Polymer (Korea) Vol. 26, No. 4, pp 501~507 (2002)

Diglycidylether of Bisphenol-S 에폭시 수지의 합성 및 경화거동에 관한 연구

박수진† · 김범용 · 이재락 · 신재섭*

한국화학연구원 화학소재연구부, *충북대학교 화학과

(2002년 5월 10일 접수, 2002년 6월 26일 채택)

Synthesis and Cure Behaviors of Diglycidylether of Bisphenol-S Epoxy Resins

Soo-Jin Park†, Fan-Long Jin, Jae-Rock Lee, and Jae-Sup Shin*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. BOX 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea

**Department of Chemistry, Chungbuk National University, Chongju, Chungbuk 361-763, Korea*

†*e-mail: psjin@krict.re.kr*

(Received May 10, 2002;accepted June 26, 2002)

요 약 : 본 논문에서는 bisphenol-S (BPS)와 epichlorohydrin (ECH)를 NaOH의 촉매하에서 중합시켜 diglycidylether of bisphenol-S (DGEBS) 에폭시 수지를 합성하였다. IR, NMR spectra 분석, 그리고 원소분석에 의해 합성한 DGEBS 에폭시 수지의 화학구조를 확인하였다. 산무수화물계 phthalic anhydride (PA)와 tetrahydrophthalic anhydride (THPA)를 경화제로 사용하여 DSC에 의한 열분석을 통하여 DGEBS 에폭시 수지의 경화 동력학과 유리전이온도 (T_g)를 고찰하였으며, TGA 열분석을 사용하여 경화된 시편의 열안정성을 측정하였다. 실험 결과 DGEBS/PA계의 경화 활성화 에너지 (E_a)는 DGEBS/THPA계보다 높았지만 T_g, 열분해 개시온도 (IDT), 그리고 분해 활성화 에너지 (E_i)는 DGEBS/THPA계보다 낮았다. 이는 경화제의 ring strain에 의하여 DGEBS/THPA계의 가교 밀도가 증가하였기 때문인 것으로 사료된다.

ABSTRACT : In this work, diglycidylether of bisphenol-S (DGEBS) epoxy resin was prepared by alkaline condensation of bisphenol-S (BPS) with epichlorohydrin (ECH) in the presence of NaOH catalyst. The structure of the synthesized DGEBS epoxy resin was confirmed by IR, NMR spectra, and elemental analysis. The curing reaction and glass transition temperature (T_g) of DGEBS epoxy resin cured with phthalic anhydride (PA) and tetrahydrophthalic anhydride (THPA) as curing agents were studied by dynamic differential scanning calorimetry (DSC). The thermal stability of the cured specimen was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). As a result, the activation energy (E_a) of DGEBS/PA system was higher than that of DGEBS/THPA system, whereas T_g, initial decomposed temperature (IDT), and decomposition activation energy (E_i) of DGEBS/PA were lower than those of DGEBS/THPA. This was probably due to the fact that the crosslinking density of DGEBS/THPA was increased by ring strain of curing agent.

Keywords : *bisphenol-S, epoxy resin, glass transition temperature, thermal stability, activation energy.*

서 론

에폭시 수지는 접착력, 기계적 물성, 내화학성이 우수하고 경화 시 수축변형이 적으며 부산물이 생성되지 않는 장점이 있다.[1] 특히, diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)는 널리 사용되고 있는 2관능성 에폭시 수지로서 섬유복합재료의 매트릭스, 코팅, 구조용 접착제, 전기·전자부품 재료 등에 널리 사용되고 있으며, 최근에는 에폭시 수지의 물리적 및 화학적 물성을 향상시키기 위한 연구 또한 많이 진행되고 있다.[2,3]

에폭시 수지의 열안정성을 증가시키기 위하여 주사슬에 황을 도입한 수지의 합성과[4,5] 난연성 제고를 위하여 주사슬에 인,[6,7] 규소를[8,9] 도입한 수지의 합성 등의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중 술폰기를 주사슬에 도입시킨 diglycidylether of bisphenol-S (DGEBS) 수지는 DGEBA에 비해서 열안정성, 기계적 물성, 내화학성 등이 우수하여 주형, 접착제, 코팅 분야에서 널리 사용되고 있다.[10,11]

Shen 등은[12] 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM), 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS), 4,4'-diaminodiphenyl ether (DDE) 등을 경화제로 사용하여 DGEBS 에폭시 수지의 경화 동력학과 경화 메카니즘을 연구하였으며 Kamal의 자촉매 반응기구를 이용하여 경화반응을 묘사하였고, 두 개의 속도상수와 두 개의 반응차수를 사용하였다. Sykora 등은[11] 경화된 시편의 유리전이온도(T_g)를 고찰하였는데, DGEBS/DDM계의 T_g가 DGEBA/DDM계보다 40 K 높았으며 술폰기가 수지 또는 경화제에 함유되어 있을 때 계의 T_g는 높은 값을 나타내었다. Bansal 등은[13] TGA를 이용하여 열분해 특성과 열안정성 인자를 고찰하였는데 경화된 DGEBS 시편은 높은 열안정성을 나타내었으며, Parekh 등은[14] DGEBS 에폭시 수지와 유리섬유로 복합재료를 제작하여 기계적 물성, 절연성 그리고 물, 아세톤, 염산 수용액, NaOH 수용액에 의한 침식성을 고찰하였는데 복합재료는 우수한 기계적 물성, 절연성, 내화학적 물성을 나타내었다.

위와 같이 DGEBS 에폭시 수지의 경화동력학 및 이를 이용한 복합재료의 기계적 물성에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나, DGEBS 에폭시 수지의 열적 특성에 대하여 산무수화물을 경화제로 사용한 연구는 아직까지 널리 보고된 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 bisphenol-S (BPS)와 epichlorohydrin (ECH)를 중합시켜 DGEBS 에폭시 수지를 합성한 후, 이를 IR, NMR, 그리고 원소 분석을 이용하여 화학적 구조를 확인하였으며, 산무수화물 경화제인 phthalic anhydride (PA)와 tetraphthalic anhydride (THPA)에 의한 DGEBS 에폭시 수지의 경화 동력학 및 열안정성을 DSC와 TGA를 이용하여 고찰하고자 하였다.

실 험

재 료. Bisphenol-S (BPS)는 한국정밀화학주식회사의 시약 BPS-N (융점 = 245 ℃, 함량=99.8%, 활성수소 당량=125.15), epichlorohydrin (ECH)과 isobutyl methyl ketone (MIBK)은 Junsei사의 일급 시약, NaOH은 Jin사의 일급 시약, 그리고 경화제 phthalic anhydride (PA)와 tetrahydrophthalic anhydride (THPA)는 Aldrich사 (USA)의 일급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용된 단량체인 BPS와 경화제 PA, THPA의 화학 구조식을 Fig ure 1에 나타내었다.

수지합성. BPS (200.2 g, 0.8 mol), ECH (370.1 g, 4 mol) 및 40% NaOH 수용액 (80 g, 0.8 mol)을 온도계와 교반기가 달린 1 L 반응기에 넣고 100 ℃까지 가열하였다. 질소 분위기 하에서 7시간 동안 교반하여 반응시켰다. 과량의 ECH와 물은 100 ℃, 70 kPa하에서 제거하고 isobutyl methyl ketone (MIBK)으로 반응생성물을 용해시켜 30분 동안 교반한 후 여과하였다. 100 ℃에서 MIBK를 진공 증류하여 수율 80% 이상으로 에폭시 수지를 얻었다. 합성된 수지의 IR,

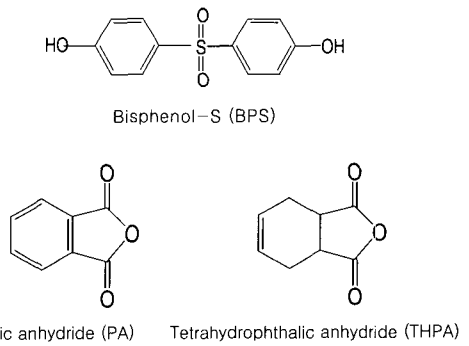

Figure 1. Chemical structures of materials used.

NMR, 그리고 EA 결과는 다음과 같다.

FT-IR (KBr): ν = 581, 913, 1151, 1178, 1295, 1593, 3074 cm^{-1}.
^{13}C NMR spectrum: δ = 22.3, 43.9, 51.9, 68.7, 69.5, 72.8, 115.4, 129.5, 133.8, 162.3 ppm.
Elemental analysis: C, 55.74%; H, 5.30%; S, 7.75%.

시편제조. DGEBS 에폭시 수지와 경화제 (PA, THPA)를 중량비율 100 : 30으로 혼합하여 사용하였다. 에폭시 수지를 완전히 녹인 후 100 ℃의 온도에서 경화제와 혼합하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시키고 진공 오븐에서 감압하여 기포 등을 탈기시킨 후 분석에 사용하였다. T_g 측정에 사용할 시편은 다음과 같이 제조하였다. 혼합한 시료를 6 mm 두께의 실리콘 고무를 간격판으로 한 스테인레스 몰드에 주입하였다. 에폭시 수지의 경화는 오븐에서 150 ℃ (2시간), 180 ℃ (6시간)의 2단계의 경화 사이클을 적용시켜 급격한 경화에 인한 유리화를 방지하였다.

경화 동력학 및 유리전이온도(T_g) 측정. DGEBS/anhydride계의 경화 반응속도는 시차 주사 열량계 (Perkin Elmer, DSC-6)를 사용하였으며, 보정은 아연과 인듐에 의해 수행하였으며, 질소를 30 mL/min의 속도로 공급하면서 분석하였다. 동적 DSC 실험의 승온속도는 5, 10, 15, 그리고 20 ℃/min로 실험하였다. 경화물의 T_g는 30~250 ℃ 범위에서 10 ℃/min의 승온속도로 측정하였다.

열안정성. 열분해 개시 온도 (IDT), 최대 무게 감량 온도 (T_{max}), 열안정성 지수 (A^*K^*), 그리고 적분 열분해 진행 온도 (IPDT) 등의 열안정성 인자와 분해 활성화 에너지 (E_t)를 고찰하기 위하여 열중량 분석기 (Du Pont, TGA-2950)를 사용하여 10 ℃/min의 승온속도와 질소 분위기 하에서 30~850 ℃ 온도 범위에서 측정하였다.

결과 및 고찰

DGEBS 에폭시 수지 합성. Bisphenol-S (BPS)는 2개의 벤젠에 설폰기 ($-SO_2-$)가 결합된 구조로서 전자흡수성을 갖고 있으며 diphenyl sulfone 결합이 큰 공명구조를 형성하고 있기 때문에 산화, 열, 광에 대해 안정성을 가진 화합물이다. 말단의 수산화기

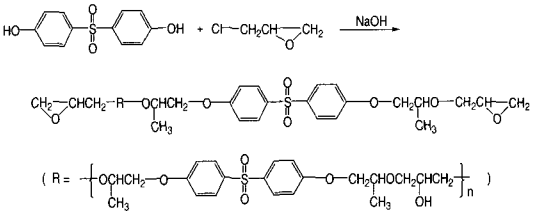

Figure 2. Synthetic scheme of DGEBS epoxy resins.

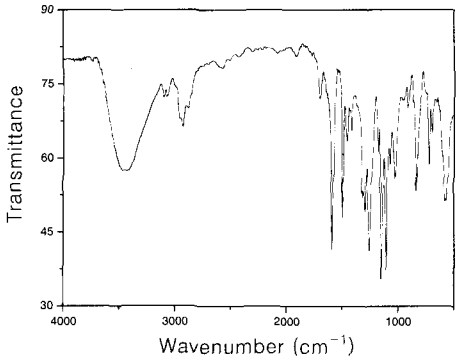

Figure 3. FT-IR spectrum of DGEBS epoxy resins.

(-OH)는 반응성이 풍부하여 고분자 등 여러 가지 화합물을 유도할 수 있다.

DGEBS 에폭시 수지는 NaOH의 촉매하에서 BPS와 ECH를 중합시켜 합성하였다. 에폭시 수지 합성 scheme을 Figure 2에 나타내었다.[4] 여기서 n= 3~4이며, IR, NMR spectra 분석, 그리고 원소분석으로 합성한 DGEBS 에폭시 수지의 화학 구조를 확인하였다

Figure 3에 나타낸 IR spectra에서 $-SO_2-$의 변형진동은 1295, 1151, 581 cm^{-1}에서, 방향족의 C-H, C=C, C-C 진동은 3074, 1593, 1178 cm^{-1}에서, 그리고 에폭시기의 흡수 스펙트럼은 913 cm^{-1}에서 나타났다.[4,14]

NMR spectra 분석결과 163~115 ppm에서 에폭시 수지의 벤젠 환을, 68.7, 51.9, 43.9 ppm에서는 말단의 에폭시기를, 72.8, 69.5, 22.3 ppm에서는 glycidyl기가 나타났으며, 원소 분석에 의한 결과에서 분자식 $C_{101}H_{130}O_8S_5$의 계산값은 C, 59.94%; H, 6.24%; S, 7.68%를, 측정값은 C, 55.74%; H, 5.30%; S, 7.75%를 각각 나타내었다.[4]

동적 DSC를 이용한 열분석. DGEBS/anhydride계의 동적 DSC 열분석도를 Figure 4에 나타내었다. 분

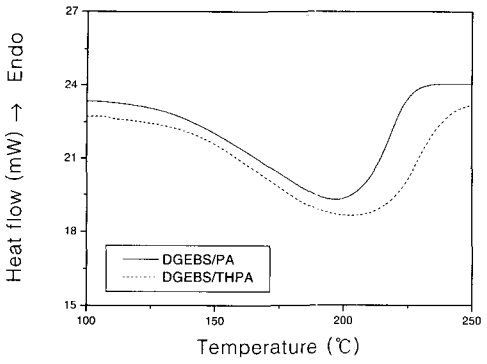

Figure 4. Dynamic DSC thermograms of DGEBS/ anhydride systems.

석 결과 경화제 PA, THPA에 의한 발열피크가 100 ℃ 이상에서 나타났으며, DGEBS/PA계, DGEBS/THPA계의 최대 발열 피크는 198 ℃와 204 ℃에서 각각 나타났다.

경화속도는 온도의 함수로서 속도상수가 Arrhenius식에 따른다고 가정하면 경화 활성화 에너지 (E_a)는 Kissinger식 (1)을 사용하여 구하였다.[15]

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_m^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \frac{E_a}{R}\cdot\frac{1}{T_m} \quad (1)$$

여기서 ϕ는 승온속도, A는 지수앞 인자, T_m은 최대 발열 피크시의 온도, 그리고 R은 기체상수를 각각 나타낸다.

식 (1)로부터 각 승온속도에 따른 최대 발열온도를 구한 후 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$의 관계를 구하고 그래프의 기울기로부터 경화 활성화 에너지 (E_a)를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 DGEBS/PA계의 E_a는 DGEBS/THPA계보다 높았는데, 이는 DGEBS/PA계 분자들의 상호작용이 작기 때문에 네트워크 구조를 형성하는데 높은 에너지를 요구한 것으로 사료된다.

DSC에서 발열면적이 경화반응의 발열량에 비례하고 경화반응속도가 Arrhenius식에 따른다고 가정하면 식 (2)에 의하여 전환율 (α)를 구할 수 있다.[16]

$$\text{Conversion}\ (\alpha) = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{Total}}\times 100 = \frac{\Delta A_T}{\Delta A_{Total}}\times 100 \quad (2)$$

Table 1. Cure Activation Energies (E_a) of DGEBS/ Anhydride Systems

system	kinetic factor	heating rate (℃/min)				E_a
		5	10	15	20	(kJ/mol)
DGEBS/PA	$1/T_m\times10^3$	2.21	2.12	2.08	2.05	65.2
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.62	-10.01	-9.65	-9.39	
DGEBS/THPA	$1/T_m\times10^3$	2.18	2.10	2.04	2.01	61.9
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.65	-10.03	-9.68	-9.43	

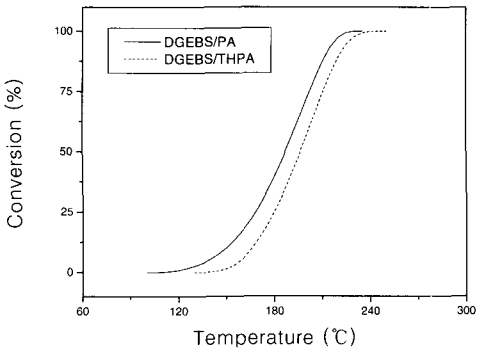

Figure 5. Conversion *vs.* temperature of DGEBS/ anhydride systems (heating rate: 10 ℃/min).

여기서 α는 온도 T에서의 전환율, ΔH_T는 온도 T에서의 발열량, ΔH_{Total}은 전체 발열량, ΔA_T는 온도 T에서의 발열면적, 그리고 ΔA_{Total}은 전체 발열면적이다.

위의 식 (2)로부터 얻어진 DGEBS/PA계와 DGEBS/THPA계의 경화 온도에 따른 전환율의 관계를 Figure 5에 나타내었다. DGEBS/PA계와 DGEBS/THPA계는 100~230 ℃, 130~250 ℃에서 각각 경화가 진행되며 DGEBS/PA계는 150~220 ℃사이에서, DGEBS/THPA계는 DGEBS/PA계보다 더 높은 온도인 170~230 ℃ 사이에서 급격한 경화가 진행됨을 확인하였다.

에폭시 수지/anhydride계의 경화반응 메카니즘을 Figure 6에 나타내었다. 촉매가 존재하지 않는 경우에는 에폭시 수지 분자 속의 알코올성 수산화기에 의한 산무수물환의 개환으로 모노에스테르를 생성하고 여기서 생성된 카르복실기는 에폭사이드 또는 수산화기와 반응하여 디에스테르를 생성한다. 에폭시 수지의 개환으로 보다 많은 수산기를 생성하게 되고 이 수산기는 에폭사이드 또는 산무수물과 친핵성 첨가반응을 일으켜 네트워크 구조를 발달시킨다.[17-19]

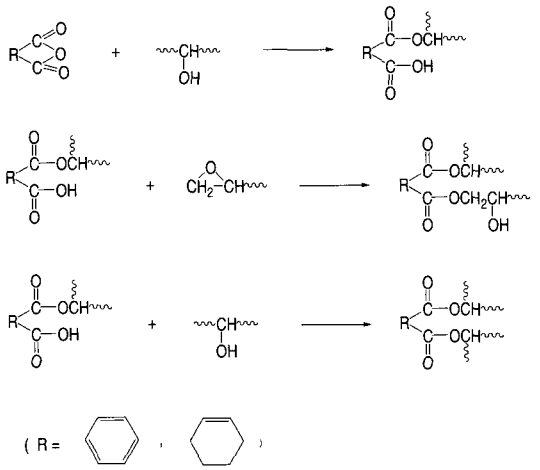

Figure 6. Curing mechanism of DGEBS by acid anhydride.

Table 2. T_g Values of the Cured DGEBS/Anhydride Systems

system	DGEBS/PA	DGEBS/THPA
T_g (℃)	75.2	79.7

T_g 측정. T_g는 에폭시 수지의 경화반응 조건설정에 중요한 온도로 최저경화온도에 해당하는 온도이다.[20] 시차 주사 열량계를 사용하여 T_g를 측정한 결과 DGEBS/THPA계는 79.7 ℃, DGEBS/PA계는 75.2 ℃의 T_g를 보인다. DGEBS/THPA계가 보다 높은 T_g를 나타냈는데, 이는 고온에서 활성점의 증가로 인해 DGEBS/THPA계가 보다 발달된 3차원 네트워크 구조를 형성한 것으로 사료된다.

열안정성. 일반적으로 TGA 열분석도로부터 열분해 개시 온도 (IDT), 최대 무게 감량시 온도 (T_{max}), 열안정성 지수 ($A^*\cdot K^*$), 그리고 적분 열분해 진행 온도 (IPDT) 등의 열안정성 인자를 구할 수 있으며, 이 중 IPDT는 면적비로 얻어지는 정량적인 값이기 때문에 열안정성에 대하여 매우 재현성 있는 유용한 정보를 제공해 준다고 알려져 있다.[21] Figure 7에 DGEBS/anhydride계의 열분석도를 나타내었으며, 이로부터 얻어진 열안정성 인자 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 알 수 있듯이 DGEBS/PA계와 DGEBS/THPA계의 IPDT는 비슷한 값을 나타내었는데, IDT는 DGEBS/THPA계가 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 DGEBS/THPA계의 발달된 3차원 네트워크 구조로 인하여 IDT가 지연되었기 때문이라 사료된다.

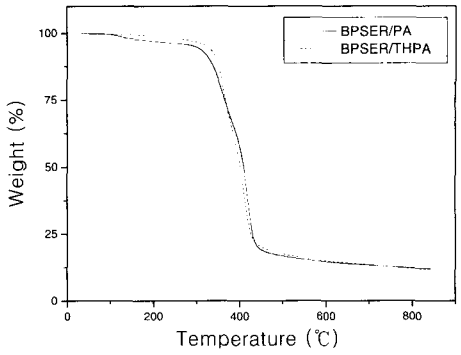

Figure 7. TGA thermogram of DGEBS/anhydride systems.

Table 3. Thermal Stabilities of Cured DGEBS/Anhydride Systems

system	IDT (℃)	T_{max} (℃)	$A^*\cdot K^*$	IPDT (℃)
DGEBS/PA	316	419.0	0.6699	574.5
DGEBS/THPA	335	410.8	0.6702	575.0

분해 활성화 에너지 (E_t)는 열분해에 대한 유용한 정보를 제공함과 동시에 열안정성에 대한 중요한 인자로 작용한다. Figure 7의 열분석도로부터 분해분율 (α)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_{max})를 구할 수 있고 Horowitz-Metzger의 적분식을 이용하여 열분해 활성화 에너지를 다음 식 (3)을 사용하여 구할 수 있다.[22]

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_t\theta}{RT_{max}^2} \quad (3)$$

여기서 α는 분해분율, θ는 ($T-T_{max}$), T_{max}는 최대 분해 속도시의 절대온도, 그리고 R은 기체상수를 각각 나타낸다.

식 (3)와 Figure 7의 열분석도로부터 Figure 8의 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ의 관계를 구하였고, 이 그래프의 기울기로부터 E_t를 구하여 이를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 DGEBS/THPA계의 E_t는 DGEBS/PA계보다 높았는데, 이는 경화제 THPA의 ring strain에 의하여 DGEBS/THPA계의

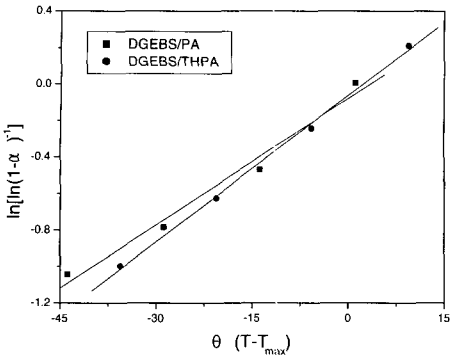

Figure 8. Plots of $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ *vs.* θ for DGEBS/anhydride systems.

Table 4. Decomposition Activation Energies (E_t) of DGEBS/Anhydride Systems

system	$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$	$\theta\,(T-T_s)$	E_t/RT_s^2	E_t (kJ/mol)
DGEBS/PA	-43.9	-1.0430	0.0231	92.0
	-28.8	-0.7831		
	-13.8	-0.4698		
	1.1	0.0057		
DGEBS/THPA	-35.6	-0.9973	0.0267	103.9
	-20.6	-0.6253		
	-5.7	-0.2448		
	9.5	0.2131		

가교 밀도가 증가하고 발달된 3차원 네트워크 구조가 형성되어 열분해 활성화 에너지가 증가하였다고 사료된다.

결 론

본 연구에서는 BPS와 ECH를 중합시켜 DGEBS 에폭시 수지를 합성하고 산무수화물계 PA와 THPA를 경화제로 사용한 DGEBS/PA와 DGEBS/THPA 시스템을 DSC와 TGA에 의한 열분석을 통하여 경화활성화 에너지 (E_a), 전환율 (α), 유리전이온도 (T_g), 열안정성 인자 및 열분해 활성화 에너지 (E_t)를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. IR, NMR 그리고 원소분석에 의해 합성한 DGEBS 에폭시 수지의 화학구조식을 확인하였다.

2. 동적 DSC로부터 구한 E_a는 DGEBS/PA계가 보다 큰 값을 나타내었으며, DGEBS/THPA계는 높은 온도에서 급격한 경화와 높은 T_g를 나타내었다. 이는 DGEBS/PA계 분자들의 상호작용이 작기 때문에 네트워크 구조를 형성하는데 높은 에너지를 요구하였기 때문이라 사료된다.

3. TGA 분석결과 IPDT는 비슷한 값을 나타내었지만 E_t와 IDT는 DGEBS/THPA계가 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 경화제의 ring strain에 의하여 DGEBS/THPA계의 가교 밀도를 증가하여 발달된 네트워크 구조를 형성하기 때문이라 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 2001년도 21C 프론티어연구개발 사업비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advanced in Chemistry Series, No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. S. J. Park, H. C. Kim, H. L. Lee, and D. H. Suh, *Macromolecules*, **34**, 7573 (2001).
3. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
4. D. J. Liaw and W. C. Shen, *Angew. Makromol. Chem.*, **199**, 171 (1992).
5. M. R. Kim, H. S. Kim, D. W. Park, and J. K. Lee, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **72**, 373 (2001).
6. K. C. Cheng, S. Y. Yu, and W. Y. Chiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2733 (2002).
7. S. Bhuniya and S. Maiti, *Eur. Polym. J.*, **38**, 195 (2002).
8. G. H. Hsiue, Y. L. Liu, and J. Tsiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1 (2000).
9. G. H. Hsiue, W. J. Wang, and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1231 (1999).
10. S. Podzimek, V. Sykora, J. Horalek, and S. Svestka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1491 (1994).
11. V. Sykora, V. Spacek, and I. Dobas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1463 (1994).
12. S. G. Shen, Y. F. Li, J. G. Gao, and H. W. Sun, *Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 558 (2001).
13. R. K. Bansal, R. K. Agarwal, and K. Keshav, *Angew. Makromol. Chem.*, **117**, 211 (1984).
14. J. K. Parekh and R. G. Patel, *Angew. Makromol. Chem.*, **227**, 1 (1995).

15. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bureau. Stand.*, **57**, 2712 (1956).
16. D. N. Waters and J. L. Paddy, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
17. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", Oxford University Press, New York, 1999.
18. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
19. K. Pielichowski, P. Czub, and J. Pielichowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 451 (1998).
20. J. G. Gao and Y. F. Li, *Polym. Int.*, **49**, 1590 (2000).
21. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
22. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).