

베타피넨계 킬레이트수지의 합성과 성질

김완영 · 홍석표 · 구무완 · 손진언* · 정영언*

전북대학교 화학공학과, * 동아대학교 화학공학과

(1985년 1월 31일 접수)

Synthesis and Characterization of β - Pinene - Based Chelating Resin

Wan Young Kim, Suk Pyo Hong, Moo Wan Goo, Jin Eon Sohn,*
and Young Eon Cheong*

Department of Chemical Engineering Chonbuk National University

** Department of Chemical Engineering Dong-A University*

(Received January 31, 1985)

Abstract: The chelating resin containing phosphoric acid group was derived from resin synthesized with β - pinene and fural. The influence of the concentration of catalyst and other variables on polymerization yield was investigated. The phosphorus content of the resultant resins was expressed as a function of the composition of resin and phosphorylation time. The uptake for the metals Cu(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) increased with pH, but that for V(V), Cr(III), Fe(III) increased upto the specific point and then decreased. It was found that the uptake obtained from the filtrate was slightly higher value than that obtained from the digestion method in the whole pH range.

1. 서 론

킬레이트배위자를 가지는 고분자화합물은 특정 금속이온에 대하여 선택성을 가지고 있는 기능성 고분자로서 미량금속의 농축, 분리등 넓은 분야에 사용되고 있으며, 이 분야에 관한 연구

도 활발하다.

특히 최근 중금속에 의한 수질오염이 문제가 되어 지구화학, 환경화학의 분야에서 킬레이트수지에 대한 관심이 대단하다. Dingman^{1,2}의 이전의 연구를 토대로 Hackett와 Siggia³는 최근에 poly(dithiocarbamate) 수지를 합성하여 Cd

(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Sb(II), Zn(II) 등의 금속이온들과의 흡착실험을 하였고, Barnes⁴은 ICP-AES를 이용하여 소변중에 함유되어 있는 10종의 미량금속을 poly(dithiocarbamate) 킬레이트수지에 의하여 측정, 농축분리하였다. Mehta^{5,6,7}은 α -pinene과 furfural로부터 가교결합된 중합체를 합성하여 이를 모체고분자로한 킬레이트수지를 합성한 후 이 킬레이트수지의 Na(I), Ca(II), Fe(II)에 대한 흡착실험을 하였는데 이는 Na(I), Ca(II)보다 Fe(II)에 대한 친화력이 훨씬 높아서 Fe불순물을 제거하는데 유용하게 사용될 수 있다고 보고하였다. Harvey⁸는 산촉매와 물 존재 하에 α -pinene과 formaldehyde의 비를 1 : 1 ~ 7로 변화시켜가며 축합을 하였는데 이때 얻어진 생성물은 액상이었다. 또한 Isagulyant⁹등은 강산성 양이온 교환수지 존재 하에 α -pinene과 formaldehyde의 축합에 대하여 보고하였는데 이때도 역시 액상이어서 이들은 가교결합된 수지를 얻고자 phenol과 furfural로 각각 처리하여 가교결합된 수지를 얻었다. 한편 Martinez¹⁰는 β -pinene의 음이온 중합에 대하여 보고한 바 있다. 그러나 지금까지 β -pinene과 furfural로부터의 고분자의 합성과 또한 이를 모체 고분자로한 킬레이트수지의 합성은 이루어지지 않았다.

그래서 본 실험에서는 테르펜계 탄화수소의 하나이고, α -pinene의 이성체인 β -pinene과 furfural로부터 고분자를 합성하고 이 고분자를 모체고분자로 하여 인산기를 배위자로 갖는 킬레이트수지를 합성하여 이 킬레이트수지와 Co(II), Cr(IV), Hg(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Cu(II), V(V), Ti(IV), Fe(III) 등의 금속이온과의 흡착의 관계되는 성질에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 시 약

킬레이트수지의 합성에 사용한 β -pinene 과

furfural(Junsei)은 66.5°C/20mmHg와 67.8°C/20mmHg에서 각각 진공증류하여 사용하였고, 에틸렌디클로라이드(Nihon Shiyaku)는 83°C/760mmHg에서 증류하여 사용하였다. 무수염화알루미늄(Junsei), 무수염화아연(Wako), 삼염화인(Junsei), 가성소다(국산화학)등의 시약은 그대로 사용하였으며, 금속이온 표준용액은 모두 1,000ppm표준용액(순정화학)을 희석하여 사용하였다.

이상의 모든 시약은 1급의 시약이며 모든 실험에 사용된 물은 DDW(Deionized Distilled Water)를 사용하였다.

2-2. 장치 및 기기

금속이온의 정량은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) Labtam Model-710을 사용하였고 Infrared Spectrum은 Perkin Elmer Model-683 Infrared Spectrophotometer에 의해 얻었으며 시료용액의 교반은 Dong Yang Scientific Co.의 전동식 교반기를 사용하였다. 또한 pH조정에는 Chemtrix Type 40 pH-Meter를 사용하였다.

2-3. 수지의 합성

수지의 합성은 β -pinene 136g과 furfural 96g(물비 1 : 1)을 3구 플라스크에 취하고, 촉매로서 무수염화아연 16g(β -pinene 중량의 12%)을 가한 후 120°C에서 Gel화가 일어날 때까지 교반하면서 가열하였다. 이 Gel을 90~95°C로 유지된 전기로에서 건조, 경화시켜 이것을 모체고분자로 하였다. 이 모체고분자를 60/80 mesh로 분쇄한 후 15g을 3구 플라스크에 취하고 여기에 에틸렌디클로라이드 30ml를 가하여 약 15분동안 팽윤시킨 후, 촉매로서 7g의 무수염화알루미늄과 30ml의 삼염화인을 가한 후 80°C에서 3시간동안 교반, 반응시켰다. 다음에 얼음냉수에 넣어 냉각시킨 후 여과하였다. 그리고 이를 DDW로 세척하여 미반응물을 완전히 제거시킨 다음 공기중(약 25°C)에서 24시간 동안 건조하였다. 다음에 이 수지를 환저 플라스

크에 넣어 4% 가성소다용액 100ml로 60℃에서 2시간동안 가수분해하였다. 이와같이 얻은 수지는 여과, 세척하여 최종 킬레이트수지로 하였다. 그리고 상기 모체고분자의 합성에서 무수염화아연과 무수염화알루미늄, 즉 촉매의 종류에 따른 중합수율을 각각 비교하였는데 그 농도범위는 모두 2-20% 범위에서 실시하였다. 그리고 중합수율은 건조, 경화한 수지의 중량으로부터 구하였다.

2-4. Furfural과 β -Pinene의 물비와 인의 함량

상기 2-3의 킬레이트수지 합성에서 furfural과 β -pinene과의 물비를 각각 다르게 하여 합성한 모체고분자를 사용하여 상기 2-3에서와 동일한 방법으로 킬레이트수지를 합성하고 이중에 함유되어 있는 인의 함량을 ICP-AES로 정량하였다. 그리고 금속이온의 흡착은 위의 킬레이트수지 50mg을 각각 60ml 폴리에틸렌병에 취하고 여기에 묽은 질산과 암모니아수로써 pH7로 조정한 250ppm Cu(II) 용액 25ml를 가하고 24시간동안 교반시킨 후 여과하여 여액중에 남아 있는 금속이온의 양을 ICP-AES로 측정, 금속이온의 흡착량을 구하였다. Zn(II)도 Cu(II)와 동일한 방법으로 실시하였다.

2-5. 인산화 시간에 따른 인의 함량 및 금속이온 흡착

상기 2-3에서 합성한 모체고분자와 삼염화인과의 반응을 동일한 조건에서 3시간, 6시간, 9시간 각각 반응시켜 킬레이트수지를 합성하였다. 이때 얻어진 킬레이트수지중의 인의 함량을 ICP-AES로 정량하였으며, 금속이온 흡착실험 [Cu(II)]은 상기의 2-4와 같은 방법으로 실시하였다.

2-6. pH에 따른 금속이온 흡착

pH에 따른 킬레이트수지의 금속이온 흡착실험은 회분식에 의해서 행하였다. 수지 50mg을 60ml 폴리에틸렌병에 취하고, 250ppm 금속이온 용액을 가한 후 24시간동안 전동식 교반기로 교반하면서 반응시켰다. 이 용액의 pH는 수지와

혼합하기 전에 묽은 질산과 묽은 암모니아수로 각각 조정하였다. 24시간 후 여액중에 남아 있는 금속이온의 농도를 ICP-AES로 정량하였다. 한편 흡착된 금속이온의 양을 측정하는데 있어 여액이 아닌 여과한 수지를 1:1의 황산과 질산 혼합액에 용해하여 이 용액중에 함유되어 있는 금속이온의 양을 정량하여 얻었다. 이 방법을 Digestion 법이라고 한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수지의 합성

Fig. 1의 A는 인산화전 즉 모체고분자의 1R spectrum이며 B는 인산화하여 가수분해시킨 킬레이트수지의 1R spectrum으로서 A의 $=CH_2$ group($(1680-1620cm^{-1})$)이 B의 $-C-\overset{O}{\underset{P}{\parallel}}<\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ group으로 바뀌어 인산화반응이 일어남이 확인되었다. 즉 B에서 보는바와 같이 $-C-P<$ group의 흡수는 $650-560cm^{-1}$ 에서 나타났으며 $-P=O$ group의 흡수는 1680과 $1150cm^{-1}$ 에서 P-OH group은 $1040cm^{-1}$ 에서 비교적 광범위하게 흡수가 일어나고 있음을 볼 수 있다. 그리고 중합수율을 향상시키기 위해 촉매의 종류 및 농도가 중합수율에 미치는 영향에 대하여 조사하였는데 그 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 무수염화알루미늄을 촉매로 사용하였을

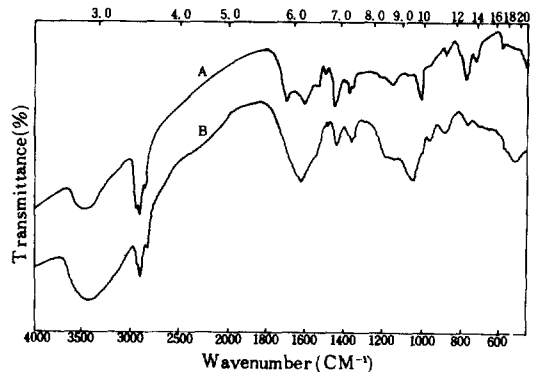


Fig. 1. 1R spectra of resin; A, before phosphorylation; B, after phosphorylation.

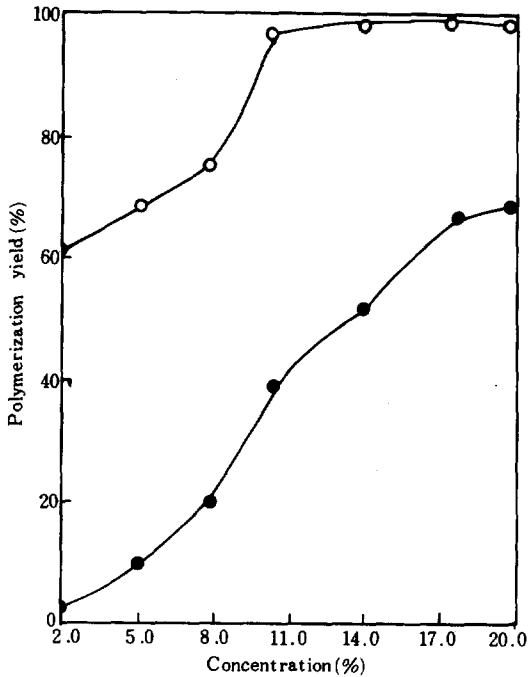


Fig. 2. Effect of varying catalyst concentration on polymerization yield; mole ratio of β -pinene and furfural, 1:1; reaction temperature, 120°C; catalyst, ZnCl₂ (○) and AlCl₃ (●); reaction time, 1.5 h.

때에 비하여 무수염화아연을 촉매로 사용하였을 경우가 중합수율이 훨씬 높음을 볼 수 있다. 그리고 무수염화알루미늄을 촉매로 사용하였을 경우에는 촉매의 농도가 증가함에 따라 중합수율이 증가하며 촉매의 농도가 14%에서 중합수율은 52.1%이고 17%이상에서는 67%이상에 달함을 볼 수 있다. 또한 무수염화아연 촉매의 경우에도 역시 촉매의 농도가 증가함에 따라 중합수율이 증가하며, 촉매의 농도가 10%이상에서는 거의 100%에 가까운 중합수율을 나타내었다. 이러한 결과는 β -pinene¹¹의 이성체인 α -pinene의 경우에도 약간의 차이가 있지만 무수염화알루미늄보다 무수염화아연의 경우가 중합수율이 좋으며 역시 두가지 모두 농도가 증가할수록 증가하며 이와 비슷한 경향을 나타내었다.

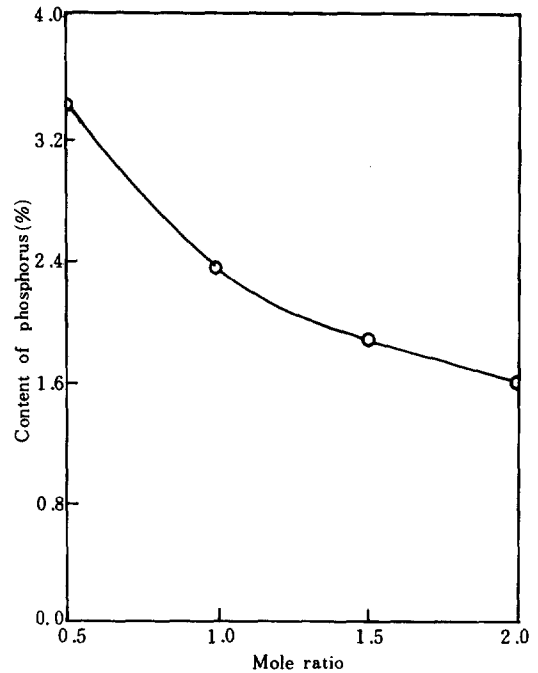


Fig. 3. Effect of mole ratio of furfural and β -pinene on the content of phosphorus; preparation of polymer matrix with different mole ratio at 120°C in the presence of ZnCl₂ as catalyst of 12% based on the weight of β -pinene; phosphorylation with PCl₅ in the presence of AlCl₃ at 80°C for 3 hours; hydrolysis with 4% NaOH solution.

3-2. Furfural과 β -Pinene과의 물비에 따른 인의 함량.

furfural과 β -pinene과의 물비가 인 함량에 미치는 영향을 알아보기 위해 furfural과 β -pinene의 물비를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0으로 변화시켜 중합한 고분자를 사용하여 인산화시 인의 함량을 조사하였는데 그 결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 furfural과 β -pinene의 물비가 증가함에 따라 킬레이트수지중에 있는 인의 함량은 점점 감소함을 볼 수 있다.

여기에서 furfural의 물비가 증가하면 가교 결합도가 증가하여 인산화시 보다 높은 가교결

Table 1. Mole Ratio of Furfural and β -Pinene, Phosphorus Content and Metal Ion Uptake

Mole ratio of furfural and β -pinene	Phosphorus content (%)	Metal ion uptake(%) *	
		Cu (II)	Zn (II)
0.5	3.4	76.2	70.2
1.0	2.4	73.4	71.3
1.5	2.0	73.3	72.0
2.0	1.6	72.1	67.1

* Chelate resin(50mg) in 25ml of metal-ion solution(250ppm, pH 7), 25°C for 24hr.

합도에 의한 입체적인 장애로 인산화반응에 미치는 영향이 더욱 커지고 이에 따라 인산화도가 낮아져서 인의 함량이 감소하는 것으로 생각된다.

그리고 물비를 달리하여 제조한 킬레이트수지에 있어서 물비, 인의 함량 및 금속이온 흡착과의 관계를 Cu(II)와 Zn(II)에 대하여 조사하였는데 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에서 보는 바와 같이 furfural과 β -pinene의 물비가 증가하면 금속이온의 흡착과 밀접한 관계가 있는 인의 함량이 감소하여 예상대로 금속이온의 흡착은 금속이온의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 감소하였다.

3-3. 인산화 시간에 따른 인의 함량 및 금속이온 흡착

킬레이트수지의 금속이온 흡착용량을 증가시키기 위하여 수지의 금속이온 흡착용량과 밀접한 관계가 있는 인의 함량과 인산화시간의 관계를 조사하였다. 즉, 동일한 조건하에서 인산화 반응을 3 시간, 6 시간, 9시간씩 각각 실시한 바 그 결과는 Fig. 4와 같다. 이는 예상했던대로 반응시간이 길수록 수지중에 함유되어 있는 인의 함량이 증가함을 볼 수 있다. 또한 인산화 시간에 따른 인의 함량과 금속이온 흡착과의 관계를 조사하기 위하여 3 개의 시료를 동일한 조건하에서 측정하였는데 Table 2에서와 같이 인산화 시간이 증가함에 따라 인의 함량이 증가하나 금속이온 흡착은 예상과는 달리 인산

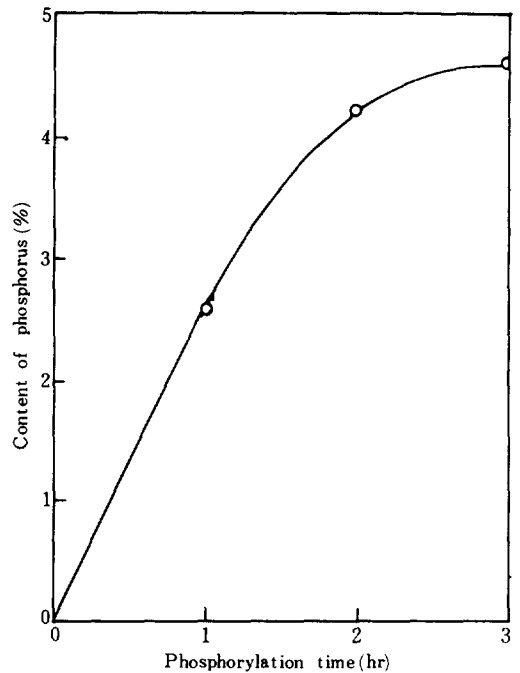


Fig. 4. Effect of phosphorylation time on the content of phosphorus: phosphorylation with PCl_3 with different reaction time in the presence of AlCl_3 at 80°C; hydrolysis with 4% NaOH solution.

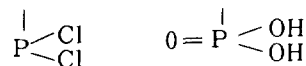
Table 2. Effect of Phosphorylation Time on Metal Uptake, Cu(II)

Phosphorylation Time (hr)	Phosphorus Content (%)	Metal Uptake (%) *
3	2.6	76.3
6	4.2	69.5
9	4.6	61.4

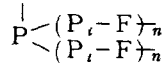
* Chelate resin(50mg) in 25ml of metal ion solution(250ppm, pH 7), 25°C for 24hr.

화 시간의 증가에 따라 인 함량이 증가 함에도 불구하고 오히려 감소함을 볼 수 있다.

이것은 재인산화시 미반응의 β -pinene수지가 가수분해가 일어나는 염소를 치환하여 즉 $(\text{P}_i\text{F})_n$ 의 일부가 $(\text{P}_i-\text{F})_n$ 가 되지 않고 $(\text{P}_i$



$-F)_n$ 와 반응하여 $(P_i-F)_n$ 의 가교결합이 생



성하여 P의 함량은 증가하더라도 금속이온의 흡착력이 감소되는 것으로 추정된다.

3-4. pH에 따른 금속이온 흡착

pH의 변화에 따른 금속이온의 흡착실험은 킬레이트수지와 금속이온간에 금속 킬레이트를 형성하는데 있어서 가장 적합한 pH를 알기 위하여 킬레이트수지에 비하여 과잉의 금속이온이 존재하는 조건하에서 실시하였다. 그리고 이는 어느 금속이온이 본 킬레이트수지와 금속킬레이트를 형성하는가를 결정하여 주는 하나의 예비적인 선별과정이 될 수도 있다. 실험 결과는

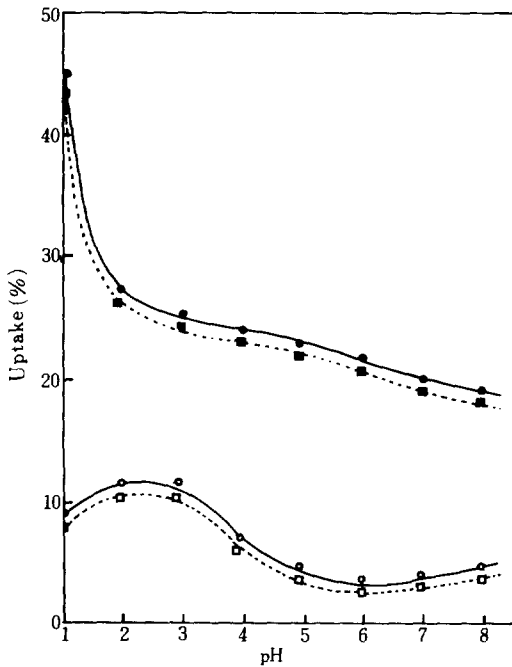


Fig. 5. The effect of pH on uptake percentage of metal ion: chelate resin(50mg) in 25ml of metal ion solution(250 ppm); shaking time, 24hr. at 25°C; pH was adjusted with dilute HNO_3 and dilute NH_4OH ; Ti(IV), filtrate[●], digestion[■]; Fe(III), filtrate[○], digestion[□].

Fig. 5, 6, 7과 같다.

Fig. 5에서 Ti(IV)은 pH가 상승함에 따라 금속이온 흡착량이 점점 감소하는 경향을 보였고 Fe(III)은 pH1~3까지는 약간씩 증가하다가 pH3 이상에서는 10%이하의 낮은 흡착량을 나타내었다. 그리고 여액으로부터의 측정값이 Digestion법으로부터의 측정값보다 각 pH범위에서 약간 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Ti(IV)과 Fe(III) 외에 본 실험에서 행한 Hg(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), V(V), Cr(IV)에 있어서도 거의 같았다. 그 이유는 Digestion법은 혼산(1:1 HNO_3/H_2SO_4)으로 용해시킴에 따라 점성이 증가하여 ICP-AES의 Detection Limit가 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 Barnes등¹²이 발표한 poly(Dithiocarbamate)킬

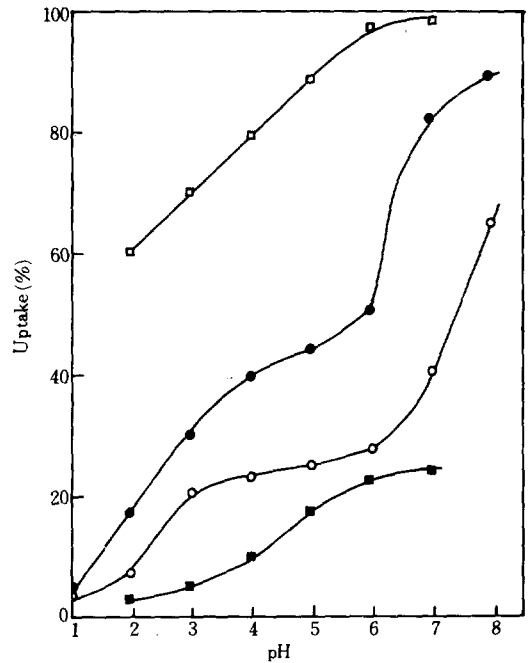


Fig. 6. The effect of pH on uptake percentage of metal ion: chelate resin(50mg) in 25ml of metal ion(250 ppm); shaking time, 24hr. at 25°C; pH was adjusted with dilute HNO_3 and dilute NH_4OH ; all by filtrate; Hg(II), [□]; Ni(II), [■]; Co(II), [○]; Zn(II), [●].

레이트수지의 경우에도 역시 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 6에 표시된 바와 같이 Co(II) 는 pH가 상승함에 따라 금속이온 흡착량도 증가하고 pH 6 이상에서 급상승하였으며 Hg(II) 과 Ni(II) 은 pH가 상승함에 따라 금속이온 흡착량이 점점 증가하는 경향을 보이고 Hg(II) 의 경우는 거의 60%에서 100%에 가까운 흡착량을 보였다. Zn(II) 는 Co(II) 와 비슷한 흡착경향을 나타내었다.

Fig. 7에서 Cr(II) 은 pH 6까지는 점점 증가하다가 그 이상에서는 현저하게 감소하는 경향을 나타내었으며 Cu(II) 는 pH 6까지는 pH가 상승함에 따라 금속이온 흡착량이 증가하다가

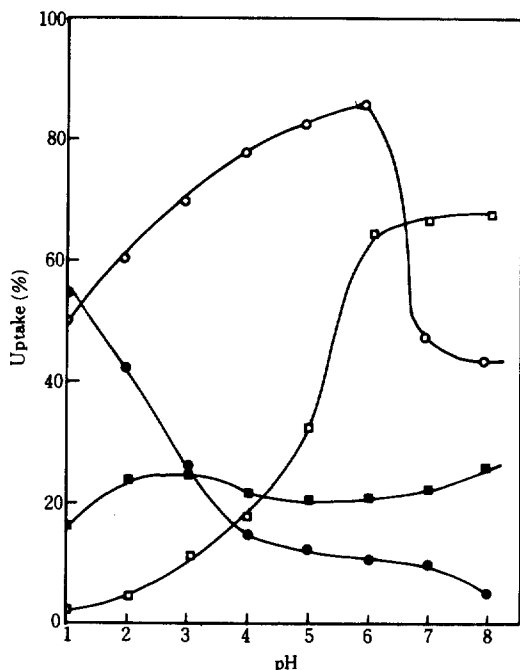


Fig. 7. The effect of pH on uptake percentage of metal ion: chelate resin(50mg) in 25ml of metal ion solution(250ppm): shaking time, 24 hr. at 25°C; pH was adjusted with dilute HNO_3 and dilute NH_4OH ; all by filtrate; Cu(II) , [□]; V(V) , [■] Cr(III) , [○]; Cr(IV) , [●]

pH 6 이상에서 거의 같은 수준을 유지하였고 V(V) 의 경우는 pH에 관계없이 거의 비슷한 흡착경향을 보였다.

한편, Cr(VI) 은 pH가 상승함에 따라 금속이온 흡착량이 감소하며 pH 4~7에서는 거의 같은 수준을 유지하다가 pH 7 이상에서 더욱 감소하였다.

이상과 같은 결과에서 보는 바와 같이 금속이온과 킬레이트수지와 착화합물 형성은 금속이온의 종류에 따라 다르며 특히 pH와 밀접한 관계를 가지고 있어 형성된 착화합물의 양은 pH에 따라 큰 차가 있음을 볼 수 있다. 그리고 흡착량의 백분비와 pH와의 관계에서 일반적인 흡착경향은 킬레이트수지와 금속이온간의 금속킬레이트형성계수를 기준으로 하여 예측되는 것과 유사하다. 즉 여액중에 있는 금속이온중 50%가 흡착되었을 때 ($\text{pH}_{1/2}$ 또는 Half uptake pH)¹³ pH값들 사이에는 대부분의 경우 대단히 밀접한 관계가 있다. $\text{pH}_{1/2}$ 법칙을 적용하여 본 실험에서 사용한 금속이온을 편의상 세개의 군으로 분류하면 다음과 같다. 첫째군은 Cr(III) , Cr(VI) 및 Hg(II) 등으로서 이들의 $\text{pH}_{1/2}$ 값은 4 이하이고 둘째군은 Zn(II) 및 Cu(II) 등이며 이들의 $\text{pH}_{1/2}$ 값은 4~7이다. 셋째군은 Co(II) 등으로서 $\text{pH}_{1/2}$ 값은 7 이상이었으며 기타 금속이온들은 아주 낮은 흡착을 나타내었다. 따라서 이와 같은 성질을 이용하면 어느 시료용액중에 미량으로 함유되어 있는 금속이온을 농축시킬 수 있을 뿐 아니라 회분식 또는 킬럼법에 의하여 금속이온을 분리시키는데 유용하게 이용될 수 있다고 생각된다.

본 실험을 수행하는데 있어 ICP-AES의 조 작조건은 Table 3과 같다.

4. 결 론

인산기를 가지는 β -pinene계 킬레이트수지의 합성 및 이 킬레이트수지의 금속이온 흡착과 관계되는 성질에 대한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

Table 3. ICP- AES Operating Conditions (Labtam Model- 710)

Metal Ions	Wavelength (Å)	Entrance slit (m)	Exit S-lit (m)	Torch height (mm)	PMTV (V)	Coolant Gas	
						Pressure(KPa)	Flow rate(l/min)
Fe (III)	2382.04	20	45	15	600	110	5.5
Ti (IV)	3349.41	20	50	15	550	110	5.5
Co (II)	2388.92	20	50	15	550	110	5.5
Cr (III)	2055.52	20	50	15	600	110	5.5
Cr (VI)	2055.52	20	50	15	600	110	5.5
Hg (II)	2536.52	20	60	12	900	115	4.5
Ni (II)	2320.03	20	50	15	600	110	5.5
Zn (II)	2138.56	20	50	15	700	110	5.0
Cu (II)	2247.00	20	45	15	550	110	5.5
V (V)	2924.02	20	60	18	650	110	5.5

* Sample gas flow rate; 6.51/min

* Sample uptake rate; 1.8 ml/min

1. 촉매는 무수염화알루미늄에 비하여 무수 염화아연을 사용하였을때 중합수율이 훨씬 높았고 촉매의 농도가 증가함에 따라 중합수율도 증가하였다.

2. furfural과 β -pinene의 물비가 증가함에 따라 킬레이트수지중에 있는 인의 함량은 점점 감소하였다.

3. 인산화 시간이 증가함에 따라 인의 함량은 증가하나 인산화 시간의 증가로 인한 인의 함량 증가는 금속이온의 흡착량을 증가시키지 못하고 오히려 예상과는 달리 감소함을 알았다.

4. pH에 따라 금속이온 흡착량은 많은 차이를 나타낸다. 산화상태가 같은 금속이온은 비슷한 흡착경향을 나타냈고 여액으로부터의 측정값이 Digestion법으로부터의 측정값보다 각 pH에서 약간 높은 값을 나타냈다.

감사: 본 연구는 한국과학재단의 지원에 의하여 이루어진 것으로 한국과학재단 당국에 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. J. Dingman, S. Siggia, C. Barton and K. B. Hiscock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351(1972).
2. J. Dingman, K. M. Gloss, E. A. Miano and S. Siggia, *Anal. Chem.*, **46**, 774 (1974).
3. D. S. Hackett and S. Siggia, "Environmental Analysis", Academic Press, New York, 283 (1977).
4. R. M. Barnes and J. S. Genna, *Anal. Chem.*, **51**(7), 1065 (1971).
5. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1585 (1974).
6. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2239 (1976).
7. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2247 (1976).
8. M. T. Harvey, U. S. Pat., 2,350, 230 (1941); *Chem. Abstr.*, 39, 1572 (1941).
9. V. I. Isagulyants and S. V. Khomoko, *J. Appl. Chem. USSR*, **41**(3), 645 (1968).
10. F. Martinez, *J. Polymer Sci.*, **22**, 673 (1984).
11. B. J. Mehta and N. Krishnaswamy, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2233 (1976).
12. R. M. Barnes and J. S. Genna, *Anal. Chem.*, **51**(7), 1069 (1979).
13. D. E. Leyden and G. H. Luttrell, *Anal. Chem.*, **47**(9), 1612 (1975).