

하이드록실 아민으로 처리한 아크릴 섬유의
중금속 흡착특성 (II)*
-구리(II) 흡착과 그 킬레이트의 성질-

진 영 길·최 석 철**

경상대학교 자연과학대학 의류학과, **부산대학교 가정대학 의류학과

**The Adsorption Characteristics of Heavy Metals by
Acrylic Fibers Treated with Hydroxylamine (II)***
- Properties of Cu(II) Adsorption and its Chelates -

Young-gil Chin, Suk-chul Choi**

Dept. of Clothing and Textiles, College of Natural Science,
Gyeongsang National University, Chinju, Korea

**Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics,
Pusan National University, Pusan, Korea

Abstract

In order to investigate a practical application of fibrous adsorbents to heavy metal ions, amidoxime fibers, as a particular class of solid chelate agents, were prepared by hydroxylamine treatment for acrylic fibers in a recipe of neutralization. Among the important problems from plant effluents are toxic concentrations of heavy metals such as copper.

Accordingly, the properties of Cu (II) adsorption and its chelates were studied. The results obtained are as follows; The fibrous adsorbents have the property of increasing the swelling volumes by amidoximation.

The adsorption of Cu (II) ion is characterized by an endothermic reaction, which is estimated as the plus values in the enthalpy change ($\Delta H=1.30$ Kcal/mol. and 3.14 Kcal/mol.). The Cu (II) ions are adsorbed in the range of pH 3~8 and the maximum adsorptions are occurred about pH 8.

Owing to the anions (NO_3^- , Cl^-) of copper salts, amidoxime fibers form 1: 1 and 2: 1 (ligand: metal) chelating complexes with Cu (II).

The nitrate anion chelates to amide I (NH) of amidoxime groups and the chlorine anion does

*전보를 「하이드록실 아민으로 처리한 아크릴 섬유의 중금속 흡착특성 (I) The Adsorption Characteristics of Heavy Metals by Acrylic Fibers Treated with Hydroxylamine (I)」이라 한다.

to nitrosyl (NO). These effects relate to the crystallization of the complex and the thermal property.

I. 서 론

섬유를 중금속 이온의 교환체 또는 포집소재로써 이용하려는 시도는 1960년대 후반으로부터 시작된 양모의 수은, 카드미움, 구리 등의 흡착에 관한 연구에서 찾아 볼 수 있다.¹⁻³⁾

최근 섬유상 흡착제는 그 비표면적이 크기 때문에 입상(粒狀) 흡착제에서 얻을 수 없는 여러가지의 효과를 기대할 수 있는 중금속 흡착제로 평가되고 있다.

특히 해수로부터의 우라늄 채취의 실용화 시험에 이용되고 있는 amidoxime형 흡착제는 저분자 nitrile가 hydroxylamine과의 반응(amidoxime화 반응)에 의하여 amidoxime기를 생성한다는 것, amidoxime기가 여러가지의 중금속 이온과 킬레이트 착물을 형성한다는 것은 잘 알려진 사실이다.⁵⁾ Fetscher등⁶⁾은 acrylonitrile 중합체 또는 공중합체, cyanoethyl화 cellulose 및 cyanoethyl화 polyvinyl alcohol의 분말, 섬유 및 섬유구조물과 hydroxylamine과의 반응에 의한 polyamidoxime을 합성하고, 이 들이 희박용액으로부터의 중금속 추출에 이용할 수 있음을 시사하고, 용액상에서 착색이온으로 존재하는 다가(多價) 금속이온과 킬레이트 착물을 쉽게 만들어 흡착한다고 보고하고 있다.

본 실험에서는 전보⁷⁾에서와 같은 취지와 목적으로 구리(II)이온이 수용액 중에서 킬레이트의 안정성(stability)이 높고, 일반적인 실험조건에서도 가수분해가 일어나지 않으며, 킬레이트 적정 및 원자흡광 분석을 용이하게 할 수 있다는 것과 구리(II) 킬레이트의 분광 스펙트럼이 예민하다는 관점⁸⁾에서 amidoxime화 섬유의 구리(II)흡착특성과 그 킬레이트의 성질을 검토하였다.

II. 실험 방법

II. 1. 시료 및 시약

전보⁷⁾에서와 동일하다. 단, 2 및 3d의 토우 사와 염

화구리(95%, Junsei), 인산(98%, Junsei), 수산화나트륨(95% 및 1/10N 규정액, Junsei), 염화나트륨(1/10 N 규정액, Shinyo) 등의 1급 시약을 보충 사용하였다.

II. 2. Amidoxime 화

메타놀 250 ml에 하이드록실 아민 염산염 28.51 g을 용해시킨 후, 등 mole의 수산화 칼륨으로 중화시킨 여액에 2 cm 정도로 절단한 시료 10.87 g을 실온에서 침지하여 일단 방치한 후 67°C의 온도로 소정 시간 가열환류 하였다. 반응 후 메타놀로 데칸트(decant)하고, 염화물이 검출되지 않을 때까지 충분히 수세한 후 메타놀로 탈수하여, 40°C 이하에서 진공건조 하였다. 이때 amidoxime화의 반응율은 중량법으로 구하였다.

II. 3. 팽윤성의 측정

Tonami등의 방법⁹⁾에 의하여 amidoxime화 시킨 시료의 팽윤체적을 측정하였다. 즉 소정의 시료를 증류수에 침지하여 30°C의 온도로 유지하면서 10분간 교반한 후 3,600 r.p.m.으로 10분간 원심분리하여 섬유에 부착된 물을 제거하고, 피크노미터(pyknometer) 및 치환매체로써 유동 파라핀을 사용하여 팽윤체적(Vs)을 다음의 (1)식에 의하여 구하였다.

$$V_s = V_o - (W_t - W_s) / \rho \quad (1)$$

여기에서, V_o는 피크노미터의 용량, W_s는(시료+피크노미터)의 무게, W_t는(유동 파라핀+시료+피크노미터)의 무게, ρ는 유동 파라핀의 비중을 말한다.

II. 4. 구리(II)의 흡착·용리

온도의존성에 의한 흡착은 시료 0.1g을 4시간 진공건조하여 건조무게를 구한 후 50 ml의 공전삼각 후라스크에 넣고 100 ppm의 구리(II)용액을 가하여 냉동수조 및 전동식 교반수조를 사용하여 처리온도 5°C~40°C로 조절 유지하고 15시간 동안 처리한 후, 여액 중에 남은 구리(II)의 농도를 원자흡광법(Instrumentation Lab. Model 151)으로 정량하여 구리(II)의 흡착량을 구하였다. pH의 의존성에 의한 흡착은 시료 0.1

g을 100 ml 폴리에틸렌 병에 취하고, 10 ppm의 구리(II)용액 25 ml를 가하여 전동식 교반기로 온도 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 30 r.p.m.의 교반속도로 6 시간 반응 시켰으며, 이 용액의 pH는 Britton-Robinson의 완충용액으로 조절하였다.

즉 1 l 메스 후라스크에 붕산 2.47 g, 99% 초산 2.27 ml, 85% 인산 2.71 ml를 넣고 눈금까지 채운 다음, 이 용액에 0.2 M NaOH를 넣으면서 원하는 pH로 맞추어 완충용액을 조제하여 사용하였다. 흡착처리 후 여액 중에 남아있는 구리(II)의 농도를 정량하여 흡착량을 구하였다.

구리(II)의 용리는 10 ppm의 구리(II)용액으로 30°C 에서 6시간 흡착시킨 시료를 0.6×1.3 cm의 column에 0.1 g 넣고 0.1 N HCl을 용리액으로 하여 10.74 ± 2.88 ml/min의 용리속도로 용리시킨 용액의 구리(II)농도를 정량하고, 구리(II)의 흡착량에 대한 용리율을 구하였다.

II. 5. pH 적정

키일레이드 생성의 확인은 pH 적정곡선에 의한 방

법^{10,11)}으로 다음과 같이 검토하였다.

a) 시료 0.1 g을 칭량하여, 50 ml의 공전삼각 후라스크에 넣고, 탈이온수 5 ml, 2 M NaCl액 5 ml를 가하고, 0.025 N NaOH액을 1~10 ml까지 소정량 가하여 전량 20 ml로 하였다.

b) 시료 0.1 g을 칭량하여, 50 ml의 공전삼각 후라스크에 넣고, 탈이온수 5 ml, 0.1 mol/l Cu(II)염용액 1 ml, 2 M NaCl액 5 ml를 순차로 가하고, 12시간 방치한 후 0.025 N NaOH액을 1~10 ml까지 소정량 가하고, 탈이온수를 가하여 전량 20 ml로 하였다.

c) 별도로 0.1 mol/l Cu(II)염 용액 1 ml씩 취하여, 이것에 2 M NaCl액 5 ml 및 0.025 N NaOH액 1~10 ml까지 a), b)와 같은 비율로 가하고, 탈이온수로써 전량 20 ml 되게 하였다.

a), b), c)를 완전히 평형에 도달될 때까지 밀전하여 가끔 흔들어 주고, 3일간 실온에서 방치한 후 Digital Chemacadet pH meter (Cole-Palmer Inst. Co. Model 5984-50)을 사용하여 pH를 측정하였다. 여기에서 중성염 NaCl은 Cu(II)염의 이온강도의 영향을 배제하기 위하여 가 하였다.

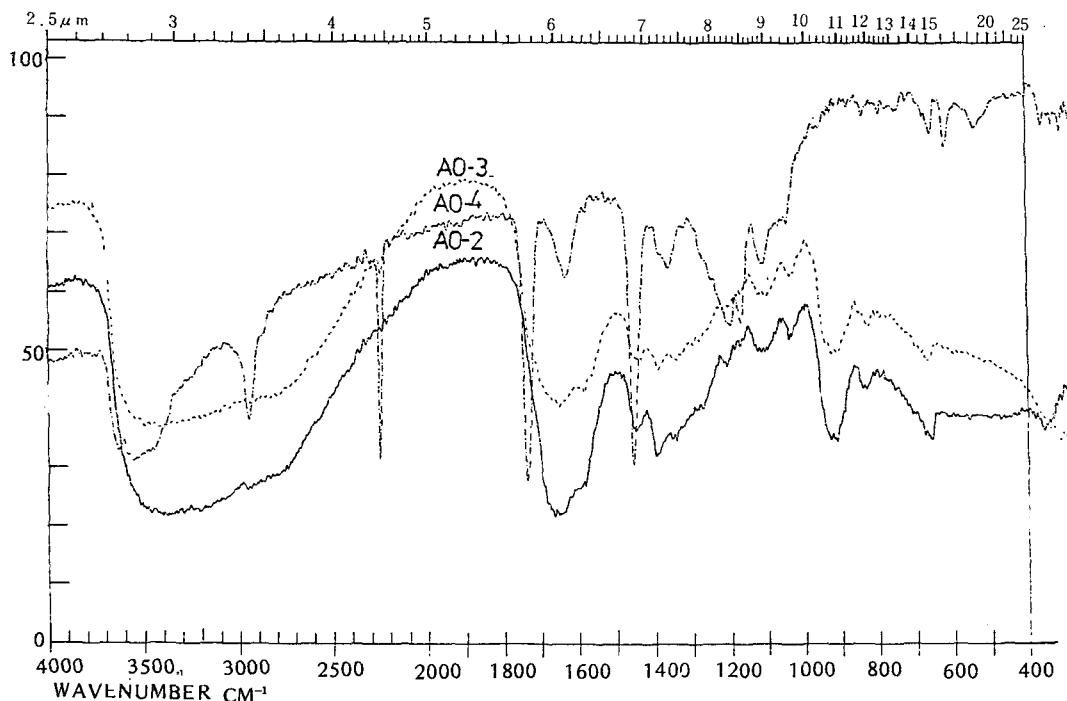


Fig. 1. IR Spectra of amidoximation. AO-2,3,4 ; Ref. Table 1.

II. 6. IR 스펙트럼의 측정

KBr Pellet법으로 400~4000 CM^{-1} 범위의 IR 스펙트럼을 적외선 분광광도계 (Hitachi Model 270-50)로 측정하였다.

II. 7. 시차열 분석

시차열 분석장치 (Shimatzu 제 DT-20 B)를 사용하여 소정량의 시료를 감압하에서 20°C/min의 승온속도로써 시료의 열 분해점 및 열 감량곡선 (TGA)을 작성하였다.

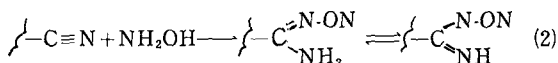
II. 8. X선 회절분석

X-선 회절장치 (Rigaku Seiki 제 Cu-K α ray)를 사용하여 회절각도 $2\theta=10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 의 X-선 회절간섭 강도 곡선을 구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

III. 1. Amidoxime화에 의한 성질

아크릴 섬유에 hydroxylamine을 반응시키면 전보⁷⁾에서 검토된 바와 같이 다음과 같은 반응에 의하여 amidoxime화(AO화라 약기함)된다.



이에 대한 IR 스펙트럼¹²⁾은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 2,200 cm^{-1} 의 $C\equiv N$ 기에 의한 흡수가 감소하고, 1,660 cm^{-1} , 1,600 cm^{-1} , 950 cm^{-1} 의 amidoxime기

Table 1. Water-wellability of Hydroxylaminated acrylic fibers

Treatment No.	Combined Hydroxylamine (%)	Swelling Volumes (cc/g)
AO-1: 2d/ 0 hr.	—	1.70
AO-2: 2d/10 hr.	73.07	2.12
AO-3: 3d/ 0 hr.*	—	1.71
AO-4: 3d/ 7 hr.	79.60	1.87
AO-5: 3d/15 hr.	95.97	3.30

Note, *TiO₂ contained.

에 유래하는 흡수 스펙트럼이 인정되므로 AO화가 확인된다.

이와같은 amidoxime기내의 $-NH_2$, $=N-OH$ 와 같은 극성기의 존재는 흡수성의 증가에 관계하므로, AO화된 시료의 흡수성을 팽윤체적으로 조사하여 보았다. 그 결과는 Table 1에 보는 바와 같이 AO화 반응의 증가에 따라 팽윤체적은 증대한다. 이것은 흡착제내에 금속이온용액을 보유하는 성질 (liquid retention)과 관계하는 것으로 생각된다.

III. 2. 흡착특성

1) pH와 흡착량의 관계

완충용액을 사용하여 처리한 용액 중의 pH 변화와 구리(II)의 흡착량에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 즉 pH 3부근에서 pH 8로 갈수록 구리(II)의 잔존량은 감소하고 대략 17.5%에서 30%이며, pH 9 이상에서는 구리(II)의 잔존량은 급격히 증가하고 침전이 일어났다. 그러므로 구리(II)의 흡착량이 70% 내외로 되는 pH의 범위는 pH 3~8이며 pH 8부근에서 최대의 흡착율을 나타내고 있다.

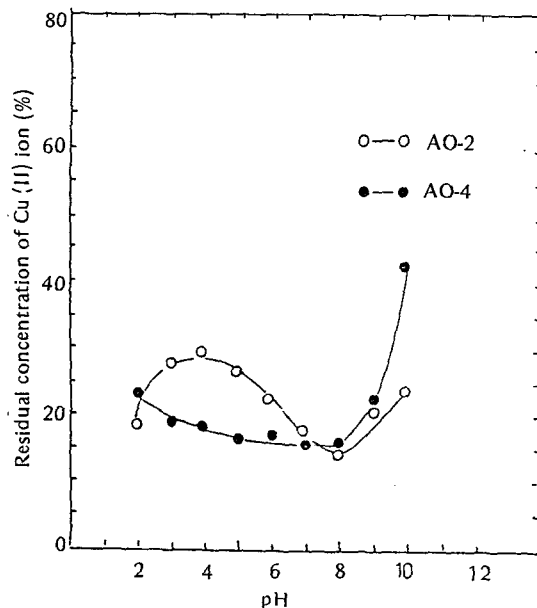


Fig. 2. Adsorption isotherm of Cu(II) ion as function of pH; 25 ml/Cu(II) 10mg/l, shaking time 6 hr. at $30 \pm 1^{\circ}C$.

2) 흡착엔탈피(ΔH)

흡착온도의 영향은 흡착제의 구리(II)에 대한 분포 계수($K_d=C_s/C_l$)로부터 열역학적으로 고찰 할 수 있다. 즉 흡착에 의한 엔탈피(enthalpy)의 변화는 Gibbs-Helmholtz식과 분포계수의 관계식 (3)으로부터 구할 수 있다.¹³⁾

$$\log \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

여기에서, T 및 R는 흡착온도와 기체상수이며, log Kd와 1/T의 관계를 프로그트(plot)하면 Fig. 3과 같다. 이 직선의 기울기로부터 흡착엔탈피(ΔH)는 1.30 Kcal/mol, 및 3.14 Kcal/mol로 얻어진다. 이러한 ΔH의 값은 구리(II)의 섬유상 시료에 의한 흡착이 흡열반응임을 의미하고 있다. 그리고 섬유상 흡착제인 시료의 경우, 구리(II)의 분포계수가 온도상승에 따라 증가하는 현상은 온도상승에 따른 섬유의 팽윤(swelling)에 의하여 표면흡착에서 섬유내로의 흡착이 일어남을 알 수 있다.

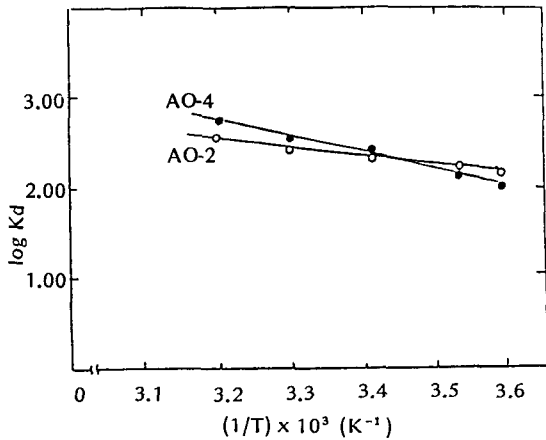


Fig. 3. Effect of temperature on the distribution coefficient (log Kd) of amidoximated fibers.

3) 구리(II)의 용리

용리실험을 통하여 흡착의 가역성에 대한 검토를 할 목적으로, 10 ppm의 구리(II)용액으로 6시간 흡착시킨 시료에 0.1 N HCl을 사용하여 실온에서 10.74±2.88 ml/min의 속도로 용리한 결과, Fig. 4에서 보는 바와 같이 52%내지 55%의 용리율을 나타내고 있다. 이것은 AO화된 시료의 구리(II)흡착은 가

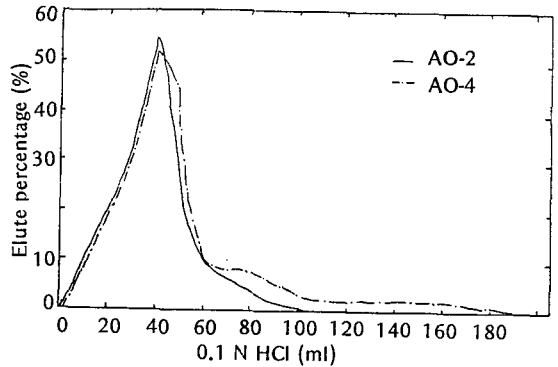


Fig. 4. Elution curves of Cu(II) ion with 0.1NHCl : Flow rate 10.74 ± 2.88 ml/min.

역적이 아니고, 부분적으로 구리(II)와 금속 키일레이트를 만들고 있다고 생각된다.

III. 3. 키일레이트의 성질

AO화된 시료는 일종의 유기 키일레이트 시약으로 생각할 수 있으므로, amidoxime기의 도입에 의하여 amine (-NH₂), oxime (=N-OH) 및 schiff 염기(=C=N-)와 같은 리간드의 염기성 때문에 키일레

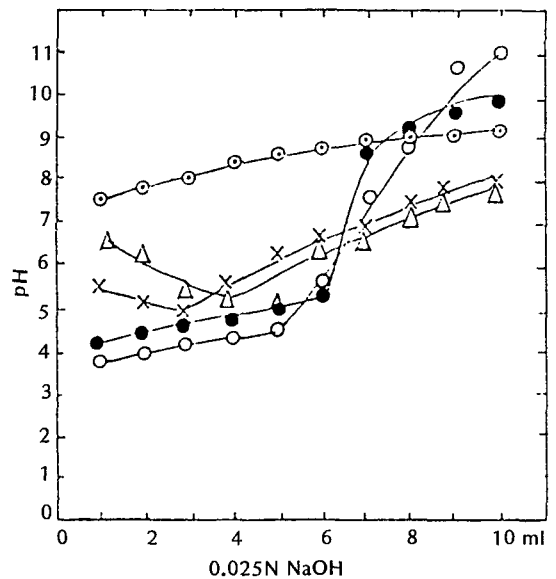
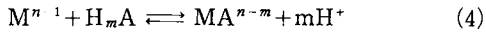


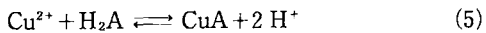
Fig. 5. pH titration curves of amidoximated fibers and its metal-chelation complexes. Note; ⊙ : Amidoxime fiber, Δ : Cu(II), CuCl₂ + Amidoxime fiber, X : Cu(II), Cu(NO₃)₂ + Amidoxime fiber, ● : Cu(II) (NO₃)₂, ○ : Cu(II) Cl₂.

이트가 형성되면 넓은 pH의 범위에서 H⁺ 이온의 변화가 일어난다. H_mA로 표시되는 킬레이트 시약이 금속 Mⁿ⁺과 반응하여, 다음과 같이 금속 킬레이트를 생성한다면

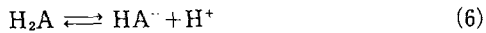


로 표시되므로, 킬레이트가 생성되면서 그 용액의 pH 값은 저하될 것이다.¹⁴⁾ 구리(II)와 AO 섬유사이의 금속 킬레이트 생성에 의한 pH 효과를 pH 적정으로 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. 이 pH 적정곡선에서 보는 바와 같이 pH의 저하가 나타나고 있으므로 금속 킬레이트의 생성이 확인된다.

그리고 질산구리 1ml에 의한 금속 킬레이트의 경우, 가 해준 알칼리가 3ml일 때 확실한 변곡점을 나타내므로 구리(II), 1몰당 3몰의 H⁺이 방출된 것으로 생각하면, 다음과 같이 해석할 수 있다.



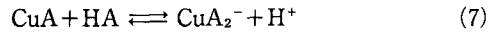
이것과 동시에 용액중에 넣은 과량의 섬유상 AO의 제 1 단계 해리,



에서 방출되는 H⁺이 동시에 적정된 것이다. 즉 AO섬유의 리간드: 금속의 혼합비로서 1:1의 금속 킬레

이트가 형성되는 것을 알 수 있다.

염화구리 1 ml에 의한 금속 킬레이트의 경우, 가 해준 알칼리가 4 ml일 때 변곡점이 나타나므로, 이 영역에서는



의 반응으로 2:1의 킬레이트가 생성된 것으로 생각한다.

2) IR 스펙트럼

질산구리 및 염화구리의 0.05 N 용액으로 흡착시킨 AO섬유의 금속착물에 대한 IR 스펙트럼은 Fig. 6 및 Table 2와 같다. 질산구리에 의한 착물(a)에서는, oxime에 의한 1,654 cm⁻¹ ν(C=N)이 현저히 감소하고, δ(N-H)에 의한 1,388 cm⁻¹ ν(C-N)이 아주 강하게 나타나고 있다.

이것은 dimethylglyoxime 착물¹⁵⁾의 경우와 같이 유기금속 킬레이트의 고리형성(chelate ring)에 의하여 C=N 진동의 파수가 낮아진다. 즉 켄주게이션(conjugation)의 증가에 의하여 일어난 현상으로 믿어진다. 한편 구리(II)염의 anion(NO₃⁻, Cl⁻) 영향을 고려하여, CuL₂X₂형의 착물¹⁶⁾로 가정되는 염화구리에 의한 착물을 비교한 IR 스펙트럼(b)은 질산구리

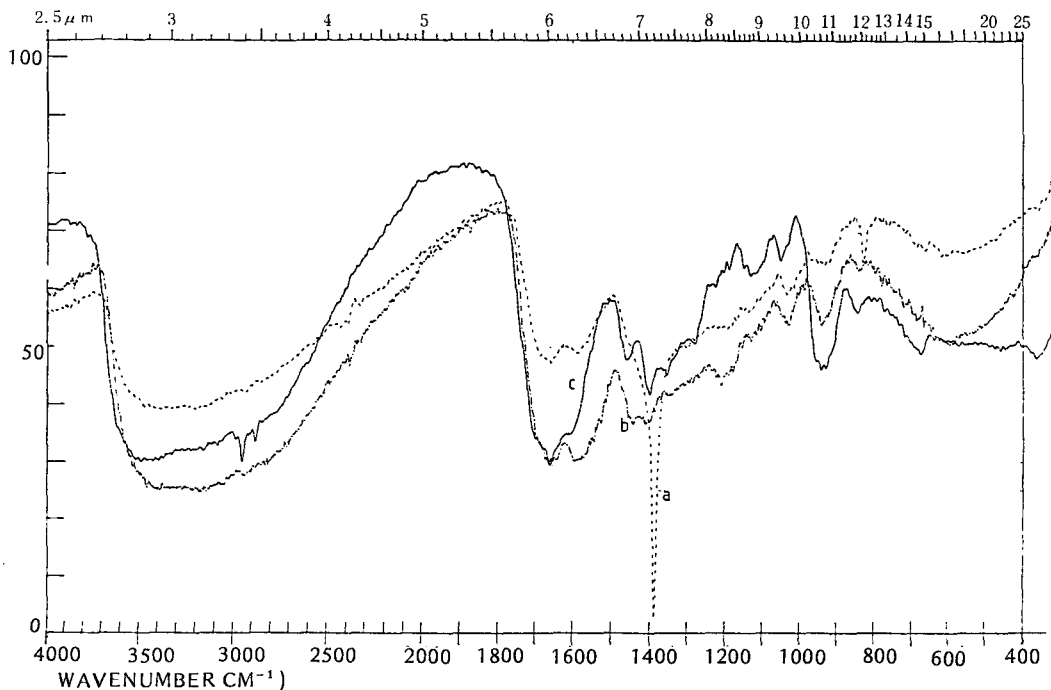


Fig. 6. IR Spectra Cu(II) ion adsorbed, (a) Cu(NO₃)₂ (b) CuCl₂ (c) 15 hr. amidoximated fibers.

Table 2. Observed infrared frequencies of Cu(II)-amidoxime chelating complex

Cu(II) Nitrate			
No.	WN(CM ⁻¹)	% T	Remarks
1	3188	29.6	ν (O = H)
2	1656	33.7	ν (G = N)
3	1388	11.3	ν (G = N)
4	826	42.5	δ (N = H)
Cu (II) Chloride			
No.	WN(CM ⁻¹)	% T	Remarks
1	3172	22.4	ν (O = H)
2	1654	24.7	ν (G = N)
3	1442	28.3	ν (N = O)
4	938	37.0	ν (N = O)
5	276	47.2	ν (MX)

Note ; Peak

High WN: 4000.0 Low WN: 250.0 Level: 100.0

Window: 2.0

에 의한 착물의 경우와 다른 양상을 나타내고 있다. 즉 ν (C=N)의 흡수에 해당하는 1,654 cm⁻¹에서는 변화가 없고, 1,442 cm⁻¹ 및 938 cm⁻¹의 ν (NO)이 나타나고 있다.¹⁷⁾ 그러므로, 질산구리에 의한 착물형성은 amidoxime기의 amide I(NH)과 금속 키일레이트를 이루고, 염화구리의 경우는 CuL₂X₂의 착물으로써 말단기의 금속-할로젠(MX)결합^{18,19)}에 의한 영향으로 nitrosyl(NO)과 금속 키일레이트를 이루는 것으로 생각된다.

3) 열적 성질

AO섬유 및 AO-Cu(II) 착물의 시차열 분석에 의한 열적 특성을 비교검토한 결과는 Fig. 7과 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 7의 DTA곡선에서 보는 바와 같이 AO섬유(TiO₂ 소염제 함유)는 266°C, 질산구리에 의한 AO-Cu(II)착물은 190°C, 염화구리에 의한 AO-Cu(II)착물은 180°C 부근에서 용융에 의한 흡열곡선이 나타나고 있다.

Fig. 8의 TGA곡선에서 AO섬유는 154~266°C, 질산구리에 의한 AO-Cu(II)착물은 176~190°C, 염화구리에 의한 AO-Cu(II)착물은 172~180°C 범위에서 급격한 중량감소가 일어났으며, 중량감소 현상은 AO 섬유 < AO-Cu(II) (NO₃)₂ < AO-Cu(II) Cl₂ 착물의 순이다. AO 섬유보다 착물의 중량감소 현상이 큰 이유는 금속이온이 고분자 리간드와 키일레이

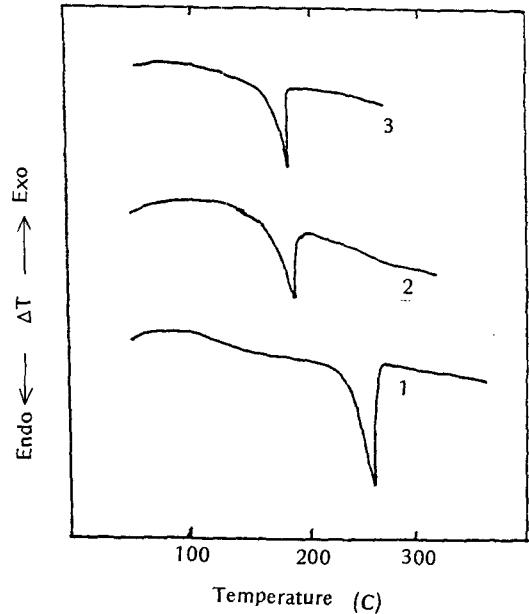


Fig. 7. DTA curves of Cu(II) chelating complexed by amidoxime fibers ; 1: Amidoxime fiber 2: Cu(NO₃)₂ adsorption, 3: CuCl₂ adsorption.

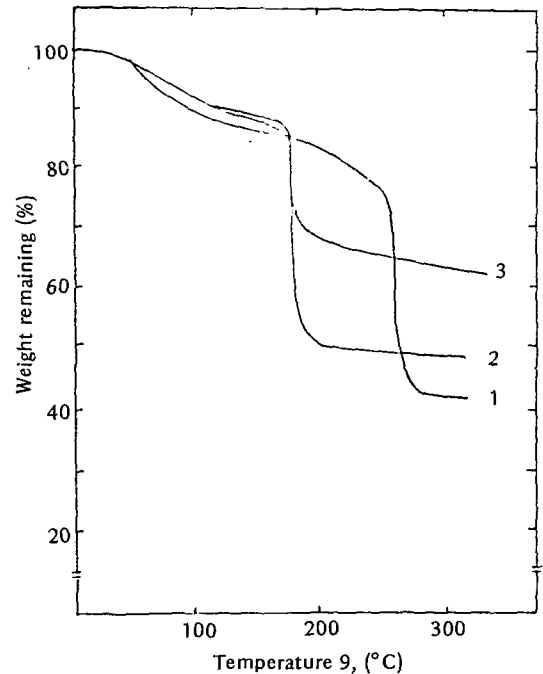


Fig. 8. TGA curves of Cu(II) chelating complexes by amidoxime fibers ; 1 : Amidoxime fiber, 2 : Cu(NO₃)₂ adsorption, 3 : CuCl₂ adsorption.

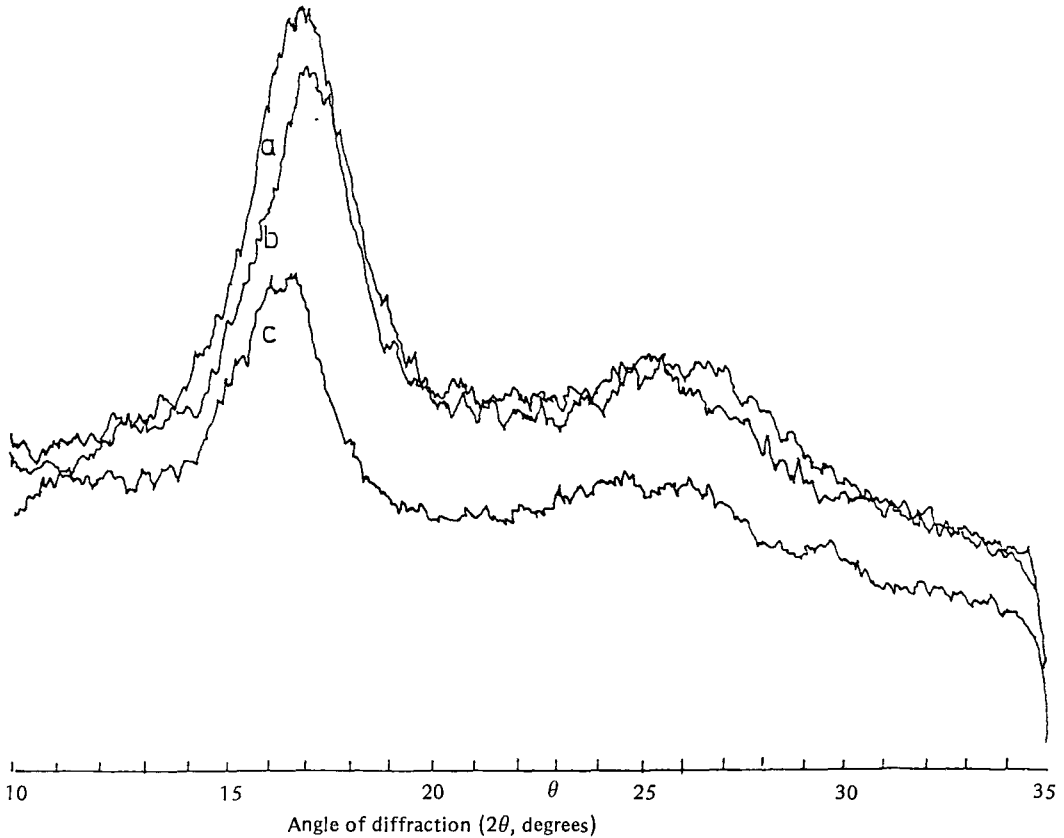


Fig. 9. X-ray diffractograms of Cu(II) adsorption. (a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (b) 15 hr. amidoximation (c) CuCl_2

트 결합을 하므로서 열분해를 촉진하는 것으로 믿어진다.

4) X-선 회절간섭강도

0.05 M의 질산구리 및 염화구리로 30°C에서 6시간 흡착시킨 AO-Cu(II) 착물의 X-선 회절간섭강도곡선은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 $2\theta = 16.5^\circ \sim 17.0^\circ$ 에서 회절간섭의 1차 피크(peak)가 나타난다.²⁰⁾ 여기에서 AO섬유의 간섭강도(b)에 비하여, 질산구리에 의한 착물의 간섭강도(a)는 높게 나타나고 있다. 이것은 구리(II)의 흡착에 의하여 AO섬유의 결정화가 약간 향상하는 것으로 생각된다. 그러나 염화구리에 의한 착물의 간섭강도(c)는 AO섬유보다 낮게 나타나므로, 결정화가 저하되는 것으로 인정된다.

이러한 현상은 구리(II)의 anion(NO_3^- , Cl^-)에 따라서 비정역 부분에 배위하여, 비정역의 결정화를 촉진하는 경우로 생각할 수 있고, 임계 금속농도 이상의

높은 농도에서는 결정부분에도 구리(II)가 들어가서 오히려 분자의 교란을 일으켜 결정화를 저하시키는 경우이다.²¹⁾ 그러므로 구리(II)의 anion(NO_3^- , Cl^-)은 AO-Cu(II) 착물의 구조에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

IV. 결 론

아미독심화된 섬유상 흡착제의 구리(II) 흡착과 그 킨레이트의 성질에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 아미독심화에 의하여 섬유상 흡착제의 팽윤체적이 증가하다.
- 2) 구리(II)의 섬유상 흡착특성은 엔탈피의 값(ΔH)이 정(正)으로 되는 흡열반응이며, pH 3~8의 범위에서 흡착되고 pH 8 부근에서 최대의 흡착율을 나

타낸다.

3) 구리(II) 흡착에 의한 키일레이트 착물의 성질은 구리(II)염의 아니온(NO_3^- , Cl^-)에 따라서 1:1 또는 2:1의 금속 키일레이트를 형성하며, 질산구리는 아미독심의 아미드기와 키일레이트하고 염화구리는 니트로실기와 키일레이트를 이룬다. 이러한 결과는 착물의 결정화 및 열적 성질에 영향을 준다.

참 고 문 헌

1. Hartley, F.R. and A.S. Inglis, *Analyst*, **93** (1968), 394.
- 2) Brady, P.R., G.N. Freeland, R.J. Hine, and R.J. Hoskinson, *Textile Res. J.*, **44** (1974), 733.
- 3) Miyamatzu, T., *Sen-I Gakkaishi*, **39** (1983), 7.
- 4) Kida, T. and N. Ogata, *Sen-I Gakkaishi*, **42** (1986), 15.
- 5) Egawa, H., *Kaiyo Kagaku*, **15** (1983), 649.
- 6) Fetscher, Charles A. and Short Hills, U.S. Patent 3, 088, 798 and 3, 088, 799.
- 7) Chin, Y. and S. Choi, *J. Korean Soc. Cloth. Text.*, **12** (1988), 27.
- 8) Tsuchida, E. and H. Nishida, *Advances in Polym. Sci.*, **24** (1977), 1-88.
- 9) Tonami, H., A.S.M. Shahid, and M. Kitahara, *Sen-I Gakkaishi*, **33** (1977), 80.
- 10) Hojo, N. and H. Hojo, *Sen-I Gakkaishi*, **14** (1958), 675.
- 11) Maekawa, E., T. Kouseki. and T. Koshijima, *Sen-I Gakkaishi*, **42** (1986), 69.
- 12) Kato, S., N. Kanzaka, S. Takai, and H. Takahasi, *Nihon Kaisui Gakkai, The 31th Year Meetings* (1980), 36.
- 13) Bird, C.L. and W.S. Boston, *The Theory of Coloration of Textiles*, Dyers Company Publication Trust (1975), 179.
- 14) 李吉相, 有機 키일레이트 試藥論, 東明社(1979). 63-71.
- 15) Burger, K., *Coordination Chemistry: Experimental Methods*, Chemical Rubber Co., U.S.A. (1979), 94
- 16) Carline, Richard L., *Transition Metal Chemistry*, Marcel Dekker (1969), 48-104.
- 17) Pouchert, Charles J., *The Aldrich Library of Infrared Spectra Edition III*, Aldrich Chemical Company Inc. (1981), 1425-1432.
- 18) Nakamoto, K., *Infrared and Ramman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons (1978), 317-324.
- 19) Houghton, R.P., *Metal Complexes in Organic Chemistry*, Cambridge University Press (1979), 123-180.
- 20) Gupta, A.K. and R.P. Bingham, *J. Polym. Sci. Polym. Physics*, **21** (1983), 2246.
- 21) Hojo, N., H. Shirai, T. Yajima, and Y. Nakamura, *Sen-I Gakkaishi*, **27** (1971), 77.