

아미드옥심형 킬레이트수지의 합성과 중금속이온 흡착특성 : 2

김 완 영 · 육 경 창 · 김 형 순 · 신 대 윤*

전북대학교 공업화학과 · *조선대학교 환경공학과

(1992년 3월 5일 접수)

Syntheses and Adsorption Properties for Heavy Metal Ions of Chelate Resin Containing Amidoxime Group : 2

Wan-Young Kim, Gyeong-Chang Yug, Hyung-Soon Kim, and Dae-Yewn Shin*

Dept. of Chem. Technology, Chonbuk National University, Chunju 560-756, Korea

**Dept. of Environmental Eng., Chosun University, Kwangju 501-759, Korea*

(Received March 5, 1992)

요 약 : 현탁중합으로 가교된 AN-STR의 공중합체를 제조한 다음 클로로메틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 중합체의 단위구조당 3개의 아미드옥심기를 배위자로 가지는 킬레이트수지를 제조하고 가교결합체의 양, 희석제의 양과 모노머의 물비가 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 AA 또는 ICP-AES로 조사하였다. 중금속이온의 흡착을 위한 최적합성조건은 AN/STR의 물비를 1.25, DVB의 양은 모노머의 7wt%, 희석제는 모노머의 80vol%로 할 때이었으며, 합성된 킬레이트수지의 중금속이온 흡착량은 최대흡착량을 나타내는 pH에서 $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(II) > Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II)$ 의 순이었다. 또한 킬레이트수지의 중금속이온 흡착량은 공존이온에 의해 많은 영향을 받았다.

Abstract : The chelating resins containing three amidoxime groups per repeating unit of polymer were prepared from chloromethylated AN-STR copolymer beads. The AN-STR copolymers were synthesized by suspension polymerization in the presence of toluene as a diluent. The influences of diluent content and degree of crosslinking on the adsorption capacity of chelating resin for heavy metal ions were examined using with AA or ICP-AES. The chelating resin that was synthesized from AN/STR=1.25(by molar ratio), 7wt% of DVB and 120 vol% of toluene showed highest adsorption capacity for Cu(II). And the order of adsorption capacity of the chelating resin at optimum pH was $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(II) > Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II)$. The adsorption capacity of the chelating resin was greatly affected by co-existing metal ions.

서 론

킬레이트수지는 특정의 pH에서 금속이온을 선택적으로 흡착분리하는 기능성 고분자재료로서 폐수중의 유해중금속의 제거,¹⁻² 해수중의 자원화 가능한 원소의 채취³⁻⁶ 등에 주로 이용되고 있다.

아미드옥심기를 가진 킬레이트수지에 대한 연구는 Shouteden⁷이 처음으로 아미드옥심기를 가진 킬레이트수지를 보고한 이래 보다 개선된 흡착능을 가지는 킬레이트수지를 개발하기 위하여 macroreticular형 킬레이트수지를 제조하거나 킬레이트수지를 섬유와 결합시키는 방법⁸ 등이 보고되어 있다. Egawa등^{3,4}은 acrylonitrile과 divinylbenzene 공중합체로 아미드옥심기를 가지는 킬레이트수지를 제조하고 이 수지가 해수중의 우라늄을 선택적으로 분리하는 데 우수한 성능을 가졌다고 보고하였으며, 김등^{9,10}은 poly(acrylamidoxime)를 제조하고 미량금속에 대한 흡착능과 흡착속도, 흡착능의 pH의존성 등에 대하여 보고하였다. 또한 Astheimer등¹¹은 여러가지의 아미드옥심기를 가진 킬레이트수지를 제조하고, pH 8.1-8.3의 범위에서 우라늄에 대하여 가장 좋은 흡착능을 가지는 킬레이트수지를 선별하고, 이 수지의 우라늄에 대한 흡착속도, 흡착된 우라늄의 용출에 대하여 보고하였으며, Kise 등¹²은 중합체의 단위구조당 2개의 아미드옥심기를 가진 킬레이트수지를 합성하고 우라늄에 대한 흡착실험을 실시하였다.

본 연구에서는 이상의 연구를 종합하여 acrylonitrile(이하, AN), styrene(이하, STR)과 divinylbenzene(이하, DVB)으로 공중합체를 제조한 다음 클로로메틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 중합체의 단위구조당 3개의 아미드옥심기를 가지는 새로운 킬레이트수지를 제조하고 수지의 세공과 가교결합도가 중금속이온의 흡착에 미치는 영향, 중금속이온에 대한 흡착능, 흡착능의 pH의존성 및 응용 물성에 대하여 조사하였다.

실 험

시 약

모체고분자의 제조에 사용한 AN(Junsei)은 진한 염산과 20% -Na₂CO₃로 세척한 후 염화칼슘으로 탈수하여 증류하여 사용하였고, STR(Junsei)과 DVB(Wako)는 10% -NaOH로 중합억제제를 제거하고 염화칼슘으로 탈수한 다음 감압증류하여 사용하였다. 또한, 개시제로 사용한 benzoyl peroxide(Aldrich, 이하 BPO)는 클로로포름에 용해시켜서 메탄올로 결정화한 다음 사용하였으며, 클로로메틸화에 사용한 chloromethylmethylether(TCI, 이하 CMME), 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane(Junsei, 이하 TCE), 무수염화알루미늄(Junsei)과 시안화에 사용한 malononitrile(TCI, 이하 MN), Adogene-464(Aldrich, trialkyl(C₈-C₁₀) methylammonium chloride의 혼합물), o-chlorobenzene(Junsei), 아미드옥심화에 사용한 NH₂OH · HCl(Junsei), 현탁안정제인 methocell(Fluka), 희석제인 n-헥산은 모두 1급이상의 시약을 그대로 사용하였다. 흡착실험에 사용한 중금속이온의 표준용액은 1000ppm의 원자흡광분석용 금속표준원액(Junsei)을 DDW로 희석하여 사용하였고, 착염생성방지제로는 ammonium citrate(Junsei)를 사용하였다.

킬레이트수지의 합성

냉각기와 교반기가 부착된 3구 플라스크에 증류수 500ml를 넣고 methocell 1g을 완전히 용해시킨 다음 AN, STR, DVB 및 희석제의 양을 달리한 혼합물에 BPO 0.5g을 함께 가하고 70°C에서 8시간동안 반응시켜서 bead상의 모체고분자를 제조하였다. 이 모체고분자 5g에 사염화탄소 20ml를 가하여 1시간동안 팽윤시킨 다음 무수염화알루미늄 6g과 CMME 15ml를 넣고 상온에서 5시간동안 교반하며 반응시키고 생성물을 메탄올과 디옥산의 혼합물(1 : 1)로 세척한 후 다시 메탄올로 반복 세척하여 황색의 클로로메틸화된 수지를 얻었다. 클로로메틸화된 수지 5g에 30% -KOH용액 10ml, MN 30g과 adogene-464 8g을 가하여 65°C에서 72시간동안 반응시키고 여과하

여 얻어진 수지를 에탄올과 물로 반복 세척한 다음 진공건조기에서 건조하여 시안화된 수지를 얻었다. 얻어진 시안화된 수지를 메탄올중에서 히드록실아민의 염산염을 NaOH로 중화하여 제조한 히드록실아민과 60°C에서 8시간동안 반응시켜 생성물을 여과하고 메탄올로 반복 세척한 후 감압건조하여 중합체의 단위구조당 3개의 아미드옥심기를 가지는 킬레이트수지를 제조하였다.

Table 1에 본 연구에서 합성한 킬레이트수지의 단계반응에 대한 수율을 나타내었다.

킬레이트수지의 특성조사 및 중금속이온에 대한 흡착실험

킬레이트수지의 구조는 적외선 분광분석기(Perkin-Elmer model 683)로 확인하였으며, 킬레이트수지에 함유된 질소의 분석은 원소분석기(Yanaco MT-3)를 이용하였다. 킬레이트수지의 비표면적과 세공용적은 BET흡착표면적 측정장치(Macromeritics ASCAP 2400)로 측정하였으며, 수지의 표면형상은 주사전자현미경(Jeol 840A)으로 관찰하였다.

킬레이트수지의 중금속이온 흡착실험은 수지 0.1 g을 60ml polyethylene병에 넣고 붉은 질산과 붉은 암모니아수로 pH를 조정한 250ppm 중금속이온 용액 25ml를 넣고 3시간동안 진탕하여 반응시킨다음 여과하여 여액중에 남아있는 중금속이온의 양을 원자흡광 분석기(Perkin-Elmer model 2380) 또는 ICP-AES(Labtam model 710)로 정량하였다.

킬레이트수지의 인공폐수에 대한 실험은 중금속이온(Cd(II), Cu(II), Cr(VI), Pb(II), Hg(II), UO₂(II))이 각각 100ppm인 인공폐수를 제조하고

Table 1. Yields and Reaction Times of Step Reactions

Step of reaction	Reaction time(hr)	Yield(wt%)
Copolymerization ^{a)}	8	88
Chloromethylation	5	83
Cyanoethylation	72	72
Amidoximation	8	74

^{a)} AN : STR = 1.25 : 1, DVB : 7 wt%, Toluene : 120 vol%.

pH 5로 조정하여 이 인공폐수 100ml를 polyethylene병에 넣은 다음 킬레이트수지 1g을 가한 후 25 시간동안 진탕하고 여과한 후 여액중에 남아있는 각 중금속이온의 양을 원자흡광 분석기 또는 ICP-AES로 정량하였다.

결과 및 고찰

킬레이트수지의 합성

본 연구에서 합성한 킬레이트수지의 합성과정은 Fig. 1과 같다. 즉 DVB로 가교된 AN-STR 공중합체를 제조하고, 이를 모체고분자로 하여 클로로메틸화, 시안화, 아미드옥심화하여 중합체의 단위구조당 3개의 아미드옥심기를 가지는 킬레이트수지를 합성

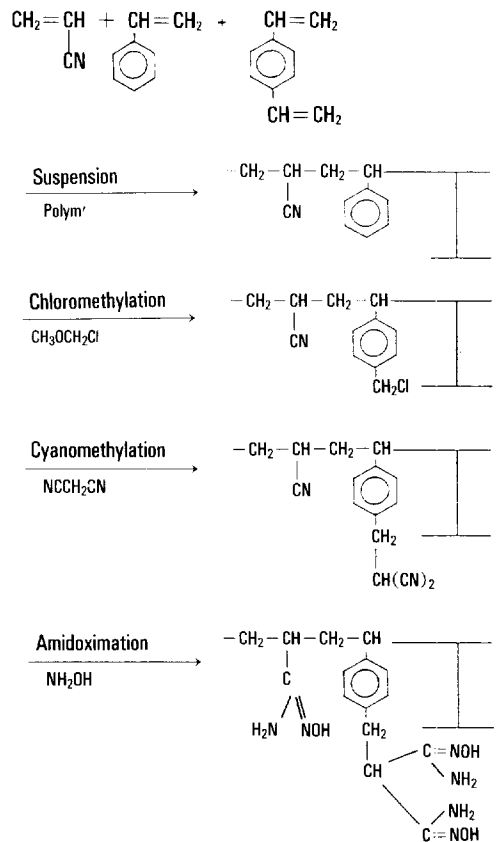


Fig. 1. Preparation of chelate resin.

하였다.

합성한 모체고분자와 킬레이트수지의 IR-spectra를 Fig. 2에 나타내었는데, a)의 모체고분자 IR-spectrum에서는 니트릴그룹이 2200cm^{-1} 에서, 방향족 C=C의 신축진동이 1500cm^{-1} 에서, para 이치환 방향족핵은 850cm^{-1} 에서, 지방족 C-H의 신축진동은 2950cm^{-1} 에서, 방향족 C-H의 신축진동은 3050cm^{-1} 에서 확인되었으며, b)의 킬레이트수지의 IR-spectrum에서는 a)와는 달리 O-H의 신축진동이 3400cm^{-1} 부근에서, C=N의 신축진동이 1650cm^{-1} 에서, 아민의 N-H가 3300cm^{-1} 에서, 미반응의 니트릴그룹이 2250cm^{-1} 에서 신축진동이 확인되어 아미드옥심기를 가진 킬레이트수지가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 3에는 본 연구에서 합성한 bead상 킬레이트수지의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내었는데, 킬레이트수지의 표면에 많은 세공이 형성되었음을 알 수 있었으며 크기는 일정하지 않았다.

Fig. 4는 킬레이트수지를 합성할 때 가교결합제로 사용한 DVB의 양이 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 나타낸 것으로 Cu(II)의 경우에는 DVB의 양이 증가함에 따라 흡착량이 증가하여 DVB의 양이 모노머의 6wt%일 때 최대흡착량을 나타내고, DVB의 양이 더욱 증가하면 흡착량은 급속히 감소하였다. Pb(II)의 경우에는 DVB의 양이 적은 부분에서는



Fig. 3. Scanning electron micrograph of chelate resin.

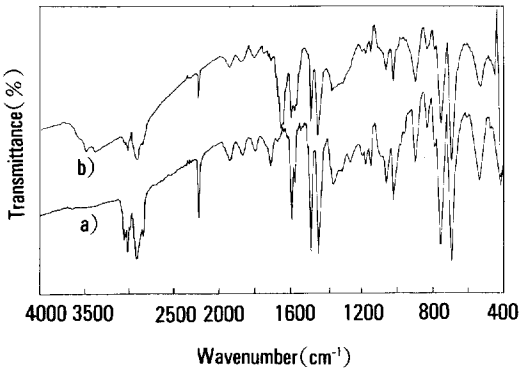


Fig. 2. IR spectra of mother polymer and chelate resin, a) mother polymer, b) chelate resin.

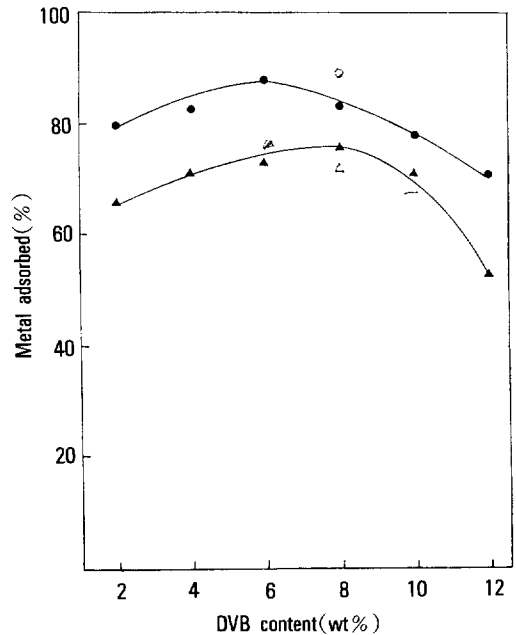


Fig. 4. Effects of DVB content on the metal adsorbed in chelate resin at pH 7, [Cu(●), Pb(▲)]. *Chelate resin-AN/STR=1, diluent=100vol%, 0.1g. *Metal ion solution ; 250ppm, 25ml.

Cu(II)와 같은 경향을 나타내었으나, DVB의 양이 모노머의 8wt%일 때 최대흡착량을 나타내었으며 그 이상에서는 흡착량이 감소하였다. 이러한 결과는 DVB로 인하여 중합체에 망목이 형성되는 데, 형성된 망목의 크기가 흡착되는 중금속의 이온반경과 밀접한 관계가 있기 때문이며, 본 연구의 최대흡착량을 나타내는 DVB의 양은 Egawa등^{3~6}이 보고한 아미드옥심기를 가지는 킬레이트수지에 비하여 매우 적은 값을 나타내었는데, 이것은 본 연구의 흡착대상인 금속이온의 원자 반경이 보다 작기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5는 킬레이트수지를 합성할 때 희석제로 사용한 toluene의 양이 중금속이온의 흡착에 미치는 영향을 나타낸 것으로 킬레이트수지는 희석제의 양만을 달리하였으며 DVB의 양은 모노머의 7wt%를 사용하였다. Fig. 5를 살펴보면 Cu(II), Pb(II) 모두 toluene의 양이 증가함에 따라 흡착량이 증가하여

toluene을 모노머의 80vol%사용하였을 때 최대의 흡착량을 나타내었으며 toluene의 양이 100vol%이상이 되면 흡착량은 약간씩 감소하였다. 또한 Table 2는 toluene의 양에 따른 수지의 세공용적, 비표면적 및 평균세공반경을 나타낸 것으로 toluene의 양이 증가함에 따라 킬레이트수지의 세공용적과 평균세공반경은 계속하여 증가하였으나, 이와는 달리 비표면적은 Fig. 5에서 중금속이온에 대해 최대흡착량을 나타낸 80vol%까지는 증가하였으나, 100vol%에서부터는 약간씩 감소하였다. Fig. 5와 Table 2를 종합해보면 킬레이트수지의 흡착능은 비표면적과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 킬레이트수지를 제조할 때 희석제를 사용하면 Fig. 3에 나타낸 바와같이 킬레이트수지의 표면에 많은 세공이 생성되는 데, Kun등¹³의 보고와 같이 toluene의 양이 80vol%일 때까지는 toluene의 양이 증가함에 따라 세공이 형성되어 킬레이트수지의 비표면적이 증가하지만 toluene의 양이 그 이상이 되면 세공끼리의 뭉침현상이 나타나서 비표면적은 오히려 감소하기 때문이라 생각된다.

Fig. 6은 킬레이트수지를 합성할 때 사용한 모노머의 물비가 킬레이트수지의 배위자인 아미드옥심기의 함량에 미치는 영향을 나타낸 것으로 모노머의 물비만을 달리하여 합성한 킬레이트수지중에 존재하는 질소를 원소분석기로 정량하였다. Fig. 6에서

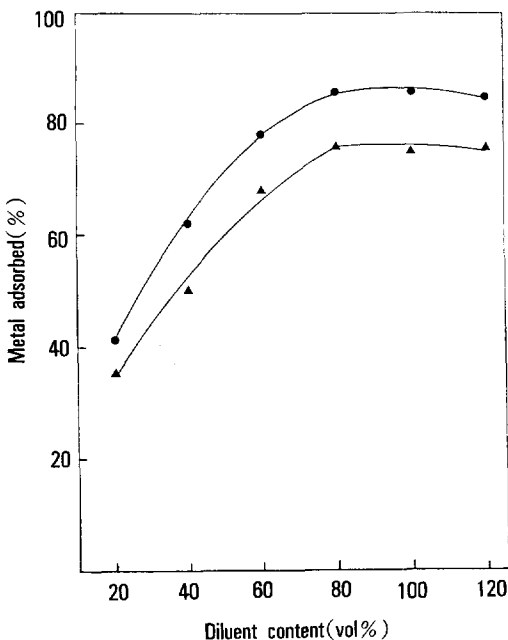


Fig. 5. Effects of diluent content on the metal adsorbed in chelate resin at pH 7, [Cu(●), Pb(▲)]. * Chelate resin-AN/STR=1, DVB=7wt%, 0.1g. *Metal ion solution ; 250ppm, 25ml.

Table 2. Relationship Between Diluent Content and Porosity of Chelate Resin

Diluent (vol%)	SSA(m ² /g) ^{a)}	Pore Volume (ml/g)	APD(A) ^{b)}
20	2.45	2.43	20.74
40	4.30	3.40	26.48
60	9.28	5.86	32.26
80	12.72	7.20	40.52
100	11.92	10.65	53.83
120	11.54	11.34	68.30

* Chelate resin : AN/STR=1, DVB=7wt%

^{a)} Specific surface area.

^{b)} Average pore diameter.

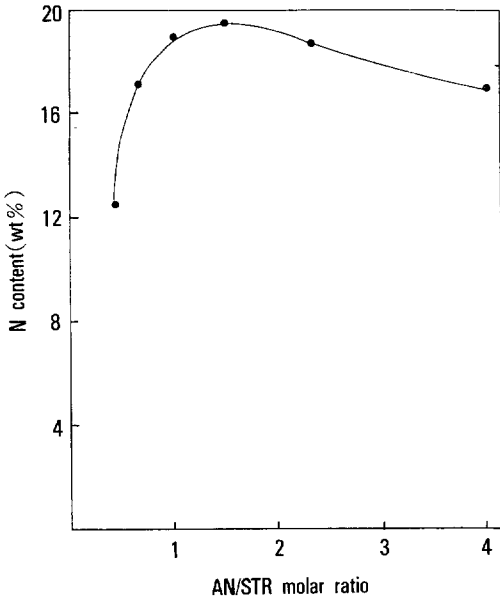


Fig. 6. Effect of AN/STR molar ratio on the N content of chelate resin, *Chelate resin : DVB=7wt%, Diluent=80vol%.

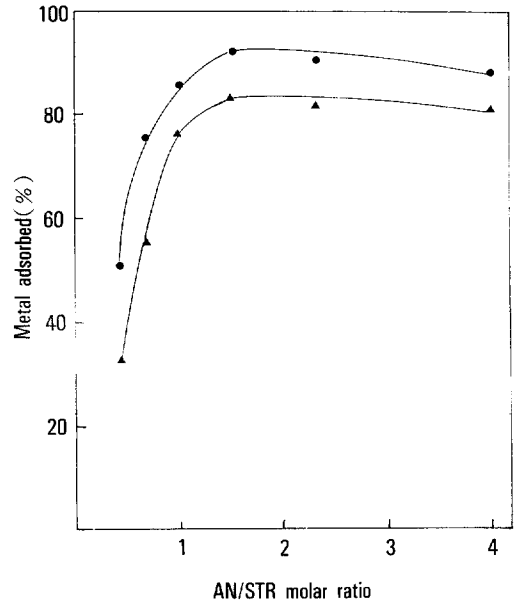


Fig. 7. Effects of AN/STR molar ratio on the metal adsorbed in chelate resin at pH 7, [Cu(●), Pb(▲)]. *Chelate resin-DVB=7wt%, Diluent=80vol%, 0.1g, *Metal ion solution : 250ppm, 25ml.

AN/STR의 몰비가 증가함에 따라 킬레이트수지의 배위자중에 존재하는 질소의 양이 계속 증가하여 AN/STR의 몰비가 1.5일 때 가장 많은 질소의 함량을 나타내었으며, AN/STR의 몰비가 더욱 커지면 질소의 함량은 감소하였다. 이러한 결과는 AN/STR의 몰비가 적은 부분에서는 중합체의 STR부분이 많은 입체적 장애를 받기 때문이라 생각되며, AN/STR의 몰비가 1.5이상인 부분에서는 2개의 아미드 옥심기가 도입되는 STR부분이 상대적으로 적어졌기 때문이라 생각된다. 모노머의 몰비를 달리하여 합성한 킬레이트수지를 사용하여 Cu(II), Pb(II)에 대한 흡착실험을 실시하였는데 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 살펴보면 두가지 금속이온은 예상할 수 있는 바와 같이 배위자의 양이 많은 AN/STR의 몰비가 1.5일때 최대흡착량을 나타내었으며, 그 이상의 몰비에서는 흡착량이 약간씩 감소하였다.

중금속이온 흡착량에 미치는 pH의 영향

본 연구에서 합성한 킬레이트수지의 pH에 따른 중금속이온 흡착량을 알아보기 위하여 AN/STR의

몰비는 1.5, 회석제의 양은 모노머의 80vol%, DVB의 양은 모노머의 7wt%를 사용하여 합성한 킬레이트수지로 pH를 달리한 중금속 이온에 대한 흡착실험을 실시하였는데 그 결과는 Fig. 8, 9에 나타내었다.

Fig. 8은 Cu(II), Cd(II), Cr(VI)에 대한 것으로 세가지 금속이온 모두 pH가 증가함에 따라 흡착량이 증가하여 Cu(II), Cr(VI)은 pH 5에서 각각 최대흡착량인 95%, 74%를 나타내었으나, Cd(II)은 pH 6에서 최대흡착량 48%를 나타내었으며, 세가지 금속이온 모두 최대흡착량을 나타낸 pH이상에서는 흡착량이 감소하였다.

Fig. 9는 Hg(II), Pb(II), UO₂(II)에 대한 것으로 Hg(II)는 pH 4에서 최대흡착량 96%를 나타내고 pH 5부터는 흡착량이 완만하게 감소한 반면, Pb(II)은 pH 6에서 최대흡착량 76%를 나타내었고, UO₂(II)는 pH 5에서 최대흡착량 90%를 나타내었으나, 다른 금속이온들과는 달리 pH가 6이상이 되면

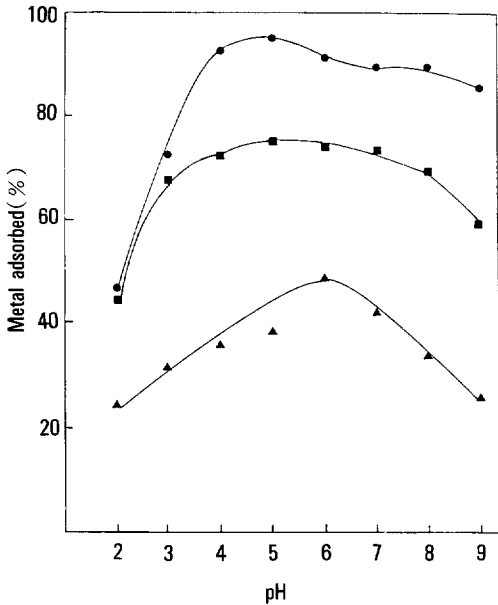


Fig. 8. Effects of pH on metal adsorbed in chelate resin, [Cu(●), Cd(▲), Cr(■)]. *Chelate resin : AN/STR=1.5, DVB=7wt%, Diluent=80vol%, 0.1g. *Metal ion solution ; 250ppm, 25ml.

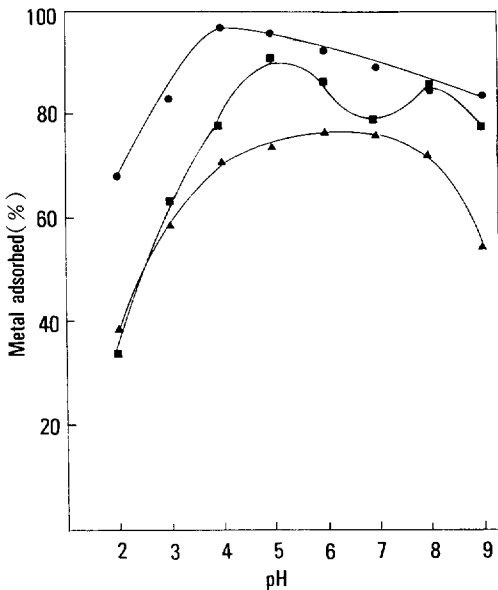


Fig. 9. Effects of pH on metal adsorbed in chelate resin, [Hg(●), Pb(▲), UO₂(■)]. *Chelate resin : AN/STR=1.5, DVB=7wt%, Diluent=80vol%, 0.1g. *Metal ion solution ; 250ppm, 25ml

pH에 따라 흡착량이 감소하였다가 pH 8에서 흡착량이 다시 증가하였으며, 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다.

이상의 결과를 종합할 때, 본 연구에서 합성한 킬레이트수지는 pH 4~6에서 최대흡착량을 나타내었는데, 이것은 Astheimer등¹¹이 발표한 바와 같이 아미드옥심기가 낮은 pH에서는 아미드옥심기중의 아민기가 protonation되어 NH₃⁺Cl⁻가 되므로 착화합물을 형성할 수 없으며, 높은 pH의 부분에서는 (NO)⁻NH₂Na⁺가 되어 흡착량이 적어지기 때문이라고 생각된다. 또한 합성된 킬레이트수지의 중금속이온 흡착능은 최대흡착량을 나타내는 pH에서 Hg(II) > Cu(II) > UO₂(II) > Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II)의 순이었다.

킬레이트수지의 응용물성

본 연구에서는 킬레이트수지에 대한 응용물성으로 킬레이트수지의 중금속이온 흡착속도와 중금속이온 혼합용액에 대한 흡착실험을 실시하였다.

Fig. 10은 Hg(II), Pb(II), UO₂(II)에 대한 흡착속도실험 결과를 나타낸 것으로, 본 실험은 최대흡착량을 나타내는 pH로 조정된 250ppm 중금속이온용액 100ml에 킬레이트수지 0.4g을 가하여 실시하였다. Fig. 10에서 Hg(II)은 15분이면 흡착평형에 도달하였으며, Pb(II)은 30분이 되어야 흡착평형에 도달하였고, UO₂(II)은 10분이면 흡착평형에 도달하였다. 이러한 결과를 종합하면 중금속이온의 흡착속도는 UO₂(II) > Hg(II) > Pb(II)의 순

Table 3. Experiment for Synthetic Waste Water

Metal ion	Before treat	After treat	Adsorbed(%)
Cu (II)	100	18	82
Cd (II)	100	60	40
Cr (VI)	100	72	18
UO ₂ (II)	100	26	74
Hg (II)	100	30	70
Pb (II)	100	54	46

*Chelate resin : AN/STR=1.5, DVB=7wt%, Diluent =80vol%, 1g, Metal ion solution ; 100ppm, 100ml, pH 7.

이었으며, Egawa 등^{5,6}의 $UO_2(II)$ 에 대한 실험결과에 비하여 약간 빠른 흡착속도를 나타내었다.

Table 3은 인공폐수에 대한 흡착실험 결과를 나타낸 것으로 $Cu(II)$, $Hg(II)$, $UO_2(II)$ 은 단독으로 존재할 때에 비하면 적지만 70% 이상의 흡착량을 나타내어 중금속이온 혼합용액에서도 이용할 수 있리라 생각되며, $Cr(VI)$ 은 18%의 아주 적은 흡착량을 나타내어 혼합용액에서는 영향을 크게 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한 나머지 두가지 금속이온도 40% 정도의 적은 흡착량을 나타내었다. 이러한 결과는 중금속이온이 단독으로 존재할 때 흡착량이 큰 중금속이온이 혼합용액중에서도 역시 많은 흡착량을 나타낸 것으로, 흡착속도가 느린 $Hg(II)$ 이 $UO_2(II)$ 에 비하여 많은 흡착량을 나타내는 것은 흡착된 UO_2 의 탈리에 의한 것이라고 생각된다.

결 론

중합체의 단위구조당 3개의 아미드옥심기를 배위자로 가지는 킬레이트수지를 합성하고 중금속이온에 대한 흡착특성 및 응용물성에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중금속이온의 흡착을 위한 모체고분자의 최적 합성조건은 AN/STR의 몰비는 1.25, DVB의 양은 모노머의 7wt%, 희석제는 모노머의 80vol%였다.
2. 단독으로 존재하는 중금속이온에 대한 킬레이트수지의 흡착량은 최대흡착량을 나타내는 pH에서 $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(II) > Pb(II) > Cr(VI) > Cd(II)$ 의 순이었다.
3. 킬레이트수지는 중금속이온 혼합용액과 접촉시 낮은 흡착량을 나타내었으나, $Cu(II)$, $Hg(II)$ 및 $UO_2(II)$ 은 70% 이상의 흡착량을 나타내었다.

감 사 : 위 내용은 조선대학교 학술연구조성비에 의하여 이루어진 연구이므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Dingman, Jr., S. Siggia, C. Barton, and K. B. Hiscock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351 (1972).
2. M. B. Collela, S. Siggia, and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, **52**, 967 (1980).
3. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, H. Yamamoto, and K. Uemura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1557 (1987).
4. H. Egawa, T. Nakayama, T. Nonaka, and E. Sugi-hara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1933 (1987).
5. H. Egawa, H. Harada, and T. Nonaka, *J. of Chem. Soc. (Japan)*, 1767 (1980).
6. H. Egawa and H. Harada, *J. of Chem. Soc. (Japan)*, 959 (1979).
7. F. L. M. Shouteden, *Makromol. Chem.*, **24**, 25 (1957).
8. K. Sugasaki, S. Katoh, N. Taki, A. Takahashi, and Y. Umezawa, *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 971 (1981).
9. W. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **6**, 347 (1982).
10. W. Y. Kim and K. S. Maeng, *Polymer (Korea)*, **6**, 119 (1982).
11. L. Astheimer, H. J. Schenk, E. G. Witte, and K. Schwochau, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 307 (1983).
12. H. Kise and H. Sato, *Makromol. Chem.*, **186**, 2449 (1985).
13. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polym. Sci.*, **6**, 2689 (1968).