

술폰화된 Poly(ether ether sulfone)의 합성과 이온교환수지 특성

손원근 · 김영준 · 송해영[†] · 김동철*

충남대학교 고분자공학과*, 섬유공학과

(1997년 12월 8일 접수)

The Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(ether ether sulfone) for Ion Exchange Resin

Won Keun Son, Young Jun Kim, Hae Young Song[†], and Dong Cheoul Kim*

Department of Poly. Sci. and Eng., Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea

*Department of Textile Eng., Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : songhy@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received December 8, 1997)

요약: 본 연구에서 poly(ether ether sulfone) (PEES)은 NMP 용매에 K_2CO_3 , dichlorophenyl sulfone과 hydroquinone을 넣고 190 °C에서 합성되었다. Sulfonated poly(ether ether sulfone) (SPEES)는 PEES를 클로로황산으로 술폰화하였으며, 이온교환용량 값을 이용하여 술폰화의 최적 조건을 알아본 결과 반응시간 3시간, 반응온도 30 °C, 클로로황산의 농도가 150 mol% 이었다. 최적조건으로 술폰화된 PEES의 이온교환용량은 6.1 meq/g이었다. 또한 이온교환용량은 용매의 극성이 증가할수록, 이온의 원자번호가 증가할수록 증가하였다. PEES가 술폰화됨에 따라 유리전이 온도 (T_g)는 증가하였고, 초기 열분해온도는 감소하였다.

ABSTRACT: In this work, poly(ether ether sulfone) (PEES) was synthesized by polymerization of dichlorophenyl sulfone and hydroquinone with potassium carbonate at 190 °C in NMP. Sulfonated poly(ether ether sulfone) (SPEES) derivative was prepared by sulfonating PEES with chlorosulfonic acid. The optimum conditions of the sulfonation of PEES, were obtained by ion exchange capacity. Reaction time was 3hr, reaction temp. 30 °C and dichlorosulfonic acid concentration was 150 mol%. Ion exchange capacities of PEES, which was sulfonated in optimum condition, was 6.1 meq/g. Also, Ion exchange capacity increased for solvent with strong polarity and high atom number. As PEES was sulfonated, glass temperature (T_g) increased and initial thermal degradation temperature decreased.

Keywords: thermostable ion exchange resin, sulfonated poly(ether ether sulfone), poly(ether ether sulfone).

서 론

이온교환수지는 물질의 분리, 능동수송, 에너지 변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주 다양하며 특히 분리공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 활발히 개발되고 있다. 종래의

화학공업에서 반응 생성물로부터 특정 물질의 분리, 정제하는 조작은 종류 및 재결정으로 조작함으로써 대량의 열에너지를 필요로 하였으나, 오늘날에는 보다 간단한 공정으로 기계적 압력을 사용하여 운전제어가 가능하여 졌으며, 상변화를 수반하지 않기 때문에 자원 및 에너지 절약 면에서 유용하다. 또한 연속 분리가 가능하기 때문에 많은 종류의 이온교환수지들

이 공업적인 분야에서 널리 연구되고 있으며, 여러 분야에서 이용되고 있다.

현재에 이르러서는 환경오염 방지뿐만 아니라 의약, 식품공업에도 쓰일 수 있는 이온교환수지의 개발이 요구되고 있으며, 다양한 목적으로 사용되기 위해 내열성, 내약품성, 내알칼리성 등의 특별한 물성을 갖는 수지의 제도가 요구되고 있다.

특히 원자력 발전소에서의 원자로와 증기터빈 사이를 순환하고 있는 냉각수는 상당히 높은 온도에서 미량의 금속이온을 함유하고 있는데, 이들의 환원작용에 의해 냉각계통장치 (reactor coolant system)의 산화부식 및 고방사화를 야기시키고 있으며, 이들 냉각수를 해수 중에 방류시킬 경우 수질오염의 원인이 된다. 또한 고온에서 약품을 만들 때 미량의 금속이온을 제거하여야 하는 문제점 등이 제기되고 있어 내열성 이온교환수지의 개발이 절실히 요구되고 있다.

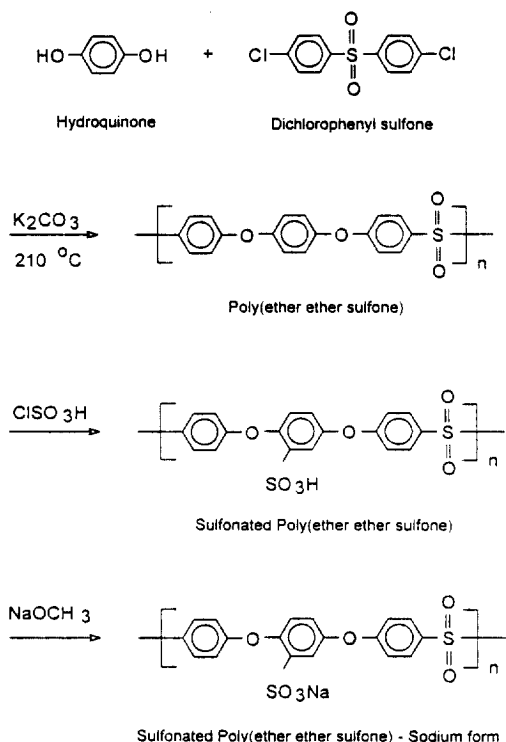
내열성고분자 중 poly(ether ether sulfone) (PEES)은¹⁻³ poly(ether sulfone)계 고분자의 한 종류로서 좋은 열적, 기계적 성질 및 우수한 화학안정성을 갖고 있으면서 다른 엔지니어링 플라스틱에 비해 상대적으로 저렴하다는 장점을 갖고 있다. PEES는 이러한 우수한 성질에 의해 의료용 기구, 자동차 부품, 전기전자 재료, 복합재료의 매트릭스, 코팅재료 등에 널리 이용되고 있으며, 특히 우수한 화학안정성과 pore 크기 조절의 용이성 때문에 필터재료로도 관심이 집중되고 있다.

최근 많은 연구자들은 엔지니어링 플라스틱인 poly(phenylene sulfide)(PPS), poly(ether sulfone) (PES), poly(phenylene oxide)(PPO) 등의 술폰화 및 그의 특성에 관한 연구를⁴⁻⁶ 보고하고 있다. 또한 Nafion과 같은 perfluorinated sulfonic acid 이온교환수지나 poly(ester sulfonic acid) 이온교환수지의 이온전도특성에 관한 연구가^{7,8} 보고된 바 있다.

본 연구에서는 내열성 이온교환수지로서 sulfonated poly(ether ether sulfone)(SPEES)을 합성하였고, 이의 술폰화 최적조건을 알아보았으며, 합성된 이온교환수지의 이온교환용량, 금속이온흡착능 및 열적 특성 등을 연구하였다.

실 험

시약 및 기구. PEES를 합성하기 위한 단량체로



Scheme 1. Synthesis of sulfonated poly(ether ether sulfone).

Aldrich사의 4,4'-dichloro phenyl sulfone (DCPS)과 hydroquinone (HQ)을 정제한 후 사용하였고, 촉매로는 Junsei사의 potassium carbonate (K_2CO_3)를 사용하였다. 또한 합성된 고분자의 술폰화를 위하여 Junsei사의 클로로황산, sodium methoxide를 사용하였다. 이 밖의 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), toluene, methanol, potassium chromate, sodium bicarbonate 등 기타 시약은 특급 내지 일급시약을 사용하였다.

PEES의 합성. 교반기, 온도계, Dean-Stark trap, 그리고 냉각기가 장착된 4구 플라스크안에 용매로 일정량의 NMP를 넣고 질소분위기하에서 교반한다. 190 °C의 온도를 유지하면서 플라스크안에 정제된 DCPS와 HQ를 정확히 1 : 1의 물비로 넣고 공비용매인 톨루엔을 넣은 후 촉매인 K_2CO_3 를 30-40%가량 넣는다. 반응은 트랩내에 용액의 증가가 생기지 않을 때까지 6시간동안 계속한다. 이후 생성물을 여과하고 NMP, 메탄올, 물로 각각 세척한 후 여과하

여 40 °C 진공하에서 24시간 건조시켜 연한 갈색을 띠는 PEES을 합성하였다.

SPEES의 합성. SPEES 합성의 최적조건을 규명하기 위하여 클로로황산의 농도, 반응온도, 그리고 반응시간을 다르게 하면서 실험하였다.

먼저 반응시간에 대한 최적조건을 관찰하기 위하여 합성된 PEES 1g이 들어있는 플라스크내에 클로로황산 100 mol%를 dropping funnel을 사용하여 천천히 주입한 후 반응시간을 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간, 6시간까지 반응을 시켰으며, 반응온도는 0, 30, 60, 90, 120 °C 까지 바꾸어가며 실험하였다. 클로로황산의 농도는 30, 60, 90, 120, 150, 180 mol% 까지 첨가하여 진행하였다. Na-form으로 만들기 위해 충분히 과량의 sodium methoxide/methanol을 사용하여 실험하였다. 각각의 생성물은 여과한 후 용매인 NMP로 2회 세척하여 미반응물을 제거하고, 메탄올과 증류수로 각각 2회씩 세척하였다. 그리고 미반응 sodium methoxide를 제거하기 위해 soxhlet 장치를 이용하여 메탄올로 12시간동안 추출한 후 70 °C에서 24시간동안 진공건조하였다.

각각의 반응조건들로 얻어진 생성물들에 대한 최적 반응조건 규명은 이온교환용량을 측정하여 확인하였다.⁹

이온교환용량.¹⁰ 이온교환수지의 이온교환용량을 알아보기 위하여 합성된 Na-form 이온교환수지인 SPEES 0.1 g을 0.1 N HCl 수용액 100 mL에 넣고 24시간 방치하여 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 취해 지시약 (페놀프탈레인)을 넣고 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정하였다. 그리고 다음 식에 의하여 이온교환용량 값을 계산하였다.

$$\text{이온교환용량 (meq/g)} = \frac{(100 \times C_{\text{HCl}}) - 10(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{건조수지} / 100}$$

여기서 C_{HCl} 는 염산용액의 노르말농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 수산화나트륨의 노르말농도와 소비된 수산화나트륨 용액의 mL 수를 나타낸다.

유기용매계에서 이온교환용량. 유기용매계에서의 이온교환용량을 측정하기 위하여 이온교환수지인 SPEES 0.1 g을 0.1 N HCl 용액 90%의 디옥산, THF, 및 에탄올 용액 100 mL에 넣고 24시간 방치

하여 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 취해 지시약 (페놀프탈레인)을 넣고 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정하여 이온교환용량 값을 계산하였다. 또한 같은 방법으로 에탄올의 농도를 변화시켰을 때의 이온교환용량 값을 측정하였다.

금속이온 흡착능. 0.1 g의 SPEES 이온교환수지를 폴리에틸렌병에 넣고 여기에 0.01 M 금속염 수용액 (LiCl , KCl , MgCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2) 100 mL를 가하여 가끔 흔들어주면서 24시간동안 방치하였다. 이후 상등액 10 mL씩을 취하여 K_2CrO_4 를 지시약으로 사용하고 NaHCO_3 로 pH를 조절하며 0.1 N- AgNO_3 표준용액으로 적정하였다.

열분석. 수지의 온도변화에 따른 유리전이온도를 관찰하기 위하여 TA Model 2010의 DSC를 사용하여 승온속도 10 °C/min으로 25~300 °C 까지 측정하였으며, 무게변화를 관찰하기 위하여 DuPont Model 2100의 TGA를 사용하여 질소기류하에서 승온속도 10 °C/min으로 100~600 °C 까지 측정하였다.

결과 및 고찰

FT-IR 스펙트럼 분석. 합성한 PEES와 SPEES의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다. Fig. 1(a)에서 나타난 바와 같이 1230 cm^{-1} 에서 aromatic ether band에 의한 흡수 피크가 강하게 나타났고, 833 cm^{-1} 에서 이치환된 벤젠 (1,4-disubstituted benzene)의 C-H 면외 진동에 의한 흡수피크가 나타난 것으로 보아 선형의 구조를 갖는 PEES가 합성되었음을 확인하였다.¹¹

Fig. 1(b)는 SPEES의 FT-IR 스펙트럼으로 1140 cm^{-1} 에서 술폰산기에 의한 O=S=O 비대칭 신축진동에 의한 흡수피크가 매우 강하게 나타났고, 621 cm^{-1} 에서 S-C 신축진동에 의한 흡수피크가 강하게 나타난 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인하였다.¹²

PEES의 술폰화 최적조건. PEES 술폰화의 최적조건을 규명하기 위하여 반응시간, 반응온도, 클로로황산의 농도를 변화시켜가며 실험을 한 후 적정법으로 얻어진 이온교환용량 값을 Table 1~3에 각각 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 반응시간이 3

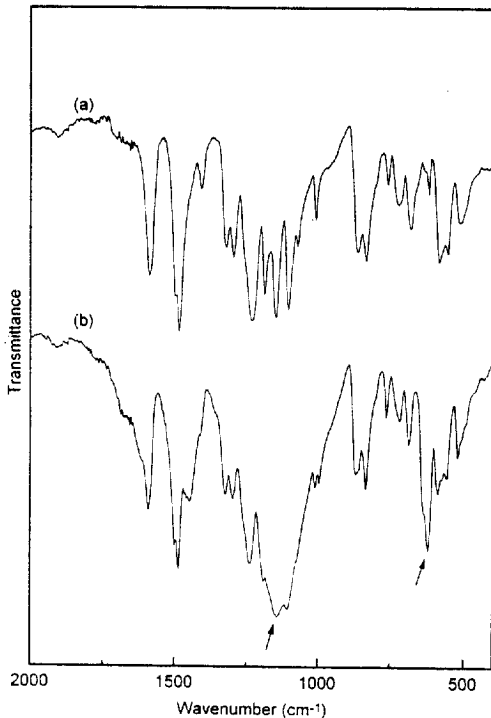


Figure 1. FT-IR spectra. (a) PEES and (b) SPEES.

Table 1. Ion Exchange Capacity Change of SPEES with Reaction Time

reaction time (hr)	0.5	1	2	3	4	5
capacity (meq/g)	2.2	4.6	5.8	5.9	5.8	5.7

Table 2. Ion Exchange Capacity Change of SPEES with Reaction Temperature

reaction temperature (°C)	0	30	60	90
capacity (meq/g)	3.1	5.4	5.2	5.3

Table 3. Ion Exchange Capacity Change of SPEES with Chlorosulfonic Acid Concentration

chlorosulfonic acid concentration (mol%)	30	60	90	120	150	180
capacity (meq/g)	1.8	3.4	4.5	5.3	5.9	5.8

시간일 때 5.9 meq/g으로 3시간까지는 이온교환용량 값이 증가하지만, 그 이후에는 거의 일정함을 알 수 있다. 이때 얻어진 이온교환용량 값을 반복단위당 도

입된 술폰산기의 수 (degree of sulfonation ; 이하 DS로 나타냄)로 나타낼 수 있는데, 5.9 meq/g일 때 DS는 1.06이다. Table 2에서 보는 바와 같이 반응온도가 0 °C와 30 °C였을 때 이온교환용량 값은 각각 3.1 meq/g (DS=0.56)과 5.4 meq/g (DS=0.97)으로 큰 차이를 보이지만, 30 °C 이상의 온도에서는 증가가 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 클로로황산의 농도가 증가하면서 이온교환용량 값은 증가하지만, 150 mol%에서 5.9 meq/g (DS=1.06)으로 이 이상에서는 더 이상의 증가가 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 술폰화된 수지의 용해도의 한계에 기인한 것으로 생각된다.¹³

이들의 결과로부터 PEES 술폰화의 최적조건은 반응시간 3시간, 반응온도 30 °C 그리고 클로로황산의 농도가 150 mol%임을 알 수 있다. 또한 이들의 최적조건으로 술폰화된 PEES의 이온교환용량 값은 6.1 meq/g (DS=1.10) 이었다.

유기용매계에서의 이온교환용량. 이온교환수지의 이온교환용량은 수용액계에서 측정하는 것이 일반적이지만, 유기용매계에서도 수용액계와 마찬가지로 이온교환이 가능하다. 이러한 유기용매계에서의 이온교환용량 값은 각각의 용매의 유전상수값과 밀접한 관계가 있다고 알려져있다.¹⁴ Table 4에 90% dioxane, THF 및 ethanol 계에서의 이온교환용량 값을 나타내었다. 이들은 각각 3.1, 3.9, 4.1 meq/g의 이온교환용량 값을 나타냈다. 이들의 결과로부터 유기용매의 극성이 커짐에 따라 이온교환수지와 교환이온간의 전리가 용이하여 보다 큰 이온교환용량 값을 나타냄을 확인하였다.

Table 5는 ethanol의 농도를 10%에서 90%까지 변화시켰을 때의 이온교환용량 값을 나타낸 것이다. Table 5에 나타난 바와 같이 ethanol의 농도가 증가함에 따라 이온교환용량 값은 감소하였다. 이같은 결과는 유기용매계에 비해 수용액계에서의 이온교환이 보다 용이하다는 것을 나타내준다.

Table 4. Ion Exchange Capacity of SPEES in 90% Dioxane, THF, and Ethanol Solution

solution (90%)	dielectric constant	ion exchange capacity (meq/g)
dioxane	$\epsilon = 2.2$	3.1
THF	$\epsilon = 7.4$	3.9
ethanol	$\epsilon = 25.3$	4.1

Table 5. Ion Exchange Capacity of SPEES in Ethanol Solution

ethanol (%)	ion exchange capacity (meq/g)
10	5.7
30	5.0
50	4.7
70	4.3
90	4.1

Table 6. Adsorption of SPEES for Metal Ions

metal ions	Li(I)	K(I)	Mg(II)	Zn(II)	Cu(II)	Cd(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)
adsorption	1.72	2.83	2.98	3.12	3.36	3.90	3.98	4.13	4.47

금속이온의 흡착능. 이온교환수지의 금속이온에 대한 흡착능은 교환되는 이온의 종류와 이온교환수지의 가 교정도와 밀접한 관계가 있다고 보고되어 있다. 그러나 이러한 일반적인 교환순서는 고농도나 높은 온도 혹은 pH 등에 영향을 받아 변화가 일어날 수 있다. Table 6에 각각의 금속이온에 대한 SPEES의 흡착능을 나타 내었다. Table 6에 나타난 바와 같이 각각의 금속이온 에 대한 흡착능은 Ba(II) > Sr(II) > Ca(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mg(II) > K(I) > Li(I)의 순으로 나타났다. 이러한 결과는 일반적인 이온교환 순서와 잘 일치하고 있다. 즉, 1가 이온보다 2가 이온에 대한 흡착능이 더 컸고, 같은 원자에서는 원자번호가 증가함에 따라 증가하였다. 특히 Li 이온의 경우 다른 이온에 비해 상대적으로 적은 흡착능을 보였는데, 이는 Na 이온에 비해 Li 이온의 선택성이 보다 작기 때문으로 생각된다.

위와 같은 결과는 이온교환 현상이 이온교환수지의 작용기와 교환되는 이온의 정전기적 인력에 의해 발생 하며, 이러한 정전기적 인력은 이온의 크기와 직접적인 관련이 있음을 보여준다.

DSC 분석. Fig. 2에 PEES와 클로로황산의 농도를 30, 60, 90, 120, 150, 그리고 180 mol%로 반응시켰을 때의 SPEES에 대한 DSC 곡선을 나타내었다. 술폰화를 시키지 않은 PEES의 경우 T_g 가 207.2 °C 인 반면 150 mol%의 클로로황산으로 반응시킨 SPEES의 경우는 T_g 가 227.1 °C로 증가하였다. 이러한 T_g 의 증가는 150 mol%까지는 클로로황산의 농도증가에 따라 비교적 선형의 관계를 가지며 증가 하였다. 위와 같이 T_g 가 증가하는 이유는 선형의 구

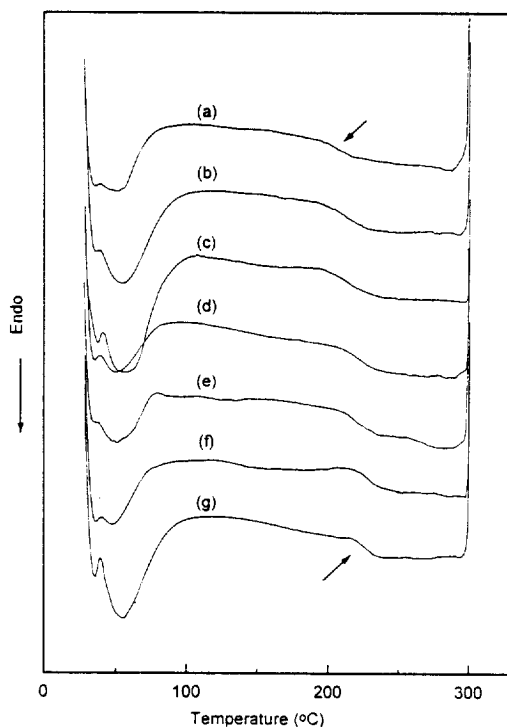


Figure 2. DSC curves of (a) PEES, (b) 30 mol%, (c) 60 mol%, (d) 90 mol%, (e) 120 mol%, (f) 150 mol%, and (g) 180 mol%.

조를 갖는 PEES에 비해 비교적 bulky한 술폰산기가 도입되어 고분자 주쇄의 움직임이 제한을 받아 T_g 의 상승이 초래되었으리라 생각할 수 있다. 또한 180 mol%의 클로로황산으로 반응시킨 경우 T_g 는 150 mol%로 반응시켰을 때와 거의 비슷한 값을 나타낸 것으로 보아 수지의 T_g 가 주쇄에 도입된 술폰산기에 의해 직접적인 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 이들의 술폰화정도에 따른 T_g 의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

TGA 분석. Fig. 4에 PEES와 클로로황산으로 60, 150 mol%로 반응시킨 SPEES에 대한 TGA 곡선을 나타내었다. 술폰화가 되지 않은 PEES의 경우 520 °C에서 초기 열분해가 나타나 매우 안정한 고분자임을 알 수 있다. Hall과¹⁵ Hisayama¹⁶ 등은 강산성 양이온교환수지인 Amberlite IR-120B와 Amberlite 200C의 분해반응에 대하여 연구한 결과 술폰산기가 약 270~360 °C에서 탈술폰화가 일어나

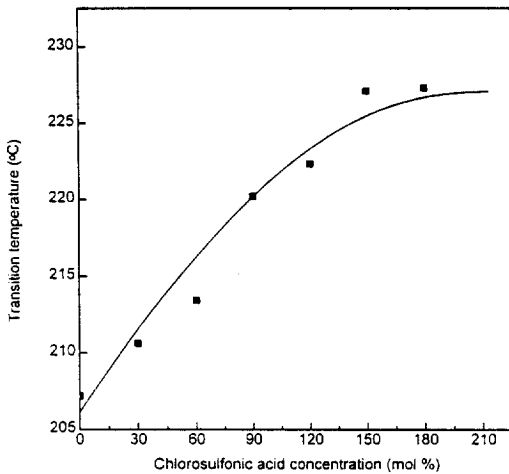


Figure 3. T_g for chlorosulfonic acid concentration.

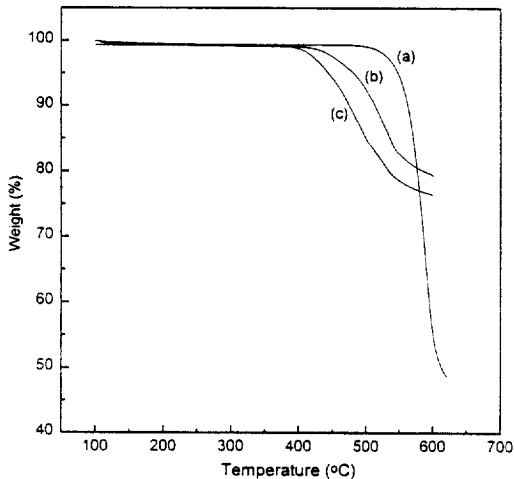


Figure 4. TGA curves of (a) PEES, (b) SPEES (60 mol%), and (c) SPEES (180 mol%).

분해된다고 보고한 바 있다. 60 mol%와 150 mol%의 클로로황산으로 반응시킨 SPEES의 경우는 모두 350 °C 정도에서 초기 열분해가 관찰되었는데, 이는 온도증가에 따라 술폰산기가 분해되어 나타난 결과로 Hall과 Hisayama 등의 연구결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 560 °C에서 60 mol%와 150 mol%의 클로로황산으로 술폰화한 SPEES의 경우 각각 초기중량의 81.6와 77.7%를 유지하고 있다. 이러한 결과는 술폰화도가 증가함에 따라 동일한

온도에서 더 많은 술폰산기의 분해가 일어났기 때문으로 생각된다.

결론

내열성 이온교환수지로서 술폰화된 PEES를 합성하여 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 합성여부를 확인하였으며, 적정법을 통한 이온교환용량 값과 술폰화의 최적조건을 확인하였다. 또한 합성된 수지에 대한 금속이온의 흡착능 및 열적 특성 등을 통하여 알아본 결과는 다음과 같다.

1. 합성된 PEES의 FT-IR 스펙트럼에서 1230 cm^{-1} 에서의 aromatic ether band에 의한 흡수 피크가 강하게 나타났고, 833 cm^{-1} 에서의 이치환된 벤젠 (1,4-disubstituted benzene)의 C-H 면의 진동에 의한 흡수피크가 나타난 것으로 보아 선형의 구조를 갖는 PEES가 합성되었음을 확인하였다. 또한 SPEES의 FT-IR 스펙트럼에서 나타난 1140 cm^{-1} 에서의 술폰산기에 의한 O=S=O 비대칭 신축진동에 의한 흡수피크와 621 cm^{-1} 에서의 S-C 신축진동에 의한 흡수피크가 강하게 나타난 것으로 보아 술폰산기가 도입되었음을 확인하였다.

2. 적정법을 통하여 얻어진 SPEES의 이온교환용량 값은 6.1 meq/g이었으며, 특히 클로로황산의 농도가 증가함에 따라 이온교환용량 값은 증가하였다.

3. PEES 술폰화의 최적조건은 반응시간 3시간, 반응온도 30 °C, 그리고 클로로황산의 농도 150 mol%였다.

4. 금속이온의 흡착능은 원자가가 클수록, 원자번호가 증가할수록 증가하였다.

5. 수지의 T_g 는 PEES의 경우 207.2 °C였고, SPEES는 227.1 °C였으며, 술폰화도의 증가와 더불어 증가하였고, 술폰산기의 도입으로 초기 열분해온도는 낮아졌다.

참고문헌

1. J. L. Hedrick, D. K. Mohanty, B. C. Johnson, R. Viswanathan, J. A. Hinkley, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 287 (1986).
2. I. K. Ahmed, N. Walker, I. W. Parsons, and R. N. Haward, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 821 (1980).

3. J. B. Rose, *Polymer*, **15**, 456 (1974).
4. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal, J. P. Wightman, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.*, **22**, 721 (1984).
5. H. Y. Song, K. Miyatake, K. Yamamoto, and E. Tsuchida, *Polym. Adv. Tech.*, **5**, 309 (1994).
6. Y. K. Lee and C. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **20**(2), 191 (1996).
7. J. Wang and Z. Lu, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 3257 (1989).
8. J. Wang and T. Golden, *Anal. Chem.*, **61**, 1397 (1989).
9. N. J. Kim, W. K. Son, D. C. Kim, J. K. Park, and H. Y. Song, *Polymer (Korea)*, **20**(2), 201 (1996).
10. H. Y. Song, *Polymer(Korea)*, **18**(3), 293 (1994).
11. B. C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal, and J. P. Wightman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 271 (1984).
12. K. F. Schoch, Jr. J. F. Chance, and K. E. Pfeiffer, *Macromolecules*, **18**, 2389 (1985).
13. W. J. Ward and R. M. Salemme, U. S. Patent 3,780,496 (1973).
14. S. Kitajyo, "Chelate Resin and Ion Exchange Resin", Koudansya Scientific, p. 153, 1976.
15. G. R. Hall, J. T. Klaschka, A. Nellestyn, and M. Streat, "Ion Exchange in the Process Industries", p. 62. Society of Chemical Industry, London, 1970.
16. H. Hisayama, Y. Takamizawa, and T. Higouzaki, *The Chemical Society of Japan*, **10**, 1350 (1974).