

## 고분자의 분리 및 분자특성 해석에 있어서 박층 크로마토그래피

## Thin Layer Chromatography for Polymer Separation and Characterization

閔 泰 益

## 1. 서 론

일반적으로 연구의 대상물질은 한가지 원소만으로 구성되어 있지 않고 다른 원소 내지는 다른 분자들과의 혼성으로 구성되어 있다. 그러므로 화학적 연구에 있어서 순수한 물질을 얻기 위해 가장 기본적으로 중요한 조작은 분리 및 정제과정이라는 것은 명백한 사실이다. 오늘에 있어서 분리나 정제기술은 잘 확립되어 있으므로 저분자량의 유기화합물은 사실상 순수하게 얻을 수 있다.

그런데 고분자화합물에 있어서는 순수라는 용어는 특별한 의미를 내포한다. 고분자물질, 특히 합성고분자는 일반적으로 분자량, 화학조성, 입체규칙성, 기타 미세구조 등으로 폭넓은 분포를 가지고 있다. 그래서 이들 고분자물질은 저분자화합물과 비교할 때 본질적으로 매우 순수하지 못하다. 이와같이 순수하지 못한 고분자물질을 분리하고 characterization(분자특성해석)을 하기 위해서는 어떤 새로운 기술이 확립되지 않으면 안된다. 이와같은 목적은 쉽게 달성할수 없으나, 우리의 최종목표인 분자구성과 물성의 관계를 파악하기 위해서는 필연코 해야만 하는 큰 과제이다.

고분자화학이 독일의 H. Staudinger에 의해 polydispersity(다분산성)의 개념의 도입으로 확립된 이후 고분자물질의 분자특성을 나타내는데 평균분자량, 평균조성, 평균입체조성 등 평균치로서 통계적으로 처리되어 왔다. 그 이유는 주

어진 고분자물질을 각 성분으로 분리, 정제하는데 간편하면서도 신뢰할 수 있는 방법의 결핍으로 고분자물질의 일차구조를 충분히 알지 못하는 사실 때문이었다.

금일 고분자물질의 분자특성해석을 위한 분석기기는 많은 진전을 하고 있다. 그 예로서 GPC (gel permeation chromatography)<sup>1</sup>는 고분자물질을 분자량 또는 분자의 크기에 따라 분리, 분취하는데 편리한 방법으로 잘 사용되고 있다. 그러나 고분자의 미세구조 및 공중합체의 조성 분포 등을 연구하는데는 그다지 효과적이 못된다. 왜냐하면 분자량 및 조성의 불균일성으로 인한 열역학적 필연성 때문에 단일결과를 얻을수 없는 실정이다.

그런데 근래 단분산 polystyrene의 합성으로 rheology의 분야에서 새로운 문제를 제기해 주었다. 즉 S. Onogi<sup>2</sup> 등에 의하면 중합체가 2개 또는 3개의 분자량분포를 가지고 있을 때 그 중합체의 rheological properties는 평균분자량의 함수만으로 간단히 나타낼 수 없다는 것이다. 더욱 복잡한 것은 공중합체의 물성에서 나타난다고 예상되는데 실제로 주어진 공중합체의 물성들을 평균조성의 함수만으로 표현하는데는 문제가 있다는 것을 Kollinsky 등에 의해 보고되었다<sup>3</sup>. 이와같이 최근 발표된 실예는 금후의 고분자화학의 연구방향에 하나의 중요한 지침을 제시한 것이라고 볼 수 있다. 즉 고분자화학에 있어서 분자특성의 통계적 처리의 본질로부터 저분자화학이 가지는 정밀성에 approach의 길을 모색하기 위해서는 고분자물질의 분리조작방법이 개발되어야 한다.

이와같은 문제에 대해서 최근 수년간 보고된

\*亞州工科大学 化學工學科(Tae-Ik Min, Department of Chemical Engineering, Ajou Institute of Technology, Suweon 170, Korea)

흥미로운 연구결과로부터 박층크로마토그래피 (TLC)<sup>4,5</sup>가 이 목적에 일치되는 것으로 생각되어 본보에서는 TLC 분리의 원리 및 그의 적용에 몇가지 소개한다.

## 2. 고분자의 분리 및 분자특성해석에 적용되는 TLC의 원리 및 분리기구

일반적으로 크로마토그래피는 서로 혼용되지 않는 두개의 상 즉 고정상과 이동상을 사용하여 이동상중에 함유된 물질이 고정상을 통과할 때 생기는 이동속도의 차이에 의해 혼합물을 분리, 정제하는 분리화학의 한 분야이다. TLC의 원리<sup>6</sup>는 주지하는 바와 같이 모세관작용에 의하여 이동하는 전개용매의 이동속도에 대한 시료의 이동속도의 지연작용(retarding action)효과에 기인하는 것이다.

TLC에서는 시료의 이동거리( $D_s$ )에 대한 이동상의 이동거리( $D_m$ )의 비를

$$R_f = \frac{D_s}{D_m} \quad (1)$$

의 식으로 나타낸다. 이  $R_f$ 의 값을 분리된 각 성분을 특성해석하는 지표로 한다. 이와같은 이동속도의 차이는 고정상과 이동상 및 시료사이의 물리화학적 상호작용에 의해서 일어나는데, 고분자물질의 TLC 분리에서는 다음에 설명하는 3가지 분리기구가 있다.

### 2.1. 흡착 탈착기구(Adsorption-Desorption Mechanism)

이 분리기구는 시료고분자의 분자량에는 간섭을 거의 받지 않고 고분자의 화학조성에 의해 분리가 일어난다. 환언하면  $R_f$  값이 고분자의 분자량에는 거의 관계가 없다.

이 분리기구를 설명하기 위해서는 흡착제(A), 전개제(D), 및 시료고분자(P)사이의 3가지 상호작용을 간단히 [A-D], [A-P] 및 [D-P]로 나타냈을 때 [A-D]가 [A-P]보다 크면 흡착제상의 활성화과정은 용매분자에 의해 우선적으로 점유될 것이므로 시료고분자는 흡착제로부터 탈착이 일어난다. 그러므로 시료고분자는 이동상의 이동방향으로 이동하게 된다. 주어진 흡착

제상에서 시료의 이동속도는 [A-D]와 [A-P]의 상호작용에너지사이의 평형에 의해 결정된다. 그런데 [A-D]와 [A-P]는 전개용매의 극성 및 흡착제의 활성화도에 각각 관계되므로 우리는 어떤 주어진 시료의  $R_f$  값을 전개용매의 극성조절로 변화시킬 수 있다.

[D-P]의 상호작용은 주어진 전개용매에 있어서 시료고분자의 용해도에 관계되므로 전개제 시료고분자에 대해 비용매(nonsolvent)일 경우는 중합체의 침전으로 이동이 일어나지 않는다. 따라서 흡착-탈착기구에 의한 TLC 분리에 있어서 무엇보다 요구되는 점은 시료고분자에 대해 양용매(good solvent)를 전개제로 사용하지 않으면 안된다.

위에서 설명한 분리기구는 Snyder의 흡착평형의 열역학적 기초이론<sup>7</sup>에 의해 정량적으로 설명이 가능하다.

시료가 흡착상( $a$ )과 비흡착상( $u$ )의 사이에 평형관계에 있을 때 두 상중의 시료의 농도를 각각  $(X)_a$  및  $(X)_u$ 라고 하고, 그 비율  $(X)_a/(X)_u$ 를 흡착제에 대한 분배계수  $K^0$ 로 정의할 때 2차적인 상호작용이 없는 이상적 조건하에서  $K^0$ 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log K^0 = \log V_a + \alpha(S^0 - A_s \epsilon^0) \quad (2)$$

비흡착상태에서  $X$ 의 분율을

$$f_u = \frac{V^0(X)_u}{V^0(X)_u + W(X)_a} \quad (3)$$

로 나타내면 (2)식과 (3)식으로 부터

$$f_u = [1 + (W/V^0)K^0]^{-1} \quad (4)$$

의 관계를 갖는다. 또한  $R_f$  값을  $f_u$  값과 같다고 놓으면

$$R_f = [1 + (W/V^0)K^0]^{-1} \quad (5)$$

의 식이 성립한다. (5)식은  $R_f$ 와  $K^0$ 의 직접적인 관계를 나타내고 있다. 위의 식에서  $V_a$ 와  $\alpha$ 는 고정상의 성질에 관계되는 상수로서  $V_a$ 는 표면용적이고,  $\alpha$ 는 활성화도이다.  $S^0$ 와  $A_s$ 는  $\alpha=1$ (표준활성도)일때 고정상에 대한 시료의 흡착에너지 및 흡착단면적이다.  $\epsilon^0$ 는 단위면적당

용매분자의 흡착에너지로서 용매강도 parameter 라고 부른다.  $W$ 와  $V^\circ$ 는 각각 고정상의 총중량 및 이동상에 있어서 용매의 체적이다.

(2)식과 (5)식에서 알 수 있는 바와 같이  $\epsilon^\circ$ 가 커지면 커질 수록  $K^\circ$ 는 작은  $R_f$ 값을 가지며 따라서 값은 커진다. 환언하면,  $R_f$  값은 시료의 단위면적당의 흡착에너지  $S^\circ/A_s$ 와  $\omega^\circ$ 의 크기에 따라 결정된다.

위의 관계식에서 용매의 전개력은  $\epsilon^\circ$ 에 의해 지배되므로  $\epsilon^\circ$ 에 관계되는 용출순위(eluotropic series)를 사용하여 전개용매를 설정할 수 있다.

## 2.2. 상분리기구(Phase Separation Mechanism)

TLC에 의한 고분자물질의 분리에 있어서 또 하나의 흥미로운 응용은 분자량의 차이에 따라 homopolymers를 분별하는 것이다. 이 목적을 위해서 사용되는 전개용매는 시료고분자에 대해서 불량용매(poor solvent)이어야 하며, 시료고분자의 극성보다 높은 극성을 가져야 한다. 왜냐하면 시료가 고정상 위에서 흡착이 우선적으로 일어나서는 안되기 때문이다. 이 조건을 만족시키려면 전개용매로  $\theta$  용매(theta-solvent) 또는 혼합용매를 사용하면 된다.

이 분리기구는 고분자용액의 열역학적 성질 즉 상평형의 원리에 기초한 침전크로마토법의 한 예다. 고분자용액<sup>8</sup>에 있어서 상평형을 지배하는 인자는 온도가 일정할 때 시료고분자의 분자량  $M$ , 용매-고분자 상호작용 parameter  $\chi$  및 시료고분자의 체적분율  $V_p$ 이다. 그러므로 주어진 계를 상분리시키는데는 두가지 방법이 있다.

첫째는 박층상에서 전개도중에 전개용매의 조성변화를 시켜  $\chi$ 를 0.5보다 큰 값으로 만들어 주는 방법이고, 둘째방법은 고정상의 용매함유량을 변화시켜  $V_p$ 의 값의 변화로 상분리를 일어나게 하는 것이다.

## 2.3. 분자체기구(Molecular Sieving Mechanism)<sup>9</sup>

앞에서 기술한 바와 같이 최근 고분자물질을 분자의 크기에 따라 분리하는 기기로서 각광을 받

고 있는 GPC법의 분리원리<sup>1</sup>는 column중에 충전시킨 다공성겔(macroporous gels)의 분자체 효과(molecular sieving effect)에 의한 것이라는 것은 주지의 사실이다. 그런데 이 분자체의 분리 기구에 의한 TLC분리의 원리도 GPC법의 원리와 근본적으로 동일하다.

단지 차이는 기기의 사용면에서 볼 때 GPC는 column system을 이용한 것이고, TLC는 open bed system을 이용한 크로마토그래피에 해당한다. GPC에 의한 분리는 시료분자와 고정상 사이의 흡착에너지보다 더 미세한 용매를 사용하여 시료를 용출시킴으로써 이루어진다. TLC법에 있어서도 이와같은 용출용매의 요구조건은 동일하다. 다만 TLC에 있어서는 고정상을 적당한 전개용매로 preeluting하지 않으면 안된다. 그러나 Belenki와 Gankia는 수평전개법에 의해 preeluting을 하지 않고 분리할 수있다고 보고했다<sup>10</sup>.

이와같은 분리는 다공성의 silica gel이 시판됨으로써 가능하게 되었다.

상기의 TLC 분리법의 원리에 대한 더욱 상세한 설명은 H. Inagaki의 총설<sup>4</sup>을 참고하기 바란다.

## 3. TLC의 응용 예

### 3.1. 공중합체의 조성 분포 결정

Radical 공중합을 azeotrope로부터 벗어난 반응조건하에서 높은 중합율까지 진행시키면 얻어지는 공중합체는 불균일한 조성분포와 분자량분포를 갖는다는 것은 주지의 사실이다. 그러므로 이 시료고분자를 균일한 조성으로 구분하여 분별하는데는 고분자용액의 열역학적 특성때문에 분자량분포와 독립적으로 조성의 차이만으로 분별한다는 것은 원리적으로 매우 곤란하다. 최근 Teramachi<sup>11,12</sup>들에 의해 cross fractionation법 즉 우선 분자량의 차에 따라 분별하고 다음에 그 각 분별 부분을 조성의 차에 따라 분별하는 분리방법이 보고된 바 있으나 이 방법은 대단히 많은 시간을 소비해야 하는 큰 단점이 있다. 이러한 곤란을 TLC의 적용으로 극복이 가능하다.

Inagaki<sup>13</sup>들에 의해 처음으로 styrene-methyl acrylate random 공중합체의 조성분포가 TLC 흡착원리에 의해 결정되고 되었다. Styrene-methyl acrylate 공중합체를 0.25mm 두께의 silica gel 박층상에서 chloroform과 ethyl acetate를 전개용매로 하여 연속용매조성변화법, CGD법 (concentration gradient development)에 의해 전개할 때 분자량의 불균일성에는 거의 영향을 받지 않고 Rf의 값이 화학적조성에만 의존하여 분리가 가능하였다. Fig. 1은 ST-content와 Rf의 관계를 나타내는 곡선으로 위의 실험에서 조성분포의 결정에 사용된 검정곡선이다. 이 검정곡선을 얻기 위해서 사용되는 시료공중합체는 중합초기에 생성된 공중합체로 거의 균일한 조성으로 구성되어 있다.

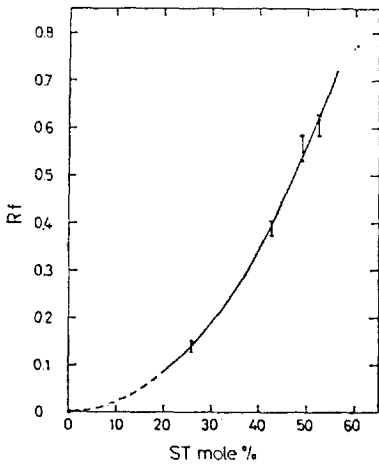


Figure 1. Composition dependence of Rf values.

필자<sup>14</sup>는 styrene-acrylonitrile 공중합체에 대해 전개용매로 tetrachloroethane+tetrahydrofuran을 사용하여 CGD법에 의해 0.9mm의 적영봉의 표면에 75 $\mu$ m의 두께로 silica gel이 도장된 봉상에서 위에서 설명한 TLC 원리에 따라 분리하고 TLC/FID 장치에서 scanning하여 정량한 결과로부터 조성분포를 결정하였다.

이와같은 TLC 분리법에 의한 공중합체의 화학조성분포의 결정은 극성모노머와 비극성모노머로 구성된 공중합체시료에 대해서 용이하게 이루어질 수 있다.

### 3. 2. Graft 공중합체의 분리

일반적으로 graft 공중합반응은 불균일계에서 진행되는 경우가 많으며 보통 고체의 중합체에 모노머를 graft 반응시킨다. 반응이 완료되면 crude product를 꺼내어 side chain polymer의 용매를 사용해서 graft 반응에 참여하지 않고 생성된 attendant homopolymer를 추출 제거시키고, 건조시킨 다음 mother polymer의 중량증가율을 구하여 graft%라고 한다. 그러나 이와같은 처리조작만으로서 homopolymer의 전부가 분리제거될 수 있느냐 하는데는 많은 의문이 남게 된다. 왜냐하면 mother polymer의 matrix 내에서 생성된 homopolymer가 분자간의 entanglement 및 기타 이유로 용출되어 분리되지 못할 가능성이 매우 크다. 그러므로 위와 같은 조작만으로 구한 graft율은 절보기 graft율이라고밖에 말할 수 없으며, 이렇게 불완전한 분리로 얻은 결과를 가지고 graft 반응의 기구나 동력학 또는 graft 생성물의 물성에 대해서 논하는 것은 무가치한 것이 될 것이다.

최근, 필자들<sup>61, 17</sup>은 graft%를 결정하는데 TLC법의 적용을 시도하였다. 간단히 설명하면, cellulose에 styrene을 Co<sup>60</sup> gamma-ray 조사로 graft 반응시켜 얻어진 graft product를 boiling benzene으로 추출시킨 후 다음과 같은 두가지 TLC 분리법에 의해 true percent grafting을 구하였다.

그 첫째는 가수분해에 의해 graft product 중의 cellulose chain만을 절단시킨 후 얻은 polystyrene(PS)을 attendant PS과 graft된 PS(말단에 glucose 잔기를 함유)으로 분리하기 위해 benzene을 전개용매로 사용하여 TLC흡착원리에 따라 분리하면 TLC plate 상에 graft된 PS은 출발점에 잔유하고 attendant PS만이 용매선단으로 이동하여 분리된다. 이 크로마토그램을 정량화하여 true percent grafting을 산출했다<sup>18</sup>.

두번째 분리방법은 상기의 graft product를 아세틸화하여 cellulose chain을 cellulose triacetate(CTA)로 만들어 graft product를 chloroform용매를 사용해서 용액으로 만든 다음 ungrafted

CTA, CTA-g-PS, attendant PS 으로 분리하여 얻은 크로마토그램을 정량화했다. 이 분리는 primary solvent 로 chloroform+dioxane(3:7)의 혼합용매와 secondary solvent 로 chloroform 을 전개제로 하여 stepwise 전개법에 의해 성취되었다(Fig. 2).

Fig. 2에서 GA5-20은 아세틸화된 graft product 시료인데 출발점에 남아있는 반점은 미반응의 CTA, 5cm의 거리에 있는 반점은 CTA-g-PS, 10cm의 용매선단에 있는 반점은 attendant PS 의 3 성분으로 분리되었음을 나타낸다.

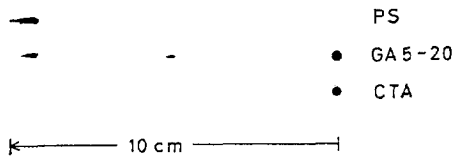


Figure 2. Chromatogram obtained for sample GA 5-20 with stepwise development. Binary of chloroform+dioxane(3:7 by volume) was employed for the primary development (to 5cm) and chloroform single solvent for the secondary one (to 10cm) as developer.

최근 정기현<sup>19</sup>은 gamma-ray 에 의해 atactic polypropylene (APP)에 styrene 을 graft 반응시켜 얻은 product 로부터 미반응의 APP 를 분리하는데 TLC 법을 이용하였다.

### 3.3 Telechelic Prepolymer 의 관능기 분포의 결정

액상고무의 주연쇄는 대부분 비극성인 butadiene 으로 구성되어 있고 말단에 극성이 높은 관능기를 갖고 있다. 이 액상고무는 공업적으로 많은 용도를 갖고 있는데 실제 사용상에 있어서 가장 중요한 인자는 분자량 및 분자량분포와 더불어 관능기분포(functionality distribution)이다. 관능기분포를 결정하는데 GPC 법<sup>20,21</sup> 등 많은 연구가 보고되었으나 만족스런 결과가 드물다.

필자<sup>22</sup>들은 액상고무의 관능기분포를 결정하는데 TLC 법을 적용하여, 전개용매로서 CCl<sub>4</sub>+

THF(100:1 용적비)의 binary solvent 를 사용해서 3 성분(no functionality, mono-, difunctionality)으로 분리, 정량화를 성취했다. Fig. 3에서 G-1 시료는 말단에 OH기를 갖은 액상고무 시료인데 출발점의 반점은 difunctionality, 중간 반점은 monofunctionality, 용매선단의 반점은 B-1, B-2의 시료와 같이 no functionality의 성분으로 확인되었다.

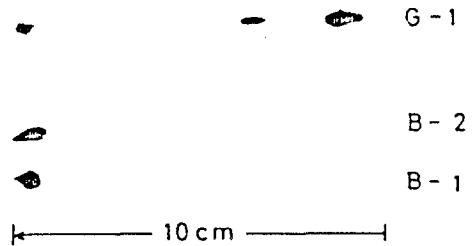


Figure 3. TLC chromatograms obtained with CCl<sub>4</sub>-THF (100:1 by volume) for B-series and G-1 samples. Origin at bottom; solvent front at top.

### 3.4. 모노머 배열 양식의 차이에 의한 분리

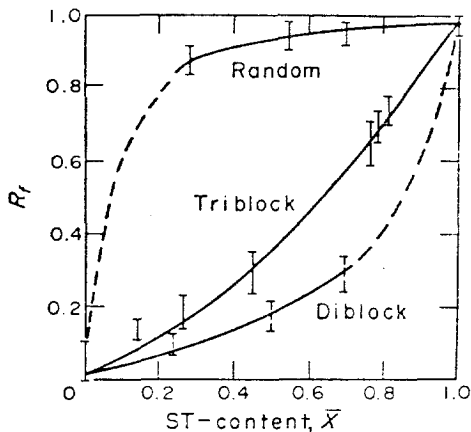
TLC 법에 의해 달성된 좀더 고도의 분리결과로서 화학조성은 같으나 모노머의 배열양식이 다른 공중합체시료의 분리전개가 가능하다.

최근 이온중합법의 발전으로 styrenemethyl methacrylate 공중합체를 3가지의 다른 모노머 배열양식을 갖는 시료 즉 block형, random형, alternating형의 공중합체로 모두 50:50의 화학조정으로 합성하는 것이 가능하다. 이들 3종류의 시료를 chloroform 과 ethyl acetate 를 전개용매로 하여 CGD 방법에 의해 동시전개를 하였을 때 Table 1<sup>23</sup>에서 보는 바와 같이 block형은 출발점 ( $R_f=0$ )에 머무르고, random형과 alternating형은 이동하는데  $R_f$ 의 값이 다르다.

다음은 ST-MMA 공중합체에 있어서 random형, diblock형, triblock형의 3가지 모노머 배열양식이 다른 시료를 2-butanone + CCl<sub>4</sub>전개용매로 분리했을 때 Fig. 4<sup>24</sup>와 같이 같은 화학조성을 갖고 있어도 모노머 배열 양식에 따라  $R_f$  값이 다르다.

**Table I.** Influence of Monomeric Arrangements of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymers upon  $R_f$  Values (Developer: Chloroform and Ethyl Acetate).

Structure	$[\eta]$ (dl/g)	ST mole%	$R_f$
Statistical	0.87	49.1	0.52
Salternating	0.95	49.5	0.25
Block	0.91	49.6	0



**Figure 4.** Dependence of  $R_f$  on styrene content found for SM-block and random copolymers by TLC using binary 2-butanone +  $\text{CCl}_4$  as developer.

위의 결과는 중합체연쇄의 일차구조의 결정에 매우 중요하다. 이 분리현상은 중합체연쇄가 규칙바르게 loop 상태로 고정상에 흡착되어 중합체연쇄의 국부적 분자특성에 의한 흡착에너지의 차이에 따른 이동속도의 차이로서 TLC 분리의 기구를 이해하는 관점에서 매우 중요하다.

### 3.5. 입체규칙성 고분자의 분리

TLC 법에 의해 달성된 또 하나의 흥미로운 고도의 분리결과는 polybutadiene의 3가지 이성체 즉, cis-1,4형, trans-1,4형, 1,2-vinyl형을  $\text{CCl}_4$ , amyl chloride의 각 single solvent로 전개할 때 Table II에서 볼 수 있는 바와 같이 입체구조의 차이에 따라 전개이동거리  $R_f$  값이 다르게 분리가 이루어졌다.

이 결과는 미세구조의 차이에 따라 고분자의 분리가 가능하다는 것을 시사해주는 것으로서 매우 흥미로운 결과이다.

**Table II.** Results on TLC Developments of Poly Butadiene Samples

Polymer Sample	$R_f^a$	
	$\text{CCl}_4$	Amyl Chloride
cis-1,4	0 <sup>b</sup>	1
trans-1,4	0.8~0.9	0
1,2-vinyl	1	1

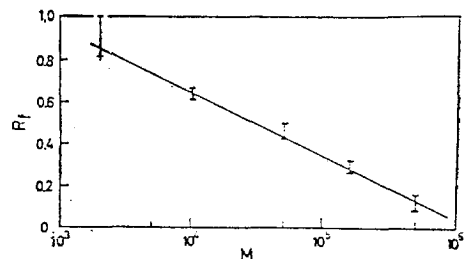
<sup>a</sup> Highly activated silica gel thin layers were used.

<sup>b</sup> Slightly tailing upward from the starting point.

### 3.6. TLC에 의한 분자량 분포 측정

앞의 2.2절에서 설명한 바와 같이 TLC에 의해 분자량 분별을 하는 원리는 시료 고분자에 대한 전개용매의 열역학적성질을 고려하여 상분리 과정이 전개과정중에 일어나도록 하는 것이라는 사실이 실험결과로 확실해 졌다.

Kamiya<sup>26</sup>들은 피상중합에 의해 얻은 polystyrene을 시료로 사용하고, 이때 표준시료 PS은 5종류의 단분산중합체를 미지의 시료와 함께 모든 중합체들이  $0 < R_f < 1$ 의 범위로 이동하도록 하기 위해서 전개제로 benzene, butanone, acetone, ethanol(5:3:6:4)을 CGD 방법으로 전개하였을 때 얻은 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같이  $R_f$ 와 분자량(M)의 관계곡선은 직선을 나타내고 있다. 분자량분포를 결정하는데는 위의 CGD 방법으로 전개분리하여 얻은 크로마토그램상의 시료농도와 발색시킨 크로마토그램을



**Figure 5.** Semilogarithmic plot of  $R_f$  against  $M$  constructed with samples, P-002, P-010, P-050, P-160, and P-500.

고감도의 film 으로 촬영한 film 의 blackness 와의 상대관계를 이용하여 실시되었다. 이렇게 해서 얻은 분자량분포와 GPC로부터 구한 결과를 Fig. 6에 비교하여 나타내었다. Figure에서 볼 수 있는 바와 같이 PS의 동일시료에 대해서 TLC에 의해 결정된 분자량분포는 GPC에 의해 구한 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

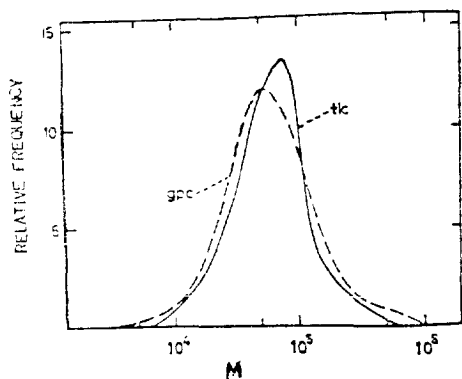


Figure 6. Comparison of the molecular weight distribution curve for sample P-W deduced from the TLC experiment with that from the GPC experiment.

#### 引用 文 獻

1. J. C. Moore, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 835(1964).
2. S. Onogi, T. Masuda and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109(1970), T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue and S. Onogi, *ibid.*, **3**, 116(1970).
3. F. Kollinsky and G. Market, *Makromol. Chem.*, **121**, 117 (1969).
4. H. Inagaki, "Thin Layer Chromatography" in Fractionation of Synthetic Polymers, L. H. Tung, Ed., Marcel Dekker, N. Y., 1977.
5. H. Inagaki, *Advances in Polymer Science*, **24**, 189(1977).
6. E. Stahl, "Thin-Layer Chromatography" 2nd Ed, Springer-Verlag, N. Y., (1973).
7. L. R. Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", Marcel Dekker, N. Y., (1968).
8. P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., (1953).
9. N. Donkai and H. Inagaki, *J. Chromatography*, **71**, 473(1972).
10. B. G. Belenkii and E. S. Gankina, *Ibid*, **53**, 3(1970).
11. S. Teramachi and Y. kato, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A4**, 1785 (1970).
12. S. Teramachi and T. Fukao, *Polymer J.* **6**, 532 (1974).
13. H. Inagaki, H. Matsuda and F. Kamiya, *Macromolecules*, **1**, 520 (1968).
14. T. I. Min, *Polymer (Korea)*, **2**, 146(1978).
15. I. Sakurada, *Nippon Kagakusen-i Koen Shu*, **27**, 51 (1970).
16. T. I. Min, *Ph. D. Thesis*, Kyoto Univ., 1977.
17. T. I. Min and H. Inagaki, *Polymer (England)*, in press.
18. T. Taga and H. Inagaki, *Angew. Makromol. Chem.*, **33**, 129 (1973).
19. K. H. Chung, T. M. Baik, Y. J. Kim and H. C. Pyun, *Polymer (Korea)*, **3**, 391 (1979).
20. J. N. Anderson, S. K. Baczek, H. E. Adams and L. E. Vescelius, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1238 (1976).
21. S. K. Baczek, J. N. Anderson and H. E. Adams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2269(1975).
22. T. I. Min, T. Miyamoto and H. Inagaki, *Rubber. Chem. Technology*, **50**, 63 (1977).
23. F. Kamiya, H. Matsuda and H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **125**, 286 (1969).
24. T. Kotaka, T. Uda, T. Fukud-Tanaka and H. Inagaki, *Makromol. Chem.* **176**, 1273 (1975).
25. N. Donkai, N. Murayama, T. Miyamoto and H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **175**, 187 (1974).
26. F. Kamiya, H. Matsuda and H. Inagaki, *Polymer, J.*, **1**, 518 (1970).