

전자선 조사에 의한 다관능 Polypropylene-g-(acrylic acid/styrene) 섬유상 이온교환체의 합성과 리튬이온 흡착특성

황택성[†] · 박진원 · 이재천*

충남대학교 공과대학 화학공학과, *한국자원연구소 자원활용 연구부
(2000년 9월 1일 접수)

Synthesis of Multifunctional Polypropylene-g-(acrylic acid/styrene) Fibrous Ion Exchanger by Electron Beam and Adsorption Properties of Lithium Ion

Taek-Sung Hwang[†], Jin-Won Park, and Jae-Chun Lee*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon 305-350, Korea

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

(Received September 1, 2000)

요약: E-beam 전조사법을 이용하여 아크릴산과 스티렌 단량체를 폴리프로필렌 섬유에 그래프트 반응시켜 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체를 합성하고 술폰화 반응시켜 다관능성 섬유상 양이온 교환체를 합성하였다. 합성체의 그래프트율은 물과 메탄올 혼합비가 30:70 vol%인 혼합용매에서 아크릴산과 스티렌, 단량체비가 30:70 vol%일 때 190%로 최대이었으며 혼합용매의 조성비가 일정할 때 아크릴산 단량체의 양이 증가할수록 그래프트율은 감소하였다. 또한 이온교환체의 이온교환용량은 4.6 meq/g이었으며, 술폰화 이온교환체와 아크릴산 이온교환체의 리튬이온에 대한 흡착량을 비교한 결과 본 연구에서 합성한 이온교환체의 흡착성이 우수한 것으로 나타났다.

ABSTRACT: The multifunctional cation exchangers, sulfonated polypropylene-g-(acrylic acid/styrene) [PP-g-(AAc/Sty)] were synthesized by the irradiational grafting of AAc and Sty onto PP staple fabric with electron beam accelerator and its subsequent sulfonation. The highest degree of grafting obtained was 190% at a monomer mixture of 30 vol% AAc:70 vol% Sty and a solvent mixture of 30 vol% water:70 vol% methanol and the degree of grafting decreased with an increase of the AAc content in the monomer mixture at constant solvent content. Maximum ion exchange capacity of the copolymer was 4.6 meq/g. The Li⁺ adsorption ability of the copolymer synthesized in the study was the best among PP-g-AAc, sulfonated PP-g-Sty, and sulfonated PP-g-(AAc/Sty).

Keywords: E-beam, irradiation graft, comonomer, multifunctional, lithium adsorption.

서 론

최근 원자력발전 및 산업에 사용되는 우라늄, 리튬과 같은 육상 매장량이 한계가 있어 이들의 안정적인 공급을 위한 새로운 source의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 지구의 약 70%를 차지하는 해수

에는 우라늄, 리튬과 같은 금속을 비롯한 약 80여종의 금속이 저농도의 이온 또는 착물 형태로 막대한 양이 용존되어 있어 이들로부터 농도가 극히 낮은 우라늄, 리튬 등을 선택적으로 분리 회수하기 위해서는 고도의 분리기술과 고기능성 선택 흡착성이 있는 소재의 개발이 필수적이다.¹

지금까지 보고된 연구결과를 살펴보면 Egawa 등은² 해수중의 우라늄 분리를 위해 스티렌 (Sty)-디비닐벤젠 공중합체와 같은 킬레이트 수지를 합성하고 여기에 아미드옥심기를 도입하여 해수 우라늄 분리에 관한 연구 결과 다른 방법보다 우라늄에 대해 선택흡착성이 있다고 보고하였다.

또한 Okamoto 등은³ 방사선 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 (PP) 기재에 아크릴로니트릴을 그래프트 공중합하여 아미드옥심형 섬유상 이온교환체를 제조한 후 해수 중 우라늄 분리 실험을 한 결과 비드형 이온교환 수지보다 선택흡착능이 우수하다고 보고하였다.

Kim 등은⁴ 정제염 제조공정에서 발생하는 간수로부터 리튬을 분리하기 위해 무기계 흡착제를 제조하여 분리실험을 하였으며 Nho 등도⁵⁻⁷ 해수중의 유용금속을 분리하기 위한 섬유상 이온교환체를 방사선 조사법을 이용하여 합성하고 흡착성을 평가하는 실험을 하였다. 그밖에 일부 연구소에서 방사선 중합법을 이용하여 해수 또는 산업폐수로부터 우라늄을 비롯한 리튬을 분리하기 위한 연구가 진행되고 있으나 합성한 소재의 단일관능기에 의한 흡착능에 한계가 있어 최근에는 두 개 이상의 단량체를 일정비율로 혼합하여 공중합하고 여기에 여러 가지 관능기를 도입하여 해수 또는 산업폐수 중의 유용금속을 회수하는 연구가 진행되고 있다.

이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Chen 등은⁸ PP 필름을 방사선 전조사시켜 아크릴아미드와 아크릴산 (AAc)을 그래프트시켜 IPN hydrogel을 합성하고 이들의 특성을 규명하였다. 또한 El-Sayed A. Hegazy 등은⁹⁻¹¹ 산업폐수로부터 중금속을 흡착 분리하기 위하여 방사선 중합으로 PE 필름에 AAc과 Sty을 공중합 반응시켜 막을 제조하였다. 이밖에 Choi 등도^{12,13} 방사선 전조사 방법으로 PE 필름에 AAc과 아크릴로니트릴 단량체를 그래프트반응시켜 막을 제조하고 그들의 특성을 평가하였다. 그러나 이러한 막은 성능은 우수하나 관능기 도입의 한계와 해수중의 활성오니 등에 의한 기능저하 등 단점이 있어 이를 개선한 소재의 개발이 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 보고된 연구방법을 바탕으로 이들의 단점을 개선한 새로운 흡착소재 제조하기 위하여 전자선을 이용한 전조사 방법으로 섬유상 PP에 AAc과 Sty을 그래프트 공중합시킨

후 술폰화 반응시켜 술폰기를 도입한 섬유상 PP-*g*-AAc/Sty 이온교환체를 합성하였다. 또한 이들의 단량체비와 혼합용매의 성분비에 따른 그래프트율을 조사하였고 구조확인 및 리튬이온에 대한 흡착성을 규명하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 기재 (trunk polymer)는 전방산업 (주)에서 생산되는 중량 100 g/m², 섬유 직경 20 μm의 폴리프로필렌 (PP) 부직포를 사용하였고, 아크릴산 (AAc)과 스티렌 (Sty)은 Junsei Chemical사 제품을 사용하였으며, Mohr's salt인 금속염 FeSO₄·7H₂O은 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였다. 황산과 lithium chloride (LiCl)은 Aldrich chemical사의 특급시약을 사용하였으며 용매 등은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

그래프트 공중합. PP-*g*-(AAc/Sty) 공중합체를 합성하기 위해 PP섬유 10 g을 아세톤과 증류수로 세척, 건조한 후 PE 백에 넣어 질소 충전하고 E-beam 가속기로 총선량을 15 Mrad로 조사하여 Table 1의 합성조건에 따라 반응시켰다. 이때 혼합용액의 총부피는 700 mL로 하였으며, 반응 시 단일 중합체의 생성을 억제하기 위해 1.25 wt%의 FeSO₄·7H₂O와 0.2 M의 황산을 반응기에 첨가하고 질소분위기 하에 반응온도 55 °C에서 5시간 동안 반응시켜 공중합체를 합성하였다.¹⁴

그래프트 반응 후 벤젠으로 수회 세척하여 단일 중합체 및 미반응 단량체를 제거하고 다시 증류수로 세척한 후 여과하여 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 시료를 합성하였으며 이들의 그래프트율은 (1) 식을 이용하여 계산하였다.

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

여기서 W_o와 W_g는 각각 그래프트 반응 전, 후의 PP의 무게를 나타낸다.

술폰화 반응. 합성한 시료에 술폰산기를 도입하기 위해 일정량의 시료를 반응기에 넣고 상온에서 일정량의 5% ClSO₃H/ClCH₂CH₂Cl 혼산을 적가한 후 2

Table 1. Synthetic Condition of Grafting PP

No	cond.	PP fiber (g)	comonomer (30 vol%)		cosolvent (70 vol%)		H ₂ SO ₄ (M)	FeSO ₄ (wt%)	temp. (°C)	time (hr)	atmosphere
			AAc (vol%)	Sty (vol%)	Me-OH (vol%)	H ₂ O (vol%)					
1		10	20	80	80	20	0.2	1.25	55	5	N ₂
					70	30					
					60	40					
2		10	30	70	80	20	0.2	1.25	55	5	N ₂
					70	30					
					60	40					
3		10	40	60	80	20	0.2	1.25	55	5	N ₂
					70	30					
					60	40					

시간 동안 반응시켰다. 반응 후 20, 50% 황산처리 후 탈이온수로 중성이 될 때까지 반복하여 세척한 후 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 술폰화 반응을 시켰다.¹⁵

이온교환용량 측정. PP-g-(AAc/Sty) 공중합체의 이온교환용량을 전위차 적정방법으로 측정하였다. 이때 시료 0.1 g을 200 mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 0.1 N HCl로 총부피가 100 mL되도록 한 후 48시간 동안 교반시켜 평형에 이르게 한 후 상등액 10 mL를 100 mL 삼각플라스크에 분취하고 페놀프탈레인 지시약을 넣고 0.1N NaOH 표준용액으로 적정하고 다음의 식 (2)에 의하여 시료의 이온교환용량을 계산하였다.

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

여기서 C_{HCl}은 염산용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH}는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL수이다.

흡수율 측정. 술폰기를 도입한 공중합체의 흡수율을 측정하기 위하여 건조된 공중합체를 증류수에 24시간 담가 완전히 팽윤시킨 후 꺼내어 섬유 주변의 물기를 완전하게 제거한 후 무게를 측정하여 다음의 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \quad (3)$$

분석. 시료의 적외선분광분석은 Mattson사의

FT-IR (ATR) spectrometer를 사용하여 주파수 4000~400 cm⁻¹에서 주사회수를 32로 하고 resolution은 4 cm⁻¹로 하여 스펙트럼 분석하였다.

또한 시료의 열분석은 duPont사의 TGA model V5.1A-2000을 이용하여 질소기류 하에서 가열속도를 10 °C/min으로 하여 온도범위 20~500 °C에서 분석하였다.

Li⁺이온 흡착실험. PP-g-(AAc/Sty)의 Li⁺이온에 대한 선택흡착능은 제조한 모의용액으로 회분식 방법에 의해 측정하였다. 시료 0.3 g을 500 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N 염산과 0.1 N 암모니아수 표준용액으로 pH를 7로 조절한 후 100 ppm 리튬용액 일정량을 넣은 후 총부피를 200 mL로 유지한 후 진탕기를 사용하여 교반한 후 일정시간 간격으로 시료의 상등액을 10 mL씩 분취하고 여기에 Thorin-I 용액을 한두 방울 적기한 후 UV-Visible 스펙트럼 분석하여 흡착량을 측정하였다.

결과 및 고찰

PP-g-(AAc/Sty) 공중합 반응. E-beam 전자선 조사 방법으로 PP 섬유에 대한 AAc 및 Sty 단량체비를 달리하여 Figure 1의 공중합 반응메카니즘에 따라 그래프트 반응시켜 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체를 합성하였는데 그 결과를 Table 2에 나타나 있다.

Table 2에서 보는 바와 같이 Sty 단량체에 대한 AAc의 농도 및 혼합용매의 비를 달리하여 반응시킨 결과 그래프트율은 혼합용매의 농도가 일정할 때 AAc의 양이 증가할수록 감소하였으며 AAc 단량체

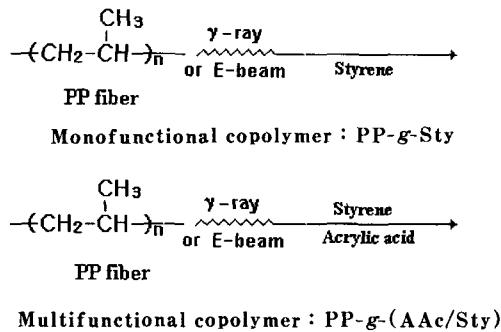


Figure 1. Graft copolymerization of comonomer onto PP fiber.

Table 2. Degree of Grafting (%) of PP-g-(AAc/Sty) Graft Copolymer

solvent		comonomer mixture AAc : Sty (vol%)		
H ₂ O	MeOH	20 : 80	30 : 70	40 : 60
20	80	140.2	105.2	76.7
30	70	141.0	190.9	116.6
40	60	120.6	113.5	57.7

의 양이 30 vol%일 때 190%로 최대를 나타내었으며, 메탄올/물 혼합용매 수비가 증가함에 따라 30 vol%까지 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 반응계에서 AAc의 농도가 증가하면 그래프트율이 낮아지는 이유는 El-Sayed A. Hegazy 등의⁹ 연구결과와 같이 Sty의 반응성이 AAc보다 커서 Sty이 PP섬유와 먼저 그래프트반응을 하게 되며 이에 따라 AAc 단일중합반응을 지연시키는 억제제로 작용하기 때문으로 사료되었다. 또한 메탄올/물 혼합용매 중 메탄올의 양에 따라 그래프트율이 변화하는 이유는 혼합용매 중에서 생성되는 고분자 내로 Sty와 AAc 혼합용매의 확산이 용이해져 그래프트된 사슬이 중합체 내에 균일하게 분포되기 때문으로 생각되었으며 30 vol% 혼합용매에서 그래프트율이 최대인 이유는 라디칼이 생성되어진 PP 내로 혼합용매가 가장 잘 분산되어 PP섬유의 팽윤이 다른 혼합용매비보다 용이하기 때문으로 생각되었다.

FT-IR 스펙트럼 분석. Figure 2는 그래프트율이 최대인 조건하에서 합성한 공중합체의 구조와 관능기의 도입 여부를 확인하기 위하여 측정된 FT-IR 스펙트럼 결과이다.

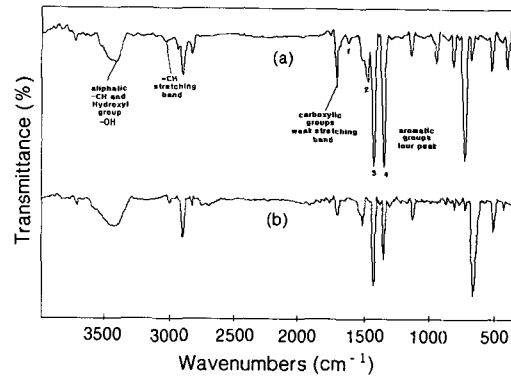


Figure 2. FT-IR spectra of different PP graft copolymers prepared by using different comonomer mixtures: (a) AAc:S (20:80) (b) AAc:S (40:60). Grafting conditions: solvent composition, 30% H₂O:70% Me-OH: radiation dose, 15 Mrad: Mohr's salt conc., 1.25 wt%.

Figure 2에서 보는 바와 같이 비닐기의 CH 신축 진동 피크가 2800~3000 cm⁻¹에서 나타나고 Sty의 방향족 -CH 신축진동 피크가 3030 cm⁻¹ 부근에서 그리고 C=C 피크가 1430~1670 cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 또한 AAc 중 카르복실기의 C=O 특성피크가 1730 cm⁻¹ 부근에서 나타나고 OH 신축진동 피크가 3450 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보아 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

한편 Figure 3은 혼합용매 중 물수비의 변화에 따른 공중합체의 합성유무를 확인하기 위해 나타난 FT-IR 스펙트럼 결과이다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 그래프트율이 높을수록 Sty의 특성피크인 1430~1750 cm⁻¹ 부근의 C=C에 의한 피크 intensity가 증가하였으며 이로부터 위에서 설명한 용매가 그래프트율에 미치는 영향을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Figure 4는 술폰화 반응 유·무를 확인하기 위해 측정된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다.

Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 술폰화 반응 후 스펙트럼은 반응 전 Figure 4(a)에서 나타나지 않던 -SO₃H의 특성피크가 1200~1300 cm⁻¹과 1020 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보아 공중합체 내에 술폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

열분석. Figure 5는 최대 그래프트율을 나타내는 조건에서 PP 섬유, PP-g-(AAc/Sty) 및 술폰화

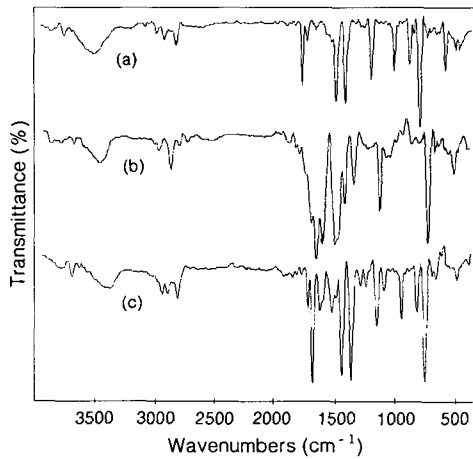


Figure 3. FT-IR spectra of different PP graft copolymers prepared by using different cosolvent mixtures : (a) H₂O : Me-OH (20 : 80) (b) H₂O : Me-OH (30 : 70) (c) H₂O : Me-OH (40 : 60). Grafting conditions : monomer composition, 30% AAc : 70% S : radiation dose, 15 Mrad : Mohr's salt conc., 1.25 wt%.

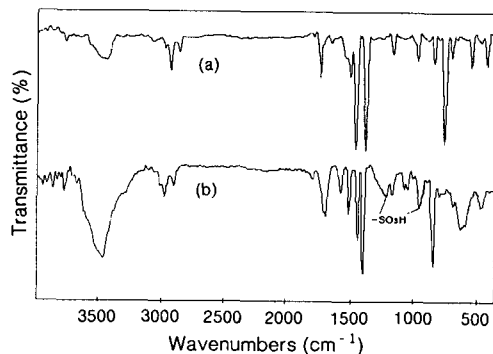


Figure 4. FT-IR spectra of PP graft copolymer and sulfonated PP graft copolymer : (a) PP-g-(AAc/S) (b) sulfonated PP-g-(AAc/S)(30 : 70). Grafting conditions : solvent composition, 30% H₂O : 70% Me-OH : monomer composition, 20% AAc : 80% S : radiation dose, 15 Mrad : Mohr's salt conc., 1.25 wt%.

PP-g-(AAc/Sty)의 TGA 곡선으로 Figure 5에서 보는 바와 같이 PP 섬유의 경우 (a) 약 300 °C에서 초기 열분해가 시작되었으며, PP-g-(AAc/Sty) 공중합체 (b)는 초기 열분해온도가 약 150 °C로 현저히 낮아졌으며 술폰화 공중합체 (c)는 술폰화 전 공중합체와 약간의 감소는 있으나 거의 비슷한 경향을

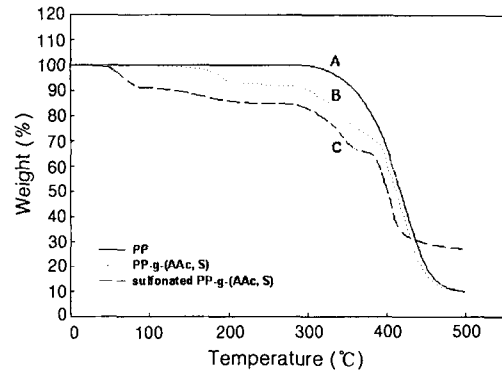


Figure 5. TGA thermograms of (a) original PP fiber (b) PP-g-(AAc/Sty) (c) sulfonated PP-g-(AAc/Sty). Grafting conditions: solvent composition, 30% H₂O : 70% Me-OH, monomer composition, 30% AAc : 70% S : radiation dose, 15 Mrad : Mohr's salt conc., 1.25 wt%.

나타내었다.

이렇게 초기 열분해온도가 공중합 반응이 진행됨에 따라 낮아지는 이유는 PP 섬유를 전자선 조사함에 따라 일부 사슬절단이 일어나기 때문으로 생각되며 공중합체의 중량감소가 PP 섬유에 비해 복잡한 단계로 이루어지는 것은 그래프트된 결사슬의 열분해 과정이 수반되기 때문으로 생각되었다. 또한 술폰화 공중합체 (c)의 1단계의 중량감소는 100 °C부근에서 시작되어지고 120 °C까지 지속되어지는데 이는 강한 친수성을 가지고 있는 술폰화 공중합체와 결합한 공기중의 수분 손실에 기인한다고 생각되어진다. 120 °C까지 지속되어지는데 이는 강한 친수성을 가지고 있는 술폰화 공중합체와 결합한 공기중의 수분 손실에 기인한다고 생각되어진다.

이온교환용량. Table 1의 합성조건에 따라 합성한 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체의 이온교환용량 및 함유율을 측정된 결과가 Table 3에 나타나 있다.

Table 3에서 보는 바와 같이 혼합용매 내의 AAc 비가 증가할수록 이온교환용량은 낮아졌으며 혼합용매 내의 AAc의 농도가 30 vol%일 때 최대 4.6 meq/g으로 최대값을 나타내었으며 PP-g-AAc 공중합체의 이온교환용량보다 약 2.5배 높게 나타났는데 이는 본 연구에서 합성한 공중합체 내에 도입된 관능기에 의한 이온교환 능력이 증가되기 때문으로 생각되었다.

함수율 측정. Table 3에서 보는 바와 같이 술폰화

Table 3. Ion Exchange Capacities (IEC) and Water Uptake (%) of PP-g-(AAc/Sty) Graft Copolymer

comonomer (mmol/g)		MeOH/ grafting		IEC	water uptake (%)	
Sty	AAc	H ₂ O	yield (%)		PP-(AAc/Sty)	S-PP-(AAc/Sty)
		1.5	57.7	1.2	17	19
5.76	5.56	2.3	113.5	3.4	48	54
		4.0	120.6	3.6	55	67
6.73	4.17	1.5	116.6	3.6	50	62
		2.3	190.9	4.6	74	80
7.69	2.78	4.0	141.0	3.8	62	72
		1.5	76.7	1.6	28	38
		2.3	115.2	3.2	50	60
		4.0	140.2	3.9	60	68

전 후의 PP-g-(AAc/Sty) 이온교환체의 흡수율을 측정된 결과 흡수율은 그래프트율이 증가할수록 선형적으로 증가하였으며 술폰화 반응 후 증가율은 모두 반응전보다 높게 나타났고 반응전과 같이 선형적으로 증가하였다. 이러한 원인은 그래프트율이 증가함에 따라 친수성인 카르복실기 (-COOH)가 공중합체 내에 많이 도입되기 때문이며 관능화 반응 후 흡수율이 증가하는 이유는 도입된 술폰산기의 친수성에 기인한다고 생각되었으며 이러한 결과는 Choi 등의¹² 연구 결과와 같은 경향을 나타내었다.

리튬이온의 흡착. 해수 및 정제염 제조공정에서 발생하는 폐수인 간수 등으로부터 Li를 분리하기 위하여 본 연구에서는 그래프트율을 달리하여 합성한 술폰화 PP-g-(AAc/Sty) 이온교환체를 사용하여 일정 농도로 제조한 모의용액을 원료로 일정한 pH에서 흡착실험을 한 결과가 Figure 6에 나타나 있다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 pH 7에서 리튬이온의 흡착율은 10시간까지는 급격히 증가하였으며 20시간까지는 완만하게 증가하였고, 그 이후 시간에서는 흡착시간의 변화에 따라 약간의 증가는 있으나 거의 일정한 값을 유지하였다. 따라서 본 연구에서 리튬이온에 대한 최적 흡착시간은 10시간임을 확인하였다. 또한 본 실험에서 단일관능기를 가진 PP-g-AAc 및 PP-g-Sty 공중합체에 의한 흡착보다 다관능기를 가진 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체의 흡착량이 훨씬 높게 나타났다.

이렇게 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체의 흡착량이

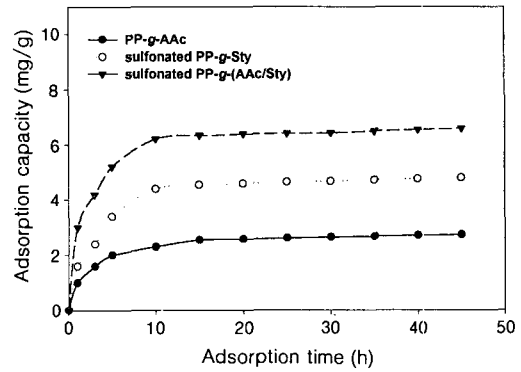


Figure 6. Adsorption capacities of lithium ion according to time. Adsorption conditions: batch process, pH=7, degree of grafting 100%.

높게 나타나는 이유는 리튬이온이 이온교환체 내의 -COOH 및 -SO₃H기에 리튬이 동시에 착물을 형성하기 때문으로 생각되었다.

결론

전자선 전조사법에 의해 다관능성 PP-g-(AAc/Sty) 이온교환체를 합성하고 이들의 구조와 해수 중의 리튬이온 분리에 대한 흡착특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

적외선 분광 분석결과 Sty의 특성피크 및 AAc의 C=O 및 OH 특성피크가 나타나는 것으로부터 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

또한 술폰화 반응 후 술폰산기의 특성피크가 1200 ~ 1300 cm⁻¹과 1020 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보아 공중합체 내에 술폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 한편 합성한 공중합체의 초기 열분해온도는 관능화가 진행됨에 따라 순수한 PP보다 현저하게 낮아졌다. 이온교환용량은 혼합용매 내에 AAc의 비가 증가할수록 낮아졌으며 혼합용매 내에 AAc 농도가 30 vol%일 때 최대 4.6 meq/g으로 최대값을 나타내었다. 술폰화 전 후 PP-g-(AAc/Sty) 이온교환체의 흡수율을 측정된 결과 흡수율은 그래프트율이 증가할수록 선형적으로 증가하였으며 술폰화 반응 후 증가율은 모두 반응 전보다 높게 나타났고 반응 전과 같이 선형적으로 증가하였다. 리튬이온 흡착실험 결

과 pH 7에서 리튬이온에 대한 최적 흡착시간은 10시간이었고, 단일관능기를 가진 PP-g-AAc 및 PP-g-Sty 공중합체에 의한 흡착량보다 다관능기를 가진 PP-g-(AAc/Sty) 공중합체의 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 해양수산연구개발사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Hirotsu, A. Fujii, K. Sakane, S. Katoh, and K. Sugasaka, *Bull. Soc. Seawater Sci. Jpn.*, **35**, 16 (1981).
2. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, and E. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1993 (1988).
3. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967 (1985).
4. J. S. Kim, H. K. Park, S. D. Kim, H. S. Yu, and K. I. Rhee, *J. Kor. Inst. of Met. & Mater.*, **30**, 600 (1992).
5. J. S. Park, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **21**, 701 (1997).
6. J. S. Park, Y. C. Nho, and J. H. Jin, *Polymer(Korea)*, **22**, 39 (1998).
7. K. S. Maeng, T. S. Hwang, J. K. Park, J. O. Joo, J. H. Baek, and J. T. Yoon, *Polymer(Korea)*, **15**, 76 (1991).
8. J. Chen, L. Yang, M. Wu, Q. Xi, S. He, Y. Li, and Y. C. Nho, *Radi. Phys. and Chem.*, **59**, 313 (2000).
9. El-Sayed A. Hegazy, H. Kamal, N. Maziad, and A. M. Dessouki, *Nucl. Inst. & Methods in Phy. Resea. B*, **151** 386 (1999).
10. M. El-Salmawi, A. M. El-Naggar, H. M. Said, and A. H. Zaharan, *Poly. Inter'l*, **42**, 225 (1997).
11. A. M. Dessouki, N. H. Taher, and M. B. El-Arnaouty, *Poly. Inter'l*, **45**, 67 (1998).
12. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Radi. Phys. and Chem.*, **57**, 187 (2000).
13. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Radi. Phys. and Chem.*, **58**, 157 (2000).
14. O. H. Kwon, Y. C. Nho, and H. S. Yang, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 934 (1997).
15. Y. U. Kang, T. S. Hwang, H. Y. Song, W. K. Son, and J. K. Park, *Polymer(Korea)*, **23**, 1 (1999).