

## 가교제를 도입시킨 술폰산형 이온교환막의 금속이온 포집

김 예 진 · 박 상 진\* · 김 민<sup>†</sup>

동국대학교 안전환경시스템공학과, \*화공생물공학과  
(2009년 12월 11일 접수, 2009년 12월 23일 수정, 2009년 12월 23일 채택)

### Capture of Metal Ions by Cross-linked Sulfonic Acid Type Ion Exchange Membranes

Ye Jin Kim, Sang Jin Park\*, and Min Kim<sup>†</sup>

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 December 11, 2009, Revised December 23, 2009, Accepted December 23, 2009)

**요 약:** 본 연구의 목적은 중금속 흡착을 위한 방사선 그래프트 중합법에 의한 이온교환막의 성능 향상을 위한 것이다. 그라프트 체인의 이온교환기에 의해 체인이 막의 pore를 방해하여 투과유속이 크게 저하되는 문제를 해결하고자 그라프트 체인과 체인사이클 N-ethyleneglycoldimethacrylate계 가교제를 첨가하여 투과유속이 저하되는 문제를 해결하고자 했다. 이때 사용된 가교제는 길이가 서로 다른 ethylene glycol dimethacrylate (EDMA)와 diethylene glycol dimethacrylate (DDMA)를 사용하였다. GMA 막에 가교제가 첨가된 이온교환막에 술폰산기를 첨가한 막을 이용하여 중금속 이온( $Pb^{2+}$ ) 흡착을 하였다. 술폰산기 밀도가 1.40 mmol/g인 EDMA막은 13.82 mg/g을 흡착하였고, 술폰산기 밀도가 2.14 mmol/g인 DDMA막은 17.37 mg/g의 흡착량을 보였다.

**Abstract:** This paper is designed with the purpose of improving the efficiency of the sulfonic acid ion exchange membranes by radiation induced graft polymerization. It has been shown that the porous hollow fiber membranes could cause permeability blocking between pores and ion exchanged graft chains. Addition of crosslinker such as N-ethylene glycol dimethacrylate will permit to increase the permeation flux. In this research, the ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) and diethylene glycol dimethacrylate (DDMA) with different length are used as crosslinkers. The ion exchanged cross-linked membrane (EDMA, DDMA) containing sulfonic acid group by radiation induced grafted polymerization are studied for adsorb metal ions (Pb). It has been shown that adsorbed metal ions ( $Pb^{2+}$ ) for the EDMA and DDMA membranes with the density of sulfonic acid groups, 1.40 mmol/g and 2.14 mmol/g, respectively are 13.82 mg/g, 17.37 mg/g, accordingly.

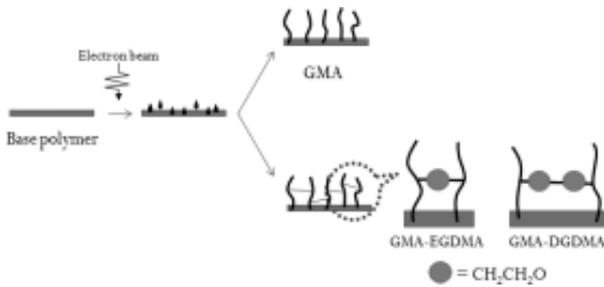
**Keywords:** grafted polymerization, metal, ion exchange, cross-linking, sulfonic acid, adsorption

### 1. 서 론

중금속은 각종 산업 활동으로 산폐수, 생활하수에서 유입되어 인체에 심각한 위협이 되고 있다. 심근마비, 신장장애, 환각 등을 나타내기도 하며 특히 납과 구리와 같은 중금속은 만성중독증을 유발하고 시간이 지남에 따라 치

료는 불가능하게 된다. 따라서 중금속 중독은 예방이 최우선이다. 이를 제거하기 위한 방법으로 활성탄, 제올라이트 등이 사용되고 있으나 높은 비표면적에도 불구하고 중금속 흡착 능력이 떨어진다. 따라서 중금속이 이온을 띠는 성질을 이용한 이온교환수지로 중금속을 흡착 분리하는 방법이 매년 증가하고 있다[1]. 이온교환수지는 전기적 작용에 따라 양이온, 음이온을 선택적으로 투과시킨다[2].

<sup>†</sup>주저자(e-mail: kimmin@dongguk.ac.kr)



**Fig. 1.** Preparation scheme of the cross-linked N-ethylenglycoldimethacrylate porous hollow fiber membrane.

방사선 그래프트 중합법에 의해 작성된 이온교환막은 막의 미세공 내부 및 구조벽에 양이온 또는 음이온을 가지게 된다. 이는 포화재생이 자체에서 연속적으로 진행되어 이온교환수지와 같은 재생 공정은 필요치 않다[3]. 또한 pore 내면에 형성된 관능기에 의해 금속과 같은 포집에 있어서 효율이 우수하다[4]. 따라서 배터리 제조 및 처리의 폐수처리나 반도체 산업에서의 Ag 회수, 지하수로부터의 중금속 제거, 연료전지[5], 전기투석[6,7] 등에 있어서 양이온 교환법이 많이 사용되고 있다[8,9].

방사선 그래프트 중합법에 의해 만들어진 이온교환막은 기존에 사용되고 있는 비즈에 비해 물질저항 유속을 받지 않아 사용함에 있어 유리하다. 또한 반복사용에 있어서도 흡착능력이 유지된다는 장점을 가지고 있다[10]. 그러나 방사선 그래프트 중합법에 의한 이온교환막은 그래프트 체인 중 이온교환기에 의해 그래프트 체인의 밀도가 증가함에 따라 전기적 반발이 증가하여 급속히 투과 유속을 떨어뜨리는 문제점이 있다. 이런 문제점을 보완하기 위해 전자선 조사에 의한 가교[11], 금속이온에 의한 가교[12], DVB (divinylbenzen)을 이용한 가교를 통해 투과유속을 개선하는 방법이 있다.

그러나 전자선 조사에 의한 가교를 하는 방법은 그래프트 중합 시 추가적인 작업이 필요하고 막의 강도가 떨어지며 가교율 또한 낮아 사용하는 데 어려움이 있다.

금속이온에 의한 가교는 그래프트 체인의 술폰산기에 2가나 3가의 금속이온을 가교시키는 방법으로 투과유속을 향상시켰다. 그러나 잔존해 있는 나트륨이온에 의해 술폰산기에 비해 금속이온의 가교율이 낮고 금속이온이 용리되어 불순물이 포함될 수 있는 단점을 가지고 있다. K. Saito의 연구에 따르면 DVB를 가교시켰을 경우 소수성 가교제의 특성으로 인하여 높은 투과유속을 얻기가 어려웠다[13].

따라서 본 연구에서는 방사선 그래프트 중합법에 의해

만들어진 이온교환막의 투과성능을 향상시키고 효과적으로 중금속 흡착을 하기 위해 그래프트 반응 시 그래프트 체인과 체인 사이에 친수성 가교제인 N-ethylenglycoldimethacrylate를 첨가하였다. 가교제가 도입된 막에 술폰산형 이온교환막을 제조하고 중금속 이온에 대한 막의 투과 흡착 특성을 검토하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

Asahi Chemical Industry Co.로부터 내경 2 mm, 외경 3 mm, pore size 0.34  $\mu\text{m}$ , 공극율 70%인 폴리테렌다공성 중공사 정밀 여과막을 사용하였다. 양이온 교환 반응에 사용된 시약으로는 sodium sulfite (SS :  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하였고 이온교환기 도입 반응 후 잔존 에폭시기를 제거하기 위해 1 M sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )를 사용하였다[14]. 금속 도입용 시약은 Kanto chemical사의 제품(Pb 1000 Lead Standard Solution)을 사용하였다. 그 외 다른 시약은 특급이나 그 이상의 등급을 사용하였다.

이온 교환기가 도입된 막의 물성변화를 측정하기 위해 SEM (Philips, Model XL-30S-FEG)을 이용하였고, 수질속 중금속 분석은 AA (Shimadzu AA6800)를 이용하였다. 이온교환막에 중금속의 함량 측정을 위해 전자현미경 분석기(JEOL, JXA-8100)를 이용하였다.

### 2.2. 막의 합성

10 cm의 막을 질소 분위기 하에서 200 KGy 선량으로 전자선을 조사하여 라디칼을 발생시켰다. 그 후 10 v/v% GMA-methanol 용액에 넣고 3~15분 그래프트 중합을 하였다. 이때 얻어진 막을 GMA 막이라 한다. 가교 반응에는 N-ethylenglycoldimethacrylate계 가교제로 Fig. 1에 나타난 것과 같이 그래프트 체인 사이의 가교길이가 서로 다른 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA : FW 198), diethylene glycol dimethacrylate (DGDMA : FW 242)를 사용하였다. GMA와 가교제의 몰비 10:1로 혼합한 용액 10 v/v% (GMA : EDMA)-methanol을 이용하여 그래프트 중합한 막은 EDMA막이라 하고, 가교제를 diethylene glycol dimethacrylate를 사용한 경우에는 DDMA막이라 한다.

그래프트율(degree of grafting, dg)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{dg}[\%] = 100 (\text{mass of GMA} - \text{mass of polymer})$$

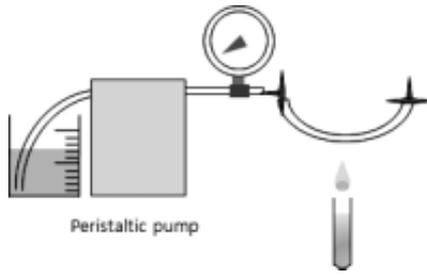


Fig. 2. Experimental apparatus.

$$/ \text{mass of polymer} \tag{1}$$

물의 투과유속(PWF) 측정은 길이 약 10 cm 중공사막에 일정한 압력으로 물을 투과시켰을 때 일정한 용량의 물을 투과시키는데 걸리는 시간을 측정하여 계산한 것으로 계산식은 다음과 같다.

$$\text{pure water flux [m/h]} = \text{permeation rate} / (\pi \times D_0 \times L) \tag{2}$$

2.3. 이온교환기 도입

GMA 막에 이온 교환기를 도입하기 위해 sodium sulfite (SS)와 isopropyl alcohol (IPA)의 혼합 수용액 용액에 353 K에서 0.5~5시간 반응을 시켰다. 그 후 호모폴리머를 제거하기 위해 0.5 M 황산수용액 353 K에서 2.5시간 반응 시켰다. 반응 후 막은 세척 후 24시간 진공 건조 시켰다. 이때 작성된 막을 GMA-SA 막이라 한다[15]. 이 기재의 물성은 적외선 흡수 스펙트럼(FT-IR)과 전자현미경사진(SEM)을 5000배율로 확대하여 측정하였다.

술폰산기 밀도는 적정법(Titration)에 의해 계산하였다. 술폰산기가 도입된 막을 5 w/w%의 염화나트륨 수용액에 넣은 후, 수산화나트륨으로 적정하였다. 중성염분해영량으로부터 도입된 술폰산기 밀도를 산출하였다[16].

2.4. 금속이온 흡착특성

막에 대한 금속이온의 흡착용량은 투과법에 의해 측정하였다. 금속이온용액을 일정한 압력으로 투과시켰으며 그 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 투과에 의해 나온 용액은 원자흡광분광기(Atomic Adsorption spectrophotometer)를 이용하여 농도를 측정하였으며, 금속이온의 흡착량은 다음 식 (3)에 나타내었다.

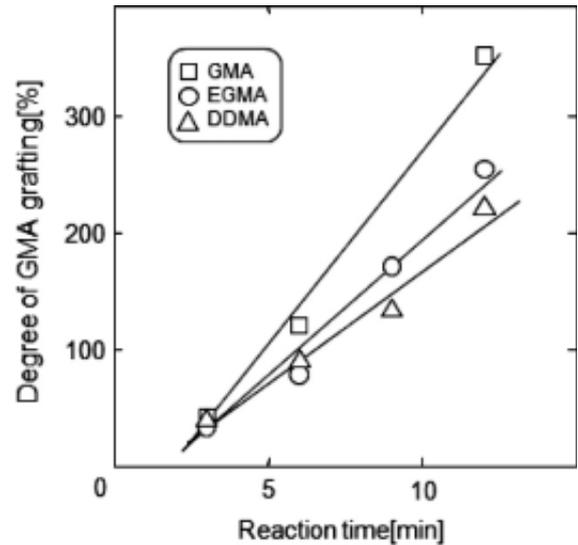


Fig. 3. Degree of GMA, EDMA and DDMA grafting on reaction time.

$$q = \int_0^{V_e} (C_0 - C) dV / W \tag{3}$$

여기서 C<sub>0</sub>와 C는 각각 유입, 유출되는 금속이온의 농도이며, V는 유출량, V<sub>e</sub>는 C가 C<sub>0</sub>에 도달하였을 때의 유출량, W는 막의 체적을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 합성

GMA 그래프트 중합반응에 있어 전자선 조사선량을 200 KGy로 하였을 때 그래프트율과 반응시간의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. GMA 그래프트 중합의 반응 속도는 GMA, DDMA, EDMA순으로 나타났다. 또한 반응시간을 조절하여 원하는 그래프트율의 막을 얻을 수 있었다. 예를 들어 EDMA막의 경우 반응시간 8분만에 그래프트율 100%인 막을 얻을 수 있었다.

3.2. 막의 합성

3.2.1. 이온교환기 도입

GMA 중공사막을 이용하여 이온교환기 도입반응에 있어 반응시간에 따른 술폰산기 밀도의 변화를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 술폰산기 밀도는 반응시간에 따라 증가함을 알 수 있었으며, 최종 술폰산기 밀도는 GMA막은 2.36 mmol/g, EDMA막은 0.59 mmol/g, DDMA막은 1.74 mmol

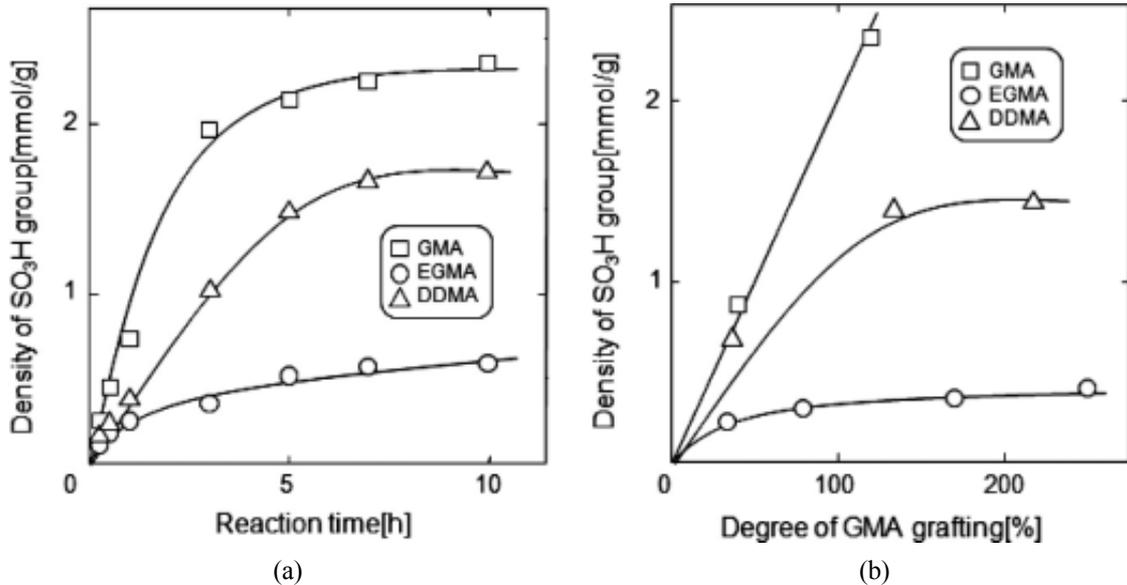


Fig. 4. The density of SO<sub>3</sub>H group as a (a) reaction time and (b) degree of GMA grafting.

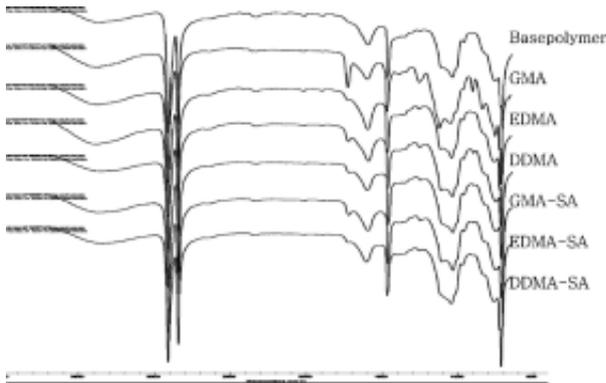


Fig. 5. FT-IR of porous hollow fibers.

/g으로 나타났다. Fig. 4(b)는 GMA 그래프트율에 따른 술폰산기 밀도를 나타낸 것으로 24시간 반응하였을 경우, GMA, DDMA, EDMA 순으로 술폰산기 밀도가 증가되었음을 알 수 있었다. 이것은 GMA에 가교제가 도입되면서 술폰산기 반응속도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.2.2. 막의 물리적 특성

이렇게 작성된 막의 물리적 특성을 측정하기 위해 적외선 흡수 스펙트럼(FT-IR)과 scanning electronic microscopy (SEM)사진을 Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 나타난 적외선 흡수 스펙트럼의 측정결과 GMA를 방사선 그래프트 중합함으로써 760, 840, 910, 1,270

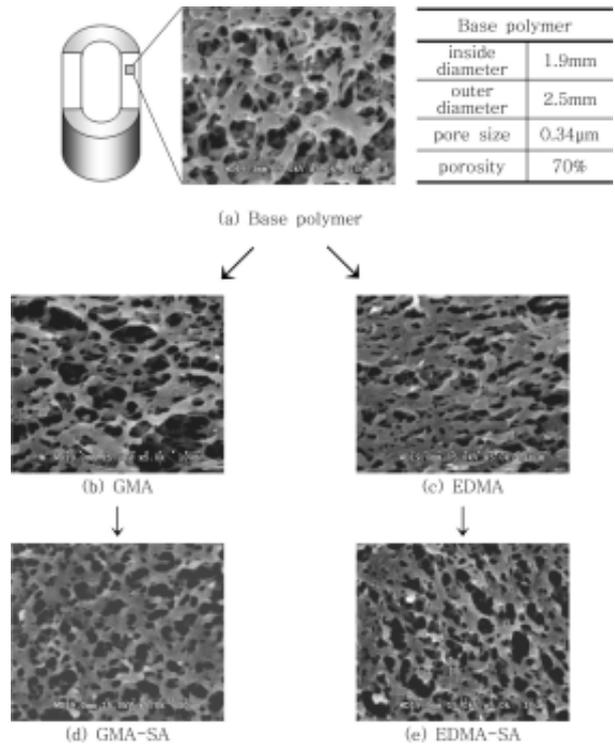


Fig. 6. SEM images of porous structure of hollow fibers.

cm<sup>-1</sup>의 에폭시기, 1,730 cm<sup>-1</sup>의 C=O와 1,130~1,160 cm<sup>-1</sup>의 C-O의 특성 피크로 보여지며, 이온 교환기가 도입되면서 에폭시기의 흡수피크가 모두 사라지는 것으로 보아 이온교환기가 도입됨을 알 수 있다[17]. 술폰화를

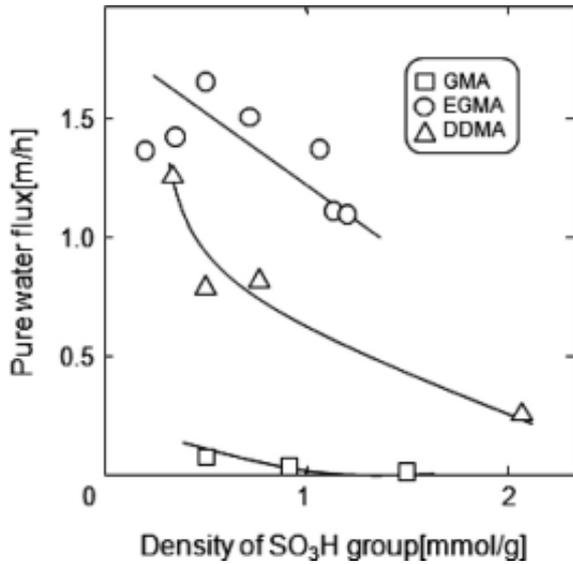


Fig. 7. Pure water flux as a function of density of SO<sub>3</sub>H group.

진행한 후 1,200~1,300 cm<sup>-1</sup> 부근과 1,020 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 -SO<sub>3</sub>H 특성 피크가 새로이 발생하였음을 확인함으로써 공중합체가 술폰화되었음을 확인할 수 있었으며 술폰산기 내의 -OH기 및 술폰화된 공중합체와 결합한 공기 중의 수분에 의한 -OH기에 의해 3,387~3,416 cm<sup>-1</sup> 사이의 강도가 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에 나타난 SEM 사진은 건조된 상태의 막의 단면을 5000배의 배율로 확대하여 10 μm 크기로 나타낸 것이다. 사진의 밝은 곳은 matrix 부분을 나타내고 있으며 어두운 부분이 막의 세공(pore)을 나타내고 있다. 물이 이 세공부분을 통과하면서 막의 투과유속을 결정하게 된다 [18]. 기재에서 GMA 도입반응 후 pore 부분과 matrix 부분이 팽윤되었음을 보여준다. 이것은 pore 표면뿐 아니라 matrix 내부에도 그래프트 체인이 형성되었음을 나타낸다. 반면 술폰산기가 도입되어도 GMA막에 비해 pore size에는 거의 변화가 없다. 이는 이온교환기 밀도를 높게 하여도 막의 물리적 특성을 유지할 수 있는 장점이라 할 수 있다.

### 3.2.3. 막의 투과특성

Fig. 7은 술폰산기 밀도에 따른 투과유속과의 관계를 나타내었다. GMA막의 경우 술폰산기가 도입됨에 따라 투과유속이 0에 가까운 상태로 되는 것을 알 수 있었다. 그러나 EDMA막이나 DDMA막의 경우 술폰산기가 도입이 되어도 투과유속이 유지되는 것을 알 수 있었다.

이것은 GMA 그래프트 반응 시 생성된 가교제에 의해 가능한 것으로 생각된다. 특히 EDMA막의 경우는 가교제의 길이가 약 1 nm가 약 nm인 DDMA 막보다 그래프트 체인을 좀 더 가교시킴으로서 높은 투과유속이 나타나는 것으로 생각된다.

기재의 경우 투과유속은 2.3 m/h였으나 술폰산기 밀도가 0.21 mmol/g인 GMA, EDMA, DDMA막은 각각 0.09 m/h, 1.96 m/h, 0.93 m/h로 나타났다.

pore 유효직경의 변화를 투과유속과의 관계에 따라 다음의 Hagen-Poiseuille 식[19]으로 계산할 수 있다. 순수를 투과시험 했을 때

$$F_{p.w} [m/s] = n_0 \pi r_0^4 \Delta P / (8 \mu D_0) \quad (4)$$

이온이 함유된 수용액을 투과했을 때

$$F [m/s] = n \pi r^4 \Delta P / (8 \mu D) \quad (5)$$

식 (5)을 식 (4)로 나누면 다음 식을 유도할 수 있다.

$$F/F_{p.w} = (n/n_0)(r/r_0)^4(D_0/D) \quad (6)$$

여기서  $p.w.$ ,  $n_0$ 는 순수와 기재를 나타낸다.  $F$ ,  $n$ ,  $r$ ,  $D$ 는 각각 투과유속, pore의 수, pore의 유효직경, 막의 내경을 나타낸다.

그 결과 pore의 유효직경이 0.34 μm인 기재가 SO<sub>3</sub> 밀도가 0.21 mmol/g일 경우 GMA막은 0.15 μm, EDMA막은 0.33 μm, DDMA막은 0.27 μm로 변화한 것을 알 수 있었다.

### 3.3. 금속이온의 흡착특성

금속이온의 흡착은 투과법에 의해 측정하였다. Fig. 8은 다른 가교제를 사용한 막을 이용한 납이온의 투과유속과 파과곡선을 나타낸 것이다. EDMA 막의 최종 술폰산기 밀도는 1.40 mmol/g, DDMA막은 2.14 mmol/g인 막을 사용하였으며 투과유속은 EDMA막이 DDMA막보다 높게 나타났다. 납이온 흡착량은 EDMA막은 13.82 mg/g, DDMA막은 17.37 mg/g으로 나타났으며 술폰산기 1 mmol이 흡착할 수 있는 납 이온은 0.04 mmol로 비슷한 흡착 양상을 보였다.

기존의 연구에서 술폰산기가 도입된 막에 금속이온을 투과시켰을 때의 투과유속이 변화하는 것[20]을 알 수 있

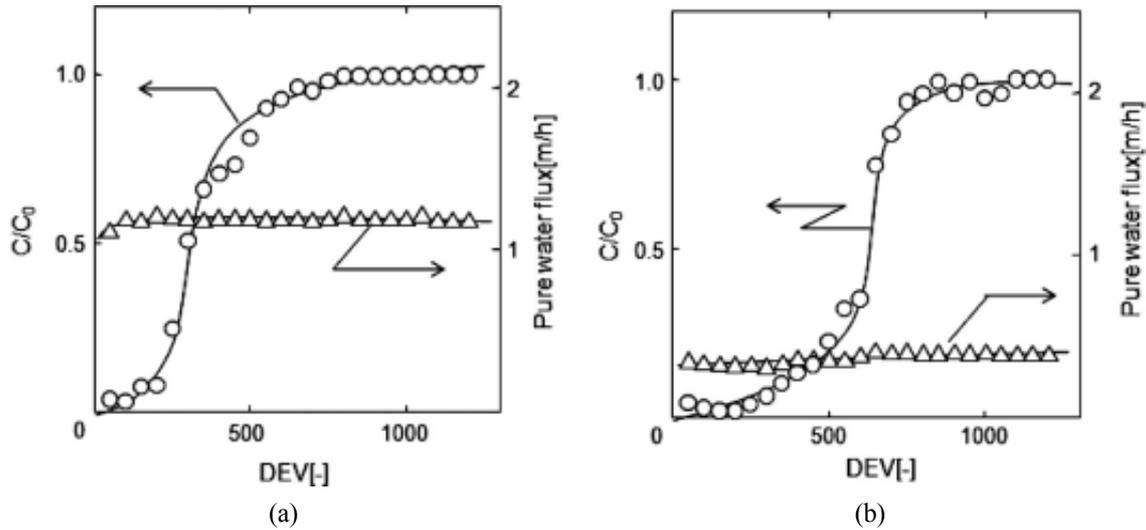


Fig. 8. Flux change vs. dimensionless effluent volume as (a) EDMA and (b) DDMA for metal ion.

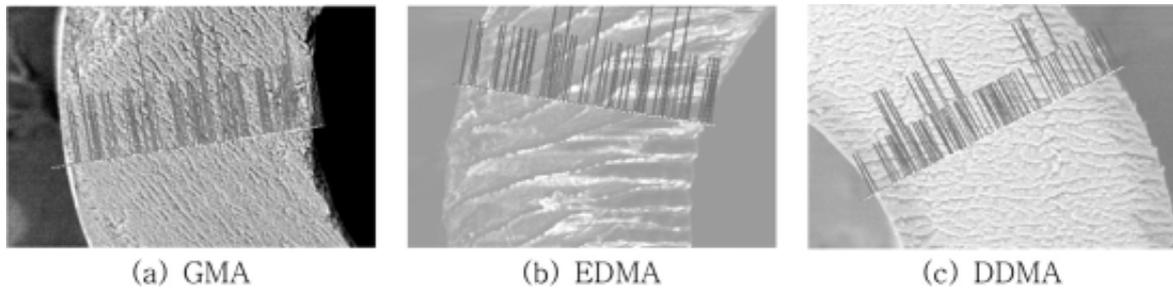


Fig. 9. EPMA images of porous structure of hollow fibers.

었으나 가교제가 도입된 양이온막에 금속이온을 투과시킨 결과 투과유속이 비교적 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

pore 유효직경은 술폰산기가 도입된 막은 투과유속의 변화로부터 금속이온을 흡착하면서  $0.34 \mu\text{m}$ 에서 EDMA 막은  $0.17 \mu\text{m}$ , DDMA막은  $0.06 \mu\text{m}$ 로 변화하였음을 투과유속의 변화로부터 계산할 수 있다.

Fig. 9는 금속이온을 흡착시킨 막을 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 측정한 사진으로 중공사막의 내면에서 외면으로부터 납 이온의 함량을 확인하기 위해 선 분석(line analysis)을 수행하였다. 가속전압을  $20 \text{ kV}$ 으로 하여 막의 단면을 측정하였다. 그 결과 선의 분포가 고른 것으로 보아 납 이온이 이온교환막에 비교적 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 방사선 그래프트 중합법을 이용하여 중공사 정밀 여과막에 술폰산기가 도입된 이온교환막의 합성과 그 특성에 대하여 고찰하였다. 또한 가교제가 포함된 이온교환막과의 비교도 함께 고찰 하였다.

1) GMA막과 EDMA막, DDMA막에 술폰산기를 도입시켰을 때 가교제가 첨가된 막의 반응시간이 더 길게 나타났다. 가교제의 도입으로 인해 술폰산기 밀도는 감소하는 것을 알 수 있었다.

2) 술폰산기 밀도에 따른 투과유속 측정 결과 GMA막은 거의 나타나지 않았고 가교제를 첨가시킨 후 이온교환막의 투과성능은 향상되었다. 술폰산기를 밀도가 비슷한  $0.21 \text{ mmol/g}$ 일 때 투과유속은 GMA막이  $0.09 \text{ m/h}$ , EDMA막이  $1.96 \text{ m/h}$ , DDMA막이  $0.93 \text{ m/h}$ 로 EDMA, DDMA, GMA순서로 투과유속이 높게 측정되었다.

3) 가교제가 첨가된 이온교환막에 납 이온을 흡착시킨 결과 술폰산기 1 mmol이 흡착할 수 있는 납 이온은 0.04 mmol로 가교제에 따른 술폰산기의 납 이온 흡착능력은 크게 차이가 나지 않다는 것을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 동국대학교 2008년도 ‘연구년 해외연수’의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- V. J. Inglezakis and M. D. Loizidou, “Ion exchange of some heavy metal ions from polar organicsolvents into zeolite”, *Ninth Environmental Science and Technology Symposium*, **211(1)**, 238 (2007).
- 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).
- K. S. Yang, Ph.D. Dissertation, Univ. of Dongguk, Gyeongju, Korea (2001).
- 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).
- S. W. Chen, J. H. Jun, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, “Studies on the Preparation of the Poly (vinyl alcohol) ion Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel cell”, *Membrane Journal*, **13(3)**, 199 (2003).
- G. J. Hwang, J. K. Kim, S. H. Lee, and H. S. Choi, “Electro-electrodialysis Using the Radiation-treated Cation Exchange Membrane by Accelerated Electron Radiation to Concentrate HI from HIx Solution”, *Membrane Journal*, **17(4)**, 338 (2007).
- M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, “Effects of Immobilized Bipolar Interface Formed by Multivalent and Large Molecular Ions on Electrodialytic Water Splitting at Cation-Exchange Membrane Surface”, *Membrane Journal*, **13(3)**, 143 (2003).
- H. J. Lee and S. H. Moon, “Fouling of Ion Exchange Membranes and Their Fouling Mitigation”, *Membrane Journal*, **12(2)** 55 (2002).
- 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).
- M. Kim, S. Kiyohara, S. Konishi, S. Tuuneda, K. Saito, and T. Sugo, “Ring-Opening Reaction of Poly-GMA Chain Grafted Onto a Porous Membrane”, *J. Membr. Sci.*, **117**, 33 (1996).
- K. Saito, T. Kaga, H. Yamagishi, S. Furusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, “Phosphorylated hollow fibers synthesized by radiation grafting and cross-linking” *J. Membr. Sci.*, **27**, 327 (1989).
- H. Ogawa, K. Sugita, K. Saito, M. Kim, M. Tamada, A. Katakai, and T. Sugo, “Binding of ionic surfactants to charged polymer brushes grafted onto porous substrates”, *J. of Chromatography A*, **954**, 89 (2002).
- K. Saito, K. Saito, and K. Sugita, “Cation exchange Porous Hollow-Fiber Membranes Prepared by Radiation-Induced Cograftering of GMA and EDMA Which Improved Pure Water Permeability and Sodium Ion Adsorptivity”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5686 (2002).
- K. Saito, M. Ito, H. Yamagishi, and S. Furusaki, “Novel Hollow Fiber Membrane for the Removal of Metal Ion during Permeation: Preparation by Radiation-Induced Cograftering of a Cross-Linking Agent with Reactive Monomer”, *I&EC RESEARCH*, **28**, 1808 (1989).
- S. Tsuneda, H. Shinano, K. Saito, and S. Furusaki, “Bandiing of lysozyme onto a sozyme-exchange microrous membrane containg tentacle-type grafted Furusakibranches”, *Bymtechnol. Prog.*, **10**, 76 (1994).
- R. Y. M. Huang, Pinghai Shao, C. M. Burns, and X. Feng, “Sulfonation of poly (ether ether ketone) (PEEK): Kinetic study and characterization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2651 (2001).
- J. P. G. Villaluenga, V. M. Barragán, M. A. Izquierdo-Gil, M. P. Godino, B. Seoane, and C. Ruiz-Bau, “Comparative study of liquid uptake and permeation characteristics of sulfonated cation exchange membranes in water and methanol”, *J.*

- Membr. Sci.*, **323(2)**, 532 (2008).
18. H. S. Kim, Y. K. Lee, B. S. Kim, and M. Kim, "Adsorption of metal ion using an Ethylenediaminw-immobilized chelating microporous membrane", *Applied Chemistry*, **3(2)**, 5 (1999).
  19. J. G. Kim and M. Kim, "Development of Novel Functional Ion-exchange Materials for Waste Water Treatment", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **4(4)** (2001).
  20. H. Kawakita, H. Masunaga, K. Nomura, and K. Uezu, "Isamu Akiba and Satoshi Tsuneda, Adsorption of bovine serum albumin to a polymer brush prepared by atom-transfer radical polymerization in a porous inorganic membrane", *J. Porous Mater.*, **14**, 387 (2007).