

HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 이용한 공중합체의 분석(I)

이 희 정 · 장 태 현

1. 서 론

고분자는 단량체들이 반복적으로 화학결합된 거대분자들이들의 집합적 형태(morphology) 및 물성은 여러 가지 분자특성의 영향을 받는다. 한 종류의 단량체로 이루어진 단일중합체(homopolymer)의 경우 단량체의 화학적 구조, 분자량분포, 사슬의 형태(결가지의 길이 및 수) 등이 물성을 주로 좌우하며 두 종류 이상의 단량체로 이루어진 공중합체(copolymer)의 경우 단일중합체의 경우에 덧붙여 조성분포와 조성의 분포(chemical composition distribution) 및 단량체들의 배열순서 등이 또한 물성에 영향을 미친다.¹ 이러한 분자적 특성들은 고분자물질의 가공성 및 최종 물

성에 큰 영향을 미친다. 따라서 고분자재료에서 제반 물성의 이해뿐만 아니라 생산현장에서 제품의 품질관리를 위하여 신속하고 정확한 분자특성분석(molecular characterization)은 필수적이다. 현 시점에서 볼 때 단일중합체의 분석은 고분자의 용액성질에 기초를 둔 여러 가지 분석방법의 개발과 분석기기의 자동화에 힘입어 비교적 용이하게 이루어지고 있으나 공중합체의 분석은 더욱 어렵고 아직까지 일반화된 방법이 없는 실정이다.² 즉 그림 1에 나타낸 바와 같이 공중합체는 분자량분포와 함께 조성의 분포를

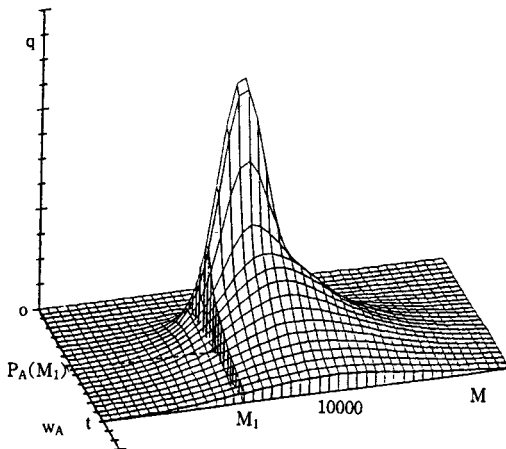
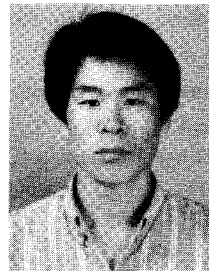
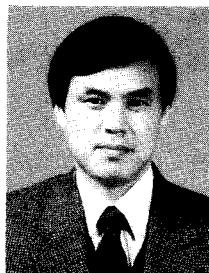


그림 1. 일반적인 이성분 공중합체의 분자량분포와 조성의 분포를 함께 나타낸 이차원적 그림. 세축은 q: 질량분율, M: 분자량, w_A : 공중합체의 사슬에서 A단량체의 질량조성이다. 그림에서 동일한 분자량 M_1 를 가졌다 하더라도 조성의 분포가 넓다는 사실을 알 수 있다.



이희정

1992 경북대학교 고분자공학과 공학사 (BS)
1994 포항공과대학교 화학과 이학석사 (MS)
1994~ 포항공과대학교 화학과 박사과정



장태현

1975 서울대학교 물리학과 화학과 이학사(BS)
1975~1979 공군사관학교 교수부 교관
1984 Univ. of Wisconsin 화학과 이학박사(Ph.D.)
1985 Univ. of Wisconsin 화학과 Research Associate
1986 National Bureau of Standards Guest Scientist
1986~1988 한국화학연구소 고분자연구부 선임연구원
1988~1988 포항공과대학교 화학과 부교수
현재

Analysis of Copolymers Using HPLC(I)

포항공과대학교 화학과(Hee Cheong Lee and Taihyun Chang, Department of Chemistry, Pohang University of Science and Technology)

가지고 있으므로 분자량에 대한 분석뿐만 아니라 조성에 따른 분석도 함께 이루어져 분자량과 조성의 이차원적 분포를 밝혀야 분자특성분석이 되었다고 할 수 있다. (물론 이에 덧붙여 단량체의 배열순서에 따른 미세구조의 분포까지 밝혀져야 완벽한 특성분석이 이루어졌다고 할 수 있다.)

고분자물질의 평균분자량은 잘 알려진 바와 같이 광산란, 삼투압법, 점도법 등 여러 가지 방법으로 구할 수 있으며 분자량분포는 보편적으로 SEC(size exclusion chromatography) 또는 GPC: gel permeation chromatography)로 분석하고 있다. 이러한 방법들은 단일중합체의 경우 잘 확립되어 있으며 특히 SEC는 기기의 자동화에 힘입어 가장 강력하고 편리한 고분자의 분자량 분석방법으로 널리 사용되고 있다. 사용의 편리함 때문에 SEC는 공중합체의 분자량분포의 분석에도 흔히 사용되고 있으나, SEC 분리원리상 공중합체를 단일중합체의 경우와 동일한 방법으로 다룰 수 없으며 경우에 따라 큰 오류를 범할 수도 있으므로 세심한 주의를 요한다(2.2 SEC에 의한 공중합체의 분석 참조). 또한 SEC를 이용하여 공중합체의 분자량분포와 함께 조성의 분포를 동시에 구하고자하는 시도도 여러 가지로 이루어지고 있으나 SEC의 분리원리상 일반적인 응용에는 근본적인 한계가 있다.

본 총설은 두 편으로 나누어 우선 전면에서는 공중합체의 분리/분석에 이용되는 HPLC의 기본원리를 간단히 설명하고자 한다. 또한 보편적으로 이용되는 SEC의 방법과 그들의 응용한계에 대하여 설명하고 IC(interaction chromatography)를 사용한 주로 공중합체의 조성에 따른 분리/분석 방법을 주로 소개할 것이다. 이어서 후반에서는 SEC와 IC 등의 방법들을 사용하여 분자량에 따른 조성의 분포를 구하는 교차분별(cross fractionation) 분석방법을 다루고자 한다.

2. HPLC의 이론 및 SEC에 의한 공중합체의 분석

2.1 HPLC의 기본원리 및 구성

HPLC의 분리원리는 분석대상인 용질이 이동상(mobile phase)과 고정상(stationary phase)에 존재할 때의 자유 에너지(Gibbs free energy)의 차(ΔG)에 의하여 용질의 종류에 따라 컬럼(column)내에서의 머무름(retention)이 달라지는 것을 이용한다. 이 머무름의 정도는 식 (1)의 분배계수(distribution coefficient) K로 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{c_s}{c_m} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (1)$$

여기에서 R은 기체상수, T는 절대온도, H는 엔탈피, S는 엔트로피, c_m 은 이동상의 용질농도, c_s 는 고정상에 존재하는 용질의 농도를 나타내며, K값이 클수록 머무름시

간이 길게 되어 늦게 컬럼에서 용출(elution)된다. 식 (1)에서 알 수 있듯이 이동상과 고정상 사이의 용질의 분포는 용질분자와 고정상인 컬럼 충전물 사이의 엔탈피적 상호작용과 용질이 충전물의 공동(pore)속으로 들어갈 때 일어나는 분자형태(conformational) 엔트로피 효과에 의하여 결정된다. 보통 작은 분자의 HPLC 분석에서는 엔트로피 효과가 무시될 수 있고 엔탈피적 상호작용만에 의하여 분리된다. 이것은 다공성 충전물의 공동(pore)이 용질분자의 크기에 비하여 충분히 커 용질분자가 형태 엔트로피의 변화없이 공동안으로 분포될 수 있기 때문이다. 그러나 분자의 크기가 큰 고분자사슬의 경우, 크기가 작은 공동안으로 들어갈 때 분자의 형태에 제한을 받게 되어 엔트로피의 손실이 일어나므로 크기에 의한 배제(size exclusion)효과도 함께 일어나게 된다. 고분자의 분자량과 분자량분포의 분석에 널리 이용되는 SEC는 고분자시료에 대한 좋은 용매를 이동상으로 사용하여 엔탈피적 효과를 최소화시키고 여러 가지 공동크기를 갖는 컬럼을 연결하여 고분자사슬을 엔트로피 효과만으로, 즉 사슬의 크기에 따라서만 분리하는 HPLC의 한 방법이다.

그러나 다공성 충전물을 사용한 HPLC에 있어 엔탈피적 상호작용과 엔트로피의 효과는 언제나 함께 일어나며 단지 어느 효과가 우세한지에 따라 그 분리효과가 다르게 나타난다. 그림 2는 이러한 효과를 나타낸 그림으로, 엔트로피 효과가 우세하여 고분자가 주로 크기에 의하여 분리될 때 K값은 0에서 1 사이의 값을 가져 크기가 큰 용질분자가 용매(K=1)보다 먼저 용출되는 반면 엔탈피적 상호작용이 우세할 때(K>1) 용질은 용매보다 늦게 용출된다. 또 조건에 따라 엔탈피와 엔트로피의 효과가 상쇄되어 K=1이 될 때 용질은 용매와 전혀 분리되지 않고 용매 peak(이동상 용매와 시료 용액의 용매가 동일한 경우라도 주입된 시료

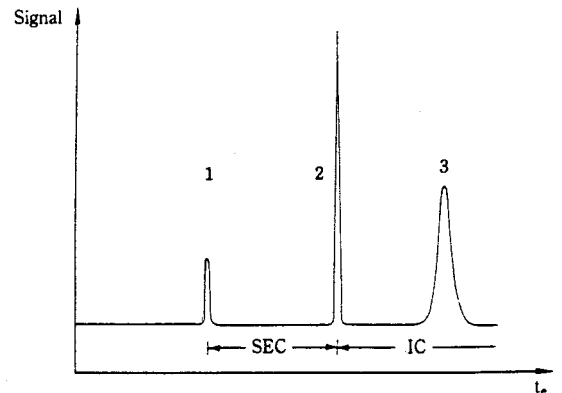


그림 2. HPLC에서 여러 가지 분리조건에 따른 peak의 위치. (1) SEC: size exclusion 영역, (2) CC: critical condition과 용매 peak, (3) IC: enthalpic interaction 영역, (t_e : elution time=retention time).

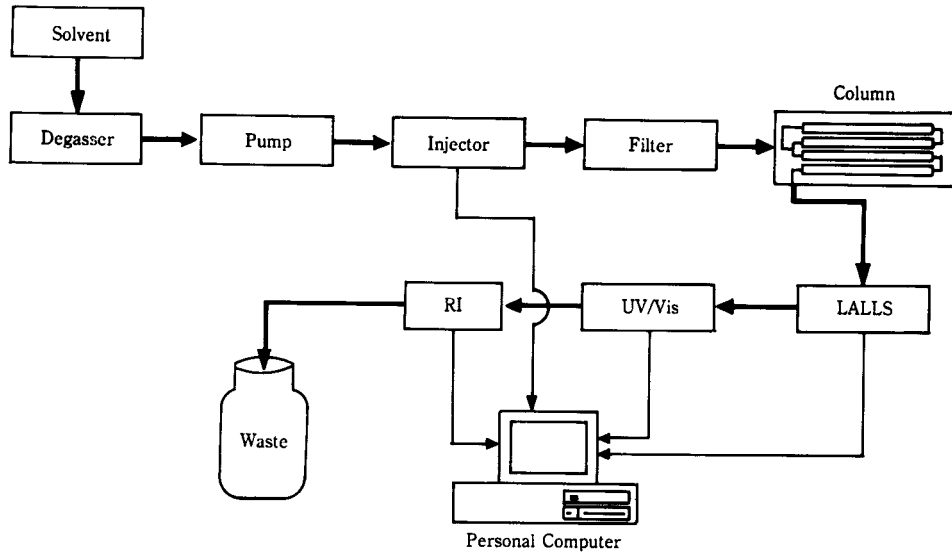


그림 3. HPLC 장치의 개략도(LALLS(low angle laser light scattering) : 광산란검출기의 일종)

용액의 용매는 여러 가지 이유로 검출기에 의해 검출된다)와 함께 용출되는데 이러한 조건을 임계조건(critical condition)이라 부른다.

HPLC는 기본적으로 그림 3과 같이 이동상 용매를 일정한 유속으로 흘릴 수 있는 펌프(pump), 시료를 이동상의 흐름에 주입하는 주입기(injector), 분석시료를 분리하는 컬럼, 그리고 분리된 시료를 검출하는 여러 가지 검출기(detector), 검출신호를 저장/처리하는 장치로 구성되어 있으며, 필요에 따라 용매에 녹아있는 기체를 제거하는 degasser, 컬럼의 온도조절기 등을 갖출 수 있다. 컬럼으로는 여러 종류를 선택할 수 있는데 컬럼 충전물과 용매의 선택에 따라서 분리기가 달라지게 된다. 용질과 엔탈피적 상호작용이 없는 다공성 충전물로 채워진 컬럼을 이용하여 용질을 주로 분자크기에 따라 분리할 때는 SEC, 용질과의 엔탈피적 상호작용이 있는 충전물의 컬럼을 사용하여 용질 분자를 그 화학적 구조에 의하여 분리할 때는 IC라고 분류한다. IC에서 용질과 상호작용을 하는 충전물의 표면이 극성기로 되어 있을 때(예를 들어 다공성이며 구형인 silica 입자를 그대로 사용하여 표면의 극성이 강한 OH기를 시료와 상호작용하게 하거나 표면에 CN기를 도입하여 극성을 좀 더 약하게 할 수 있다.) 이를 정상(normal) LC라 하며 이 경우 용질과의 상호작용은 주로 흡착(adsorption)에 해당한다. 반면 표면에 비극성인 알킬기 등(C_1-C_{18})을 도입하면 이를 역상(reverse phase) LC라고 하며 용질과의 상호작용은 용매와 충전물 표면의 비극성층 사이의 분배(partition)에 의하게 된다. 검출기로는 컬럼에서 분리/용출되는 용질의 농도를 측정하는 RI(refractive index), UV/Vis, ELSD(evaporation light scattering detector),

DD(density detector : 밀도 검출기), IR(infrared) 검출기 등과 시료의 분자량을 측정할 수 있는 광산란검출기, 점도검출기 등이 있다.^{4~11}

2.2 SEC을 이용한 공중합체의 분석

단일중합체의 평균분자량 분석은 막삼투압법(membrane osmometry), 증기압삼투압법(vapor pressure osmometry), 용액점도법(solution viscometry), 광산란(light scattering)법 등에 의하여 가능하며 평균분자량과 함께 분자량분포를 분석하는 방법으로는 SEC가 가장 널리 그리고 거의 유일하게 사용되고 있다. SEC는 고분자를 용액내에 있는 고분자사슬의 유체역학적 크기에 따라 분리하며, 따라서 일반적으로 표준고분자시료와 머무름부피(V_r : retention volume ; retention time x flow rate 또는 V_e : elution volume)를 비교하여 각 분석에서 용출되는 고분자들의 상대분자량을 구한다. 그러나 80년대를 전후로 하여 점도검출기가 개발되어 손쉽게 만능검정(universal calibration)법을 이용할 수 있게 되었으며 광산란검출기의 개발로 표준고분자시료에 의한 검정법에 의존하지 않고 절대분자량을 직접 구할 수 있게 되었다. 이와 함께 곁가지(chain branching)의 정도와 고분자사슬의 형태에 대한 연구도 가능하게 되었다. SEC를 이용한 단일중합체의 분석방법은 이전에 투고된 총설에 비교적 잘 정리되어 있으므로 본 총설에서는 공중합체의 분석방법에 국한하여 논의 하겠다.^{4,5}

공중합체에서는 화학구조가 다른 두 종류 이상의 단량체들이 화학결합에 의하여 고분자사슬을 이루고 있다. 이러한 공중합체는 분자량분포뿐만 아니라 분자량에 따른 조성의 분포를 가지고 있다(그림 1). 일반적으로 합성공중합체의

조성은 고분자사슬에 따라 균일하지 않으며 이것은 공중합체의 분자량 분석을 단일중합체에 비해 더욱 어렵게 한다. 예를 들어 고분자의 절대분자량 측정에 가장 널리 쓰이는 광산란법으로 분석을 할 때 단일중합체와 동일한 방법을 사용하면 실제분자량을 얻을 수 없다. 실제분자량을 얻기 위해서는 dn/dc (비굴절을 변화 : specific refractive index increment)가 다른 세 가지 이상의 용매에서 광산란 실험이 이루어져야 한다.¹² 이를 보다 자세히 설명하면 광산란에서 측정되는 전체 산란광의 세기는 개개 사슬에 의한 산란광의 합으로 나타난다. 즉,

$$R(0)_0 = \sum R(0)_{0,i} = K_{LS} \sum (dn/dc)_i^2 c_i M_i; R(0)_0 \propto \frac{I_s}{I_0} \quad (2)$$

여기에서 $R(0)_0$ 는 농도 0과 산란각 0도에서의 Rayleigh factor, K_{LS} 는 기기상수, I_s 는 산란강도, I_0 는 입사광의 강도이며 아래첨자 i 는 i 종 고분자를 나타낸다. 분자량과 화학적 조성이 동일한 i 종 고분자사슬에 의하여 산란된 산란광의 세기는 분자량(M_i)과 농도(c_i) 및 $(dn/dc)_i^2$ 에 비례한다. 단일중합체의 경우 $(dn/dc)_i$ 는 모든 고분자사슬에 있어 동일하므로 시료 전체의 평균 dn/dc 를 사용하여 전체 평균분자량을 구할 수 있으며 평균 dn/dc 는 시차굴절계를 이용하여 실험적으로 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 공중합체의 경우 $(dn/dc)_i$ 는 각기 다르므로 단일중합체와 같이 평균 dn/dc 를 계산에 사용하면 실제분자량, M_w 와 다른 겉보기 분자량(M_{app} : apparent molecular weight)이 얻어진다. 물론 각 고분자사슬의 조성이 일정한 경우에는 공중합체라 할지라도 모든 고분자사슬에 있어 $(dn/dc)_i$ 가 동일하므로 실제분자량을 얻을 수 있다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$M_w = \sum w_i M_i = \frac{R(0)_0}{K_{LS} (dn/dc)^2 c} \quad (3)$$

: 단일중합체나 조성이 균일한 공중합체

$$M_{app} = \sum \frac{(dn/dc)_i^2}{(dn/dc)^2} w_i M_i = \frac{R(0)_0}{K_{LS} (dn/dc)^2 c}$$

: 조성의 불균일성을 가지는 공중합체

여기에서 w_i 는 i 종 고분자의 질량분율이다. 결국 조성이 불균일한 공중합체의 분자량을 한 용매에서 구하기 위해서는 조성이 일정한 사슬들로 분리하고 각 분액(fraction)의 $(dn/dc)_i$ 의 값을 알 때만 가능하다는 것을 알 수 있다. SEC를 사용하여 이러한 분리의 조건을 어느 정도 만족시킬 수 있으며 이러한 연구는 광산란검출기와 함께 단량체의 화학적 구조에 선택적인 여러 가지의 농도검출기를 함께 사용하여 이루어지고 있다.^{13~15} 농도검출기의 신호는 단일중합체나 조성이 균일한 공중합체의 경우 용출된 분액에

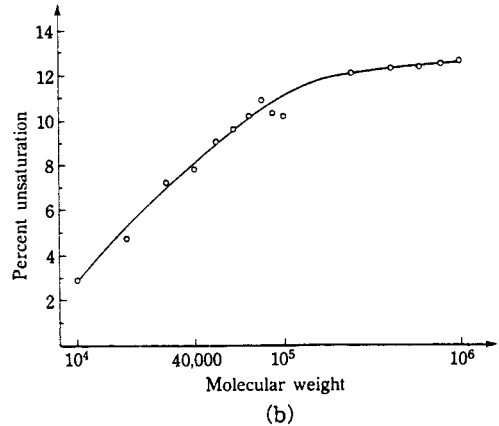
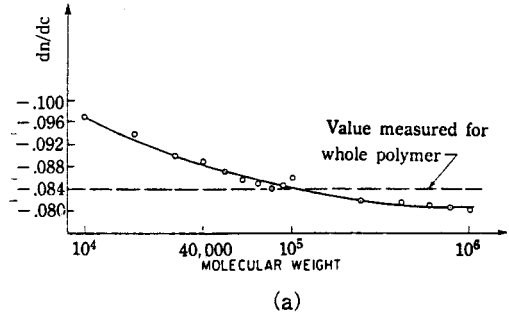


그림 4. 조성이 불균일한 EPDM 공중합체의 분석 결과.¹⁴(a) : dn/dc vs. $\log M$, (b) : 조성 vs. $\log M$. 컬럼: 세 종류의 PL Gel, 이동상 용매: trichlorobenzene, 온도: 135°C. 시료: 평균 11.0% unsaturated EPDM rubber, M_w : 228k.

서의 농도에 직접 비례하나, 조성이 균일하지 않을 경우 그렇지 않으므로 여러 가지 농도검출기들의 신호들을 함께 해석해야 분액에서의 각 농도(즉 조성)를 측정할 수 있다.

그림 4는 농도검출기로 RI와 ELSD를, 그리고 분자량검출기로 광산란검출기를 사용하여 ethylene-propylenediene(EPDM) 공중합체를 분석한 내용이다.¹⁴ 이 실험에서 ethylene과 propylene의 dn/dc 는 거의 동일하므로 olefin-diene의 이성분 공중합체와 같이 취급하여 diene의 조성을 분석하였다. ELSD는 그 신호세기가 질량농도에만 의존한다고 알려져 있으므로 각 분액에서 고분자의 질량농도(Δc)는 신호의 세기로부터 바로 구할 수 있고 RI는 분액에서의 굴절을 변화(Δn)를 측정하므로 이 두 신호로부터 분액에서의 $dn/dc (= \Delta n / \Delta c$: 묽은 용액에서)를 구한다. 이 값과 식 (3)을 사용하여 분액에서의 분자량을 구한 다음 분자량에 대한 dn/dc 를 그림 4(a)와 같이 얻을 수 있었다. 이 결과는 EPDM의 분자량이 클수록 굴절율이 증가함을 보이고 있으며 따라서 olefin보다 굴절율이 큰 diene의 조성이 분자량에 따라 증가함을 나타내고 있다. 이러한 분자량에 따른 조성의 변화를 분자량에 따른 고분

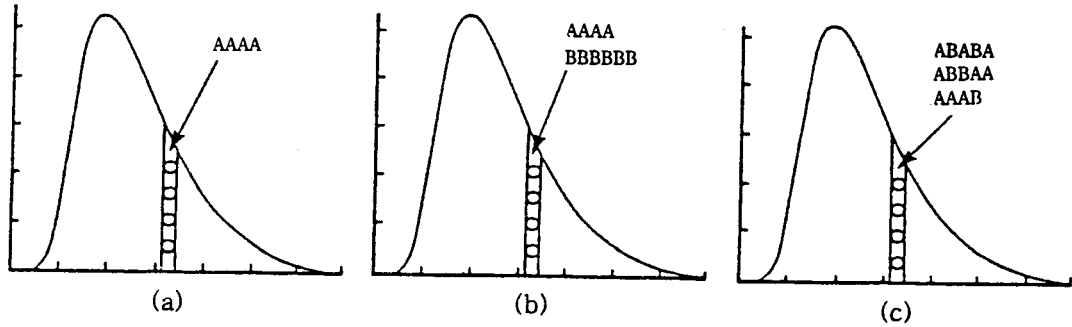


그림 5. 여러 가지 종류의 고분자시료에 대한 SEC의 분리 내용. 단일중합체 (a)의 경우 같은 분액에서 분자량이 같다. 그러나 혼합물 (b)나 공중합체 (c)의 경우 크기가 같더라도 분자량과 조성이 각기 다르다.

자사슬의 불포화도로 나타내면 그림 4(b)와 같다.

여러 가지 검출기를 함께 사용한 이러한 분석방법은 비록 NMR, UV/Vis, IR 등을 사용해서 구한 시료전체의 조성이나 batch 광산란으로 구한 평균분자량에 비하여 훨씬 많은 정보를 준다. 그러나 엄밀하게 말하여 이러한 방법은 한 분액에서 용출된 고분자사슬의 조성이 균일한 경우에만 사용가능하다. SEC에 의한 분석의 경우 고분자는 분자량이 아닌 유체역학적 크기(V_h : hydrodynamic volume)에 의해 분리가 되므로 동일한 시간에서 분리/용출되는 공중합체 사슬들은 V_h 는 같지만 조성이 서로 다를 수 있으므로 분자량이 동일하다고 볼 수는 없다(그림 5). 한 분액에서 고분자사슬에 따라 조성이 동일하지 않은 일반적인 경우 분액에서의 평균조성만을 구할 수 있을 뿐이며 광산란검출기로부터 구한 분자량도 식(2)와 (3)에서 설명된 바와 같이 실제분자량이 아니다. 따라서 이러한 방법은 한 분액에서의 조성이 균일한 경우나 특별한 경우의 블록공중합체(다른 블록의 분자량이 서로 같을 때 유체역학적 크기도 같은 경우), 고분자 혼합물(고분자 혼합물은 다른 단량체가 하나도 결합되지 않는 가장 극단적인 조성의 불균일성을 가졌다고 볼 수 있다.)에 적용하여 조성의 분포와 분자량의 분포를 동시에 구할 수 있으나 공중합체에 대한 일반적인 적용에는 한계가 있다.¹⁵⁻¹⁷

이러한 SEC의 한계를 극복하기 위한 방법으로 공중합체의 조성에 의한 분리를 위하여 다음과 같은 여러 가지 방법이 시도되고 있다.

3. IC를 이용한 공중합체의 조성에 따른 분리/분석

3.1 임계조건을 이용한 블록공중합체의 분석

앞에서 언급한 바와 같이 임계조건은 엔탈피적 상호작용과 엔트로피 효과가 서로 상쇄되어 K값이 1이 되는 조건이며 이 조건에서 고분자는 화학적 조성이 같은 경우, 분자량에 관계없이 일정한 머무름부피(V_R)에서 용출된다.

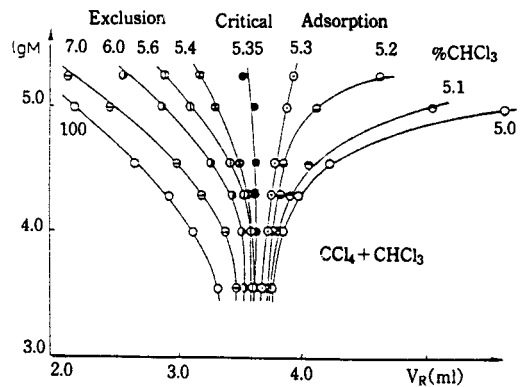


그림 6. 용매의 변화에 따른 분리기구의 변화.¹⁸ CHCl_3 의 함량이 증가함에 따라 흡착에서 크기배제로 변화하는 것을 볼 수 있으며 5.35 부피% 근처에서 임계조건을 이룬다. 시료: polystyrene, 컬럼 충전물: bare silica, 공동지름: 30 nm.

이러한 현상은 처음으로 Tennicov 등에 의해 발표된 이래 여러 종류의 충전물과 고분자에 대하여 확인되었으며 이론적 고찰도 이루어졌다.^{3, 18-22} 그림 6은 한 예로 이동상인 $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 의 혼합용매의 조성에 따라 polystyrene(PS) 표준시료들에 대하여 분자량(Log M) 대 머무름부피(V_R)의 그림인데 CHCl_3 의 5.35 부피%에서 분자량에 관계없이 일정한 머무름부피에서 용출되는 것을 알 수 있다.¹⁸ 블록공중합체의 한쪽 블록에 대하여 이러한 조건을 만들어 주면 이 블록의 분자량에 관계없이 다른 쪽 블록만의 분자량에 따라 분리할 수 있다. 이때 컬럼과 이동상 용매의 조건에 따라 엔탈피적 상호작용이나 또는 엔트로피에 의한 분리기가 모두 사용가능하나 분자량 및 분자량분포의 분석을 위해서는 보통 엔트로피 효과에 의한 크기배제를 이용한다(엔탈피적 상호작용을 원리상 이용할 수 있으나 한 블록의 머무름부피는 분자량이 커짐에 따라 역함수적으로 증가하여 실험가능한 시간내에 용출되지 않는 경우가 흔히 있다(3.2 참조)). 이러한 조건은 광산란에서 한쪽 블록에 대한 굴절율과 측정 용매의 굴절율을 같게 하여 그 블록이 빛을

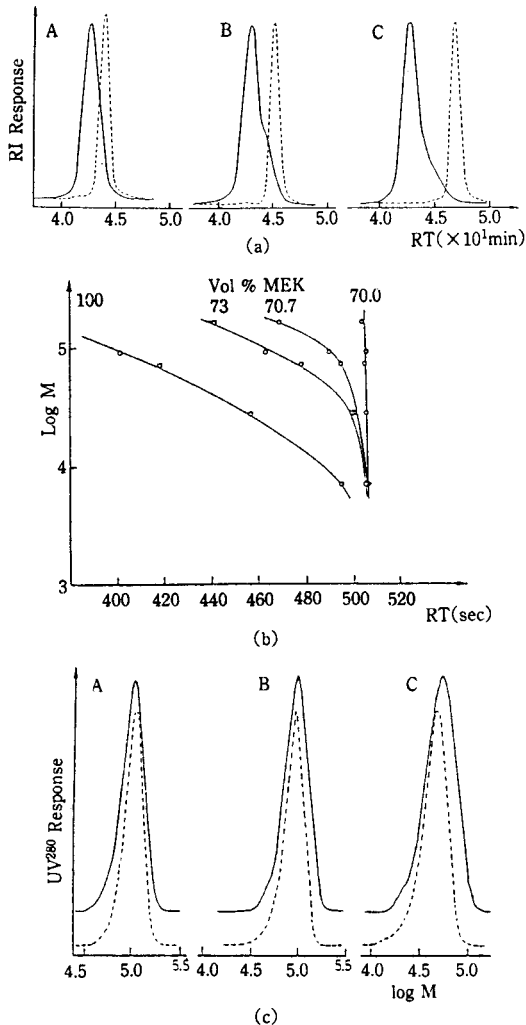


그림 7. 임계조건하에서 블록공중합체의 분석.²³ 시료의 질량평균 분자량(블록공중합체/PS precursor, $\times 10^3$): A: 165/110, B: 182/93, C: 188/55. (a): 블록공중합체의 전체 크기에 의한 분리(컬럼: Ultrastyrigel, 이동상 용매: THF), (b): PMMA의 임계조건(컬럼: LiChrospher Si-300, Si-1000을 직렬 연결, 이동상 용매: cyclohexane/MEK의 혼합용매), (c): PMMA의 임계조건하에서 PS 블록만의 크기에 의한 분리(컬럼: (b)와 동일, 이동상 용매: cyclohexane/MEK(30/70)의 혼합용매).

산란시키지 않도록 하므로써 다른 쪽 블록만의 분자량만을 구하는 방법과 유사한 원리이다. 한쪽 블록의 임계조건하에서 블록공중합체는 다른 쪽 블록의 분자량만에 의해서 분리되므로 적당한 표준시료를 이용한 검정법(calibration)으로 분자량분포를 구할 수 있다. 예로써 그림 7은 Ultrastyrigel과 LiChrospher Si 컬럼으로 전체 분자량이 비슷한 3종류의 styrene/MMA 블록공중합체를 분석한 내용이다.²³ 그림 7(a)는 Ultrastyrigel 컬럼을 사용하여 엔트로

피 효과, 즉 사슬의 크기만으로 분리한 SEC 크로마토그램으로 점선은 PS precursor, 실선은 블록공중합체의 용출 peak이다. SEC에 의한 이러한 분리는 사슬의 크기에 따른 블록공중합체와 precursor의 용출 peak 위치의 변화를 잘 나타내고 있다. 그림 (b)는 LiChrospher Si-300과 Si-1000 컬럼에서 PMMA에 대한 임계조건을 나타내고 있다. 여기에서 사용한 cyclohexane/methyl ethyl ketone (MEK) 혼합용매에서 MEK의 함량이 70.0 부피%일 때 PMMA의 분자량에 관계없이 일정한 머무름시간(RT: retention time)에서 용출되는 임계조건을 이로부터 알 수 있다. (c)는 LiChrospher Si-300(pore size: 300Å), Si-1000(pore size: 1000Å)을 직렬로 연결한 HPLC 시스템에서 PMMA 단일중합체의 임계조건일 때 얻은 (a)에서 보인 3블록공중합체의 크로마토그램이다. Bare silica를 충전물로 사용한 이러한 PMMA의 임계조건에서 PMMA는 PS보다 훨씬 강하게 silica 표면의 OH기와 엔탈피적 상호작용을 하며 비극성인 PS는 주로 크기배제효과에 의하여 분리가 된다. 그림 7의 (a)와 (c)를 비교해 볼 때 SEC 분리구에 의하여 고분자사슬의 전체 크기에 따라 분리가 된 (a)에서는 PS precursor가 블록공중합체보다 늦게 용출된 반면, PMMA의 임계조건하에서 PS 블록의 크기에 의해서 분리된 (c)에서는 블록공중합체와 PS precursor가 거의 동일한 머무름부피를 갖는 크로마토그램을 보여 준다는 사실을 알 수 있다. 따라서 공중합체에서 PS 블록의 분자량분포는 PMMA 임계조건에서 얻은 크로마토그램을 PS 표준시료에 대하여 검정하여 얻을 수 있다. PMMA 블록의 분자량과 분자량분포를 얻으려면 컬럼과 이동상 용매의 종류를 달리함으로써 PS에 대한 임계조건을 만들고, 적당한 PMMA 표준시료를 사용/검정하여 얻을 수 있다. PS에 대한 임계조건은 Macherey-Nargel Nucleosil 300-5 C₁₈(pore size: 300Å)과 1000-7 C₁₈(pore size: 1000Å) 역상 컬럼을 사용하고 이동상 용매는 THF/acetonitrile 혼합용매를 사용하여 얻을 수 있었다.²⁴ 결국 두 종류의 컬럼/이동상 용매를 사용하여 블록공중합체의 각 블록의 임계조건에서 분석을 함으로써 각 블록의 개별 분자량과 분포를 구할 수 있다.

임계조건을 이용한 고분자의 분석법은 원리상 이성분 뿐만 아니라 다성분 블록공중합체의 분석에도 이용될 수 있으며 또한 고분자 블렌드를 성분별로 분리하거나 말단기의 분포를 분석하는 목적으로도 이용될 수 있다.^{3, 25~29} 그림 8은 polyethyleneoxide(PEO)의 임계조건(컬럼: Chrompak RP-18, water/acetonitrile 혼합용매의 부피비 58:42)에서 분자량이 동일한 PEO의 말단기 형태에 따른 크로마토그램을 보여주는 예로서 말단기의 종류에 따라 매우 민감한 분리가 이루어짐을 알 수 있다.²⁹ 이러한 말단기의 분석은 reactive oligomer (telechelic)의 연구에 매우 중요하며 현재까지 여러 종류의 polyether, polyester, poly-

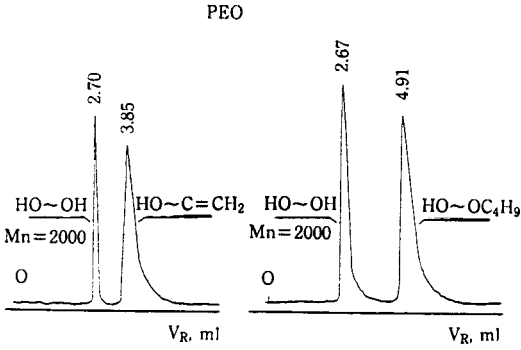


그림 8. 일계조건하에서 동일 분자량의 PEO 말단기 형태에 따른 분리.²⁹ Peak 상단의 숫자는 머무름부피(V_R)를 나타낸다. 컬럼: Chrompak RP-18 C₁₈, 이동상 용매: acetonitrile /water(42/58) 혼합용매.

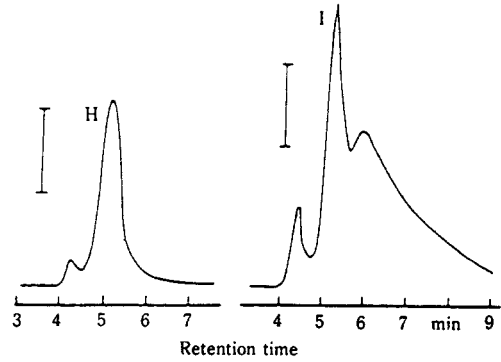
condensation oligomer와 oligobutadiene 등에 대한 분석이 이루어졌다.^{30~36}

3.2 Gradient HPLC를 이용한 공중합체의 분석

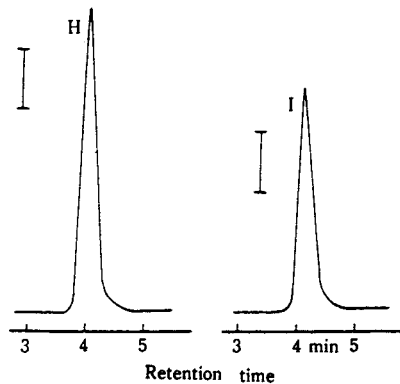
HPLC를 사용한 공중합체의 조성에 따른 분석은 주로 엔탈피적 상호작용을 이용하여 이루어지고 있다. 그 분리의 원리는 분자량(즉 크기)이 작은 유기화합물의 경우와 동일하나 고분자는 충전물과 상호작용을 할 수 있는 단위가 매우 많으므로 작은 분자와는 매우 다른 분리거동을 나타낸다. 그 차이는 작은 분자와 다른 고분자의 여러 가지 특징, 즉 (1) 낮은 확산속도, (2) 충전물의 공동과 비슷한 크기, (3) 사슬단위와 충전물과의 연속적 상호작용, (4) 고분자사슬의 유연성, (5) 고분자의 제한적인 용해도 등에 기인한다.³⁷

고분자사슬의 크기와 낮은 확산속도는 사용하는 충전물의 공동크기의 선택범위를 제한하게 된다. 충전물의 공동크기가 고분자사슬의 크기와 비슷하거나 더 클 경우 원하지 않는 엔트로피적 분리효과를 나타내거나 엔탈피적 상호작용의 기회가 사슬의 크기에 따라 달라지게 되므로 엔탈피적 상호작용만으로(조성에 따라서만) 분리를 원하는 경우 공동크기가 사슬의 크기보다 작은 충전물을 사용하는 것이 바람직하다. 일례로 그림 9는 분자량이 비슷하고 조성이 다른 두 종류의 styrene/MMA 랜덤공중합체에 대해 공동크기가 다른 컬럼을 사용하여 얻은 크로마토그램으로, 충전물의 공동크기에 따른 효과를 잘 나타내고 있다.³⁸ 공동크기가 작은 (b)의 경우 하나의 좁은 단일 용출 peak를 보이는 반면 공동크기가 큰 (a)의 경우 사슬의 크기에 따른 분리효과로 인해 peak의 폭이 넓어지며 심지어 여러개의 peak로 분리되는 것을 볼 수 있다. 일반적인 경우, 엔탈피적 상호작용에 따른 분리효과만을 극대화하기 위한 공동의 크기는 이론적으로나 실험적으로 5 nm 정도인 것으로 알려져 있다.^{37,38}

또한 앞서 언급한 고분자사슬의 특징들로 인하여 고분자



(a)



(b)

그림 9. 공동크기에 의한 분리효과.³⁸ 시료: styrene/MMA 랜덤공중합체, H: 33.7 MMA mol.%, I: 42.6 MMA mol.%, 분자량(M_w): $1.2-1.5 \times 10^5$. 컬럼 충전물: bare silica, 이동상 용매: CHCl₃, 공동지름: (a)=10 nm, (b)=3 nm.

사슬은 한 사슬을 이루는 단위체와 충전물과의 엔탈피적 상호작용이 매우 작은 경우에도 불구하고 충전물에 거의 완전히 고착되어 실험가능한 시간내에 용출되지 않는다. 이를 용량인자(capacity factor) k 를 사용하여 식으로 나타내면 다음과 같다.^{37,39}

$$k = \frac{p}{(1-p)} \text{ or } (1-p) = \frac{1}{(1+k)} \quad (4)$$

용량인자 k 는 주어진 용질분자에 있어 이동상에 존재하는 질량에 대한 고정상에서의 질량비로, 농도비로 나타낸 분배계수 K (식 (1))와는 서로 비례한다는 것을 알 수 있다. k 는 일반적으로 질량비로 나타내나 고정상에 있을 확률 p 와 이동상에서 주어진 유속에 따라 흐를 수 있는 확률 $(1-p)$ 의 비로서 식 (4)와 같이 나타낼 수도 있다. 용량인자 k_{unit} 를 가진 단위체들의 화학결합으로 이루어진 한 고분자사슬의 경우에 이동상을 따라 진행되는 확률을 $(1-p_{total})$ 이라고 할 때 식 (5)와 같이 된다.

$$(1 - p_{total}) = (1 - p_{unit})^P \text{ or } k_{total} = (k_{unit} + 1)^P - 1 \quad (5)$$

여기에서 P는 고분자사슬의 중합도이다. 식 (5)는 고분자 사슬이 컬럼을 이동하기 위해서는 사슬의 모든 단위가 충전물과 분리되어야 하지만 한 단위가 분리될 때 다른 단위가 결합하고 또 유연성의 특징 때문에 여러개의 단위가 함께 충전물과 결합하여 k_{total} 값이 중합도 P에 따라 역수적으로 증가함을 나타낸다. IC에서 이상적인 분리를 위한 k_{total} 값이 2 정도인 것으로 밝혀져 있는 사실로 볼 때 사슬의 한 단위에 대한 k_{unit} 값이 매우 작다 할지라도 중합도가 커지게 되면 컬럼으로부터의 용출이 어렵다는 사실을 알 수 있다. 이러한 이유 때문에 IC에 의한 공중합체의 분석은 한가지 용매(isocratic elution)를 이동상으로 사용하지 않고 극성이 다른 두 가지 이상의 용매를 시간에 따라 혼합비를 달리하여 줌으로써(gradient elution) 용질과 충전물과의 상호작용을 변화시켜 적절한 k_{total} 값을 가지도록 하는 방법이 보편적으로 사용된다.

그림 10은 gradient HPLC를 사용하여 분자량이 비슷한 styrene의 함량이 다른 세 종류의 styrene/methyl acrylate(MA) 랜덤공중합체를 조성에 따라 성공적으로 분리한 첫 결과이다.⁴⁰ 여기에서 사용된 컬럼의 충전물은 bare silica, 이동상 용매는 CCl₄/methyl acetate(MeAc) 혼합 용매이며 7.0에서 35.0 부피%로 MeAc를 점차 증가시켰다. MA의 함량이 큰 고분자사슬이 극성 충전물에 잘 흡착되므로 MA 함량이 작은 공중합체가 먼저 용출되며, MA 함량이 커서 MeAc의 함량이 작은 이동상 용매에서 충전물에 계속 흡착되어 있는 용질은 용매의 MeAc 조성이 커져 MeAc가 용질을 대신하여 흡착될 때 용출된다. 이와 같이

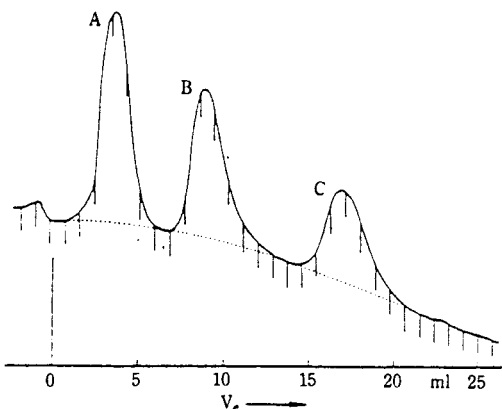
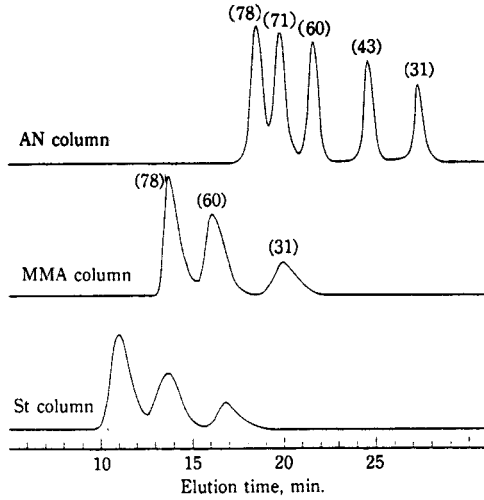


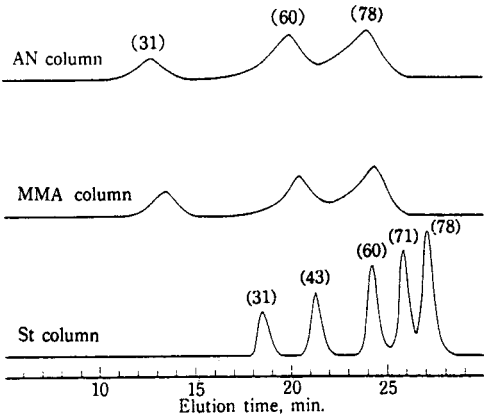
그림 10. 세가지 다른 조성을 가진 styrene/methylacrylate(MA) 랜덤공중합체의 혼합물을 gradient HPLC로 분리한 결과.⁴⁰ 컬럼 충전물: bare silica, 이동상 용매: CCl₄/MeAc 혼합용매(MeAc의 부피%를 7에서 35로 점차 증가), 시료의 분자량($M_n, \times 10^3$)/MA함량(mol.%): A: 261/46.6, B: 276/57.3, C: 302/77.9.

극성 충전물을 사용하는 순상(normal phase) LC에서는 이동상 용매의 극성을 점차로 증가시키는 반면, silica 표면을 무극성기(보통 C₁-C₁₈의 alkyl group)로 개질한 충전물을 가진 컬럼을 사용하는 역상(reverse phase) LC에서는 이동상 용매의 극성의 변화를 순상에서와 반대로 해주어야 하며 이 경우 분리되어 용출되는 순서도 또한 반대가 된다.

순상이나 또는 역상 HPLC에서의 분리는 설명한 바와 같이 이동상 용매의 극성을 변화시켜 컬럼 충전물과의 상호작용을 조절함으로써 분리시킬 수 있는 반면 좋은 용매(good solvent)와 나쁜 용매(non-solvent)의 혼합비를 변화시켜 용해/재용해의 과정을 반복함으로써 조성에 따라 공중합체를 분리할 수도 있다.⁴¹ 이러한 방법은 고분자의 용해도 범위(solubility window)를 이용하여 혼합용매의 아주 좁은 조성의 범위에서 고분자의 용해/침전 상전이 일어나는 원리를 이용한 것이다. 적당한 공동크기를 가진 컬럼내에서 이동상 용매와 고분자사슬의 크기차 때문에 작은 분자인 용매는 충전물의 공동속을 거치는 반면, 고분자사슬은 충전물 사이의 공간만을 통과함으로써 고분자사슬의 이동 속도는 용매의 이동 속도보다 빠르다. 따라서 나쁜 용매로부터 좋은 용매의 조성을 점차 증가시킨 gradient elution의 경우 좋은 용매에 용해되어 있는 고분자사슬은 컬럼을 용매보다 빠르게 이동하여 나쁜 용매의 함량이 큰 영역으로 이동하게 되는데 이때 침전을 일으키며 따라서 이동을 멈추게 된다. 이후 좋은 용매의 조성이 큰 이동상이 도달할 때 다시 용해되어 컬럼내를 이동하여 침전/재용해의 과정을 반복한다. 이때 조성이 다른 공중합체의 침전/용해의 상전이를 일으키는 용매의 조성이 다르므로 공중합체의 조성에 따른 분리가 가능하다. 이러한 경우 충전물은 크기 배제와 함께 침전물에 대한 지지체(support)의 역할을 한다. 침전/재용해의 반복에 의한 분리는 결국 분별증류(fractional distillation)와 거의 유사하여 이러한 현상을 분별 용해(fractional dissolution)라고 한다. 그림 11은 여러 가지 충전물(AN: cross-linked polyacrylonitrile, MMA: cross-linked PMMA, St: cross-linked PS)과 혼합용매를 사용하여 조성과 분자량이 다른 몇 종류의 styrene/MMA 랜덤공중합체를 분석한 내용으로 (a)는 순상에 해당되는 CH₂Cl₂/n-hexane을, (b)는 역상인 CH₂Cl₂/acetonitrile 혼합용매를 사용하였다.⁴² 그림에서 peak 상단의 숫자는 styrene의 mol.%를 나타내며 순상과 역상 LC의 분리/용출의 순서가 반대임을 명확하게 알 수 있다. 그림 12는 peak의 최대점에서 styrene의 조성과 styrene/MMA 공중합체의 좋은 용매인 CH₂Cl₂의 조성을 나타내었는데 여기에서 (a)의 AN과 (b)의 St 컬럼을 사용한 경우 용출된 시점에서의 용매의 조성이 공중합체의 cloud point 곡선으로부터 크게 벗어나 훨씬 큰 CH₂Cl₂ 함량을 가지고 있는 반면 (a)의 St와 (b)의 AN 및 MMA 컬럼에서는 cloud



(a)

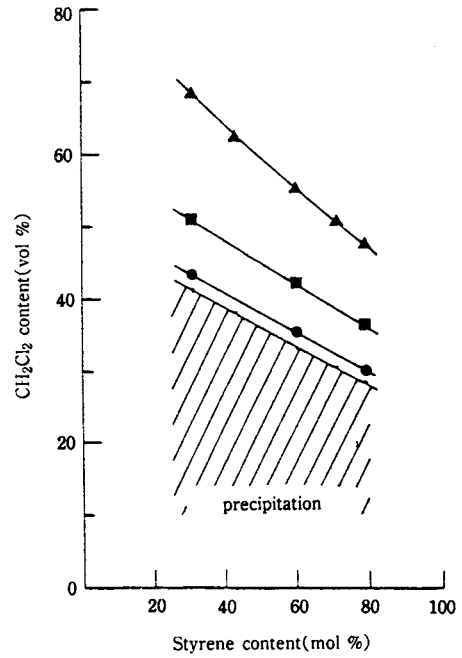


(b)

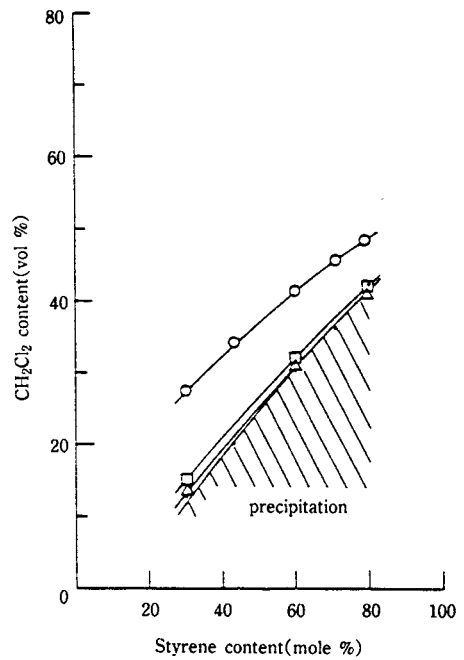
그림 11. 여러 가지 충전물과 이동상 용매를 사용할 때의 분리효과.⁴² 시료: Styrene/MMA 랜덤 공중합체. (a): $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexane}$ (20/80-80/20), (b): $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetonitrile}$ (1/100-60/40). Peak 상단의 숫자는 styrene의 mol.%를 표시.

point 곡선과 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이로부터 (a)의 AN과 (b)의 St 컬럼에서는 엔탈피적 상호작용에 의해서, (a)의 St과 (b)의 AN 및 MMA 컬럼에서는 침전/재용해의 분리기구에 의하여 분리가 됨을 나타내고 있다.

Gradient HPLC에 있어 어떤 분리기구를 이용하든 간에 조성의 분포가 좁은 잘 분석된 표준시료로 검정을 함으로써 시료의 조성분포를 구할 수 있다. 이 방법의 전형적인 예를 그림 13과 14에 나타내었는데 컬럼의 충전물은 bare silica이며 시료는 styrene/MMA 랜덤공중합체이다.⁴³ 그림 13(a)는 gradient HPLC($\text{CHCl}_3/\text{ethanol}$, 99.0/1.0-95.5/4.5, 부피/부피)로 얻은 네 종류의 조성이 다른 표준시료 (radical 중합방법으로 약 5%의 conversion을 가지도록



(a)



(b)

그림 12. 그림 11의 peak 최대점에서 이동상에서의 CH_2Cl_2 함량 대 공중합체에서의 styrene 함량의 그림.⁴³ 빗금친 부분은 styrene/MMA 공중합체가 침전되는 영역을 보이고 있다. (a): $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexane}$, (b): $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetonitrile}$. 삼각형: AN, 사각형: MMA, 원: St 컬럼.

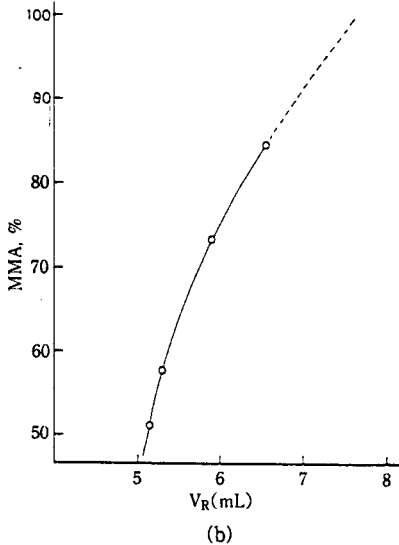
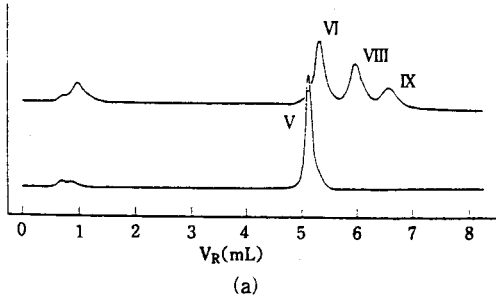


그림 13. (a) : 조성이 잘 확인된 네 종류의 styrene/MMA 랜덤공중합체 표준시료에 대한 gradient HPLC 크로마토그램, V(MMA 질량% 51.3), VI(57.9), VIII(73.5), IX(84.8). (b) : (a)로부터 얻은 검정곡선(자세한 내용은 본문 참조).⁴³

합성하여 조성의 분포가 좁은 시료)의 크로마토그램이며 (b)는 그림 13(a)의 peak 최대점에서의 MMA% 대 V_R로 나타낸 검정곡선이다. 그림 14(a)는 같은 분석조건에서 얻은 조성의 분포가 큰 styrene/MMA 랜덤공중합체 시료의 크로마토그램으로 검정곡선에서의 머무름부피와 시료의 머무름부피를 비교하면 (b)와 같은 조성의 분포를 얻을 수 있다. 이러한 방법은 SEC에서 표준고분자시료의 머무름부피와 시료의 머무름부피를 비교하여 분자량분포를 얻는 방법과 동일하다. 이러한 방법은 다른 공중합체에도 적용되었으며 조성의 분포에 대한 그 실험결과들은 이론적인 분포와 잘 일치하는 것이 확인되고 있다.^{43~45}

Gradient HPLC를 사용하여 여러 가지 공중합체의 분석이 이루어졌으며 표 1에 이를 요약하여 실었다.

3.3 TREF(Temperature Rising Elution Fractionation)를 이용한 polyolefin의 분석

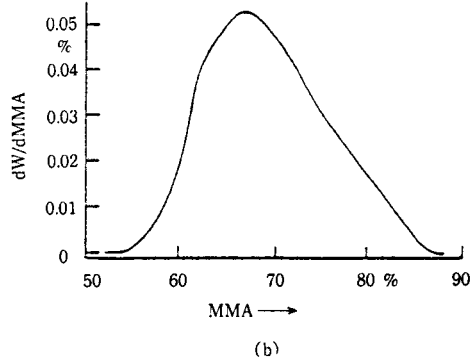
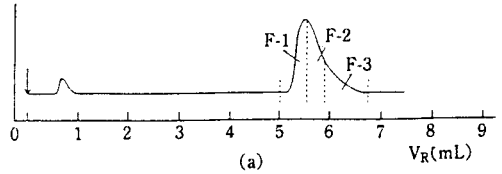


그림 14. (a) : 분석시료의 크로마토그램, (b) : 검정곡선을 사용하여 얻은 조성의 분포곡선(F-1, F-2, F-3는 후편 참조).⁴³

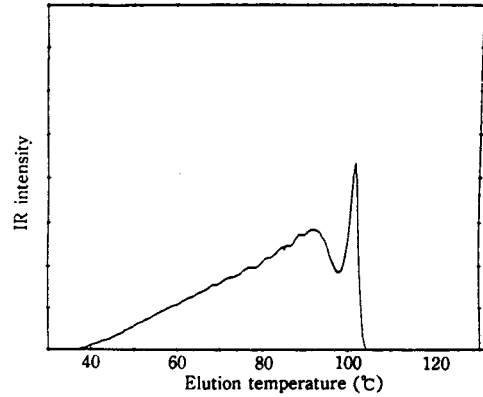
TREF는 일반적으로 정의되는 LC와는 그 분리기구가 다르나 기기구성 등의 여러 가지면에서 LC와 유사하고 그 분석 대상은 주로 ethylene/ α -olefin의 공중합체 등과 블렌드에 대해서이다.^{117~122}

TREF 방법은 polyolefin 공중합체의 합성방법 및 조건에 따라 달라지는 곁가지의 분포(SCBD : Short-Chain Branching Distribution)를 분석하는데 있어서 빠르고 재현성 있는 결과를 준다고 알려져 있다. Polyolefin은 곁가지의 정도나 분포에 따라 그 결정화도가 달라 주어진 온도에서 용해도가 달라지게 된다. 이러한 원리를 이용하면 SCBD에 따라 시료를 분리할 수 있다. 그림 15는 TREF의 간단한 기기구성을 나타내고 있는데 컬럼의 충전물로는 구형의 stainless-steel 등의 안정한 조각이 사용되며 시료 용질과 상호작용을 하는 LC 컬럼 충전물과는 달리 용질이 침전될 때의 지지체(support)로서만 작용한다.

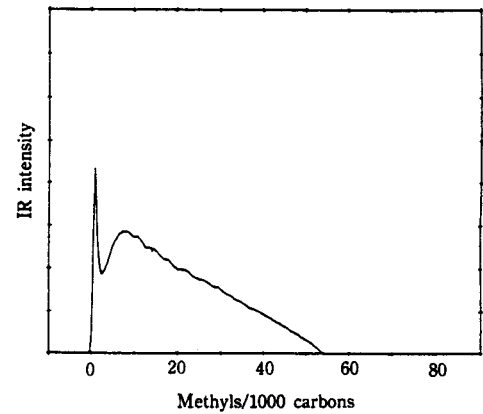
LC oven속에서 분석시료를 완전히 용해시킬 수 있는 온도로 TREF 컬럼이 가열된 후, 수 mg/mL 농도의 시료용액을 주입하여 상온으로 냉각시켜 모든 고분자시료를 컬럼 초입의 충전물에 침전시킨다. 이후 일정한 속도로 가열하면서 동시에 이동상 용매를 흘려주면 SCB가 많은 고분자부터 용해되어 이동/용출되며 최종적으로 SCB가 적은 고분자가 용출되어 검출기에 의해 기록된다. 그림 16(a)는 상업적으로 생산되는 LLDPE(linear low density polyethylene)의 TREF 크로마토그램으로 용출온도에 따른 IR(infrared) 검출기의 신호를 나타내며 이는 적당한 검정곡

표 1. Gradient HPLC를 이용한 공중합체 및 기타 분석에 대한 참고문헌

	참고문헌
Styrene copolymer	
Styrene/acrylonitrile	46-56
Styrene/alkyl methacrylate	57
Styrene/butadiene and block copolymer	58, 59
Styrene/butyl acrylate	60, 61
Styrene/ethyl acrylate	62
Styrene/methyl acrylate	40, 60, 61, 63, 64
P(MMA-graft-S)	45
Styrene/n-butylmethacrylate	65
Styrene/t-butylmethacrylate	65
Styrene/t-butylmethacrylate block copolymer	66
Styrene/ethyl methacrylate	61, 62, 67, 68-70
Styrene/methoxyethyl methacrylate	71, 72
Styrene/methyl methacrylate	60, 65, 70, 73-80
Styrene/methyl methacrylate block copolymer	81
Styrene/vinylacetate block copolymer	82
Acrylate homopolymers(mixtures and stereoisomers)	
Poly(2-ethylhexyl-, n-butyl-, ethyl-, or methyl)acrylate	63
Poly(n-butyl-, ethyl-, or methyl) methacrylate	63
Poly(decyl-, octyl-, hexyl-, butyl-, ethyl-, methyl) methacrylate	83
PMMA Stereoisomers	84
Acrylate copolymers	
Decyl methacrylate/methylmethacrylate and block copolymer	85, 86
Ethyl methacrylate/butyl methacrylate	68
Methyl acrylate/butyl acrylate	87
Methyl methacrylate/methyl acrylate	63
EPDM-graft-PMMA	88
Other polymers and copolymers	
Ethylene/ α -olefin copolymers	89-96
Epoxy-composite formulations	97-106
Methylated melamine formaldehyde prepolymer	106
Phenol formaldehyde prepolymers	107-115
Polybutadiene isomer	116



(a)



(b)

그림 16. (a) : 상업적으로 생산되는 LLDPE를 TREF로 분석한 전형적 profile(IR INTENSITY는 methyl기(3.42 μ m)를 측정 한 것임). 일정한 속도로 온도를 올림과 동시에 용매를 흘렸으며 IR의 검출 신호와 온도를 동시에 컴퓨터로 받아 신호세기 대 온도의 그림으로 나타냈음. (b) : 그림 17의 검정곡선을 사용하여 얻은 조성의 분포도. 이동상 용매 : α -chloronaphthalene.¹²²

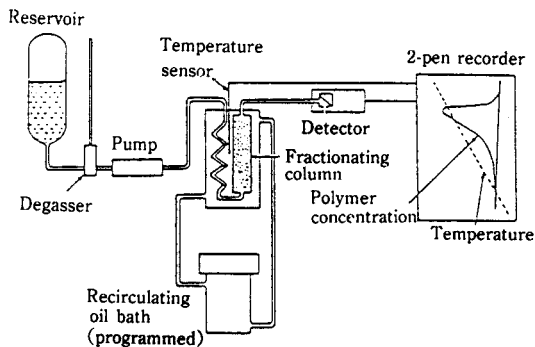


그림 15. TREF 장치의 개략도.

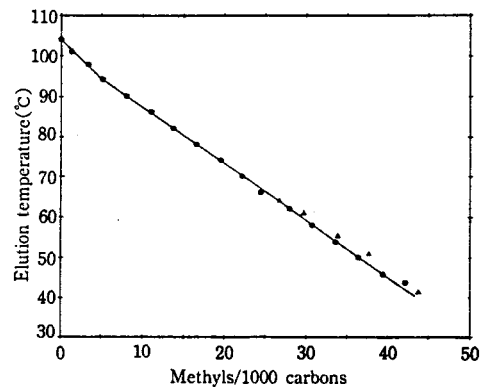


그림 17. LLDPE에서 carbon 1000개당에 결가지로 있는 methyl기의 수와 TREF 용출온도와의 관계를 나타낸 검정곡선.¹²²

선을 사용함으로써 (b)와 같은 SCBD의 그림을 얻을 수 있다.¹²² 김정곡선은 SCB가 잘 분석된 여러 종류의 표준 시료로 동일한 실험을 하면 그림 17과 같이 얻을 수 있다. TREF 방법은 시료의 주입이나 온도조절 등이 컴퓨터의 발달과 더불어 자동화되어 polyolefin의 분석시간을 크게 단축시키고 있다.^{123, 124}

4. 맺 음 말

지금까지 공중합체의 분자량과 조성을 분석하는데 있어서 일반적으로 사용되는 SEC 방법 및 그 한계점 그리고 여러 가지 HPLC를 이용한 분석방법을 소개하였다. 임계 조건, gradient HPLC 및 TREF 등의 방법은 공중합체의 조성분포를 분석하는데 있어 SEC보다 훨씬 더 효과적임을 알 수 있다. 그러나 이 방법들 또한 공중합체의 분석에 있어 일반적으로 적용하기에는 나름대로 또 다른 한계점을 가지고 있다. 즉 조성의 분포는 구할 수 있으나 분자량분포에 대한 정보를 얻는데에는 SEC보다 취약하다. 결국 SEC와 다른 HPLC 방법들은 서로 상호 보완적인 관계를 가지며 두 분석방법이 결부될 때 분자량과 조성의 분포를 개별적으로 얻을 수 있다. 후편에서는 SEC와 다른 HPLC 방법을 함께 사용하여 그림 1에 보인 바와 같은 이차원적인 분석을 할 수 있는 교차분별(cross fractionation) 방법을 다룰 것이다.

알림 : 본 연구는 한국과학재단 특장연구과제 92-2500-05-01-3에 의하여 지원 받았음을 알립니다.

참 고 문 헌

1. S. T. Balke, "Modern Methods of Polymer Characterization", H. G. Barth and J. W. Mays, eds., Ch. 1, Wiley, New York (1991).
2. W. W. Yau, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography", Wiley, New York (1979).
3. A. M. Skvortsov and A. A. Gorbunov, *J. Chromatogr.*, **507**, 487 (1990).
4. 이 범재, 박 태호, 조 창기, *고분자 과학과 기술*, **5**, 47 (1994).
5. 이 범재, 박 태호, 조 창기, *고분자 과학과 기술*, **5**, 154 (1994).
6. D. L. Ford and W. Kennard, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **49**, 299 (1966).
7. J. M. Charlesworth, *Anal. Chem.*, **50**, 1414 (1978).
8. R. Macrae and J. Dick, *J. Chromatogr.*, **210**, 138 (1981).
9. A. Stolyhwo, H. Colin, and G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, **265**, 1 (1983).
10. H. Leopold and B. Trathnigg, *Angew. Makromol. Chem.*, **68**, 185 (1978).
11. B. Trathnigg, *Integr. Fundam. Polym. Sci. Technol. Proc., Int. Meet. Polym. Sci. Technol.*, **5**, Elsevier, Applied Science, London (1991).
12. H. Benoit and D. Froelich, "Light Scattering from Polymer Solutions", M. B. Huglin, Ed., Academic Press, New York (1972).
13. Zs. Fodor, A. Fodor, and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **29**, 689 (1992).
14. V. Grinshpun and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4303 (1986).
15. T. Dumelow, S. R. Holding, L. J. Maisey, and J. V. Dawkins, *Polymer*, **27**, 1170 (1986).
16. P. M. Cotts and R. Siemens, *Polymer*, **32**, 3052 (1991).
17. H. C. Lee, M. Ree, and T. Chang, *Polymer*, in press.
18. M. B. Tennikov, P. P. Nefedov, M. A. Nazareva, and S. Ya. Frenkel, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **19**, 657 (1977).
19. A. M. Skvortsov, B. G. Belenky, E. S. Gankina, and M. B. Tennikov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **20**, 678 (1978).
20. A. V. Gorshkov, L. Ya. Solovyova, V. A. Pasechnik, and A. Ye. Lukyanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **28**, 1859 (1986).
21. A. A. Gorbunov and A. M. Skvortso, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **28**, 2453 (1986).
22. S. G. Entelis, V. V. Evreinov, and A. V. Gorshkov, *Adv. Polym. Sci.*, **76**, 129 (1986).
23. H. Pasch and C. Brickmann, *Polymer*, **34**, 4100 (1993).
24. H. Pasch, Y. Gallot, and B. Trathnigg, *Polymer*, **34**, 4986 (1993).
25. T. M. Zimna, A. F. Fell, and B. Castledin, *Polymer*, **33**, 4129 (1992).
26. T. M. Zimna, J. J. Kever, and A. F. Fell, *J. Chromatogr.*, **593**, 233 (1992).
27. H. Pasch, *Polymer*, **34**, 4095 (1993).
28. T. M. Zimna, A. F. Fell, and B. Castledin, *J. Chromatogr. Sci.*, **31**, 455 (1993).
29. A. V. Gorshkov, H. Much, H. Pasch, V. V. Evreinov, and S. G. Entelis, *J. Chromatogr.*, **523**, 91 (1990).
30. A. V. Gorshkov, V. V. Evreinov, and S. G. Entelis, *Zh. Fiz. Khim.*, **59**, 958 (1985).
31. A. V. Gorshkov, B. Lausecker, H. Pasch, H. Becker, and G. Wagner, *Acta Polym., Berlin*, **37**, 740 (1985).
32. V. V. Evreinov, A. V. Gorshkov, T. N. Prudskova, V. V. Gury'aova, A. V. Pavlov, A. Ya. Malkin, and S. G. Entelis, *Polym. Bull.*, **14**, 131 (1985).
33. T. N. Prudskova, A. V. Gorshkov, V. V. Evreinov, V. V. Gury'aova, A. V. Pavlov, and S. G. Entelis, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **28**, 326 (1986).
34. A. V. Gorshkov, T. N. Prudskova, V. V. Gury'aova, and V. V. Evreinov, *Polym. Bull.*, **15**, 465 (1986).
35. T. N. Prudskova, V. V. Gury'aova, A. V. Gorshkov, V. V. Evreinov, and A. V. Pavlov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **28**, 757 (1986).
36. A. V. Gorshkov, V. V. Evreinov, and S. G. Entelis, *Zh. Fiz. Khim.*, **57**, 2665 (1983).
37. G. Groeckner, "Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross-Fractionation", Springer-Verlag, Berlin (1992).
38. S. Mori, Y. Uno, and M. Suzuki, *Anal. Chem.*, **58**, 303 (1987).
39. G. Groeckner, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **51**, 45 (1992).
40. S. Teramachi, A. Hasegawa, Y. Shima, M. Akatsuka, and M. Nakajima, *Macromolecules*, **12**, 992 (1979).
41. G. Groeckner and J. H. M. Van Den Berg, *J. Chromatogr.*, **352**, 511 (1986).

42. H. Sato, K. Ogino, S. Maruo, and M. Sasaki, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **29**, 1073 (1991).
43. S. Mori, *Anal. Chem.*, **60**, 1125 (1988).
44. H. Sato, H. Takeuchi, and Y. Tanaka, *Macromolecule*, **19**, 2613 (1986).
45. S. Teramachi, A. Hasegawa, T. Matsumoto, K. Kitahara, Y. Tsukahara, and Y. Yamashta, *Macromolecules*, **25**, 4025 (1992).
46. G. Gröckner, H. Kroschwitz, and Ch. Meissner, *Acta Polym.*, **33**, 614 (1982).
47. G. Gröckner, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1553 (1982).
48. G. Gröckner and J. H. M. Van Den Berg, *Chromatographia*, **19**, 55 (1984).
49. G. Gröckner, J. H. M. Van Den Berg, N. L. Meijerink, T. G. Scholte, and R. Koningsveld, *Macromolecules*, **17**, 962 (1984).
50. G. Gröckner and R. Koningsveld, *Makromol. Chem. : Rapid Commun.*, **4**, 529 (1983).
51. G. Gröckner, J. H. M. Van Den Berg, N. L. Meijerink and T. G. Scholte, "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology", L. Kleintjens and P. Lemstra, Eds., p. 85. Elsevier, Barking, UK (1986).
52. G. Gröckner and J. H. M. Van Den Berg, *J. Chromatogr.*, **384**, 135 (1987).
53. G. Gröckner and J. H. M. Van Den Berg, *Chromatographia*, **24**, 233 (1987).
54. M. Danielewicz, M. Kubin, and S. Vozka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3629 (1982).
55. R. Schultz and H. Engelhardt, *Chromatographia*, **29**, 325 (1990).
56. G. Gröckner, D. Wolf, and H. Engelhardt, *Chromatographia*, **32**, 107 (1991).
57. D. Balanco-Gomis, J. M. LeBourgeois, and R. Rosset, *Chromatographia*, **31**, 71 (1991).
58. H. Sato, H. Takeuchi, S. Suzuki, and Y. Tanaka, *Makromol. Chem. : Rapid Commun.*, **5**, 719 (1984).
59. H. Sato, H. Takeuchi, and Y. Tanaka, *International Rubber Conference*, Kyoto, Japan, p. 596 (1985).
60. R. W. Sparidans, H. A. Claessens, G. H. J. van Doremalee and A. M. van Herk, *J. Chromatogr.*, **508**, 319 (1990).
61. S. Mori, *J. Chromatogr.*, **507**, 473 (1990).
62. S. Mori and M. Mouri, *Anal. Chem.*, **61**, 2171 (1989).
63. T. H. Mourey, *J. Chromatogr.*, **357**, 101 (1986).
64. G. H. J. van Doremalee, J. Kuria, H. A. Claessens and A. L. German, *Chromatographia*, **31**, 493 (1991).
65. H. Sato, K. Ogino, S. Maruo, and M. Sasaki, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **29**, 1073 (1991).
66. G. Gröckner and A. H. E. Muller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1761 (1989).
67. G. Gröckner, *J. Chromatogr.*, **403**, 280 (1987).
68. G. Gröckner, M. Stickler, and W. Wunderlich, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 76 (1987).
69. G. Gröckner, M. Stickler, and W. Wunderlich, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **330**, 46 (1988).
70. S. Mori, *J. Chromatogr.*, **541**, 375 (1991).
71. G. Gröckner, M. Stickler, and W. Wunderlich, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3147 (1989).
72. G. Gröckner, M. Stejskal, and P. Kratochvil, *Makromol. Chem.*, **190**, 427 (1989).
73. M. Danielewicz and M. Kubin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 951 (1981).
74. G. Gröckner and J. H. M. van den Berg, *J. Chromatogr.*, **352**, 511 (1986).
75. S. Mori, *J. Chromatogr.*, **411**, 355 (1987).
76. S. Mori and Y. Uno, *Anal. Chem.*, **59**, 90 (1987).
77. H. Sato, H. Takeuchi and Y. Tanaka, *Macromolecules*, **19**, 2613 (1986).
78. S. Teramachi, A. Hasegawa, and K. Motoyama, *Polym. Preprints Jpn.*, **36**, 3169, E441 (1987).
79. H. Sato, K. Mitsutani, I. Shimidzu and Y. Tanaka, *J. Chromatogr.*, **447**, 387 (1988).
80. S. Mori, *Anal. Chem.*, **60**, 1125 (1988).
81. S. Mori, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 95 (1989).
82. S. Mori, *J. Chromatogr.*, **503**, 411 (1990).
83. M. Augenstein, *Rohm Spectrumm*, **38**, 40 (1991).
84. H. Sato, M. Sasaki, and Ogino, *Polym. J.*, **21**, 965 (1989).
85. M. Augenstein and M. A. Muller, *Makromol. Chem.*, **191**, 2151 (1990).
86. M. A. Muller, M. Augenstein, E. Dumont, and H. Pennewiss, *New Polym. Mater.*, **2**, 315 (1991).
87. G. H. J. van Doremalee, J. Kuria, H. A. Claessens, and A. L. German, *Chromatographia*, **31**, 493 (1991).
88. M. Augenstein and M. Stickler, *Makromol. Chem.*, **191**, 415 (1990).
89. L. Wild and T. R. Ryle, *Polym. Prepr. : Am. Chem. Soc. : Polym. Chem. Div.*, **18**, 182 (1977).
90. L. Wild and T. R. Ryle, D. C. Knobloch, and I. R. Peat, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Phys.*, **20**, 441 (1982).
91. L. Wild and T. R. Ryle, and D. C. Knobloch, *Polym. Prepr. : Am. Chem. Soc. : Polym. Chem. Div.*, **23**, 133 (1982).
92. E. C. Kelusky, C. T. Elston, and R. E. Murray, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1562 (1987).
93. T. Usami, Y. Gotoh, and S. Takayama, *Macromolecules*, **19**, 2722 (1986).
94. S. Nakano and Y. Gotoh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4217 (1981).
95. L. Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **45**, 25 (1990).
96. C. Bergström and E. Avela, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 163 (1979).
97. G. L. Hagnauer and I. Setton, *J. Liq. Chromatogr.*, **1**, 55 (1978).
98. G. L. Hagnauer, *Polym. Compos.*, **1**, 81 (1980).
99. D. J. Grabtree and D. B. Hewitt, *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 63 (1977).
100. S. Shiono, I. Karino, A. Ishamura, and J. Enomoto, *J. Chromatogr.*, **193**, 243 (1980).
101. C. A. Byrne, G. L. Hagnauer, and N. S. Schneider, *Polym. Compos.*, **4**, 206 (1983).
102. D. Noel, K. C. Kole, J. J. Hechler, A. Chouliotis, and K. C. Overburi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3097 (1986).
103. J. Klee, H. H. Hørold, W. Tanzer, and M. Fedtke, *Acta Polym.*, **37**, 272 (1986).
104. J. Klee, H. H. Hørold, W. Tanzer, and M. Fedtke, *Angew. Makromol. Chem.*, **147**, 71 (1987).
105. S. A. Meatan and C. E. M. Moris, *J. Macromol. Sci. : Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C24**, 117 (1984).
106. Y. Mukoyama and S. Mori, *J. Liq. Chromatogr.*, **12**, 1417 (1989).
107. A. Sebenik and S. Napanje, *Angew. Makromol. Chem.*, **70**, 59 (1978).
108. G. Casiraghi, G. Sartori, F. Bigi, M. Cornia, E. Dradi, and

- G. Casnati, *Makromol. Chem.*, **182**, 2151 (1981).
109. F. P. B. van der Maeden, M. E. F. Biemond, and P. C. G. M. Kensenn, *J. Chromatogr.*, **149**, 539 (1978).
110. H. Much and H. Pasch, *Acta. Polym.*, **33**, 366 (1982).
111. W. Werner and O. Barber, *Chromatographia*, **15**, 101 (1982).
112. B. Mechin, D. Hanton, J. LeGoff, and J. P. Tanneur, *Eur. Polym. J.*, **20**, 333 (1984).
113. B. Mechin, D. Hanton, J. LeGoff, and J. P. Tanneur, *Eur. Polym. J.*, **22**, 115 (1986).
114. V. Preussler, K. Slais, and J. Hanus, *Angew. Makromol. Chem.*, **150**, 179 (1987).
115. S. Mori, T. Saito, and M. Takeuchi, *J. Chromatogr.*, **478**, 181 (1989).
116. H. Sato, M. Sasaki, and K. Ogino, *Polym. J.*, **23**, 23 (1991).
117. C. Bergstrom and E. Avela, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 163 (1979).
118. L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, and I. R. Peat, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 441 (1982).
119. L. Wild, T. R. Ryle, and D. C. Knobloch, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.*, **23**, 133 (1982).
120. S. Nakano and Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4217 (1981).
121. T. Usami, Y. Gotoh, and S. Takaya, *Macromolecules*, **19**, 2722 (1986).
122. E. C. Kelusky, C. T. Elston, and R. E. Murray, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1562 (1987).
123. T. Usami, Y. Gotoh, and S. Takayama, *Macromolecules*, **19**, 2722 (1986).
124. L. Hazlitt, *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **45**, 25 (1990).