### 3. 결 론

지난 5-6년간 MALDI 질량분석법은 고분자의 특성 평가에 많이 이용되어 왔다. 그러나 분석시 MALDI 시료준비 과정이 고분자의 종류에 따라 다르고 매트릭스와 동질의 결정이 쉽게 만들어지지 않기 때문에 주의를 요한다. 이러한 것들이 여러 가지 고분자의 질량 스펙트럼을 자동적으로 얻기 힘들게 만든다. 그럼에도 불구하고 MALDI 질량분석법은 고분자 단량체와 말단기 그리고 공중합체의 화학 조성 분포 등 고분자 구조 분석에 괄목할 만한 성과를 보이고 있다. 그러나 일부 폴리올레핀과 같이 불포화 탄화수소가 없고 양이온화 될 수 있는 헤테로 원자가 없는 고분자의 경우에는 분석이 되지 않는 단점이 있다. 그리고 염소나 브롬화기가 치환된 고분자들은 MALDI 이온화 시점에서 광화학적 분해현상이 일어나고 폴리아민계 Dendrimer들은 빠른 속도로 분해되므로 데이터 해석에 유의해야 한다.

수 해 동안 MALDI 질량분석법은 고분자의 분자량 분포와 평균 분자량의 결정에 간단하고도 빠른 방법으로 급속히 알려져 왔다. 그러나 많은 연구결과 고분자의 정량분석시 크로마토그래피보다 못 미치는 것으로 밝혀지고 있다. 또한 넓은 분자량 분포를 가지는 고분자에서는 이온을 생성하고 검출하는데 있어서 질량차별성을 보이기도 한다. 따라서 분산도가 1.2 이상인 시료들은 크기 배제 크로마토그

래피와 질량분석기를 합친 온라인 분석시스템으로 분석하거나 두개의 방법을 따로따로 사용하여 분획 후 분석하여야 한다. 그 결과 MALDI 질량분석기는 각 고분자의 단량체와 말단기의 구조를 얻는데 사용되고 있다. 앞으로도 MALDI 질량분석법은 합성 고분자, 공중합체, 수지 등의 특성 분석에 유용하게 사용될 것으로 여겨진다.

### 참 고 문 헌

1. P. B. Smith, A. J. Pasztor, M. L. McKelvy, D. M. Meunier, S. W. Froelicher, and F. C. Wang, *Anal. Chem.*, **69**, 95R-121R (1997).
2. H. Karas and F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **60**, 2299 (1988).
3. K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, and T. Yoshida, *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **2**, 151 (1988).
4. D. C. Schriemer and L. Li, *Anal. Chem.*, **68**, 2721 (1996).
5. R. S. Brown and J. J. Lennon, *Anal. Chem.*, **67**, 1998-2003 (1995).
6. G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, *J. Polym Science Part A*, **34**, 439 (1996).
7. C. A. Jackson and W. J. Simonsick, Jr., *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **2**, 661 (1997).
8. K. J. Wu and R. W. Odom, *Anal. Chem.*, **70**, 456A (1998).
9. H. J. Raeder and W. Schrepp, *Acta. Polymer*, **49**, 272 (1998).
10. J. Preisler, F. Foret, and B. L. Karger, *Anal. Chem.*, **70**, 5278 (1998).
11. P. Onnerfjord, J. Nilsson, L. Wallman, T. Laurell, and G. Marko-Varga, *Anal. Chem.*, **70**, 4755 (1998).
12. M. L. Vestal, P. Juhasz, and S. A. Martin, *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **9**, 1044 (1995).
13. J. R. Yates, *J. Mass Spectrom.*, **33**, 1 (1998).
14. D. Dogruel, R. W. Nelson, and P. Williams, *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **10**, 801 (1996).
15. E. Scrivener, K. Fong, P. M. Lloyd, D. R. Maloney, D. M. Haddleton, M. Eason, and P. J. Derick, *Proc 44th ASMS Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Portland, OR., p. 277 (1996).
16. A. T. Jackson, H. T. Yates, W. A. McDonald, and J. H. Scrivens, G. Critchley, J. Brown, M. J. Deery, K. R. Jennings, and C. Brookes, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, 132 (1997).
17. N. Sakurada, T. Fukuo, R. Aragawa, K. Ute, and K. Hatada, *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **12**, 1895 (1998).
18. U. Puapaiboon and R. T. Taylor, *Rapid Commun Mass Spectrom.*, **13**, 508 (1999).

19. P. Kowalski, C. Guttman, and W. Wallace, *Proc 46th ASMS Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Orlando, FL, p. 1060 (1998).
20. M. W. F. Nielen and S. Malucha, *Rapid Commun Mass Spectrom*, **11**, 1194 (1997).
21. M. W. F. Nielen, *Anal. Chem.*, **70**, 1563 (1998).
22. A. T. Jackson, H. T. Yates, C. I. Lindsay, Y. Didier, J. A. Segal, J. H. Critchley, and G. Brown, *Rapid Commun Mass Spectrom*, **11**, 520 (1997).
23. R. J. Goldschmidt and K. G. Owens, *Proc 45th ASMS Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Palm Springs, CA, p. 1106 (1997).
24. P. O. Danis, K. Waddell, Y. Yu, G. Wilczek-Vera, and A. Eisenberg, *Proc 45th ASMS Conf Mass Spectrom Allied Topics*, Palm Springs, CA, p. 420 (1997).