

## 폴리에틸렌을 지지체로한 4-Vinylpyridine-divinylbenzene 불균질계 음이온교환막의 제조 및 그의 특성에 관한 연구

황 택 성 · 최 장 락

충남대학교 공과대학 화학공학과

### The Preparation and its Properties of Heterogeneous Anion Exchange Membrane from Polyethylene Matrix with 4-Vinylpyridine-divinylbenzene

Taek-Sung Hwang and Jang-Rak Choi

Dept. of Chemical Eng., College of Eng., Chungnam National University, Taejeon, 305-764

(1998년 5월 4일 받음, 1998년 10월 8일 최종수정본 받음)

**초 록** 본 연구는 붕소이온 분리를 위하여 4-Vinylpyridine-divinylbenzene(이하 4-VP-DVB라 칭함) 음이온 교환수지를 합성하고, polyethylene(이하 PE라 칭함)을 지지체로 사용하여 불균질계 음이온교환막을 제조하였다. 또한 그들의 구조와 기계적 성질 및 전기화학적 특성을 FT-IR, conductometer와 pH meter 등의 기기로 측정하였으며, 유속과 전압의 변화에 따른 막의 성능을 평가하였다. 막의 분리성능은 PE 지지체 내에 4VP-DVB 이온교환 수지의 함량이 50wt%인 불균질막이 가장 우수하였으며, 산처리한 막이 수처리한 막의 그것보다 우수하였다. 막을 이용한 전기투석 실험에서 붕소이온 분리시 최적유속, 전압 및 시간은 각각 10ml/min, 18volt, 4시간이었다.

**Abstract** The syntheses of anion exchange resin from 4-vinylpyridine-divinylbenzene(4-VP-DVB) were intended to separate boron ion. The heterogeneous anion exchange membranes were prepared with polyethylene(PE) matrix by the hot press method. The prepared exchange membranes were characterized by FT-IR, conductometer and pH meter to confirm structural, mechanical and electrochemical properties. Their capacities were measured by changing flow rate and voltage. The best separation capacity was appeared in the heterogeneous membrane which contains 50 wt % 4-VP-DVB resin within PE matrix. The heterogeneous membranes treated with acid were better than that treated with water. Results from this experiment were indicated that the optimal flow rate, voltage, and time in the separation of boron ion were 10ml/min, 18volts, and 4 hours respectively.

### 1. 서 론

막분리 기술중 전기투석공정은 상변화를 수반하지 않고, 에너지 소모가 적으며, 화학약품을 필요로 하지 않아 2차적인 오염에 대한 부담이 적고, 완전 자동화가 쉬운 장점이 있어 다른 공정에 비해 매우 효율적인 방법으로 최근들어 다방면으로 사용되고 있다.<sup>1)</sup>

특히 강산과 강염기에 안전한 이온교환막을 이용한 전기투석 공정은 바닷물의 농축에 의한 소금의 제조, 바닷물의 탈염에 의한 공업용수, 식용수의 제조에 이용되며, 이온선택성 및 전기저항성이 향상된 이온교환막은 식품, 의학, 화학, 생물공학 등 여러분야에 폭넓게 응용되고 있다. 또한 산업의 발달과 더불어 심각해지는 산업폐수, 생활오수 및 방사성폐수 등에 의한 수질 오염 방지를 위한 수처리 분리 기술로 이용되는 전기투석공정은 차세대 분리기술의 주종을 이룰 것으로 예상된다.<sup>2~6)</sup>

이러한 이온교환막을 이용한 전기투석은 1890년 Ostwald에 의해 전기막공정이 개발된 이후, Meyer 등은 양이온막과 음이온막이 교차적으로 배열된 전기투석 공정

을 제안하였으며, 1940년대말 Ionic Industry사의 Juda에 의해 염분리 이온교환막이 상업화되기 시작하였다.<sup>7)</sup> 또한 Liu<sup>8)</sup> 등은 염을 양극성(bipolar) 교환막을 사용하여 높은 수율의 산과 염기를 분리하였다고 보고하였다.

최근에는 전기투석공정에 균질이온교환막을 사용하여 물의 정제, 폐수처리, 중금속분리 등에 응용하였으나 분리공정에서 막저항이 크고, 안정성이 낮은 단점이 있어 이를 개선한 양이온교환막, 음이온교환막, 양쪽성이온교환막 및 복합막과 같은 불균질막이 사용되고 있다.<sup>9)</sup> 불균질이온교환막은 이온투과성이 뛰어나고, 전기저항이 적으며, 용질과 용매의 확산 계수가 작고, 화학적으로 안정하며 기계적 강도가 크고 제조가 간편하여 전기적 탈이온 공정 및 내열성 폐수처리 공정 등에 사용되고 있다.<sup>10~12)</sup>

본 연구에서는 원자력 발전 냉각수중의 방사성 물질인 붕소원소를 효과적으로 분리하기 위하여 붕소원소에 선택적 흡착성이 있는 4VP-DVB 음이온 교환수지를 합성하여 LLDPE를 기재로 한 불균질계 음이온 교환막을 제조하였으며, 이들의 이온교환 수지의 함량비에 따른 막의 기계적 성질 변화와 물성변화, morphology 등을 FT-IR, UTM,

SEM 등의 기기분석을 통해 확인하였다. 또한 최적 분리 메카니즘을 규명하기 위하여 봉소이온의 분리특성을 전도도와 pH 변화로 입증하였다.

## 2. 실험

### 시약 및 재료

본 연구에 사용된 시약으로 4-Vinylpyridine은 Aldrich사의 순도 99.5%인 특급시약을 사용하였고, Divinylbenzene은 Wako사의 순도 56%인 특급시약을 정제하여 사용하였다. 기재인 LLDPE는 제일모직(주)의 제품으로 분자량 300,000, MI=0.1, 밀도 0.924g/cm<sup>3</sup>인 것을 사용하였으며 분산제인 글리세린은 순도 99%의 덕산화학사의 특급시약을, 용매 및 기타시약은 특급시약을 정제없이 사용하였다.

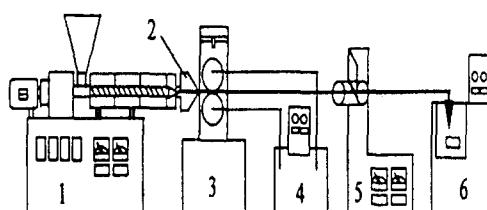
### 실험방법

4VP-DVB 공중합체의 합성 : 음이온교환 수지를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소주입구 및 모노머 주입구가 부착되어 있는 온도조절이 가능한 11 사구플라스크에 종류수 400ml를 넣고 충분히 질소치환 시킨 후 여기에 4-Vinylpyridine 단량체 100ml에 단량체 기준 0.3wt% Benzoylperoxide(BPO) 개시제와 Divinylbenzene(DVB)을 30ml되게 넣고 혼탁시킨 후 반응온도 70°C에서 교반속도를 1000rpm으로 하여 6시간 동안 질소 분위기하에서 반응시켜 4VP-DVB 공중합체를 합성하였다.

적외선 분광분석 : 합성한 4VP-DVB 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 MIDAC社의 FT-IR Spectrophotometer를 사용하여 파장 4000cm<sup>-1</sup>~400cm<sup>-1</sup> 범위에서 scan 수를 32로 하고 4cm<sup>-1</sup>의 분해능으로 스펙트럼 측정하였다. 이때 모든 시료는 시료 1mg과 KBr 200mg 비로 혼합하여 KBr pellet으로 제조하였다.

불균질 음이온교환 막의 제조 : 합성한 4VP-DVB 불균질 막을 제조하기 위하여 table 1과 같은 조건하에서 PE 결합재에 4VP-DVB의 양을 30~60wt%, glycerin 분산재를 5~15wt% 첨가하고 compounding machine으로 혼련시킨 후 그림 1과 같은 장치로 막을 제조하였다.

주사전자현미경(SEM) 관찰 : ABT-130 전자현미경을 사용하여 혼합비를 달리하여 제조한 불균질막을 gold coating한 후 메트릭스내에 수지의 분산현상 관찰을 통하여 막



1. Extruder  
2. T-Die  
3. Twin Roll Mill  
4. Circulation Water Bath  
5. Cutter  
6. Water Bath

Fig. 1. Schematic drawing of preparation apparatus of heterogeneous anion exchange membrane

Table 1. Mixed ratio of PE/4VP-DVB for the anion exchange membranes

PE(wt%)	4VP-DVB resin(wt%)	glycerin(wt%)
70	30	30
60	40	30
50	50	30
40	60	30

의 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하였다.

기계적 물성시험<sup>[13]</sup> : 불균질계 음이온교환막의 인장강도 및 굴곡탄성율을 Instron사의 Series IX universal testing machine(UTM)을 사용하여 측정하였다.

막의 이온교환용량<sup>[14, 15]</sup> : 불균질계 음이온교환막의 이온교환능은 막을 0.5inch x 0.5inch 되게 자른 후 105°C 오븐에서 3시간동안 건조시킨 후 시료 3.0g을 500ml의 삼각플라스크에 넣고, 1N HCl 150ml를 가한 후 25°C에서 16시간동안 교반하면서 평형이 되게 하고, 이온교환수로 염소이온이 완전히 없어질 때까지 씻어낸 후 플라스크에 넣고 4 vol% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 200ml 가한 다음 두시간 동안 교반한 뒤에 상등액 50ml를 취하여 여기에 1N potassium chromate 용액 2ml를 가하고 0.1N AgNO<sub>3</sub> 표준용액으로 적정한 후 다음식에 의해 이온교환용량을 계산하였다.

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{4A \text{ ml N } \text{AgNO}_3}{S_d}$$

여기서 N은 표준용액의 노르말 농도이고, A는 0.1N AgNO<sub>3</sub> 표준용액의 양이며, S<sub>d</sub>는 건조된 막의 중량(g)을 나타낸다.

함수율(Water content)의 측정<sup>[16]</sup> : 불균질계 음이온교환막의 함수율은 0.1N NaCl용액으로 처리된 막을 7일동안 종류수에 담가 평형에 도달시킨 후 막표면의 수분을 제거한 후 팽윤된 막의 무게를 측정한다. 이 시료를 75°C 진공오븐에서 48시간 동안 건조시킨 후 상온까지 냉각시켜 건조된 막의 무게를 측정하고 다음식에 의해 함수율을 측정하였다.

$$\text{Water content (wt\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{wet}}} \times 100$$

여기서 W<sub>wet</sub>는 젖은 막 중량이고, W<sub>dry</sub>는 건조된 막 중량을 나타낸다.

막의 전기저항<sup>[17]</sup> : 그림 2와 같이 투과실험을 위하여 자체 제작한 장치에 1cm<sup>2</sup> 면적의 2실형 cell에 고정하고 0.5N NaCl 용액내에서 백금전극을 사용하여 주파수를 1KHz로 하여 막의 전기저항을 측정하고 다음식에 의해 전기저항을 계산하였다.

$$R_m = \frac{R_1 - R_2}{A}$$

여기서 R<sub>m</sub>은 단위면적당 막의 면적 저항, R<sub>1</sub>은 cell의 총 저항, R<sub>2</sub>은 막없이 측정한 용액의 저항이며, A는 막의 면적을 나타낸다.

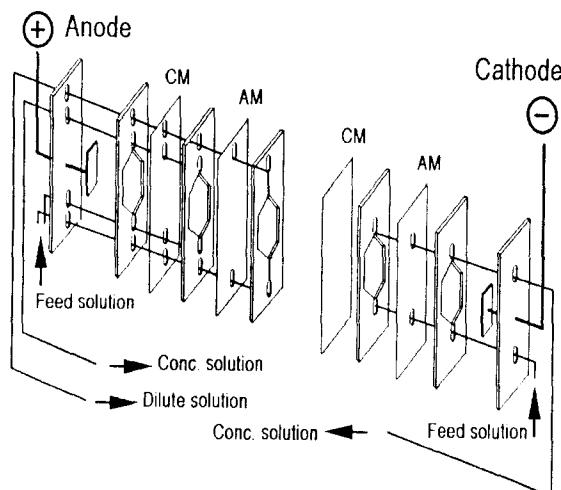


Fig. 2. Experimental apparatus for ion permeability

이온운반율 측정(Ion Transfer Number)<sup>17)</sup>: 막의 용액 내에서 이온운반율을 전위차법에 의해 측정하였으며 이때 0.1M KCl, 0.5M KCl수용액내에서 카로멜 전극을 사용하여 측정하고 다음식에 의해 이온운반율을 계산하였다.

$$\Delta\phi = -(2t_{\text{cou}}^{\text{u}} - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1^{\text{s}}}{a_2^{\text{s}}}$$

여기서  $\Delta\phi$  : 일가 전해질을 포함하는 두 용액사이의 potential차,  $t$  : 운반율,  $a$  : 활동도,  $R$  : 기체상수,  $T$  : 절대온도,  $F$  : Faraday 상수를 나타낸다. 또한 첨자 1과 2는 막에 의해 분리된 두용액의 활동도이며 상첨자 M과 S는 막과 용액의 이동수를 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 4VP-DVB 공중합체의 구조확인

그림 3은 Scheme 1과 같은 반응식을 통하여 합성한 4VP-DVB 공중합체의 구조를 확인하기 위한 FT-IR스펙트럼이다.

그림 3에서 보는 바와 같이 4VP-DVB 벤젠고리의 C-H 신축진동 피크가 3100~3000cm<sup>-1</sup>에서 나타나고, 지방족 C-H 신축진동이 2925cm<sup>-1</sup>부근과 1416cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있으며, 피리딘 고리(pyridine ring)의 N-H 신축진

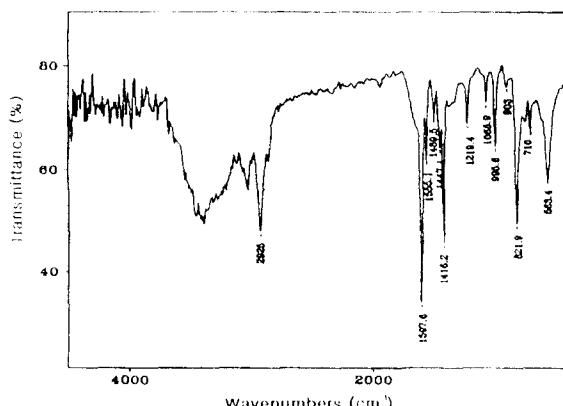
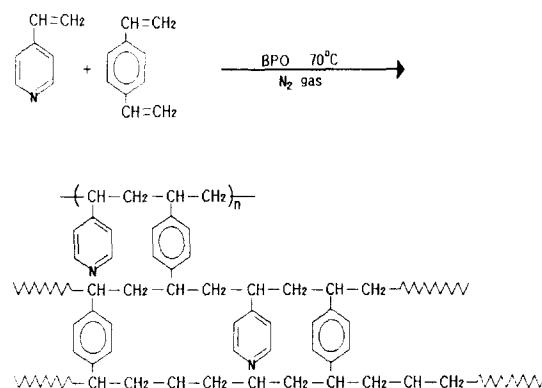


Fig. 3. FT-IR spectrum of 4VP-DVB copolymer



Scheme 1. Equation of reaction for synthesis of 4VP-DVB copolymer

동에 의한 피크가 3500~3300cm<sup>-1</sup>부근에서 나타나고, C-N의 신축진동피크가 1219, 1069cm<sup>-1</sup>부근에서 두개의 피크가 나타나며 그들의 굽힘진동에 의한 피크가 피크가 700~850cm<sup>-1</sup>부근에서 그리고 벤젠기의 C=C 이중결합에 의한 피크가 1598~1447cm<sup>-1</sup>부근에서 나타나는 것으로 보아 4VP-DVB 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.<sup>18)</sup>

#### 막의 인장시험

그림 4는 4VP-DVB 음이온교환수지를 표 1과 같은 조건으로 PE 메트릭스에 분산시켜 일정한 두께로 제조한 불균질계 음이온교환막의 수지첨가량에 따른 인장강도 및 인장탄성률의 변화관계를 나타낸 것이다.

그림 4에서 보는 바와 같이 불균질계 이온교환막의 인장강도와 인장탄성율은 PE 메트릭스에 분산된 4VP-DVB 음이온 교환수지의 양이 증가함에 따라 40wt%에서 각각 45.0, 1004.6kg/cm<sup>2</sup>으로 최대를 이루었고 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

이렇게 수지의 함량이 40wt%까지 최대가 되는 이유는 막의 제조시 PE 메트릭스의 밀도가 작고 비표면적이 커서 메트릭스 내에 이온교환 수지가 침적되어 고루 분산되어있기 때문으로 생각되었으며 이온교환 수지의 함량이 증가하면 메트릭스내에 분산이 어려워 인장강도 및 인장탄성률이

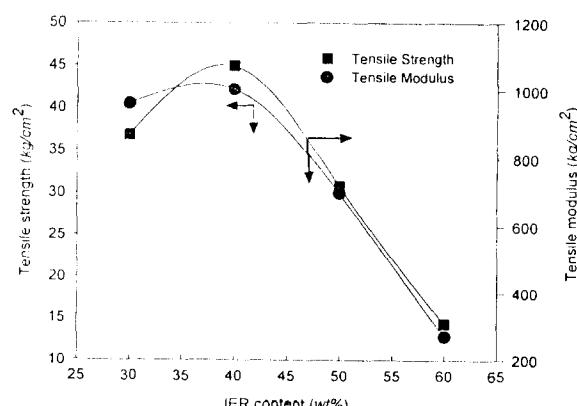


Fig. 4. Mechanical properties of ion exchange membrane according to IER contents (wt%)

급격히 낮아지는 것으로 사료된다.

#### 막성능 평가

4VP-DVB의 함량을 변화시켜 PE 메트릭스에 분산시켜 제조한 막을 수처리 및 산처리 한 후 이들의 합수율, 이온교환능, 고정이온 농도, 막저항 및 이온교환율을 측정하여 표 2와 3에 나타내었다.

표 2는 불균질 이온교환막을 24시간동안 증류수에 침적 시킨후 측정한 이온교환능, 고정이온농도, 합수율 및 이온운반율은 막내의 이온교환 수지의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 막저항은 40wt% 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

막내의 이온교환능과 고정이온농도가 배합비의 증가에 따라 증가하는 것은 막내에 함유된 이온교환수지가 팽윤되어 이온의 출입이 자유로워 이온교환수지의 음이온기와 이온교환이 용이하게 교환이 이루어지기 때문으로 사료된다. 또한 막저항은 4VP-DVB의 함량이 증가할수록 감소하였다.

고, 이온 운반율은 증가하였는데 이렇게 막저항이 감소하는 것은 막의 제조시 첨가한 이온교환수지의 함량이 증가할수록 균일한 분산이 이루어지고 이온의 이동이 잘되어 막저항이 감소하고, 이온운반율은 첨가된 이온교환수지의 함량이 증가할수록 수지의 팽윤이 증대되어 결합제인 PE막에 균열이 형성되고, 또한 수지의 안정제와 분산제로 첨가했던 glycerine이 용해되어 pore를 형성하여 이온의 이동이 자유로워져 그 값이 증가하는 것으로 추정할 수 있다.

표 3은 1N HCl-용액으로 산처리한 막의 성능을 평가한 것으로 산처리한 막의 이온교환능, 고정이온농도, 이온운반율은 이온교환수지의 함량이 증가함에 따라 증가하고 막저항은 감소하는 경향을 나타내었으며 이를 값은 수처리한 불균질막의 경우보다 모두 크게 나타났으나 전기화학적 특성을 살펴보면 산처리한 막이 수처리한 막보다 팽윤율이 크기 때문에 우수하게 나타났다.

Table 2. Membrane properties of 4VP-DVB/PE treated with water

IER(wt%)	Capacity (meq/g)	Water Content(%)	Fixed Ion Conc.(meq/g)	Resistance ( $\Omega/cm^2$ )	Ion Transfer Number
30	0.88	21.83	4.031	197.24	0.69
40	1.04	25.30	4.111	162.11	0.82
50	1.41	32.30	4.395	26.74	0.94
60	1.60	36.24	4.415	9.86	0.96

Table 3. Membrane properties of 4VP-DVB/PE treated with 1N-HCl

IER(wt%)	Capacity (meq/g)	Water Content(%)	Fixed Ion Conc.(meq/g)	Resistance ( $\Omega/cm^2$ )	Ion Transfer Number
30	1.27	30.35	4.185	188.91	0.78
40	1.64	39.06	4.198	143.54	0.86
50	2.02	45.72	4.418	23.56	0.95
60	2.34	51.28	4.563	6.82	0.98

#### 막표면의 관찰

그림 5는 이온교환 수지의 함량을 달리하여 제조한 불균질막을 증류수와 산용액으로 각각 처리한 후 이들의 표면변화를 관찰한 전자현미경 사진이다.

그림 5에서 보는 바와 같이 불균질막을 수처리 및 산 처리한 경우 첨가한 이온교환수지가 팽윤되어 막의 균열이 발생하여 후처리하지 않은 불균질막 보다 pore가 많이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. pore의 크기는 수처리한 막의 경우보다 산 처리한 막의 경우가 훨씬 크게 보여 주었으며 이러한 현상은 위에서 설명한 막저항 및 기계적 강도등의 결과와 일치하고 있다.

#### 막의 봉소이온 분리특성

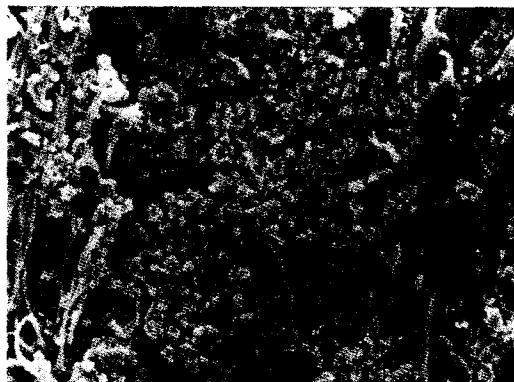
그림 6과 7은 불균질막의 봉소이온에 대한 분리특성을 알아보기 위하여 그림 2와 같은 장치에 표준막인 양이온막과 이온교환수지의 함량이 40wt%인 불균질막을 산 처리한 음이온막을 일정간격으로 고정하고 0.1N  $H_2BO_3$  용액을

한쪽 cell에 넣은 후 연속공정에 의해 일정속도로 막을 통과시키면서 시간에 따른 전도도와 pH의 변화를 측정한 도표이다.

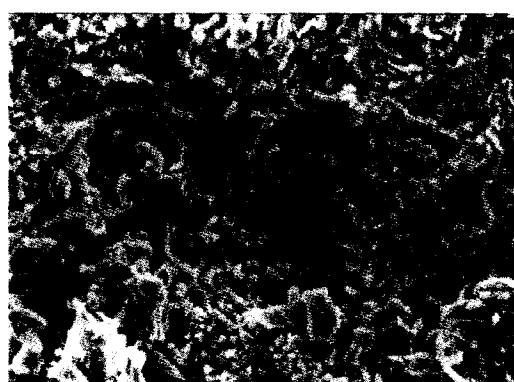
그림 6에서 살펴보면 막분리장치내의 양극실과 음극 실의 전도도는 시간에 따라 증가하였는데 이는 봉산용액이 전리되어  $H^+$ 과  $H_2BO_3^-$ 이온으로 되고 이를 이온이 양이온교환막과 음이온교환막을 통과하면서 이온교환이 일어나는 것으로 사료된다.

이러한 현상은 시간이 지남에 따라 화석실의 전도도를 4시간까지 감소시켰며 4시간 후에는 농도의 변화가 없는 것으로 보아  $H^+$  및  $H_2BO_3^-$ 이온이 양극실과 음극실로 이동하여 분리된 것으로 추정된다.

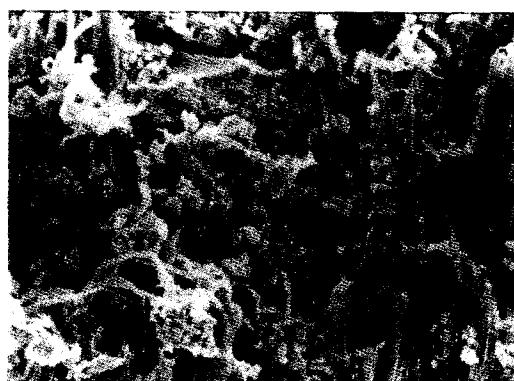
분리막 장치내의 pH 변화는 투과이온의 수소이온 농도 변화를 나타내는 것이므로 막의 이온 분리능을 측정할 수 있다. 따라서 본 연구에서도 pH meter를 이용하여 시간에 따른 pH 변화를 측정하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM photographs of 4VP-DVB/PE treated (a), (b) without and with water (c) with 1N-HCl

그림 7에서 보여주는 것과 같이 봉산용액은 불균질막을 통과하면서 선택적으로 이온 분리되어 양이온 교환막 주위에 수소이온이 증가하여 pH가 변화한다. 이러한 변화는 초기에는 막을 통한 선택적 이온분리가 일어나면서 양극막과 음극막 주변의 농도가 급격히 감소하였다. 이와는 다른 현상으로 희석실의 농도는 4시간 까지 급격히 증가하였고 평형이 이루어짐에 따라 증가폭이 완만한 경향을 나타내었는데 이는 제조된 불균질 음이온 교환막이 봉소이온에 대한 선택적 투과성이 있음을 입증하는 것이다.

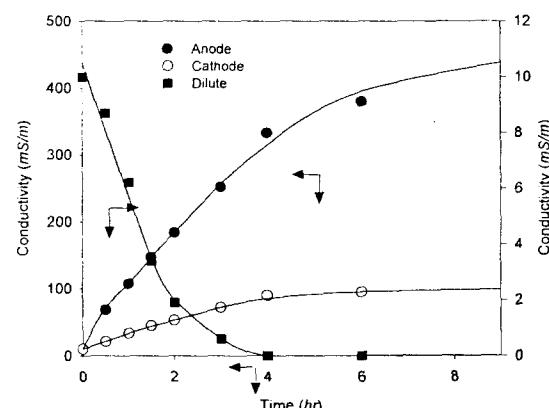


Fig. 6. Conductivity change of heterogeneous membrane as a function of time in continuous process

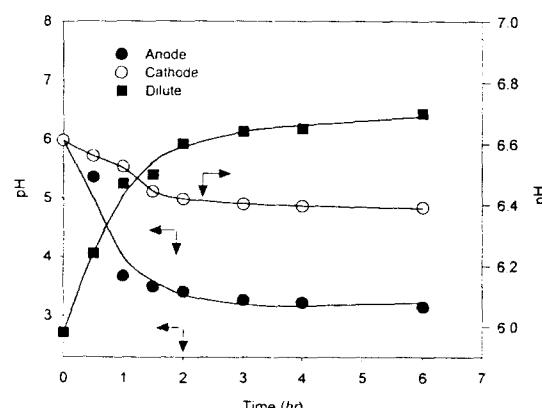


Fig. 7. pH change of heterogeneous membrane as a function of time in continuous process

#### 4. 결 론

본 연구는 불균질계 이온교환막을 이용하여 폐기물중에 혼합되어 있는 봉소이온을 분리하기 위한 기초연구로 봉소이온에 선택적 흡착특성을 가진 4VP-DVB 공중합체를 합성하고 이들을 polyethylene에 지지시켜 불균질계 음이온교환막을 제조하고 이들의 구조확인 및 특성평가를 하였는데 그결론은 다음과 같다.

1) 4VP-DVB/PE 불균질 이온교환막의 인장강도 및 인장탄성율은 4VP-DVB 수지의 함량이 40wt%에서 각각 45.0, 1004.6kg/cm<sup>2</sup>으로 최대 이었으며 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 나타내었으며 이들값으로 보아 막내의 4VP-DVB 수지의 함량은 인장강도 측면에서 40wt%가 최적임을 알 수 있었다.

2) 분균질 이온교환막의 성능평가 결과 이온교환능, 고정이온농도, 함수율 및 이온운반율은 4VP-DVB의 함량이 증가함에 따라 증가하였고, 산처리한 막이 수처리한 막보다 성능이 우수하였으며 막저항은 40wt% 이상에서는 급격히 감소하는 것으로 보아 봉소이온 분리시 막을 손상시키지 않고 효과적으로 이온을 분리할 수 있는 4VP-DVB의 함량은 40wt%가 최적임을 알 수 있었다.

3) 4VP-DVB/PE 불균질 이온교환막을 이용한 전기투석 실험에서 봉소이온 분리시 최적유속, 전압 및 시간은 각각 10ml/min, 18volt, 4시간이었으며 특히 4시간 이후에서 투석실 내의 농도변화가 없는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 불균질막은 봉소이온에 대한 선택적 투과성이 있는 것으로 입증되었다.

### 참 고 문 헌

1. K. Kesore, K. Janowski and V.A. Shaposhnik, *J. Membrane Sci.*, **127**, 17 (1997)
2. F.B. Leitz, *Enviro. Sci. Technol.*, **10**, 2, 136 (1976)
3. R.E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", pp 411 (1985)
4. M.K. Turner, "Effective Industrial Membrane Process : Benefits and Opportunities", pp 6 (1991)
5. T.C. Huang and R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Process DES. DEV.*, **25**, 537 (1986)
6. R.D. Nobel and S.A. Stern, "Membrane Separation Technology Principles and Application", pp 213 (1995)
7. W. Juda and W.A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044 (1950)
8. K.J. Liu, F.P. Chlada and K.J. Nagasubramanian, *J. Membrane Sci.*, **2**, 109 (1997)
9. 中恒正辛著, "膜學實驗法" 書多見書房, 東京, (1984)
10. G. Belfort, "Synthetic Membranes process", pp 196 (1984)
11. Y. Oreu and Y. Egozy, *Desalination*, **86**, 156 (1992)
12. G.E. Molau, *J. Membrane Sci.*, **8**, 309 (1981)
13. ASTM D638.
14. B. Bauer, H. Strathmann and F. Effenberger, *Desalination*, **79**, 125 (1990)
15. G.P. Simon and C. Calmon, *Desalination*, **59**, 61 (1986).
16. Y. Hirata, Y. Yamamoto, M. Date and A. Yamauchi, *J. Membrane Sci.*, **41**, 177 (1989)
17. M.B. Dumy, A. Lindheimer and C. Gavach, *J. Membrane Sci.*, **57**, 57 (1991)
18. "The infrared spectra atlas of monomers and polymers", Sadler, p.492 (1984)