

## 기능성 고분자로서 이온교환수지



손원근

충남대학교 공과대학 고분자공학과 조교수



김현석

충남대학교 공과대학 고분자공학과 대학원



박수길

충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학과 교수

### 1. 서론

19세기 중반 영국인 H. S. Thompson과 J. T. Way<sup>1)</sup>가 토양에서 이온교환 현상이 일어남을 처음으로 발견한 이후 20세기 초반까지는 그 중요성이 인식되지 못했으며, 단지 zeolite와 점토 같은 광물들이 이온교환체로서 주로 물을 처리하는데 이용되었다. 그러나 현재 이온교환수지로 사용되고 있는 것은 거의 전부 천연고분자체가 아닌 합성고분자체이다. 이온교환수지가 합성되어 시판된 것은 이미 오래 전이다. 1935년 Adams와 Holmes<sup>2)</sup>에 의해 최초로 합성 이온교환수지가 연구되었고, 이후 1939년 스웨덴의 Olof Samuelson<sup>3)</sup>은 화학적인 분석을 통해 이온교환수지를 체계적으로 연구하였다. 그리고 현재까지 상당히 많은 종류의 이온교환수지가 공업적으로 생산되고 있다.

이러한 이온교환수지는 물질의 분리, 능동수송, 에너지 변환, 정보전달, 방출조절, 반응조절 등 그 기능이 아주 다양하며 특히 분리공정에서 보다 간단한 장치와 작은 에너지로 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 갖고 있다. 종래의 화학공업에서 반응 생성물로부터 특정 물질의 분리, 정제하는 조작은 증류 및 재결정으로 조작함으로써 대량의 열에너지를 필요로 하였으나, 오늘날에는 보다 간단한 공정으로 기계적 압력을 사용하여 운전제어가 가능하여 졌으며, 상 변화를 수반하지 않기 때문에 자원 및 에너지 절약 면에서 유용하다. 또한 연속분리가 가능하기

때문에 많은 종류의 이온교환수지들이 공업적인 분야에서 널리 연구되고 있으며, 또한 여러 분야에서 이용되고 있다<sup>4)</sup>.

본 저술에서는 광범위하게 응용되고 있는 이온교환수지의 종류, 특성 및 그들의 응용성에 대해서 알아보고자 한다.

### 2. 본론

#### 2.1. 이온교환수지

이온교환은 용액 중의 다양한 이온들과 불용성 수지사이에서 같은 하전을 가진 이온들의 가역적 교환이다. 불용성 수지 즉, 이온교환수지는 한 종류의 이온이 공유결합에 의해 고분자 모체에 결합되어 있고(고정이온, fixed ion), 이와 균형을 이루는 반대 하전의 이온(대립이온, counter ion or exchangeable ions)은 정전기적인 힘에 의해 결합되어 있다. 다시 말해 이온교환수지는 탄화수소 골격으로 이루어져 있고, 탄성을 가지는 3차원 망상구조로 되어 있거나, 또는 고분자 모체의 기본적인 골격과 친수성이며 골격에 화학적으로 결합된 이온화할 수 있는 작용기로 이루어져 있다.

상업화된 이온교환수지는 주단량체로 스티렌이나 아크릴계를 사용하고, 가교제로 디비닐벤젠을 주로 사용하여 망상구조를 가진 기초 고분자 매트릭스에 이온교환 작용기가 결합된 구조를 갖는 것이 가장 일반적이다. 또한 실용적으로 사용하기 위하여 구상이나 입상의 형태로 제조된다<sup>5)6)7)8)9)</sup>. Fig. 1은 구상

의 이온교환수지의 구조를 나타낸 것이다.

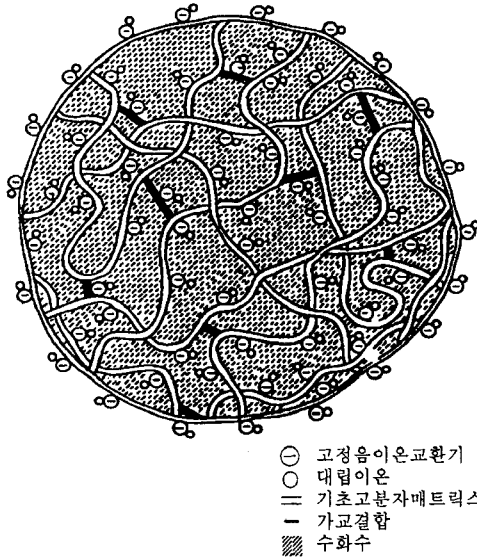


Fig. 1 Structure of ion exchange resin

## 2.2. 이온교환수지의 분류

이온교환수지의 작용기는 매트릭스와 공유결합을 형성하고 있는 고정이온(fixed ion)과 실제 이온교환작용을 하는 대립이온(counter ion)으로 구성되어 있으며, 이러한 작용기의 특성에 따라 양이온교환수

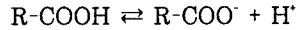
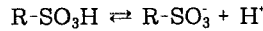
지, 음이온교환수지로 나뉜다. Table 1에 이들의 종류를 나타내었다.

### 2.2.1 양이온교환수지(Cation Exchange Resin)

기초 고분자 매트릭스와 결합된 이온교환기에 의해 용액 중에서 양이온을 교환할 수 있는 이온교환수지를 말하는 것으로 작용기의 종류에는  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-PO_3H$ ,  $-OPO_3H_2$ ,  $AsO_3H_2$  등이 있다.

이들은 작용기의 산도에 따라 강산성 양이온교환수지와 약산성 양이온교환수지로 분류하는데 전자는 고분자 매트릭스에 주로 술폰산기를 도입한 것으로 전리하기 쉽고 수용액 중에서 강산성을 띤다. 이러한 강산성 양이온교환수지는 염기성용액과 산성용액 모두에서 전리하여 이온교환이 가능하다.

한편 약산성 양이온교환수지는 고분자 매트릭스에 카르복실기를 도입한 것으로 유기산과 같이 전리하기 어렵고 약산의 성질을 지닌다. 이러한 약산성 양이온교환수지는 염기성용액에서는 전리하지만 산성용액에서는 전리하지 않으므로 이온교환은 중성과 염기성에 한정되어 있다.



### 2.2.2 음이온교환수지(Anion Exchange Resin)

기초 고분자 매트릭스에 교환기로서 4급 암모늄 또는 1~3급 아민을 결합시킴으로써 음이온을 교환할 수 있는 작용기를 가진다.

작용기의 종류에는  $-NR_3OH$ ,  $-NH(CH_3)_2OH$ ,  $-NH_3OH$ ,  $=NH_2OH$ ,  $\equiv NOH$  등이 있으며 일반적으로

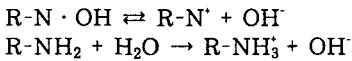
Table 1 Chemical classification of ion-exchange resins

Classification	Acitive group	Typical configuration
Cation-exchange resins		
strong acid	sulfonic acid	
weak acid	carboxylic acid	
weak acid	phosphonic acid	
Anion-exchange resins		
strong base	quaternary ammonium	
weak base	secondary amine	
weak base	tertiary amine(aromatic matrix)	
weak base	tertiary amine(aliphatic matrix)	

로 OH- 또는 Cl- 형태로 존재한다. 이 또한 양이온 교환수지와 같이 작용기의 염기도에 따라 강염기성과 약염기성 음이온교환수지로 분류한다.

전자는 주로 4급 암모늄을 교환기로 가지는 수지로 염기도가 강하여 산성 용액과 염기성 용액 모두에서 전리하며 이온교환이 가능하다. 4급 암모늄 형태의 음이온교환수지는 가교된 고분자를 먼저 클로로메틸 화시킨 후 트리메틸아민(trimethylamine)과 같은 3급 아민으로 처리하여 제조되는 것이 일반적이다.

약염기성 음이온교환수지는 1~3급 아민을 교환기로 가지며 염기도가 약하여 알칼리성에서는 전리하지 않으므로 알칼리성 용액 중에서는 이온교환성이 없다.



## 2.3 이온교환수지의 일반적인 성질

### 2.3.1 이온교환용량

이온교환수지에 있어서 이온교환용량은 수지의 가장 중요한 성질중 하나이다. 이는 이온교환수지가 얼마나 많은 대립이온(counter ion)을 교환할 수 있는가 하는 것을 정량적으로 나타내 준다. 이 중에서도 가장 자주 사용되는 것이 전체용량(total capacity)과 관류교환용량(break through capacity)이다.

전체용량은 일정량의 이온교환수지에 이온 용액을 흘려, 방출액 중의 이온 농도가 원 용액의 이온 농도와 같아질 때까지 흘려준 경우의 교환 용량으로 수지의 고정이온, 또는 반대이온의 수로 나타낸다.

강산성 양이온교환수지는 과잉의 식염수로 유리하는 H<sup>+</sup>, 즉 HCl을 측정하여 산출하는 것이 보통이며,

강염기성 음이온교환수지는 NaOH로 OH형으로 재생한 후 이것에 식염수를 통하여, 유리하는 OH<sup>-</sup>, 즉 NaOH를 측정하여 산출한다. 그리고 단위량의 수지당 이온 교환기의 양으로는 습윤 용적과 건조 중량의 두 가지로 나타내지만, 이온교환수지는 보통 습윤 상태로 사용되므로 습윤 용적당의 용량으로 나타내는 것이 중요하다. 이온교환용량의 단위로는 당량이 사용되며, meq/g 또는 meq/ml의 단위가 사용된다<sup>10)11)12)</sup>.

관류교환용량은 이온교환수지에 일정량의 수지를 채우고, 완전히 재생한 후에 이온용액을 넣으며, 처음에는 이온의 누출이 적지만, 이온 용액을 계속 통액 시키면 이온의 누출이 갑자기 증가하게 된다. 이 점을 관류점이라고 하며, 이 경우 관류점의 조건을 반드시 밝혀야 한다. 관류점의 측정 방법은 수지를 완전히 재생한 다음 수지층을 탈염수로 세정한 후, 이온 용액을 흘려 유출액 중의 누출된 이온을 분석하여 그래프를 그리면 된다. 하나만 이 측정은 번잡하고, 흘러주는 용액의 유속, 원액의 이온농도, 원액의 이온 조성에 따라 측정치가 변하는 단점이 있다. 보통 교환용량은 수지의 작용기에 상응하는 이온교환 반응을 통해 결정된다.

### 2.3.2 함수율

이온교환수지는 이온성을 가진 교환기가 균일하게 도입된 삼차원적 유기합성물로 그 속으로 물이 자유로 확산해 들어갈 수 있는 다공질의 수지이다. 이온교환수지가 수분을 흡수하여 수화하게 되면 부피가 증가하며, 또 삼투압에 의하여도 물의 흡수가 더 진행되는데, 이와 같은 부피의 증가를 팽윤(swelling)이라고 하며, 이 팽윤 정도를 팽윤율이라 한다.

이온교환수지의 체적의 변화는 함수도의 변화에 따

Table 2 Mmoistrue-retention capacities of hydrated ion-exchange resins in various ionic forms

Resin	Ionic form	% H <sub>2</sub> O
strong-acid cation exchange(Duolite C-20)	H	51.3
	Li	50.0
	Na	45.3
	Ca	44.4
	K	38.8
Weak-acid cation exchange(Duolite CS-101)	H	49.5
	Na	69.4
strong-base anion exchange(Duolite A-101D)	Cl	52.5
	SO <sub>4</sub>	53.0
	NO <sub>3</sub>	44.8
strong-base anion exchange(Duolite A-102D)	Cl	43.5
	SO <sub>4</sub>	46.5
	NO <sub>3</sub>	38.0
Weak-base anion exchange(Duolite A-101)	Cl	54.0
	OH	60.2
	SO <sub>4</sub>	49.5

라 일어난다. 이온교환수지는 물분자와 결합한 수화형으로 존재한다고 말할 수 있으나 이온의 종류에 따라서 수화분자수가 다르다. 수화는 H<sup>+</sup>형이 최대이고, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>의 순으로 감소하고 있으며, 이는 이온의 크기에 반비례하는 것이다. Fig. 2에 가교도와 함수율과의 관계를 나타내었으며, Table 2에 이온형태에 따른 함수율의 차이를 나타내었다.

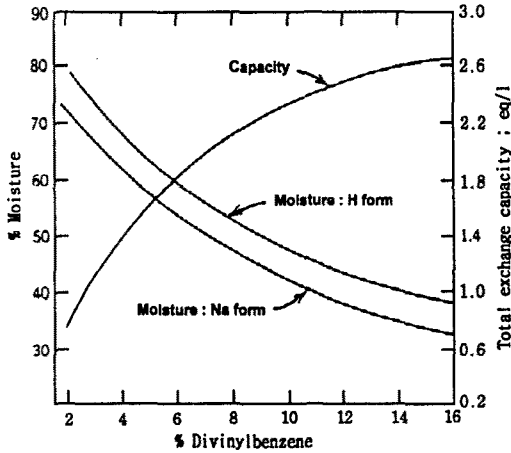


Fig. 2 Effect of crosslinking on moisture retention and exchange capacities of sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers

### 2.3.3 팽윤

이온교환수지의 팽윤하는 정도는 순수한 물에 넣었을 때 가장 큰 값을 나타내며, 외부용액의 이온농도가 클수록 수지는 차차 수축한다. 이는 물의 활량도가 감소하고 수지 내의 교환기와 반대이온의 수화 정도가 감소하기 때문이다.

팽윤의 정도는 가교도, 온도 등과도 깊은 관계가 있다. 가교도가 작은 수지는 팽윤이 심하고 수지의 용해를 일으키게 된다. 가교도가 큰 수지는 팽윤이 적고 난용성이 커진다. 그러나 이런 수지는 이온의 이동이 제한을 받게 되어 이온교환 속도가 감소하게 된다.

### 2.3.4 가교도

폴리스티렌 이온교환수지의 가교정도는 스티렌-디비닐 벤젠 수지 비드 속에 함유된 디비닐 벤젠의 분율로서 나타낼 수 있다. 디비닐벤젠의 함량은 상업적으로 이용가능한 수지의 경우 1%에서부터 16%까지 다양하며 8%로 가교된 수지는 보통 일반적인 수지로서 사용된다. 가교 분율은 전적으로 수지입자의 물리적 구조에 영향을 준다. 가교도가 낮은 수지는 상당한 양의 물을 흡수하여 수지 구조내에서 팽윤되

므로 부드러워져서 젤라틴과 같이 된다. 그러나 디비닐 벤젠의 함량이 높은 수지는 매우 적게 팽윤하여 약간의 물만 흡수하므로 다소 경직되어져서 부서지기 쉽다<sup>13)</sup>.

형성되는 기공의 크기는 매트릭스를 제조하는 과정에서 조절할 수 있다. 보다 큰 기공은 수지 입자들 내의 이온들의 확산을 용이하게 하여 교환자리에 접근하기 쉽게 하며 이온평형상태에 보다 빨리 도달하게 한다. 물에서 이온교환체의 팽윤은 주로 수화되려는 작용기의 경향에 의하여 야기된다. 따라서 팽윤의 양은 고분자 매트릭스에 부착된 친수성 작용기의 수에 직접적으로 비례하며 수지에 존재하는 가교정도에 반비례한다.

### 2.3.5 화학적 성질

이온교환수지의 화학적 거동은 작용기의 특성에 의해 크게 영향을 받는다. 수지의 산도나 염기도는 산-염기 적정에 의해 쉽게 결정할 수 있으며, 적정곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

술포산 양이온교환수지는 황산의 적정곡선과, 카르복실산 수지는 아세트산의 그것과 유사하다. 인산 양이온교환수지의 산도는 술포산과 카르복실산 수지의 사이값을 나타낸다. 또한 두개의 변곡점이 나타나며 이차 이온화상수는 매우 작다. 음이온교환수지 또한 강염기, 중간염기, 약염기성 이온교환수지 또한 그에 해당하는 염기-4차 암모늄 유도체, 1차, 2차, 3차 아민-와 유사한 적정 곡선을 나타낸다.

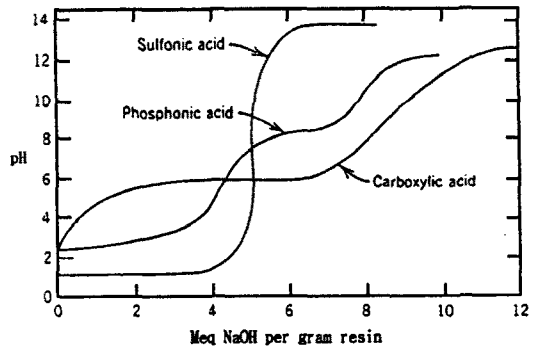


Fig. 3 Titration curves of typical cation-exchange resins

하지만 적정곡선을 통해 이온교환용량을 측정할 경우 약산이나 약염기성 이온교환수지의 당량점을 정확히 알아내기가 매우 어려움을 알 수 있다. 또한 일반전해질의 경우 지지전해질의 농도에 따른 평형상수 (equilibrium constant ; K)의 값이 거의 일정하지만, 이온교환수지의 경우 지지전해질의 농도에 따라 평형상수 값이 다르기 때문에 전위차 적정곡선이

크게 영향을 받는다. 이는 이온교환수지내의 작용기 해리 분율이 증가함에 따라 pK(평형상수 K의 음의 대수) 값이 증가하고, 이온교환수지/용액의 이종(異種)계가 중화될 때 전해질의 농도가 변함에 따라 용액내의 pH가 변하기 때문이다. 따라서 많은 연구자들은 이들에 대한 연구가 진행되어 있으나 일관된 해석방법이 없었지만 최근 V. S. Soldatov는 이온교환수지의 특성 매개변수를 계산할 수 있는 방법을 제시하였다. 이들 수식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

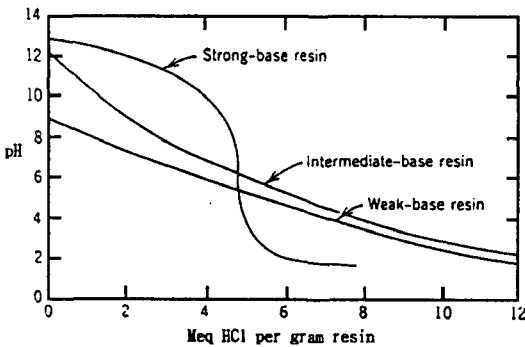


Fig. 4 Titration curves of typical anion-exchange resins

V. S. Soldatov<sup>14)</sup>의 보고에 의하면  $\alpha_H$ 에 의한 용액의 pH,  $\alpha_M$ 에 의한 counter-ion의 농도, 전하 z와  $p\bar{K} = -\log \bar{K}$  값에 의한 이온교환수지의 친화력 및 이온교환수지의 중화도로 정의된  $\bar{\alpha}$  등과 연결되는 식을 얻을 수 있다.

$$\log \frac{\bar{\alpha}^{1/z}}{(1-\bar{\alpha})} - \text{pH} - \frac{1}{z} \log \alpha_M - \frac{1}{z} \log z + \left(\frac{1}{z} - 1\right) \log (z \bar{C}_M + \bar{C}_H) + \text{pH}(\bar{\alpha}, C_M) = 0 \quad (2.1)$$

$\bar{\alpha}$ 의 함수로서 을 표현하는 식은 이미 알려져 있으며, 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>15)16)</sup>

$$\log \bar{K} = \sum_{j=0}^{i-1} \frac{i!}{(i-j)!j!} \cdot y(i-j, j) \cdot (1-\bar{\alpha})^{6j} \cdot \bar{\alpha}^j \quad (2.2)$$

전위차 적정곡선의 위치와 모양을 결정하는데 있어서  $\text{pH} = f(g, \text{mmol/g})$ 와 관련된 물질지수조건을 사용해서 계산할 수 있다.<sup>17)18)</sup>

$$g = \frac{1}{z} (E \bar{\alpha} + V C_{OH} - V C_H) \quad (2.3)$$

종합적으로  $p\bar{K}(\bar{\alpha}, C_M) = 0$ 을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$p\bar{K}(\bar{\alpha}, C_M) = pK^0 + 4p\bar{K}(\bar{\alpha} - 1/2) + b \log C_M \quad (2.4)$$

식에서 보는 바와 같이 특성 매개변수에 따른 여러 가지 인자들을 고려해줌으로써 명확한 변곡점을 갖는 전위차적정곡선을 얻을 수 있다. 이러한 인자들로는 pK,  $4p\bar{K}$ , C, z 등이 있으며, pK가 낮을수록,  $4p\bar{K}$ 가 낮을수록, V가 적을수록, z가 클수록 변곡점이 확실하게 나타난다고 보고되어 있다.<sup>19)20)21)22)</sup> 여기서 pK는 이온교환수지의 열역학적 평형상수이고,  $4p\bar{K}$ 는 완전한 중화와 제로 중화 사이의 이온교환평형계수의 차이이다. 또한 V는 용액의 양을, z는 이온의 원자가를 나타낸다.

### 2.3.6 선택성(Selectivity)<sup>23)</sup>

이온교환수지의 선택성이란 어느 특정 이온에 대한 수지의 친화적인 성질의 정도로 정의된다. 하나의 이온교환수지가 각각의 이온들과의 선택성을 가지는 이유는 교환기와 교환이온의 정전기적 인력의 차이에 기인한다. 이러한 이온교환수지의 선택성은 교환이온의 크기나 전하, 이온교환수지의 가교도, 이온교환용량, 교환기의 종류, 용매의 종류나 pH, 반응시간, 온도 등의 여러 가지 요인에 의해 영향을 받는다.

이온이 묶은 수용액에서 같은 전하를 갖는 이온이라도 이온반경이 작을수록, 이온의 수화 에너지가 작을수록 잘 교환 흡착된다. 묶은 수용액에서 교환 범위는 교환이온의 원자가의 증가와 함께 더욱 증가하고( $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ ) 또, 원자가가 같은 저농도 수용액에서의 교환 순위는 교환이온의 원자번호가 증가함에 따라 더욱 더 증가한다( $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} ; \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ ).

또한 가교제의 양에 따라 이온들의 선택성에 직접적인 영향을 받는데, 이는 가교제의 양이 적으면 팽윤의 정도가 증가하여 보다 큰 크기의 이온까지도 이온교환이 가능하지만, 가교제의 양이 많으면 팽윤의 정도는 감소하여 크기가 큰 이온은 수지 내로 들어올 수 없으므로 교환이 일어나기 어렵다.

양이온교환수지의 양이온에 대한 선택성의 순서는  $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Tl}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 의 순이며, 음이온교환수지의 음이온에 대한 선택성의 순서는  $\text{citrate} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Oxalate} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{Formate} > \text{Acetate} > \text{F}^-$ 의 순서이다. Table 3은 가교도와 금속이온의 종류에 따른 선택계수를 나타낸 것이다.

### 2.4 이용

이온교환수지는 칼슘이나 마그네슘을 제거하여 센물을 단물로 만들거나, 양이온과 음이온교환수지를 동시에 이용하여 탈이온화된 물을 만드는 등 주로 수처리에서 이용되고 있다. 또한 설탕, 글리세롤, 포름알데히드의 정제나 우라늄 추출 등에 이용되고 있으며, 항생물질의 제조에도 이용되고 있다.

이밖에도 다양한 크기의 수지를 이용하여 아미노산의 혼합물을 분리 및 메탄올이나 아세톤의 세척에도 이용되고

Table 3 Relative selectivity coefficients of a sulfonic acid exchanger with different degrees of crosslinking

Cation	Crosslinking		
	4%	8%	10%
Li	1.00	1.00	1.00
H	1.30	1.26	1.45
Na	1.49	1.88	2.23
NH <sub>4</sub>	1.75	2.22	3.07
K	2.09	2.63	4.15
Rb	2.22	2.89	4.19
Cs	2.37	2.91	4.15
Ag	4.00	7.36	19.4
Te	5.20	9.66	22.2

있으며, 음료수의 정제, 생화학 물질의 분리, 기체의 흡착<sup>20</sup> 등에 이용되고 있다. 또한 촉매로서 isobutylene의 수화, 에폭시화, 에스테르화, 올레핀으로서의 산 부가반응, 알돌 축합반응 등에 이용되고 있다.

### 3. 향후 전망

이온교환수지는 SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등 대기오염 물질의 제거뿐만 아니라, 고온 원자로의 수처리용 내열성 이온교환수지 등이 개발되고 있다. 또한 농작물의 성장촉진에 필요한 이온을 흡착시켜 작물체배에 이용할 수 있는 이온흡 및 전기·전자 재료의 전해질, 화학반응의 촉매로서 이용이 가능하기 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이처럼 환경오염의 정화 및 방지에 이용될 수 있을뿐만 아니라 농업, 화학반응 촉매, 전기·전자 재료 등에 이용 가능한 기능성 고분자로서 이온교환수지의 개발 및 발전이 기대된다.

### 참고문헌

- H. F. Walton and Roy D. Rocklin, "Ion Exchange in Analy. Chemy" 1(1990).
- B. A. Adams and E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1(1935).
- O. Samuelson, "Ind Exchange Separation in Analytical Chem", John Wiley & Son, Inc., New York, Chaps. 2, 3, 4(1963).
- B. A. Adams and E. L. Holesms, *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 1(1935).
- G. F. D' Alelio, U. S. Patent 236600(1944).
- W. P. Hochenstein and H. Mark, *J. Polym. Sci.*, 1, 126(1946).
- D. K. Hale and D. Reichenberg, *Discussions Farady Soc.*, 7, 79(1949).
- R. F. Boyer, U. S. Patent, 2500149(1950).
- H. R. Moody, H. Valley and R. W. Edwards, U. S. Patent, 3218301(1981).

- F. Helfferilch., "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Chaps. 1, 4, 5, 6(1990).
- E. W. Berg, "Physical and Chemical Methods of Separation", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Chaps. 10, 11(1963).
- R. M. Wheaton, and A. H. Seamster, "Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience Publishers Inc., New York, 11, pp. 871~897(1985).
- C. J. Stacy, *J. Appl. Poly. Sci.*, 32, 3959(1989).
- V. S. Soldatov, *Dokl. Akad. Nauk(USSR)*, 314, N3, 664(1986).
- V. S. Soldatov, *Reactive Polym.*, 19, 105(1993).
- V. S. Soldatov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2605(1995).
- V. S. Soldatov, Z. I. Sosinivich and Kim Tac II, *J. Phys. chem. (Russia)*, 70, N7 1332(1996).
- V. S. Soldatov, Z. I. Sosinivich and Kim Tac II, *J. Phys. chem. (Russia)*, 70, N81503(1996).
- I. Gustafson, H. F. Fillius and R. Kunin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9, 221(1970).
- R. Kunin and S. Ficher, *J. Phys. Chem.*, 66, 2275(1962).
- V. S. Soldatov, *J. Phys. Chem. (Russia)*, 1, 42, 2287(1968).
- V. S. Soldatov, *Nauka Tech. (Minsk)*, 162(1972).
- 北條舒正, "キレート樹脂・イオン交換樹脂" pp. 153~154(1976).
- 橋田 勳, 西村正人, *化學の領域*, 25, 932(1971).