Polymer (Korea) Vol. 26, No. 4, pp 415 421 (2002)

술폰화 PP-*g*-Styrene 중공사 이온교환막의 합성과 BSA 단백질 분리에 관한 연구

황택성† · 이진혁
충남대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 12월 12일 접수, 2002년 4월 3일 채택)

Synthesis of Sulfonated Hollow PP-*g*-Styrene Fibrous Ion-exchange Membrane and Separation of BSA Protein

Taek-Sung Hwang† and Jin-Hyok Lee
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
†e-mail: tshwang@cuvic.chungnam.ac.kr
(Received December 12, 2001;accepted April 3, 2002)

요 약 : E-beam 전조사법을 이용하여 HPP-*g*-styrene 공중합체와 술폰화 반응을 통한 술폰화 HPP-*g*-styrene 섬유이온교환체를 합성하였다. 그라프트율은 스티렌 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 스티렌 단량체 농도가 80%에서 그라프트율이 128%로 최대를 나타냈다. 술폰화율은 그라프트율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 그라프트율이 100%일 때 13.4%로 최대값을 나타내었다. 술폰화 HPP-*g*-styrene 섬유이온교환체의 이온교환용량은 약 3.42 meq/g으로써 흡착 성능이 매우 우수한 소재임을 확인하였다. BET 분석결과 술폰화 HPP-*g*-styrene의 비표면적은 62.54 m^2/g, 기공크기는 25 Å으로 반응전보다 비표면적은 감소하였고 기공크기는 약간 증가하는 경향을 보였다. 또한 Bovine Serum Albumin (BSA) 흡착 실험 결과 술폰화도가 증가함에 따라 BSA 흡착 용량이 증가하는 경향을 나타내었으며, 술폰화도 13.4%에서 BSA 흡착용량 3.8 mg/g으로 최대를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 합성한 섬유이온교환체가 BSA 흡착·분리에 적합한 소재임을 확인하였다.

ABSTRACT : A sulfonated PP-*g*-styrene ion-exchange hollow fiber membrane was prepared by pre-irradiation method with E-beam followed by sulfonation reaction. Degree of grafting increased with the increase of styrene monomer concentration and showed the maximum value of 128% at 80% of styrene monomer composition. Sulfonation yield increased with the degree of grafting. At 100% degree of grafting, sulfonation yield showed the maximum value of 13.4%. Ion exchange capacity of sulfonated HPP-*g*-styrene of 3.42 meq/g was attained, resulting in the remarkable increase of adsorption ability. BET analysis proved that the surface area of sulfonated HPP-*g*-styrene was 62.54 m^2/g and the mean pore size was 25 Å. From the BSA adsorption experiments, the adsorption amount of BSA was increased with sulfonation. At 13.4% sulfonation yield the adsorption amount of BSA was maximum as 3.8 mg/g. Sulfonated HPP-*g*-styrene was synthesized successfully and suitable for the adsorption and separation of BSA.

Keywords : *hollow fiber, E-beam, pre-irradiation, graft polymerization, sulfonation, BSA.*

서 론

본 연구에서는 E-beam 전조사법으로 중공사 이온교환막을 합성하고 이를 이용하여 Bovine Serum Albumin(BSA) 분리를 위한 새로운 이온교환체의 특성을 확인하였다.

식품, 의약 및 생물공학 등 여러 분야에 이용되고 있는 단백질은 고가이므로 공업적인 규모에서 반응액으로부터 회수하여 재사용하지 않으면 경제적인 측면에서 손실이 크다. 따라서 산업적으로 단백질 분리 및 정제 공정은 매우 중요하며 이에 대한 연구 및 적용 연구가 진행되어 왔다.[1]

현재 가장 많이 이용되는 단백질 분리 방법에는 bentonite 분말 흡착법으로 이들 방법은 흡착제로부터 단백질 용출 조건이 매우 복잡하고, 활성을 감소시키는 단점이 있다.

따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 최근들어 이온교환에 의한 단백질 분리 연구가 진행되고 있는데 이들 방법은 이온교환력에 의한 단백질의 선택적 흡착 · 분리가 가능하며 재생 조건이 간단하여 활성의 감소가 나타나지 않는 장점을 지니고 있다.[2]

지금까지 주로 연구되어지던 입상형 이온교환수지는 단백질 분리 선택성은 좋으나 합성이 어렵고 특히 공정상 압력손실이 크며, 충전 컬럼 내에서 편류현상이 있어 실제 사용에는 많은 문제점을 지니고 있다.[3,4] 따라서 최근들어 이러한 단점을 개선하기 위하여 방사선 조사를 이용한 섬유상 이온교환수지의 제조에 관한 연구가 이루어지고 있다.[5]

지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면, Hegazy 등은 폴리에틸렌 필름에 대한 방사선 조사를 통하여 해수의 담수화를 위한 고기능성 역삼투압막을 합성하였다고 보고하였다.[6] 또한, Okamoto 등은[7] 방사선 중합법을 이용하여 폴리프로필렌 기재에 아크릴로니트릴을 그라프트 공중합하여 아미드옥심형 섬유상 이온교환체를 제조한 후 해수 중 우라늄 분리 실험을 한 결과 비드형 이온교환 수지보다 선택 흡착능이 우수하다고 보고하였다. 이 밖에 최근에는 일본, 러시아 등에서 고도의 선택성을 갖는 고기능성 섬유상 이온교환체를 합성하는 연구가 진행되고 있다. 현재 국내에서는 본 연구실을 비롯하여 Nho 등이[8] 방사선중합에 의한 공중합 반응에 대한 연구가 진행되고 있으며, Kim 등이[9] E-beam 조사를 이용한 연구를 하고 있으나 이를 이용한 BSA의 분리에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 공정 설치가 간편하고 비표면적이 커서 흡착능이 우수한 PP hollow fiber에 E-beam 전조사법으로 hollow PP-*g*-styrene (HPP-*g*-styrene) 공중합체를 합성하였고, 술폰화 반응을 통하여 BSA를 선택적으로 흡착할 수 있는 관능기를 도입하였다. 또한 FT-IR, BET 등의 분석을 통하여 구조를 확인하였으며 이를 토대로 술폰형 HPP-*g*-styrene 섬유 이온교환체의 최적 합성 조건을 규명하였다. 또한 합성한 각각의 중공사 이온교환막의 BSA 흡착 특성을 관찰하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 기재는 PP hollow fiber로써 독일의 MEMBRANA에서 생산 · 판매되어지는 기공크기 0.2 μm, 내경 1800 μm, 외경 2250 μm의 S6/2 model을 사용하였다. 스티렌 단량체는 Junsei Chemical사 제품의 특급 시약을 사용하였으며, Mohr's salt인 금속염은 Wako Pure Chemical사의 ammonium iron(II) sulfate($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$)를 사용하였다. 또한 chlorosulfonic acid 및 dichloroethane은 Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였으며 황산, 메틸알콜 등의 용매는 순도 95% 이상의 시약급을 사용하였다.

그라프트 공중합. HPP-*g*-styrene 공중합체를 합성하기 위해 PP hollow fiber 일정량을 아세톤과 증류수로 세척, 50 ℃에서 건조하여 수분 및 이물질을 제거한 후 PE bag에 넣어 질소 충전하였다. 이를 E-beam 가속기로 전조사 후 스티렌 단량체와 반응시켜 공중합체를 합성하였다. 이때 혼합용액의 총 부피는 400 mL로 하였으며 반응시 단일중합체의 형성을 억제하기 위하여 Mohr's salt를 첨가하였고 그라프트 반응의 촉진을 위하여 황산 농도를 변화시켜 Table 1과 같은 그라프트 공중합 반응 조건으로 합성하였다.[10,11]

반응 후 생성물을 냉각, 여과하고 벤젠과 메탄올 및 증류수로 세척한 후, 50 ℃ 진공오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 합성한 공중합체의 그라프트율을 식

Table 1. Preparation Conditions of HPP-g-Styrene Copolymer by E-beam Accelator

trunk polymer	styrene monomer (v/v %)	methanol (v/v %)	sulphuric acid (M)	Mohr's salt (M)	total dose (Mrad)
PP hollow fiber	50	50	0.10	2.0	15 20 25
PP hollow fiber	60	40	0.10	2.0	15 20 25
PP hollow fiber	70	30	0.10	2.0	15 20 25
PP hollow fiber	80	20	0.10	2.0	15 20 25
PP hollow fiber	90	10	0.10	2.0	15 20 25
PP hollow fiber	100	0	0.10	2.0	15 20 25

Total base : 400 mL. Atmosphere : N_2.

(1)을 이용하여 계산하였다.[12]

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

여기서 W_o와 W_g는 각각 그라프트 반응 전 후의 시료의 무게를 나타낸다.

술폰형 섬유이온교환체의 합성. 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막을 합성하기 위하여 HPP-*g*-styrene 공중합체를 상온에서 3 wt% dichloroethane/chlorosulfonic acid 혼합용액에 담지시켜 2시간 반응시켰다. 반응 후 진한 황산 50 wt%, 황산용액 및 20 wt% 황산용액 등으로 단계별로 세척하고 증류수로 중성이 될 때까지 반복 세척한 후 60 ℃ 오븐에서 24시간 건조하여 술폰화 반응하였다. 합성한 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막의 술폰화율을 CE Instrument사(model : EA 1110)의 원소분석기를 이용하여 술폰화율을 계산하였다.[13, 14]

팽윤율 및 이온교환 용량의 측정. 합성한 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막을 정량하여 각각의 용매에 24시간 동안 담가 팽윤 상태에서 여과한 후, 무게를 측정하여 팽윤율을 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다.[15, 16]

$$\text{Swelling Ratio}\,(\%) = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_g와 W_w는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

한편 합성한 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막의 이온교환 용량을 측정하기 위하여 시료 0.2 g을 정량하여 100 mL들이 삼각플라스크에 넣은 다음 0.1 N NaOH 수용액 50 mL를 가하고 24시간 방치하였다. 그 중 10 mL를 분취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정한 후, 식 (3)을 이용하여 이온교환 용량을 측정하였다.

$$\text{Capacity}\,(\text{meq/g}) = \frac{(V_{NaOH} - N_{NaOH}) - 5 \times (V_{HCl} - N_{HCl})}{\text{섬유의 무게}} \quad (3)$$

여기서 V_{NaOH}와 V_{HCl}은 NaOH와 HCl의 전체 부피를 mL로 나타낸 것이고, N_{NaOH}와 N_{HCl}은 노르말 농도이다.

분포 계수 측정. 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막을 1 g씩 정확히 정량하여 작은 폴리에틸렌병에 각각 넣고 0.1 N HCl 40 mL를 가한 후, 여기에 0.1 M BSA 용액 10 mL을 넣고 24시간 동안 교반한 후 평형에 도달된 용액을 각각 10 mL씩 분취하여 BSA의 농도를 분석하였다. BSA 농도 값을 다음 식 (4)를 이용하여 K_d^{30} 값을 구하였다.

$$K_d^{30} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \quad (4)$$

여기서, C_i와 C_f는 각각 초기 농도와 최종 농도를 나타낸다.

분 석. 그라프트 반응 및 관능화 반응을 통하여 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 4000 400 cm^{-1}에서 주사회수를 32로 하고, resolution은 4 cm^{-1}로 하여 분석하였다. 모든 시료는 KBr pellet 법으로 시료/KBr=1/200의 비율로 혼합하여 사용하였다.

반응에 따른 시료의 표면적, 기공도의 변화를 관찰하기 위하여 Coulter(U.S.A.)사의 Omnisorp BET 장치를 이용하여 77 K에서 질소가스를 이용하여 BET 비표면적, 공극 부피 그리고 평균 공극 반경을 측정을 하였다.

연속식 흡·탈착 시험. 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막의 BSA 흡착 특성을 관찰하기 위하여 Figure 1의 자체 제작한 막 장치를 이용하여 흡착 실험을 수행하였다. 이때 BSA 초기 농도는 10 ppm을 사용하였으며, 유속을 0.5 mL/min으로 하여 일정 시간 간격으로 시료를 분취하여 HACH DR/4000U

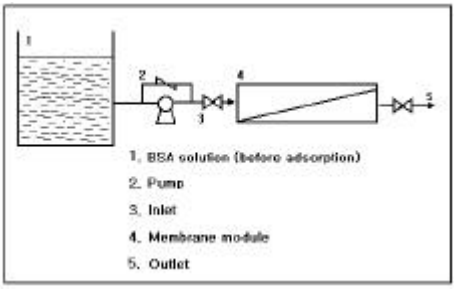

Figure 1. Schematic of membrane apparatus for BSA separation.

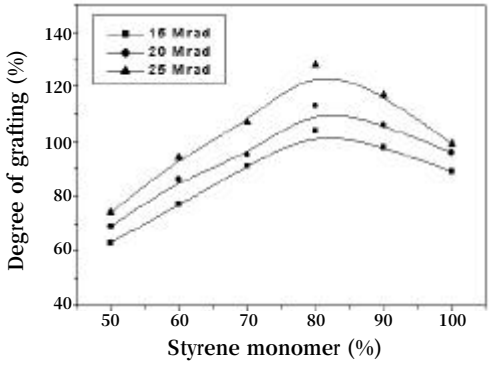

Figure 2. Relationship between degree of grafting of HPP - *g* - styrene copolymer and styrene monomer.

spcetro - photometer를 이용하여 BSA 농도를 UV 분석하였다.[17-19]

결과 및 고찰

그라프트 공중합. E - beam 전조사 법을 이용하여 공중합체 합성시 스티렌 단량체, 총 조사량 변화에 따른 HPP - *g* - styrene 공중합체의 그라프트율 변화를 관찰하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나있다.

Figure 2는 스티렌 단량체 농도의 변화에 따른 HPP - *g* - styrene 공중합체의 그라프트율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 공중합체의 그라프트율은 스티렌 단량체 농도가 80%에서 최대이었으며, 그 이후에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 스티렌 단량체 농도가 증가함에 따라 PP hollow fiber 내부로의 빠른 확산 및 고른 분포로 공중합 반응속도가 증가하여 그라프트율이 증가하는 것으로 사료되었다. 또한 스티렌 단량체 농도가 80% 이상에서는 그라프트 반응시, 공중합체 내부 및 외부에 좁쌀 모양의 스티렌 단일중합체가 관찰되어지는 것으로 보아 과도한 스티렌 단량체의 첨가에 의한 단량체간의 반응 및 부반응에 의한 단일중합체가 생성되어 그라프트율은 감소되는 것으로 사료되었다. 본 실험 결과로부터 스티렌 단량체 농도는 80%가 최적임을 확인하였다.

한편, Figure 2에서 보는 바와 같이 총조사량이 증가함에 따라 그라프트율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 총조사량 25 Mrad, 스티렌 단량체 농도 80%에서 그라프트율 128%로 최대를 나타내었다. 이는 총조사량이 증가함에 따라 PP hollow fiber의 활성라디칼의 증가로 그라프트율이 증가하는 것으로 사료되었다. 그러나 그라프트율이 100% 이상인 공중합체는 반응 후 기재의 변형이 일어나 고유물성을 저하하는 경향을 보였다.

술폰형 HPP-*g*-Styrene 중공사 이온교환막의 합성. HPP - *g* - styrene 공중합체를 Figure 3의 반응경로를 통하여 술폰화하고 그라프트율과의 관계에 대한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는바와 같이 술폰화율은 그라프트율이 증가함에 따라 증가하였으며, 그라프트율이 100%일 때 술폰화율은 13.4%로 최대를 나타내었다. 또한 그라프트율이 증가함에 따라 술폰화 반응 활성점이 증가하며 이로 인한 술폰화 반응이 증가하는 것으로 사료되었다. 또한

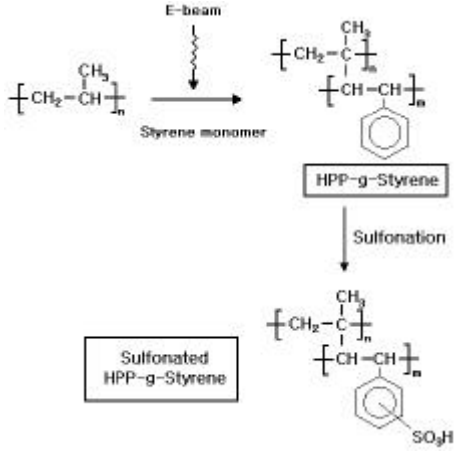

Figure 3. Synthetic scheme of sulfonated HPP - *g* - styrene ion - exchange membrane.

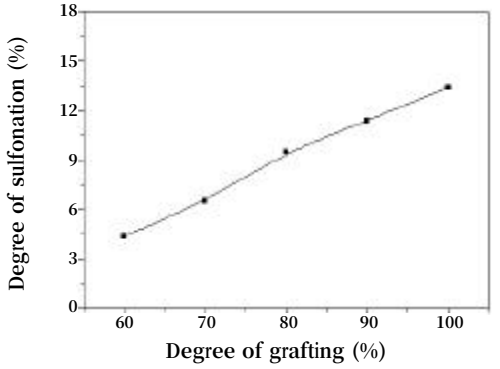

Figure 4. Relationship between degree of sulfonation for HPP-*g*-styrene copolymer and degree of grafting.

그라프트율이 100% 이상에서는 공중합체 내부 및 외부에 존재하는 단일중합체의 제거가 어려워 술폰화 반응에 부적합하며, 반응시 수반되는 열에 의한 기재 손상이 일어나 술폰화 반응에 부적합한 것으로 판단되었다.

구조 확인. Figure 5는 E-beam 전조사시킨 PP hollow fiber에 대한 스티렌 단량체의 그라프트 반응 및 술폰화 반응 전후의 기재, 공중합체 및 이온교환막의 구조 변화를 확인하기 위한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이다.

Figure 5 (a)는 기재 PP hollow fiber의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 5 (a)에서 보는 바와 같이 3100 2872 cm^{-1}에서 C-H에 의한 신축진동피크, 1435 cm^{-1}에서 CH_2의 rocking deformation, PP hollow fiber의 결정성 피크가 1383 cm^{-1}에서 나타나고 있는 것으로 보아 PP의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 5(b)는 HPP-*g*-styrene 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 5 (b)에서 보는 바와 같이 스티렌 그라프트에 의한 방향족 C-H 신축진동 피크가 3030 cm^{-1}부근에서 나타나고, 1430 1670 cm^{-1} 부근에서 C=C 이중결합에 의한 4개의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 5 (c)는 HPP-*g*-styrene 공중합체에 술폰기를 도입한 후에 분석한 FT-IR 스펙트럼이다. 술폰화 반응 후 공중합체에서는 나타나지 않던 SO_3H에 의한 특성 피크가 1200 1300 cm^{-1}부근과 1020 cm^{-1}부근에서 나타나고 3500

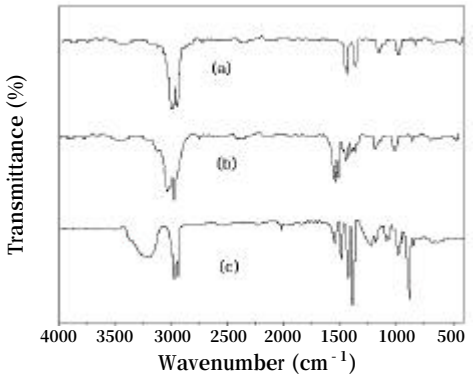

Figure 5. FT-IR spectra of sulfonated HPP-*g*-styrene ion-exchange membrane. (a) PP hollow fiber trunk polymer, (b) HPP-*g*-styrene, and (c) sulfonated HPP-*g*-styrene.

Table 2. Swelling Ratio and Ion-Exchange Capacity of Sulfonated HPP-g-Styrene at 25 ℃

degree of sulfonation (%)	ion exchange capacity (meq/g)	swelling ratio (g/g)	swelling ratio of various solvent (g/g)	
4.4	2.10	4.31	methanol	4.58
6.5	2.42	4.45	ethanol	4.63
9.5	2.84	4.59	propanol	4.72
11.4	3.12	4.71	distilled water	4.92
13.4	3.42	4.92	H_2O_2	5.12

cm^{-1} 부근에서 -OH 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 공중합체의 술폰화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

팽윤율 및 이온교환용량. Table 2는 합성한 술폰형 중공사 이온교환막의 팽윤 특성 및 이온교환용량을 측정한 결과이다. Table 2에서 보는 바와 같이 팽윤율은 술폰화도가 증가함에 따라 증가하며 술폰화도 13.4%에서 팽윤율 4.92 g/g으로 최대를 나타내었다. 이는 공중합체에 술폰기가 도입됨에 따라 친수성이 증가하여 팽윤 특성이 증가하는 것으로 사료되었다. 또한 용매 종류에 따른 팽윤 특성은 용매의 극성이 증가함에 따라 증가하였으며, H_2O_2에 대한 팽윤율이 5.12 g/g으로 최대를 나타내었다. 이는 극성이 증가함에 따라 쌍극자 모멘트가 커져 관능기인 술폰기와 용매간의 정전기적 인력이 크게 작용하기 때문인 것으

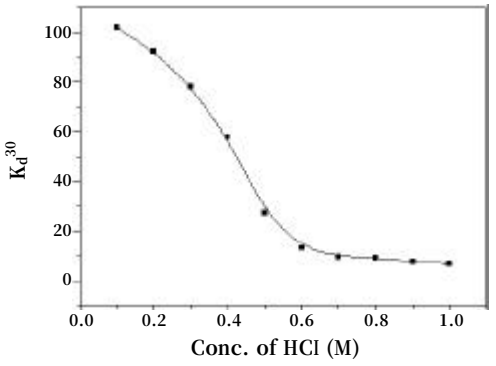

Figure 6. Plot of distribution coefficient and concentration of hydrochloric acid for BSA on sulfonated HPP-*g*-styrene ion-exchange membrane.

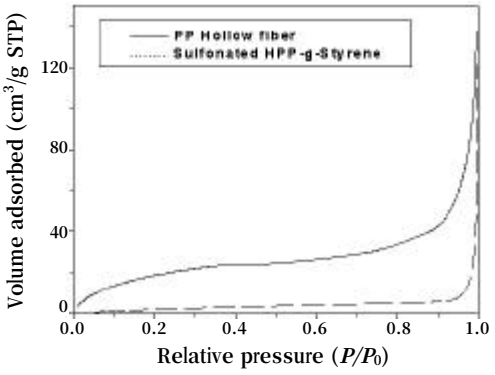

Figure 7. Relationship between relative pressure and volume adsorbed by nitrogen gas.

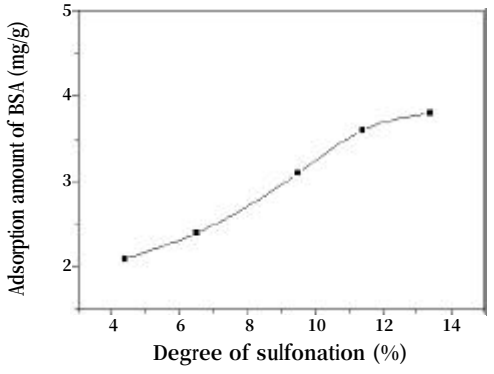

Figure 8. Relationship between adsorption amount of BSA and degree of sulfonation.

로 사료되었다.[20]

한편 술폰화도의 변화에 따른 이온교환용량의 변화를 관찰하였는데 Table 2에서 보는 바와 같이 술폰화도가 증가할수록 이온교환용량은 증가하였으며, 술폰화도 13.4%에서 3.42 meq/g 최대를 나타내었다. 이렇게 술폰화도가 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하는 이유는 흡착 활성점의 증가와 용매의 내부 확산 속도가 증가하여 용질의 흡착 활성점과의 접촉이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 본 실험에서 합성한 섬유이온교환체의 이온교환용량이 3.42 meq/g으로 나타났으며, 이는 BSA 흡착 · 분리에 적합한 것으로 사료되어진다.

분포 계수 측정. 술폰형 중공사 이온교환막의 각각의 알코올에 대한 BSA 이온의 흡착 및 흡수능을 분석하여 분포 계수를 측정하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6에서 보는 바와 같이 술폰형 중공사 이온교환막의 분포 계수는 염산 용액 농도 0.1 M에 대하여 102의 높은 값을 나타내었다. 이들 결과로부터 염산 용액의 농도가 감소할수록 분포 계수가 증가하는 것을 확인하였으며, 1 M HCl에서는 BSA 이온이 염소음이온과 음이온 착물을 형성하고 있으며 저농도의 염산 용액에 대하여 니켈 이온을 중심으로 산화수의 증가 및 이온반경의 증가로 인한 분포계수의 급격한 증가를 나타내는 것으로 사료되어진다.

BET 분석. Figure 7은 순수 PP hollow fiber와 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막에 대한 BET 분석 결과이다. Figure 7에서 보는바와 같이 PP hollow fiber는 주로 미세 기공이 발달한 구조이며 비표면적 77.99 m^2/g, 평균 기공 크기 23 Å를 나타내었다. 한편 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막의 경우 비표면적 62.54 m^2/g, 평균 기공 크기 25 Å로 PP hollow fiber보다 비표면적은 감소하였으며 평균 기공 크기는 증가하는 경향을 나타내었다. 이렇게 비표면적이 감소하는 것은 반응이 진행됨에 따라 스티렌 단량체가 그라프트되어 이들 관능기간의 분자간 인력에 의해 부피가 감소하여 비표면적이 작아지는 것으로 사료되며, 평균 기공 크기가 약간 증가하는 것은 반응시 사용한 용매에 의한 팽윤으로 기공의 확장이 이루어지기 때문으로 사료되었다.

연속식 흡 · 탈착 시험. Figure 8은 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막의 BSA 단백질 분리 특성 실험 결과이다. Figure 8에서 보는 바와 같이

술폰화도가 증가함에 따라 BSA 흡착 용량은 증가하는 경향을 나타내었으며, 술폰화도 13.4%에서 흡착 용량 3.8 mg/g으로 최대를 나타내었다. 흡착 실험시 막 장치에 작용한 압력은 약 0.8 psi로 흡착 공정에 적합하게 나타났으며, 이들 결과로부터 본 연구에서 합성한 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막은 막 장치의 설계 및 BSA 흡착·분리에 적합한 소재임을 확인하였다.

결 론

PP hollow fiber를 E-beam 전조사법을 이용하여 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막을 합성하고 이들의 기본 물성 및 흡착특성을 실험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 그라프트율은 스티렌 단량체 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 스티렌 단량체 농도가 80%, 총조사량 25 Mrad에서 그라프트율이 128%로 최대를 나타내었다.

2. 술폰화율은 그라프트율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 그라프트율이 100%일 때 13.4%로 최대값을 나타내었다.

3. 술폰형 HPP-*g*-styrene 중공사 이온교환막의 팽윤율은 술폰화율의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 술폰화율 13.4%에서 4.92 g/g으로 최대이었으며, 이온교환용량은 약 3.42 meq/g으로써 흡착 성능이 매우 우수함이 확인되었다.

4. BET 분석 결과, 평균 기공 크기 및 비표면적은 각각 25 Å, 62.54 m^2/g으로 순수 PP hollow fiber보다 비표면적은 감소하였고 평균 기공 크기는 증가하였다.

5. 흡착 실험 결과 술폰화도가 증가할수록 BSA 흡착용량은 증가하며, 술폰화도 13.4%에서 BSA 흡착 용량 3.8 mg/g으로 최대를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. K. S. Kim and S. H. Kang, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, 9, 311 (1998).
2. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Villiams, and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci*., 26, 879 (1981).
3. S. Kobayashi and A. Ymada, *Macromloecules,* 8, 390 (1975).
4. O. Sjabadka, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung*., 99, 363 (1979).
5. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Villiams, and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci*., 26, 879 (1981).
6. E. A. Hegazy, N. B. El-Asy, A. M. Dessouki, and M. M. Shaker, *Radiation Physics Chemistry*, 33, 13 (1989).
7. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci*., 30, 2967 (1985).
8. Y. C. Nho, J. S. Park, and J. H. Jin, *J. Korean Ind. Eng. Chemistry*, 7, 946 (1996).
9. M. Kim and K. Saito, *Radiation Physics Chemistry,* 57, 167 (2000).
10. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea),* 22, 47 (1998).
11. N. Kabay, A. Katakai, and T. Sugo, *Radiation Physics Chemistry*, 46, 833 (1995).
12. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, 25, 451 (2001).
13. Y. U. Kang, T. S. Hwang, H. Y. Song, W. K. Son, and J. K. Park, *Polymer(Korea)*, 23, 1 (1999).
14. M. Kim, M. Sasaki, K. Saito, and K. Sugita, *Biotechnol. Prog*., 14, 661 (1998).
15. H. M. Anasthas and V. G.caikar, *Reactive & Functional Polymers*, 27, 23 (2001).
16. Friedrich Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
17. W. Holl and H. Sontheimer, *Chem. Eng. Sci*., 32, 755 (1977).
18. R. S. Juang and T. C. Chou, *Sep. Sci. and Tech*., 31, 1409 (1996).
19. N. L. Ricker, E. F. Pittman, and C. J. King, *J. of Sep. Pro. and Tech*., 1, 23 (1980).
20. Friedrich Helfferich, "Ion Exchange", p. 100, McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.