

Designed Latex 및 유화중합에 관한 연구 2. 아크릴아미드 공단량체들의 역유화 중합반응

박 이 순 · 이 용 훈 · 백 태 무* · 황 정 재**

경북대학교 고분자공학과 · *현대산업개발(주) · **신아화학공업(주)

(1990년 4월 25일 접수)

Studies on the Designed Latex and Emulsion Polymerization 2. Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide Comonomers

Lee Soon Park, Yong Hoon Lee, Tae Moo Baek*, and Jung Jay Hwang**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

*Hyundai Housing and Industrial Development Co., Ltd., Seoul Korea

**Shin-A Chemical Mfg. Co., Anyang, Korea

(Received April 25, 1990)

요 약 : 아크릴아미드와 아크릴산 나트륨염 단량체의 몰비를 70 : 30으로 하여 poly(acrylamide-co-sodium acrylate) 중합체를 역유화 중합법(inverse emulsion polymerization)으로 중합할 때 혼합유화제계가 중합반응 및 생성된 라텍스의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험의 결과 water-in-oil형 주유화제 (main emulsifier)를 단독으로 사용하는 경우보다 친수성-친유성 비(HLB) 값이 높은 조유화제 (coemulsifier)들을 첨가할 때 중합 전환율이 향상됨을 알았다. 또 몇 종류의 상 전이 촉매들도 중합 전환율을 현저히 향상 시킴을 보았다. 혼합 유화제계를 쓴 경우 생성된 라텍스의 안정성은 주유화제 및 조유화제들의 친유성기들의 입체적 부피 (bulkiness)가 큰 경우 안정성이 증가하였으며 이러한 영향은 주유화제에 의한 안정화가 조유화제에 의한 것보다 더 크게 나타났다.

Abstract : Water-soluble copolymer, poly(acrylamide-co-sodium acrylate), was synthesized by the inverse emulsion polymerization method. It was found that incorporation of high HLB (hydrophilic-lyophilic balance) coemulsifier in addition to the water-in-oil type main emulsifier increased the rate of polymerization significantly. Some type of phase transfer catalyst also increased the polymer conversion significantly. The emulsifier mixture system with bulky lyophilic group resulted in good latex stability possibly due to formation of a steric barrier which prevented the particles from agglomerating.

서 론

아크릴아미드 및 그 공중합체들은 고분자 응집제,

제지 공업, 토양 개질제, 기타 광산 및 석유 채굴용 유체등 다양한 용도로 쓰이고 있다.^{1,2} 이러한 수용성 아크릴아미드계 공중합체를 합성하는 방법으로는

용액 중합법과 역유화 중합법이 있다.^{3,4} 용액 중합법은 반응중 수용액의 점도 증가로 인하여 고분자의 함량을 20% 이상 얻기가 힘들다. 또한 반응열의 조절이 어려우며 전환율이 높아지면서 고분자 쇄들끼리의 가교화 반응이 일어나는 결점이 있다. 역유화 중합 (inverse emulsion polymerization)을 이용하면 고분자 함량을 30~40%까지 얻을 수 있으며 또 유화중합의 특징인 빠른 중합속도와 높은 분자량의 조건을 동시에 만족시킬 수 있는 이점이 있다.

역유화 중합법은 1962년 Vanderhoff등에 의해 처음 발표되었으며,⁵ 1970년대에 고분자 응집제등 공업적 중합법으로 실용화되었다.⁶ 역유화 중합법에서 water-in-oil형의 주유화제(main emulsifier)이외에 친수성-친유성 비 (HLB : hydrophilic-lyophilic balance)가 높은 소량의 조유화제(coemulsifier)를 첨가하면 중합 반응 속도, 생성된 라텍스의 수용액화 속도 및 라텍스의 안정도를 증가시킬 수 있음이 특허 문헌을 통해 알려져 있으나,⁸ 혼합 유화제계의 영향에 대한 체계적인 연구는 부족하다. 본 연구에서는 단량체를 아크릴아미드와 아크릴산 나트륨염 70 : 30 mole 비로 고정하고 산업적으로 주로 사용되고 있는 potassium persulfate 수용성 개시제를 사용한 역유화 중합반응에서 구조가 다른 각종의 주유화제 및 조유화제를 사용했을 때 중합반응에 미치는 영향 및 생성된 라텍스의 안정성에 대해 조사하였다. 아울러 조유화제의 역할을 하는 몇 종류의 상 전이 촉매 (phase transfer catalyst)의 영향에 대해서도 검토하였다.

실 험

본 실험에 사용된 단량체인 아크릴아미드 (유한 시안아미드)는 중합급을 아크릴 산(Junsei Chemical)은 일급시약을 그대로 사용하였다. 용매인 IP solvent(isoparaffinic solvent)는 이수화학으로부터 입수, 정제없이 사용하였다. Water-in-oil형의 주유화제로 쓴 Sorbitan monooleate (Span 80 ; HLB 4.3), Sorbitan sesquioleate (Arlacel 83 ; HLB 3.7),

Table 1. List of Surfactants used in the Experiment

Trade Name	Chemical Formulation	HLB value
Span 80	Sorbitan Monooleate	4.3
Arlacel 83	Sorbitan Sesquioleate	3.7
Hypomer B-246	Polymeric Emulsifier	6.0
Tween 20	POE(20) Sorbitan Monolaurate	16.7
Tween 21	POE(4) Sorbitan Monolaurate	13.3
Tween 60	POE(20) Sorbitan Monostearate	14.9
Tween 61	POE(4) Sorbitan Monostearate	9.6
Tween 80	POE(20) Sorbitan Monooleate	15.0
Tween 81	POE(5) Sorbitan Monooleate	10.0
Tween 85	POE(20) Sorbitan Trioleate	11.0
G-1086	Polyoxyethylene Sorbitol Hexaoleate	10.0
NP-10	POE(10) Nonylphenol	14.0
PEO 600	Poly(ethylene oxide) Mw : 600	
PEO 2000	Poly(ethylene oxide) Mw : 2000	
CTMAB	Cetyltrimethyl ammonium bromide	
DCH-18-C-6	Dicyclohexano-18-Crown-6	

Hypomer B-246 (HLB 6.0) 등은 ICI Chemical의 시약급을 사용하였으며 이외 각종 조유화제 및 상 전이 촉매들이 Table 1에 나타나 있다.

아크릴아미드 단량체의 중합 금지제로 포함되어 있는 전이 금속 이온을 제거하는데 사용된 Versenex 80 (chelating agent)는 Dow Chemical의 시약급을 사용하였다.⁷ 메탄올, 아세톤, 디옥산 및 redox 개시제로 사용된 potassium persulfate, ferrous sulfate 등은 일급시약을 그대로 사용하였다. 실험에 사용된 물은 distilled deionized water (Millipore ; $10^{14} \Omega \text{ cm}^{-1}$)을 사용하였다.

Preemulsion 및 역유화 중합반응

역유화 중합반응을 개시하기 이전에 단량체 수용

액을 preemulsion 시킬 필요가 있다. 단량체 수용액 상(aqueous phase)의 제조는 탈 이온 수에 아크릴산을 녹인 후 Orion Research사의 pH meter (Model 811)를 이용, 수산화나트륨 수용액으로 pH를 10으로 조절하였다. 이때 중화열에 의해 온도가 증가하므로 아크릴산의 중합을 방지하기 위해 ice bath를 사용하였다. 이 용액에 아크릴 아미드 단량체를 녹인 다음 Versenex 80 (0.1~0.2g)을 첨가하여 전이 금속 이온을 킬레이트화시켜 중합금지제의 활성을 제거하였다. 유기용매 상(oil phase)의 제조는 이소파라핀 용매 일정량을 비이커에 넣고 W/O형 주유화제 및 HLB값이 높은 조유화제를 더한 후 전체를 잘 교반하였다.

반응 용기로는 온도계, 기계식 교반기 및 질소 유입구가 장치된 250ml 3구 플라스크를 사용하였다. 먼저 유기용매 상을 반응 용기에 주입 교반시키면서 수용액 상을 가하고 25℃ 질소 기류하에서 450 rpm으로 30분간 교반하므로써 단량체를 포함한 수용액 상이 유기용매 연속상에 분산된 water-in-oil (W/O)형의 역상 유화액으로 preemulsion 시켰다. 다음 redox 개시제 용액을 주입하여 중합 반응을 개시하고 온도가 상승하게 되면 반응용기를 항온조에 넣어 냉각수를 통과 시킴으로서 반응온도를 40℃로 유지하였다. 반응시간은 3시간 정도로 조절하였다.

중합 전환율의 측정

역유화 중합에 의해 얻어진 라텍스는 W/O형 유화제에 둘러싸여 있으므로 라텍스를 파괴 (inversion)시켜 수용성 고분자의 용액으로 만들어야 한다. 따라서 라텍스 생성물 2g을 800g의 탈 이온 수에 분산시킨 후 NP-10 (HLB=10.0) 계면활성제 1g을 첨가 교반하여 수용성 고분자액으로 만들었다. 이 용액을 무게비 50 : 50의 메탄올-아세톤 혼합 용매에 교반하여 주입하여 수용성 고분자의 침전을 얻었다. Hypomer B-246을 주유화제로 사용한 경우는 디옥산-메탄올 (60 : 40 무게비) 혼합 용매를 사용하였다. 침전된 수용성 고분자는 아세톤으로 수회 세척 후 45℃ 진공 건조기에서 항량 건조시키고 무게를 칭량 전환율을 계산하였다.

라텍스의 안정성

역유화 중합법으로 얻어진 W/O형 라텍스는 통상의 O/W형 라텍스들과는 달리 장기 보관시 안정성이 문제가 된다. 안정성이 좋지 못한 역유화 중합 라텍스들은 보관시 상등액의 분리 혹은 밑바닥에 라텍스 입자들의 침전에 의한 coagulum의 형성이 관찰된다. 본 실험에서는 장기 보관시 안정도를 나타내는 방법의 하나로 라텍스 시료를 강하게 교반한 후 세 개의 병에 나누어 담고 3일에서 7일 정도 방치한 후, 시료병을 일시에 뒤집었을 때 바닥에 남은 라텍스 시료의 무게 백분율 (3회 평균값)로 나타내었다.⁴

결과 및 고찰

예비 실험

역유화 중합에 있어서 혼합 유화제계가 중합 반응 및 생성된 라텍스의 안전성에 미치는 영향을 검토하기 이전에 몇가지 반응의 변수들 즉, 라텍스의 고분자 함량(고형분), 수용액상/유기용매상 무게비, 개시방법, 교반속도 등을 일정한 조건하에 유지할 필요가 있으므로 이에 대한 예비 실험을 하였다.

먼저 최종 라텍스의 고분자 함량에 대해서는 산업적으로 많이 이용되는 아크릴아미드계 공중합체 라텍스의 고분자 함량이 30~40% 범위에 있으므로⁴ 본 실험에 있어서는 최종 라텍스의 고분자 함량을 35%로 고정하기로 하였다. 라텍스의 고분자 함량을 35%로 할때 대표적인 역유화 중합 반응의 조제법이 Table 2에 나타나 있다. 라텍스의 고분자 함량을 35%로 고정하고 수용액상/유기용매상의 무게비를 변화시킬 때 중합 전환율은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 무게비가 약 2 : 1에서 최적 조건이 얻어졌으므로 이 무게비를 다음의 반응에 사용하였다. 중합 개시 방법으로는 FeSO_4 수용액 (400 ppm)과 potassium persulfate 수용액 (0.04g/mol)을 이용한 redox 개시제계를 사용하였다. 이 경우 실험결과와 재현성에 있어서 물의 순도가 중요하였으며 중합시 사용한 물은 모두 탈이온 수(distilled deionized water; Millipore, $10^{14} \Omega \text{ cm}^{-1}$)를 사용하였다. 또 통상의 유화

중합에서와 마찬가지로 역유화 중합법에 있어서도 교반 속도가 중요하여 예비실험 결과 preemulsion에서의 교반 속도는 450 rpm으로 하고 개시제 주입 후 교반 속도는 300 rpm으로 고정시켜 중합하였다.

혼합 유화제계의 영향

역유화 중합반응의 중요한 인자는 유화제로서 이것은 W/O 형의 역상 유화액을 만들어 주는 주유화제와 첨가제로 넣어주는 조유화제로 구분할 수 있으며 본 실험에서 혼합 유화제계를 형성하는데 사용하는 유화제들의 종류를 Table 1에 나타내었다.

먼저 역유화 중합 반응에서 일반적으로 주유화제

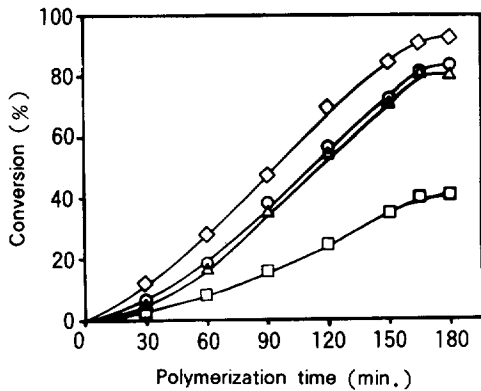


Fig. 1. Effect of amount of water on the conversion of inverse emulsion polymerization: Polymerization recipe; AM/AA/NaOH/Versenex 80/I.P. solvent/Span 80/Tween 85=19.90/8.65/4.80/0.10/25.0/4.80/1.40 (wt part) Water; 28.65(○), 33.65(◇), 38.65(△), 43.65(□).

Table 2. Typical Inverse Emulsion Polymerization Recipe

(a) Aqueous Phase				
Acrylamide	Acrylic acid	Water	NaOH	Versenex-80
19.90 g	8.65 g	33.65 g	4.80 g	0.10 g
(0.28 mol)	(0.12 mol)		(0.12 mol)	

(b) Oil Phase

Span 80	G-1086	NP-10	IP Solvent
4.80 g	2.00 g	0.6 g	25.0 g

Initiator Solution: $K_2S_2O_8$ aqueous solution 0.04(g/ml): 1g and $FeSO_4$ aqueous solution 400 (ppm): 1g

로 가장 많이 쓰이고 있는 sorbitan monooleate (Span 80, HLB=4.3)를 주유화제로 하고⁸ HLB 값이 높은 조유화제들을 첨가할 때 중합 전환율에 미치는 영향이 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 2에서 보듯이 주유화제(Span 80)를 단독으로 쓸 때보다 조유화제를 첨가하면 중합 전환율이 향상됨을 볼 수 있다. 또 조유화제들을 첨가할 때 유화액 전체의 HLB값에 따라 영향을 받을 수 있으므로¹⁰ 혼합 유화제계를 쓴 경우에는 계 전체의 HLB를 6.1로 일정하게 유지하였다. 이 때 polyoxyethylene 단위의 길이가 긴 NP-10 조유화제를 넣어주면 중합 전환율이 현저히 증가하였다.

따라서 조유화제의 polyoxyethylene 기의 길이에 따른 영향을 보기 위하여 화학적 구조는 유사하지만 polyoxyethylene 기의 길이가 다른 조유화제들을 첨가하여 중합 반응을 수행하였으며 중합 전환율의 변화가 Table 3 및 Fig. 3에 나타나 있다. 이들로 부터 조유화제들 중에서 polyoxyethylene 기의 길이가 긴 것들이 중합반응을 촉진시킴을 알 수 있었다. 이 경우에도 유화액 전체의 HLB값을 6.1로 고정하기 위해 유화제들의 양을 조절하였다.

상 전이 촉매의 영향

앞 절에서 주유화제로서 Span 80을 쓰고 각종의

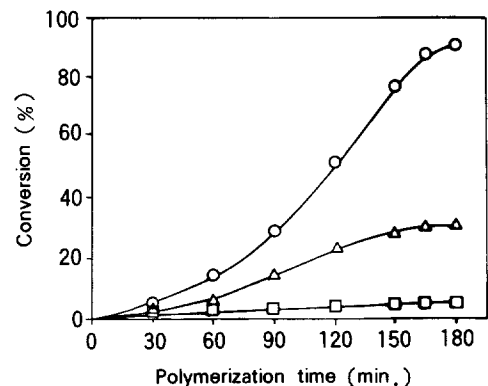


Fig. 2. Effect of emulsifier mixture on polymerization conversion: Polymerization recipe; AM/AA/Water/NaOH/Versenex 80/I.P. solvent = 19.90/8.65/33.65/4.80/0.10/25.0(wt part); (○) Span 80/Tween 81/NP-10=4.80/1.20/0.20, (△) Span 80/Tween 81=4.80/1.40, (□) Span 80=4.80.

Table 3. Effect of Polyoxyethylene(POE) Unit Length on Conversion

Sample	Emulsifier Mixture		Conversion(%)
	Span 80(g)	Coemulsifier(g)	
IEA-4	4.8	Tween 20 : 0.8	83.5
IEA-7	4.8	Tween 21 : 1.2	28.5
IEA-9	4.8	Tween 60 : 1.2	92.0
IEA-10	4.8	Tween 61 : 2.5	35.5
IEA-11	4.8	Tween 80 : 1.0	87.0
IEA-12	4.8	Tween 81 : 2.0	45.0

*Polymerization recipe : AM/AA/Water/NaOH/Versenex-80/ I. P. solvent = 19.90/8.65/33.65/4.80/0.10/25.0

*HLB of Emulsifier Mixture : 6.0~6.1

*Tween 20 : POE(20) Sorbitan Monolaurate(HLB=16.7)

Tween 21 : POE(4) Sorbitan Monolaurate(HLB=13.3)

Tween 60 : POE(20) Sorbitan Monostearate(HLB=14.9)

Tween 61 : POE(4) Sorbitan Monostearate(HLB=9.6)

Tween 80 : POE(20) Sorbitan Monooleate(HLB=15.0)

Tween 81 : POE(5) Sorbitan Monooleate(HLB=10.0)

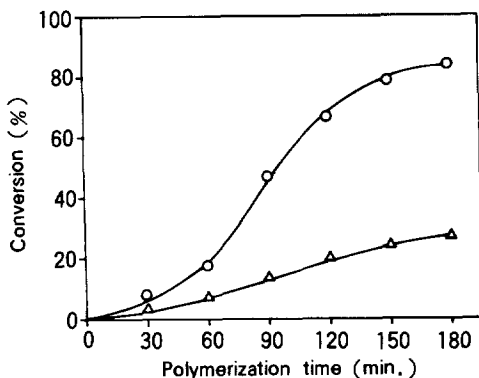


Fig. 3. Effect of polyoxyethylene unit length on polymerization conversion : Polymerization recipe ; AM/AA/Water/NaOH/Versenex 80/I.P. solvent/Span 80 = 19.90/8.65/33.65/4.80/0.10/25.0/4.80 : Tween 20 : 0.80 (○), Tween 21 : 1.20(△) (wt part)

Table 4. Effect of Phase Transfer Catalyst on Polymer Conversion

Sample	Emulsifier Mixture			Conversion (%)
	Span80	Tween81	PTC	
IEA-82	4.8	1.8	None	45.0
IEA-80	4.8	1.8	PEO 600 : 0.2	40.2
IEA-81	4.8	1.8	PEO 2000 : 0.2	38.6
IEA-83	4.8	1.8	CTMAB : 0.2	83.6
IEA-84	4.8	1.8	DCH-18C6 : 0.2	87.3

*Polymerization recipe : AM / AA / Water / NaOH / Versenex 80/I. P. Solvent = 19.90/8.65/33.65/4.80/0.10/25.0

*PEO 600 : Poly(ethylene oxide) Mw : 600

PEO 2000 : Poly(ethylene oxide) Mw : 2000

CTMAB : Cetyltrimethyl ammonium bromide

DCH-18C6 : Dicyclohexano-18-Crown-6

조유화제들을 첨가하였을 때 polyoxyethylene 기의 길이가 긴 조유화제들이 중합 전환율을 향상 시킴을 보았다. Poly(ethylene oxide)들은 그 자체가 상 전이 촉매의 일종이므로 이들을 포함한 다른 상 전이 촉매들이 역유화 중합 반응에 미치는 영향을 조사하였으며 결과가 Table 4에 나타나 있다.

Table 4에서 poly(ethylene oxide) 그 자체는 중합 전환율에 영향을 미치지 않으나 cetyltrimethyl ammonium bromide 혹은 dicyclohexano-18-crown-6 등은 중합 전환율을 상당히 향상 시킴을 볼 수 있다. 이것은 cetyltrimethyl ammonium bromide의 경우 quaternary amine group이 potassium persulfate 개시제의 음이온을 교환하며 또 dicyclohexano-18-crown-6의 경우는 개시제의 양이온을 complex화하여 개시제들의 계면간 이동이 촉진 되기 때문이라고 생각된다. 특히 dicyclohexano-18-crown-6의 경우는 자체의 분자 구조상 유화제로서의 역할을 할 수 없음에도 중합 전환율을 현저히 상승시킴을 볼 수 있었다.

라텍스의 안정성

앞 절에서 혼합 유화제계가 중합 전환율에 영향을 미침을 보았다. 혼합 유화제계는 생성된 라텍스의

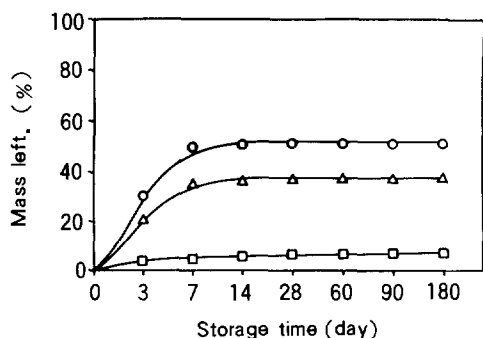


Fig. 4. Effect of emulsifier mixture on the long period storage stability of inverse latices.

Polymerization recipe : AM/AA/Water/Versenex 80/I. P. solvent = 19.90/8.65/33.65/4.80/0.10/25.0 (wt part). Span 80/Tween 81/NP-10 : 4.80/1.20/0.20(○), Arlacel 83/Tween 81/NP-10 : 4.80/1.40/0.40(△), Hypomer B-246/Tween 81 : 3.0/3.0(□).

Table 5. Effect of Coemulsifier Structure on Latex Stability

Sample	Emulsifier Mixture			Latex Stability (mass left, %)
	Main Emulsifier	Coemulsifier		
IE-14	Span 80	Tw-81	NP-10	30.0
	4.80	1.20	0.20	
IE-18	Span 80	Tw-85	NP-10	15.0
	4.80	1.20	0.20	
IE-33	Span 80	G-1086	NP-10	5.0
	4.80	2.00	0.60	

*Polymerization recipe : AM/AA/Water/NaOH/Versenex 80/I. P. solvent = 19.90/8.65/33.65/4.80/0.10/25.0

*Tw-81 : POE(5) Sorbitan Monooleate (HLB = 10.0)
Tw-85 : POE(20) Sorbitan Trioleate (HLB = 11.0)
G-1086 : Polyoxyethylene Sorbitol Hexaoleate (HLB = 10.2)

*Latex Stability : mass left when inverted after 7 days

안정성에도 관계된다. 이 때 혼합 유화제계를 이루는 주유화제와 조유화제의 구조가 문제가 된다. 주유화제를 sorbitan monooleate (Span 80)으로 고정하고 조유화제를 바꾸었을 때 라텍스의 안정성에의 영향

이 Table 5에 나타나 있다. Table 5에서 보듯이 G-1086 (polyoxyethylene sorbitol hexaoleate)을 조유화제로 썼을 때 Tween 81이나 Tween 85 보다 이소파라핀 유기용매 쪽으로 향하는 친유기의 입체적 부피 (bulkiness)가 커짐에 따라 mass left의 량이 감소하여 생성된 라텍스의 안정성이 향상됨을 나타내었다. 또 W/O 형의 주유화제를 바꾸어 주었을 때 장기간에 걸친 라텍스의 안정도의 변화를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 보듯이 주유화제의 구조가 sorbitan monooleate (Span 80)에서 sorbitan sesquioleate (Arlacel 83) 및 A-B-A block copolymer의 구조를 가진 Hypomer B-246으로 친유기들의 bulkiness가 커질수록 라텍스의 안정성이 증가되었다. 이러한 안정도의 증가는 조유화제들의 의한 효과보다 주유화제들을 바꾸어 줄 때 안정도에의 영향이 더 크게 나타났다.

결론

아크릴아미드와 아크릴 산 나트륨 단량체의 몰비를 70 : 30으로 하여 poly(acrylamide-co-sodium acrylate) 중합체를 역유화 중합법(inverse emulsion polymerization)으로 중합할 때 혼합 유화제계가 중합 반응 및 생성된 라텍스의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험의 결과 water-in-oil 형 주유화제(main emulsifier)를 단독으로 사용하는 경우보다 친수성-친유성 비 (HLB) 값이 높은 조유화제(co-emulsifier)들을 첨가할 때 중합 전환율 (conversion)이 향상됨을 알 수 있었다. 또 유사한 구조를 갖는 비이온계 유화제들을 조유화제로 쓸 경우 polyoxyethylene 기의 길이가 긴 조유화제들이 짧은 것들보다 중합 전환율을 더 향상시킴이 관찰되었다. 이와 관련하여 몇 종류의 상 전이촉매들의 역유화 중합 반응에의 영향을 검토한 결과 cetyltrimethyl ammonium bromide 및 dicyclohexano-18-crown-6 등은 중합 전환율을 현저히 상승시킴을 알 수 있었다. 혼합 유화제계를 쓴 경우 생성된 라텍스의 안정성은 주유화제 및 조유화제들의 친유성기들의 bulkiness

가 큰 경우 안정성이 증가하였으며 이러한 영향은 주유화제들에 의한 영향이 조유화제들에 의한 것보다 크게 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 1988년도 한국과학재단의 연구비(883-1005-012-2) 지원에 의해 이루어졌으므로 동 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

3. W. M. Kulicke and J. Klein, *Angew. Makromol. Chem.*, **69**, 169 (1978).
4. J. J. Pellon and P. D. Savoy, U. S. Patent 4,242,247 (1980).
5. J. W. Vanderhoff et. al., *Adv. Chem. Ser.*, **34**, 32 (1962).
6. J. W. Vanderhoff and R. M. Wiley, U. S. Patent 3,284,393 (1966).
7. C. Glukhikk et. al., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 1127 (1987).
8. D. R. Anderson and A. J. Frisque, U. S. Patent 3,826,771 (1974).
9. F. Candau et. al., *Macromolecules*, **19**, 1895 (1986).
10. C. Graillat et. al., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 427 (1986).

1. W. M. Thomas, *Encyclo. of Polym. Sci. & Eng.*, New York, Vol 1, page 162-211, 1985.
2. H. Volk and R. E. Friedlich in R. L. Davidson, ed., "Handbook of Water Soluble Gums and Resins", John Wiley & Sons, New York p 298-311, 1978.