

킬레이트 기반의 고분자를 이용한 금속 이온 제거 기술

Removal Metal Ions Based on Chelating Polymer

정세영¹ · 김용석¹ · 정인우² · 김종현¹ | Seyoung Joung¹ · Yong Seok Kim¹ · In Woo Cheong² · Jung-Hyun Kim¹

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University,
134 Shinchon-Dong, Seodaemoon-Gu, Seoul 120-749, Korea

²Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University,
1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea
E-mail: jayhkim@yonsei.ac.kr¹, inwoo@knu.ac.kr²

1. 서론

최근 희소 금속의 산업적 가치가 높아지는 동시에 금속 이온으로 인한 환경 오염 문제가 대두되면서 해수, 폐수 등의 수자원에서부터 금속 이온의 회수를 위한 흡착제를 개발하기 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다.¹ 리튬(Li), 우라늄(U), 코발트(Co), 팔라듐(Pd), 니오븀(Nb), 바나듐(V) 등의 자원을 회수하거나 납, 수은, 카드뮴, 구리 등의 오염원을 제거하는 데에 활용될 수 있다. 희소 금속은 IT산업과 첨단 산업 등 미래 산업에 사용되며 소량만으로도 제품의 성능 및 품질을 향상시킬 수 있어² '산업의 비타민'으로 불린다. 2003년 대비 2007년의 세계 희소 금속의 소비는 티타늄 1.9배, 니오븀은 1.8배, 리튬은 1.7배, 텅스텐과 몰리브덴은 1.6배만큼 급증하고 있는³ 반면 공급 여건은 더욱 악화되고 있다. 자원 매장량의 제한으로 수급이 불안정하며 제품 생산 단가가 높아 상용화 속도에 영향을 준다. 그로 인하여, 원료의 안정적 확보를 위한 국가 및 기업간 경쟁이 가속화되고 있는 실정이다.

금속 산업의 가속화 및 금속 재료의 개발로 인한 첨단 산업 기술의 발전은 경제적, 사회적, 문화적 혜택을 가져오는 동시에 환경 오염 문제를 수반하였다. 산업 공장에서 방출되는 폐수는 다량의 금속 이온을 함유하고 있으며 그 중 납, 크롬, 카드뮴, 우라늄 등의 중금속은 영구적인 독성으로 현대인의 건강을 해치는 큰 원인으로 작용한다. 금속 이온은 적정 농도 이상에서 완효성 독성 물질로 작용하여 피부암, 폐암, 뇌 손상 등을 유발할 수 있다.⁴ 환경 안전 감시원에서는 중금속 오염 문제의 심각성을 고려하여 중금속의 검출 한계를 설정하는 등의 안전

Author



정세영

2012 세종대학교 화학과 (학사)
2012-현재 연세대학교 화공생명공학과 (석사)



김용석

2010 가천대학교 화공생명공학과 (학사)
2010-현재 연세대학교 화공생명공학과 (석·박사 통합과정)



정인우

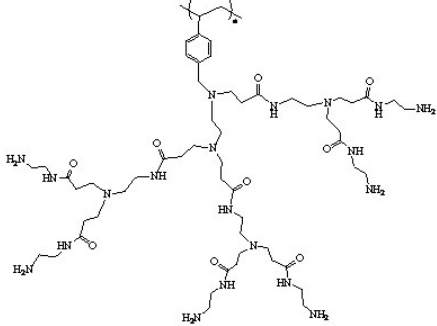
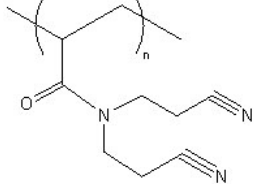
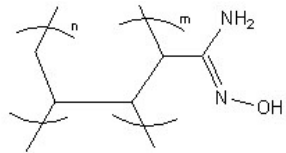
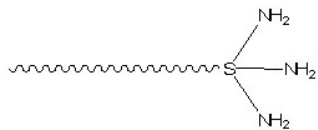
1995 연세대학교 화공생명공학과 (학사)
1997 연세대학교 화공생명공학과 (석사)
2001 연세대학교 화공생명공학과 (박사)
2005-현재 경북대학교 응용화학과 교수



김종현

1978 연세대학교 화학공학과 (학사)
1982 연세대학교 화학공학과 (석사)
1987 미국 Lehigh University 고분자 공학 (박사)
1991-현재 연세대학교 화공생명공학과 교수

표 1. 아민기를 함유한 흡착제의 표적 금속과 흡착량 비교

Functional group	Target metal ion	Adsorption capacity	Ref.	
PAMAMG ₃ -SDVB (Poly (amido)amine generation 3-styrene divinylbenzene) 	U(II)	99.05 mg/g	7	
Amidoximated poly (N, N'-dipropionitrile acrylamide) 	UO ₂ (II)	400 mg/g	8	
PAO (Polyacrylonitrile amidoxime) 	U(II)	112 mg/g	9	
NH ₂ -MCM-41		Ni(II), Cd(II)	29.4 mg/g 62.9 mg/g	10

을 위한 규제 및 단속을 강화하고 있으며, 이는 규제 강화로 인한 산업 활동의 위축으로 이어지게 된다.

금속 오염물 제거를 위한 기술 발전은 경제적, 환경 보호적 차원에서 요구되는 사항이다. 현재 금속 이온을 회수하는 방법으로는 응고법, 침전법, 필터법 등의 방법이 이용된다. 하지만 용매나 산을 이용하는 회수 공정은 복잡한 처리 비용과 친환경적이지 않은 문제가 존재하기에 공정 비용이 저렴하고 대량의 유체를 처리할 수 있는 흡착법이 주요 연구 분야로 주목 받고 있다.^{5,6} 일반적으로 흡착이란 유체 내에 존재하는 표적 물질을 분리 또는 제거하는 것으로 정의될 수 있으며⁷ 산업 분야에서 활용되고 있는 흡착 소재 또는 기술은 물리적, 화학적, 생물학적 흡착 등을 이용하는데 그 중 물리 화학적 방법이 산업 공정에 주로 이용된다. 흡착제의 연구는 끊임없이 계속되고 있으며 흡착 용량의 증대와 흡착 가능한 금속 이온 종의 확대에 대한 추가적인 연구가 요구된다. 흡착제는 활성탄,⁸ 알루미늄,⁹ 실리카겔,¹⁰ 제올라이트¹¹와 같은 무기물이나 생화학적, 킬레이트 결합을 이용한 유기물, 유기 복합 흡착제가 활발히 연구되고 있다. 흡착제로 널리 사용

되고 있는 활성탄, 알루미늄, 실리카겔 또는 제올라이트 등의 흡착제는 구조 자체가 불포화 결합형태의 무기질 흡착제로서 기공구조가 흡착 성능의 기준이 되는 반면, 유기질 흡착제인 킬레이트 수지의 효율성은 기능기의 종류, 분자 내의 공간과 물리화학적 물성에 의해서 결정된다.¹² 이 때문에 적절한 킬레이트 기능기의 선정은 선택적 금속 이온의 회수를 최대화할 수 있는 가장 중요한 요소이다.

본 총설에서는 이온 교환 또는 배위 결합 형성에 기초한 금속 이온의 분리, 회수 기술에 대해 기술하고자 한다. 흡착제를 구성하고 있는 주요 기능기와 금속 이온 사이에서 배위결합이 이루어지는 경향성과 흡착능에 영향을 미치는 주요 변수에 대해 살펴봄으로써 흡착 메커니즘을 이해하여 고효율 흡착제 개발에 방향을 제시할 것으로 기대된다.

2. 본론

앞서 언급한 바와 같이 금속 이온은 기능기의 종류, 분자 내의 공간, 물리화학적 분자 환경과 금속 이온간의 친화력

(chemical affinity)에 따라 흡착 특성이 달라진다. 효율적인 흡착제를 개발하기 위해서는 표적 금속 이온과 뛰어난 상호작용을 하는 적절한 기능을 선택해야 한다.

본문에서는 이러한 배위 결합이 도입된 재료들을 기능기에 따라 분류하고 흡착제와 금속 이온간에 작용하는 화학적 특성에 대해 논하고자 한다.

2.1 아민(Amine)기 함유 흡착제

PSDVB(polystyrene-divinylbenzene) 가교 고분자를 3

세대 가지형 고분자인 폴리아미도 아민(polyamido amine, PAMAMG₃)으로 개질 한 PAMAMG₃-PSDVB는 다량의 아민 기능을 포함하고 있다. 이러한 흡착제의 경우 우라늄 이온을 흡착하는 경향이 있으며, pH에 따라 금속 이온 흡착량이 크게 달라진다. pH < 4에서는 1차, 3차 아미노기가 완전히 양성자화되어 배위 결합의 형성력이 낮은 아마이드(amide)기만 남는다. 또한 산성에서 우라늄 이온은 복합체 형성에 제한이 있어 흡착 자리가 감소하는데, 이는 양성화된 활성 자리(active site)에서 전기적 반발력이 작용하는 UO₂²⁺형태로

표 2. 카르복실산을 함유한 흡착제의 표적 금속과 흡착량 비교

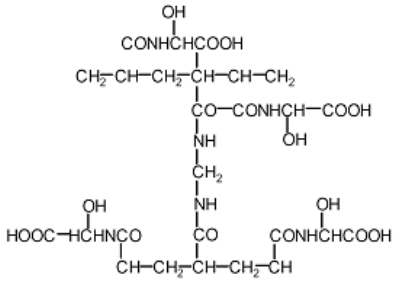
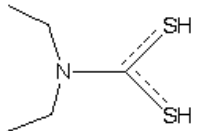
Functional Group	Target Metal Ion	Adsorption Capacity	Ref.
<p>CAGA (Crosslinked poly (acrylamido glycolic acid))</p> 	Pb(II)	123 mg/g	11
<p>SDDC (Sodium diethyldithiocarbamate)</p> 	Cu(II), Zn(II), Cr(VI)	38 mg/g, 9.9 mg/g, 6.8 mg/g	12

표 3. 아민기와 카르복실산을 함유한 흡착제의 표적 금속과 흡착량 비교

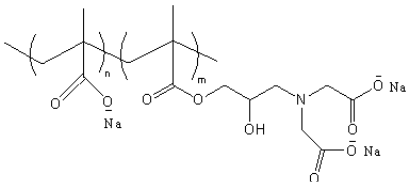
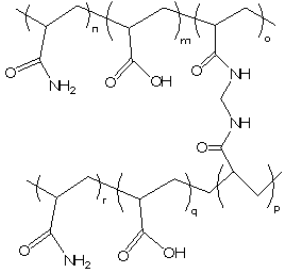
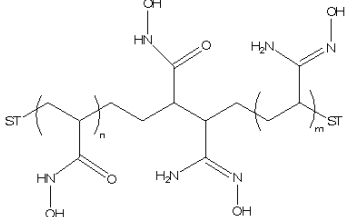
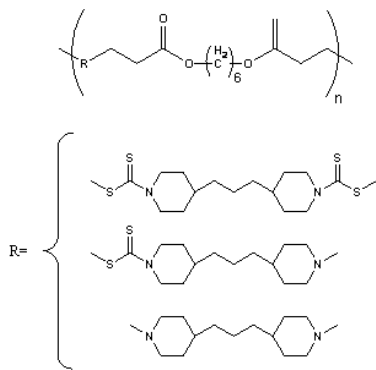
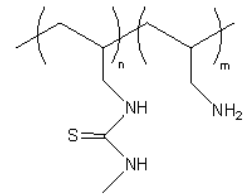
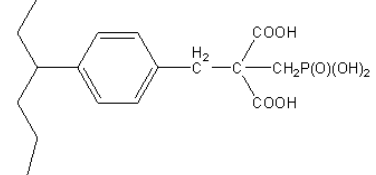
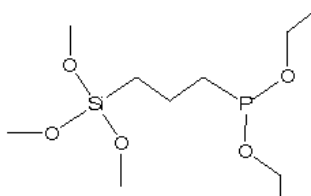
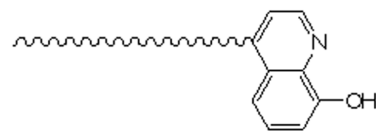
Functional Group	Target Metal Ion	Adsorption Capacity	Ref.
<p>Poly iminodiacetic acid</p> 	Pb(II)	0.41 mmol/mmol _{COOH}	13
<p>Poly(acrylamide-<i>cis</i>-methacrylic acid)</p> 	Hg(II)	63.7 mg/g	25
<p>Poly(methyl acrylate-<i>cis</i>-acrylonitrile)</p> 	Cu	203 mg/g	26

표 4. 황, 인산염 및 기타 기능기를 함유한 흡착제의 표적 금속과 흡착량 비교

	Functional Group	Target Metal Ion	Adsorption Capacity	Ref.
Poly(dithiourethane-amine)		Pd(II) Pt(IV)	83 mg/g 70 mg/g	14
Poly(allylamine-co-dimethylthiourea)		Pd	508 mg/g	15
Resin 1		Pb	301 mg/g	16
DEPPS ((trimethoxysilyl)propyl diethylphosphonate)		Nd(III)	160 mg/g	17
Kelex-100 (hydroxyquinoline functional material)		Ge(III)	23 mg/g	18

존재하여 흡착능이 떨어지게 된다. pH 5-6에서 우라늄 이온의 가수분해로¹³ 다양한 이온 종(UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^{5+}$)이 생성되어 배위 자리와의 상호작용이 뛰어나다. 염기성 용액(pH > 7)에서 우라늄 이온은 카보네이트(carbonate) 이온 또는 수산화 음이온과 복합체를 형성하는데 이는 PAMAMC₃-PSDVB와 상호작용이 약하므로 pH 5-6에서 최대 흡착능을 나타낸다.

섬유 모양을 갖는 poly(DPAAm)(amidoximated poly(*N,N'*-dipropionitrile acrylamide)) 고분자는 UO_2^{2+} 에 대하여 높은 흡착능을 보인다. 섬유 형태일 때 아미독심(amidoxime)기가 풍부하고 균일하게 갖는 고분자가 합성되기 때문에¹⁴,

비섬유상인 경우보다 흡착량이 많다.

Prasad 연구팀은 그래프트 중합으로 PAO (poly(acrylonitrile-amidoxime))로 우라늄에 친화력을 갖는 흡착제를 합성하였다.¹⁵ PAO는 방사선 중합법(radiation polymerization)을 이용하여 그래프팅될 때 기존 대비 30% 높은 수율로 중합이 되며, 표면의 상태가 균일하기 때문에 금속 이온 흡착에 더욱 유리하다.

아민기로 개질된 다공성 실리카(NH_2 -MCM-41)는 Cd^{2+} 과 Ni^{2+} 에 대해 흡착능을 가지며 이는 EDTA와 복합체를 형성할¹⁶ 때 더욱 효과적인 흡착이 가능하다. EDTA의 농도가 5 mM 이하일 때 Ni-EDTA₂ 복합체를 형성하여 Ni^{2+} 이 흡착

된다. 반면, 5 mM 초과 농도에서는 니켈과 복합체 형성에 실패한 EDTA가 Cd-EDTA₂ 복합체를 형성한다. 표 1에 흡착제의 구조를 나타내었다.

2.2 카르복시산(Carboxyl Acid) 함유 흡착제

Rivas 교수팀은 가교 레진 CAGA(crosslinked poly(acrylamido glycolic acid))를 합성하여 Pb²⁺와 Cd²⁺의 흡착 거동에 관한 연구를 수행하였다. 레진은 아마이드와 카르복실산으로 이루어져 있으며, 기능기가 금속 이온과 원활히 상호작용할 수 있도록 수상에서 라디칼 중합법을 이용하여 합성되었다. 금속 이온과 복합체를 형성하는 기능기는 카르복실산이 우세하며¹⁷ pH가 증가하여 염기성 용액이 될수록 상호작용이 강해지므로 Pb²⁺의 흡착량 역시 pH에 따라 증가하며 pH5에서 최대 흡착량을 보인다. 이는 Cd²⁺ 이온에도 흡착력을 나타내는데, Pb²⁺와 Cd²⁺의 경쟁 흡착이 이루어지는 경우 카르복실산과 더욱 강한 상호작용을 하는 Cd²⁺을 흡착하며 Pb²⁺의 흡착량은 감소하는 경향이 관찰 되었다.

Keung 교수팀은 두 가지 물질-TBAI(tetrabutyl ammonium iodide)와 SDDC(sodium diethyl dithiocarbamate)-로 개질한 활성탄을 이용하여 Cu, Zn, Cr금속 이온을 흡착하였다. SDDC가 갖는 다양한 종류의 산성 기능기(phenolic, carboxylic, lactonic, hydroxyl carbonyl)는 금속 이온 교환을 한다. 또한 SDDC는 양전하 형태로 활성화되기¹⁸ 때문에 Cu, Zn, Cr의 흡착 용량을 증대시킬 수 있다. 위의 두 흡착제의 구조와 흡착능은 표 2에서 확인할 수 있다.

2.3 아민기와 카르복시산 함유 흡착제

Wang 교수팀은 이미노 디아세트산(iminodiacetic acid)이 도입된 이온 교환 수지를 이용하여 Pb 이온을 흡착하였다. 이온 교환 수지에서 카르복실기가 아민 리간드에 근접하

여 존재할 때 결합을 형성하는 경향이 강하다. 즉, 카르복실산이 3차 아민의 영향으로 이온 교환시 카르복실산과 금속 이온 간의 결합이 강해져 금속 이온흡착을 효율적으로 할 수 있다. 또한 흡착 효율은 이온 교환 수지 내에서 킬레이트 형성의 비율이 높을수록 증가한다. 킬레이트 결합이 형성된 경우 이온 결합보다 차지하는 부피가 커 입체 장애를 줄여주기 때문이다. 같은 이유로 메타크릴산이 적게 도입될 때 킬레이트 결합이 적게 형성되고 흡착 효율은 감소한다는 사실이 밝혀졌다.¹⁹ 위 흡착제의 구조는 표3을 참조하기 바란다.

2.4 황(Sulfur) 함유 흡착제

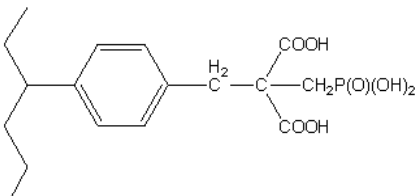
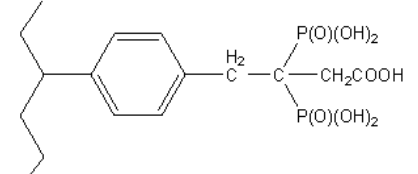
Nagai 교수팀은 디아민(diamine), 카본 디설파이드(carbon disulfide(CS₂)), 디아크릴레이트(diacrylates)를 첨가 중합하여 Pd²⁺, Pt⁴⁺를 흡착할 수 있는 고분자를 합성하였다. 소프트 메탈 이온(soft metal ions)인 Pd²⁺와 Pt⁴⁺는 황화물과 상호작용이 강하기 때문에 금속의 흡착량은 주쇄(backbone)에 티오카보닐기가 많을수록 증가한다. 또한 CS₂의 비율이 낮을 때 아민기가 표면에 위치하여 황화물과 금속의 상호작용을 방해하므로 흡착량이 감소되는 메커니즘을²⁰ 보고하였다.

Nagai 연구팀은 또한 아미노기와 티오우레아(thiourea)기를 공중합시킨 Pd 표적 흡착제를 합성하였다. 이 고분자는 수상에 대한 용해도가 좋아 균일 용액(homogeneous)을 형성하기 때문에 기존 대비 표면적이 넓고 금속 이온과 효율적으로 상호작용하여 금속 회수율이 많다. 또한, 금속 이온을 흡착하면서 티오카보닐 황화물(thiocarbonyl sulfur atoms)과 금속 이온이 가교되면서 고분자-금속 복합체가 침전하기 때문에 흡착제를 쉽게 회수할 수 있다.²¹

2.5 인산염(Phosphate) 함유 흡착제

인산염으로 개질된 레진을 이용하여 Pb²⁺를 흡착할 수 있

표 5. Trochimczuk의 인산염이 도입된 흡착제

Functional Group	Target Metal Ion and Adsorption Capacity		
	Pb(II)	Cd(II)	Cu(II)
	301 mg/g	27.0 mg/g	15.2 mg/g
	342 mg/g	15.4 mg/g	35.5 mg/g

다. 인산기는 2가 금속 이온에 대하여 강력한 친화력을 나타내며 금속 선택력이 뛰어나다.²² Trochimczuk팀이 연구한 레진1과 레진2(표 5)는 모두 인산기를 가져 Pb^{2+} 와 상호 작용을 한다. 두 레진을 비교하면, 레진2에서 인산기의 비율은 높지만 단위 무게(gram) 당 기능기의 밀도가 낮기 때문에 레진 1에서 더 높은 흡착량을 보였다.

인을 포함한 DEPPS(trimethoxysilyl) propyl diethylphosphonate)를 기반으로 한 졸-겔 흡착제는 네오디뮴 이온과 상호작용을 한다. 흡착제의 기공 직경은 44 Å, 기공 부피는 0.43 m³/g 로서 다소 큰 기공을 가지기 때문에 리간드의 접근성을 높이고 네오디뮴 복합체를 형성하는데 유리하게 작용한다.²³ 또한 흡착능은 pH에 따라서 변하는데, 산도가 낮아질수록 양전하의 네오디뮴과 상호작용이 강해지므로 흡착 용량이 커진다.

2.6 기타

졸-겔 흡착제인 Kelex-100은 Ge^{3+} 을 흡착한다. 이 흡착제는 실리카를 기반으로 개질된 다공성 유기-세라믹 복합체로, 헥테로 고리 퀴놀린(7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline)을 기능기로 갖는다. SOL-KELEX는 친수성의 열린 기공(open pore)으로 이루어져있기 때문에 Ge^{3+} 이온이 흡착제 표면으로 접근하기에 유리하다.²⁴ 황, 인산염 및 기타 기능기를 갖는 기능기의 구조는 표 4에서 확인할 수 있다.

3. 결론

본 총설을 통해 수자원 오염원 중 하나인 중금속 이온의 분리 및 제거 기술에 대하여 알아보았다. 특히 흡착제가 가진 기능기의 종류에 따른 흡착 이온의 종류의 관계에 대하여 서술을 하였으며, 흡착에 영향을 미치는 요소들도 서술되었다.

배위 결합을 형성하여 금속 이온을 흡착하는 수지는 기능기의 종류와 조합에 따라 무한히 다양하지만, 본 총설에서는 배위 결합 형성에 유리한 아민기, 카복실산기, 설펜기에 대하여 소개하였다. 흡착 반응을 살펴보면 이온 종에 따라서 리간드 자리와 금속 이온의 상호 작용 세기가 달라지며 이온 종은 많은 경우 용매의 pH에 영향을 받는 특성을 보이는데¹¹, 약염기성의 용매에서 생성되는 2가 양이온 종이 리간드 자리와의 상호작용이 좋아 우수한 흡착 용량을 보인다.

다양한 기능기를 가진 흡착제의 개발은 희소 금속 이온의 흡착, 분리 및 회수를 용이하게 하며 선택성을 이용하여 맞춤형 소재 개발과 표면 개질 등에 이용될 수 있다. 또한 응용 가능 분야(표 6)의 범위가 넓어 높은 효용 가치를 갖는다.

이러한 맞춤형 흡착 소재의 연구 개발은 친환경 분리 ·

표 6. 10대 희소 금속의 산업 용도²

Metals	Industrial Use
망간 (Mn)	의료기기, 디스플레이, 컴퓨터, 특수강 등
몰리브덴 (Mo)	LCD, LED, 특수강
코발트 (Co)	2차 전지
텅스텐 (W)	조명기구, 특수강, 전자부품 촉매제 등
티타늄(Ti)	자동차, 디지털 카메라 등
리튬 (Li)	2차 전지(리튬 이온 전지)
마그네슘 (Mg)	자동차, 컴퓨터 등
인듐 (In)	LCD, 하이브리드 차
Rare earth metals	반도체, 2차 전지, 희토류 자석 (영구자석)
크롬 (Cr)	의료기기, 디스플레이, 컴퓨터, 특수강 등

농축의 원천 기술을 확보하거나 관련 신 산업의 주도권을 확보하는 데에 있어서 경제적 파급 효과를 기대할 수 있을 것이다. 실제로 전기적 탈착을 통한 회수 기술이 개발 중에 있다. 또한 금속, 산화물, 고분자, 바이오 분자 등 소재 용합을 통하여 새로운 유형의 흡착 소재로 활용될 것이라 기대된다.⁶

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 미래 융합기술 파이오니어사업으로부터 지원받아 수행되었습니다(2010-0019550).

참고문헌

1. V. Satya, V. Sridevi, and M. Chandana Lakshmi, *J. of Chemical, Biol. and Physical Sci*, **2**, 1585 (2012).
2. H. Choi, Y. Kim, and Y. Ji, *Korean Industrial Chemistry News*, **13**, 20 (2010).
3. U. Jeong, J. Park, and H. Yoo, *Korea Energy Economics Institute*, **22** (2010).
4. D. C. Burrell, in *Atomic spectrometric analysis of heavymetal pollutants in water*, Ann. Arbor, Vol.1 (1974).
5. K.-H. Lee, S.-E. Park, and S.-K. Jeon, *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **3**, 2105 (1997).
6. I. NiÑa, M. Iorgulescu, M. F. Spiroiu, M. Ghiurea, C. Petcu, and O. Cinteza, *Analele Universitații din Bucuresti-Chimie*, **16**, 1 (2007).
7. C.-S. Ha, *News & Information for Chemical Engineers*, **30**, 37 (2012).
8. C. Namasivayam and D. Kavitha, *Dyes Pigments*, **54**, 47 (2002).
9. T. S. Singh and K. Pant, *Separ. Purif. Technol.*, **36**, 139 (2004).
10. F. Xie, X. Lin, X. Wu, and Z. Xie, *Talanta*, **74**, 836 (2008).
11. A. A. Halim, H. A. Aziz, M. A. M. Johari, and K. S. Ariffin,

- Desalination*, **262**, 31 (2010).
12. A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, and E. Robens, *Chemosphere*, **56**, 91 (2004).
 13. P. Ilaiyaraja, A. K. S. Deb, K. Sivasubramanian, D. Ponraju, and B. Venkatraman, *J. Hazard. Mater.*, **250-251**, 155 (2013).
 14. P. A. Kavaklı and O. Güven, *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1705 (2004).
 15. T. Prasad, A. Saxena, P. Tewari, and D. Sathiyamoorthy, *Nucl. Eng. Technol.*, **41**, 1101 (2009).
 16. K. F. Lam, K. L. Yeung, and G. Mckay, *Environ. Sci. & Technol.*, **41**, 3329 (2007).
 17. B. Rivas, H. Maturana, S. Villegas, and E. Pereira, *Polym. Bulletin*, **40**, 721 (1998).
 18. L. Monser and N. Adhoum, *Sep. Purifi. Technol.*, **26**, 137 (2002).
 19. C. C. Wang, C. Y. Chang, and C. Y. Chen, *Macromol. Chem. and Physic.*, **202**, 882 (2001).
 20. D. Nagai, T. Imazeki, H. Morinaga, and H. Nakabayashi, *Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **48**, 5968 (2010).
 21. D. Nagai, M. Yoshida, T. Kishi, H. Morinaga, Y. Hara, M. Mori, S. Kawakami, and K. Inoue, *Chem. Commun.*, **49**, 6852 (2013).
 22. W. A. Trochimczuk, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1457 (1999).
 23. H.-J. Park and L. L. Tavlarides, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **49**, 12567 (2010).
 24. H.-J. Park and L. L. Tavlarides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4014 (2009).
 25. B. L. Rivas, S. A. Pooley, C. Muñoz, and L. Leiton, *Polym. Bulletin* **64**, 41 (2010).
 26. M. Lutfor and M. Mashitah, *J. Chem.*, **8**, 1038 (2011).