

방사선증합에 의한 폴리술폰-아크릴산 그라프트 공중합체의 합성 및 그 금속이온 흡착특성에 관한 연구

황택성[†] · 황대성 · 이정미* · 황의환**

충남대학교 공과대학 화학공학과, *대전산업대학교 공업화학과, **국립천안공업대학 공업화학과
(1999년 3월 9일 접수)

A Study on the Synthesis of Polysulfone-Acrylic acid Graft Copolymers by Irradiation and Their Adsorption Characteristics of Metal Ions

Taek-Sung Hwang[†], Dae-Sung Hwang, Jeong-Mi Lee*, and Eui-Hwan Hwang**

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Taejeon National University of Technology, Taejeon 300-172, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Cheon-an National Technology College, Cheon-an 330-240, Korea

[†]e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received March 9, 1999)

요약: 방사선 전조사법을 이용하여 아크릴산을 polysulfone 막에 그라프트 반응시켜 PSF-g-AAc 공중합체를 합성하였다. 합성한 공중합체의 FT-IR 결과 1720, 3100 cm⁻¹ 부근에서 C=O, -OH에 대한 피크가 확인되었고, PSF-g-AAc 공중합체의 초기 열분해 온도가 250 °C에서 나타났다. 금속이온 흡착후에 공중합체의 표면은 작은 흑, 줌쌀, 뇌형태 및 스펀지 형태 등이 관찰되었고, PSF-g-AAc 공중합체의 금속이온에 대한 흡착능의 최적시간은 24시간이었으며 동일 조건하에서의 흡착능은 Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Mn²⁺의 순서로 Cu²⁺이온이 최대 흡착량을 나타내었다. 또한 PSF-g-AAc 공중합체는 10회 이상 흡착능의 변화없이 흡착재이 가능한 흡착제임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The PSF-g-AAc copolymers were synthesized by the irradiational grafting of acrylic acid onto polysulfone membrane. The synthesis of copolymer was evidenced by the bands at 1720, 3100 cm⁻¹ in the FT-IR spectrum. The initial thermal degradation temperature of PSF-g-AAc copolymers was about 250 °C. After the adsorption of metal ions on PSF-g-AAc copolymers, various types of morphology with small brain, lump and sponge shape were observed by SEM. The optimal time for the metal ion adsorption equilibrium on PSF-g-AAc copolymers was 24 hrs and their adsorption capacities increased in the order of Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Mn²⁺. The adsorption capacities of PSF-g-AAc copolymers were not varied even after more than 10 times of regeneration.

Keywords: *irradiation, grafting reaction, thermal stability, adsorption.*

서 론

최근 산업의 발달과 더불어 환경오염 문제가 사회적인 관심사로 대두되고 있다. 이러한 환경오염의 주원인은 각종 공장에서 배출되고 있는 공업폐수가 큰

요인이 되고 있어 이를 공업폐수를 효과적으로 처리하는 것이 매우 중요하다.

이러한 처리 방법으로 공장의 연소 배기 가스의 탈황, 폐수 중의 오염물질 분해제거 및 오물의 살균 등 오염된 환경을 방사선을 이용하여 정화하기 위한 연

구가 오래전부터 시작되었으며,¹ 현재 몇 개의 실용규모 내지 pilot 규모의 시험이 미국, 일본 등에서 진행 중에 있다. 이는 공해물질 발생 및 에너지 소비를 줄일 뿐 아니라 매연, 하수, 공해물질 등을 처리할 수 있고 또 고품질의 각종 제품을 생산할 수 있어서 그 응용분야도 광범위하다.²⁻⁶ 또한 이 방법은 고분자 막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하는 특징을 갖고 있기 때문에 우라늄,⁷ 중금속의 포집재료⁸ 등 기능성 고분자 물질의 제조기술, 환경 공해물질의 처리기술 등에 응용이 가능하다.

방사선 중합의 특징은 방사선의 투과력이 크고 기재 내부에 활성점이 생성되기 때문에 기재 전체가 균일하게 개질될 수 있다. 또한 방사선 조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질은 방사선이 고체중에서나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으킬 수 있는 특징이 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있다.⁹⁻¹¹

이 분야에 대한 많은 연구가 보고되고 있으며, Furlan 등은¹² chitin에 아크릴산을 그라프트시켜 Ca^{2+} 흡착에 대해 연구하였고, Lin 등은¹³ 폴라즈마를 이용하여 폴리프로필렌에 아크릴산을 그라프트시켜 중금속의 흡착거동을 보고하였다. 또한 Park 등은¹⁴ 폴리프로필렌에 스틸렌을 그라프트시켜 금속 착물을 형성시킨 후, 이온교환 반응을 통하여 전이금속 착물을 대한 암모니아 흡착거동을 확인한 바 있으나 이 분야에 대한 국내의 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 내열성, 내약품성이 있고 기계적 강도가 우수한 방향족 polysulfone (PSF) 막을 기재로 방사선 중합법에 의해 아크릴산을 그라프트시켜 이온교환능을 지닌, 폴리슬폰-아크릴산 공중합체 (PSF-g-AAc) 막을 합성하였다. 또한 이들의 구조 확인 및 최적 합성조건과 중금속 흡착성능을 시험하였다.

실 험

시 약. 본 연구에서는 기재로 Table 1과 같은 특성을 갖는 중량 1.18 g/m^2 , 두께 0.2 mm의 PSF 막을 사용하였고, 단량체인 acrylic acid (AAc)는

Table 1. Basic Properties of Polysulfone Membrane

tensile strength (kg/mm ²)	elongation (%)	water permeability (m ³ /m ² day)	pure water permeability (g/mincm ² atm)
1.36	57.5	1.15	0.080

Junsei Chemical사 제품, 금속염 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 특급의 Wako Pure Chemical사 제품, 그리고 황산은 Merck사 제품의 특급시약을 사용하였다. 그 밖의 시약은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

그라프트 반응. PSF-g-AAc 공중합체를 합성하기 위해 PSF 막을 $4 \times 5 \text{ cm}$ (약 0.5 g) 크기로 절단하여 아세톤과 증류수로 세척 전조한 후 $\text{Co}^{60} \gamma$ -ray를 4.22 KGy/hr 의 선량률로 전조사하여 라디칼을 생성시킨 후 -130°C 로 보관하여 사용하였다.

반응앰플에 물을 용매로 하고 아크릴산 단량체를 부피 퍼센트별로 혼합하여 전체 혼합용액의 부피는 100 mL 로 일정하게 하였으며, 이때 그라프트율의 증가와 단일중합체의 생성을 억제하기 위해 $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 0.2 M 의 황산을 첨가하였다.¹⁵

또한 고순도 질소가스 (99.99%)를 이용하여 10분간 치환시킨 다음 전조사한 시료를 넣고 다시 10분간 치환시켜 산소를 완전 제거후 60°C 항온조에서 3시간 동안 공중합 반응을 하였다. 그라프트 반응 후 60°C 이하의 순수로 단일 중합체 및 미반응 단량체를 완전히 제거하고 무게 감소가 없을 때까지 60°C 이하에서 감압 건조 후, 처음 시료 무게에 대한 그라프트 중합 후의 무게 차로부터 다음 식 (1)과 같이 그라프트율을 계산하였다.

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

여기서 W_o 와 W_g 는 각각 그라프트 반응 전과 반응 후의 PSF 막의 무게를 나타낸다.

분석. 그라프트 반응을 통하여 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 $4000\text{~}400 \text{ cm}^{-1}$ 에서

주사회수를 32로 하고 resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet법으로 시료/KBr=1/200의 비율로 혼합하여 사용하였다.

그라프트율에 따른 시료의 열특성 변화를 측정하기 위하여 Dupont 2100 열중량분석기를 이용하여 질소 기류 하에서 승온속도 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 상온에서 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도 범위내에서 측정하였다.

또한 PSF 막의 그라프트 반응에 따른 표면상태와 중금속 흡착후의 표면상태를 관찰하기 위하여 시편을 훌데에 붙인 뒤 Ion sputter내에서 Ion current 5 mA로 gold coating한 후 JEOL사의 JSM-840A Model 주사전자현미경으로 10000배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

이온교환용량 측정. 막의 이온교환량은 0.1 g PSF-g-AAc를 5% NaCl을 포함한 0.1 N NaOH 용액 100 mL에 넣고 24시간 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 취하여 Metrom사의 Titribo 716 전위차 적정장치를 이용하여 적정하였다. 표준용액은 0.1 N HCl 수용액을 사용하였고 다음 식 (2)에 의하여 이온교환량을 계산하였다.^{16,17}

$$\text{이온교환용량(meq/g)} = \frac{(100 \times C_{\text{NaOH}}) - 10(C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}})}{\text{막의 무게} \times \text{건조된 막}(\%) / 100} \quad (2)$$

여기서 C_{HCl} 는 염산용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨 용액의 mL수를 나타낸다.

PSF-g-AAc의 금속 흡착 실험. PSF-g-AAc 막의 Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 및 Mn^{2+} 금속이온의 흡착량을 회분식 방법으로 측정하였다. 이때 물은 질산과 묽은 암모니아수로 pH를 정한 100 ppm의 중금속이온 용액 100 mL에 PSF-g-AAc 공중합체 0.1 g을 넣고 흡착실험을 행하였다. 또한 이 용액을 150 rpm의 일정한 속도로 교반하면서 일정시간 동안 상등액을 5 mL 분취한 후 각 금속이온의 흡착량의 변화를 ICP-AES (Plasma 8440 Labtam)로 정량하였다.

PSF-g-AAc의 내구성 실험. 중금속 흡착실험이 끝난 PSF-g-AAc 공중합체를 0.1 N 황산으로 24시간동안 탈착시킨 다음, 중류수로 중성이 될 때까지 세척하여 건조하였다. 위와 같은 흡탈착 실험을 10회까지 반복하여 PSF-g-AAc 막의 중금속 흡착에 대한 내구성을 검토하였다.

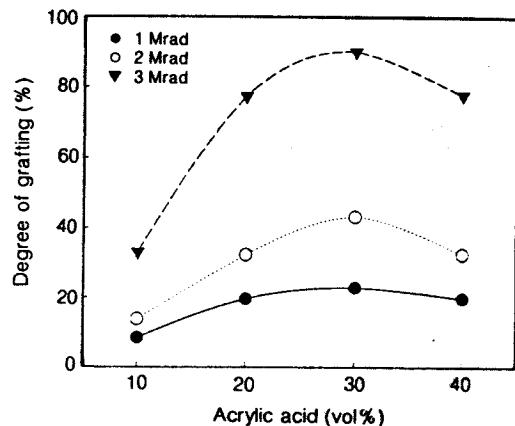


Figure 1. Relationship between degree of grafting and acrylic acid concentration at different total dose.

결과 및 고찰

PSF-g-AAc 공중합 반응. 총선량 1, 2, 3 Mrad로 전조사한 PSF 막을 반응온도 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 그라프트 반응시켜 합성한 막의 아크릴산 단량체의 농도에 대한 그라프트율을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 그라프트율은 총선량과 아크릴산 단량체의 농도가 30 vol % 까지 증가함에 따라 증가하였으며 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 아크릴산 단량체의 농도가 낮을 때는 아크릴산 단량체와 용매인 물에 의해 PSF막이 팽윤되어 그라프트 반응이 우선적으로 일어나거나 그라프트율이 증가하였으나, 그 이상의 농도가 되면 반응물내의 단량체 라디칼이 서로 반응하여 단일중합체의 생성이 촉진될 뿐만 아니라 성장하고 있는 그라프트 고분자의 라디칼간의 충돌이 쉽게 일어나고 따라서 정지반응이 우선적으로 진행되기 때문인 것으로 사료되었다.

FT-IR 스펙트럼 분석. PSF 막에 아크릴산 단량체를 그라프트시킨 후 반응전후의 구조변화를 확인하기 위하여 측정한 대표적인 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 기재인 PSF 막의 경우 매팅기의 C-H 신축진동 흡수밴드가 2950 cm^{-1} 부근에서 나타나고, 벤젠고리에 의한 신축진동과 굽힘진동 피크가 각각 3070 cm^{-1} 및 1580 cm^{-1} , 그리

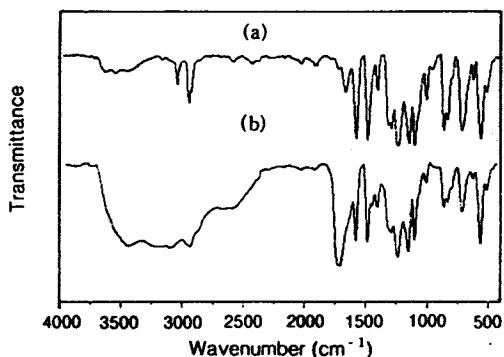


Figure 2. FT-IR spectra of polymers. (a) PSF membrane and (b) PSF-g-AAc copolymer (degree of grafting : 89.9%).

고 PSF 막의 특성파크인 SO₂의 이중결합에 의한 흡수밴드가 1300 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보아 PSF 구조를 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 (a)를 방사선 조사하고 아크릴산을 그라프트 반응시킨 후 이들의 합성 유무를 확인한 결과 PSF 기재에서 나타나지 않았던 아크릴산의 특성파크인 C=O 흡수밴드가 1720 cm⁻¹ 부근에서 나타나고, 3100 cm⁻¹ 부근에서 -OH에 의한 흡수밴드가 넓게 나타나는 것으로 보아 PSF 막에 아크릴산 단량체가 그라프트 증합이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

열분석. 그라프트율에 따른 PSF-g-AAc 막의 열적 성질을 알아보기 위한 TGA곡선을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 기재인 PSF 막의 경우 초기 열분해가 420 °C부근에서 일어났으며, PSF-g-AAc 공중합체는 그라프트율의 변화에 상관 없이 초기온도가 250 °C로 비슷하게 나타났다. 또한 중량손실이 두 단계로 진행되었는데 첫 번째 단계인 250 °C의 분해는 작용기로 도입된 폴리아크릴산의 분해에 의해 나타난 것으로 생각되며, 420 °C부근에서 나타난 두 번째 단계는 주사슬의 분해가 일어난 것으로 판단되었다.

주사현미경 관찰. PSF 막의 표면 구조 변화를 관찰하기 위하여 그라프트 반응전후, 흡착후의 막의 SEM 사진을 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4는 그라프트 반응전과 후의 PSF 막의 SEM 사진으로 반응후의 표면에서는 반응전의 시료 표면에

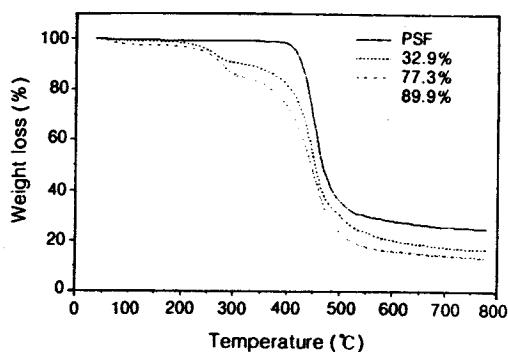
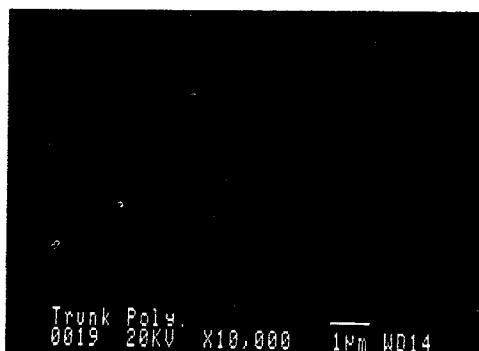
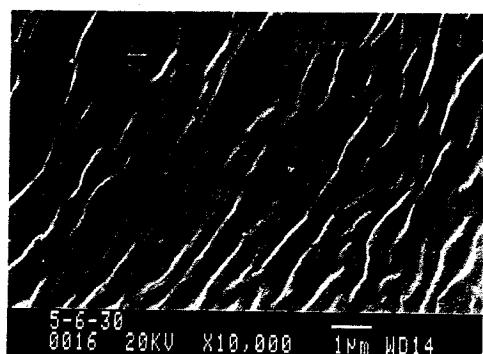


Figure 3. TGA curves of PSF-g-AAc copolymers with different degree of grafting.



(a) PSF membrane



(b) PSF-g-AAc copolymer

Figure 4. SEM photographs of PSF membrane before and after grafting reaction.

서 나타나지 않았던 주름이 형성되어 표면적이 넓게 나타났다.

또한 Fig. 5는 PSF-g-AAc 공중합체에 중금속을

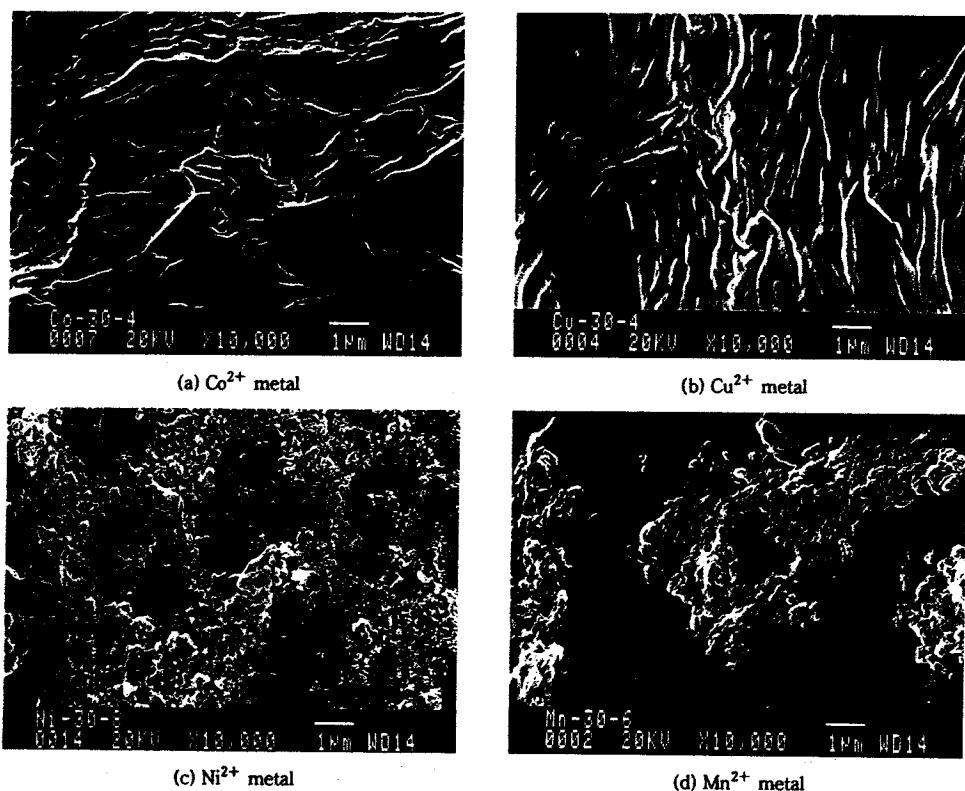


Figure 5. SEM photographs of PSF-g-AAc copolymers membranes after adsorption of metal ions.

흡착시킨 후의 표면을 SEM 관찰한 것으로 주름과 혹의 형태가 관찰되었는데 Engelken 등에¹⁸ 의하면 공중합체에 금속이온이 흡착되었을 경우, 전자주사 현미경으로 관찰해 보면 작은 혹, 스펀지 또는 뇌형태, 원주 그리고 침상 형태 등이 나타난다고 보고된 바 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전이금속중의 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 및 Mn^{2+} 이 흡착된 공중합체는 흡착전의 막과 비교해 보면 Cu^{2+} 과 Co^{2+} 는 뇌조직 형태와 스펀지 모양으로 변화되고, Ni^{2+} 과 Mn^{2+} 은 좁쌀알과 같은 작은 조직들이 분포되어 있음을 관찰 할 수 있는데, 이들 사실로부터 Engelken 등에 의해 밝혀진 사실과 잘 일치함을 알 수 있었다.

이온교환용량과 이온금속 흡착능. 아크릴산 단량체의 농도변화와 그라프트율에 따른 PSF-g-AAc 공중합체막의 이온교환 용량값을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 그라프트율이 증가할

Table 2. Ion Exchange Capacities of PSF-g-AAc Copolymers with a Variety of Acrylic Acid Concentration

AAc concentration	10 vol%	20 vol%	30 vol%
degree of grafting	32.9	77.3	89.9
capacity (meq/g)	1.176	7.330	8.762

수록 이온교환용량도 비례적으로 증가하였으며 아크릴산 단량체의 농도가 30 vol%일 때 8.762 meq/g 으로 최대값을 나타내었다. 또한 PSF-g-AAc 공중합체의 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 및 Mn^{2+} 금속이온들에 대한 흡착능을 그라프트율, 흡착 시간, pH 변화에 따라 알아본 결과는 다음과 같다.

Fig. 6은 그라프트율에 따라 흡착시간 24시간, pH=6에서 금속이온의 흡착량을 알아본 것으로 모든 금속원소에서 그라프트율이 증가할수록 금속 흡착 능이 증가함을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 이온 교환용량의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

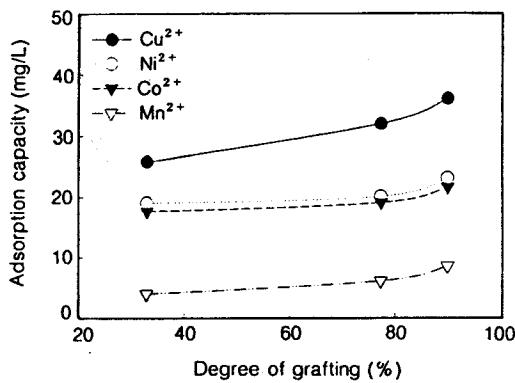


Figure 6. Adsorption capacities of metals according to degree of grafting(pH=6, time : 24 hrs).

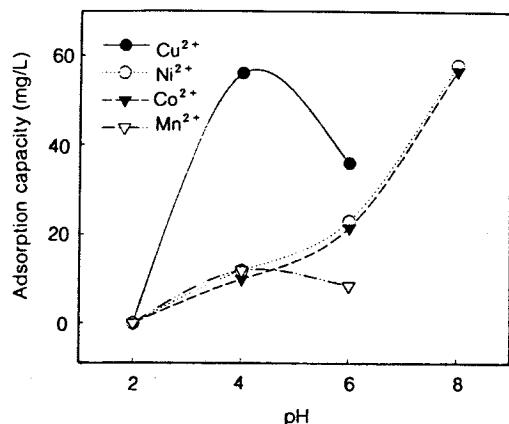


Figure 8. Adsorption capacities of metals according to pH(time : 24 hrs, degree of grafting : 89.9%).

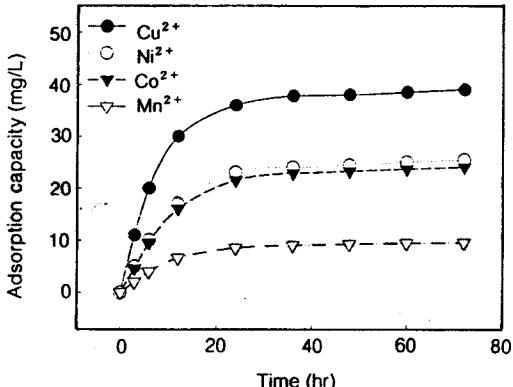


Figure 7. Adsorption capacities of metals according to soaking time(pH=6, degree of grafting : 89.9%).

Fig. 7은 pH=6, 그라프트율이 89.9%에서 흡착 시간에 따른 금속이온의 흡착량을 알아본 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 금속원소에서의 흡착능은 흡착시간이 경과함에 따라 증가하였는데 특히 24시간까지의 금속이온에 대한 흡착능은 급격히 증가하였고, 그 이후 시간에서는 흡착시간의 변화에 따라 약간의 증가는 있으나 거의 일정한 값을 유지하였다. 따라서 본 연구에서 금속이온의 최적 흡착시간은 24시간임을 확인하였다. 또한 Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ 및 Mn²⁺ 이온에 대한 흡착능의 실험 결과, 동일한 조건 하에서 시간에 따른 흡착량의 변화는 거의 유사하게 나타났으며, 24시간에서의 금속이온의 종류에 따른 흡착량은 Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺>Mn²⁺의 순서로 나

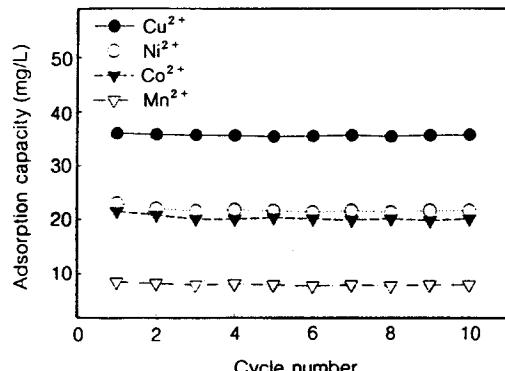


Figure 9. Adsorption capacities of PSF-g-AAc copolymers with regeneration frequency (degree of grafting : 89.9%, time : 24 hrs, pH=6).

되었다. 이는 일반적인 이온교환 순서에서 같은 원자가의 경우 원자번호가 증가함에 따라 흡착능이 증가한다는 사실과 일치하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 그라프트율이 89.9%, 흡착시간 24시간에서 흡착에 대한 pH의 영향을 알아본 것이다. Cu²⁺와 Mn²⁺의 경우 pH=4에서 각각 56 mg/L, 12 mg/L로 가장 높은 흡착능을 나타내었고, Co²⁺와 Ni²⁺의 경우 pH=8에서 각각 58 mg/L, 56.7 mg/L로, pH가 증가함에 따라 흡착능도 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 pH가 증가함에 따라 용액중에 존재하는 H⁺의 수가 감소하여 이온교환 평형에서 PSF-g-AAc 공중합체가 금속을 흡착하려는 쪽으로

평형이 이동하여 흡착을 증가시켜 주는 것으로 판단되며, Cu^{2+} 와 Mn^{2+} 의 경우 $\text{pH}=6$ 이상에서 금속과 리간드간의 결합보다 친화성이 형성되는 속도가 빠르기 때문에 흡착량이 감소한 것으로 판단되었다.

Fig. 9는 그라프트율이 89.9%, 흡착시간 24시간, $\text{pH}=6$ 등의 동일한 조건에서 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 및 Mn^{2+} 중금속에 대한 흡착과 탈착을 10회 반복한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 10회까지 흡탈착을 반복하여도 중금속에 대한 흡착능은 거의 변하지 않았으며, 기계적 강도도 초기 PSF-g-AAc 공중합체와 거의 동일하였다. 따라서 본 연구에서 제조한 PSF-g-AAc 공중합체는 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 및 Mn^{2+} 중금속 이온에 대한 흡착제로 적합함을 알 수 있었다.

결 론

방사선 전조사법으로 PSF-g-AAc 공중합체를 합성하고, 이들의 중금속이온 흡착특성을 실험한 결론은 다음과 같다.

1. 전조사한 PSF 막에 아크릴산 단량체를 그라프트 반응시켰을 때 그라프트율은 아크릴산 단량체의 농도가 30 vol% 까지 증가하였으며 그 이상에서는 감소하였다.

2. PSF-g-AAc 공중합체들의 초기 열분해 온도가 250 °C에서 비슷하게 나타났으며, 중량손실은 아크릴산의 분해와 주사슬의 분해 단계로, 두 단계에 의해 나타나고 있음을 확인하였다.

3. PSF-g-AAc 공중합체에 금속이온을 흡착시킨 PSF-g-AAc 공중합체의 표면구조를 관찰한 결과 공중합체의 표면에 작은 조직, 줄모양, 뇌형태 및 스펀지 형태 등이 나타났다.

4. PSF-g-AAc 공중합체의 금속이온에 대한 흡착능의 변화를 알아본 결과 그라프트율이 증가할수록 흡착능은 증가하였으며, 최적 흡착시간은 24시간이었다. Cu^{2+} 와 Mn^{2+} 는 $\text{pH}=4$ 에서 가장 높은 흡착능을 나타내었으며, Ni^{2+} , Co^{2+} 의 경우 pH 에 따라 흡착능이 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 동일 조건하에서 흡착능은 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$

의 순서로 Cu^{2+} 이 최대 흡착량을 나타내었으며, 최소 10회이상 흡탈착이 가능한 흡착제임이 판명되었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 핵심연구과제 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. C. Pyun and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **12**, 389 (1988).
2. G. G. A. Bohm, M. Detrano, D. S. Pearson, and D. R. Carter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3193 (1997).
3. T. N. Bowmer, D. D. Davis, T. K. Kwei, and W. I. Vroom, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3669 (1981).
4. M. Okamura and T. Seguchi, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2**, 171 (1992).
5. H. Iwata, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and I. Ishigaki, *Biotech Progress*, **7**, 412 (1991).
6. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *Polymer(Korea)*, **22**, 39 (1998).
7. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
8. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Frusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221 (1991).
9. T. Sugo and K. Saito, *Membrane*, **13**, 272 (1988).
10. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Jpn.*, **12**, 1792 (1986).
11. T. Sugo and K. Saito *Membrane*, **71**, 58 (1990).
12. L. Furlan, V. T. de Favere, and M. C. M. Laranjeira, *Polymer*, **37**, 843 (1996).
13. W. Lin and Y. L. Hsieh, *J. Polym. Sci.*, **35**, 631 (1997).
14. J. S. Park, Y. C. Nho, and Y. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **21**, 701 (1997).
15. O. H. Kwon, Y. C. Nho, and H. S. Yang, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 934 (1997).
16. D. W. Kim, K. S. Kim, and H. S. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 60 (1986).
17. H. Y. Song, *Polymer(Korea)*, **18**, 293 (1994).
18. R. D. Engelken and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, **32**, 568 (1985).