

알칼리 수용액 상태에서의 halodeoxycellulose와 thiol류와의 핵친화성 치환반응에 대한 GC/MS연구

정다미, 신동빈
식품분석실

서 론

이전의 연구에서는 셀룰로오스를 *N*-halosuccinimide와 triphenylphosphine으로 처리하여 높은 치환도를 지니는 chlorodeoxycellulose와 bromodeoxycellulose를 효과적으로 제조하는 방법에 대해 소개하였으며 (Furuhata *et al.*, 1992a, 1992c) 또한 이러한 halodeoxycellulose와 inorganicion들 사이의 핵친화성 치환반응에 대해서도 보고하였다 (Furuhata *et al.*, 1992b). 본 연구는 알칼리 수용액 상태에서 halodeoxycellulose와 각종 thiol류 사이에서 일어나는 핵친화성 치환반응에 대해 보고하고자 한다. Thiol류는 알칼리 상태에서 더 큰 핵친화성을 보일것으로 기대되고 있다.

Vigo와 Welch (1970)는 목화솜과 thionyl chloride의 반응을 통해 낮은 chlorine함량(Cl, 4.7%)과 sulfite ester의 형태로서 0.6%의 황을 함유하는 셀룰로오스 유도체를 생산하였다.

본 연구에서는 0.9-1.0사이의 chlorine 치환도를 지니는 chlordeoxycellulose와 0.6-0.8사이의 bromine치환도를 지니는 bromodeoxycellulose를 사용하였다. 이와 같은 높은 치환도를 지니는 chlorodeoxycellulose는 주로 6-chloro-6-deoxyglucose와 약간의 3,6-dichloro-3,6-dideoxyglucose 단위로 구성되어 있다. Bromodeoxycellulose의 경우도 주로 6-bromo-6-deoxyglucose와 약간의 변형되지 않은 글루코오스로 구성되어 있다.

본 연구의 목적은 Halodeoxycellulose와 thiol류와 사이의 화학적 치환반응을 통해 보다 높은 기능성을 지닌 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

실험방법

재 료

사용한 미세결정화셀룰로오스 (Art 2331 cellulose mikriokristallin, Merch)는 사용전에 감압건조되었으며, *N, N*-Dimethylacetamide (DMA)는 calcium hydride로 건조하고 감압증류하여 사용하였다. Thiol류는 시중품을 사용하였다.

셀룰로오스의 할로겐화

미세결정화셀룰로오스는 Furuhata *et al.*의 방법 (Furuhata *et al.*, 1992a, 1992c)에 따라 할로겐화되었다. 제조된 할로겐화 셀룰로오스를 아세톤으로 회수하고 다시 아세톤과 메탄올로 여러번 세척하여 Na_2CO_3 를 사용하여 pH 11.5로 조절되었다. 흐르는 물과 증류수로 3일간 투석하고 감압건조하여 사용하였다.

Thiol류와의 반응

할로겐화된 셀룰로오스와 thiol류와의 핵친화 반응은 NaOH 수용액 상태에서 행해졌다. 사용된 셀룰로오스는 chlorodeoxycellulose와 bromodeoxy-

cellulose의 2종류였으며 thiol류는 Methanethiol, benzenethiol 및 2-mercaptoethanol의 중성 thiol류, amino group을 지니는 2-aminoethanethiol, carboxyl group을 지니는 mercaptoacetic acid, 3-mercaptopropanoic acid 및 2-mercaptobenzoic acid, 그리고 cysteine의 8종류였다. 주어진 온도에서 Halodeoxycellulose와 thiol류의 혼합물을 NaOH수용액에서 잘 저으면서 반응시켰고 물과 메탄올로 여러번 세척한 후 감압건조되었다.

분 석

할로젠 원소 (Cl, Br)와 황 함량은 oxygen flask combustion 방법(Kinoshita & Hozumi, 1965)에 따라 분석되어 반응물에 대한 치환도로 계산되었다. 반응물에 대한 적외선 스펙트럼은 Fourier-transform infrared spectrophotometer FT/IR-3 (Nippon Bunko Co.)를 사용하여 측정되었다. 화학적인 구조는 산 가수분해 후 gas chromatography (GC)와 combined gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS)에 의해 조사되었다. 시료 10g을 5°C의 82% 황산 용액 2ml에 용해될 때까지 담가두었다. 증류수 25ml를 첨가한 후 4시간 동안 reflux 시켜 barium carbonate로 중화시켰다. 원심분리 후 barium sulfate를 제거하고 상층액을 농축하여 Reacti-Vial로 옮겨 trifluoroacetate (O-TFA 유도체)로 만든 후 GC와 GC/MS로 분석하였다. 이때 사용된 GC는 GC 4BMP gas chromatograph (Shimadzu Corp.)로 2개의 불꽃이온화 검출기 (FID)가 부착되어 있으며, 컬럼의 고정상은 SE-30 (on Gas Chrom Q, 100-120 mesh, 3 wt%)였다. GC/MS는 Shimadzu LKB-9000 gas chromatograph-mass spectrometer였고 GC와 GC/MS의 조작조건은 Furuhata et al.의 방법 (Furuhata et al., 1992a)과 동일한 것을 사용하였다.

결 과

Halodeoxycellulose와 thiol류와의 반응

원소분석을 통한 황 (S, %)과 할로젠 원소 (X, %)의 함량을 가지고 분자내 도입된 황의 치환도 (DS_S)와 치환되지 않고 남아있는 할로젠 원소의 치환도(DS_X)를 계산하였다. 그 계산식은 다음과 같다.

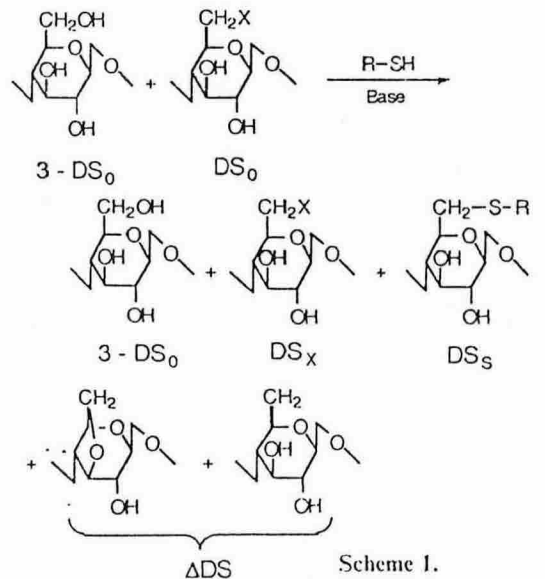
$$DS_S = \frac{M_s \times (162 \cdot 14 - 18 \cdot 015 \times DS_0) \times S}{C} \quad (1)$$

$$DS_X = \frac{M_x \times (162 \cdot 14 - 18 \cdot 015 \times DS_0) \times X}{C} \quad (1)$$

$$C = \{ (M_x + 1 \cdot 008) \times M_s \times X - M_x (M_T \times S - 100 \times M_s) \} \quad (3)$$

$$\Delta DS = DS_0 - (DS_S - DS_X) \quad (4)$$

M_x, M_s, M_T, 및 DS₀는 각각 할로젠원소와 황의 원자량, 사용된 thiol의 분자량 그리고 반응전 halodeoxycellulose의 치환도를 나타낸다. 또한 그 반응을 간단하게 도식화하면 아래의 그림과 같다.



위의 그림에서 볼 수 있듯이 halodeoxycellulose와 thiol의 반응에서는 3,6-anhydroglucose와 5,6-glucosene 단위같은 물질의 형성도 고려하여야 한다. 또한 halodeoxycellulose가 함유하는 할

로겐 원소가 황으로 치환된 치환율(%)은 $100 \times DS/DS_0$ 로 나타낼 수 있다. Table 1은 chlorodeoxycellulose와 thiols과의 반응을 요약한 것이다. Chlorodeoxycellulose를 세 종류의 중성 thiol들로 처리한 경우 32-64%의 높은 치환율을 나타내었으며, 0.3N 이하의 알칼리 상태에서 반응이 진행된 경우 일반적으로 부수적으로 생성되는 반응물 (4)이 적었다. Carboxyl기를 지닌 3종류의 thiol과 cysteine은 첨가된 알칼리 농도가 thiol농도보다 낮을 때 반응이 제대로 이루어지지 않았다. Mercaptoacetic acid 경우 충분한 알칼리 상태에서 치환율이 34%로 향상되었지만 3-mercaptopropanoic acid 경우 (4)의 비율이 높게 나타났고 치환율도

낮았다.

Table 2는 bromodeoxycellulose와 thiol 사이의 반응을 나타낸다. 대부분의 반응은 45°C에서 행해져 chlorodeoxycellulose의 반응조건에 비해 mild 했지만 반응효율은 더 큰 것으로 나타났다. 중성 thiol류로 처리된 경우 40-70%사이의 높은 치환율을 나타내어 chlorodeoxycellulose에서와 마찬가지로 반응성이 우수함을 나타내었다. 또한 60°C의 높은 알칼리 상태에서 반응이 진행되는 경우 3,6-anhydroglucose와 5,6-glucosene 단위의 부수적인 반응물의 생성이 두드러졌으며 치환율은 낮게 나타났다.

Table 2. Reactions of Cell-Br with various thiols

No.	Thiol	[SH] mol/l	SH/Br mol/mol	Added NaOH N	Other conditions ^a	Products					
						DS_0	Yield(%)	DS_s	DS_x	Con.(%)	ΔDS
18	Methanethiol	0.5 ^b	23	0.1	B	0.79	71.4	0.55	0.17	70	0.10
19	Benzenethiol	0.1	5.9	0.1	A	0.70	87.5	0.36	0.43	51	-0.09
20		0.1	5.9	0.2	A	0.60	70.1	0.41	0.30	68	-0.10
21	Mercaptoethanol	0.1	5.9	0.1	A	0.70	90.2	0.28	0.36	40	0.06
22	2-aminoethanethiol	0.1	5.9	0.2	A	0.60	62.7	0.28	0.07	47	0.25
23	Mercaptoacetic acid	0.1	5.9	0.2	A	0.70	78.8	0.10	0.54	14	0.06
24		0.5	30.5	0.7	C	0.79	33.9	0.03	0.02	4	0.74
25	3-mercaptopropanoic	0.1	5.9	0.2	A	0.70	91.1	0.11	0.51	16	0.08
26		0.6	32	0.6	C	0.79	64.0	0.31	0.40	39	0.08
27		0.5	29	1.3	C	0.79	8.7	0.21	0.09	27	0.49
						16.4 ^c	0.31	0.05	39	0.42	
28	Mercaptobenzoic acid	0.1	5.9	0.2	A	0.70	88.7	0.16	0.50	23	0.14
29	L-cysteine ^d	0.1	5.9	0.2	A	0.70	79.7	0.12	0.65	17	-0.07

^a Bath ratio was fixed to 200. 24 h at 45°C; B, 46 h at 45°C; C, 48 h at 60°C.

^b Used as sodium mercaptide.

^c Soluble fraction during dialysis.

^d Used as HCl salt.

Fig. 1은 Chlorodeoxycellulose와 이것으로 부터 생성된 각종 치환 유도체의 적외선 스펙트럼이다.

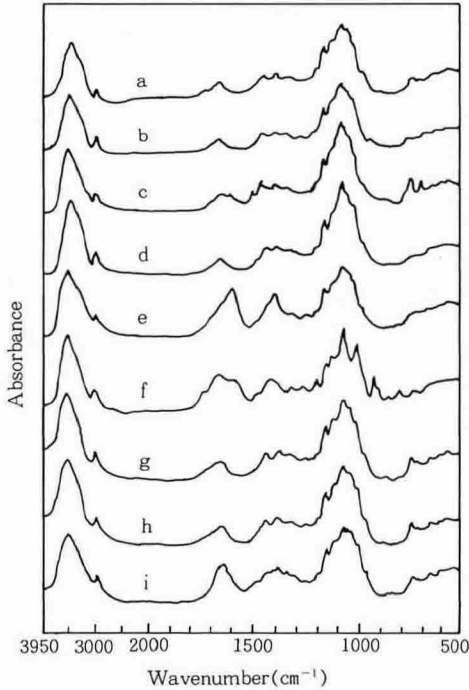


Fig. 1. IR spectra of chlorodeoxycellulose treated with various thiols : (a) chlorodeoxycellulose, DS_{Cl} 0.92; (b) methanethiol, DS_{Cl} 0.39, DS_S 0.40; (c) benzenethiol, DS_{Cl} 0.60, DS_S 0.40; (d) 2-mercaptoethanol, DS_{Cl} 0.40, DS_S 0.59; (e) mercaptoacetic acid DS_{Cl} 0.63, DS_S 0.31; (f) 3-mercaptopropanoic acid, DS_{Cl} 0.18, DS_S 0.22; (g) 2-mercaptobenzoic acid, DS_{Cl} 0.92, DS_S 0.05; (h) 2-aminoethanethiol, DS_{Cl} 0.46, DS_S 0.24; (i) cysteine, DS_{Cl} 0.80, DS_S 0.17

Benzenethiol과의 반응을 통한 생성물의 스펙트럼은 몇개의 aromatic peak를 보여주고 있으며 2-aminoethanethiol로 부터의 생성물은 1585cm^{-1} 에서 NH_3^+ 의 peak와 $2500\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 에서 1개의 shoulder를 보였다. Mercaptoacetic acid로 부터의 반응물은 1575cm^{-1} 에서 COO^- 의 peak를 나타내었다. 스펙트럼은 1100cm^{-1} 과장에서 크게 달랐는데 이것은 (4)의 생성을 지적한다고 볼 수 있다.

Cysteine의 경우 1635cm^{-1} 에서 NH_3^+ 와 COO^- 의 존재를 확인할 수 있었으며 methanethiol, 2-mercaptoethanol은 특징적인 peak를 나타내진 않았다. 2-mercaptobenzoic acid의 스펙트럼은 aromatic peak가 나타나지 않았는데 이는 화학적 변성의 정도가 낮았기 때문인 것으로 사려된다. 모든 시료에서 $721\text{-}755\text{cm}^{-1}$ 의 과장영역에서 흡광성을 나타내었으며 이는 변형되지 않은 C-C1 bond의 존재에서 기인된 것으로 보여진다. 이 적외선 스펙트럼의 결과는 Table 1의 분석결과와도 일치하였다.

GC와 GC/MS 분석결과

Thiol류와 반응을 통해 생성된 물질의 화학적 구조를 확인하기 위해 상성물을 산가수분해한 후 trifluoroacetate(O-TFA) 유도체의 형태도 만들어 GC와 GC/MS로 분석하였다. (Furuhata et al., 1992a). Fig.2-5는 methanethiol, benzene-

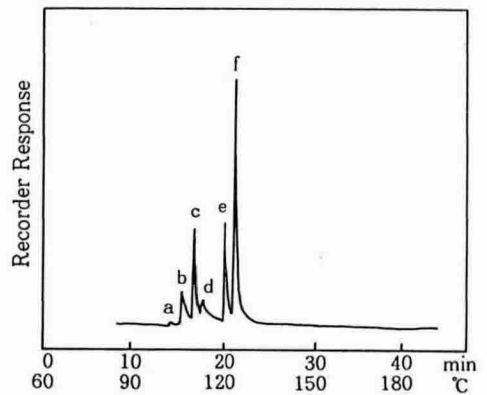


Fig. 2. GC chromatogram for TFA derivatives of hydrolysate of chlorodeoxycellulose treated with methanethiol in water at 60°C for 48 h (DS_{Cl} , 0.39, DS_S , 0.40). Peak a, α -D-glucopyranose; peak b, β -D-glucopyranose and 6-chloro-6-deoxy-glucopyranose; peak c, 6-chloro-6-deoxyglucopyranose; peak d, 3,6-anhydroglucose; peaks e and f, compound 6.

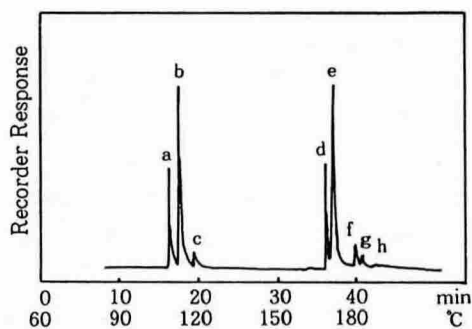


Fig. 3. GC chromatogram for TFA derivatives of hydrolysate of chlorodeoxycellulose treated with benzenethiol in 0.3 N NaOH at 60°C for 48 h (DS_{Cl} , 0.60, DS_s , 0.40). Peak a, β -D-glucopyranose and 6-chloro-6-deoxyglucopyranose; peak b, 6-chloro-6-deoxyglucopyranose; peak c, 3,6-dichloro-3,6-dideoxyallopyranose; peaks d and e, compound 7; peaks f, g and h were tentatively ascribed to compound 8.

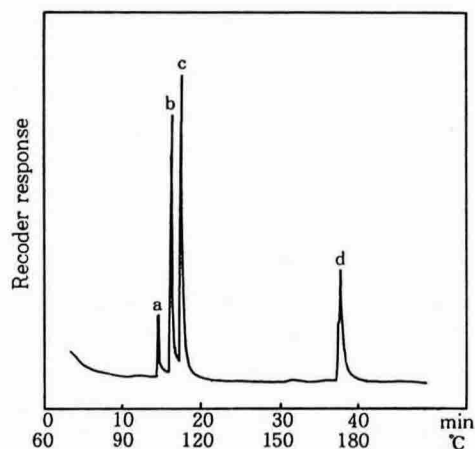


Fig. 5. GC chromatogram for TFA derivatives of hydrolysate of chlorodeoxycellulose treated with 2-mercaptoethanol in 0.2_N NaOH at 60°C for 48 h (DS_{Cl} , 0.46, DS_s , 0.24). Peak a, α -D-glucopyranose; peak b, β -D-glucopyranose and 6-chloro-6-deoxyglucopyranose; peak c, 3,6-dichloro-3,6-dideoxyallopyranose; peaks d, compound 11.

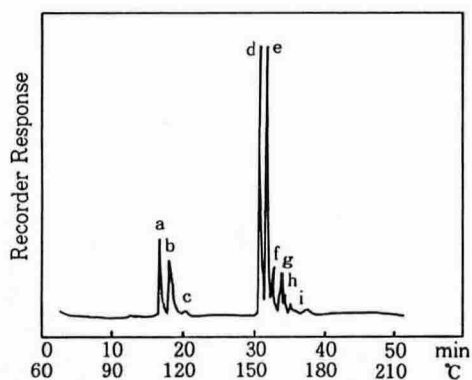


Fig. 4. GC chromatogram for TFA derivatives of hydrolysate of chlorodeoxycellulose treated with 2-mercaptoethanol in 0.2_N NaOH at 60°C for 48 h (DS_{Cl} , 0.40, DS_s , 0.59). Peak a, α -D-glucopyranose; peak b, β -D-glucopyranose and 6-chloro-6-deoxyglucopyranose; peak c, 3,6-dichloro-3,6-dideoxyallopyranose; peaks d, e and f, compound 9; peaks g, h and i were tentatively ascribed to compound 10.

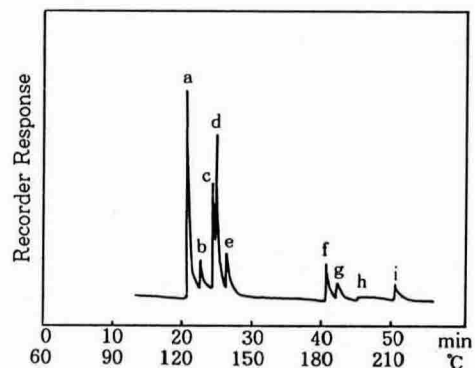


Fig. 6. GC chromatogram for TFA derivatives of hydrolysate of bromodeoxycellulose treated with 3-mercaptopropanoic acid in 0.6_N NaOH at 60°C for 48 h (DS_{Br} , 0.40, DS_s , 0.31). Peak a, α -D-glucopyranose; peak b, β -D-glucopyranose; peak c, 3,6-anhydroglucose; peaks d and e, anomers of 6-bromo-6-deoxyglucopyranose; peaks f and g were tentatively ascribed to compound 12; peak h, 4-O-(6-bromo-6-deoxy- β -D-glucopyranosyl)-D-glucopyranose; peak i, 4-O-(6-bromo-6-deoxy- β -D-glucopyranosyl)-6-bromo-6-deoxy-D-glucopyranose.

thiol, 2-mercaptoethanethiol 및 2-aminoethane-thiol과의 반응을 통해 생성된 물질의 GC chromatogram이다. 각각의 chromatogram에서 compound 6, 7, 9 및 11은 6-methylthio-6-deoxyglucose, 6-deoxyglucose, 6-(2-hydroxyethylthio)-6-deoxyglucose 및 6-(2-aminodethylthio)-6-deoxyglucose로 동정되었다.

또한, Table 3, 4에서는 compound 6, 7, 9, 11의 mass fragmentation pattern을 보여주고 있다. 모든 6-thiogluco세 유도체들은 electron impact에 의해 이온화되었으며, compound 7은 aromatic성

질에 의해 매우 높은 흡광성을 나타내었다. 6-thiogluco세 유도체는 단지 A₁-A₃와 E₃의 fragment ion으로만 쪼개졌다. (Kochetokov & Chizhov, 1966).

이들 유도체의 thioether구조는 thio 유도체들의 fragmentation과정에서 더 큰 영향을 주었다. 이것은 글루코오스 유도체들의 보통의 fragment이온들이 부족한데서 기인한 것으로 사료된다.

출처 : Carbohydrate polymers 27, 13~21 (1995)

Table 3. Mass fragmentation pattern(s) TFA derivatives of hydrolysates of the sample treated with thiols

Peak/Fig. No assignment	Peak b/Fig. 2 (6)		Peak b/Fig. 2 (6)		Peak b/Fig. 3 (7)		Peak b/Fig. 4 (9)		Peak b/Fig. 5 (11)	
	m/z	r. a.	m/z	r. a.	m/z	r. a.	m/z	r. a.	m/z	r. a.
	M ⁺	594	1.8	594	3.9	656	50.2	720	0.1	719
M-CF ₃ COO	481	6.8	481	2.2	543	4.5	607	8.4	606	21.6
M-CF ₃ COO-CF ₃ COOH	367	1.6	367	0.5	429	0.7	493	0.9	492	3.5
M-CF ₃ COO-2CF ₃ COOH	253	4.3	253	3.7	315	0.9	379	4.8	378	1.5
M-SR-CF ₃ COO-CF ₃ COOH	433	13.6	433	1.5	433	0	433	0.2	433	0.1
M-SR-CF ₃ COO-2CF ₃ COOH	319	2.6	319	5.7	319	1.9	319	12.1	319	3.7
M-CH ₂ SR-2CF ₃ COOH	305	3.0	305	0	305	0.1	305	0.7	305	1.1
CH ₂ SRCH	61	100	61	100	123	100	187	30.1	186	6.9
CH ₃ COOCH ₂ SR	187	4.2	187	1.7	249	1.1	313	0.7	312	0
CHCH ₂ SR	73	2.8	73	2.7	135	5.9	199	28.6	198	0.7
SR	47	— ^b	47	— ^b	109	14.5	173	1.3	172	8.3
R ^a	15	— ^b	15	— ^b	77	1.8	141	100	140	57.2
CF ₃	69	38.0	69	33.2	69	12.0	69	52.9	69	42.9
CH ₂ CH ₂ S	60	0	60	0.5	60	0	60	98.6	60	100

^a R is CH₃, C₆H₅, CH₂CH₂OCOCF₃ and CH₂CH₂NHCOCF₃ for (6), (7), (9) and (11), respectively.

^b Intensities of ions of mass numbers lower than 50 were not measured.

m/z, mass number; r.a., relative abundance(%)

Table 4. Important mass fragment ions of TFA derivatives of TFA derivatives of 3-chloro-3-deoxyalloses

Peak	Tentative assignment ^a	Mass fragmentation pattern m/z (r.a., %)[assignment]
Fig. 3 peak f	(8)	578 ^b (47.2) [M], 465 ^b (1.6) [M-CF ₃ COO], 351 ^b (0.4) [M-CF ₃ COO-CF ₃ COOH], 319 (0.5) [m-SPh-HCl-CF ₃ COOH], 241 ^b (1.10) [M-SPh-2CF ₃ COOH], 227 ^b (2.2) [M-CH ₂ -S-Ph-2CF ₃ COOH], 123 (100)[CH ₂ SPh], 109 (20.3) [SPh], 69 (18.0) [CF ₃]
peak g	(8)	578 ^b (21.7) [M], 465 ^b (2.3) [M-CF ₃ COO], 319(2.0) [M-SPh-HCl-CF ₃ COOH], 241 ^b (16.3) [M-SPh-2CF ₃ COOH], 123 {100} [CH ₂ SPh], 109 (20.3) [SPh], 69 (18.0) (CF ₃)
peak i	(8)	578 ^b (18.5) [M], 465 ^b (3.0) [M-CF ₃ COO], 319 (1.3) [M-SPh-HCl-CF ₃ COOH], 241 ^b (12.6) [M-SPh-2CF ₃ COOH], 123[100] [CH ₂ SPh], 109 (16·8) [SPh] 69 (21.1) [CF ₃]
Fig. 4 peak g	(10)	462 ^b (0.3), 607 (0.2) [M-Cl], 529 ^b (21.6) [M-CF ₃ COO], 493 (0.9) [M-Cl-CF ₃ COOH], 415 ^b (2.0) [M-CF ₃ COO-CF ₃ COOH], 379 (1.9) [M-Cl-2CF ₃ COOH], 301 ^b (1.3) [M-CF ₃ COO-2CF ₃ COOH]m 199 (3.6) [CH ₂ =CS-CH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 173 (2.3) [SCH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 141(100) [CH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 69 (53.7) [CF ₃], 60 (87.2) [CH ₂ CH ₂ S]
peak h	(10)	642 ^b (0.3) [M], 607 (0.4) [M-Cl], 529 ^b (0.5) [M-CF ₃ COO], 493 (1.2) [M-Cl-CF ₃ COOH], 415 ^b (6.2) [M-CF ₃ COO-CF ₃ COOH], 379 (2.7) [M-Cl-2CF ₃ COOH], 301 ^b (0.8) [M-CF ₃ COO-2CF ₃ COOH], 199 (100) [CH ₂ =CS-CH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 187 (26.8) [CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 173 (3.5) [SCH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 141 (62.8) [CH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 69 (63.7) [CF ₃], 60 (37.3) [CH ₂ CH ₂ S]
peak i	(10)	642 ^b (trace) [M], 607 (0.9) [M-Cl], 529 ^b (5.9) [M-CF ₃ COO], 493 (1.6) [M-Cl-CF ₃ COOH], 415 ^b (1.4) [M-CF ₃ COO-CF ₃ COOH], 379 (18.9) [M-Cl-2CF ₃ COOH], 301 ^b (2.4) [M-CF ₃ COO-2CF ₃ COOH], 199 (4.0) [CH ₂ =C-S-CH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 187 (100) [CH ₂ SCH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 173 (1.1) [SCH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 141 (89.2) [CH ₂ CH ₂ OCOCF ₃], 69 (52.7) [CF ₃], 60 (8.3) [CH ₂ CH ₂ S]
Fig. 6 peak g	(12)	538 (25.1) [M], 510 (0.5) [M-CO], 425 (14.0) [M-CF ₃ COO], 397 (9.3) [M-CO-CF ₃ COO], 368 (3.4) [M-CO-HCHO-CF ₃ COO], 336 (31.4) [M-CO-HCHO-CF ₃ COO-S], 222 (25.2) [M-CO-HCGHO-S-CF ₃ COO-CF ₃ COOH], 97 (22.7) [CF ₃ CO], 88(78.6) [SCH ₂ CH ₂ CO], 69 (82.5) [CF ₃], 60 (32.1) [CH ₂ CH ₂ S], 55 (100) [CH ₂ =CHCHO]

^a The ring structure could not be clarified from mass spectral data.^b Accompanying (*A*+2) ions, due to the presence of a chlorine atom, were observed.

참 고 문 헌

- Aoki, N., Suzuki, S., Furuhashi, K. & Sakamoto, M : *Sen'i Gakkaishi*, **50**; 515-9 (1994).
- Furuhashi, K., Chang, H.-S., Aoki, N. & Sakamoto, M : *Carbohydr. Res.*, **230**, 151-64 (1992a).
- Furuhashi, K., Chang, H.-S., Koganei, K. & Sakamoto, M. *Sen'i Gakkaishi*, **48**; 602-9 (1992b).
- Furuhashi, K., Koganei, K., Chang, H.-S., Aoki, N. & Sakamoto, M : *Carbohydr. Res.*, **230**,; 165-77 (1992c).
- Minoshita, M. & Hozumi, K. : *Bunseki Kagaku*, **14**,; 352-4 (1965).
- Kochetokov, N.K. & Chizhov, O.S. : *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem*, **29**,; 41-106 (1966).
- Niemelä, k. & Sjöström, E. : *Carbohydr. Res.*, **180**; 43-52 (1988)
- Niemelä, k. & Sjöström, E. : *Polym, Commun.*, **30**; 254-6 (1989)
- Rowland, S.P., Cirino, V. O & Bullock, A. L. : *Can. J. Chem.*, **44**, ; 1051-8 (1966)
- Vigo, T. L. & Welch, C. M. : *Text. Res. J.*, **40**, ; 109-15 (1970)