

# 전자빔 조사를 이용한 Polyvinylidene Fluoride의 제조 및 특성

최용진<sup>†</sup> · 김민\*

동의대학교 화학공학과, \*동국대학교 안전환경시스템공학과  
(2011년 1월 14일 접수, 2011년 4월 23일 심사, 2011년 4월 26일 채택)

## Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride by Irradiating Electron Beam

Yong-Jin Choi<sup>†</sup> and Min Kim\*

Department of Chemical Engineering, Dong-eui University, Busan 614-714, Korea

\*Department of Safety & Environmental Engineering, Dong-gug University, Kyungju 780-714, Korea

(Received January 14, 2011; Revised April 23, 2011; Accepted April 26, 2011)

Polyvinylidene fluoride (PVDF)에 친수성기를 도입하기 위하여, pristine PVDF에 공기 및 수증기 분위기에서 전자빔으로 조사하였고 그에 따른 화학적 조성변화, 구조적 변화 및 표면성질을 관찰하였다. 이때 조사량을 0에서 125 K Gray의 선량으로 조사를 하였으며 그에 따른 PVDF의 구조 및 화학적 조성변화 FT-IR, EDS 및 DSC를 통하여, 표면거동은 접촉각의 측정을 통하여 평가되었다. FT-IR에서는 하이드록실기의 도입이 확인되었다. EDS에서는 선량의 증가에도 불구하고 F (불소) mole조성비는 변화가 없이 약 33%로 일정함을 나타냄으로써 하이드록실기의 도입이 탈불소화반응이 아닌 탈수소화반응 경로를 통하여 도입됨을 알 수 있었다. DSC연구에 있어서는  $T_g$  (유리전이온도)가 전자빔의 선량의 증가에 따라 증가함을 보였고 이는 또한  $-CH_2-$ 의 H의 탈리 경로를 통한 하이드록실기 도입을 재확인 하였다.  $T_m$  (녹는점)의 변화에서도 전자빔 선량의 증가는 녹는점의 상승을 초래하였고 이는 전자빔 선량의 증가가 하이드록실기의 도입과 더불어 수소결합력의 증가를 유발한 효과로 추론할 수 있었다. 마지막으로 다양한 선량조건에서 제조된 PVDF로 필름을 형성한 후 접촉각을 측정된 결과 조사되지 않은 PVDF 필름은  $62^\circ$ 를 나타내었고 125 K Gray PVDF로 제조한 필름은 최저  $13^\circ$ 까지 떨어져 친수화에 성공하였음을 보여주었다.

For the purpose of introducing hydrophilic function to pristine PVDF, pristine PVDF was modified under atmosphere and aqueous vapor by irradiating electron beam (EB). EB dose was varied from 0 to 125 K Gray, respectively. Their changes of chemical composition /structure were observed and evaluated by FT-IR, EDS and DSC. Also, their surface behaviors were evaluated by contact angle. In FT-IR study, it was confirmed that hydroxyl functions were introduced to pristine PVDF. In EDS analysis, mole ratio of F (fluoride) was almost constant (about 33%) in spite of increasing EB dose, meaning that hydroxyl function was introduced via dehydrozation, not via defluorination. In DSC study,  $T_g$  increased with increasing EB dose, which was reconfirmed that hydroxyl function was introduced via dehydrozation.  $T_m$  increased with increasing EB dose, inferring that the increase in EB dose led to more outbreak of hydroxyl function which led to more enhanced hydrogen bond. In the result of contact angle, pristine PVDF film was  $62^\circ$  and 125 K Gray-irradiated PVDF film was even  $13^\circ$ . All results showed that pristine PVDF was successfully changed to hydrophilic PVDF.

**Keywords:** polyvinylidene fluoride, hydrophilic, radiation, electron beam, surface modification

### 1. 서 론

폴리비닐리덴 플루로라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF)는 화학적, 열적 안정성, 전기적 절연특성뿐만 아니라 가공성이 우수하여 다양한 분야에서 응용되고 있다. 경량적이며 등각(等角) 특성이 있는 PVDF는 압전 재료(piezoelectric material)로서 그 활용도를 지니고 있으며 적외선 센서, 초음파 트랜듀서, 비활성 기억소자, 마이크로 액츄에이터, 생체적합형 소재 및 분리용 멤브레인에 활용되고 있다[1-7]. 이러한 PVDF의 또 다른 주목할 만한 특징의 하나는 소수적인 성질이

강하다는 것이다. 이 소수적인 성질을 이용하여 막분리 분야에서는 membrane contactor로 이용되고[8] 잇기는 하나 이것을 생체적합형 소재 및 수처리공정에 이용하고자 하는 경우에는 한계를 보이고 있다 [9]. 즉 생체적합형 소재로 활용하고자 하는 경우에는 혈액을 응고 시키지 않는 항혈전성 특징을 나타내야 하기 때문에 소수성의 성질을 가진 PVDF로서는 그 한계가 있어 친수화된 PVDF를 요구하게 된다 [10]. 한편 PVDF는 근자에 들어서 멤브레인을 이용한 수처리 공정에 핵심소재로 등장하고 있으며 그것의 가장 큰 이유로는 우수한 내 염소성질을 들고 있다. 수처리공정에 있어서는 염소소독이 불가피하게 되는데 내염소성이 발현되지 않는 소재를 사용한다면 장기간의 운전이 어렵게 되어 공정의 안정성 및 빈번한 교체주기로 인한 경제적 손

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: yjchoi64@deu.ac.kr)

실을 야기시킨다[11,12]. 이러한 단점을 PVDF 소재는 개선할 수 있어 수처리용 막분리공정 분야에서 매력적인 소재로 주목 받고 있다. 반면 PVDF를 이용한 분리막의 경우일지라도 PVDF의 소수적 표면특성은 막의 오염을 쉽사리 유도하는 요인으로 작용한다. 막오염은 막표면에 오염물질의 부착과 더불어 플라크의 감소에 따른 처리용량의 급격한 감소로 이어지고 이를 제거하기 위해서는 화학적 세정이 수반되게 된다[12]. 이는 운영상에서의 번거로운 조작과 빈번한 화학세정주기를 수반하여 운영비의 상승을 초래하고 있다. 이를 개선하기 위한 노력으로 많은 연구가 진행되고 있다. 그 예로 친수성질의 소재를 PVDF에 섞어 친수화를 시도하는 방법[13], 화학적인 표면처리를 통하여 친수화를 시도하는 방법[14], 혹은 광선을 이용한 방법으로 자외선조사, 이온빔조사, 플라즈마조사, 감마선 조사를 이용한 표면 개질 방법등이 열거될 수 있다[15-18]. 이들 방법 중에서 가장 편리한 방법으로 광조사법을 들 수 있는데 이 또한 표면의 균일한 modification을 보장할 수 없는 실정이다. 이를 개선하기 위한 노력으로 PVDF의 전구체(precursor)를 제조하여 이를 이용하는 방법이 최근 연구되고 있으나, modification방법에 있어 복잡한 그래프팅기법을 이용하고 있다[20]. 본 연구에서는 소수성 PVDF를 전자빔을 이용하여 기존 그래프팅기법에서 벗어난 방사화학적 기법을 이용하여 보다 단순하며 합성이 용이한 전구체의 제조기법을 연구하고 이에 대한 합성 메커니즘을 밝히고자 한다. 아울러 범 활용적인 친수성 전구체를 개발함으로써 친수성 PVDF를 필요로 하는 응용분야에 적용이 용이하도록 하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

PVDF (상품명 : Kynar 761)는 Amoco사로부터 제공 받아 어떤 정제도 거치지 않고 사용하였다.

### 2.2. Precursor의 제조

PVDF 2.0 kg을 4개의 폴리에틸렌 주머니에 각각 500 g씩 나누고 40%의 수증기상태 및 공기를 주입하여 밀봉하였다. 이들을 상온에서 전자빔(electron beam : EB)의 조사선량을 0, 75, 100, 125 K Gray로 변화시켜 반응을 유도하였다.

### 2.3. 재료의 분석 및 평가

FTIR (Jasco 460, Japan)를 이용하여 PVDF 및 전자빔에 의해 조사된 시료의 물질 변화를 분석하였다. EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy, Model JSM-6360 LV, Japan)를 이용하여 물질들의 정성 및 정량분석을 하였다. 열분석에 있어서는 DSC (differential scanning calorimeter, TA co, Model 1000, Japan)을 이용하여 heating rate를 10 °C/min로, cooling rate를 10 °C/min 로 하여 -50 °C에서 300 °C의 범위에서 측정하였다. 접촉각(contact angle)은 Model Phoenix 300을 이용하여 25 °C와 상대습도 70%의 조건에서 50 µL의 drop을 필름 위에 떨어뜨리고 20 s 후의 결과를 측정하였다. 이때 사용한 시료 필름은 상기의 precursor를 이용하여 PET 부직포에 필름화하여 제조하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. FTIR 분석

PVDF에 공기 및 수증기 분위기에서 EB를 조사하면 Figure 1과 같

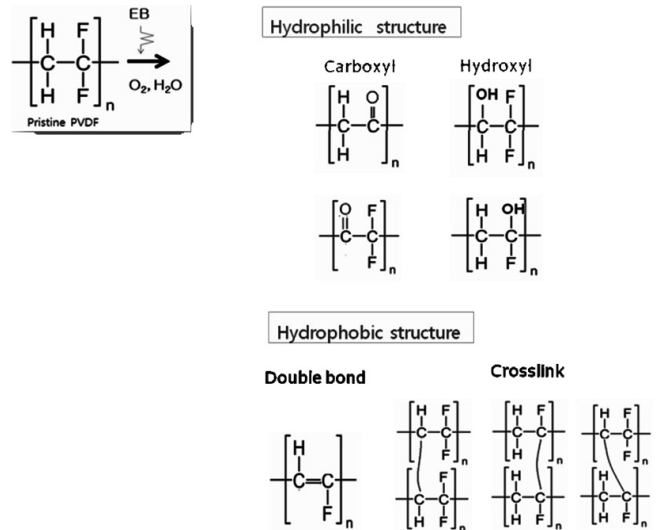


Figure 1. Chemical structure anticipated in EB-irradiated PVDF.

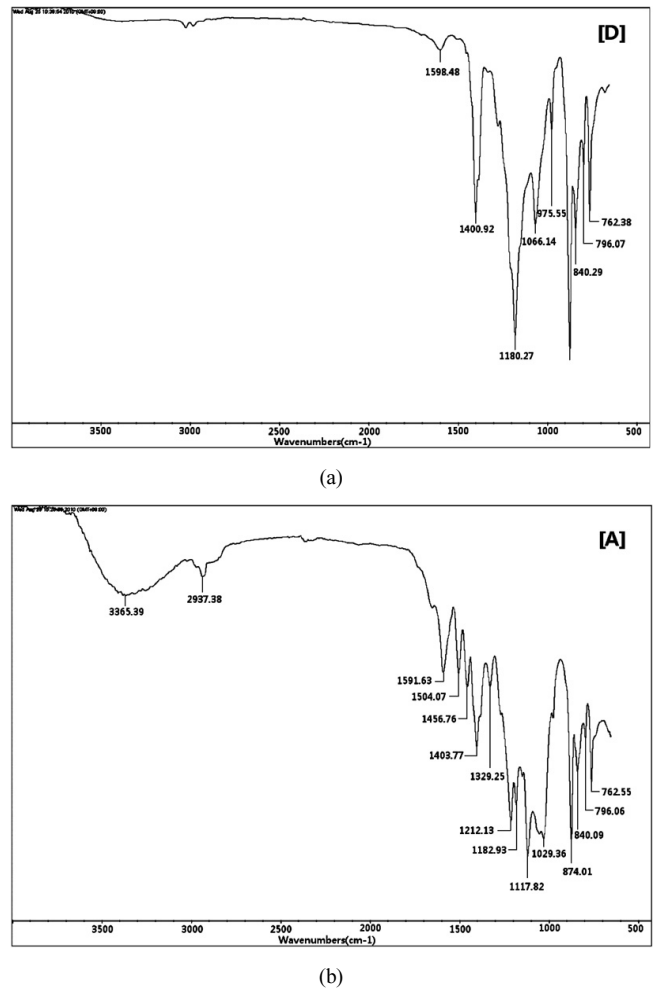


Figure 2. Comparison of pristine PVDF and EB-irradiated PVDF in FTIR spectrum. (a) pristine PVDF and (b) EB-irradiated PVDF.

은 화학구조의 형성이 예측될 수 있다. 친수성 구조로는 PVDF 주쇄 상에 라디칼 형성과 산소의 결합에 의한 카르복실기의 형성이 예측될

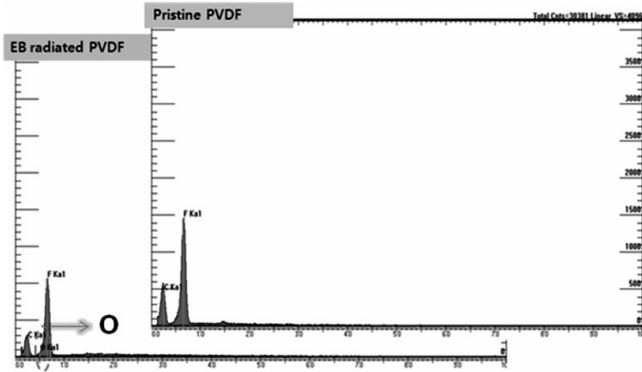


Figure 3. Elemental analyses with EDS.

수 있으며, 수증기의 물분해를 동반하는 PVDF의 주쇄상의 라디칼 반응경로에 의한 하이드록실기의 형성을 예측할 수 있다. 소수성 구조로는 수소 및 불소의 탈리 반응경로를 통한 이중결합의 형성이 예측되며, 또한 PVDF 분자사이의 라디칼결합의 반응경로에 의한 망사구조가 예측될 수 있다. 본 연구에서는 이들의 반응경로를 이해하기 위해 우선 FTIR spectrum 분석을 수행하였고 그에 대한 결과를 Figure 2에 나타내었다. (a)는 EB가 조사되지 않은 PVDF의 스펙트럼을 (b)는 EB가 조사된 PVDF의 스펙트럼을 나타내었다.  $\gamma$ -ray를 이용한 PVDF modification의 연구에서 Lee 등[19]은 탈불화수소반응(dehydrofluorination)에 의해 형성된 탄소 이중결합(C=C), 공기 중에 방사선 조사에 의한 산화반응으로 생성된 카르보닐(C=O)에 의해 친수기 및 소수기의 도입을 확인하였으나, 본 연구 (b)의 스펙트럼은 카르복실기를 표시하는 1600~1700  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼은 관찰할 수 없었으며, 이중결합으로 인식될 수 있는 2200  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 또한 관찰되지 않고 있다. 이 스펙트럼에서는 하이드록실기로 인식되는 3200  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 및 -C-O-기로 인식되는 1100~1200  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼으로부터 PVDF주쇄에 하이드록실기에 의한 친수화기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 이는 감마선을 이용하는 경우와 전자빔을 이용하는 경우 및 수증기의 함유에 따른 반응조건이 다소 다른 형태에 의해 진행되었기 때문으로 판단된다.

### 3.2. EDS 분석

한편 하이드록실기의 PVDF로의 도입경로로는 PVDF주쇄의 탈수소반응에 의한 하이드록실기의 도입, 탈불소반응에 의한 하이드록실기의 도입 및 탈불소화반응에 의한 이중결합의 형성 후, 이 이중결합의 산화경로를 통한 하이드록실기의 도입으로 예상할 수 있다. 본 연구에서는 하이드록실기의 PVDF주쇄로의 도입경로를 확인하기 위하여 EDS를 이용하여 원소분석을 수행하였다. Figure 3은 그것에 대한 결과로, 전자빔을 조사한 경우 탄소 및 불소 이외에 산소스펙트럼이 보이고 있다. 이는 PVDF에 친수성 관능기의 도입의 가능성을 입증하는 증거이다. 그런데 이 데이터에서는 산소가 카르복실기의 산소일 것인가 아니면 하이드록실기의 산소일 것인가를 확인할 수 없으나, 이미 우리는 FTIR 스펙트럼으로부터 하이드록실기임을 확인하였다. 한편 EB선량에 따른 원소들의 양적 변화를 근거로 한 반응경로를 해석하기 위해, EB선량과 각각 원소의 몰분율(molar ratio)을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 표시된 바와 같이 산소의 몰분율은 EB선량이 증가함에 따라 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이는 EB선량의 증가는 PVDF주쇄상에 다량의 라디칼의 형성을 유도하고 이를 통한 산소 및 수증기의 반응을 유도했기 때문으로 해석된다. 이에 반하여 불소의

Table 1. Relationship between Molar Ratio of Elements and EB Dose

EB dose. / Component	C (mole%)	H (mole%)	F (mole%)	O (mole%)
0 K Gray	33.24	33.52	33.24	0
75 K Gray	33.40	27.47	33.40	5.73
100 K Gray	33.44	26.06	33.44	7.06
125 K Gray	33.51	26.53	33.51	7.45

Table 2. Relationships between ED Dose and  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ )

EB dose	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0 K Gray	-46.5
75 K Gray	-45.8
100 K Gray	-45.6
125 K Gray	-45.0

경우는 선량의 증가에도 불구하고 거의 33%의 상수값을 유지하고 있음을 볼 수 있다. 이는  $-\text{CF}_2-$ 의 F의 탈리의 경로가 아닌  $-\text{CH}_2-$ 의 H 탈리에 의해 하이드록실기가 도입되었음을 입증하고 있다. 이는  $\gamma$ -ray를 이용한 PVDF의 그래프팅기술에 의한 모디피케이션 연구 [20] 결과와는 모순된 결과를 보여주고 있다. 그들은  $-\text{CF}_2-$ 의 F의 탈리인 탈불소화 반응(defluorination)으로 설명하고 있다. 즉  $-\text{CH}_2-$ 의 H 탈리인 탈수소반응(dehydrogenation)의 경우는 F에 비하여 쉽게 H가 탈리 될지라도 활성 라디칼의 안정성이 낮아 탈불소반응 쪽으로 이동하는 (감마선량이 크게 작용한다는 조건하에서) 경로를 통하여 모디피케이션 단량체의 그래프팅이 발생한다고 설명하고 있다. 그러나 본 연구에서는 그들의 조건과는 달리 이중결합의 단량체가 고분자로 성장(propagation)하여 그래프팅되는 반응기구가 아니다. 본 연구에서는 공기와 수증기 조건(저분자의 분해를 통한 모디피케이션) 및 동시조사법(simultaneous radiation)을 이용하고 있기 때문에 비교적 낮은 선량에도 주쇄에 활성 라디칼을 쉽게 형성하는 메커니즘을 택하게 될 것이다. 즉 균일 결합 분해에너지의 경우  $\text{CH}_3\text{-H}$ 의 H의 분해 해리에너지는 435 kcal/mol에 해당하며  $\text{CH}_3\text{-F}$ 의 경우는 452 kcal/mol에 해당하고 있다. 그 차이는 17 kcal/mol로 탈불소화 반응에 비하여 탈수소화 반응이 쉽게 일어나고 있음을 문헌으로부터 알 수 있다[21]. 더욱이 본 연구에서의 모디피케이션 단량체는 수증기 혹은 산소의 단분자를 이용하기 때문에 이중결합을 이용하는 단량체에 비하여 낮은 에너지로도 모디피케이션이 용이하게 일어날 가능성을 내포하고 있다. 상기 두 가지의 이유는 본 연구의 친수성기는 탈수소반응 메커니즘을 따르고 있음을 입증하고 있다.

### 3.3. DSC 분석

전자빔에 의해 모디피케이션된 PVDF의 분자적 거동을 이해하고 구조의 변화를 관찰하기 위해 열분석을 수행하였다. Table 2는 EB선량과 전구체의  $T_g$  (유리전이온도) 관계를 나타낸 것이다. Table 2는 선량이 증가할수록  $T_g$ 가 약간씩 상승하고 있음을 나타내고 있다. 일반적으로  $T_g$ 의 증가는 중합단위체(RU : repeating unit)의 분자량에 비례하여 상승하려는 경향을 보이고 있다. Figure 4는 PVDF와 예상되는 하이드록실기 치환형 PVDF를 도해해 놓았다. 만약 (2)식의 구조에 따라 하이드록실기가 도입되었다면 설명한 바와 같이 pristine PVDF보다 낮은  $T_g$ 를 나타내어야만 한다. 즉 (2)의 구조에 따라 하이드록실기가 도입되면 탈불소화 반응을 통해 하이드록실기와 치환되어야 한다. 불소의 분자량은 19 g/mol이고 수산기의 분자량은 17 g/mol에 상당하게

Structure of repeating unit	Molecular weight of repeating unit
$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	64 g/mol
$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	61 g/mol
$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	78 g/mol

Figure 4. Structure and  $M_w$  of repeating unit on a PVDF and modified PVDFs.

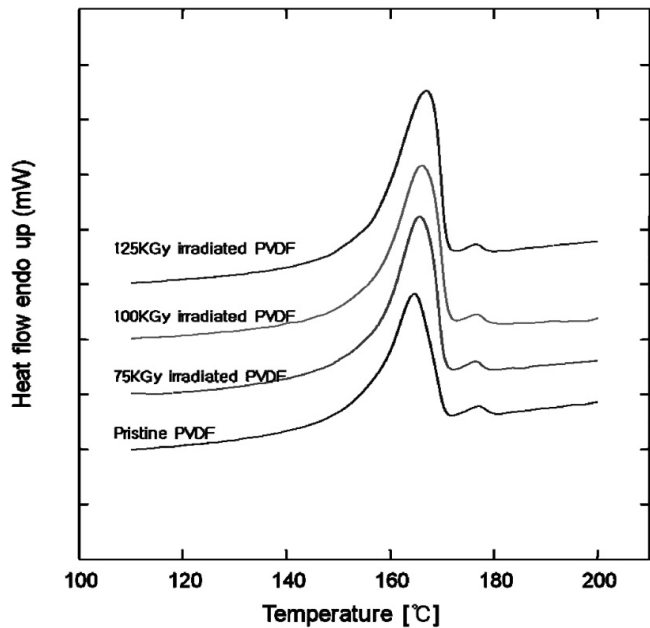


Figure 5. Behavior of  $T_m$  in pristine PVDF and EB-irradiated PVDF.

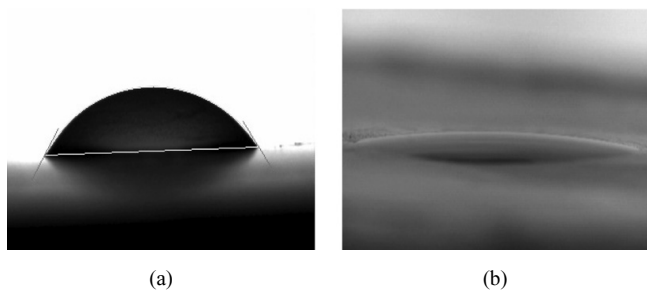


Figure 6. Contact angle image of pristine PVDF film and modified PVDF film. (a) pristine PVDF and (b) 125 K Gray-irradiated PVDF.

되어, 탈불소화 반응을 통하여 하이드록실기가 도입된다면 중합단위체의 분자량 손실이 발생하게 된다. 이는  $T_g$ 의 저하에 기여하는 결과로 나타나야만 한다. 그러나 EB를 조사한 모든 PVDF는 pristine PVDF보다 높은  $T_g$ 를 나타내고 있다. 이는 EDS의 결과에서 설명한 바와 같이  $-\text{CF}_2-$ 의 F의 탈리(탈불화 반응)의 경로가 아닌  $-\text{CH}_2-$ 의 H 탈리(탈수소화 반응)에 의해 하이드록실기가 도입되었음을 입증하고 있다. 즉 탈수소화 반응에 의해서 하이드록실기가 도입되면 수소 하나와 하이

Table 3. Contact Angle Image of Pristine PVDF Film and Modified PVDFs Films

EB dose	Contact angle
0 K Gray	62°
75 K Gray	36°
100 K Gray	21°
125 K Gray	13°

드록실기 하나가 치환하게 되어 중합단위체의 분자량은 Figure 4의 (3)식에 표시된 바와 같이 78 g/mol을 갖게 된다. 이는 pristine PVDF에 비하여 14 g/mol이 증가하게 되며,  $T_g$ 의 상승에 기여하는 결과로 나타나게 된다. 본 연구에서는 분자분자간의 상호작용을 관찰하기 위해 DSC를 통한 열분석을 수행하였고 Figure 5는 EB의 선량에 따르는 녹는점( $T_m$ )의 거동을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 EB선량의 증가와 더불어  $T_m$  또한 증가함을 보여 주고 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 EB 선량의 증가는 PVDF주쇄에 하이드록실의 증가를 유도하게 될 것이며, 하이드록실기의 증가분만큼 분자분자간에는 상당하는 분의 수소결합력이 강하게 작용하게 될 것이다. 이러한 수소결합효과는  $T_m$ 을 상승시키는 기저 요인으로 작용하게 된다.

3.4. Contact Angle에 따른 친수화도의 평가:

Pristine PVDF 및 EB-irradiated PVDF의 전구체를 이용하여 필름을 형성시킨 후 그것의 접촉각을 측정하여 표면의 친수화를 평가하였다. Figure 5는 그것들의 contact angle을 디지털 카메라를 이용하여 촬영한 사진이며, Table 3은 측정된 결과를 표시한 것이다. 결과에 나타난 바와 같이 pristine PVDF 필름의 경우는 62°의 높은 접촉각을 나타내고 있는데 반하여 75 K Gray-PVDF 필름은 36°, 100 K Gray-PVDF 필름은 21°, 125 K Gray-PVDF 필름은 13°의 낮은 접촉각을 보여 주고 있다. 이 결과로부터 전자빔을 이용하여 pristine PVDF를 성공적으로 친수화 하였음을 알 수 있다. 필름의 안정성을 측정하기 위해 long-term test는 진행 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Polyvinylidene fluoride (PVDF)에 친수성기를 도입하기 위하여, 공기 및 수증기 분위기에서 전자빔으로 조사하였고 그에 따른 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 1) FTIR 스펙트럼으로부터 하이드록실기로 인식되는 3200  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼 및  $-\text{C}-\text{O}-$ 기로 인식되는 1100~1200  $\text{cm}^{-1}$ 의 스펙트럼으로부터 PVDF주쇄에 하이드록실기에 의한 친수성기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.
- 2) EDS 결과에서 불소의 경우는 선량의 증가에도 불구하고 물분율이 거의 33%의 상수값을 유지하고 있었고, 이 결과로부터 친수성기의 도입은 탈수소화 반응경로를 통하여 도입됨을 알 수 있었다.
- 3) DSC분석에 있어서  $T_g$ 는 EB 선량의 증가와 더불어 증가하였고, 중합단위체의 분자량 평가로부터 친수성기의 도입은 탈수소반응에 의해 발생하고 있었다. 한편 녹는점 또한 EB 선량의 증가와 함께 증가하였으며 이는 선량증가에 따라 하이드록실기의 증가에 따른 수소결합력 효과로 해석할 수 있었다.
- 4) 접촉각의 측정에서 pristine PVDF필름의 경우 62°의 높은 값을 나타낸 데 반하여 EB로 조사된 PVDF 필름의 경우 13°까지 떨어지는 결과로부터 pristine PVDF가 성공적으로 PVDF친수화되었음을 입증

하였다.

## 감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다(원자력연구기반 확충사업, No. 2011-0018701).

## 참 고 문 헌

1. E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Socol, H. Itzhaq, V. Streltsov, A. Sheshnev, and Y. Bormashenko, *Optical Materials*, **27**, 429 (2004).
2. J. K. Shinda and P. M. Mujumdar, *J. Sound Vibration*, **265**, 681 (2003).
3. S. J. Kim and K. W. Yoon, *J. Sound Vibration*, **202**, 461 (1997).
4. L. F. Brown and J. L. Mason, *IEEE Trans. on UFFC*, **43**, 4560 (1996).
5. X. R. Zheng, P. T. Lai, B. Y. Liu, B. Lim, and Y. C. Cheng, *Sensors and Actuators*, **A63**, 147 (1997).
6. M. Khayet, G. Chowdhury, and T. Matsuura, *AIChE J.*, **48**, 12 (2002).
7. T. J. Reece, S. Ducharme, A. V. Sorokin, and M. Poulsen, *J. Appl. Phys. Lett.*, **82**, 142 (2003).
8. U. S. Patent 130,427 (1996).
9. C. Mao, W. B. Zhao, A. P. Zhu, J. Shen, and S. C. Lin, *Process Biochem.*, **39**, 1151 (2004).
10. G. M. Qui, L. P. Zhu, B. K. Zhu, Y. Y. Xu, and G. L. Qui, *J. Super. Fluids*, **45**, 374 (2008).
11. S. T. Kelly and A. L. Zydney, *J. Membr. Sci.*, **107**, 115 (1995).
12. C. Guell and R. H. Davis, *J. Membr. Sci.*, **116**, 47 (1996).
13. N. A. Ochoa, M. Masuelli, and J. Marchese, *J. Membr. Sci.*, **226**, 203 (1996).
14. A. Bottino, G. Capannelli, O. Monticelli, and P. Piaggio, *J. Membr. Sci.*, **166**, 23 (2000).
15. H. J. Griesser, Y. Da, A. E. Hughes, T. R. Gengenbach, and A. W. H. Mau, *Langmuir*, **7**, 2484 (1991).
16. R. Rye, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 357 (1993).
17. A. Oshima, T. Seguchi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 61 (1999).
18. F. Liu, B. K. Zhu, and Y. Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2096 (2006).
19. C. Lee, K. Y. Kim, and B. H. Ryu, *J. Safety*, **19**, 26 (2004).
20. B. Deng, M. Yu, X. Yang, B. Zhang, and L. Li, *J. Membr. Sci.*, **350**, 252 (2010).
21. R. T. Morrison and R. T. Neilson Boyd, *Organic chemistry 6<sup>th</sup> ed. in Japanese*, Tokyokagaku Press, Tokyo (1994).