J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.8, No.6, December 1997, 934-938

셀룰로오스에 아크릴산의 방사선 그라프트 반응: I. 과산화물에 의한 그라프트반응

권 오 현 · 노 영 창* · 양 현 수**

한양대학교 대학원 공업화학과, *한국원자력연구소 동위원소 · 방사선응용연구팀,
**충남대학교 공과대학 정밀공업화학과

(1997년 7월 7일 접수, 1997년 10월 25일 채택)

Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid onto Cellulose: I. Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Radiation-Peroxidized Cellulose

Oh Hyun Kwon, Young Chang Nho*, and Hyun Soo Yang**

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
*Radioisotopes · Radiation Application Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea
**Dept. of Industrial Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received July 7, 1997, Accepted October 25, 1997)

요 약 : 셀룰로오스에 공기중에서 γ-선을 조사한 후 상온에서 20일 동안 보관하여 과산화물을 형성시킨 다음, 산과 금속염 존재하에서 아크릴산과 접촉시켜 그라프트 반응을 수행할 때 금속염과 산의 첨가효과에 대하여 고찰하였다. 그라프트 반응시 산과 금속염을 그라프트 용액에 동시에 첨가하면 금속염만 첨가한 경우보다 그라프트율은 향상되었고 반응온도가 높은 경우에 높은 그라프트율을 나타내었으며 사용한 금속염중에서 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$보다는 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$가 그라프트 반응에 효과적이었다. 산의 종류에 따른 첨가효과는 H_2SO_4>HCl>HNO_3>CH_3COOH순이었으며, 황산을 첨가할 경우 7×10^{-2}몰 농도까지는 계속 상승하였으나 그 이상 부터는 거의 변화가 없었다.

Abstract : Acrylic acid was grafted onto the peroxidized cellulose which was stored at room temperature for 20 days after γ-ray irradiation in air. The effect of acids and metallic salts on the grafting yields was determined. The addition of both the acid and metallic salt was found to accelerate the grafting yield much more than the only metallic salt, and the addition of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ led to much higher grafting yield than that of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. The effect of acid on the grafting yield increased by the order H_2SO_4> HCl>HNO_3>CH_3COOH. With the adddition of H_2SO_4, the grafting yield rapidly increased up to 7×10^{-2} M, and then levelled off.

1. 서 론

방사선조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질은 방사선이 고체중에서나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특징이 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있으며, 공해물질 발생 및 에너지 소비를 줄일 뿐 아니라 배연, 하수 등 공해물질을 처리할 수 있고, 또 고품질의 각종 제품을 생산할 수 있다[1]. 방사선 그라프트 중합법은 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 관능기를 도입하는 특징을 갖게 할 수 있어서 기능성 고분자물질의 제조기술, 환경공해물질의 처리기술 등에 이용이 가능하다[2, 3, 4, 5].

그라프트 중합에는 방사선[6], 자외선[7], 플라즈마[8] 및 화학개시제 등이 사용되고 있으나 화학 개시제에 의한 방법은 폴리올레핀계 섬유를 전혀 변형시키지 않고는 그라프트 중합시킬 수 없고, 자외선에 의한 방법도 표면 상태가 좋지 않아 유효한 수단이 되지 못하며, 플라즈마에 의한 방법은 아직까지 산업적 적용이 어렵다. 그러나 방사선에 의한 방법은 고분자재료의 표면 뿐만아니라 그라프트 반응조건에 따라서는 고분자재료의 내부까지도 균질의 개질이 가능하기 때문에 흡착, 분리, 탈취 등의 기능을 지닌 유기화합물과 고분자 라디칼과의 화학결합으로 기능성 작용기의 도입이 용이하다[9, 10, 11].

공기중에서 고분자 기재에 방사선을 조사하면 수소원자가 떨

어져 나가든가 또는 일부의 주사슬이 절단되어 자유라디칼이 생성되고, 주위에 산소가 존재할 경우 자유라디칼은 산소와 반응하여 diperoxide(ROOR) 또는 hydroperoxide(ROOH)와 같은 과산화물이 생성된다. 따라서 방사선이 조사된 기재에는 trapped 라디칼과 소량의 과산화물이 존재하며 조사된 셀룰로오스를 상온에서 보관할 경우 trapped 라디칼은 점차로 과산화물로 전환된다.

일반적으로 과산화물에 의한 그라프트 반응은 고분자 재료의 종류에 따라 그라프트 반응정도가 다르고 그라프트율이 매우 낮아서 조사선량이 커야 되는 단점이 있어서 큰 문제로 제기되었다. 따라서 적은 조사량으로 높은 그라프트율을 얻기 위하여 아크릴산의 폴리에틸렌 필름에 대한 그라프트 반응에서 금속염이나 무기산 등을 그라프트 용액에 첨가하여 단일중합체의 양을 줄이면서 효과적인 그라프트 반응을 수행한 바 있다[10].

본 연구에서는 셀룰로오스에 공기중에서 4.92 kGy/hr의 선량율로 γ-선을 조사한 후 상온에서 20일 동안 보관하여 과산화물을 형성시킨 다음 단량체인 아크릴산과 접촉시켜 그라프트 반응을 수행할 때 과산화물의 분해온도와 금속염, 무기산 등의 첨가효과에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에서 사용한 기재인 셀룰로오스는 영국 Whatman사의 여과지 No. 1을 사용하였고, 단량체인 아크릴산(이하 AAc로 약함)과 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 금속염은 Wako Pure Chemical사 제품을 사용하였다.

2.2. 방사선 조사에 의한 그라프트 반응

셀룰로오스(이하 Cell로 약함)를 3.0×4.0 ㎝(약 0.1 g)크기로 절단한 시료에 한국원자력연구소에 설치되어있는 Co-60 γ-선(AECL type C-188)을 4.92 kGy/hr의 선량율로 공기중에서 조사하여 라디칼을 생성시킨 후 상온, -20℃, 그리고 -130℃에 각각 보관하였다. 증류수에 적당량의 금속염을 녹인 다음 아크릴산을 혼합하여 유리 앰플에 주입하였는데 혼합용액의 부피는 40 ml로 일정하게 하였다. 질소가스를 이용하여 10분간 퍼지시켜 유리엠플내의 공기를 제거한 다음 전조사 시료를 넣고 다시 10분간 퍼징시켰다. 적정 온도를 유지시킨 물중탕에 반응 앰플을 넣고 그라프트 반응을 수행하였다. 그라프트 반응 후, 앰플에서 셀룰로오스 시료를 꺼내어 60℃이하의 순수한 물로 단량체 및 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60℃이하에서 감압건조한 다음 처음 시료무게에 대한 그라프트 중합후의 무게차로 식 (1) 같이 그라프트율을 계산하였다.

$$\text{그라프트율 (\%)} = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_g와 W_o는 각각 그라프트 셀룰로오스와 그라프트 반응전의 순수 셀룰로오스의 무게를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

공기중에서 셀룰로오스에 방사선을 조사하면 수소원자가 떨어져 나가든가 또는 일부의 주사슬이 절단되어 자유라디칼이 생성되고, 주위에 산소가 존재할 경우 자유라디칼이 산소와 반응하여 diperoxide(Cell-OO-Cell) 또는 hydroperoxide(Cell-OOH)가 생성된다. 따라서 방사선이 조사된 셀룰로오스에는 trapped 라디칼과 소량의 과산화물이 존재하며 조사된 셀룰로오스를 상온에서 보관할 경우 trapped 라디칼은 점차로 과산화물로 전환된다.

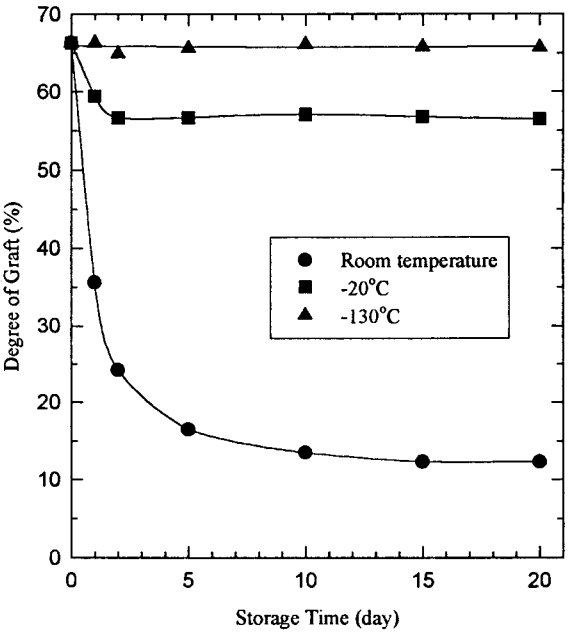

Fig. 1. Effect of storage condition and time on the grafting of AAc onto 15 kGy irradiated cellulose in 20 v% AAc aqueous solution containing 5×10^{-5} M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Reaction temp. 60℃, reaction time 1 hr.

Fig. 1은 15 kGy로 공기중에서 전조사한 셀룰로오스 시료를 실온, -20℃, 그리고 -130℃에서 각각 보관한 후 보관시간에 따른 그라프트율의 감소로부터 방사선 조사시 생성된 라디칼의 안정도를 나타낸 결과이다. 실온에서 보관할 경우 조사직후부터 급격한 그라프트율의 감소가 나타나고 있으나, -20℃ 및 -130℃에서 보관한 시료는 초기에 약간의 그라프트율의 감소가 있지만 20일이 경과할 때까지 거의 일정함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 방사선 조사로 인하여 셀룰로오스에 생성된 자유라디칼은 -20℃ 및 -130℃에서 안정함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 상온에서 저장한 시료에 대하여 저장시간, 반응온도 및 산의 첨가효과를 나타낸 것이다. 저장시간 5일까지는 반응온도와 관계없이 산이 첨가되었을 때 그라프트율이 높게 나타났으나, 5일 이후부터는 산이 첨가되고 반응온도가 높은 경우에 그라프트율이 높게 나타났다. 이것으로 보아 과산화물은 온도가 높고 산이 첨가될 경우 분해반응이 더 잘 진행되는 것으로 해석된다.

셀룰로오스에 방사선이 조사되면 라디칼이 형성되고(2), 이 라디칼은 공기중에서 과산화물을 형성시킨다(4, 5). 일반적으로 고분자내에 형성된 과산화물을 이용하여 그라프트반응을 일으키기 위해서는 과산화물의 분해온도 이상으로 가열해줘야 하며

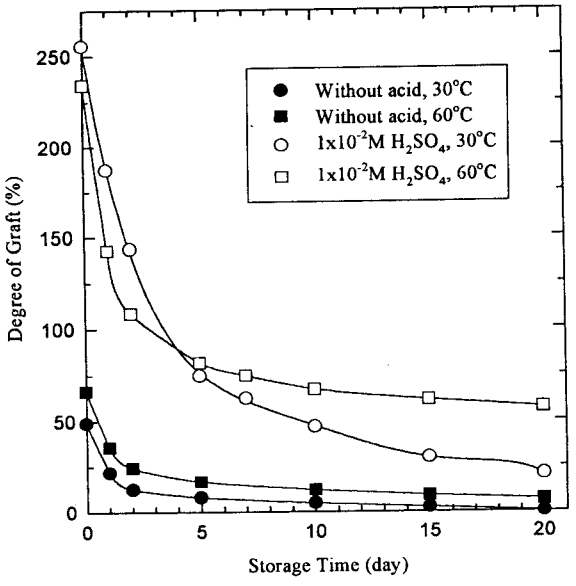

Fig. 2. Effect of acid and reaction temperature on the grafting of AAc onto 15 kGy preirradiated cellulose followed by storarge in room temperature in 20v% AAc aqueous solution containing 5×10^{-5} M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Reaction time 1 hr.

과산화물이 분해되어 peroxy 라디칼이 형성되는데는 어느정도 시간이 요구된다. 방사선을 조사하여 과산화물이 형성된 고분자에 열을 가하면 과산화물이 분해하여 peroxy 라디칼이 형성되는데(6, 7) 이것에 단량체가 결합되면 그라프트 반응이 개시된다.

$$\text{Cell} \xrightarrow{\gamma\text{-ray}} \text{Cell}\cdot + \text{H}\cdot \quad (2)$$

$$\text{Cell}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Cell-OO}\cdot \quad (3)$$

$$\text{Cell-OO}\cdot + \text{Cell} \longrightarrow \text{Cell-OOH} + \text{Cell}\cdot \quad (4)$$

$$\text{Cell-OO}\cdot + \text{Cell-OO}\cdot \longrightarrow \text{Cell-OO-Cell} + \text{O}_2 \quad (5)$$

$$\text{Cell-OO-Cell} \xrightarrow{\text{heat}} 2\ \text{Cell-O}\cdot \quad (6)$$

$$\text{Cell-OOH} \xrightarrow{\text{heat}} \text{Cell-O}\cdot + \cdot\text{OH} \quad (7)$$

Fig. 3에서는 반응시간이 그라프트율에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 15 kGy로 γ-선을 조사한 후 공기중, 상온에서 20일 동안 보관하여 과산화물을 형성시킨 다음, 아크릴산의 농도를 20부피%로 일정하게 하고 반응온도 30℃ 또는 60℃에서 5×10^{-5} M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$와 황산을 첨가하여 단량체인 아크릴산과 접촉시켜 그라프트 반응시킬 때 반응시간에 따른 그라프트율을 나타낸 결과이다. 반응초기부터 2시간 까지는 일정한 속도로 그라프트율이 증가하다가 그 이후에는 일정한 값을 나타내었고, 반응온도가 30℃보다 60℃일 때 높은 그라프트율을 나타내었다.

일반적으로 과산화물에 의한 그라프트 반응은 고분자 재료의 종류에 따라 그라프트 반응정도가 다르고 그라프트율이 매우 낮아서 조사선량이 커야되는 단점이 있어서 큰 문제로 제기되었다. 따라서 적은 조사량으로 높은 그라프트율을 얻기 위하여 무

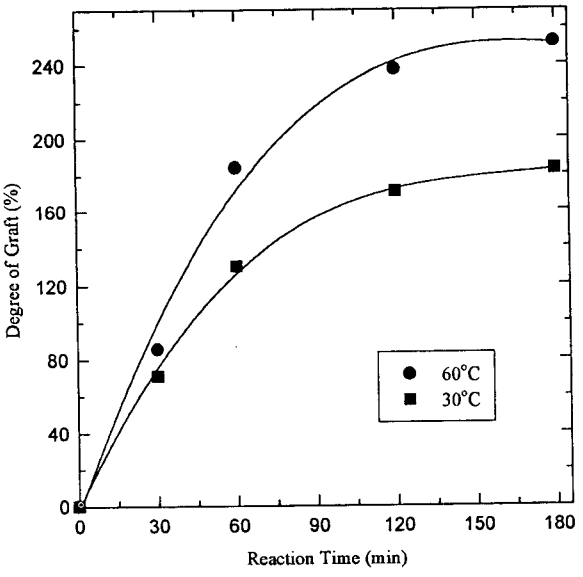

Fig. 3. Effect of reaction time on the grafting of AAc onto 15 kGy preirradiated cellulose in 20v% AAc aqueous solution containing 5×10^{-5} M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and 0.02 M H_2SO_4.

기산을 그라프트 용액에 첨가하여 그라프트 반응을 수행하였다.

Fig. 4는 공기중에서 15 kGy로 전조사한 후 상온에서 20일 이상 보관하여 과산화물이 형성된 셀룰로오스에 아크릴산을 그라프트시키는 경우, 5×10^{-5} M의 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 수용액에서 황산의 첨가량과 반응온도 변화에 따른 아크릴산의 그라프트율을 구한 것이다. 그라프트 용액에 황산을 첨가하지 않을 때 20% 미만의 그라프트율을 보였으나 황산을 첨가하면 350% 이상의 그라프트율을 나타냈으며, 황산의 경우 농도가 증가할수록 그라프트율은 급격히 증가하여 7×10^{-2} M 이상의 농도에서 최대값을 나타내었고, 반응온도가 30℃일 때 보다 60℃일 때 높은 그라프트율을 나타내었다. 이 결과로부터 과산화물이 형성된 셀룰로오스에 황산을 첨가하여 그라프트 반응을 시킬 경우 셀룰로오스에 형성된 과산화물은 60℃에서 7×10^{-2} M 이상의 황산을 첨가할 때 과산화물 분해가 가장 잘 일어나는 것으로 해석된다.

Fig. 5는 공기중에서 셀룰로오스에 15 kGy로 조사한 다음 상온에서 20일 이상 보관하여 과산화물을 형성시킨 후, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$의 함량을 5×10^{-5} M로 일정히 하고 황산, 염산, 질산 및 아세트산의 첨가량을 변화시켜 그라프트율을 구한 것이다. 그라프트 용액에 산을 첨가하지 않을 때 50% 미만의 그라프트율을 보였으나 산을 첨가하면 350% 이상의 그라프트율을 나타냈으며, 황산의 경우 농도가 증가할수록 그라프트율은 급격히 증가하였다. 또한 염산이나 질산을 첨가한 경우 산의 양이 증가함에 따라 그라프트율이 증가하였지만 황산을 첨가한 경우보다 낮은 그라프트율을 나타내었고, 아세트산의 경우 첨가량과 관계없이 그라프트율의 변화는 없었다. 이 결과로부터 과산화물이 형성된 셀룰로오스에 아크릴산을 그라프트시킬 경우 7×10^{-2} M 정도의 황산을 그라프트 용액에 첨가할 때 과산화물이 잘 분해되는 것으로 해석된다.

농시조사법의 경우 그라프트 반응에서의 산의 역할에 대해

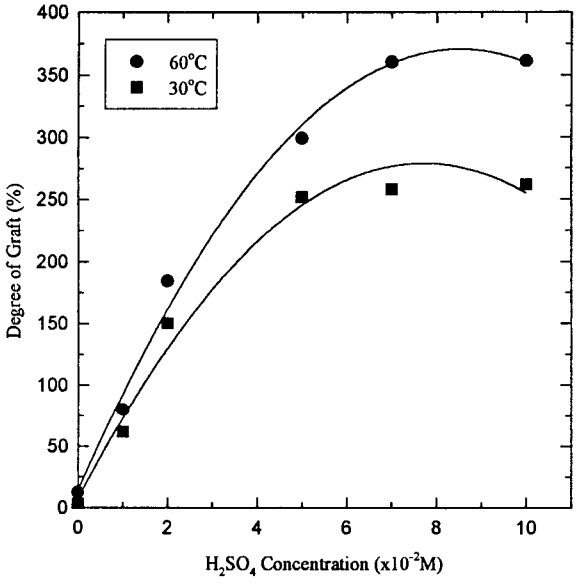

Fig. 4. Effect of H_2SO_4 concentration on the grafting of AAc onto 15 kGy preirradiated cellulose in 20v% AAc aqueous solution containing 5×10^{-5} M $FeSO_4\cdot7H_2O$. Reaction time 1 hr.

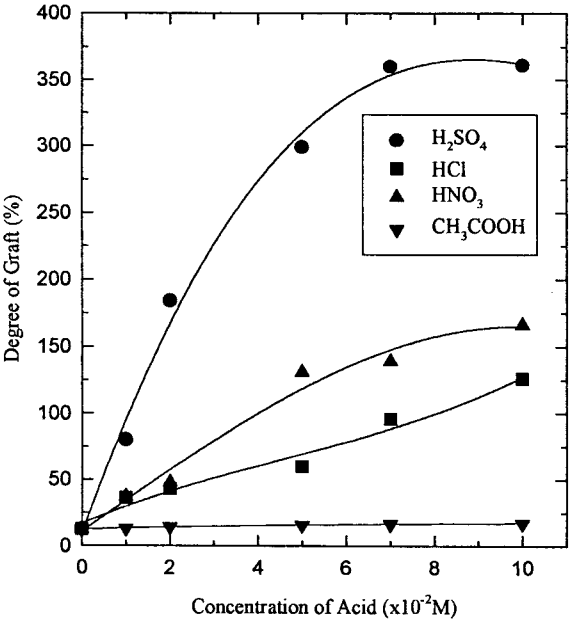

Fig. 5. Effect of acid concentration on the grafting of AAc onto 15 kGy preirradiated cellulose in 20v% AAc aqueous solution containing 5×10^{-5} M $FeSO_4\cdot7H_2O$. Reaction temp. 60℃, reaction time 1 hr.

Dworjanyn 등[10]은 a) 방사선 조사에 의한 용매로부터의 수소원자 생성, b) 그라프트된 고분자의 벌크 용액내에서 용해작용, c) 고분자 기재와 외부 액상간의 단량체의 분리계수 상승 등으로 설명하였다. 그런데 이들 결과는 동시조사법에서 얻는 결과를 토대로 해석한 것이고, 본 전조사법에서 사용한 산에 의한 효과는 b)와 c)가 관련된 산화·환원 반응으로 그라프트 반응을 촉진시켜주는 역할을 하는 것으로 해석된다.

$$\text{Cell-OOH} + Fe^{2+} \longrightarrow \text{Cell-O}\cdot + Fe^{3+} + OH^- \quad (8)$$

방사선을 이용한 그라프트 반응에서 가장 문제가 되는 것은 용액자체가 중합되어 그라프트 반응이 일어나지 않는 경우가 있고, 그라프트 반응이 일어난다 하여도 원하는 그라프트율을 얻을 수 없는 경우가 많다. 특히 아크릴산과 같이 자체적으로 단일중합체 형성이 용이한 경우는 그라프트 반응을 적절히 수행하기가 매우 어렵다. 방사선 조사한 시료를 그라프트 용액과 접촉시키면 방사선 조사시 생성된 고분자내의 라디칼에 단량체가 반응하여 그라프트 조성물이 얻어질 수 있지만 고분자에 있는 라디칼이 그라프트 용액중의 단량체에 전이되어 단일중합체가 생성됨으로서 그라프트 용액이 고화되는 경우가 많다.

전조사법에 의한 그라프트 방식은 단량체가 직접 조사되는 동시조사법에서와 같은 많은 단일중합체는 형성되지 않지만 전조사법에서도 고분자 라디칼의 연쇄이동 또는 hydroperoxide (Cell-OOH)의 분해로 생성된 hydroxyl 라디칼(·OH)은 단량체인 아크릴산과 반응하여 단일중합체를 생성시킨다.

$$HO\cdot + H_2C{=}\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} \xrightarrow{k_1} HO{-}\underset{\underset{H\ COOH}{|\quad|}}{\overset{\overset{H\quad H}{|\quad|}}{C{-}C}}\cdot \quad (9)$$

hydroxyl 라디칼에 의한 단일중합반응을 억제시키기 위하여 그라프트 수용액에 hydroxyl 라디칼 scavenger로서 금속염을 사용하면 상기의 반응을 아래와 같이 효과적으로 억제시킬 수 있다.

$$HO\cdot + M^{n+} \xrightarrow{k_2} HO^- + M^{(n+1)+} \quad (10)$$

여기서 M은 금속염을 가르키며 아크릴산의 단일중합 반응을 효과적으로 억제시키기 위해서는 금속염과 hydroxyl 라디칼과의 반응속도가 아크릴산과 hydroxyl 라디칼과의 반응속도보다 커야 한다. 즉 $k_2 > k_1$이어야 한다. 그라프트 반응시 반응용액에 금속염을 첨가하면 단일중합체의 생성을 억제시키면서 그라프트 반응을 진행시킬 수 있지만 그라프트율 역시 감소한다.

Fig. 6은 그라프트율에 미치는 금속염의 농도 효과를 알아보기 위하여 15 kGy로 전조사한 셀룰로오스를 단량체 농도 20부피%인 용액에 금속염을 각각 적정 농도로 첨가하여 30℃와 60℃에서 1시간 동안 그라프트 반응시킨 결과이다. 황산과 금속염을 첨가하지 않은 경우가 높은 그라프트율을 나타내었으나 금속염이 첨가됨에 따라 그라프트율은 급격히 감소하였다. 한편 그라프트 용액에 황산과 금속염을 동시에 첨가하여 그라프트시키면 금속염만 첨가한 경우보다 그라프트율이 향상되었으며 반응온도가 높은 경우에 더 높은 그라프트율을 나타내었고, 금속염을 사용하지 않고 증류수만 사용한 경우 30℃에서는 그라프트율을 구할 수 있었으나, 60℃에서는 용액이 고화되어 그라프트율을 구할 수가 없었다.

Fig. 7은 금속염의 농도가 그라프트율에 미치는 효과를 알아보기 위하여 15 kGy로 전조사한 셀룰로오스를 단량체 농도 20부피%인 용액에 $FeSO_4\cdot7H_2O$와 $CuSO_4\cdot5H_2O$ 금속염을 첨가하여 60℃에서 1시간 동안 그라프트 반응시킨 결과이다. 사용한

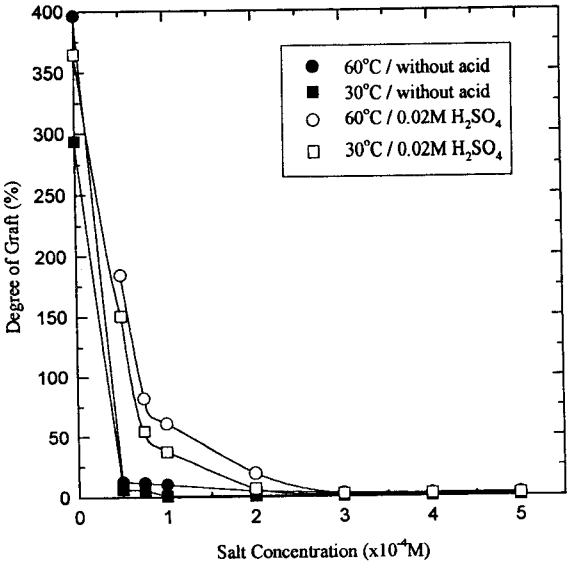

Fig. 6. Effect of salt concentration on the grafting of AAc onto 15 kGy preirradiated cellulose in 20v% AAc aqueous solution containing $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Reaction time 1 hr.

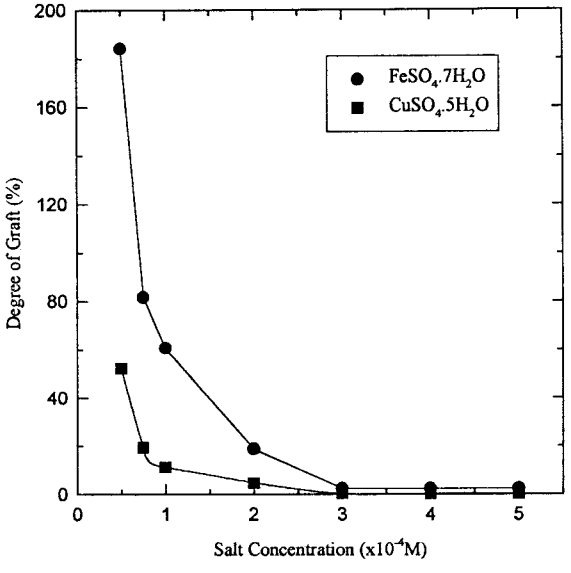

Fig. 7. Effect of salt concentration on the grafting of AAc onto 15 kGy preirradiated cellulose in 20v% AAc aqueous solution containing salt and 0.02 M H_2SO_4. Reaction temp. 60℃, reaction time 1 hr.

금속염중에서 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$가 그라프트 반응에 효과적이었으며, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$를 첨가하면 그라프트율은 매우 낮게 나타났다. 또한 금속염을 첨가하지 않고 반응시키면 과다한 단일중합체의 형성으로 그라프트 반응을 수행할 수 없었으며, 최소 5×10^{-5} M 이상을 첨가하여야 그라프트 반응이 진행되었다. 금속염의 농도가 증가하면 단일중합체도 감소하지만 그라프트율도 감소하는데, 그 원인은 성장되어가는 그라프트 고분자 라디칼이 아래와 같은 반응으로 점차 소멸되기 때문이다.

$$\text{Cell} \cdot + Fe^{2+} + H_2O \longrightarrow \text{Cell} + Fe^{3+} + OH^- \quad (11)$$

그라프트 반응용액 중의 금속염의 농도가 높으면 단일중합체의 생성을 억제시킬 뿐만 아니라 성장중의 자유라디칼 역시 금속에 의하여 소멸되기 때문에 그라프트 반응이 일찍 종결된다. 금속염이 존재할 경우 그라프트 반응 억제 영향에 대하여 Collinson 등[12]은 성장고분자로부터의 전자가 금속양이온의 불완전한 d-orbital로 이동함으로써 소멸되기 때문인 것으로 설명하고 있는데 단일중합체에 생성된 자유라디칼 역시 같은 과정에 의하여 소멸되기 때문에 단일중합체의 생성도 억제되는 것으로 해석되었다.

4. 결 론

셀룰로오스에 공기중에서 γ-선을 조사한 후 상온에서 20일 동안 보관하여 과산화물을 형성시킨 다음, 산과 금속염 존재하에서 아크릴산과 접촉시켜 그라프트 반응을 수행할 때 금속염과 산의 첨가효과에 대하여 고찰하였다.

그라프트 반응시 산과 금속염을 그라프트 용액에 동시에 첨가하면 금속염만 첨가한 경우보다 그라프트율은 향상되었고 반응온도가 높은 경우에 높은 그라프트율을 나타내었으며 사용한 금속염중에서 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$보다는 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$가 그라프트 반응에 효과적이었다. 또한 셀룰로오스에 형성된 과산화물은 최소한 2시간 반응시켜야 peroxy 라디칼이 형성되어 그라프트 반응을 수행할 수가 있었다. 황산, 염산, 질산, 아세트산 중에서 황산의 첨가효과가 가장 우수하였으며 7×10^{-2} M 이상의 산을 첨가할 때 가장 높은 그라프트율을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Y. C. Nho, J. S. Park and J. H. Jin, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 946(1996).
2. 古崎, 岡本, 順瑯, *ケミカルエンジニアリング*, **7**, 17(1987).
3. 順瑯高信, 日本海水學會誌, **43**, 3(1989).
4. 박종신, 노영창, 진준하, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 938(1996).
5. 박종신, 노영창, 고분자(Korea), accepted in 1997.
6. B. D. Gupta and A. Chapiro, *Europ. Polymer J.*, **24**, 1137(1989).
7. Y. C. Nho, J. L. Garnett and P. A. Drorjanyn, *J. Polym. Sci.; Chem. Ed.*, **30**, 1219(1992).
8. Y. Ito, M. Inaba, D. J. Chung and I. Imanishi, *Macromolecules*, **25**, 7313(1992).
9. G. Ellinghorst et al., *Sep. Technol.*, **18**, 889(1981).
10. Y. C. Nho, J. H. Jin and M. Z. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 75(1996).
11. J. S. Park, Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 938(1996).
12. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel, and S. Tazuke, *Discussions Frarday Soc.*, **29**, 188(1960).