

양성전해질 고정막의 제조 및 그것의 금속이온 흡착 특성

최혁준·박상진*·김민†

동국대학교 안전환경시스템공학과, *동국대학교 화학생명공학과
(2010년 6월 11일 접수, 2010년 6월 21일 수정, 2010년 6월 21일 채택)

Preparation of Ampholyte Grafted Hollow-fiber Membrane and Its Adsorption Characteristic on Metallic Ions

Hyuk Jun Choi, Sang Jin Park*, and Min Kim†

Department of safety environmental system engineering, Dongguk University, Gyeongju 780-714, Korea

*Department of Chemical and Biochemical engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received June 11, 2010, Revised June 21, 2010, Accepted June 21, 2010)

요약: 본 연구는 양성전해질막의 금속이온 특성을 조사하기 위하여 Taurine (TAU)막을 제조하였다. 제조방법으로는 방사선조사법에 의한 Glycidyl methacrylate (GMA)의 중공사막 표면위에 고정시키고, 이후 Taurine의 염기성 부분인 -NH₂ 기(amine function)와 GMA의 glycidyl의 개환 반응을 통하여 안정된 막을 형성하도록 하였다. 한편 TAU막과 비교를 위해 GMA가 고정된 중공사 막에 Sodium sulfite로 화학적 결합을 형성 SS막을 제조하였다. 이렇게 제조된 TAU막의 타우린 밀도가 높아져도 투과유속은 0.9 m/h로 변화 없으나, SS막은 술폰산기의 밀도가 높아짐에 따라 투과유속이 급격히 감소하는 것을 나타내었다. 타우린 밀도가 0.8 mmol/g인 막을 사용한 결과 금속이온의량은 Cu > Cd > Mg > Sb > Pb의 순으로 나타내었다. 전반적으로 타우린막은 전하율과 밀도의 증가에 따라 많은 양의 금속이온 흡착과 높은 투과유속을 나타내었다.

Abstract: This paper presents the synthesis of ampholyte immobilized hollow-fiber membranes and adsorption characteristic of metallic ions. This is prepared by radiation induced grafting polymerization of an epoxy group containing Glycidyl methacrylate (GMA) onto an existing polyethylene porous hollow-fiber membrane. Ampholyte ion-exchanged alkalic group, -NH₂ (amine function) of Taurine (TAU) is reacted with glycidyl of GMA for the synthesis of stable membrane. However, Sodium sulfite (SS) membrane is also prepared by making chemical bonds with GMA of porous hollow-fiber membrane for the comparison of adsorption characteristic of metallic ions. These are called as TAU and SS membranes, respectively. It is shown that TAU membrane shows a steady flux, 0.9 m/h regardless of the density of TAU, while the flux of SS membrane decreases rapidly as the density of SO₃H group increases. SS membrane showed a negligible flux. TAU membrane with the density 0.8 mmol/g shows the amount of metallic ions adsorbed in the following order, Cu > Cd > Mg > Sb > Pb. In general, TAU membrane with high density and reaction time showed the high amount of metallic ions adsorbed and flux.

Keywords: hollow-fiber membrane, radiation induced grafting polymerization, taurine, sodium sulfite, metallic ion adsorbed

1. 서론

오늘날 현대사회는 산업이 발전하면서 경제를 성장시키고 좋은 질의 삶을 가질 수 있게 되었지만, 대기와 수질, 토양의 오염문제와 지구온난화에 의한 기상이변,

오존층 감소 등 여러 가지 부정적인 영향을 주고 있다. 그 중 수질에 의한 피해는 오염물질이 수계를 따라 확산될 뿐 아니라 먹이사슬에 통해 전달되어지면서 그 피해가 광범위하게 미친다. 금속이온에 의한 수질오염은 용존되어있는 상태에서 사람에게 음용되어 인체 기능을 조절하는 각종 호르몬이나 효소 등 단백질을 파괴하고 중금속 중독이 되면 신체기능이 저하되어 신경마비

†주저자(e-mail: kimmin@dongguk.ac.kr)

와 사지마비, DNA변형에 의한 암 등 무서운 질병을 일으킨다. 따라서 환경오염의 문제가 되는 유해 물질의 제거에 대한 제조된 소재의 각종 특성을 이용한 연구가 필요하다.

지금까지 연구되어온 용존 상태의 물질을 회수하기 위한 분리소재로서 물리적인 흡착제, 양이온교환수지 또는 음이온교환수지, 그리고 이온을 교환하는 이온교환수지와 다르게 착화합물을 형성하는 킬레이트수지 등이 쓰이고 있다[1,2]. 이온교환수지는 특정 유기물뿐만 아니라 금속의 제거에 있어서도 선택성이 우수하기 때문에 수 처리와 같은 저가공정은 물론 금이나 백금과 같은 고가금속의 정제 및 약품처리와 같은 고가공정에 걸쳐 여러 분야에서 적용되고 있다. 또한, 화학공장의 산 폐수나 생활하수에서 발생하는 질산성 질소제거와 황산화물, 질소산화물 등으로 오염된 수질을 개선하기 위해 이온교환수지가 이용된다[3,4].

이러한 용존 상태의 물질을 회수하기 위한 분리소재로서 물리적인 흡착제, 양이온교환수지 또는 음이온교환수지가 폭넓게 활용되고 있다[5]. 방사선 그래프트를 이용한 이온교환수지로 양이온교환막은 금속이온을 흡착한다[6]. 양이온교환막의 경우 금속이온의 제거에 있어서 선택성도 우수하고 그 흡착능이 일정하게 유지되며 흡착특성도 뛰어난 장점을 가지나 칼럼 조작이 어렵고 그래프트 체인의 반발력과 다중흡착으로 인해 투과 유속이 느리고 수명이 짧은 단점을 가지고 있다[7,8]. 방사선 그래프트 중합법을 이용한 Taurine (TAU) 막은 Miyoshi 등에 의해 이미 Lysozyme 등의 흡착 및 분리는 연구되어 왔다[9].

양성전해질(ampholyte)이란 수용액 중에서 산성과 염기성 양쪽의 성질을 나타내는 물질을 말하며 모든 아미노산은 양성전해질이다. α-아미노산은 수용액에서 양전기와 음전기를 가진 양성이온형을 하고 있으며 외부에서 산을 가하면 염기(양성자 수용체)로 작용하고 염기를 가하면 산(양성자 공여체)으로 작용한다. 이것을 이온교환기로 도입하면 금속이온을 흡착시키고 이온교환속도를 빠르게 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이온교환막의 투과유속의 한계점을 극복하고 유해 환경물질을 제거하기 위해, 방사선 그래프트 중합법을 적용하여 다공성 중공사막에 전자선을 조사시킨 후 GMA를 그래프트 중합하여 양성 전해질인 타우린을 막에 합성하여 금속이온 흡착특성을 검토하였다.

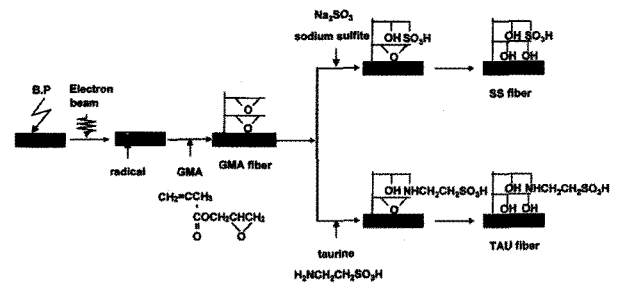


Fig. 1. Preparation scheme of hollow fiber membrane.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

기재(base polymer)는 Asahi Chemical Industry Co.로부터 내경 2 mm, 외경 3 mm, pore size 0.34 μm, 공극율 70%, 비표면적이 14.0 m²/g인 폴리에틸렌 다공성 중공사 정밀 여과 막을 사용하였다. 양성전해질 교환 반응에 사용된 시약으로는 Taurine (TAU: C₂H₇NO₃S)을 사용하였고, SS막에 사용되는 시약으로는 Sodium Sulfite (Na₂SO₃ · 7H₂O)을 사용하였고, 이온교환기 도입 반응 후 남아있는 glycididyl기를 제거하기 위하여 0.5 M 황산(H₂SO₄)을 사용하였다[10]. 금속이온 시약은 Kanto Chemical사 제품을 사용하였다. 그 외의 다른 시약은 특급이나 그 이상의 등급의 것을 사용하였다.

양성전해질이 도입된 막의 이미지를 관찰하기 위해서 SEM (Philips, Model XL-30S-FEG)을 이용하였다. 기체는 건조된 상태에서 8,000배를 확대하였다. 금속이온 분석은 원자흡수분광광도계(Model AA-6200, shimadzu)로 분석하였다.

2.2. 막의 합성

양성 전해질 및 술폰산기의 중공사막으로서의 도입 과정은 Fig. 1에 도해하였다.

도입과정은 그림에 도해된 바와 같이 (1) 기재 막에 전자선 조사, (2) GMA의 그래프트 중합반응, (3) 이온교환기의 도입반응으로 진행하여 제조되었다.

2.2.1. 방사선 그래프트 중합법

길이 10 cm의 중공사막을 질소 분위기 하에서 전자선을 200 KGy 조사하여 라디칼을 발생시킨 후, 10 v/v% GMA-methanol 용액에 넣고 소정시간 반응시켜 그래프트 중합을 하였다.

그 후 메탄올로 막을 세척하고 진공 건조하여 중량을 측정하였다. 이때 얻어진 GMA 그래프트 중합막을 GMA 막이라 하고, 그래프트율(degree of grafting, dg)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{degree of grafting} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100[\%] \quad (1)$$

여기서 W_0 , W_1 은 각각 기재, 그래프트 중합 후의 막의 중량을 나타낸다.

2.2.2. 양성전해질막의 합성

GMA 그래프트 중합막에 양성전해질을 가진 타우린을 도입하기 위하여 0.1 M NaOH와 dioxane 수용액 50/50 v/v%에 0.4 M Taurine을 소정 시간 반응하였다. 이렇게 얻어진 막과 GMA막에 술폰산기를 도입하기 위해 Sodium Sulfite/Isopropyl Alcohol/Water = 10/15/75의 무게비의 혼합액에 353 K에서 소정시간 반응시킨다. 두 가지의 막을 0.5 M 황산수용액에 투입하여 353 K에서 소정시간 반응하여, 그래프트 체인 중에 남아있는 glycididyl기를 디올기로 변환시킨다. 여기서 양성전해질 Taurine이 도입된 막을 TAU막, 술폰산기가 도입된 막을 SS막으로 칭한다. 이 때 얻어진 막을 진공 건조 후 무게 변화로부터 이온교환기의 용량과 전하율은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Density} = (W_2 - W_1) / W_2 M_2 \times 1000 [\text{mmol/g}] \quad (2)$$

$$\text{Conversion} = M_1 (W_2 - W_1) / M_2 (W_1 - W_0) \times 100[\%] \quad (3)$$

여기서 W_0 , W_1 , W_2 는 기재, GMA막, 이온교환막의 무게를 나타내고, M_1 , M_2 는 각각 GMA와 반응에 사용된 이온교환기의 분자량을 나타낸다.

이렇게 제조된 기재 및 막들의 이미지는 Scanning Electronic Microscopy (SEM)을 이용하여 8,000배율로 확대하여 관찰하였다.

2.3. 막의 투과특성

TAU막과 SS막의 투과특성을 조사하기 위하여 Fig. 2에 나타난 실험 장치를 사용하였다. 길이 10 cm의 중공사막을 U자형으로 하여 물을 0.1 MPa의 압력으로 막의 내면에서 외면으로 투과시켰으며, 정해진 시간 내에 투과한 물의 체적을 측정하여 막 내면을 기준으로 투과

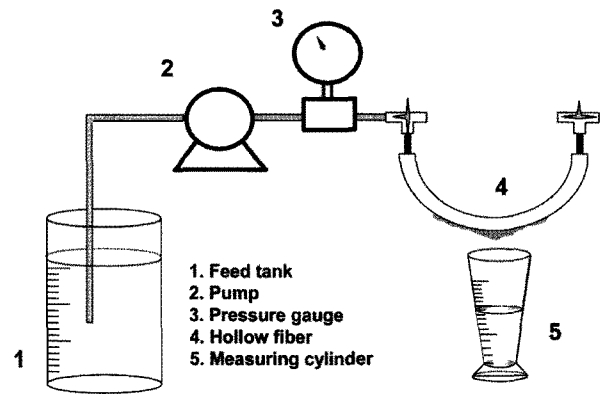


Fig. 2. Experimental apparatus.

유속을 계산하였다.

$$\text{Flux} = (360 \times Q) / (\pi \times D_0 \times L \times T) [\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}] \quad (4)$$

여기서 Q , D_0 , L , T 는 각각 투과한 물의 양, 막의 내경, 길이, 투과시간을 나타낸다.

2.4. 막의 금속이온 흡착특성

TAU막의 금속이온 흡착특성을 투과법에 의해 측정하였다. 일정한 압력으로 금속이온 용액을 투과시켜, 투과해 나온 용액을 원자흡광분광계를 이용하여 농도를 측정하였다. 농도로부터 금속이온의 흡착량을 계산한다. TAU막에 대한 금속이온의 흡착량 Q 는 다음과 같이 계산하였다.

$$Q = \int_0^{V_e} (C_0 - C) dV / W [\text{mg/g}] \quad (5)$$

여기서 C_0 와 C 는 각각 유입, 유출되는 금속이온의 농도를 나타내며, V 는 유출량, V_e 는 C 가 C_0 에 도달하였을 때의 유출량, W 는 건조된 막의 중량을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양성전해질막의 합성

Fig. 3은 막의 기재와 GMA와 TAU막과 SS막이 도입됨에 따라 건조된 상태의 단면을 8,000배 확대하여 나타낸 사진이다. 사진의 밝은 곳은 기재의 matrix부분이고 어두운 부분은 막의 기공 부분을 나타낸다. 물이 이 기공부분을 통과하면서 막의 투과 유속을 결정하게

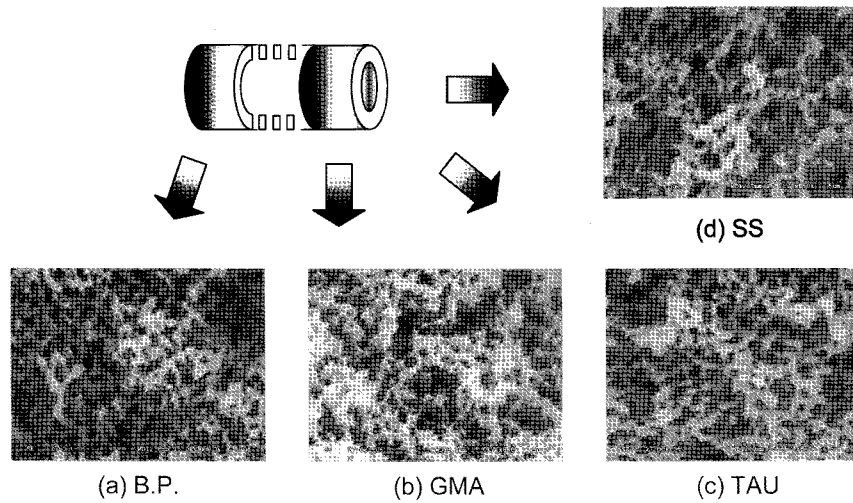


Fig. 3. SEM images of hollow fiber membranes.

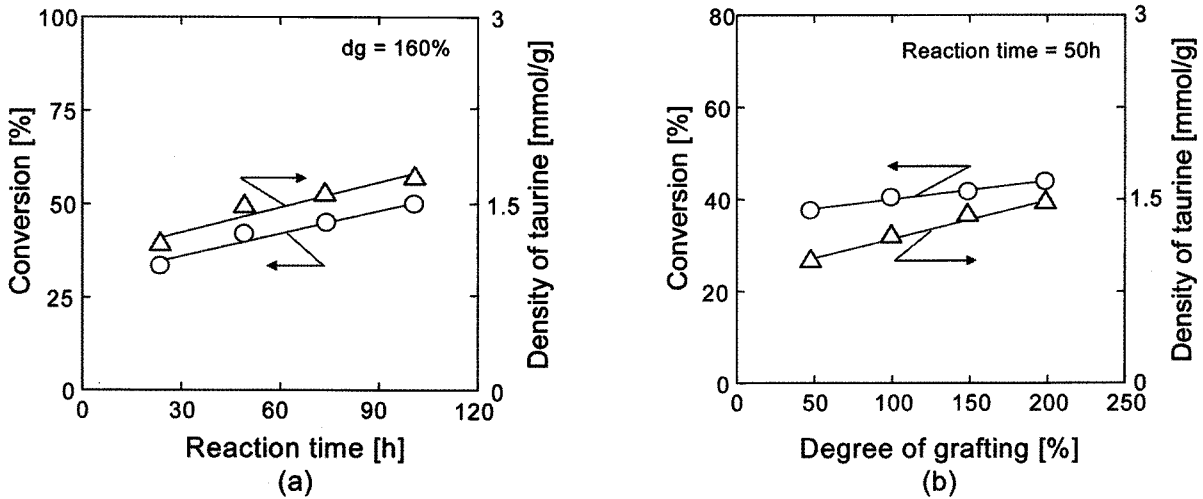


Fig. 4. Conversion of TAU membrane as a function of (a) reaction time and (b) degree of grafting.

된다. 이온교환기가 도입되었다 할지라도 건조 상태의 막에서는 pore size를 포함한 물리적인 변화가 거의 없음을 보여주고 있다.

GMA 그래프트율 160%의 다공성 중공사막을 사용하여 Taurine 도입반응에 있어서 반응시간에 따른 전화율과 밀도의 변화 관계를 Fig. 4(a)에 그래프트율에 따른 전화율과 밀도의 변화 관계를 Fig. 4(b)에 나타내었다. SS 도입반응에 있어서 반응시간에 따른 전화율과 밀도의 변화 관계를 Fig. 5(a)에 그래프트율에 따른 전화율과 밀도의 변화 관계를 Fig. 5(b)에 나타내었다. TAU막과 SS막은 반응시간에 따라 전화율과 밀도가 증가하고, 또한 그래프트율이 증가할수록 전화율과 밀도

도 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, 반응시간을 조정하여 각종 밀도가 다른 막을 얻을 수 있다.

다공성 중공사막에 전자선 조사를 하여 라디칼을 생성시킨 후 그래프트 중합에 의해 그래프트 체인을 성장시킨다[11]. 이 그래프트 체인에 이온교환기를 화학적으로 부여한 후 막의 물성변화를 SEM 사진을 통해 나타내었다.

3.2. 양성전해질막의 투과특성

TAU막과 SS막의 밀도에 따른 물의 투과유속의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 TAU막의 타우린 밀도가 증가하여도 0.9 m/h로 투과유속은 일정하지만, SS막

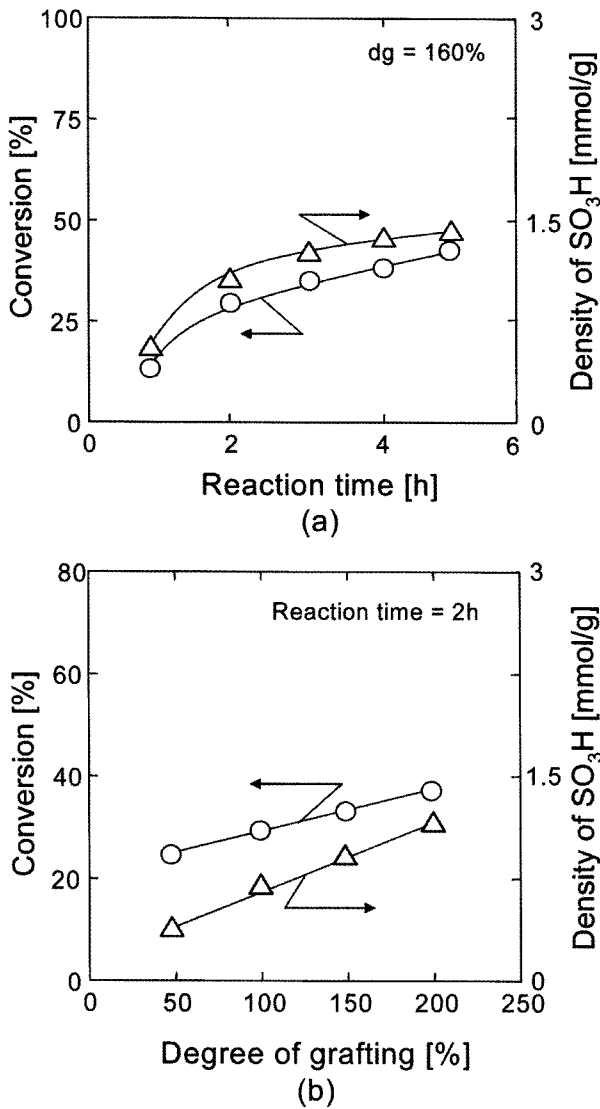


Fig. 5. Conversion of SS membrane as a function of (a) reaction time and (b) degree of grafting.

의 술폰산기 밀도가 0.3 mmol/g일 때 투과유속은 0.38 m/h, 0.5 mmol/g일 때 0.02 m/h, 0.7 mmol/g일 때 투과유속은 0.009 m/h, 0.9 mmol/g일 때 0.004 m/h로 투과유속이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 세공 표면부의 pore의 유효 직경이 감소하기 때문이며, 투과유속으로부터 Hagen-Poiseuille 식[12]을 이용하여 도입됨에 따라 pore의 유효직경 변화를 측정할 수 있다.

$$F/F_p \cdot w = (n/n_0)(r/r_0)^4(D_0/D) \quad (6)$$

여기서 첨자 p·w, o는 순수와 기재를 나타낸다. F, n,

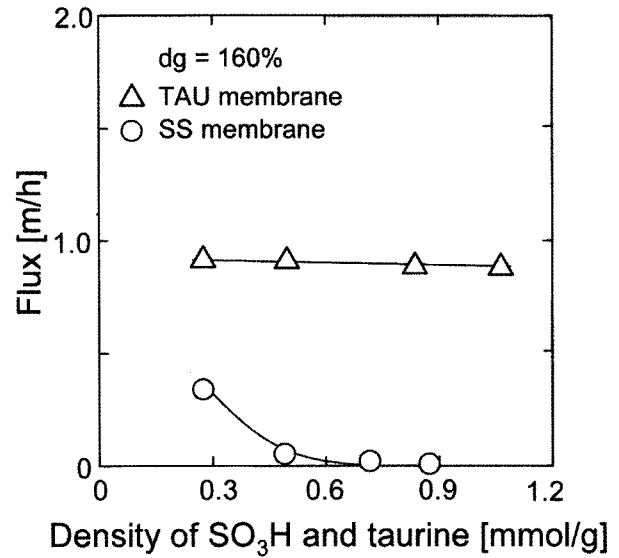


Fig. 6. Flux as a function of density.

r, D는 각각 투과유속, pore의 수, pore의 유효직경, 막의 내경을 나타낸다. 술폰산기 밀도가 0.3 mmol/g인 SS막은 pore의 유효 직경이 0.34 μm에서 0.13 μm로 감소하였고, 타우린 밀도가 0.3 mmol/g인 TAU막은 유효직경이 0.28 μm로 감소하였다. 술폰산기 밀도가 0.5 mmol/g인 SS막은 투과유속이 거의 0에 가까웠다. 술폰산기가 도입됨에 따라 유효직경이 감소하고 그 결과 투과유속이 거의 나타나지 않았다.

3.3. 양성전해질막의 금속이온 흡착특성

5 ppm의 Cu이온 용액을 TAU막의 내면으로부터 외면으로 투과시킨 다음 얻어진 Break through curve (BTC) 곡선과 투과유속을 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 횡축은 무차원화시킨 Dimensionless effluent volume (DEV)과 종축은 막에서 투과되어 나온 용액의 농도를 공급액의 농도(초기농도)로 나눈 값이다.

$$DEV = (effluent\ volume) / (membrane\ volume) \quad (7)$$

$$C/C_0 = (effluent\ volume) / (membrane\ volume) \quad (8)$$

그래프트율이 160%인 막을 사용하여 도입한 TAU막의 밀도가 0.21 mmol/g의 투과유속은 0.9 m/h, Cu이온의 흡착량은 0.49 mg/g으로 나타났다.

압력변화에 따른 BTC를 Fig. 8에 나타내었다. 압력을 0.05~0.15 MPa로 변화시켰고 동일한 막을 사용하

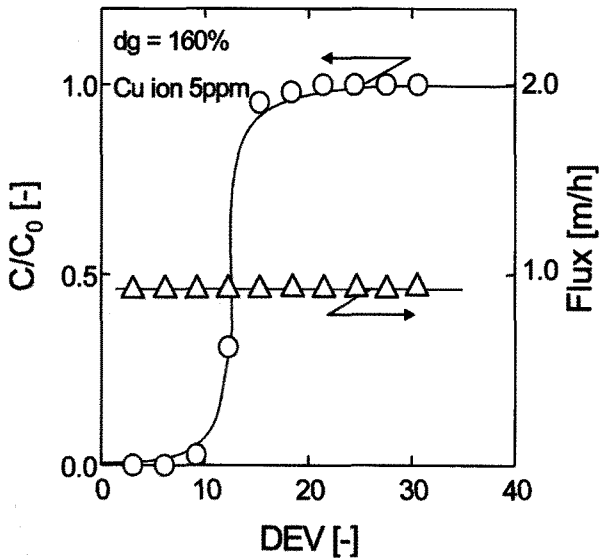


Fig. 7. Breakthrough curve and flux of TAU membrane.

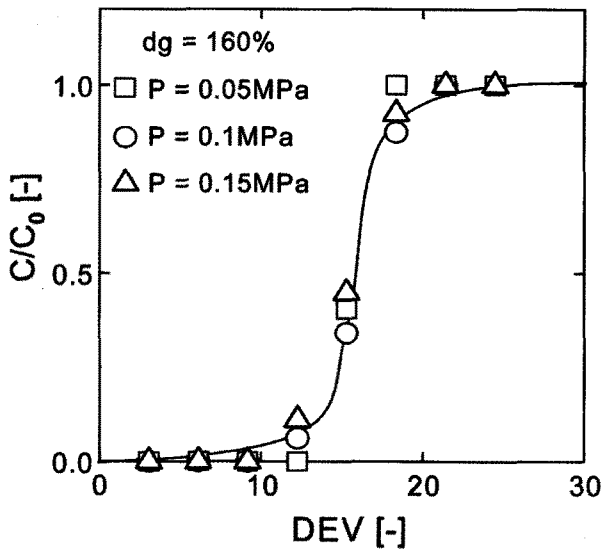


Fig. 8. Behavior of breakthrough curves on various pressure.

였다. TAU막은 압력의 변화에도 거의 일정한 파과곡선을 나타내었다. Li 등은 Iminodiacetate (IDA)막의 압력 변화에 파과곡선은 크게 차이 나지 않았다[13]. 또한 Shinano 등은 Sulfopropyl (SP) 막의 압력변화에 따른 파과곡선도 크게 차이 나지 않았다[14]. 이것은 압력의 차이가 남에도 불구하고 흡착량에 크게 차이가 나지 않는 것으로 압력은 크게 영향을 미치지 못하며, 방사선 그래프트를 이용하여 제작한 막은 금속이온에 대한 물질 이동 저항을 무시할 수 있음을 의미한다는 그들의

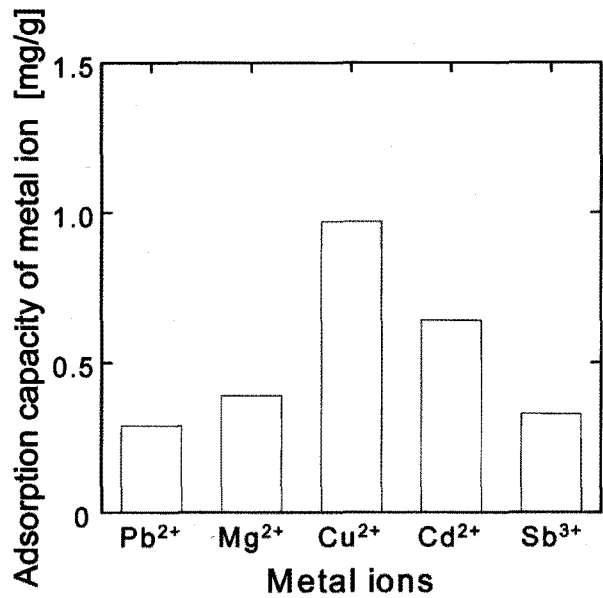


Fig. 9. Adsorptive amount on various metal ions.

결론[13,14]과 일치하고 있다.

각종 금속이온의 흡착용량에 대해 조사한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그래프트율 160% 타우린 밀도가 0.8 mmol/g인 TAU막을 사용하여 0.1 MPa의 압력에서 금속이온의 용량은 Cu > Cd > Mg > Sb > Pb의 순으로 나타내었다. 이후 금속이온 실험은 Cu이온을 이용하였다. 정금연 등은 그래프트율 200% 술폰산기 밀도가 0.4 mmol/g인 SS막을 사용하여 금속이온의 용량은 Pb > Cd > Cu 순으로 나타내었다[15].

그래프트율에 따른 Cu이온의 흡착량 관계와 투과유속을 Fig. 10에 나타내었다. 그래프트율에 따라 Cu이온의 흡착량은 증가하고, 투과유속은 조금씩 감소되고 있으나 높은 투과유속을 나타내었다. 전화율에 따른 Cu이온의 흡착량 관계와 투과유속을 Fig. 11에 나타내었다. 전화율의 증가에 따라 Cu이온의 흡착량은 증가하고, 투과유속은 0.9 m/h로 일정하게 유지되고 있다. 타우린 밀도에 따른 Cu이온의 흡착량 관계와 투과유속을 Fig. 12에 나타내었다. 타우린 밀도가 증가함에 따라 Cu이온의 흡착량은 증가하고, 투과유속은 0.9 m/h로 일정하게 유지되고 있다. TAU막은 금속이온을 흡착하면서 높은 투과유속을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속이온을 흡착시키고 여과특성을

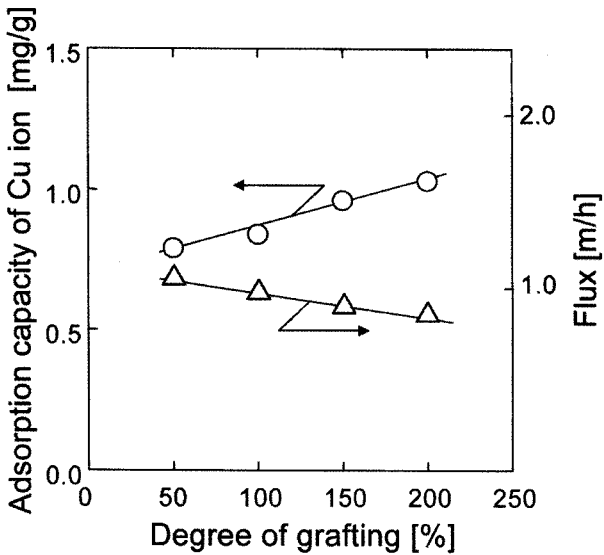


Fig. 10. Adsorptive capacity (Cu ions) and flux as a function of grafting amount.

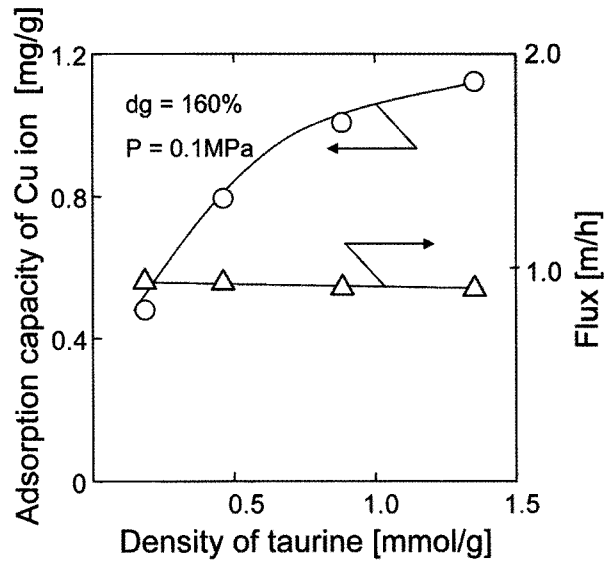


Fig. 12. Adsorptive capacity (Cu ions) and flux of as a function of density.

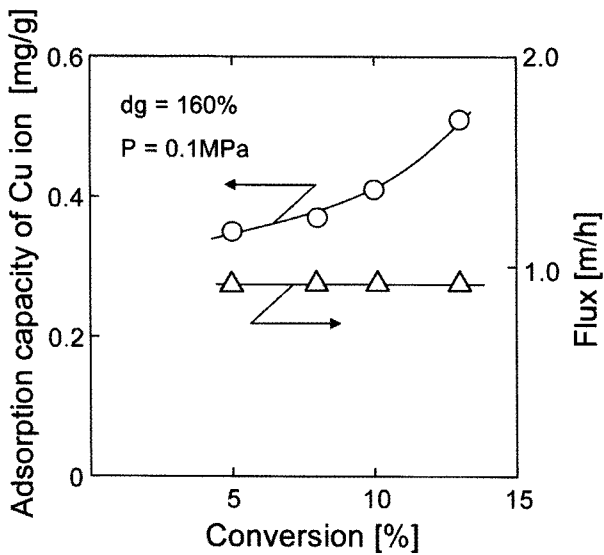


Fig. 11. Adsorptive capacity (Cu ions) and flux as a function of conversion.

빠르게 하기 위하여, 방사선 그래프트 중합법에 의해 양성전해질을 도입한 TAU막을 합성하여 금속 이온 흡착 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) SS막의 술폰산기 밀도가 높아짐에 따라 pore의 유효직경이 감소하고 투과유속이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 술폰산기 밀도가 0.5 mmol/g인 SS막은 투과유속이 거의 0에 가까웠다.

2) 압력을 변화시켰을 때 방사선 그래프트를 이용하

여 제작한 막은 거의 일정한 파과곡선을 나타내었다. 압력의 차이가 남에도 불구하고 흡착량에 크게 차이가 나지 않음으로 보아 압력은 흡착량에 크게 영향을 미치지 못한다.

3) 그래프트율 160% 타우린 밀도가 0.8 mmol/g인 TAU막을 사용하여 0.1 MPa의 압력에서 금속이온의 용량은 $Cu > Cd > Mg > Sb > Pb$ 의 순으로 나타내었다.

4) 전화율과 밀도의 증가에 따라 Cu이온의 흡착량은 증가하고, 투과유속은 0.9 m/h로 일정하게 유지되고 있다. 양이온교환막은 술폰산기가 도입됨에 따라 투과유속이 거의 나타나지 않았다. 그러나 TAU막은 금속이온을 흡착하면서 높은 투과유속을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. Kim, J. Kojima, K. Saito, and S. Furusaki, "Reduction of nonselective adsorption of proteins by hydrophilization of microfiltration membranes by radiation-induced grafting", *Biotechnol. Prog.*, **10**, 114 (1994).
2. M. K. Song, Y. S. Cho, and W. K. Yang, "Electrochemical Characteristics of Ion-exchange membrane and Charged Mosaic Membrane", *Membrane Journal*, **17**(1), 37 (2007).
3. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, "Effects

- of Immobilized Bipolar Interface Formed by Multi-valent and Large Molecular Ions on Electrolytic Water Splitting at Cation-Exchange Membrane Surface”, *Membrane Journal*, **13(3)**, 143 (2003).
4. K. Saito, S. Tsuneda, M. Kim, N Kubota, K. Sugita, and T. Sugo, “Radiation-induced graft polymerization is the key to develop highperformance functional materials for protein purification”, *Rad. Phys. Chem.*, **54**, 517 (1999).
 5. H. S. Hwang, Y. J. Kim, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, “Preparation of PAV/PAM/Zirconium phosphate Membrane for Proton Exchange Membranes,” *Membrane Journal*, **14(2)**, 117 (2004).
 6. S. Tsuneda, K. Saito, S. Furusaki, and T. Sugo, “High-throughput processing of proteins using aporous and tentacle anion-exchange membrane”, *J. Chromatogr. A*, **689**, 211 (1995).
 7. K. Saito, “Charged polymer brush grafted onto porous hollow-fiber membrane improves separation and reaction in biotechnology”, *Sep. Sci. Technol.*, **37**, 535 (2002).
 8. H. J. Choi, K. S. Yang, K. B. Heo, B. S. Kim, and M. Kim, “Adsorption characteristic of ammonia by the cation-exchange membrane”, *Membrane Journal*, **17(1)**, 54 (2007).
 9. K. Miyoshi, K. saito, T. Shiraishi, and T. Sugo, “Introduction of taurine into polymer brush grafted onto porous hollw-fiber membrane”, *J. Membr. Sci.*, **264**, 97 (2005).
 10. N. Sasagawa, K. Saito, K. Sugita, S. Kunori, and T. Sugo, “Ionic crosslinking of SO₃H-group-containing graft chains helps to capture lysozyme in a permeation mode”, *J. Chromatogr. A*, **848**, 161 (1999).
 11. T. Kawai, K. Satio, K. Sugita, and T. Sugo, Extension and shrinkage of polymer brush grafted onto porous membrane induced by protein binding, *Macromolecules*, **33**, 1306 (2000).
 12. J. H. Kim, W. J. Na, B. S. Kim, and M. Kim, “Chiral separation of tryptophan by immobilized BSA (bovine serum albumin) membrane”, *Membrane Journal*, **16**, 133 (2006).
 13. G. Q. Li, S. Konishi, K. Saito, and T. Sugo, “High collection rate of Pd in hydrochloric acid medium using chelating microporous membrane”, *J. Membr. Sci.*, **95**, 63 (1994).
 14. H. Shinano, S. Tsuneda, K. Saito, and S. Furusaki, “Ion exchange of lysozyme during permeation across a microporous sulfopropyl-group-containing hollow fiber”, *Biotechnol. Prog.*, **9**, 193 (1993).
 15. K. Y. Jung, “Synthesis and characteristics of sulfonic acid type ion-exchange membranes by radiation-induced graft polymerization”, Dongguk Univ. Pr. (1999).