

Styrene-Sodium Carboxymethyl Cellulose(CMC)의 유화 그라프트중합 및 Kaolin 현탁계에서의 그라프트 중합체의 응집 특성

1. Styrene - CMC의 유화 그라프트 중합

박 천 옥 · 신 춘 환
부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1987년 6월 8일 접수)

Emulsion Graft Polymerization of Styrene onto Sodium Carboxymethyl Cellulose(CMC) and Flocculation Characteristics of Graft Polymer in Kaolin Suspension.

1. Emulsion Graft Polymerization of Styrene onto CMC

Tchun-Wook Park and Choon-Whan Shin

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ., Pusan, 607, Korea.

(Received June 8, 1987)

요 약 : Cellulose 유도체인 CMC에 sodium laurylsulfate를 유화제로 사용하고 potassium persulfate / sodium thiosulfate의 산화-환원 조건으로 styrene을 유화 그라프트 공중합시켰으며 각 반응조건이 그라프트 중합에 미치는 영향을 고찰하였다. 이때 CMC가 유화제로 된 micelle 입자 외각에 흡착 배향된 정도 및 흡착된 층의 두께 등에 의존함을 알 수 있었으며 유화제 존재 하의 반응조건에서 높은 그라프팅 효율을 나타내었다. 그리고 CMC-styrene 의 system에서의 유도기간은 모노머 농도에 관계없이 약 30분 정도로 나타났으며 초기 그라프팅의 시간에 따른 변화와 초기 모노머 농도와의 상관관계는 $dG_0/dt=2.27 \times [M_0]^{0.71}$ 임이 밝혀졌다.

Abstract : Emulsion graft polymerizations of styrene onto CMC were carried out in aqueous phase with sodium laurylsulfate as emulsifier. The polymerizations were initiated by redox system of potassium persulfate / sodium thiosulfate. The effects on the CMC conversion, monomer conversion, grafting, and grafting efficiency were observed by varying CMC concentration, monomer concentration, initiator concentration, reaction temperature and reaction time. In this experimental system, induction period was slightly affected by monomer concentration, being about 30 min. The relationship between initial rate of grafting (dG_0/dt) and initial concentration of monomer ($[M_0]$) was obtained as follows : $dG_0/dt=2.27 \times [M_0]^{0.71}$.

서 론

수용성 고분자는 천연에서 얻을 수 있는 protein, gelatin, cellulose, chitosan, alginates, starch 등의 천연고분자와 polyvinylalcohol, polyacrylamide, polyethyleneoxide 등의 합성고분자로 나눌 수 있으며 이들 고분자들에 대한 개질방법 및 합성방법에 관해서 많은 연구가 발표된 바 있다.¹⁻³ 또한 이들은 용매로서 물을 사용할 수 있다는 큰 장점을 지니고 있어 종이 표면처리, 섬유, 세제, 수처리제, 페인트 및 의약품 제조 공업등에 크게 기여하고 있다.⁴⁻⁶ 특히 수처리 면에서의 수용성 고분자는 자연정화 능력 이상의 폐기물을 인공적으로 처리할 필요가 있어 응집체의 형태로 많이 사용되고 있다.

수용성 고분자응집체는 종래의 무기응집제에 비해 폐수 성상에 적응하는 관능기를 적절하게 도입하여 분말화한 합성고분자가 주종을 이루고 있다.⁷⁻⁹ 본 실험은 cellulose 유도체인 CMC 를 골격고분자로 사용하고 비 수용성인 styrene을 그래프팅시켜 고분자 콜로이드를 형성할 수 있도록 하여 응집능력을 향상시키고자 하는데 목적을 두고 있다. 천연고분자들 중에서 cellulose는 다른 고분자에 비해 반응성이 큰 수산기를 많이 함유하고 있기 때문에 methylcellulose, CMC, hydroxyethylcellulose 등 다양한 유도체를 형성할 수 있으며^{10,11} 그 중 CMC는 가장 널리 사용되고 있는 수용성 cellulose 유도체의 하나이다. 특히 CMC는 모노머의 반응을 강하게 억제하거나 금지시키는 리그린 성분을 함유하고 있지않기 때문에¹² 그래프트 중합의 골격고분자 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

그래프트 중합의 개시방법은 화학적으로 radical을 생성시키는 potassium persulfate (KPS)-sodium thiosulfate (STS)의 산화 환원계를 적용하였고 유화제는 sodium laurylsulfate (NaLS)를 사용하여 그래프트 효율을 높이고자 하였다.¹³ 또한 CMC의 농도, 모노머의 농도, 개시제의 농도, 반응시

간 및 반응 온도 등을 변화시켜 그래프트 중합에 미치는 각각의 영향을 고찰하였으며 모노머 농도에 따른 초기 그래프트 중합속도와 모노머 농도와의 관계를 고찰하였다.

실 험

시 약

골격 고분자인 CMC는 일본 Junsei사의 화학용 특급시약을 그대로 사용하였으며 styrene은 일본 Hayashi사의 1급시약을 NaOH 5% 용액으로 3회 세척하여 중합금지제를 제거한 다음 증류수로 알칼리 성분을 완전히 제거하고 냉장고에 보관하여 사용 직전에 질소 기류하에서 감압증류 ($41.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 17mm Hg)하여 사용하였다.¹⁴ KPS 및 potassium iodide (KI)는 일본 Hayashi사의 1급 시약을 그대로 사용하였고 NaLS는 methanol에 재결정시킨 후 ethylether로 추출하여 사용하였으며¹³ STS는 Ishizu사의 1급시약을 그대로 사용하였다.

CMC의 분자량 측정¹⁵

점도법에 의한 CMC의 분자량 측정은 아래의 Huggins 및 Kraemer식을 이용하여 0.1M-NaCl 용액에서 CMC를 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.4 wt%의 농도로 변화시켜 CANNON No 75 점도계로서 비점성도와 상대점성도를 구하고 η_{sp}/C 대 C , $\ln \eta_r / C$ 대 C 의 관계에서 얻은 고유점성도를 Mark-Houwink 상수와 함께 $[\eta] = kM^a$ 식에 대입하여 점도평균분자량을 구하였다.

$$\text{Huggins equation: } \eta_{sp} / C = [\eta] + k' [\eta]^2 C \quad (1)$$

$$\text{Kraemer equation: } (\ln \eta_r) / C = [\eta] - k'' [\eta]^2 C \quad (2)$$

이와 같은 방법으로 얻은 점도평균분자량은 약 120,000이었으며 Fig. 1 과 Table 1 에 고유 점성도 및 Mark-Houwink 상수를 각각 나타내었다.

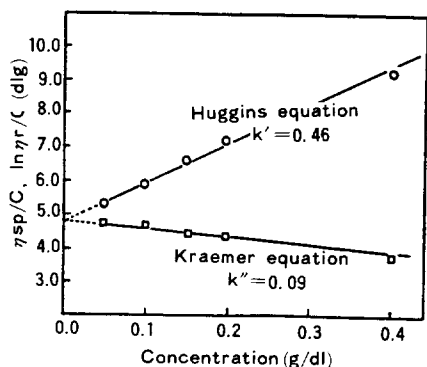


Fig. 1. Correlation for viscosity of dilute solutions for CMC-0.1M NaCl system at 25°C.

Table 1. Relationship Between Intrinsic Viscosity and Molecular Weight of CMC

NaCl molarity	$[\eta]$, dl/g
0.1	$1.23 \times 10^{-4} M^{0.50}$
0.01	$6.46 \times 10^{-6} M^{1.20}$
0.001	$1.00 \times 10^{-6} M^{1.40}$

Fig. 1에서와 같이 $k' = 0.46$, $k'' = 0.55$ 로서 (1)식과 (2)식을 연립한 다음 관계식의 $k' + k'' = 0.5$ 와는 약간의 오차를 보이고 있는 것은 고분자용액이 점도계의 모세관벽에 흡착하여 생긴 실험상의 오차로 생각된다. 여기서, η_{sp} 는 비점도성도, η_r 는 상대점성도, C는 CMC의 농도, k' 및 k'' 는 상수이다.

$$[\eta] = \sqrt{2} / C \sqrt{\eta_{sp} + \ln \eta_r} \quad (3)$$

CMC의 DS 측정¹⁶

Cellulose 유도체인 CMC는 cellulose의 2,3,6번 탄소에 위치하고 있는 수산기의 치환정도를 DS(degree of substitution)로 표시하고 있다. 본 실험에서는 ASTM D 1439-63T에 명기한 방법에 따라 ethanol로 처리한 CMC를 diphenylamine으로 적정하고 0.5N-HCl 용액으로 과잉의 NaOH 양을 측정하여 DS=0.72를 얻었다.

유화 그래프트 중합과 그래프트 중합체의 분리, 확인 및 가수분해

교반 motor가 부착된 4구 flask에 일정량의 CMC를 넣고 완전히 용해시킨 후 유화제를 넣어 유화시키고 질소가스로 공기를 치환한 다음 styrene을 가하고 일정온도에 이르러 개시제를 가하여 일정시간 중합한 후(1) 중합체를 약 500ml의 methanol에 침전시켜 HCl로 pH를 2-3에 맞추어 약 30분 동안 방치하고 여과시킨다. 여과된 침전물을 50% MeOH 수용액으로 3회 세척한 후 soxhlet 추출기에서 24시간 환류시켜 잔존하는 NaLS를 제거한다. 다시 20% KI 수용액과 전체양에 대한 20% MeOH 용액으로 미반응 CMC를 추출하고 추출액에 다량의 MeOH를 가하여 더 이상의 CMC가 석출되지 않을 때까지 실시하였으며 회수한 CMC의 Infrared spectroscopy에 의한 조사 결과 그래프트 중합체 및 styrene의 단일중합체의 혼입이 없음을 확인할 수 있었다. 총 분리된 침전물을 여과하여 50°C에서 2시간 동안 감압 건조시키고 그 무게는 그래프트 중합체와 styrene 단일중합체의 무게로 하였다.

(2) 앞의 과정을 거친 후 100ml의 증류수에 침전물을 분산시키고 acetone 200ml를 서서히 가하여 4시간 phase inversion시켜 soxhlet 추출을 용이하게 하였으며 styrene 단일중합체는 benzene으로 72시간 동안 soxhlet 추출기에서 환류시켜 제거하고 잔유물을 50°C에서 2시간 동안 건조시켜 그 무게를 그래프트 중합체의 무게로 하였다. 그래프트 중합체를 IR spectroscopy로 확인한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여기서 그래프트 중합체는 CMC의 -OH 흡수띠가 3400 cm^{-1} 부근에서, -COO-가 1640^{-1} 에서, -CO가 $1150 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나며 styrene의 비닐기의 -OH 흡수띠가 $3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ 에서, 방향족의 -CH 흡수띠가 3050 cm^{-1} 에서 신축진동, 755 cm^{-1} 및 700 cm^{-1} 에서 변의 각 진동으로 나타남을 볼 수 있다. (3) CMC는 소량의 진한 농도의 산 및 다량의 약한농도의 산에 의해 가부분해가 쉽게 일어나기 때문에¹⁷

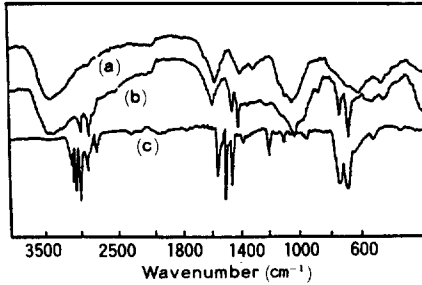


Fig. 2. IR spectra of CMC(a), graft polymer(b), and grafted styrene(c).

본 실험에서는 2N-H₂SO₄ 용액으로 24시간 동안 가열시키면서 가수분해를 실시하였다. 가수분해 후 여과하고 그 잔사는 증류수로 3회 세척하여 50℃에서 2시간 동안 건조시켜 그 무게를 그라프트 styrene의 무게로 보았으며 IR spectrosocopy로 확인하였다.

용어의 정의

$$\text{CMC conversion}(\%) = \frac{\text{g-CMC}(g)}{\text{initial CMC}(g)} \times 100$$

$$\text{styrene conversion}(\%) =$$

$$\frac{\text{g-St}(g) + \text{homo PS}(g)}{\text{initial St}(g)} \times 100$$

$$\text{percent grafting}(\%) = \frac{\text{g-St}(g)}{\text{initial CMC}(g)} \times 100$$

$$\text{grafting efficiency}(\%) =$$

$$\frac{\text{g-St}(g)}{\text{g-St}(g) + \text{homo PS}(g)} \times 100$$

결과 및 고찰

끌적고분자인 CMC에 모노머로 styrene를 사용한 그라프트 중합에서 각 인자들의 영향을 관찰하기 위해 유화제의 양, CMC 농도, 모노머농도, 중합온도 및 중합시간을 변화시켰으며 CMC 전환율, styrene 전환율, 그라프팅, 그라프팅효율과의

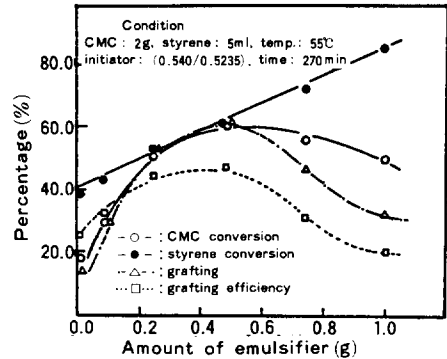


Fig. 3. Effect of emulsifier concentration on the CMC conversion, styrene conversion, grafting, and grafting efficiency.

관계를 고찰하였다.

유화제 농도가 그라프트 중합에 미치는 영향

Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 유화제 첨가량에 따라 0.5g까지는 CMC 전환율, 그라프팅 및 그라프팅 효율 등이 증가하는 경향을 나타내지만 그 이상에서는 감소하는 경향을 보인다. 즉 유화제로 인하여 micelle이 형성되며 이 micelle 내부에는 모노머가 유화되어 존재하고 외부에는 CMC가 흡착 배향하게 된다. 이때 유화제 양이 적으면 구상의 micelle이 형성될 것이며 micelle 내부의 styrene과의 complex 형성이 용이하게 된다. 유화제 양이 많으면 봉상의 micelle이 형성되어 CMC 층에 확산할 수 있는 styrene의 양은 상대적으로 작아짐을 알 수 있다. 이상과 같이 CMC는 모노머 및 유화제와 complex를 형성하여 활성화되는 것으로 믿어진다. 유화제 양이 증가하여 0.5g 이상일 때는 생성되는 micelle의 수가 많아지는 반면 일정한 모노머 양에서는 각 micelle에 유화되는 모노머 양이 적으며 경우에 따라서는 모노머를 유화하지 않은 micelle도 생길 것이다. 그러므로 이와같은 micelle에 흡착 배향된 CMC는 입자 내부에서 모노머의 확산공급을 받기가 어렵게되어 CMC의 전환율이 낮아지고 상대적으로 그라프트된 styrene의 양도 적어진다. 또한 micelle의 수가 많아짐에 따라 micelle외각에 흡착되는

CMC층의 두께가 얇아지게되어 개시제에 의해 생성된 radical의 micelle속으로의 확산이 용이하게 되므로 styrene 단일중합체의 생성이 급격히 증가하게 된다.

이것이 그래프트된 styrene양의 감소에도 불구하고 오히려 styrene 전환율을 증가시키는 원인이 된다.

그래프팅 효율은 styrene의 단일중합체의 생성이 많아지는 유화제 0.5g이상에서는 감소하는 경향을 보이게된다.

CMC의 농도가 그래프트 중합에 미치는 영향

Fig. 4에서 보면 CMC의 양이 2.0g 까지는 모든 전환율 및 효율이 증가하지만 그 이상에서는 감소하는 경향을 보인다. 즉 CMC의 양이 2.0g 보다 적을 때는 micelle 표면에 흡착 배향하는 CMC의 층이 얇아 micelle 내부에 존재하는 모노머의 확산에 의해 CMC층의 반응 활성점이 증가하게되어 CMC 전환율 및 그래프팅은 증가하게 되며 점차 CMC의 양이 많아짐과 동시에 외각의 CMC층이 두꺼워져 모노머의 확산이 용이하지 못하게 되어 CMC 전환율 및 그래프팅은 감소하게 된다. 이렇게 되면 micelle 내부에서 styrene 단일중합체의 형성에는 별 변동이 없으나 그래프트된 styrene 양의 감소에 의해 그래프팅 효율은 감소하게 됨을 알 수 있다.

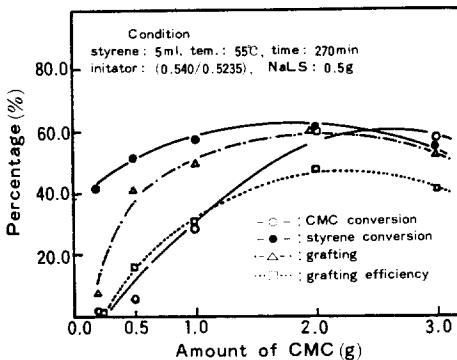


Fig. 4. Effect of CMC concentration on the CMC conversion, styrene conversion, grafting, and grafting efficiency.

모노머 농도가 그래프트 중합에 미치는 영향

Fig. 5에서 처럼 농도가 5.0ml까지는 모노머 양이 증가함에 따라 micelle내부의 모노머의 유동성이 증가하여 CMC층에 흡착가능한 모노머 양이 많아지기 때문에 CMC전환율 등이 증가하지만 더 이상의 모노머 농도에서는 유화 가능한 양 이상이 되어 모노머 액적이 형성되기 때문에 거의 일정한 CMC 전환율을 보이고 있다. 한편 많은 양의 styrene으로 인하여 CMC층에 그래프트된 styrene의 양이 증가하게 되어 그래프팅은 증가하지만 styrene 단일중합체의 증가량이 크지 않기 때문에 styrene 전환율은 거의 증가하지 않은 것을 볼수 있으며 그래프팅 효율 역시 styrene 30ml까지는 상승하지만 그 이상에서는 styrene 단일중합체의 증가에 따라 감소한다.

개시제가 그래프트중합에 미치는 영향

용액중합이나 유화중합에서 비닐모노머를 사용했을 경우 polystyryl radical의 재결합이 반응을 종결시키는 것으로 알려져 있다.^{17,18} 이때 polystyryl radical의 재결합이 일어난다는 것으로 그래프트 중합체 radical간의 상호작용이 정지반응을 지배한다고 볼 수 있다. 즉 그래프트 중합체 radical간의 정지반응 형태는 styrene과 성장하고 있는 그래프트 중합체 사슬간의 상호작용이 아주 커서 CMC 분질의 안전성에 기여할 것이다.

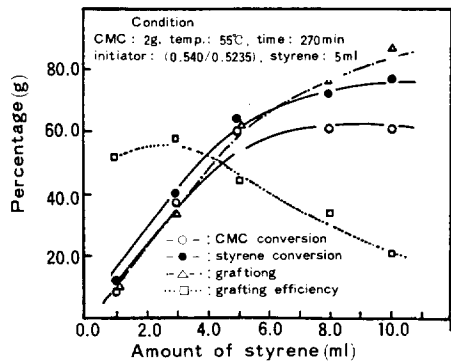
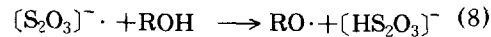
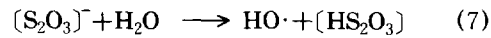
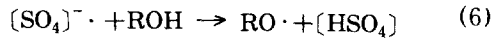
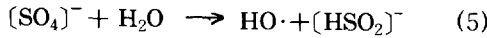
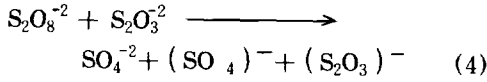
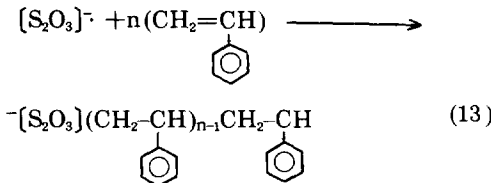
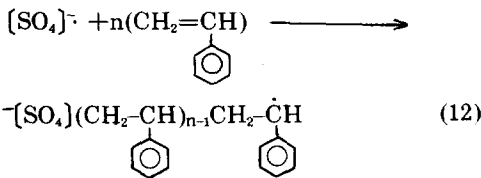
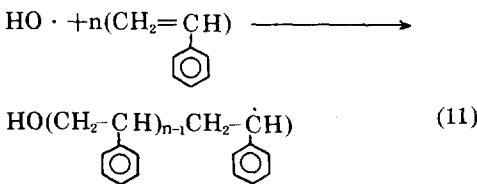
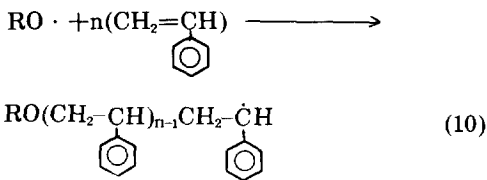


Fig. 5. Effect of monomer concentration on the CMC conversion, styrene conversion, grafting, and grafting efficiency.

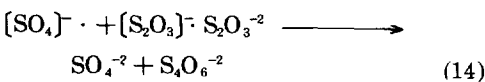
본 실험에 사용한 KPS/STS의 산화환원제에 대한 반응 메카니즘은 다음과 같다.



여기서 반응계 내에 모노머가 존재하면



반응계 내에 모노머가 존재하지 않으면



여기서 ROH는 CMC를 나타내었다.

Fig. 6에서 보면 CMC 전환율 및 그래프팅은

개시제의 양이 (0.540/0.5235)g까지는 점차 증가하지만 그 이상에서는 감소하는 경향을 보인다. 즉 개시제 양이 증가함에 따라 CMC사슬의 절단이 점차 많아져 styrene의 흡착고정성이 작아진다. 그러므로 그래프팅은 감소하고 수용액층에 생성된 이동확산이 빠른 radical이 급격히 증가하여 micelle 내부로 확산되어 단일중합체의 양이 증가하고 그래프팅된 styrene의 쇄장이 많은 양의 radical에 의해 짧아져서 그래프팅 효율이 감소한다. 또한 styrene 단일중합체의 급격한 증가에 의해 styrene 전환율은 증가하는 경향을 보이고 있다.

반응온도가 그래프트 중합에 미치는 영향

아래 Fig. 7에서와 같이 CMC 전환율 및 그래프팅효율은 55°C에서 최대치를 나타내고 있다. 즉 55°C이상의 온도에서는 CMC의 용액내에서의 분자운동이 아주 활발하게되어 micelle 외부에 배향할 수 있는 CMC의 배향성이 저하되기 때문에 styrene과의 complex 형성이 용이하지 못하게 되어 그래프팅이 감소하게 된다. 또한 온도가 높으면 radical이 많아지고 micelle 최외각에 형성된 저분자량의 CMC분자는 교반에 의해 용액층으로 분산하게 되어 그래프팅 효율이 감소하게 되며 용액중에서의 모노머와 개시제와의 상호작용에 의한 styrene 단일중합체 및 얇은 CMC층을 통

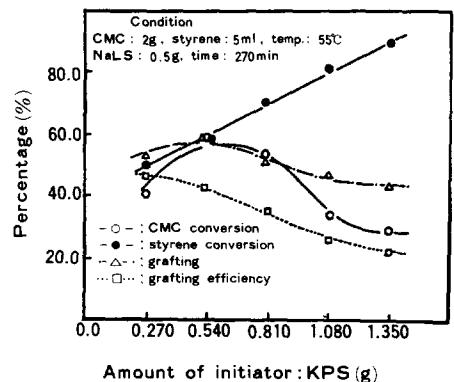


Fig. 6. Effect of initiator concentration on the CMC conversion, styrene conversion, grafting, and grafting efficiency.

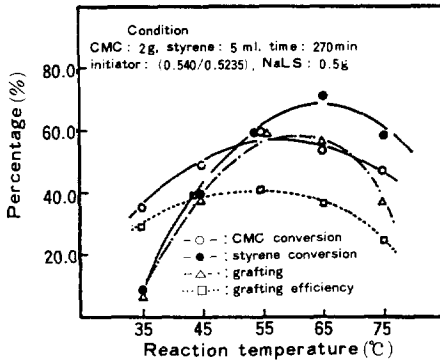


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the CMC conversion, styrene conversion, grafting, and grafting efficiency.

해 micelle내부로 확산해 들어온 radical에 의한입자내의 styrene 단일중합체의 양은 점차 많아지게 되어 그래프팅효율을 감소시키는 원인이 된다. 반응시간이 그래프팅 중합에 미치는 영향

반응시간은 60분에서 450분까지 변화시켰으며 또한 모노머양을 각각 변화시켜 반응시간에 대한 그래프팅을 관찰하여 아래 Fig. 8, 9에 나타내었고 초기 모노머 농도, $[M_0]$ 에 대한 그래프팅의 변화를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 8.에서 보는 바와 같이 CMC 전환율 styrene 전환율 및 그래프팅 등은 270분 까지는 증가하지만 그 이상에서는 거의 같은 값을 나타내었다.

즉 일정한 유도기간을 거친 후의 반응에서 시간의 경과에 따라 흡착할 수 있는 만큼의 모노머가 그래프팅 styrene으로 전환하였기 때문에 CMC의 배향성은 증가하지만 모노머 확산의 속도가 점차 낮아져 감을 알 수 있으며 270분 이상에서는 CMC층에 흡착할 수 있는 모노머양이 더 이상 없는 것으로 간주된다. 또한 Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이 모노머 농도에 관계없이 약 30분간의 유도기간을 거친후 중합에 관여하는 현상을 볼 수 있다. 여기서 시간에 따른 초기 그래프팅의 변화와 초기 모노머 농도와의 관계는 $dG_0/dt = k[M_0]^a$ 의 식으로부터^{19,20} $\ln(dG_0/dt)$ 대 $\ln[M_0]$ 의 관계를 Fig. 10과 같이 나타내어 그 기울기와 절

Table 2. Effect of Monomer Concentration on the Initial Rate of Grafting

Initial concentration of monomer $M_0, \text{mole/l}$	Initial rate of grafting $dG_0/dt, \%/ \text{min}$
0.044	0.15
0.131	0.34
0.218	0.61
0.348	0.83
0.436	0.01

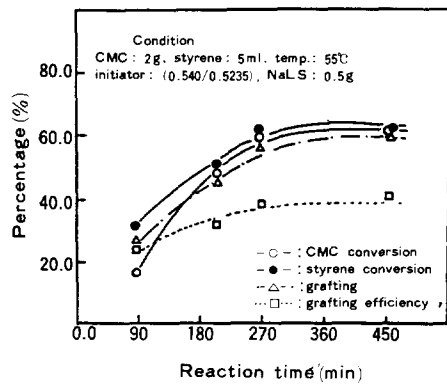


Fig. 8. Effect of reaction time on the CMC conversion, styrene conversion, grafting, and grafting efficiency.

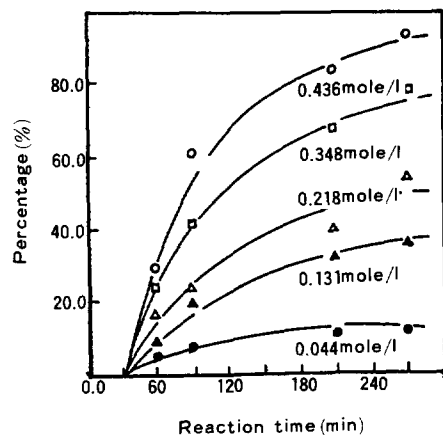


Fig. 9. Rate of grafting at various monomer concentration for 1.0% CMC solution. ○; 0.436 mol/l, □; 0.348 mole/l, △; 0.218 mole/l, ▲; 0.131 mole/l, ●; 0.044 mole/l.

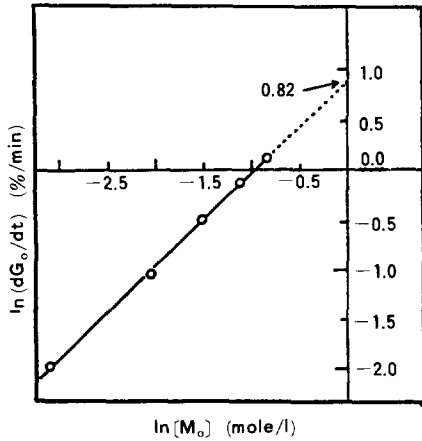


Fig. 10. $\ln(dG_0/dt)$ vs $\ln[M_0]$ for 1.0% CMC solution.

편으로부터 본 실험의 조건에서의 아래와 같은 식을 얻을 수 있었다.

$$dG_0/dt = 2.27 \times [M_0]^{0.71} \quad (15)$$

결 론

NaLS를 유화제로 사용하고 KPS/STS의 산화 환원계를 이용한 styrene의 CMC에의 유화 그래프트 중합을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 1)유화제를 사용했을 때가 사용하지 않았을 때 보다 그래프팅 효율이 좋은 것을 확인하였으며 2)골격고분자인 CMC의 농도가 높아지면 흡착배향이 잘 되지않아 그래프팅 효율은 오히려 감소하는 경향을 보였다 3)그리고 유도기간은 모노머농도에 관계없이 약 30분 정도로 나타났으며 4)초기 그래프팅의 시간에 따른 변화와 초기 모노머 농도와의 상관관계는 $dG_0/dt = 2.27 \times [M_0]^{0.71}$ 임이 밝혀졌다.

참 고 문 헌

1. S. Lenka and A. K. Tripathy, *J. Apply. Polym. Sci.*, **27**, 1859(1982).
2. M. H. El-Rafie et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2903(1976)
3. S. Misra et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4547

- (1982).
4. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymerization", John Wiley & Sons, Inc. 1976.
5. L. H. Spering, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **60**, 175(1977).
6. B. L. Browning, "The Chemistry of Wood" Chap 4, Robert E. Krieger publishing Co. Huntington, N. Y. 1975.
7. D. W. Osmond, B. Vincent, and F. A. Waite, *J. Colloid Interf. Sci.*, **42**, 262(1973).
8. B. Vincent, B. H. Bijsterbosch, and J. Lyklema, *ibid*, **37**, 171(1971).
9. P. R. Sperry, H. B. Hopfenberg, and N. C. Thomas, *ibid*, **82**, 63(1981)
10. A. J. Stamm, "Wood and cellulose science", Chap 4, The Ronald Press Co. N.Y. 1964.
11. N. M. Bikales, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Vol. 3, p 291-306, and p 520-539, John Wiley & Sons, Inc. 1965.
12. O. Y. Mansou, A. Nagaty, A. D. Beshay, and M. H. Nossier, *J. Polym. Sci.*, **42**, 262 (1973).
13. 井手文雄, 中野信太郎, 中野和夫, 高分子學會 (日), **26**, 575(1969).
14. D. D. Pervin, W. L. F. Armarego, and D. R. Pervin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, p 257, 1966.
15. M. V. Ram Mohan RAO, and M. Yaseen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2501(1986).
16. ASTM D 1439-63T(1963).
17. A. J. Stamm, "Wood and Cellulose Science", Chap. 18, The Ronald Press Co. N.Y. 1964.
18. J. C. Bevington, H. W. Melville, and R. P. Taylor, *J. Polym. Sci.*, **12**, 449(1954).
19. M. Negishi, K. Arai, and S. Okada, *J. Apply. Polym. Sci.*, **11**, 115(1967).
20. M. Negishi, K. Arai, and S. Okada, *ibid*, **11**, 2427(1967).