(昭和 45 年 5 月 19 日 受理)

アクリル酸・酢酸セルロースへのメタクリル
酸メチルのグラフト共重合*

東京大学工学部工業化学科 松崎 啓・中村 茂夫
塚本 治夫**

GRAFT COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE
ONTO CELLULOSE ACRYLATE ACETATE*

By Kei Matsuzaki, Shigeo Nakamura and Haruo Tsukamoto**

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan)

Cellulose acrylate acetate, which has double bonds in the side chain, was synthesized and methyl methacrylate was grafted onto the cellulose ester in the homogeneous systems using benzoyl peroxide as an initiator and dioxane or cyclohexanone as a solvent.

The following results were obtained :

1) Grafting efficiency was low and was 28.1 % at the most. The values at 80°C were larger than at 60°C. At 80°C the grafting in dioxane as a solvent resulted in a higher degree of grafting compared to that in cyclohexanone, but no difference was observed among solvents at 60°C.

2) The formation of homopolymer was larger at 80°C than at 60°C, and no difference was observed among solvents.

3) Although the reaction was carried out in the homogeneous systems, in which both the trunk polymer and the graft copolymer were dissolved, a number of grafted side chains per trunk polymer was less than unity irrespective of the reaction conditions. This is supposedly attributed to the difficulty of the attack on initiator and propagating polymer radicals on double bonds in the cellulose esters due to the steric hindrance of acetyl groups existing in the cellulose ester, and consequently the smaller reactivity of double bonds in this cellulose ester.

4) The graft copolymerization was also carried out using cellulose acetate instead of cellulose acrylate acetate under the same reaction conditions. Almost the same amount of homopolymer was obtained as in the case of cellulose acrylate acetate, but no graft copolymerization occurred. Accordingly, the double bond in acryloyl group was definitely involved in the reaction.

5) The grafted side chains could be perfectly isolated from the graft copolymers by hydrolyzing the trunk polymer for 12 hours at 105°C using a dioxane-HCl system which can dissolve both the graft copolymer and the side chain polymer.

** Present address : Central Research Laboratory, Oji Paper Co., Koto-ku, Tokyo, Japan

(Received May 19, 1970)

* この報文を「 α, β -不飽和カルボン酸・酢酸混合セルロースエステルの合成とその利用 (V)」"The Syntheses of α, β -Unsaturated Carboxylic-Acetic Mixed Cellulose Esters and Their Utilizations (V)" とする。

** 現在の所属 : 王子製紙総合研究所 (東京都江東区東雲 1 丁目 10-6)

1. 緒 言

セルロースの側鎖に二重結合を導入し、その反応性を利用してビニルモノマーをグラフト共重合させるとき、均一系でグラフト共重合を行なえば、不均一系でグラフト重合を行なう場合に比べて、開始剤ラジカルあるいは生長ポリマーラジカルのセルロース側鎖二重結合への攻撃がより容易になり、幹ポリマー 1 個当りにグラフトした枝ポリマーの数が多くなることが予想される。また一般に、このようなグラフト共重合体では、主鎖セルロースの加水分解による枝ポリマーの完全な分離が難しく、グラフト側鎖の重合度などについては、これまであまり報告されていない。

その理由としては、一般に加水分解が不均一系で行なわれるため、反応が完全には進行せず、未反応の不溶解残渣を生じ、枝ポリマーの回収率が低く、正確な結果が得られないためと考えられる。しかし、グラフトポリマー、枝ポリマーの両者を溶解する溶媒を用い、均一系で加水分解を行なえばこのような欠点は除かれ、グラフト側鎖の重合度について正確な知見が得られると思われる。

そこで側鎖に二重結合を有するセルロース誘導体として、既報^{1,2,3)}にしたがって、アクリル酸と酢酸の混合エステルを合成し、モノマーとしてメタクリル酸メチル(MMA)を用い、過酸化ベンゾイル(BPO)による均一系グラフト重合を行ない、グラフト率、グラフト効率におよぼす重合時間、温度、溶媒の影響について調べるとともに、均一系でグラフトコポリマー中のセルロース幹ポリマーの加水分解を行ない、得られた枝ポリマーの分子量を求め、さらにセルロース幹ポリマー 1 個当りにグラフトしている枝ポリマーの数を求めた。

2. 実 験

2.1 試 薬

リンターパルプ、アクリル酸、酢酸は既報²⁾と同じものを用いた。MMA および *o*-クレゾールの精製は前報³⁾と同様に、また無水トリフルオロ酢酸の合成も既報³⁾と同様に行なった。過酸化ベンゾイルは市販 1 級をそのまま使用した。ジオキサンは市販 1 級を金属ナトリウムを加えて長時間還流した後、精留した (bp: 101.5°C~102.0°C)。シクロヘキサノンは市販 1 級を重クロム酸の硫酸溶液(濃度約 5%)で処理し、水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、精留した (bp: 67.5~68.5°C/40~41 mmHg)。

2.2 アクリル酸・酢酸セルロースの合成

セルロースのアクリル酸・酢酸混合エステルはほぼ既

報¹⁾に準じ合成した。得られたセルロースエステルは、既報²⁾の方法にしたがって加水分解、水蒸気蒸留後、酸-アルカリ滴定および酸化還元滴定を行ない、そのアクリロイル基およびアセチル基の定量を行なった。アクリル酸-酢酸セルロースの分子量は *o*-クレゾールを溶媒として、ウベローデ型粘度計を用い、30°C で極限粘度を測定し、(1)式から粘度平均分子量を求めた。なおアクリル酸-酢酸セルロースの粘度定数については既発表の値がなく、三酢酸セルロースに対する値で代用した^{6,7)}。

$$[\eta] = 6.15 \times 10^{-5} M^{0.8} \quad (1)$$

また、アクリル酸・酢酸セルロースの赤外吸収スペクトルを KBr 錠剤法で測定した。

1) グラフト共重合

50 ml の溶媒を 100 ml の 4 つ口フラスコに入れ、乾燥窒素を 2 時間吹き込み、系を窒素で置換してから 0.4 g のセルロースエステルを加え、40°C でかくはんしながら溶解させた。セルロースエステルはジオキサンあるいはシクロヘキサノンに 15 分位で完全に溶解する。さらにしばらく窒素を流した後、BPO 0.245 g を加えて温度を 60°C または 80°C に保ち、かくはんしながら MMA 10 ml を加え、窒素気流中で均一系でグラフト共重合を行なった。反応終了後内容物を 1 l のメタノール中に投じてポリマーを沈殿させ、沈殿したポリマーを滷過し、さらにメタノールで洗浄してから、常温で恒量になるまで減圧乾燥した。なおメタノール沈殿物が乳濁状になるときは、遠心分離によってポリマーを回収した。得られたグラフトポリマーとホモポリマーの混合物は、トルエンでソックスレー抽出を行なって、ホモポリマーをグラフトポリマーから分離した。このグラフトコポリマー量と幹ポリマーである混合セルロースエステルとの重量差からグラフトした枝ポリマー量を求め、次式によってグラフト率およびグラフト効率を求めた。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{枝ポリマー}(g)}{\text{セルロースエステル}(g)} \times 100$$

$$\text{グラフト効率}(\%) = \frac{\text{枝ポリマー}(g)}{\text{枝ポリマー}(g) + \text{ホモポリマー}(g)} \times 100$$

2) グラフトコポリマーの加水分解と枝ポリマーの分離

グラフトコポリマー 0.5 g をジオキサン 50 ml の入った 100 ml の丸底フラスコに入れ、40~50°C に加温して溶解させる。次に濃塩酸 20 ml を加えよく振りまぜ、還流冷却器をつけて加熱還流を 12 時間続け加水分解を行なった。濃褐色の加水分解液からポリマーをメタノール中に沈殿させ、滷過し、メタノールでよく洗うと白色のポリマーが得られる。これをさらにトルエンで 72 時

間ソックスレー抽出し、抽出液をメタノールに沈殿させ、ろ過洗浄後減圧乾燥し、白色の PMMA 枝ポリマーを得た。なお抽出残渣は全くなく、加水分解は完全に行なわれた。また、前報⁴⁾の方法では加水分解に 72 時間を要したが、この方法では 12 時間で充分であった。

さらにグラフトコポリマー、メタクリル酸メチルホモポリマーおよび枝ポリマーについては、それぞれの赤外吸収スペクトルを KBr 錠剤法によって測定し、分離および加水分解が完全に行なわれたことを確認した。

3) ホモポリマーおよび枝ポリマーの粘度測定

メタクリル酸メチルホモポリマーおよび枝ポリマーの粘度を、ベンゼン中 25°C でウベローデ型粘度計で測定し、(2)式⁶⁾によって平均分子量を求め、さらにセルロースエステル幹ポリマー 1 コ当りの枝ポリマー数を計算した。

$$[\eta] = 5.50 \times 10^{-4} [M]^{0.76} \quad (25^\circ\text{C}, \text{ベンゼン}) \quad (2)$$

3. 結果および考察

3.1 アクリル酸・酢酸セルロースの合成

セルロースのアクリル酸・酢酸混合エステルの分析の結果を Table 1 に示す。

すなわちアクリル酸、酢酸のモル比は約 1:9、置換度 (D.S.) 2.74 であり、グルコース基 3 個に対しアクリロイル基が約 1 個置換されている、平均分子量 1.86×10^4 のセルロースエステルである。また Fig. 1 に見られるように、このセルロースエステルの赤外吸収スペクトルには、酢酸セルロースの特性吸収である 1740 cm^{-1}

(C=O 伸縮), 1380 cm^{-1} (C-CH₃ 変角), 1240 cm^{-1} (C-O 伸縮) の吸収のほかに、 1635 cm^{-1} に C=C 伸縮振動によるとみられる吸収および 807 cm^{-1} に $\begin{smallmatrix} R & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C & \\ & / & \backslash \\ H & & \end{smallmatrix}$ 中の C-H 面外変角振動によるものと思われる不飽和結合の特性吸収¹⁰⁾が現われる。ただし C=C 結合はグルコース基 3 個に対し約 1 個の割合なので、吸収強度は弱く、ショルダーとして観察された。このアクリル酸・酢酸セルロースの均一系グラフト重合に用いられる溶媒を選定するために、酢酸セルロースの溶媒を主とする 12 種の溶媒について溶解性を調べたところ、Table 2 に示すように o-クレゾール、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ジクロロエタンに可溶であることがわかった。以上の結果から沸点も考慮して、グラフト共重合の溶媒としてジオキサン (bp. 101°C) およびシクロヘキサノン (bp. 155.6°C) を選んだ。なおこのセルロースエステルを溶解する溶媒の溶解性パラメータ $\delta \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ は Table 2 にみられるようにほぼ 10.0 付近である。

3.2 グラフト共重合

グラフト重合の重合条件、生成ホモポリマー量 (g) およびグラフト率 (%), グラフト効率 (%), 枝ポリマーおよびホモポリマーの分子量、幹ポリマー 1 個あたりの枝ポリマーの数を Table 3. にまとめて示す。生成ホモポリマーの量を重合時間に対してプロットすると Fig. 2 のようになった。生成したホモポリマー量と重合時間との関係は通常と同じで、重合時間が長くなるとともにホモポリマーの収量～重合時間の関係を示す曲線の勾配はゆるやかになり、 80°C の場合のほうが 60°C の結果に比べて

曲線が短時間側にずれている。また、溶媒による差はほとんど認められない。グラフト率と重合時間との関係は Fig. 3. のようになり、 80°C に比べて 60°C のほうが高い。 80°C の場合には、溶媒による差がみとめられ、ジオキサンを溶媒に用いたほうがシクロヘキサノンの場合に比べてグラフト率が高いが、 60°C では溶媒によってほとんど差がみられない。また、グラフト効率は 60°C のほうが 80°C よりも高く、 60°C では溶媒による差はみられないが、 80°C においてはシクロヘキサノン溶媒のほうが大きい。ホモポリマーが多量に生成するため、グラフト効率は全体的に低く、最高でも 28.1% であった。

Table 1. Analysis of Cellulose Acrylate Acetate and Cellulose Acetate Used.

Cellulose ester	Content (wt %)		D. S.		Molecular weight*
	Acetyl	Acryloyl	Acetyl	Acryloyl	
Cellulose acrylate acetate	37.81	6.03	2.43	0.31	1.84×10^4
Cellulose acetate	40.93	—	2.59	—	9.04×10^4

* Calculated from the intrinsic viscosity measured in o-cresol at 30°C

Fig. 1. Infrared spectrum of cellulose acrylate acetate.

3.3 グラフトポリマーの加水分解

前報⁴⁾では幹ポリマーセルロースの加水分解を、試料の約 100 倍の 5N 塩酸と 105°C で還流することによって

不均一系で行なった。しかしこのような方法では、ポリマーは粉末のまま塩酸中に分散しないので、加水分解

Table 2. Solubility of Cellulose Acrylate Acetate.

Solvent	Boiling point (°C)	δ^B (cal/cc)	Solubility*
Dimethylformamide	153	12.1	○
O-Cresol	191.0	10.2	◎
1,4-Dioxane	101.4	10.0	◎
Cyclohexanone	155.7	9.9	◎
Dichloroethane	83.5	9.8	◎
Chlorobenzene	132.0	9.5	△
Methyl ethyl ketone	79.6	9.3	○
Trichloroethylene	87.2	9.2	△
Tetrahydrofuran	66	9.1	○
Ethyl Acetate	77.2	9.1	△
Toluene	110.6	8.9	×
Methyl isobutyl ketone	117	8.4	×

* ◎: Soluble, ○: Mostly soluble, △: Partly soluble, ×: insoluble.

Fig. 2. Weight of homopolymer vs. polymerization time. Polymerization conditions: Dioxane: 60°C, ○; 80°C, △; Cyclohexanone: 60°C, ●; 80°C, ▲

Table 3. Grafting of Methyl Methacrylate onto Cellulose Acrylate Acetate and Characterization of Side Chain Polymers Isolated by Hydrolysis of Trunk Cellulose Ester.

Solvent	Temp. (°C)	Time (hr.)	Homo-polymers (g)	Degree of grafting (%)	Graft efficiency (%)	M_v^*		No. of side chain polymers per trunk polymer
						Side chain polymers	Homo-polymers	
Dioxane	60	2	1.279	31.7	9.2	1.99×10^5	1.29×10^5	0.03
		4	2.323	177	23.6	1.82	1.19	0.09
		6	3.056	209	28.1	1.78	1.21	0.22
		8	4.164	238	18.6	1.45	1.15	0.32
		16	4.400	377	25.6	1.34	1.10	0.52
		24	4.906	—	—	1.00	1.07	—
	80	2	4.635	23.8	2.2	5.39×10^4	6.75×10^4	0.10
		4	5.098	—	—	—	—	—
		6	4.735	53.2	6.7	6.30	5.41	0.16
		10	5.248	82.4	4.1	5.50	4.59	0.27
Cyclohexanone	60	16	5.450	83.3	6.3	5.95	3.71	0.28
		2	1.291	43.6	12.0	1.89×10^5	1.27×10^5	0.04
		4	2.777	183	23.5	1.82	1.19	0.19
		6	3.359	217	24.9	1.42	1.12	0.28
		10	4.511	195	14.8	1.41	1.10	0.26
		13	—	295	—	1.37	0.84	0.40
	80	2	3.666	123	10.6	4.80×10^4	4.46×10^4	0.47
		4	4.184	121	11.9	4.16	4.10	0.53
		6	5.461	153	10.2	5.89	4.97	0.48
		10	5.050	113	7.7	7.07	3.15	0.30

* Calculated from the intrinsic viscosity measured in benzene at 25°C

Fig. 3. Degree of grafting vs. polymerization time.
Polymerization conditions:
Dioxane: 60°C, ○: 80°C, ●: Cyclohexanone:
60°C, △: 80°C, ▲

がポリマー粉末の表面から不均一的にしか進行しないため、膨潤してゲル状になったポリマーがフラスコの底に付着し、熱によって一部炭化するため、枝ポリマーの加水分解による回収率は低く、とくにグラフト率が高くなると加水分解により得られる枝ポリマーの収率は急激に低下し、グラフト率 194.5% ではわずか 14.5% であった。また回収された枝ポリマーは茶色に着色していた。そこでポリマーを溶媒に溶解させた状態で、均一系で加水分解を試みた。すなわち塩酸とかなり相溶性を持ち、かつ沸点の近いグラフトコポリマーの溶媒としてジオキサン (bp. 101°C) を選び、加水分解を行なったところ、収率 90% 以上で、白色の PMMA 枝ポリマーが回収された。

3.4 枝ポリマーの数

Table 3 に示したように、ホモポリマーと枝ポリマーの分子量の間には、枝ポリマーのほうがホモポリマーよりも若干高い傾向もみられたが大きな差はみられなかった。これは、グラフト重合を均一系で行なったため幹ポリマー上のグラフト生長末端へのモノマーの攻撃が、溶液中のホモポリマーの生長末端への攻撃と同じ程度に容易であるためと思われる。また、ホモポリマーと枝ポリ

マーの分子量は、重合時間の増加とともに、若干低下する傾向がみられる。80°C の場合のほうが 60°C の場合に比べて、ホモポリマー、枝ポリマーともに分子量が小さくなるが、溶媒の影響はみられなかった。またセルロース幹ポリマー 1 個当たりの枝ポリマーの数はすべての場合に 1 以下であり、80°C でシクロヘキサノンに用いた場合を除いては重合時間とともに増加し、溶媒、温度による影響はみられなかった。一方枝の長さ、すなわち枝ポリマーの分子量は 80°C に比べて 60°C のほうが長い。したがってグラフトした枝の数による寄与よりも、枝の長さの長短がグラフト率に大きく寄与していると思われる。したがってその構造は幹ポリマーに長い枝ポリマーがごく少数グラフトしていると考えられる。

このようにグラフト重合を均一系で行なったにもかかわらず幹ポリマー 1 個あたりの枝ポリマーの数が少ない原因としては、溶液中のセルロースエステル系まりの中への開始剤ラジカルや生長ポリマーラジカルの拡散が困難なため、あるいはセルロースエステル中のアセチル基の立体障害のため開始剤ラジカルや生長ポリマーラジカルのセルロースエステル中の二重結合への攻撃が行なわれにくいことが考えられるが、また、別の考え方としてセルロース分子の側鎖に導入された二重結合が反応性にとぼしくグラフト重合に全く関与しておらず、たんに開始剤ラジカルもしくは溶液中で生長しているホモポリマーラジカルが幹ポリマーであるセルロースエステルへ連鎖移動して、グラフト重合が起こっているとも考えられる。そこでこれを確かめるため、側鎖に二重結合をもたない酢酸セルロースをアクリル酸・酢酸セルロースのかわりに幹ポリマーとして用い、同じ重合条件でグラフト重合を試みた。Table 4 に示すようにホモポリマーの生成量は対応する重合条件下におけるアクリル酸・酢酸セルロースの場合と全く同じであるが、グラフト重合は全く起こらず、ホモポリマー抽出後の残渣を加水分解しても枝ポリマーは全く回収されなかった。このことからアクリル酸・酢酸セルロースへのグラフト重合には、その側鎖中の二重結合がなんらかの形で関与していることは明らかである。枝ポリマー (PMMA) とホモポリマー (PMMA) の分子量がほぼ等しいことからセルロースエステル系まり中の生長末端へのモノマーの拡散は容易で

Table 4. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Cellulose Acetate.

Solvent	Temp. (°C)	Time (hr.)	Homopolymer (g)	Degree of grafting (%)	Graft efficiency (%)	$\bar{M}_v^*$	
						Side chain polymer	Homopolymer
Cyclohexanone	80	6	5.13	0	0	—	4.74×10^4

* Calculated from the intrinsic viscosity measured in o-cresol at 30°C.

Fig. 4. Infrared spectra of (A) graft copolymer (graft percent: 238 %), (B) homopolymer (PMMA) and (C) side chain polymer (PMMA).

Fig. 5. Infrared spectra of (A) cellulose acetate, (B) graft copolymer and (C) homopolymer (PMMA).

あり、また、開始剤ラジカルあるいは生長ポリマーラジカルのセルロースエステル系中への拡散も困難ではなく一たん生成したセルロースエステル中のグラフト生長ラジカルとの停止反応は溶液中と同様に起こっているものと考えられる。したがって幹ポリマー1個当りの枝ポリマーの数の少ない原因としては、セルロースエステル中の二重結合への開始剤ラジカルや生長ポリマーラジカルの攻撃がセルロースエステル中に存在するアセチル基の立体障害のために困難であると考えられ、このようなセルロースエステル中の二重結合の反応性が小さいことが寄与しているものと考えられる。

3.5 赤外吸収スペクトル

グラフトポリマー、ポリメタクリル酸メチルホモポリマーおよびグラフトコポリマーから加水分解によって分離された枝ポリマーの赤外吸収スペクトルをFig. 4に示す。一般にグラフトコポリマーの場合は幹ポリマーの吸収と枝ポリマーの吸収の重ね合わせとなるが、この場合もセルロースエステル幹ポリマーとポリメタクリル酸メチル枝ポリマーのおおのの吸収スペクトルの重ね合わせたスペクトルが得られる。A)に示したグラフトポリマーの赤外吸収スペクトルはグラフト率238%のグラフトコポリマーに対するものなので、メタクリル酸メチル枝ポリマーの吸収が強く出ている。次にB)およびC)はポリメタクリル酸メチルのホモポリマーおよび枝ポリマーであるが両者は完全に一致した。

以上のことから加水分解および抽出は完全に行われたといえよう。なお比較のために行なった酢酸セルロースへのグラフト重合に用いた酢酸セルロース、グラフト重合後の酢酸セルロースおよびホモポリマーの赤外吸収スペクトルをFig. 5に示すが、グラフト重合後の酢酸セルロースの赤外吸収スペクトルはグラフト重合前のそれと完全に一致し、このことから酢酸セルロースへのグラフト重合がこのような反応条件では起こっていないことが確かめられた。

総 括

アクリル酸・酢酸混合セルロースエステルを合成し、過酸化ベンゾイルを開始剤とし、

ジオキサンまたはシクロヘキサノンを経媒として、均一系でメタクリル酸メチルのグラフト共重合を試みた。その結果として

1) グラフト効率は全体的に低く、最高でも 28.1% であった。また、グラフト率は 80°C に比べて 60°C のほうが高く、60°C の場合には溶媒による差がほとんどみとめられないが、80°C ではジオキサンを溶媒に用いたほうが高かった。

2) ホモポリマーの生成は 80°C のほうが 60°C に比べて多く、溶媒による差はみられなかった。

3) 幹ポリマーおよび生成グラフトポリマーの両者を完全に溶解する均一系で反応を行なったにもかかわらず幹ポリマー 1 個当りに生成した枝ポリマーの数は 1 以下であった。その理由としてはセルロースエステル中の二重結合への開始剤ラジカルや生長ポリマーラジカルの攻撃がセルロースエステル中に存在するアセチル基の立体障害のために困難となり、このようなセルロースエステル中の二重結合の反応性が小さいためと考えられる。

4) アクリル酸・酢酸セルロースのかわりに酢酸セルロースを用いて同じ条件でグラフト重合を行なうと、ホモポリマーはアクリル酸・酢酸セルロースの場合とほぼ同じだけ生成するが、グラフトポリマーは全く生成しな

い。したがってアクリロイル基の二重結合が反応にあずかっていることは明らかである。

5) グラフトポリマー中の幹ポリマーの加水分解を、グラフトポリマーと枝ポリマー (PMMA) を完全に溶解するジオキサン-塩酸系で行なうと、12 時間の加熱還流で枝ポリマーを完全に分離することができた。

文 献

- 1) 松崎 啓, 宮田 徹, 金井泰一; 織学誌, 22, 173 (1966)
- 2) 松崎 啓, 宮田 徹; 工化, 70, 770 (1967)
- 3) 宮田 徹, 松崎 啓; 工化, 70, 2192 (1967)
- 4) 松崎 啓, 宮田 徹, 中村茂夫, 呉志偉; 織学誌 24, 235 (1968)
- 5) S. N. Chiani, J. D. Matlock, A. L. Rensik, R. J. Samuels; *J. Polymer. Sci.*, 17, 391 (1955)
- 6) P. J. Flory, O. K. Spur, Jr, D. K. Carpenter; *J. Polymer. Sci.*, 27, 231 (1958)
- 7) H. J. Phillip, C. F. Bjork; *J. Polymer. Sci.*, 6, 549 (1951)
- 8) H. Burrell, B. Immergut; "Polymer Handbook", Interscience, New York, 1966, p. IV 341
- 9) F. G. Hurtubise; *Tappi*, 46, 460 (1962)
- 10) L. J. Bellamy; "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1958, p. 34