전기방사에 의한 술폰화 HIPS 이온교환 나노섬유의 제조 및 특성

최은정 · 황택성[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2010년 7월 21일 접수, 2010년 8월 23일 채택)

Preparation and Characteristics of Sulfonated HIPS ion Exchange Nanofiber by Electrospinning

Eunjung Choi and Taek Sung Hwang[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 21 July 2010; accepted 23 August 2010)

요 약

본 연구에서는 전기방사를 이용하여 PS의 취성을 개선하고자 내충격성이 우수한 HIPS와 가교제 DVB를 혼합하여 방사한 후 가교와 술폰화 반응을 통해 HIPS 이온교환 나노섬유를 제조하였다. 또한, 이들을 FT-IR, XPS, 흡수율, 이온교환 용량, SEM 및 접촉각으로 나노섬유의 기본특성을 확인하였다. FT-IR 및 XPS 구조분석 결과, HIPS 나노섬유는 술폰화 시간이 지남에 따라 $-\text{SO}_3\text{H}$ 기의 도입이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 술폰화 시간이 지남에 따라 섬유의 친수성이 증가하여 DVB 함량이 7.5 wt%, 술폰화 시간이 200분일 때 흡수율과 이온교환용량은 최대 75.6%, 2.67 meq/g으로 나타났다.

Abstract – In this study, it was prepared for nanofiber with high impact polystyrene(HIPS). HIPS is able to crosslinking after electrospinning with crosslinking agent and it could overcome brittle characteristics of polystyrene(PS). After thermal crosslinking, HIPS nanofiber was sulfonated by sulfuric acid. It was investigated FT-IR, XPS, water uptake, ion exchange capacity(IEC), SEM, and contact angle. According to the result of FT-IR and XPS, it was increased due to introduce the hydrophilic group(SO_3H) in the HIPS nanofiber. The highest water uptake and IEC were 75.6%, 2.67 meq/g at 120 min sulfonation time with 7.5 wt% DVB.

Key words: High Impact Polystyrene(HIPS), Electrospinning, Nanofiber, Sulfonation, Ion Exchange Capacity

1. 서 론

최근 들어 산업 발전에 따른 수질 및 대기환경 오염이 심각해져 이의 방지를 위한 노력이 절실히 요구되어지고 있다. 따라서 이러한 오염물질을 처리하기 위한 기술 및 소재의 개발이 필수적이다. 지금까지 알려진 처리방법에는 활성탄을 이용한 물리적 흡착법, 이온교환 수지와 같은 기능성 수지를 이용한 이온교환 흡착법 및 미생물을 이용한 생물학적 방법 등 다양한 방법이 있다[1-4]. 이 중에서 이온교환수지를 이용한 흡착법은 처리공정이 간단하고, 수지의 재생이 가능하며 처리효과가 우수하여 최근 들어 다양한 공정에 적용되고 있지만, 회수공정이 까다롭고 선택적 분리가 어려우며 특히 분리공정 상 압력 손실이 커서 공업적 적용이 어려운 단점이 있다.

따라서 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 이온교환섬유의 관심

이 증대되고 있는데 이는 제조가 용이하고 큰 비표면적을 가지고 있어 흡착공정에서 높은 효율을 나타내기 때문에 수처리, 약물전달, 단백질 분리, 유가금속회수, 촉매 등과 같은 다양한 산업분야에 널리 응용되고 있다.

이러한 이온교환섬유의 제조 방법에는 합성 시에 부반응을 최소화하기 위하여 방사선[5], 전자선[6]을 이용한 그래프트 공중합 방법과 자외선을 이용한 방법, 화학개질방법[7] 등과 같은 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 이러한 방법에 의해 제조된 이온교환섬유는 이온교환용량이 낮고 섬유 자체의 체적율로 인해 컬럼에서 packing density가 낮은 단점이 있다. 특히 낮은 이온교환용량으로 인하여 ppb 이하의 유가금속의 회수가 불가능하기 때문에 현재 상업적인 이온교환수지에 비해 2~3배 이상 높은 이온교환용량을 가진 이온교환 나노섬유의 개발이 절실히 요구되고 있다.

이온교환 나노섬유는 전기방사법[8], 용융방사법[9] 등과 같은 방법에 의해 제조되는데 이러한 방법들 중 전기방사법은 큰 비표면적과 높은 흡착용량을 가진 고성능의 이온교환 나노섬유의 제조가

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

[‡]이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

능하다. 또한 전기방사 섬유는 기존의 섬유에 비해 균일한 직경과 pore size의 섬유 제조가 가능하며 높은 비표면적으로 인하여 관능기의 도입이 용이하고 얇은 고분자 필름에 구에서 섬유의 범위까지 나노구조를 가진 고분자의 증착이 가능하다[10-12].

지금까지 이온교환 나노섬유에 대한 연구결과를 살펴보면 Chase 등[13]은 THF 용매 하에서 음이온중합으로 폴리스티렌을 전기방사하여 이온교환 나노섬유를 제조하였다고 보고한 바 있다. 또한 Matsumoto 등[14]은 다양한 농도에서 폴리스티렌(PS)과 poly(4-vinylpyridine)을 전기방사법에 의해 섬유를 제조하고 이의 술폰화 반응을 통해 이온교환 나노섬유를 제조하였다고 보고하였다. An[15]도 이들과 비슷한 시기에 오일을 분리하기 위하여 전기방사로 발포폴리스티렌(EPS)을 전기방사하고 이들의 물성을 관찰하였다고 보고되었다. 하지만 이들 연구는 이온교환 나노섬유의 제조에 초점이 맞추어져 있으며 섬유의 직경이 크며 이온교환용량이 여전히 낮은 단점이 있다. 또한 주로 폴리스티렌(PS)을 이용한 연구로 전기방사에 의한 섬유는 폴리스티렌 특성상 취약(brittle)하고, 술폰화 반응 시 술폰화제에 의한 섬유의 손상이 심하여 이의 해결이 매우 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위하여 분자구조 내에 고무성질이 함유되어 있어 기계적 물성이 우수하고 가교 및 술폰화 반응이 용이한 내충격성이 우수한 high impact polystyrene (이하 HIPS로 칭함)을 이용하여 가교제 divinylbenzene(이하 DVB로 칭함)을 혼합하여 전기방사에 의한 나노섬유를 제조하였다. 또한 이들을 열에 의해 가교시킨 후 술폰화 반응을 통하여 술폰화 HIPS 이온교환 나노섬유를 제조하고 나노섬유의 기본특성을 확인하여 이를 토대로 나노섬유 최적 제조조건을 규명하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 HIPS는 Kumho petrochemical사의 HI 450W (styrene contents=90.7%)를 사용하였다. 전기방사 용매로는 Aldrich사의 1,2-Dichloroethane(이하 DCE로 칭함)과 N,N-Dimethylformamide(이하 DMF로 칭함) 특급시약을 사용하였다. 가교 개시제인 benzoyl peroxide(이하 BPO로 칭함)는 Lancaster사의 순도 75% 시약을 사용하였고 HIPS의 가교제로 사용된 DVB는 Aldrich사의 80% 특급시약을 사용하였다. 또한 술폰화시 사용되는 술폰화제 sulfuric acid는 Duksan사의 95% 시약을 사용하였다. 기타 용매는 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

2-2. 나노섬유 제조 및 가교반응

HIPS 나노섬유를 제조하기 위하여 Fig. 1과 같은 전기방사장치를 이용하여 HIPS를 DCE/DMF = 3/7 혼합용매에 용해시켜 23 wt% 용액을 제조하고, 가교를 위하여 DVB를 HIPS 기준 5, 7.5, 10 wt%로 변화시키고 개시제인 BPO를 1 wt% 첨가하여 방사온도 25 °C, 상대

Fig. 1. Schematic diagram of electrospinning apparatus.

습도 40% 조건 하에서 인가전압 15 kV, 용액의 공급속도 1.5 ml/hr 및 TCD 15 cm의 방사조건으로 HIPS 나노섬유를 제조하였다. 제조된 섬유의 기계적 물성 향상을 위하여 가교시간을 60분으로 고정하고, 90 °C 오븐에서 가교반응을 진행하였다.

2-3. 술폰화 반응

술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유를 제조하기 위하여 나노섬유를 일정크기로 절단한 후 황산 200 ml에 침지시키고 온도 60 °C 상태에서 술폰화 시간을 달리하여 술폰화 반응을 진행하였다. 술폰화 반응 후 진한 황산, 70%, 50%, 30% 농도의 황산에 순차적으로 세척하고, 탈이온수로 여러 번 세척한 후 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 술폰화된 HIPS 양이온교환 나노섬유를 제조하였다. 술폰화된 HIPS 양이온교환 나노섬유 제조조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

2-4. FT-IR 스펙트럼 분석

술폰화 HIPS 양이온교환섬유의 술폰화 및 가교유무를 확인하기 위하여 Shimadzu FT-IR spectrometer(IRPrestige-21)를 이용하여 ATR 방법에 의해 4,000~400 cm⁻¹ 범위에서 scan number 15, resolution 4 cm⁻¹ 조건으로 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다.

2-5. XPS 분석

술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 표면 원소의 조성을 확인하기 위하여 Thermo사의 Model Multilab 2000 XPS spectrometer를 이용하여 표면 원소 조성을 분석하였다.

2-6. 함수율 측정

술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 함수율 측정을 위하여 나노섬유를 일정크기로 절단하여 건조무게를 측정한 후, 증류수에 침지시킨다. 일정시간 후 나노섬유의 표면수분을 제거하고 무게를 측정하여 식 (1)로 함수율을 측정하였다.

$$\text{Water Uptake(\%)} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Preparation conditions of HIPS cation exchange nanofiber

No.	Concentration (wt%)	Voltage (kV)	Flow rate (ml/hr)	TCD (cm)	DVB Content (%)	Crosslinking time (min)	Sulfonation time (min)
1	23	15	1.0	15	5, 7.5, 10	60	40
2	23	15	1.0	15	5, 7.5, 10	60	80
3	23	15	1.0	15	5, 7.5, 10	60	120
4	23	15	1.0	15	5, 7.5, 10	60	160
5	23	15	1.0	15	5, 7.5, 10	60	200

여기서 W_0 , W 는 각각 증류수에 침지시키기 전, 후의 나노섬유의 무게이다.

2-7. 이온교환용량 측정

술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 이온교환용량을 적정법에 의해 측정하였다. 건조된 나노섬유를 1 N HCl로 1차 세척한 후, 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 2차 세척을 한다. 50 °C 진공오븐에서 하루이상 건조시킨 다음 나노섬유의 무게를 측정하고 250 ml 삼각 플라스크에 넣는다. 여기에 0.1 N NaOH 표준용액 100 ml를 넣고 교반하면서 24시간 동안 평형에 도달시킨 후 일정량의 상등액을 채취하여 페놀프탈레인 지시약을 2~3 방울 적가하고 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였으며, 식 (2)를 이용하여 이온교환 용량을 측정하였다[16].

$$IEC(\text{meg/g-dry}) = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH}) - (V_{HCl} \times N_{HCl})}{\text{Weight sample}} \quad (2)$$

여기서 V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 은 HCl과 NaOH의 노르말 농도를 나타낸다.

2-8. SEM morphology 관찰

술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 morphology를 관찰하기 위하여 Hitachi사의 model S-4800 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 시료를 관찰하였다. 이때 배율을 3,000배로하고 1차 platinum coating 후 2차 osmium coating하여 분석하였다.

2-9. 접촉각 측정

제조한 섬유의 술폰화율에 따른 친수화도를 확인하기 위하여 HIPS 나노섬유의 접촉각을 DSA 100, Kruss GmbH, Germany 접촉각 측정기를 이용하여 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 제조

전기방사로 제조된 HIPS 나노섬유를 DVB의 함량을 달리하여 열에 의해 가교시키고 술폰화하여 HIPS 양이온교환 나노섬유를 제조하였는데 그 mechanism은 Fig. 2에 나타나있다. Fig. 1에서 보는바

Fig. 2. Mechanism of crosslinking and sulfonation HIPS cation exchange nanofiber.

Fig. 3. FT-IR spectra of HIPS nanofiber and sulfonated HIPS cation exchange nanofiber at sulfonation time (min) : (a) 0, (b) 40, (c) 80, (d) 120, (e) 160, (f) 200.

와 같이 전기방사하여 제조된 HIPS 나노섬유는 DVB로 가교한 후 술폰화 반응을 진행하였다. 가교반응은 HIPS 내 butadiene의 이중결합이 열 개시제 BPO에 의해 라디칼을 형성하고 이들이 가교제인 DVB의 사슬을 활성화시켜 가교반응이 진행되었다. 또한, 술폰화 mechanism은 가교된 섬유의 벤젠고리에 황산의 술폰산기를 도입하여 술폰화된 HIPS 양이온교환 나노섬유를 제조하였다.

3-2. FT-IR 스펙트럼 분석

술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 구조확인을 위하여 FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 분석한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3에서 보는바와 같이 (b)에서 (f)까지는 술폰화 시간 40분, 80분, 120분, 160분, 200분에 따른 술폰화 HIPS 양이온교환 나노섬유의 FT-IR 스펙트럼으로 HIPS에서는 볼 수 없었던 3,450 cm^{-1} 부근의 -OH 신축진동 특성피크가 술폰화 시간에 따라 증가하며, 1,024 cm^{-1} 의 -S=O 특성피크와 1,080 cm^{-1} 의 -O=S=O 특성피크가 크게 증가하는 것으로 보아 HIPS가 술폰화가 되었음을 확인하였다.

3-3. XPS 측정

술폰화 HIPS 이온교환 나노섬유의 술폰화 시간 변화에 따른 나노섬유의 표면원소를 확인하기 위하여 XPS를 이용하여 분석한 결과가 Fig. 4, 5에 각각 나타나 있다. Fig. 4는 술폰화 시간의 변화에 따

Fig. 4. XPS wide scan spectra of HIPS nanofiber and sulfonated HIPS cation exchange nanofiber at sulfonation time (min) : (a) 0, (b) 40, (c) 80, (d) 120, (e) 160, (f) 200.

Fig. 5. XPS narrow scan of S2p spectra of sulfonated HIPS cation exchange nanofiber having various sulfonation time (min): (a) 40, (b) 80, (c) 120, (d) 160, (e) 200.

큰 HIPS 양이온교환 나노섬유의 XPS survey 스펙트럼으로 Fig. 4에서 보는 바와 같이 HIPS의 주 원소인 탄소피크는 285 eV에서 나타났으며 이는 술폰화 시간에 따라 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 한편, 술폰화된 HIPS에서 산소 피크는 532 eV에서 나타났는데 술폰화 시간이 지남에 따라 intensity가 증가하였고 170 eV에서 나타나는 황의 피크는 HIPS에서는 나타나지 않았으며 Fig. 5에서 보는 바와 같이 술폰화 시간이 증가함에 따라 intensity가 증가하는 경향을 보였으며 이로부터 술폰화 조건에 따른 HIPS 이온교환 나노섬유가 제조되었음을 확인하였다.

3-4. 함수율 측정

DVB 함량에 따른 술폰화한 HIPS를 이용하여 술폰화 반응시간에 따른 함수율을 측정한 결과가 Fig. 6과 Table 2에 나타나 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 DVB 함량이 5 wt%에서 술폰화 시간이 증가함에 따라 함수율은 증가하는 경향을 나타냈으며 이는 술폰산기의 증가로 인한 친수화도의 증가 때문인 것으로 사료된다. DVB 함량이 7.5 wt%에서 함수율은 술폰화 시간 80분부터 크게 증가하였으며 이러한 함수율 변화의 원인은 술폰화 시간이 증가함에 따라 도입되는 술폰산기의 양이 증가하여 친수성이 커지기 때문이다. 또한 DVB 함량이 7.5 wt%에서 술폰화 시간이 200분일 때 함수율이 최대 75.6%

Fig. 6. Effect of DVB contents on the water uptake.

Table 2. Properties of HIPS cation exchange nanofiber

DVB content (%)	Sulfonation time (min)	Water uptake (%)	Ion exchange capacity (meq/g)
5	40	6.2	0.53
5	80	13.5	0.76
5	120	31.3	1.23
5	160	51.3	1.87
5	200	61.5	2.25
7.5	40	9.5	0.62
7.5	80	18.4	0.85
7.5	120	43.2	1.74
7.5	160	66.2	2.15
7.5	200	75.6	2.67
10	40	5.1	0.45
10	80	12.0	0.55
10	120	22.6	0.91
10	160	34.6	1.41
10	200	53.4	1.73

Fig. 7. Effect of DVB contents on the ion exchange capacity.

으로 나타났다. DVB 함량이 10 wt%에서 DVB 증가에 따라 가교도가 증가하므로 DVB 5 wt%와 7.5 wt%에 비해 함수율은 크게 작아졌다. 그 이유는 가교밀도가 증가함에 따라서 물을 함유할 수 있는 공간(free volume)이 줄어들기 때문에 섬유의 swelling 효과가 작아지므로 이온교환 작용 시 이온의 침투가 어려운 것으로 판단된다.

3-5. 이온교환용량 측정

술폰화한 HIPS 섬유의 이온교환 성능을 확인하기 위하여 술폰화 반응시간에 따라 이온교환용량을 측정한 결과가 Fig. 7과 Table 2에 나타나 있다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 DVB 함량이 각각 5, 7.5, 10 wt%에서 술폰화 시간이 증가함에 따라 이온교환용량도 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 DVB의 함량이 7.5 wt%, 술폰화 시간이 200분일 때 이온교환용량이 최대 2.67 meq/g으로 나타났다. 이는 술폰화 시간이 증가함에 따라 도입된 술폰산기에 따른 친수화도가 증가하고 가교 후 구조 내 -OH기에 의해 팽윤율의 증가로 이온교환용량이 증가하는 것으로 사료되었다. 또한, DVB 함량 10 wt%는 DVB 함량이 5, 7.5 wt%에 비해 이온교환용량이 낮게 나타났는데 이는 가교도가 증가함에 따라 나노섬유의 free volume 감소로 관능화하는데 한계가 있어 이온교환용량이 상대적으로 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 8. SEM images of sulfonated HIPS cation exchange nanofiber (original magnification=1000x); at sulfonation time (min): (a) 0, (b) 40, (c) 80, (d) 120, (e) 160, (f) 200.

3-6. SEM morphology 관찰

술폰화된 HIPS 나노섬유의 morphology를 관찰하기 위하여 SEM 분석한 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8(a)는 술폰화하기 전의 HIPS 나노섬유이고 (b)에서 (f)까지는 술폰화 시간에 따른 HIPS 나노섬유로 Fig. 8에서 보는 바와 같이 술폰화 시간이 증가함에 따라 섬유의 roughness가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 친수성기인 술폰산기의 함량이 증가함에 따라 섬유의 팽윤성이 증가하기 때문에 섬유의 두께가 점점 증가하는 것을 볼 수 있으며 섬유의 형태도 술폰화 전보다 흐트러지는 현상을 보였다. 이러한 현상은 술폰화 반응에 의해 HIPS 나노섬유의 diameter가 증가하고 이를 세척 후 건조하는 과정에서 나노섬유가 수축하게 되는데 이때 표면에 roughness의 차이가 발생하여 표면 형상의 변화에 영향을 미친 것

Fig. 9. Contact angle of sulfonated HIPS cation exchange nanofiber at sulfonation time (min): (a) 0, (b) 40, (c) 80, (d) 120, (e) 160, (f) 200.

Fig. 10. Contact angle of sulfonated HIPS cation exchange nanofiber having various sulfonation time.

로 사료된다.

3-7. 접촉각 측정

술폰화된 HIPS 나노섬유의 접촉각을 관찰하기 위하여 분석한 결과가 Fig. 9, 10에 각각 나타나 있다. Fig. 9, 10에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 술폰화 시간이 증가함에 따라 섬유에 친수성기인 $-SO_3H$ 의 함량이 증가하고 그 결과 HIPS 이온교환 나노섬유의 친수성이 증가하여 접촉각이 감소하는 것을 확인하였으며 술폰화 시간 200분일 때 접촉각이 $26.5 \pm 4.1^\circ$ 로 가장 낮게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 폴리스티렌의 취성을 개선하고자 고무계열의 butadiene이 함유된 HIPS를 사용하고 DVB를 혼합하여 전기방사에 의한 나노섬유를 제조하였다. 또한 이들을 열 가교시킨 후 술폰화 반응을 통하여 가교된 술폰화 HIPS 이온교환 나노섬유를 제조하였으며 이들의 구조 및 기본특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 술폰화된 HIPS 나노섬유 구조 확인을 위하여 FT-IR 적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼 분석한 결과 $3,450\text{ cm}^{-1}$ 부근의 OH 신축 진동 특성피크가 증가하며, $1,024\text{ cm}^{-1}$ 에서 $S=O$ 특성피크와 $1,080\text{ cm}^{-1}$ 에서 $O=S=O$ 특성피크가 크게 증가하는 것으로 보아 HIPS가 술폰화가 되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 술폰화된 HIPS 나노섬유의 표면성분을 확인하기 위해 XPS를 이용하여 분석한 결과 황원자 결합에너지 170 eV 부근의 황원소 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 술폰화 시간이 증가함에 따라 함유율은 크게 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 술폰화 반응시간이 증가함에 따라 친수성기인 $-SO_3H$ 기의 함량이 증가하여 섬유의 친수성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 술폰화된 HIPS 나노섬유는 DVB 함량이 $7.5\text{ wt}\%$ 일 때 가교시간에 따른 이온교환용량은 술폰화 시간 200분일 때 이온교환용량이 최대 2.67 meq/g 으로 나타났다. 이는 술폰화 시간에 따른 이온교환능이 있는 술폰산기의 함량이 증가하기 때문이다.

(3) 술폰화된 HIPS 나노섬유의 표면을 확인하기 위하여 SEM 분석 결과 술폰화된 HIPS 나노섬유의 표면은 술폰화 시간이 증가함에 따라 표면 roughness가 증가하고 술폰산기에 의한 팽윤성으로 섬유의 두께가 증가하는 경향을 나타냈다. 또한, 접촉각을 측정된 결과 반응시간이 증가함에 따라 섬유에 친수성기인 $-SO_3H$ 기의 도입이 증가되어 접촉각이 술폰화 시간 200분일 때 최대 $26.5 \pm 4.1^\circ$ 로 감소하였다.

감 사

본 논문은 지식경제부 소재원천기술개발사업(과제번호: 10037239)과 교육과학기술부 한국연구재단 파이오니어 연구센터사업(과제번호: 2010-0019308)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Comans, R. N. J., "Adsorption, Desorption and Isotopic Exchange of Cadmium on Illite: Evidence for Complete Reversibility," *Wet. Res.*, **21**(12), 1573-1576(1987).
- Teker, M., Saltabas, O. and Imamoglu, M., "Adsorption of Cobalt by Activated Carbon from the Rice Hulls," *J. Environ. Sci. Health, A* **32**(8), 2077-2086(1997).
- Kostov, G. K. and Turmanova, S. C., "Radiation-Initiated Graft-Copolymerization of 4-Vinylpyridine Onto Polyethylene and Polytetrafluoroethylene Films and Anion-Exchange Membranes Therefrom," *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**(8), 1469-1475(1997).
- Cho, I. H., Baek, K. W., Lee, C. S., Nho, Y. C., Yoon, S. K. and Hwang, T. S., "Synthesis of Sulfonated POF-g-Styrene Ion Exchange Fibers by Radiation-Induced Polymerization and Properties of Ammonia Adsorption," *Polymer(Korea)*, **31**(1), 1-7(2007).
- Nho, Y. C., Garnett, J. L. and Dworjany, P. A., "The Role of Cationic Salts for Enhancing the Photosensitized Grafting of Styrene in Methanol to Polypropylene in the Presence of Acid Additives," *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **30**(6), 1219-1221(1992).
- Cohn, D., Hoffman, A. S. and Ratner, B. D., "Radiation-grafted Polymers for Biomaterial Applications. II. The Morphology and Structure of 2-hydroxyethyl Methacrylate and Ethyl Methacrylate Homopolymer Grafts," *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**(1), 1-20(1987).
- Lee, Y. M. and Shim, I. K., "Plasma Surface Graft of Acrylic-Acid Onto a Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane and Its Riboflavin Permeation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**(8), 1245-1250(1996).
- Frenot, A. and Chronakis, I. S., "Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **8**(1), 64-75(2003).
- Kim, C., Kim, Y. J. and Kim, Y. A., "Fabrication and Structural Characterization of Electro-spun Polybenzimidazol-derived Carbon Nanofiber by Graphitization," *Solid State Commun.*, **132**(8), 567-571(2004).
- Fong, H., Chun, I. and Reneker, D. H., "Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning," *Polymer*, **40**(16), 4585-4592(1999).
- Chronakis, I. S., "Novel Nanocomposites and Nanoceramics Based on Polymer Nanofibers Using Electrospinning Process-A Review," *J. Mater. Process. Technol.*, **167**(2-3), 283-293(2005).
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S., "A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, **63**(15), 2223-2253(2003).
- An, H., Shin, C. and Chase, G. G., "Ion Exchanger Using Electrospun Polystyrene Nanofibers," *J. Membr. Sci.*, **283**(1-2), 84-87(2006).
- Matsumoto, H., Wakamatsu, Y., Minagawa, M. and Tanioka, A., "Preparation of Ion-exchange Fiber Fabrics by Electrospray Deposition," *J. Colloid Interface Sci.*, **293**(1), 143-150(2006).
- An, H. H., "A Study on the Removal of an Heavy Metal Ions by an Functional Nano Fibers," *J. of KOSOS*, **19**(3), 57-64(2004).
- Park, S. W., Lee, H. K., Rhee, Y. W., Jung, B. Y. and Hwang, T. S., "Preparation of Hybrid Cation Ion Exchange Fibers by Web Spray and Their Adsorption Properties for Ammonia Gas," *Polymer(Korea)*, **31**(6), 479-484(2007).