

UV조사에 의한 Poly(lactic acid)-*g*-Acrylic Acid 이온교환체의 합성 및 흡착특성

최은미 · 손복기 · 이창수 · 황택성[†]

충남대학교 공과대학 바이오응용화학부

(2008년 8월 19일 접수, 2008년 9월 18일 수정, 2008년 9월 29일 채택)

Synthesis of Poly(lactic acid)-*g*-Acrylic Acid Ion Exchanger by UV Radiation Method and Metal Adsorption Properties

Eunmi Choi, Bokgi Son, Chang-Soo Lee, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 19, 2008; Revised September 18, 2008; Accepted September 29, 2008)

초록: 본 연구는 UV 조사법으로 poly(lactic acid)-*g*-acrylic acid(PLA-*g*-AAc) 이온교환체를 합성하고 이들의 금속흡착 특성을 ICP-AES 분석을 통해 확인하였다. PLA-*g*-AAc의 UV 조사량과 AAc의 농도변화에 따른 함수율, 그래프트율 및 이온교환용량을 측정하였다. 그래프트율은 AAc 및 benzophenone(BP) 농도가 각각 1.0, 0.1 mol/L일때 최대 28%이었으며, 이온교환용량과 함수율은 각각 1.13 meq/g와 38%로 UV 조사량 및 AAc의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 한편, PLA-*g*-AAc의 흡착시간에 따른 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 에 대한 선택 흡착성은 모두 높게 나타났으며 Cu^{2+} 가 가장 우수한 선택흡착성을 나타내었다.

Abstract: This study investigates the metal adsorption properties of poly(lactic acid)-*g*-acrylic acid (PLA-*g*-AAc) synthesized by UV irradiation method. The properties including degree of grafting, water content, and ion exchange capacity (IC) strongly depend on the critical experimental factors such as UV intensity and AAc concentration. Under the optimized condition, the maximum degree of grafting, the IC value, and water content are 28%, 1.13 meq/g, and 38%, respectively. The synthesized ion exchanger shows strong capacity of adsorption for divalent metal ions such as Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} , and greater selectivity of adsorption for Cu^{2+} .

Keywords: poly(lactic acid), UV radiation, ion exchange, acrylic acid, adsorption.

서 론

최근 산업의 발전과 더불어 환경에 대한 관심이 높아지면서 환경 오염을 줄일 수 있는 처리기술과 우수한 소재의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 현재 사용되고 있는 환경오염 처리방법에는 활성탄을 이용한 물리흡착법 및 이온교환법, 생물학적 처리 방법 등 다양한 방법이 알려져 있다. 이중 이온교환법은 재생이 가능하고, 처리성능이 뛰어나며 소재의 제조가 간편하여 현재 수처리, 물론, 반도체, 의약, 공기정화 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 그러나, 현재 사용되고 있는 이온교환 수지는 이온교환용량 및 흡착성능은 우수하나 석유로부터 생산되어지는 합성 이온교환 수지는 난분해성으로 사용 후 이들로 인한 환경문제가 발생하는 단점을 지니고 있다.

따라서, 이온교환 매트릭스의 분해가 쉬운 새로운 이온교환 소재의 개발이 필요한 실정이다. 현재 사용되고 있는 생분해성 고분자 매트릭스는 poly(lactic acid)(PLA), poly(glycolic acid)(PGA), poly

(ϵ -caprolactone)(PCL), poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) 등이 주로 사용되고 있는데 이들은 대부분 물과 효소에 의한 가수분해가 용이하고^{2,11-13} 생체적합성 및 생분해성을 지니고 있으며 열적, 기계적 물성은 물론 투명성이 우수하여³ 임플란트,⁴ 조직공학,⁵ 수술용 봉합사,⁶ 창상용 재료 및 약물전달시스템⁷⁻¹⁰ 등 의료 분야에 사용되고 있다.

지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Park 등은¹⁴ 전기방사법으로 제조한 PLA 나노 섬유에 RFGD(radio frequency glow discharge) 장치를 이용하여 아크릴산을 도입하여 친수화하였으며, Yanfeng 등은¹⁵ 열중합 방법으로 PLA에 butanediamine과 무수말레산을 그래프트 반응시켜 공중합체를 제조한 후 의료용 소재로 사용하였다. 또한, Yang 등은¹⁶ 방사선 조사법으로 PLA에 아크릴산과 콜라겐을 그래프트시켜 공중합체를 합성하고 이들을 약물전달용 소재로 사용하였다.

그러나, 지금까지 연구의 대부분은 생분해성이 있는 PLA를 친수화하여 약물전달 기재로서의 응용연구가 대부분으로 이들의 이온교환 특성에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

위에서 언급한 바와 같이 PLA와 같은 생분해성 고분자를 매트릭

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

스로 하여 이온교환체를 합성한다면 가스흡착, 유해중금속 제거 등 다양한 용도로 사용이 가능한 물론 사용 후 분해되어 이들로 인한 환경오염을 현저히 저감할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 UV 조사방법을 이용하여 PLA에 아크릴산을 그래프트 공중합하여 분해가 가능한 PLA-*g*-AAc 이온교환체를 합성하였다. 또한, 이들의 구조 확인은 물론 금속이온의 흡착 특성을 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. Poly(lactic acid) (PLA)는 Cargill Dow LLC사의 Polymer 2100 D($M_w=70000$)를 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 또한, acrylic acid(AAc), benzophenone (BP)은 Sigma Aldrich사의 순도 99% 특급시약을 각각 사용하였으며 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Mohr's salt, JUNSEI)를 반응 촉진제 및 단일고 분자 생성억제제로 사용하였다. 용매로는 xylene과 chloroform은 Duksan chemical사의 일급시약을 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

PLA-*g*-AAc 이온교환체의 합성. UV 조사방법을 이용한 PLA-*g*-AAc 이온교환체를 합성하기 위하여 1 L UV 조사 반응기에 클로로포름에 PLA수지 10 wt%를 넣고 상온에서 24시간 동안 교반하여 용액을 제조한 후 여기에 광 활성화제인 BP과 AAc을 Table 1과 같은 조건으로 Figure 1의 반응경로에 따라 PLA-*g*-AAc 이온교환체를 합성하였다. 합성된 PLA-*g*-AAc 용액으로부터 미반응 단량체와 단일중합체를 제거하기 위하여 85 °C에서 200 mL 크실렌에 용해시킨 PLA-*g*-AAc 용액을 과량의 메탄올에서 침전시킨 후, 탈이온수로 PAAc 단일중합체를 추출 분리하는 과정을 3회 반복하고, 60 °C 진공오븐에서 건조하였다. 또한, 이들의 그래프트율을 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\text{Degree of grafting (\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_0 와 W_g 는 그래프트반응 전후 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 무게를 나타낸다.

이온교환용량 측정. PLA-*g*-AAc 이온교환체의 이온교환용량은 Methrom사의 Model 798 MPT Titrino 전위차계를 이용하여 측정하였다. 이때 건조된 시료를 1 N HCl 표준용액으로 세척하고, 증류수로 중성이 될 때까지 세척한 후, 60 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료를 정량하여 0.1 N NaOH 표준용액에 넣고

실온에서 24시간 동안 반응한 후, 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였고, 식 (2)를 사용하여 이온교환용량을 측정하였다.

Ion exchange capacity (meq/g) =

$$\frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 5(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})}{\text{Weight of sample}} \quad (2)$$

함수율 측정. PLA-*g*-AAc 이온교환체의 함수율을 측정하기 위하여 건조한 시료를 정량하여 메스실린더에 넣고, 탈이온수에 24시간 동안 침적시킨 후 무게 변화를 측정하여 식 (2)를 이용하여 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

식 (2),(3)에서 W_w , W_0 는 각각 팽윤 후와 팽윤 전의 수지 무게를 나타내며, V_{HCl} 은 적정에 사용된 HCl의 부피, V_{sample} 은 적정에 사용된 NaOH의 부피, N_{HCl} 과 N_{NaOH} 은 노르말 농도, 분모는 건조된 수지의 무게를 나타낸다.

FT-IR 스펙트럼 분석. PLA-*g*-AAc 이온교환체의 구조를 확인하기 위하여 SHIMADZU사의 Model IR Prestige-21 FT-IR spectrometer를 이용하여, KBr법으로 4000~600 cm^{-1} 범위에서 resolution 4 cm^{-1} 으로 20회 스캔하여 스펙트럼 분석을 하였다.

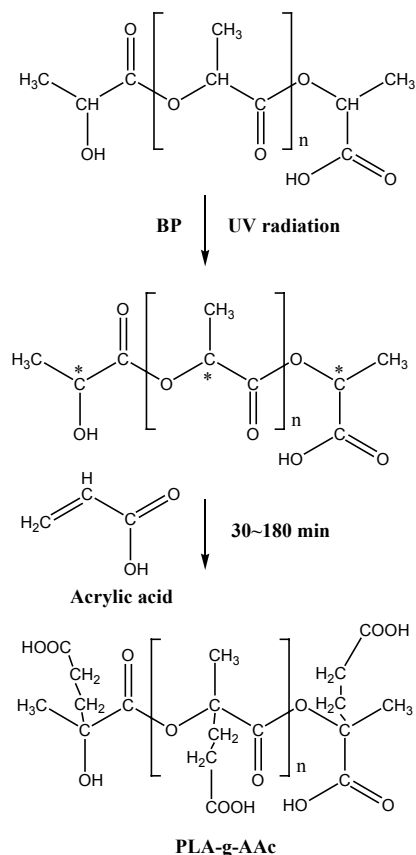


Figure 1. Reaction mechanism of PLA-*g*-AAc ion exchanger.

Table 1. Synthetic Conditions of PLA-*g*-AAc Ion Exchanger

Parameter	Condition
UV intensity (W)	250, 300, 350, 400, 450
PLA concentration (wt%)	10
Acrylic acid (mole/L)	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
Benzophenone (mole/L)	0.05, 0.10, 0.15
Duration (min)	30, 60, 90, 120, 180
Mohr's salt (mole/L)	0.01

분자량 측정. PLA-*g*-AAc 이온교환체의 분자량을 확인하기 위하여 Waters 사의 GPC를 이용하여 μ -styragel 표준칼럼을 병렬로 연결하고 THF에 시료를 용해시켜 유속 1 mL/min로 모든 시료의 분자량을 측정하였다.

SEM 표면 관찰. 합성된 시료의 모폴로지를 관찰하기 위하여 필름형태로 제조한 시료를 ion sputter로 골드코팅한 후 JEOL사의 SEM(JSM-840A)을 사용하여 배율 x2000으로 시료의 표면변화를 관찰하였다.

금속이온 흡착. PLA-*g*-AAc 이온교환체의 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 에 대한 흡착성능을 시험하기 위하여 CuCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 를 각각 탈이온수로 용액을 제조한 후 250 mL 삼각플라스크에 용액 100 mL를 넣고 여기에 필름상의 PLA-*g*-AAc 0.1g을 넣은 후 교반하면서 30 분 간격으로 6시간 동안 시료를 분취한 후 이들을 ICP-AES(Perkin Elmer, Optima 2000 DV) 분석하고 다음 식에 의해 금속이온의 흡착량을 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4)$$

여기서, q_e 는 평형농도, C_0 와 C_e 는 각각 초기농도와 평형농도(mg/L)이고, V 는 반응용액의 부피(L), W 는 반응에 사용된 이온교환체의 질량(g)을 나타낸다.

또한, pH에 따른 흡착특성을 알아보기 위하여 pH 3~11에서 각각 6시간 동안 흡착시킨 후 평형농도를 측정하였다.

결과 및 토론

FT-IR 스펙트럼 분석. PLA-*g*-AAc의 구조 확인을 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다.

Figure 2(a)는 그래프트 전 PLA의 FT-IR 스펙트럼으로 2850~3100 cm^{-1} 에서 C-H 신축진동 피크, 1750 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} 에서 C=O 및 C-O 특성피크를 각각 확인할 수 있었다. 한편, Figure 2(b)는 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 IR 스펙트럼으로 -OH 특성피크가 3200~3400 cm^{-1} 부근에서 넓게 나타나고 PLA에 아크릴산이 결합되어 공중합체를 형성함에 따라 1750 cm^{-1} 부근의 C=O 특성피

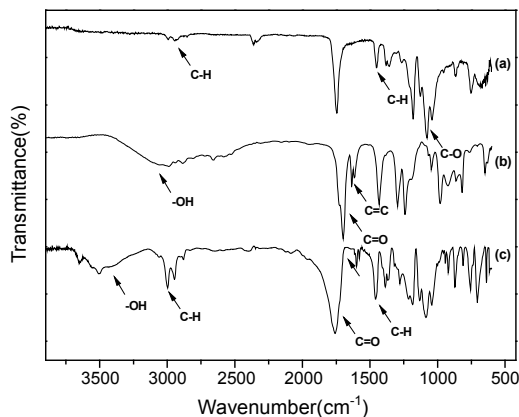


Figure 2. FT-IR spectra of (a) PLA; (b) AAc; (c) PLA-*g*-AAc.

크 강도가 증가하는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

분자량 측정. Figure 3과 Table 2는 PLA와 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 분자량 측정결과로 Table 2에서 PLA의 M_n 은 57000이었으며, Figure 3에서 아크릴산의 농도를 변화시켜 합성한 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 분자량은 PLA보다 모두 크게 나타났으며 아크릴산의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 또한, 합성한 PLA-*g*-AAc의 분자량 분포도(polydispersity)는 PLA는 1.32이었으며 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 그것은 PLA보다 모두 크게 나타났으며 평균 1.55로 합성한 이온교환체의 분자량에 따른 물성이 PLA보다 약간 불균질할 것으로 예측되었다. 그러나, 그들 값이 큰 차이가 없어 이온교환체로서의 기능저하에 큰 영향이 없을 것으로 사료되었다.

그래프트율. PLA-*g*-AAc 이온교환체의 중합 반응 전후의 무게 변화를 통해 그래프트율을 측정하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 4는 PLA-*g*-AAc 공중합체 합성시 아크릴산의 농도와 광활성화제인 BP의 농도변화에 따른 아크릴산 농도와 공중합체의 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 공중합체의 그래프트율은 아크릴산의 농도가 1.0 mol/L에서 가장 높게 나타났으며 BP의 농도가 증가함에 따라 그래프트율은 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 아크릴산의 농도가 1.0 mol/L일때 그래프트율이 최대인 것은 농도가 최적으로 분자활동도가 높아져 두 물질간의 반응성이 가장 적합하기 때문으로 사료된다. 반면, 그 이상의 농도에서는 아크릴산의 농도가 PLA의 활성화 사이트 농도보다 과량으로 PLA와 반응보다 아크릴

Table 2. Molecular Weight and Polydispersity of PLA and PLA-*g*-AAc Ion Exchangers

	AAc (mole/L)	$\overline{M}_n$ (g/mole)	$\overline{M}_w$ (g/mole)	PD ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)
PLA	0.0	53800	71200	1.32
	0.5	68900	106400	1.54
PLA- <i>g</i> -AAc	1.0	70800	110100	1.56
	2.0	69800	108600	1.58
	2.5	69000	107500	1.55

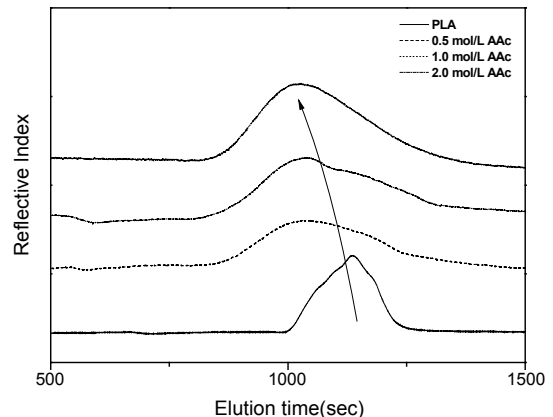


Figure 3. Gel permeation chromatography (GPC) for PLA and PLA-*g*-AAc ion exchangers.

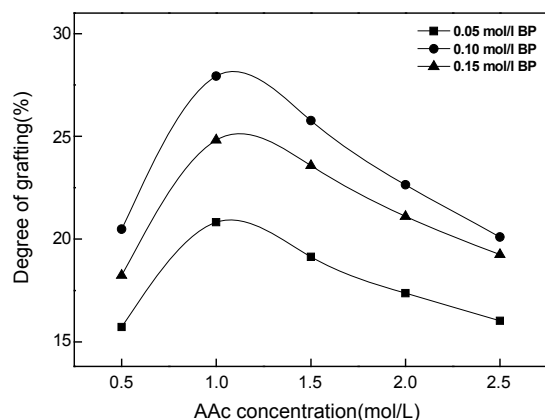


Figure 4. Effect of the BP and AAc concentration on the degree of grafting (reaction time : 60 min, intensity of UV radiation : 300 W).

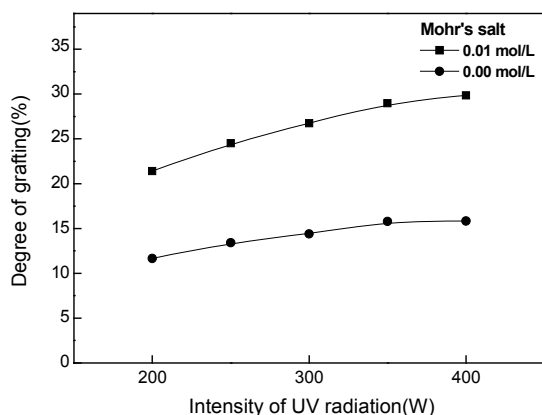


Figure 5. Effect of UV intensity on the degree of grafting of PLA-*g*-AAc for 60 min.

산 자체 반응이 이루어져 폴리아크릴산 단일중합체를 생성하기 때문에 판단되었다. 한편, 광활성화제의 농도가 증가하면 PLA의 활성화도가 높아져 아크릴산과의 반응성이 증가하여 그래프트율이 증가하는 것으로 사료되었다.¹⁷

한편, Figure 5는 UV intensity의 변화에 따른 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 동일 아크릴산 농도에서 UV 강도가 증가하면 그래프트율은 증가하는 경향을 보였으며 400 W에서 그래프트율은 최대 28%로 나타났다. 이렇게 UV intensity가 증가함에 따라 그래프트율이 증가하는 이유는 UV 세기가 증가하면 광개시제의 활동도가 높아져 이들에 의한 PLA 및 AAc의 활성화도가 높아져 반응성이 증가되기 때문으로 사료되었다.

한편, PLA-*g*-AAc 이온교환체 합성시 반응시간에 따른 그래프트율을 조사하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6은 반응시간에 대한 이온교환체의 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 반응시간이 증가함에 따라 60분까지 그래프트율이 급격히 증가하였으며 그 이상에서는 거의 일정하게 나타나는 경향을 보였다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 반응시간의 증가에 따른 아크릴산 자체 반응에 의한 단일중합체가 생성되어 그래프트율이 큰 변화가 없는 것으로 판단되었다.

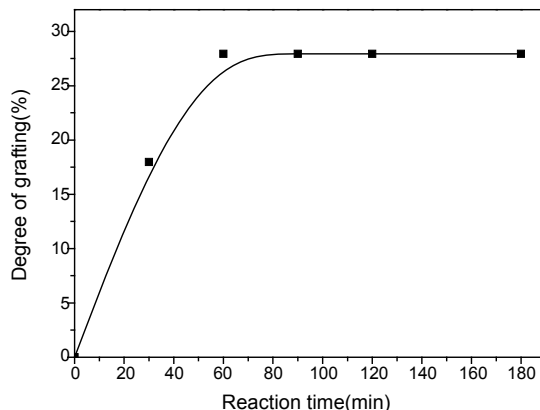


Figure 6. Plot of reaction time versus degree of grafting for PLA-*g*-AAc ion exchanger (AAc : 0.1 mol/L, BP : 0.01 mol/L, UV intensity : 300 W).

Table 3. Ion Exchange Capacity and Water Content of PLA-*g*-AAc Ion Exchangers at 25 °C

Acrylic acid (mole/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Degree of grafting (%)	18	29	26	23	20
Water content (%)	12	39	31	25	22
Ion exchange capacity (meq/g)	0.59	1.13	0.96	0.83	0.76

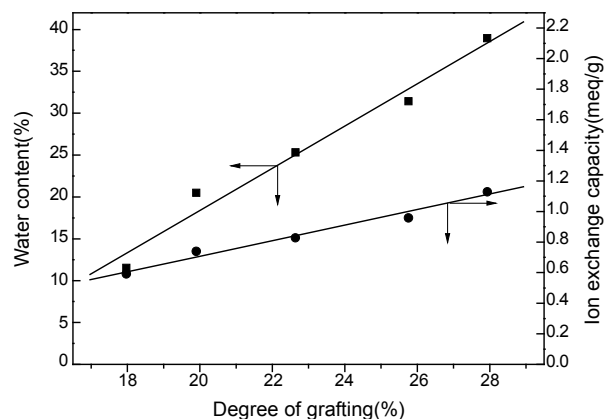


Figure 7. Plot of water content versus ion exchange capacity of PLA-*g*-AAc ion exchanger versus degree of grafting.

이온교환용량 측정. 합성한 공중합체의 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3에서 보는 바와 같이 이온교환용량은 0.59~1.13 meq/g으로 범용 이온교환수지보다 낮게 나타났다. 이는 Figure 5의 그래프트율에서 설명한 바와 같이 합성한 공중합체의 그래프트율이 낮아 이에 따른 도입 관능기의 양이 적어 이온교환용량이 낮은 것으로 판단되었다.

한편, Figure 7은 합성한 이온교환체의 함수율의 변화를 나타낸 것으로 그래프트율이 증가함에 따라 함수율은 증가하는 경향을 보였으며 최대 함수율은 38%로 매우 높게 나타났다. 이는 도입된 아크릴산 -COOH기의 증가로 인한 친수화도가 증가하기 때문으로 사료된다.

SEM 표면관찰. 합성한 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 표면을 관찰

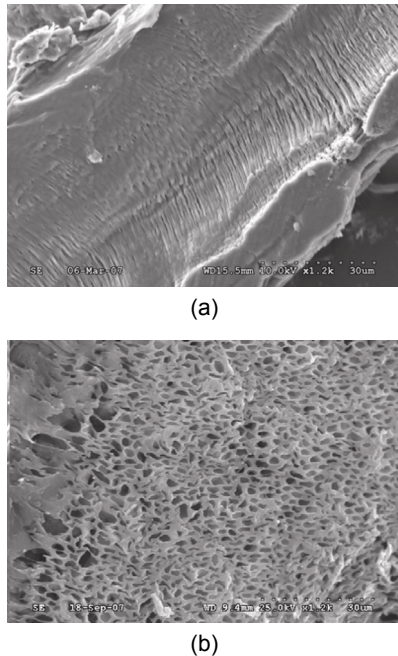


Figure 8. Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) PLA and (b) PLA-*g*-AAc ion exchanger.

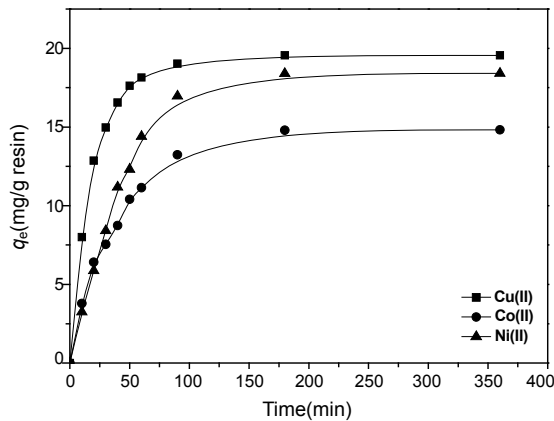


Figure 9. Adsorption rate of metal ions (100 mg/L) with PLA-*g*-AAc ion exchanger in pH 5 at 25 °C.

하기 위해 SEM 관찰하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8(b)는 그래프트 반응 후 SEM 사진으로 공중합체의 공극이 반응전보다 증가하였으며 그들의 평균 공극 직경은 10~30 μm 이었다. 이렇게 공중합체가 형성됨에 따라 공극이 형성되는 것은 공중합체 내의 미반응물이 탈리되어 구조내 내부 기공을 형성하기 때문으로 사료되었다. 따라서, 이러한 결과로부터 본 연구에서 합성한 이온교환체는 다공구조로 비표면적이 PLA보다 증가되어 금속이온의 흡착 시 affinity가 증가할 것으로 예상되었다.

금속이온 흡착특성. 합성한 PLA-*g*-AAc 이온교환체의 금속이온에 대한 흡착시험을 하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다. Figure 9는 이온교환체의 Cu(II), Co(II), Ni(II) 이온에 대한 흡착량을 시간과의 관계로 나타낸 것으로 금속의 흡착량은 100분 이내에 흡착평형에 도달하였으며 구리의 선택흡착성이 가장 우수하

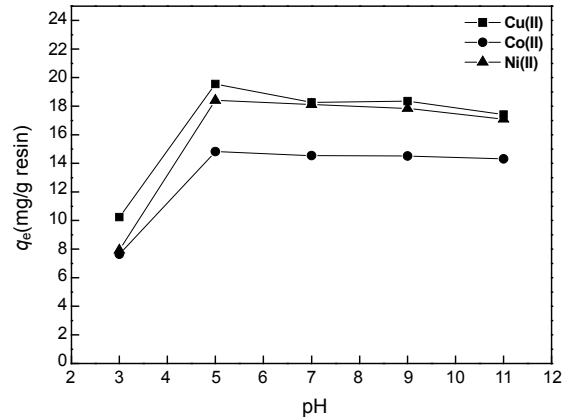


Figure 10. Effect of pH on the content of metal ions adsorbed on PLA-*g*-AAc ion exchanger.

였으며 선택흡착성은 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ 순으로 나타났다. 이렇게 구리의 흡착성이 가장 좋은 것은 금속의 이온화 경향에 따른 이온 친화력 크기 때문으로 사료되었다.

한편, Figure 10은 pH의 변화에 따른 이온교환체의 금속이온들의 흡착 관계를 나타낸 것으로 Cu(II), Ni(II), Co(II) 이온에 대하여 pH 5 근처에서 가장 높은 흡착량을 나타냈으며 pH 5 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냈다. 이는 금속이온의 흡착은 H^+ 이온과의 경쟁반응에 기인하여 pH 3 이후부터 흡착량이 증가하는 일반적인 양이온형 흡착형태로 관찰되어 진다.

결론

본 연구는 UV 조사방법에 의한 PLA-*g*-AAc 공중합체를 합성하고 이들의 금속이온에 대한 흡착특성을 고찰한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PLA-*g*-AAc의 분자량은 단량체인 아크릴산의 농도가 증가할수록 증가하였으며 평균 분자량은 15000~17000이었으며 분자량 분포도가 1.5~1.6 정도로 균일하였다.
- 2) 공중합체의 그래프트율은 반응시간 60분, UV 조사량 450 W, 단량체 농도 1.0 mole/L에서 29%로 가장 높게 나타났으며 이때 이온교환용량과 함수율은 각각 1.13 meq/g, 39%로 공중합체의 친수화도가 증가하는 것을 확인하였다.
- 3) PLA-*g*-AAc의 Cu, Co, Ni 이온 흡착실험 결과 Cu의 선택흡착성이 가장 높았으며, 약간의 차이는 있지만 4시간 이전에 모두 흡착평형에 도달하였다. 또한, pH를 변화시켜 흡착실험을 한 결과 Cu(II), Co(II), Ni(II) 이온 모두 pH 5에서 선택흡착성이 가장 우수하였다.

감사의 글: 이 논문은 2008년 충남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Y. Ikada and H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 117 (2000).

2. H. Tsuji and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 405 (1998).
3. H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 116 (2002).
4. R. A. Jain, *Biomaterials*, **21**, 2475 (2000).
5. A. G. Mikos, M. D. Lyman, L. E. Freed, and R. Langer, *Biomaterials*, **15**, 55, (1994).
6. M. S. Taylor, A. U. Daniels, K. P. Andriano, and J. J. Heller, *Appl. Biomater.*, **5**, 151 (1994).
7. T. G. Park, S. Cohen, and R. Langer, *Macromolecules*, **25**, 116 (1992).
8. K. R. Kamath and K. N. Park, *Adv. Drug. Deliver. Rev.*, **11**, 59 (1993).
9. S. S. Davis, L. Illum, and S. Stolnik, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **1**, 660 (1996).
10. U. Edlund and A. C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.*, **157**, 67 (2002).
11. T. Iwata and Y. Doi, *Macromolecules*, **31**, 2461 (1998).
12. R. G. Sinclair, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A33**, 585 (1996).
13. D. Sawai, K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto, and S. H. Hyon, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **40**, 95 (2002).
14. K. D. Park, H. J. Hung, J. J. Kim, K. D. Ahn, and D. K. Han, *Macromol. Res.*, **14**, 552 (2006).
15. L. Yanfeng, W. Yuanliang, N. Xufeng, F. Chunhua, and W. Suujun, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3856 (2007).
16. Y. Yang, M. C. Porte, P. Marmey, A. J. E. Haj, J. Amedec, and C. Baquey, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **207**, 165 (2003).
17. B. Yang and W. Yang, *J. Membr. Sci.*, **218**, 247 (2003).