

CHBM-DVB 이온교환체의 합성과 그의 이온교환작용

金東洵[†] · 金楨洙* · 李南基**

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충북대학교 공과대학 화학공학과

**충북대학교 사범대학 과학교육과

(1984. 9. 22 접수)

Synthesis of CHBM-DVB Ion Exchanger and It's Ion Exchange Behavior

Dong Won Kim[†], *Kong Soo Kim and **Nam Kee Lee

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea*

***Department of Chemical Education, Teacher's College, Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea*

(Received September 22, 1984))

요 약. SAF 축합중합체와 CHBM-DVB 공중합체를 합성하였다. 이들 합성된 이온교환체의 이온교환용량은 각각, 4.6meq/g 및 3.9meq/g 이었다. 또한 이들 약산성 이온교환체에 대한 몇가지 금속이온들의 흡착능과 이온교환체의 성질에 대하여 논의하였다. 그리고 중금속 이온들의 염산용액 중에서의 분포계수와 몇가지 용리현상에 대하여 논의하였다.

ABSTRACT. The salicylic acid-formaldehyde condensed copolymer (SAF) and the 3-carboxy-4-hydroxy benzyl methacrylate divinylbenzene copolymer (CHBM-DVB) were synthesized. The capacities of SAF and CHBM-DVB ion exchangers were 4.6meq/g and 3.9 meq/g, respectively. The adsorption of several heavy metal ions on these weakly acidic ion exchangers and the property of ion exchanger were discussed. The distribution coefficients in hydrochloric acid solution and the elution behavior of several heavy metal ions were also discussed.

1. 서 론

지금까지 알려진, 천연고분자 또는 합성고분자 물질을 모체로하여, 거기에 극성기를 도입시켜 제조한 이온교환수지의 종류와 그 성능은 다양하다. Nishiuchi와 Segawa¹는, 양이온 셀룰로오스 유도체인 디아민 셀룰로오스의 각종 금속

이온에 대한 킬레이트 생성 및 선택적인 흡착성에 대하여 연구한 바 있다. 또한 최²등은 chitin 으로부터 oligoglucosamine 을 스티렌의 골격에 도입시켜 만든 poly(styrene-g-oligoglucosamine) 에 대한 중금속 이온들의 흡착특성을 알아본 바 있다. 또한 Kim³⁻⁶등은 이온교환체를 합성하고 그것을 사용하여 동위원소를 분리하고, 그것에

대한 이온교환특성을 연구한 바 있다.

합성고분자를 모체로 한 이온교환수지로는, Pennington 과 Williams⁷가 *o*-aminophenol 등과 같은 페놀유도체와 포름알데히드의 축합물을 합성하여 만든 것이 있으며, 그들은 이것에 대한 여러이온들의 흡착특성을 연구하였다.

Egawa 및 그의 공동연구자들은⁸ 메틸메타크릴레이트와 디비닐벤젠으로 부터 얻은 거대당상구조의 공중합체를, 히드라진 수화물로 hydrozylolysis 하여 얻은 산 히드라지놀기를 가진 킬레이트형 수지를 합성하여, 그것에 대한 중금속이온들의 흡착특성에 대하여 연구한 바 있다. 또한 Maeda⁹와 Egawa¹⁰ 등은 스티렌디비닐벤젠 공중합체를 클로로메틸화하여, 아미노화 반응에 의한 폴리에틸렌폴리아민기를 가진 수지를 합성하여, Hg(II) 및 Zn(II) 등을 회수하는데 이용한 바 있다. 또한 Goto 와 Izumi¹¹는 폴리메타크릴레이트를 합성하고, 여기에 폴리에틸렌폴리아민을 합성시켜 수용성 고분자를 합성하여 폐수처리에 의한 수용액중의 미량중금속에 대한 제거효과를 알아본 바 있다.

본 연구에서는, Braun¹²등의 연구를 기초로 하여 2-hydroxy benzoic acid 를 가지고 이온교환수지를 합성하여, 몇가지 중금속이온에 대한 흡착특성에 관하여 연구하였으며, 특히 폐수처리 및 산업공정에서 중금속이온을 분리 또는 회수하는 것에 대하여 알아보았다.

2. 실험

(1) 기기 및 시약

I. R. Spectrophotometer, pH Meter, Atomic Absorption Spectrophotometer, (Shimadzu, AA-646), Shaker Machine (Edmund Bucher Co.), Chromatographic Column, DTA-TGA 등을 사용하였으며, 분석시약으로는 Merck 제 및 일제 일급 또는 분석용 특급시약을 사용하였다. 원충용액은 0.1M 의 초산 또는 도노클로로 초산 및 초산나트륨용액을 일정한 비율로 혼합하여 사용하였다.

(2) 단위체 및 이온교환 수지의 합성

(a) 5-Chloromethyl Salicylic Acid¹²

50g 의 살리실산을 100ml 의 디옥산에 용해시키고, 35% 포름알데히드 수용액 100ml 를 가한 다음, 이 용액의 온도를 50°C 로 유지하면서 염화수소 가스를 통과시켜 포화시켰다. 반응 용기를 냉각시킨 다음 상온에서 12시간 동안 방치한 후 500ml 의 냉수에 넣어서 흰색침전물, 5-chloromethyl salicylic acid (이하 CMSA 라 한다) 를 얻었다. 이 침전물을 여과하여 80°C 에서 진공 건조하였다.

(b) Potassium Methacrylate¹²

에틸알코올 400ml 에 수산화칼륨 56g 을 넣어 녹인다. 여기에 100g 의 메틸메타크릴레이트를 교반하면서 적가하였다. 반응물을 2시간 동안 환류시키고 여과한 다음 여과액을 냉각시키면 흰색의 potassium methacrylate 가 침전된다. 이 침전물을 여과하여 에테르로 세척한 뒤 진공 건조하였다.

(c) 3-Carboxy-4-Hydroxy Benzyl Methacrylate

18.5g 의 potassium methacrylate 를 DMF 40ml 에 분산시키고 28g 의 CMSA 를 가하여 실온에서 12시간 방치하였다. 반응혼합물을 300ml 의 냉수에 투입하면 흰색의 3-carboxy-4-hydroxy-benzyl methacrylate (이하 CHBM 이라 한다) 가 생성된다. 이것을 여과하여 실온에서 진공 건조하였다.

(d) Salicylic Acid-Formaldehyde Condensed Copolymer

50g 의 살리실산과 35% 포름알데히드 수용액 114g, 그리고 수산 1g 의 혼합물을 80°C 로 가열하고, 18% 염산 100ml 를 가하였다. 이 혼합물을 교반하면서 환류시키면 살리실산-포름알데히드 축합중합체 (이하 SAF 라 한다) 의 백색침전이 생성된다. 침전물을 여과하여 끓는 증류수로 세척한 후, 80°C 에서 진공 건조 하였다.

(e) 3-Carboxy-4-Hydroxy Benzyl Methacrylate-Divinylbenzen Copolymer

10.5g CHBM 을 DMF 40ml 에 용해시키고 중합금지제를 제거한 10g 의 디비닐벤젠을 가한 후, 0.01g 의 AIBN 개시제를 가하여 50~60°C 에서 12시간 동안 가열한 다음, 냉각시켜 증류수 200

ml 에 부으면 담황색의 3-carboxy-4-hydroxy benzyl methacrylate-divinyl-benzene 공중합체 (이하 CHBM-DVB 라 한다)가 침전된다. 이것을 여과한후 에테르로 세척하여 실온에서 진공 건조하였다.

(3) 이온교환 용량 및 흡착능^{3, 13, 14}

이온교환수지 1g 을 폴리에틸렌 병에 넣고, 일정한 pH 의 완충용액 20ml 를 가한다음, 0.01M 금속염용액 20ml 를 넣어 교환하면서 24시간 방치하였다. 이용액을 여과하여 여액중의 금속 이온의 농도를 원자흡수분광계로 측정하여 흡착능을 구하였다.

또한 이온 교환량은 다음과 같이 측정하였다. 수지 0.5g 을 칭량하여 5% 염화나트륨을 포함하는 100ml 의 0.1N 수산화나트륨 용액에 넣은 후 24시간 방치한 다음, 50ml 를 취하여 과잉량의 수산화나트륨을 0.1N 염산용액으로 적정하여 다음식에 의하여 구하였다.

$$\text{이온교환량} = \frac{(100 \times C_{\text{NaOH}}) - 2(C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}})}{\text{수지의 무게} \times \% \text{건조물질} / 100} \quad (1)$$

여기서 C_{NaOH} 는 수산화나트륨의 노르말농도이고, C_{HCl} 및 V_{HCl} 은 각각 염산의 노르말농도 및 소비된양을 ml 로 표시한 값이다.

(4) 분포계수^{3, 13, 14}

금속이온의 분포계수는 여러농도의 염산용액을 사용하여 일반적인 방법으로 측정하였다. 이온 교환체의 입도는 50~100 mesh 였다.

(5) 중금속이온의 분리¹⁶

0.4cm×16cm 의 컬럼을 금속이온들의 분리에 사용하였다. 0.01M 의 중금속 이온들을 포함하

는 혼합용액 5 ml 를 흡착시키고, 1 M 염산용액으로 용리하였다. 용리속도는 5.6ml/hr. 로 유지하였다. 분별된 용리액중의 금속이온들의 농도는 원자흡광분석기로 각각 정량분석 하였다.

(6) 수지의 재생¹³

이온교환수지를 반복하여 사용할때의 재현성을 알아보기 위하여, 흡착 및 탈착 실험을 5회 반복한 것과, 본래 수지에 대한 흡착능을 비교해 보았다.

0.01M Fe^{3+} 용액 30ml 와 20ml 의 증류수를 수지 1g 에 넣어 24시간 동안 교환하면서 방치하였다. 24시간 후 용액을 여과하여 금속이온의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

SAF 및 CHBM-DVB 공중합체를 합성한 방법과 일반적 반응조건이 Table 1에 나타나 있다. 이들 공중합체들의 살리실산으로 부터 유도되는 CHBM 은, 아세톤, 클로로포름, 에테르 및 에틸알코올 등에 용해되었으며, 방치하거나 용매로 재결정하는 과정에서 쉽게 중합이 일어나 점조한 수지상이 되었다. 또한 CHBM-DVB 공중합체는 SAF 축합중합체에 비하여 수율이 상당히 낮았다. 이와같은 현상은 CHBM 의 구조적 입체장애의 영향때문인 것으로 생각된다. 합성한 SAF 축합중합체와 CHBM-DVB 공중합체의 적외선 스펙트럼은 Fig. 1에서와 같이 1660 cm^{-1} 에서 카르복실산의 C=O 기에 대한 흡수가 강하게 나타났으며, CHBM-DVB 공중합체의 경우에는 1720~1700 cm^{-1} 에서 살리실산과 메타크릴산의 C=O 결합의 겹침에 의한 작은 shoulder¹⁶가 나타났다. 1350~1290 cm^{-1} 의 영역에서는 메타크릴

Table 1. Preparation of SAF and CHBM-DVB ion exchangers

Monomers or Polymers	Reactants	Solvents	Reaction Temp. (°C)	mp. (°C)	Yields (%)
CMSA	SA/HCHO/HCl(g)	Dioxane	40~50	118~120	84.9
CHBM	CMSA/PMA	DMF	20~25	78~80	77.7
SAF	SA/HCHO/OA	dil. HCl	80~90	200 (dec.)	(79.7)
CHBM-DVB	CHBM/DVB(5%)	DMF	50~60	200 (dec.)	(9.7)

SA: Salicylic acid. CMSA: 5-Chloromethyl salicylic acid. CHBM: 3-Carboxy-4-hydroxy benzyl methacrylate. SAF: Salicylic acid-formaldehyde. DVB: Divinyl benzene. PMA: Potassium methacrylate. OA: Oxalic acid.

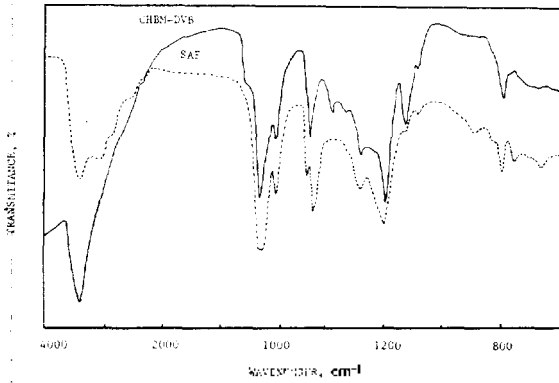


Fig. 1. IR spectrum of SAF and CHBM-DVB ion exchangers.

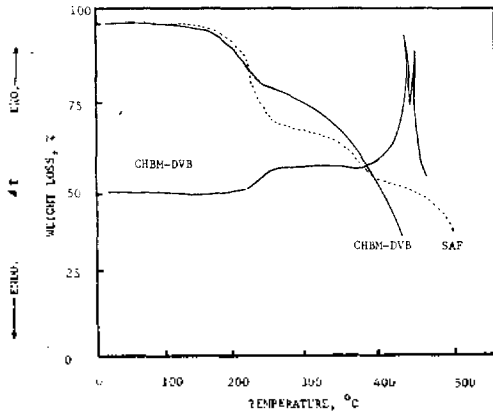


Fig. 2. Thermograms of SAF and CHBM-DVB ion exchangers. ATM; N, Heating rate; 20°C/min.

산의 특성흡수가 나타남을 볼 수 있다. 또한 1610~1490cm⁻¹에서 방향족 벤젠고리에 의한 흡수가^{12,17} 나타남을 볼 수 있다. SAF와 CHBM-DVB 공중합체의 열중량 분석결과는 Fig. 2에서와 같이, 200°C 부근에서 열분해가 일어나기 시작하여 비교적 급격한 중량감소 현상을 보여 주고 있다.

H-form의 SAF와 CHBM-DVB 이온교환수지의 이온교환량을 측정된 결과, SAF는 4.6meq/g이었으며, CHBM-DVB는 3.9meq/g이었다. 따라서 SAF는 강산성 양이온교환수지, Dowex 50W-X8의 이온교환량 4.8meq/g과 거의 비슷한 이온교환량을 가지고 있음을 알 수 있다. 그리고 이것은 Wofatit KPS 200의 이온교환량 값, 즉 4.5meq/g보다 크다는 것을 알 수 있다¹⁸. SAF

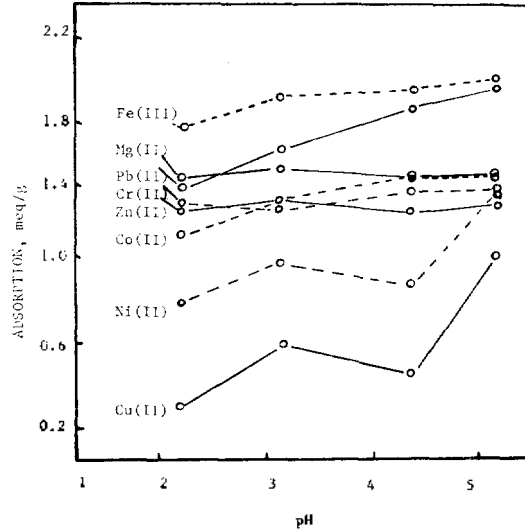


Fig. 3. Adsorption of metal ions on SAF ion exchanger at various pH ranges.

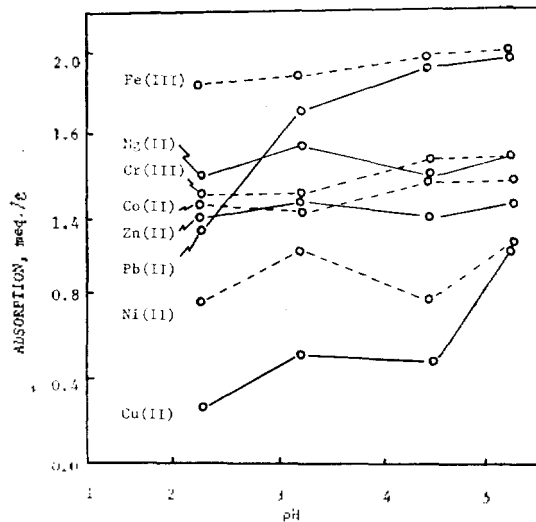


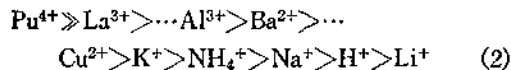
Fig. 4. Adsorption of metal ions on CHBM-DVB ion exchanger at various pH ranges.

및 CHBM-DVB 이온교환수지의 pH 변화에 따른 Fe(III), Cr(III), Mg(II), Pb(II), Co(II), Zn(II) 및 Ni(II) 금속이온 흡착량의 변화는 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

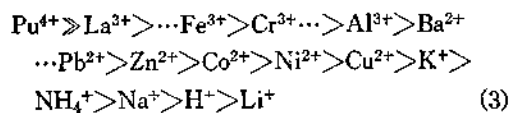
그림을 통하여 알 수 있는 것은, 일반적으로 동일한 조건하에서는 금속이온들의 흡착량이 거의 비슷하다는 것이다. 즉 수지의 종류에 관계없이 어느 특정한 금속이온의 흡착량은 pH 2.3-

5.5 범위에서는 pH의 변화에 대하여 거의 비슷하게 변화 한다는 것이다. 이는 SAF 수지와 CHBM-DVB 수지가 같은 작용기를 가지고 있는, 특성이 비슷한 수지라는 것을 설명해 준다. 또한 일반적으로 pH가 증가함에 따라 금속이온의 흡착량이 증가하는 현상은, 수소이온 농도의 감소가 금속이온의 수지에 대한 흡착을 증가시켜 주는 것을 잘 설명해주고 있다¹⁸. 그러나 SAF나 CHBM-DVB는 약산성 이온교환수지이기 때문에, pH6 이상에서는 이온교환수지의 matrix가 파괴되어 수지가 용액중에 용해된다.

Fe(III) 및 Cr(III)이온들이, 같은 조건하에서는 Cu(II), Ni(II) 및 Zn(II)에 비하여 흡착이 잘 되는 것을 알 수 있다. 그러나 Pb(II)의 경우는 다른 2가이온들에 비하여 흡착이 현저함을 볼 수 있다. 이것은 Pb(II) 이온의 Pauling 이온반경이 다른 금속이온에 비하여 월등히 크기 때문인 것으로 여겨진다¹⁹. Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) 및 Pb(II)의 Pauling 이온반경은 각각 0.64, 0.65, 0.69, 0.72, 0.79 및 1.21Å이다. 그리고 Co(II)의 이온반경은 0.74Å이다²⁰. 금속이온의 흡착력은 Fig.5에서 나타낸 바와같이 이온반경의 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있으며, 일반적으로 전하량이 큰 금속이온과 이온반경이 큰 금속이온일 수록 흡착량이 증가하였다. 이와같은 사실은 다음과 같은 순서로 양이온의 흡착력이 감소한다는 이론과도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다¹⁹.



실험결과로부터 얻은 양이온들의 흡착력을 (2)식에 넣으면 다음과 같은 결과를 얻게된다.



일반적으로 분포계수는, 금속이온의 전하량이 클 수록, 수화하는 정도가 작을수록, 편극력이 큰 양이온 일수록 증가한다¹⁹. Fig.5에서 볼수있는 것처럼, Cu(II)의 흡착량이 가장 적은 것은, 2

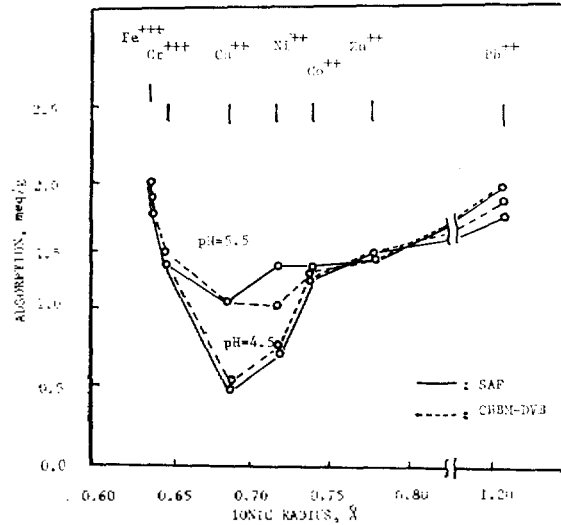


Fig. 5. Influence of ionic radius for the adsorption of metal ions at different pH.

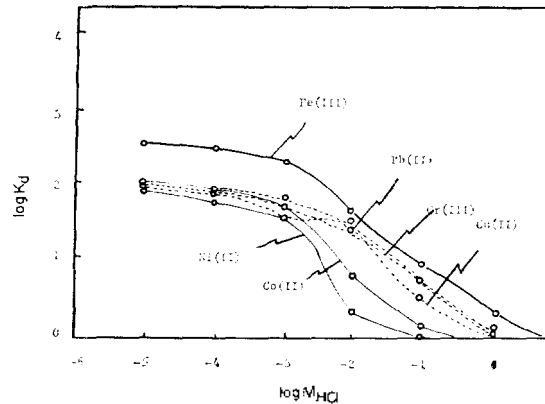


Fig. 6. Log Kd versus various concentrations of hydrochloric acid for metal ions on SAF ion exchanger.

가 금속이온들 중에서 Cu(II)의 이온반경이 가장 작기 때문이다. Fe(III)와 Cr(III)은 산화수의 효과때문에 비록 Cu(II)보다는 이온반경이 작지만, 흡착량이 크게되는 것이다.

SAF 및 CHBM-DVB 수지에 대한 여러 농도 범위의 염산용액에서의 금속이온의 분포계수를 측정 한 결과로부터, 이들의 분포계수와 염산용액의 농도와의 관계를 Fig.6과 Fig.7에 나타내었다. 일반적으로 금속이온들의 분포계수는 염산용액의 농도가 증가함에 따라 감소하고 있으며, 같은 조건하에서는 금속의 산화수가 클 수록

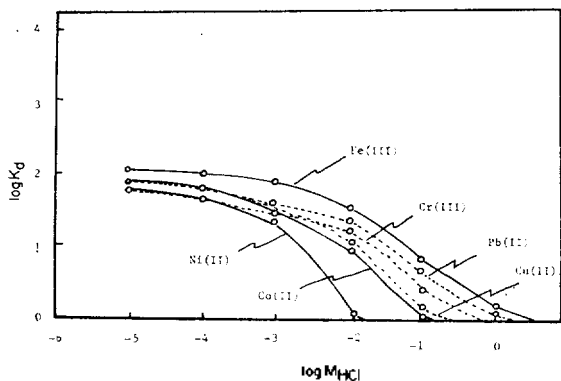


Fig. 7. Log Kd versus various concentrations of hydrochloric acid for metal ions on CHBM-DVB ion exchanger.

분포계수가 크게 나타나고 있다.

금속이온의 분포계수는, 이온의 산화수나 Pauling 이온반경이외에, 용매의 농도 및 종류에 크게 영향을 받는다. 또한 이온교환수지의 영향을 받는다. 흡착량이 가장 적었던 Cu(II)가 분포계수에 있어서는 Ni(II)와 Co(II)를 앞지르고 있다는 사실은 이를 잘 반증하고 있는 것이다. 그러나 Fe(III)는, 흡착량에 있어서나 분포계수에 있어서 다른 금속이온들에 비하여 월등하다. 여러 중금속이온들의 분포계수는, CHBM-DVB나 SAF에 있어서 거의 동일한 변화를 나타내고 있다. 이것은 이들 2종류의 이온교환수지가 본질적으로 거의 동일한 약산성 양이온 교환수지라는 사실을 설명하고 있는 것이다.

어느 이온교환수지에 있어서나 Fe(III)의 분포계수가 가장크게 나타나 있다. 농도가 다른 염산용액에서의 금속이온들의 분포계수는, Fig. 8에 나타낸 바와 같이 10⁻²M 염산용액에서는, 이온반경의 영향을 크게 받고 있지 않음을 볼 수 있다. Fe³⁺, Cr³⁺이온과 Pb²⁺이온의 분포계수가 거의 비슷함을 볼 수 있다. 특히 SAF 이온교환수지에 대한 Cr³⁺ 이온과 Cu²⁺ 이온의 분포계수의 값이 거의 동일하다는 것은 놀라운 일이다. 그리고 흡착에 있어서는, Cu²⁺ 이온이 Ni²⁺ 이온에 비하여, 매우 작은 값을 가졌었는데, 분포계수에 있어서는 오히려 Cu²⁺ 이온이 Ni²⁺ 이온에 비하여, 훨씬 큰 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 그러나 일반적으로는 이온반경의 영향을 받

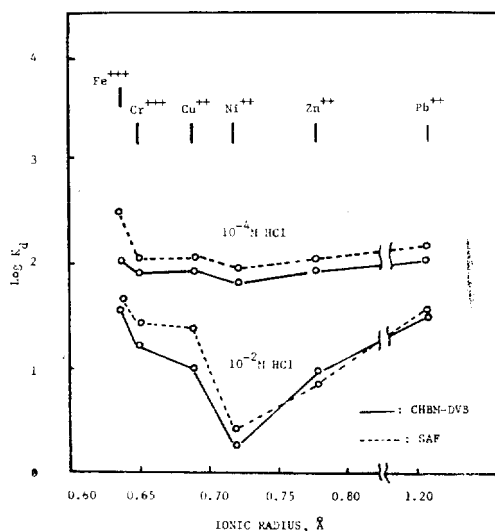


Fig. 8. Influence of ionic radius for Kd of metal ions in different concentrations of hydrochloric acid.

고있으며, 전하량이 큰 금속이온과 이온반경이 큰 금속이온일 수록 분포계수가 비교적 크게 나타남을 볼 수 있다. 또한 염산용액의 농도가 묽을 수록 금속의 이온반경에 따라 거의 비슷한 분포계수를 나타내었고, 농도가 진할 수록 전하량이 크거나 혹은 이온반경이 크면 분포계수값이 일반적으로 현저히 증가하였다. 이와같은 사실은, 금속이온의 염소이온과의 착이온의 형성능력과도 연관시켜 설명할 수 있다. 염산의 농도가 매우 묽은 10⁻⁴M 일때는 금속이온의 이온교환수지에 대한 분포계수의 변화가 거의 없다. 금속이온의 이온반경의 증가에 따라 분포계수는 점진적으로 약간 증가할 뿐이다. 그러나 염산의 농도가 100배 증가하면, 분포계수의 값은, Ni(II)이온을 중심으로 하여 산화수가 증가하는 방향과 이온반경이 증가하는 방향으로 급격하게 증가한다. 이것은 진한 염산용액에서는, Ni(II)이온이 염소음이온과 음이온 착물을 형성하고 있음을 표시하고 있는 것이다. Fig. 5의 흡착의 예와는 달리, 분포계수에 있어서는 Ni(II) 이온이 가장 작은 값을 가진다. 따라서 진한 염산 용액에 있어서는, 이온반경의 효과보다 음이온 착물형성 능력이, 금속이온의 분포계수에 더 효과적이라는 것을 알 수가 있

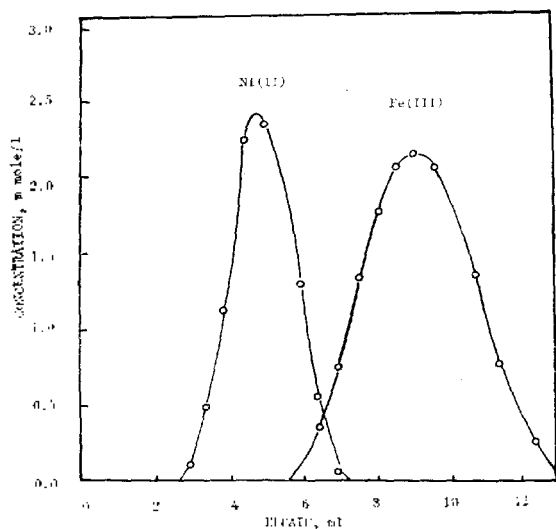


Fig. 9. Elution curves of metal ions with 1M hydrochloric acid as eluent on SAF ion exchanger. Eluent; 1M HCl, Column; 0.4cm×16cm, Flow rate; 5.6 ml/hr.

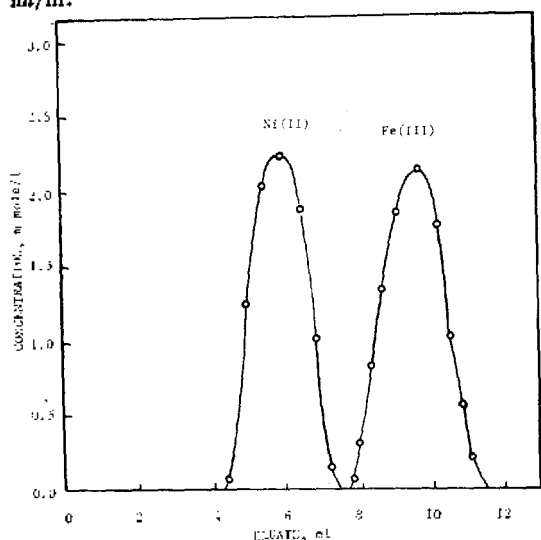


Fig. 10. Elution curves of metal ions with 1M hydrochloric acid as eluent on CHBM-DVB ion exchanger. Eluent; 1M HCl, Column; 0.4cm×16cm, Flow rate; 5.6ml/hr.

다. 여러 금속이온들의 분리는, Fig. 6과 Fig. 7을 통하여 예견할 수가 있을 것이다. 분리에 가능한 분포계수와, 그때의 염산농도를 선택함으로써 중금속이온들의 분리가 가능할 것이다. 1M 염산용액을 용리액으로 사용하여 분리한,

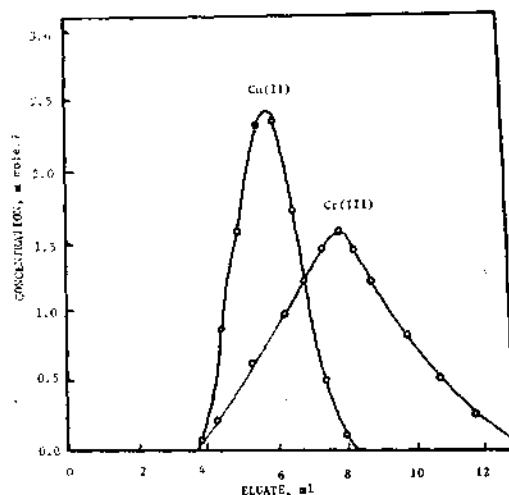


Fig. 11. Elution curves of Cu(II) and Cr(III) with 1M hydrochloric acid on SAF ion exchanger. Eluent; 1M HCl, Column; 0.4cm×16cm, Flow rate; 5.6 ml/hr.

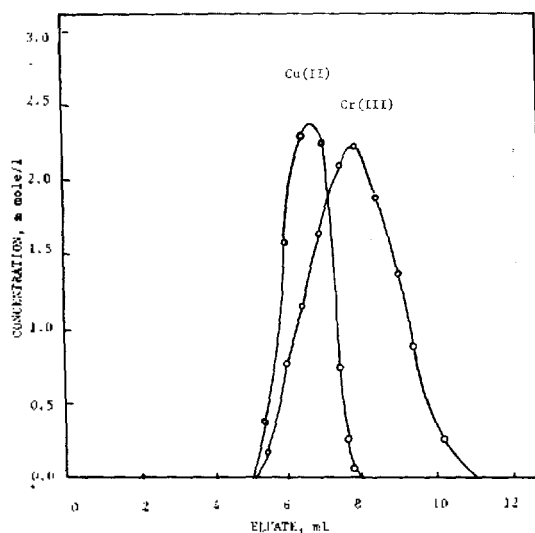


Fig. 12. Elution curves of Cu(II) and Cr(III) with 1M hydrochloric acid on CHBM-DVB ion exchanger. Eluent; 1M HCl, Column; 0.4cm×16cm, Flow rate; 5.6ml/hr.

용리곡선이 Fig. 9~12에 걸쳐 그려져 있다.

1M 염산용액중에서의 SAF 이온교환수지에 대한 금속이온들의 분포계수는 각각, $Fe^{3+}=4.34$, $Cr^{3+}=1.26$, $Pb^{2+}=2.35$, $Co^{2+}<1$, $Ni^{2+}<1$, $Cu^{2+}<1$ 이었다. 또한 동일한 염산농도하에서의

CHBM-DVB 이온교환수지에 대한 금속이온들의 분포계수는 각각, $Fe^{3+}=1.73$, $Cr^{3+}=0.84$, $Pb^{2+}=1.53$, $Co^{2+}<1$, $Ni^{2+}<1$, $Cu^{2+}<1$ 이었다. 1M 염산용액을 용리액으로 사용한 것은, 이 농도하에서의 금속이온들의 분포계수 값들이 작고, 그렇게 되면 용리가 매우 쉽기 때문이었다. 그리고, 또한 우리가 목적하는 것은 금속이온들의 분리 그 자체가 아니고, 다만 분포계수의 값과 그 차이에 의하여 용리의 순서와 그 위치가 다르다는 것을 나타내려는 것이기 때문이다.

Fig. 9와 Fig. 10에 나타나 있는 것처럼, CHBM-DVB 이온교환수지를 사용하여, 1M 염산을 용리액으로 용리하였을 때는, Ni(II)와 Fe(III)는 분리가 가능하였다. 그러나 동일한 1M 염산용액을 사용하여 Cu(II)와 Cr(III)을 용리하였을 때는, 이들 이온들의 완전분리가 불가능함을 Fig. 11과 Fig. 12를 통하여 볼 수 있다. 이것은 1M 염산용액 중에서 Cu(II)와 Cr(III) 이온들의 분포계수가 거의 비슷한 값을 갖는 때문이다. 따라서 이상적인 분리를 위해서는, 적당한 크기의 분포계수 값과 그 차이를 가지고 있어야 할 것이다.

본 연구는, 한국학파재단 연구비에 의하여 이루어졌으며, 이에 대하여 감사한다.

인 용 문 헌

1. T. Nishiuchi and S. Segawa, *J. Chem. Soc. Japan*, 1256 (1979).
2. 최규석, 정택상, 폴리머, 7, 372 (1981).
3. D.W. Kim et al., *J. Kor. Chem. Soc.*, 25, 300 (1981).
4. D.W. Kim and H.Y. Song, *J. Chungbuk Nat Univ.*, 21, 33(1981).
5. D.W. Kim, K. S. Maeng, H.Y. Song and H.I. Ryu, *J. Kor. Chem. Soc.*, 27, 189 (1983).
6. H.Y. Song, D.W. Kim and R.Y. Lee, *J. Kor. Inst. Ind. Educ.*, 8, 120 (1983).
7. L. Pennington and M. Williams, *J. Ind. Eng. Chem.*, 5, 759(1959).
8. H. Egawa, T. Nonaka and Y. Fujiyama, *J. Chem. Soc. Japan*, 888 (1977).
9. H. Maeda and H. Egawa, *J. Chem. Soc. Japan*, 1767 (1967).
10. H. Egawa and H. Maeda, *J. Chem. Soc. Japan*, 518 (1976).
11. T. Goto and G. Izumi, *J. Chem. Soc. Japan*, 1315 (1974).
12. D. Braun and H. Houdevska, *Europ. Polymer J.*, 12, 525 (1976).
13. D.W. Kim and H.Y. Song, *J. Kor. Chem. Soc.*, 25, 160 (1981).
14. D. W. Kim, Dissertation, Univ. Innsbruck, (1975).
15. N.K. Rhee and D.W. Kim, *J. Chungbuk Nat. Univ.*, 21, 5(1981).
16. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1963.
17. *Infrared Structural Correlation Tables and Data Cards*, 4-B3, B1. Heyden, London, 1974.
18. K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, Dritte Aufl., Walter de Gruyter, 294 (1970).
19. 박기채, 정량분석화학, 5판, 탐구당, p.234, 1975.
20. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., pp.514~518, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1967.