Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers
Vol. 7, No. 2, pp. 32~39(1995. 6)

〈研究論文(學術)〉

셀룰로오스계 폐기물의 재활용

- II. 폐면으로부터 hydroxyethyl cellulose 제조 -

이성구 · 임성담 · 김병석 · 문성필* · 이종문**

전북대학교 섬유공학과
*전북대학교 임산공학과
**전북대학교 고분자공학과
(1995년 4월 7일 접수)

Recycling of the Waste Cellulose

- II. Preparation of Hydroxyethyl Cellulose from Knit-Cotton-Waste -

Sung Goo Lee, Sung Dam Ihm, Byung Suk Kim, Sung Phil Mun*, and John Moon Rhee**

Dept. of Textile Eng., Chonbuk National Univ., Chonju, Korea
**Dept. of Forest Products & Technol., Chonbuk National Univ., Chonju, Korea*
***Dept of Polym. Sci. & Technol., Chonbuk National Univ., Chonju, Korea*
(Received April 7, 1995)

Abstract—Various grades of hydroxyethyl cellulose (HEC, MS 0.65-3.20) were prepared throngh reaction of the knit-cotton-waste with ethylene oxide(EO). The knit-cotton-waste was composed of 98% of α-cellulose and 2% of other components, and the cellulose was highly pure. The molar ratio of EO to knit-cotton-waste and that of NaOH to knit-cotton-waste, and the agitation speed were the important factors determining the molar substitution(MS) during the preparation of HEC. The MS of HEC was remarkably increased with increasing molar ratio of EO' to knit-cotton-waste. When the molar ratio of EO to knit-cotton-waste was 3.5, that of NaOH to knit-cotton-waste was 1.25, and agitation speed was 450rpm, it was possible to prepare HEC of MS 2.5.

The structure and crystallinity of HECs prepared were determined by FT-IR and X-ray diffraction.

1. 서 론

천연 고분자인 셀룰로오스는 헤미셀룰로오스, 리그닌, 펙틴 등과 함께 목면, 마, 목재 등의 고급식물 세포막을 구성하는 다당류로서 지구상에 가장 많이 존재하는 자원이다. 이들 자원의 장점은 석유 및 석탄과 같은 유한 자원이 아니라 광합성에 의하여 끊임없이 재생산 될 수 있으며, 궁극적으로는 화석자원을 대체할 수 있는 가장 유력한 자원[1]이라는 것이다.

셀룰로오스에 관한 연구는 1900년대 초반에 전성기를 이루었으나, 합성고분자가 개발됨과 동시에 서서히 중단되었다. 그러나, 최근에 자원의 고갈과 환경오염 문제가 대두되면서 생분해성과 처리의 용이성 등의 장점을 갖고 있는 셀룰로오스에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[2, 3].

Clermont 등[4]은 유기용매인 chloral-DMF계에 pyridine을 촉매로 사용하여 균일한 용액을 얻었고,

이 용액에 무수초산을 반응시켜 각종 초산 셀룰로오스를 제조하였다. Shiraishi 등[5]은 N2O4-DMF-Pyridine계를 사용하여 목재 셀룰로오스의 에스테르화에 성공하였다. 또한 Turbak 등[6]은 chloral과 비양성자성 용매(aprotic solvent)인 DMF, DMAc, DMSO, N-methyl-2-pyrrolidone 등을 사용하여 균일상의 셀룰로오스 필름을 제조하였다.

이상과 같이 근래 셀룰로오스의 용매에 관한 연구와 아울러, 셀룰로오스의 화학적 개질에 의한 각종 기능성을 갖는 유도체의 합성에 관한 연구도 매우 활발히 진행되고 있다. 그 예를 살펴보면, Stein 등[7]은 일반유기용매에 용해가 잘되는 trimethylsilyl 셀룰로오스를 이용하여 생명공학, 제약공업 등에 사용할 수 있는 막 재료를 합성하였다. 또한, Sato 등[8, 9]은 DMF를 용매로 사용하여 셀룰로오스에 폴리우레탄의 주원료인 각종 isocyanate를 반응시켜 isocyanate 셀룰로오스를 제조하였다. 또한, 합성된 isocyanate 셀룰로오스의 반응성기를 이용하여 아미노산을 함유하는 셀룰로오스를 합성하는데 성공하였다. 이와 같은 성과는 추후, 셀룰로오스와 각종 아미노산 및 peptide와의 복합체 합성에 관한 가능성을 보여준 것이다. Endo 등[10, 11]은 셀룰로오스 유도체에 viologen을 도입하여 셀룰로오스에 새로운 전기적 특성을 부여하였다.

본 연구에서는 면직물 제품의 제조시 발생되는 폐면을 이용한 고부가가치화를 위하여 현재 전량 수입에 의존하고 있는 hydroxyethyl 셀룰로오스(HEC)를 제조하고자 하였다. 그리고 제조된 HEC는 기기분석 방법을 통하여 구조 확인과 몰치환도 등을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

면직물 제품의 제조시 재단공정에서 발생하는 폐면을 (주)백양으로부터 입수하여 일반적인 방법[12]으로 정제하여 사용하였다.

2.1.2 시약

Hydriodic acid는 Mateson Coleman and Bell 사의 특급 시약(57%)을 정제없이 그대로 사용하였다. 또한, iodoethane은 Aldrich사의 특급시약을, toluene과 o-xylene은 Aldrich 사의 HPLC용 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 메탄올과 이소프로판올은 Aldrich 사의 1급시약을 CaH_2를 넣고 하루동안 방치한 후 단순증류를 하여 사용하였다. 한편, 기체상태인 ethylene oxide(EO)는 공업용을 그대로 사용하였다.

2.2 폐면의 화학적 조성분석

폐면을 wiley mill로 분쇄한 후, 목재분석법에 준[13]하여 일부는 575±25℃의 조건에서 회분함량을 측정하였으며, 나머지는 알코올-벤젠(1 : 2, v/v)으로 추출하여 이들 추출물 함량을 구하였다. 그리고, 추출후의 폐면 분말은 17.5%의 NaOH를 처리하여 α-cellulose를 정량하였다. 산 불용성 부분의 정량은 수정된 Klason 리그닌의 정량법[14]에 준하여 정량하였다. 단, 72% 황산 처리시의 온도는 40℃ 정도를 유지[15]하였다. 산 불용성 부분의 정량후, 산폐액을 500ml 취하여, UV 흡광분석법[16](흡광계수 : 105ℓ/g · cm, 204nm)으로 산 가용성 부분을 구하였다.

2.3 Hydroxyethyl 셀룰로오스(HEC)의 제조조건

폐면으로부터 HEC의 제조는 상법[17]에 준하여 행하였다.

온도계와 교반기가 부착된 1ℓ 용량의 내압 반응기에 폐면 분말 30g과 이소프로판올 500ml를 넣고 교반을 하면서 15.8%의 NaOH 수용액을 가한 후 질소 분위기 하에서 1시간동안 교반을 하였다. 교반을 계속하면서 ethylene oxide(EO)를 첨가하고 온도를 60℃로 유지하면서 6시간 동안 반응시켰다.

반응이 끝난 혼합물은 상온으로 냉각시킨 후, 여과하여 70%의 메탄올 수용액으로 세척을 하고, 초산으로 pH 7이 되도록 중화를 시켰다. 중화된 HEC를 다시 70%의 메탄올 수용액으로 2회 세척한 후, 무수 메탄올로 1회 세척하여 감압건조하였다(70℃, 5mmHg).

상세한 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Reaction conditions of hydroxyethylation of knit-cotton-waste

Waste cellulose/NaOH(molar ratio)	0.5～2.0
Waste cellulose/EO(molar ratio)	1.0～5.0
Agitation speed(rpm)	150～900

2.4 치환도 분석

제조된 HEC의 평균 몰치환도(MS)를 측정하기 위하여 Hewlett Packard 사의 5890 Series II의 gas chromatograph(GC)를 사용하였다.

분석에 사용된 칼럼은 Ultra-1으로 내부직경이 0.32mm, 25m 길이의 capillary를 사용하였다. 또한, 검출기는 FID 를 사용하였으며, 오븐 온도를 60℃에서 280℃까지 15℃/min로 승온을 시켰고, 주입구와 검출기의 온도는 각각 230℃와 300℃로 하였다.

Toluene 2.5g을 100ml 용량의 용량 플라스크에 넣고, o-xylene으로 희석시켜 내부표준액을 제조하였다. Mininert valve cap이 부착된 5ml 용량의 reativial에 내부 표준액 2ml, hydriodic acid(57%) 2ml와 iodoethane 35μl를 넣은 후, 상분리가 일어난 위층에서 1μl를 취하여 GC로 분리하였다. GC로 분리된 각 성분의 상대적인 retention time은 각각 iodoethane 1.66분, toluene 2.49분, o-xylene 4.33분이었다.

위의 결과로부터 response factor(rf)를 다음식으로부터 구하였다.

$$rf = \frac{A \times W \times P1 \times 0.3910}{0.05 \times B \times P2}$$

여기에서, A : 내부표준액의 peak area
W : iodoethane의 무게(g)
P1 : iodoethane의 순도
0.3910 : iodoethane에서 hydroxyethyl로의 환산인자 (61/156)
0.05 : toluene의 무게(g)
B : iodoethane의 peak area
P2 : toluene의 순도

잘 건조시킨 HEC 0.06～0.08g을 정확히 무게를 잰 후 5ml 용량의 reactivial에 넣고, 내부 표준액 2ml와 hydriodic acid 2ml를 각각 넣은 후, 180℃에서 두시간 동안 흔들어 주면서 반응을 시켰다. 두시간 후 상온으로 냉각을 시키고 상분리가 일어난 위층에서 1μl를 취하여 GC로 분리하였다.

얻어진 GC 자료로부터 다음의 식으로 평균 몰치환도(MS)를 구하였다.

$$\%\ \text{hydroxyethoxyl} : C = \frac{B \times 0.05 \times P2 \times rf}{A \times \text{sample wt.(g)}}$$

$$\%\ \text{hydroxyethoxyl(ash free basis)} : D = \frac{C \times 100}{100 - (\%\ \text{sulfate ash} \times 12)}$$

$$MS = \frac{162 \times D}{6100 - (44 \times D)}$$

여기에서, rf : response factor
B : iodoethane의 peak area
A : toluene의 peak area
P2 : toluene의 순도
0.05 : toluene의 무게

2.5 적외선 분광분석

펄면 및 제조된 HEC의 화학구조 확인을 위하여 소량의 시료를 KBr과 혼합하여 펠렛을 만든 후, 미국 Biorad 사의 Digilab FTS-80 FT-IR 분광분석기로 분석하였다.

2.6 X선 회절 분석

펄면 및 HEC의 결정화도에 관한 정보를 얻기 위하여 일본 Rigaku 사의 D/MAX½ B XRD를 사용하여, 분말 상태의 시료를 회절각 2°에서 40°까지 변화시키면서 X선 회절도를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄면의 화학적 조성

펄물상태의 펄면를 wiley mill을 사용하여 분쇄한 후 화학적 조성분석을 행한 결과를 Table 2 에 나타내었다. Table 2 에서 나타낸 바와 같이 펄면은 단지 2%의 회분, 추출물, 산 불용성 부분 및 산 가용성 부분이 존재하며, α-cellulose 함량이 98.0%로서 매우 순수한 셀룰로오스로 이루어져 있었다.

Table 2. Chemical compositions of knit-cotton-waste

α-cellulose(%)	98.0
Alcohol-benzene extracts(%)	0.70
Ash(%)	0.44
Acid-soluble part(%)*	0.38
Acid-insoluble part(%)*	0.18

* Soluble and insoluble part after 72% H_2SO_4 treatment, respectively.

3.2 HEC의 제조

HEC는 셀룰로오스 에테르 유도체의 하나로써 여러가지 산업분야[18]에 널리 사용되는 매우 유용한 수용성 고분자이다. 그러나, 다른 셀룰로오스 유도체와는 달리 제조시 hydroxyethyl(HE)기가 셀룰로오스에 두가지 방법으로 도입 된다. 즉, 첫번째는 EO가 셀룰로오스에 있는 수산기와 반응을 하며, 두번째는 EO가 이미 치환된 HE기의 수산기와 다시 반응하여 중합이 됨으로서 측쇄(側鎖)를 형성한다[19].

이와 같이 HEC의 반응 중에 두가지 종류의 치환반응이 일어나기 때문에 제조된 HEC는 치환도(DS)보다는 주로 평균 몰치환도(MS)를 측정한다. 즉, 제조시 두번째 반응에 의해서는 DS의 증가없이 단지 MS만 증가하기 때문에 DS만을 측정하여서는 실질적으로 EO가 얼마나 치환이 되었는지를 알 수 없다. 본 연구에서는 제조된 HEC의 물성에 큰 영향을 미치는 평균 몰치환도(MS)를 GC를 사용하여 측정하였다[20, 21].

한편, HEC의 몰치환도에 크게 영향을 미치는 인자로서 EO의 양, NaOH의 양과 반응시의 교반속도 등을 생각할 수 있다. 따라서 이들 인자의 변화에 따른 몰치환도의 관계를 상세히 검토하였다.

3.2.1 폐면/EO 몰비의 영향

HEC는 알칼리 셀룰로오스와 EO와의 S_N2 반응에 의해서 생성된다.

본 연구에서는 NaOH의 양을 1.25 몰, 반응시의 교반속도를 450 rpm으로 하고 EO의 양을 셀룰로오스의 무수 글루코스 단위에 대하여 1.0~5.0 몰로 변화시키면서 제조된 HEC의 MS의 변화를 검토하였다.

Fig. 1에 그 결과를 나타내었으며, 폐면/EO의 몰비가 증가함에 따라 HEC의 몰치환도가 거의 직선적으로 증가하였다. 이와 같이 폐면/EO의 몰비에 따라 몰치환도가 일차함수로 증가를 하는 이유는 HEC의 치환 반응이 전형적인 S_N2 반응이기 때문이다. 한편, 공업적으로 가장 널리 사용되고 있는 몰치환도 2.5인 HEC는 본 실험의 조건에서는 폐면/EO의 몰비가 3.5일 때 합성이 가능하였다. 한편, 폐면/EO 의 몰비가 4 이상에서는 MS의 증가속도가 감소되었는데, 이는 EO의 양이 증가할수록 촉매 작용을 위하여 사용된 NaOH와의 부반응이 일어났기 때문으로 생각된다.

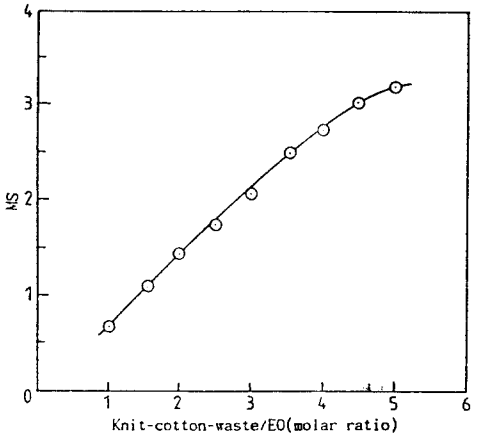

Fig. 1. Effect of molar ratio of knit-cotton-waste/EO on MS in the presence of 1.25 moles NaOH.

3.2.2 폐면/NaOH 몰비의 영향

셀룰로오스는 결정화도가 높기 때문에 무수 글

$$R_{cell}OH \cdot NaOH + n\ CH_2-CH_2 \longrightarrow R_{cell}(OCH_2CH_2)_nOH + NaOH$$

HEC

루코스 단위에 반응성기(-OH)를 세개씩이나 갖고 있으면서도 셀룰로오스 유도체를 만들기 위한 화학적인 반응이 매우 어렵다. 특히, 셀룰로오스에 아무런 전처리 없이 EO를 반응시켜 높은 몰치환도를 갖는 HEC를 합성하는 것은 불가능하다. NaOH는 HEC 합성시에 두가지의 중요한 역할을 한다. 그 하나는 셀룰로오스의 결정성 부분을 팽윤시켜 화학적인 반응이 용이하도록 하는 역할이며, 다른 하나는 EO의 치환 반응시 촉매 역할을 하는 것이다.

본 연구에서는 폐면/NaOH 몰비를 0.5~2.0 으로 변화시키면서 HEC의 몰치환도에 미치는 NaOH의 영향을 살펴보았다. 반응조건은 폐면/EO 3.5 몰과 반응시의 교반속도를 450rpm으로 조절하였다. Fig. 2에 폐면/NaOH 몰비에 따른 HEC의 몰치환도의 관계를 나타내었다. Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 폐면/NaOH의 몰비가 1.25일때 주어진 실험 조건에서 가장 높은 몰치환도(MS=2.5)의 HEC를 얻었다.

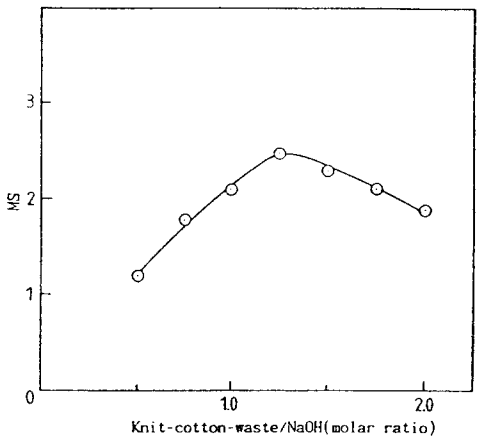

Fig. 2. Effect of molar ratio of knit-cotton-waste/NaOH on MS in the presence of 3.5 moles EO.

한편, 폐면/NaOH의 몰비가 1.25 보다 낮거나 높은 경우 제조된 HEC는 EO를 3.5 몰이나 사용하였음에도 불구하고 낮은 MS 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 몰비가 1.25 보다 낮은 경우에는 셀룰로오스에 비해 NaOH 의 양이 상대적으로 부족하기 때문에 셀룰로오스의 결정성 부분을 화학적 수식이 용이하도록 충분히 팽윤화시키지 못한 것과 촉매로서도 극히 일부만 작용했기 때문이라고 사료된다. 한편, 몰비가 1.25 보다 높은 경우에도 NaOH양이 과도하게 사용되므로서 HEC 제조시 사용된 EO와 부반응을 일으켜 EO를 소모시켰기 때문에 낮은 MS를 갖는 HEC가 얻어진 것으로 생각된다.

3. 2. 3 교반속도의 영향

교반속도는 모든 유기 합성과 같이 HEC의 제조시에도 MS에 매우 중요한 영향을 미치는 인자 중의 하나이다. 즉, 폐면, NaOH와 EO가 반응기 중에서 균일하게 반응이 일어나도록 도와주는 역할을 한다. 폐면/EO의 몰비를 3.5, 폐면/NaOH의 몰비를 1.25로 고정시키고 교반속도를 변화시키면서 HEC의 몰치환도와의 관계를 알아보았다. Fig. 3에 교반속도가 HEC의 MS에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 450 rpm 에서 HEC의 MS가 최대(2.5)값을 나타낼 때까지 교반속도가 증가함에 따라 MS가 증가를 하였다. 이

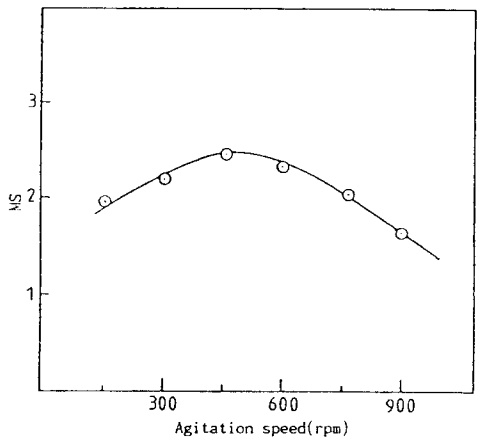

Fig. 3. Effect of agitation speed on MS.

는 교반속도가 증가함에 따라 EO와 알칼리 셀룰로오스 사이에 균일한 반응이 일어났기 때문으로 사료된다. 한편, 600 rpm 이상에서 MS가 감소하는 경향이 나타나는 것은 교반속도가 빠르기 때문에

이미 치환 반응이 일어난 HEC가 기계적인 분해를 일으켰기 때문으로 생각된다.

결론적으로 위의 여러가지 반응조건들을 검토한 결과, 반응조건을 잘 조절하므로서 원하는 몰치환도를 갖는 HEC의 제조가 가능함을 알았다.

3.3 결정화도

폐면과 제조된 HEC의 몰치환도에 따른 결정화도의 변화를 살펴보기 위하여 X선 회절 분석을 하였다.

Fig. 4에 폐면과 HEC의 X선 회절도를 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 폐면은 14.6, 16.2, 22.6°(2θ)에서 각각 101, 101, 002의 결정에 의한 특성 피크가 나타나고 있다. 한편, HEC는 몰치환도에 따라 결정화도가 현저하게 감소하였다. 특히, 몰치환도가 1.1 이상인 HEC에서는 치환도 변화에 따른 상호간의 결정화도의 변화는 구별하기가 힘들었다. 즉, 몰치환도가 낮음에도 불구하고 결정성 영역이 거의 붕괴되어 치환도가 높은 시료와의 상관관계를 얻지 못하였다.

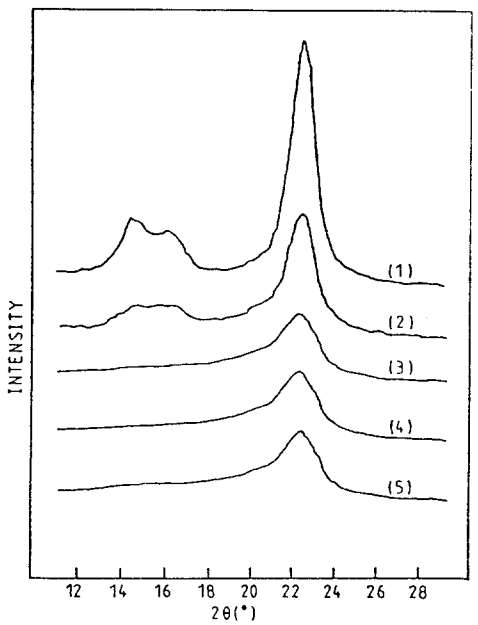

Fig. 4. X-ray diffractograms of knit-cotton-waste and HECs.
(1) knit-cotton-waste (2) MS=0.65
(3) MS=1.1 (4) Ms=2.0 (5) MS=3.2

3.4 적외선 분광분석

폐면 및 제조된 HEC의 구조확인을 위하여 적외선 분광분석을 하여 Fig. 5에 그 결과를 나타내었으며, Table 3는 참고적으로 셀룰로오스의 IR 스펙트럼의 흡수대를 해석하여 정리하였다.

Fig. 5에서 몰치환도가 3.2인 HEC 인 경우에도 IR 스펙트럼상에는 폐면과 동일한 흡수대를 나타내었다. 셀룰로오스에 HE기가 치환되었음에도 불구하고 IR 스펙트럼에서 새로운 특성 흡수대가 나타나지 않는 것은 치환된 HE기를 이루고 있는 화학구조를 셀룰로오스 자체도 동일하게 갖고 있기 때문이다. 그러나, 셀룰로오스에 HE기가 치환됨에 따라 비결정화에 따른 IR 스펙트럼 상에서 흡수대의 강도가 변하였고, 이를 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

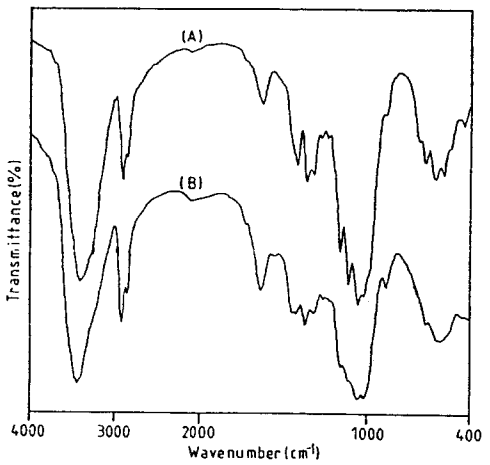

Fig. 5. IR specta of knit-cotton-waste and HEC.
(A) knit-cotton-waste (B) HEC (MS=3.2)

셀룰로오스가 비결정화되면서 1429cm^{-1}에서 나타나는 CH^2 scissoring 에 의한 특성 흡수대가 1420 cm^{-1}로 이동하였으며, 강도가 줄어드는 반면에, 897 cm^{-1}에서 나타나는 C^1 탄소와 인접한 원자의 vibration mode 에 의한 특성 흡수대의 강도가 증가하였다. 이와 같은 결과는 결정성 셀룰로오스가 비결정화가 되면서 나타나는 현상으로 Nelson의

보고[22]와 잘 일치하며, 또한 X선 회절도의 결과와도 잘 부합하고 있다. 즉, 적외선 분광분석으로 부터 HE기의 도입에 따른 펩면의 비결정화를 확인할 수 있었다.

Table 3. Absorption band assignment from cellulose FT-IR spectrum[18]

Wavenumber(cm^{-1})	Band causing absorption
3,400	OH stretching
2,900	Ch stretching
1,429	CH_2 scissoring motion
1,375	CH bending
1,335	O-H in-plane bending
1,315	CH_2 wagging
1,277	O-H bending
1,225	O-H in-plane bending
1,163	C-O-C antisymmetric stretching
1,111	Mode of cellulose ring stretching
893	Vibrational mode of C_1 and four atoms attached it

4. 결 론

현재 거의 대부분 에너지원으로 사용되거나 폐기되는 펩면의 고부가가치화를 위하여 공업분야에 널리 사용되고 있는 HEC를 다양한 반응조건에서 제조 분석하였다. 얻어진 결과는 다음과 같이 요약하였다.

1. 펩면은 98%가 α-셀룰로오스로서, 셀룰로오스 유도체 제조에 있어서 훌륭한 재료로서 사용될 것으로 생각된다.

2. 펩면/EO의 몰비가 증가함에 따라 HEC의 몰치환도는 거의 직선적으로 증가를 하였으며, 몰비가 5.0인 경우 몰치환도가 가장 높은 HEC(MS=3.2)를 제조할 수 있었다.

3. 펩면/EO의 몰비가 3.5, 교반속도를 450rpm, 펩면/NaOH 의 몰비가 1.25인 경우에 몰치환도가 2.5의 높은 HEC를 제조할 수 있었다.

4. 제조한 HEC의 X선 회절도와 적외선 분광분석으로 부터 결정화도가 현저히 감소한 것과 몰치환도와 결정화도는 몰치환도 1.1이상에서는 상관관계가 없음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1993년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 석진돈, *목재공학*, **20**(3), 61(1992).
2. 이용헌, *고분자 과학과 기술*, **2**(5), 319(1991).
3. 이동호, *고분자 과학과 기술*, **2**(5), 332(1991).
4. L. P. Clermont and N. Manery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2773(1974).
5. N. Shiraishi, T. Matsunaga, et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2347(1979).
6. A. Turbak and A. El-Kafrawy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2445(1982).
7. A. Stein and D. Klemm, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **9**, 569(1988).
8. T. Sato, Y. Ohno, et. al., *일본화학회지*, 760(1978).
9. T. Sato, Y. Ohno, et. al., *Kobunshi Ronbunshu*, **39**(11), 699(1982).
10. T. Endo, Y. Nambu, et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Letts.*, **27**, 289(1989).
11. T. Endo, Y. Nambu et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Letts.*, **26**, 341(1988).
12. R. J. Whistler, et. al., "*Method in Carbohydrate Chemistry*", Vol. III, pp. 3－4, Academic Press, 1963.
13. 이종윤, 윤병호, 민수식, "*목재화학*", p. 366, 선진문화사, 1991.
14. M. Effland, *Tappi*, **60**(1), 143(1977).
15. 김병석, 문성필, 나기권, 이종문, 조순채, *한국섬유공학회지*, **31**(2), 96(1994).
16. 일본목재화학 화학편 편집위원회, "*목재화학실험서*", *II. 화학편*, p. 152, 중외산업조사회, 1985.
17. R. L. Whistler, "*Method in Carbohydrate Chemistry*", Vol. III, p. 315, Academic Press, 1963.

18. H. F. Mark, et. al., "*Encyclopedia of Polym. Sci. Eng*"., Vol. 3, p. 242, John Wiley & Sons. 1985.
19. M. G. Wirick, *J. Polym. Sci., Part A-1,* **6,** 1705(1968).
20. K. L. Hodges, et. al., *Analytical Chemistry,* **51**(13), 2172(1979).
21. Hercules Inc., "*MS Determination of Natrosol*$^{(R)}$ *HEC*".
22. M. L. Nelson and R. T. O'connor, *J. Appl. Polym. Sci.,* **8,** 1325(1964).