

아민화 GMA-DVB 공중합체의 합성과 질소 성분에 대한 흡착 특성

황택성[†] · 이선아 · 이면주*

충남대학교 화학공학과, *한국 원자력 연구소

(2000년 10월 23일 접수)

Synthesis of Aminated GMA-DVB Copolymer and Their Adsorption Properties for Nitrate

Teak-Sung Hwang[†], Sun-Ah Lee, and Myun-Joo Lee*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

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

(Received October 23, 2000)

요약: 본 연구에서는 반응성이 큰 친수성 단량체인 glycidylmethacrylate (GMA)를 이용하여 현탁중합법으로 bead type의 GMA-DVB 공중합체를 제조하고, 이들 공중합체를 trimethylammonium chloride로 아민화하여 trimethylammonium기를 갖는 거대망상형 음이온 교환수지를 합성하였다. 여기서 지하수에 공존하는 음이온 중 NO_3^- 제거에 가장 방해가 되는 SO_4^{2-} 이 입체적으로 크다는 것에 착안하여 가교제인 divinylbenzene (DVB)의 양을 변화시켜 가교도에 따른 음이온에 대한 선택능을 확인하였고, 각각의 수지에 대한 물성과 NO_3^- 에 대한 흡착능을 고찰하였다. 또한 FT-IR을 통하여 공중합체의 합성여부를 확인하였고, 또한 아민화 수율, 이온교환 용량 및 팽윤율을 평가하여 가교도에 따른 영향을 조사하였다. 여기서 DVB의 함량이 4 wt%일 때 아민화 수율은 384.3%, 이온교환용량은 3.25 meq/g, 팽윤율은 77.1%로 가장 최적으로 나타났다.

ABSTRACT: In this study, we synthesized bead-type GMA-DVB copolymer using glycidylmethacrylate (GMA) with high reactivity and hydrophilicity. Macroreticular anion exchanger containing the trimethylammonium group were then prepared by amination with trimethylammonium chloride. We observed that the size of NO_3^- is smaller than that of SO_4^{2-} which disturb NO_3^- removal in most of coexistent anions in ground water. Thus we investigated selective affinity for NO_3^- and properties of individual ion exchangers with various DVB content. For each resins, we confirmed formation of copolymer by FT-IR spectrometer and investigated ion exchange capacity, swelling ratio, the amination yield and the effect with degree of crosslinking on adsorbability for nitrate. When amount of DVB is 4 wt%, amination yield, ion exchange capacity and swelling ratio was 384.3%, 3.25 meq/g and 77.1%, respectively. In these result, it can found that synthetic optimal condition is 4 wt% DVB content for monomer.

Keywords: nitrate, glycidylmethacrylate (GMA), divinylbenzene (DVB), macroreticular anion exchanger, trimethylammonium group.

서 론

최근 산업의 발달과 더불어 생활용수, 공업용수 농업용수 등 지하수의 이용이 급격히 증가하면서 지하수의 오염문제가 국내외적으로 관심이 집중되고 있다. 특히 축산폐수나 생활하수 등으로 인하여 오염된 지하수 중의 NO₃⁻는 호기적인 환경에서는 안정하지만 혐기적인 환경에서는 쉽게 아질산성 질소로 환원되어 장기간 이를 마실 경우, 인체에 치명적으로 작용한다. 특히 유아 청색증을 일으킬 위험이 있고, 사람의 위장에서 nitroso 화합물과 반응하여 발암성의 위험이 큰 nitrosoamine을 생성할 가능성이 있다고 보고되고 있다.¹ 따라서 최근 NO₃⁻의 제거에 많은 관심이 모아지면서 NO₃⁻의 함량이 높게 나타나는 국가들을 중심으로 연구가 진행되고 있다. 지금까지의 연구결과를 살펴보면 미국, 네덜란드 등 지하수 의존도가 높은 선진국가를 중심으로 연구가 진행되고 있으며 이들은 오염 지하수로부터 NO₃⁻이온을 제거한 전수 기술로 in-situ 운전이 가능하며 저농도의 NO₃⁻ 처리에 효율적인 zero-valent metal을 이용한 화학적 처리 방법을 개발하였으며 들을 이용하여 지하수 중의 유기 염화물 등 염소 성분 제거에 응용하고 있다.²

이밖에 현재 지하수 중에 함유된 NO₃⁻의 제거방법으로 미생물을 이용한 생물 탈질법, 이온교환 수지를 이용한 이온교환법, 이온교환막을 이용한 역삼투압 및 전기투석법, 수산화 철을 이용하여 화학적으로 환원시키는 방법 등을 이용한 연구가 진행되고 있다.³⁻⁸ 그러나 NO₃⁻는 SO₄²⁻, F⁻와 같은 지하수 중 공존하는 다른 음이온에 비해 그 선택 흡착능이 낮아 기존의 방법으로는 제거가 곤란하여 이의 효율적인 제거를 위하여는 질소성분에 대해 고도의 선택 흡착능이 있는 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 질산성 질소와 같은 질소성분에 선택적 흡착능이 있는 GMA-DVB 공중합체를 가교제의 농도를 변화시켜 합성하였다. 또한 생성물의 구조를 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였으며, TGA, 가교도에 따른 아민화 수율, 팽윤율 및 이온교환용량 등 공중합체의 특성을 시험하였으며, 이를 토대로 연속 공정에 의한 NO₃⁻ 이온에 대한 흡착성능을 시험하고 메카니즘을 규명하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 시약으로 glycidyl methacrylate (GMA)와 divinylbenzene (DVB)은 순도 98.0%, 55.0%의 특급시약을 사용하였다. 또한 polyvinylalcohol (PVA)는 Junsei Chemical사의 특급시약을 사용하였고, 개시제인 benzoylperoxide (BPO)는 Hayash Pure Chemical사의 시약을 사용하였으며 trimethylammonium chloride는 Kanto Chemical사의 순도 99.0% 특급시약을 사용하였다. 기타 시약은 상용의 방법에 따라 정제 또는 시약자체를 사용하였다.

GMA-DVB 공중합체의 합성. 지하수중 질소성분의 공중합체를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 시료주입구 등이 부착된 1L 삼구플라스크에 증류수 400 mL를 넣고 주단량체인 GMA와 공단량체인 DVB의 양을 변화시켜 TMP 50 mL에 희석시킨 후 개시제 BPO를 GMA 기준 0.1% 넣고 분산체인 PVA 3g을 넣은 후 80 °C에서 5시간 동안 반응시켜 공중합체를 합성하였다.⁹

아민화 반응. 합성한 GMA-DVB 공중합체에 아민기를 도입하기 위하여 GMA-DVB 공중합체 5g을 30% trimethylammonium chloride 수용액과 혼합하여 500 mL 삼구플라스크에 넣고 질소기류 하에 60 °C에서 5 hr 반응시킨 후 50 °C에서 2시간 유지하였다. 반응 후 생성물을 여과하고 증류수로 수회 세척한 후 50 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 음이온 교환수지를 합성하였다.

NO₃-N 흡착성능 시험. 아민화 공중합체 일정량을 유리관에 충전시키고 50 ppm NO₃-N 용액을 유속 3 mL/min, 온도 25 °C로 용출시켜 10 mL의 시료를 분취한 후 ICP-MS 분석을 통하여 공중합체의 흡착성능을 시험하였다.

아민화 수율은 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

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

여기서 W_g, W_a는 아민화 반응 전, 후 공중합체의 무게이다.

이온교환용량 측정. DVB의 양을 달리하여 합성한

공중합체의 이온교환용량을 알아보기 위해 합성한 이온교환수지 0.1 g을 100 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N HCl 50 mL를 넣어 24시간 교반한 후, 상등액 10 mL를 분취하여 0.1 N NaOH로 적정하고, 다음 식 (2)를 이용하여 이온교환량을 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{이온교환량(meq/g)} &= \frac{N_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000}}{\text{g of dry sample}} \times 1000 \\ &= \frac{\text{meq. anion exchange capacity}}{\text{g of dry OH}^- \text{ form ion exchanger}} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 N_{NaOH} 및 V_{NaOH} 는 각각 적정에 사용된 수산화나트륨의 노르말 농도와 부피이며 N_{HCl} 은 각각 이온교환에 사용된 염산의 노르말 농도와 소비된 염산의 양이다.

흡수를 측정. 합성한 공중합체의 흡수율 (S.R.)은 건조한 시료 1 g을 10 mL 메스실린더에 넣어 겔보기 체적을 측정된 다음, 증류수를 가한 후 일정시간 방치하여 충분히 팽윤시킨 다음 팽윤된 체적을 측정하여 다음 식 (3)에 의해 흡수율을 측정하였다.

$$\text{Swelling ratio (S.R.)} = \frac{\text{swelling volume of copolymer}}{\text{apparent volume of dry copolymer}} \quad (3)$$

FT-IR 스펙트럼 분석. 교제의 양을 변화시켜 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Midac FT-IR spectrometer를 사용하여 주사회수를 32로 하고 resolution은 4 cm^{-1} 로 하여 KBr 펠렛법으로 파장 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 에서 분석하였다.

열중량 분석. 합성한 공중합체와 아민화 음이온 교환수지의 열안정성을 알아보기 위해 Dupont 2100 TGA를 이용하여 질소기류 하에서 승온속도 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 실온에서 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 전 시료를 분석하였다.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착성능 시험. 아민화 공중합체 일정량을 유리관에 충전시키고 $50 \text{ ppm NO}_3\text{-N}$ 용액을 유속 $3 \text{ mL}/\text{min}$, 온도 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 용출시켜 10 mL의 시료를 분취한 후 ICP-MS 분석을 통하여 공중합체의 흡착성능을 시험하였다. 또한 NO_3^- 에 대한 선택성을 알아보기 위하여 황산염 (SO_4^{2-}) 100 ppm 과 질산염

(NO_3^-) 50 ppm 을 혼합하여 제조한 모의 혼합용액을 대상으로 가교제 함량에 따른 흡착능을 batch process에서 6시간 동안 수행하였다.

결과 및 고찰

아민화 GMA-DVB 공중합의 합성. 지하수 중의 NO_3^- 에 대한 고도의 선택 흡착능을 지닌 이온교환체를 합성하기 위하여 GMA-DVB 공중합체를 Figure 1의 반응메카니즘을 통해 합성하고 아민화 반응으로 공중합체 내에 아민기를 도입한 음이온 교환수지를 합성하였는데 그 결과가 Table 1(a)에 나타나 있다.

Table 1(a)는 가교제인 DVB 단량체의 양을 변화시켜 합성한 공중합체의 아민화 수율변화를 나타낸 것으로 수율은 가교도가 증가함에 따라 4 wt%에서 384.3%로 최대에 이르고 그이상의 가교도에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 가교도가 증가함에 따라 수율이 증가하는 것은 일정 가교도 (DVB 4 wt%) 이하에서는 에폭시기의 함유량에 영향을 받지만 그 이상에서는 가교밀도가 증가함에 따라 아민기가 침투할 수 있는 여건이 줄어들기 때문으로 사료되었다.

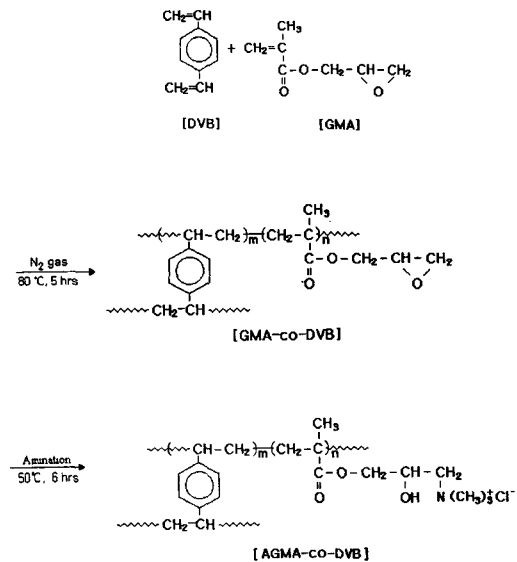


Figure 1. Reaction scheme of GMA-DVB ion-exchanger.

Table 1. Basic Properties of GMA-co-DVB Ion Exchanger^a

exp. no. properties	crosslinker	DVB content (wt%)					
		2	3	4	5	6	7
(a) amination yield (%)		112.5	281.0	384.3	345.3	79.0	61.7
(b) S.R. GMA-co-DVB (%)		11.2	13.5	17.2	16.3	6.7	5.1
(b) AGMA-co-DVB (%)		42.2	51.5	77.1	62.6	34.6	31.7
(c) IEC (meq/g)		0.95	2.38	3.25	2.92	0.67	0.52

^aS.R.: Swelling ratio. AGMA-co-DVB: Aminated GMA-co-DVB. IEC: Ion exchange capacity.

이온교환용량 및 함수율 측정. 현탁중합으로 합성한 GMA-DVB 이온교환체의 관능화 전후의 이온교환용량과 함수율을 측정된 결과가 Table 1(b), (c)에 나타나 있다.

Table 1(b)에서 보는 바와 같이 함수율은 관능화 반응전 가교도가 증가함에 따라 11.2%에서 5.1%로 약 2배 감소하였으며 관능화 후 함수율은 42.2%에서 31.7%로 감소하였으며 관능화 후의 함수율은 반응 전보다 약 6~8배 증가하였다. 이렇게 함수율이 가교도의 증가에 따라 감소하는 것은 가교도의 증가에 따른 망목상 구조가 더욱 조밀해져 공중합체 구조 내에 용매의 침투가 어렵기 때문이며, 관능화 반응전보다 후에 함수율이 높게 나타나는 이유는 관능화에 의한 친수성기의 도입에 의해 용매와의 친화력이 증가되기 때문으로 사료되었다.

한편, 공중합체의 이온교환용량은 Table 1(c)에서 보는 바와 같이 가교도가 증가함에 따라 4%에서 3.25 meq/g으로 가장 높게 나타났고 그 이후에서는 0.52 meq/g으로 급격히 감소하였다. 이렇게 이온교환용량이 감소하는 이유는 합성한 이온교환체의 구조가 가교제인 DVB 함량이 증가함에 따라 조밀한 망목상 구조를 형성하여 공중합체 내부에 이온의 확산이 어렵기 때문에 아민화 수율이 떨어지고, 그로 인해 이온교환용량 또한 감소하는 것으로 사료되었으며 이들의 결과는 함수율의 변화와도 밀접한 관계를 가지고 있다고 판단되었다.

구조확인. 가교제인 DVB의 양을 달리하여 합성한 GMA-DVB 공중합체와 아민화 반응을 통해 합성한 GMA-DVB 음이온교환체의 합성유무를 확인하기 위해 분석한 FT-IR 스펙트럼 결과가 Figure 2, 3에 각각 나타나 있다.

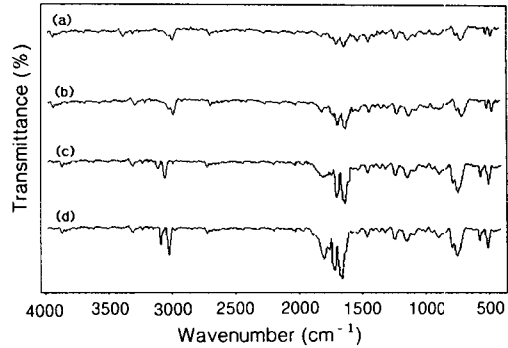


Figure 2. FT-IR spectra of GMA-DVB copolymers various DVB contents. (a) 2 wt%, (b) 4 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt%.

Figure 2는 가교제의 함량을 달리하여 합성한 공중합체의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 2에서 보는 바와 같이 DVB의 방향족과 지방족 C-H 신축진동 피크가 3100과 2850~2900 cm⁻¹에서 각각 나타나고 또한 GMA의 에폭시기에 의한 특성피크가 1820 cm⁻¹에서 나타나는 것과 방향족 C=C 결합피크가 1650~1450 cm⁻¹ 영역에서 나타나는 것으로 보아 GMA-DVB 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 2(b), (c), (d)에서 보는 바와 같이 공중합체 내에 DVB의 함량이 증가함에 따라 1650 cm⁻¹ 부근의 C=C 이중결합 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아 공중합체내의 가교밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

한편, Figure 3은 trimethylammonium chloride 용액으로 아민화 반응을 통해 합성한 GMA-DVB 음이온교환체의 구조확인을 위해 분석한 FT-IR 스펙트럼으로, Figure 3에서 보는 바와 같이 GMA의 에폭시기가 개환되어 생성된 -OH기와 트리메틸아민의 -NH₂에 의한 피크가 3450 cm⁻¹에서 중첩되어 나타나고 아민화 반응 전 공중합체에서 볼 수 없던 trimethylammonium chloride의 C-N 신축진동 피크가 1350 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 보아 공중합체의 아민화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 또한 DVB의 함량이 증가함에 따라 -OH 및 C-N의 특성피크 intensity가 증가하였으며 가교도 4 wt% 공중합체가 가장 높게 나타나는 것으로 보아 반응 수율과 관계되는 것으로 사료되며 이들 결과는 Table 1의 결과와 일치하는 경향을 보였다.

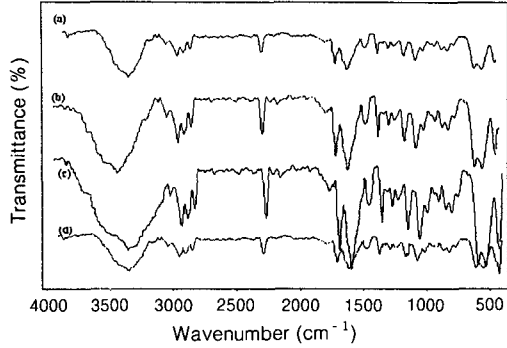


Figure 3. FT-IR spectra of aminated GMA-co-DVB various DVB contents. (a) 2wt%, (b) 4 wt%, (c) 5 wt%, and (d) 7 wt%.

열중량 분석. 합성한 공중합체의 열안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 DVB의 함량 변화에 따라 합성한 공중합체의 초기열분해 온도는 DVB의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 DVB의 함량이 7 wt%에서 225 °C로 가장 높게 나타났다. 이렇게 가교도가 증가함에 따라 초기열분해 온도가 높게 나타나는 것은 공중합체 내의 가교도가 증가함에 따라 망상구조를 형성하여 안정한 구조를 형성하기 때문으로 사료되었다. 한편, Figure 5는 가교도의 변화에 따라 합성한 공중합체를 아민화한 후 분석한 TGA 결과이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 아민화 음이온교환체의 초기열분해 온도는 아민화 반응전의 공중합체에 비하여 가교도의 증가에 따라 85~120 °C로 약 40% 이상 감소하였는데 이는 공중합체 내에 아민기의 도입에 의해 열분해 과정에서 관능기의 분해에 의해 초기열분해 온도가 낮아진 것으로 사료되었다. 그러나 일반적으로 아민형 음이온 교환수지의 사용온도가 겔형이 40~60 °C, MR형이 77 °C인 것을 고려할 때 본 연구에서 합성한 이온교환체의 열안정성은 문제가 없는 것으로 사료되었다.

질산염 (NO₃⁻) 흡착능 시험. 현탁중합 방법에 의해 가교도를 변화시켜 합성한 아민화 GMA-DVB 이온교환체를 이용한 수중 질산염 (NO₃⁻)에 대한 흡착능을 시험한 결과가 Figure 6에 나타나 있다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 질산염의 선택흡착능은 흡착시간이 지남에 따라 120분까지 증가하였으며 그 이후에서는 약간의 차이는 있지만 거의 일정하

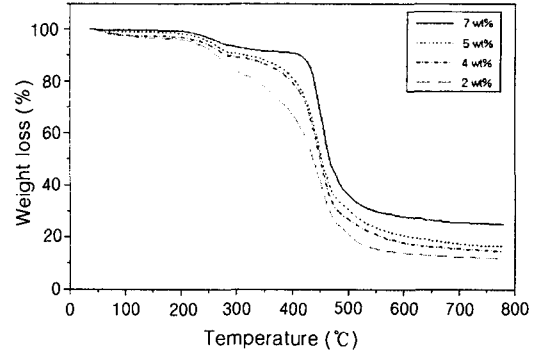


Figure 4. TGA curves of GMA-DVB copolymers various DVB contents.

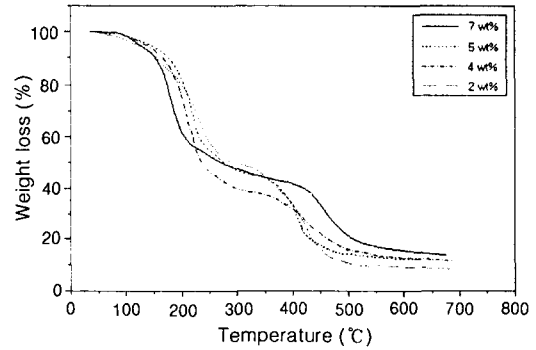


Figure 5. TGA curves of AGMA-DVB ion exchanger with various DVB contents.

였다. 또한 가교도가 증가함에 따라 흡착시간의 변화에 따른 흡착량은 가교제 4 wt%일 때 가장 높게 나타났고, 그이상의 가교도에서는 감소하는 경향을 나타냈다. 이렇게 시간이 지남에 따라 흡착량이 증가하는 이유는 앞의 이온교환용량 실험 결과와 마찬가지로 질산염이 이온교환체 내에 도입된 아민기에 확산되어 선택흡착능이 증가하기 때문이며, 가교제 4 wt%에서 최대 흡착량을 갖는 것은 4 wt% 가교된 이온교환체의 이온교환용량이 가장 우수하기 때문으로 사료되었으며 이는 Table 1의 결과와도 잘 일치하는 경향을 보인다.

한편, Figure 7은 고농도 황산염이 공존된 용액 중 질산염에 대한 선택 흡착능을 시험한 결과를 나타낸 것이다.

Figure 7에서 보는 바와 같이 NO₃⁻ 단독 존재 시보다 전체적으로 낮은 흡착능을 보인다. 이로써 SO₄²⁻

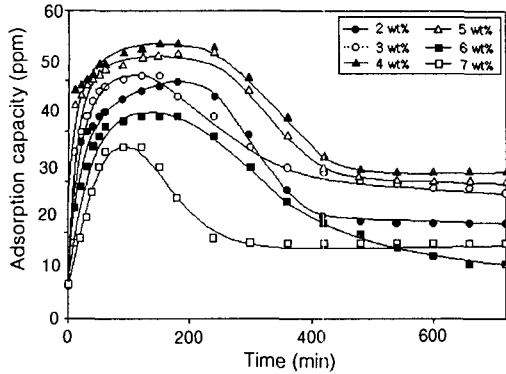


Figure 6. Adsorption capacities by ion exchangers with adsorption time in continuous process.

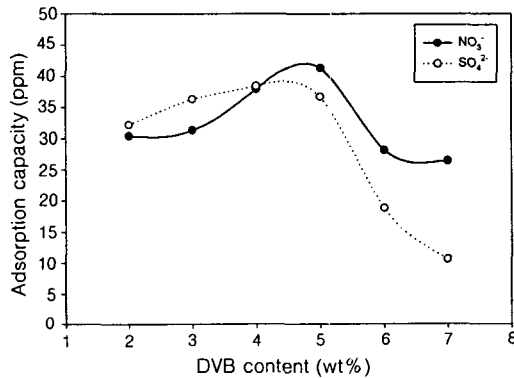


Figure 7. Adsorption capacity (ppm) of AGMA-DVB ion exchanger with DVB content (wt%) for NO_3^- , SO_4^{2-} in batch process.

가 방해요인으로 작용한 것을 알 수 있는데, 이는 NO_3^- 는 전자친화도나 입체적 크기면에서 SO_4^{2-} 에 비해 작기 때문에 그 선택능이 떨어지는 것으로 사료된다. 한편 질소성분에 선택흡착능이 있는 상용수지 (Amberlite IRA 400)를 동일 조건에서 실험한 결과 NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 최종 흡착량이 각각 35.2, 40.4 ppm으로 나타났으며 이 결과와 본 연구에서 합성한 이온교환체와의 흡착성능을 비교한 결과, 가교제 함량이 5 wt% 이상일 때는 상용수지보다 NO_3^- 에 대한 선택능이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 즉, Figure 6에서의 결과와는 달리 가교제의 양이 5 wt%일 때 NO_3^- 에 대해 가장 높은 흡착능을 보이고 있는데, 황산염의 경우 질산염에 비해 이온반경이 크고 이온교환체 내의 trimethylammonium기와 반응성이 낮

아 이온교환능이 떨어지기 때문으로 사료되었고, 이러한 결과로부터 합성한 아민화 GMA-DVB 음이온교환체의 질산염에 대한 선택 흡착능이 우수하다고 판단되었다.

결 론

지하수 중에 미량으로 용존하는 질산염 (NO_3^-) 제거를 위한 아민화 GMA-DVB 이온교환체를 합성하고 이들의 흡착특성을 시험한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. GMA-DVB 공중합체의 수율은 가교도가 증가함에 따라 증가하여 DVB 함유량이 4 wt%일 때 384.3%로 가장 높게 나타났고 그 이후에서는 감소하였다.
2. 함수율은 관능화 반응 전 가교도가 증가함에 따라 11.2%에서 5.1%로 약 2배 감소하였으며 관능화 후 함수율은 42.2%에서 31.7%이었으며 관능화 반응 후 약 6~8배 증가하였다. 또한 이온교환용량은 4 wt% 조건에서 3.25 meq/g으로 가장 높게 나타났고, 그 이후에서는 0.52 meq/g으로 급격히 감소하였다.
3. 공중합체의 초기열분해 온도는 DVB의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 DVB의 함량이 7 wt%에서 225 °C로 가장 높게 나타났다. 또한 아민화 음이온교환체의 초기열분해 온도는 85~120 °C로 약 40% 이상 감소하였다.
4. 질산성 질소에 대한 선택흡착능은 NO_3^- 단독 존재시 4 wt% 가교도에서 가장 높게 나타났고, 그 이상의 가교도에서는 감소하는 경향을 나타내었으나, 혼합용액 중에서는 5 wt% 가교도에서 가장 높은 선택흡착능을 나타냈다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술처 원자력 중장기 연구기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. S. Mirvish, *Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop on Nitrate Contamination, Lincoln NE.*, p. 9 (1990).

아민화 GMA-DVB 공중합체의 합성과 질소 성분에 대한 흡착 특성

2. D. P. Sitar, C. Schreier, C. Chou, and M. Reinhard, *Wat. Res.*, **30**(10), 2315 (1996).
3. K. Kesore, F. Janowski, and V. A. Shaposhnik, *J. Membrane Sci.*, **127**, 17 (1997).
4. K. Kesore, F. Janowski, and V. A. Shaposhnik, *Thesis to the 20th International Conference on Membrane Processes*, Anapa, Russia, May (1994).
5. A. Eyal and O. K. Edem, *J. Membrane Sci.*, **38**, 101 (1988).
6. M. Oldani, E. Killer, A. Miquel, and G. Schock, *J. Membrane Sci.*, **75**, 262 (1992).
7. S. Tsuneda, K. Saito, H. Mitsuahara, and T. Sugo, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(11), 3659 (1996).
8. Y. Y. Chang, S. H. Choe, J. Y. Shin, and K. Y. Hwang, *J. KSWQ DEC.*, **14**(4), 463 (1998).
9. K. S. Huh and G. D. Suh, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **29**(1), 63 (1991).
10. S. H. Choi and Y. C. Nho, *Korean J. Chem. Eng.*, **16**(6), 725 (1999).
11. S. H. Choi, Y. C. Nho, and G. T. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 643 (1999).
12. D. R. Morgan, S. Kalachandra, H. K. Shobha, N. Gunduz, and E. O. Stejskal, *Biomaterials*, **21**(18), 1897 (2000).
13. C. Soykan, M. Ahmedzade, and M. Coskun, *Euro. Polym. J.*, **36**(8), 1667 (1999).
14. M. Atsuta, N. Nakabayaski, and E. Masuhara, *J. Biom. Mater. Res.*, **5**, 183 (1971).
15. K. W. M. Davy, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **5**, 350 (1994).