

Bis-GMA 유도체로부터 제조된 고분자 코팅에 의한 리튬이차전지용 폴리에틸렌 격리막의 고온 안정성 향상

임현구 · 홍지혜 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2010년 5월 17일 접수, 2010년 6월 21일 수정, 2010년 6월 29일 채택)

Improvement of Thermal Stability of Polyethylene Lithium-ion Battery Separator via Coating with Polymers Synthesized from Bis-GMA Derivatives

Hyungu Im, Jihye Hong, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea

(Received May 17, 2010; Revised June 21, 2010; Accepted June 29, 2010)

초록: 리튬이온 이차전지에는 폴리에틸렌 격리막이 주로 사용되어 오고 있다. 전지의 고온 안정성 확보를 위해서는 폴리에틸렌 격리막보다 높은 멜트다운(melt down) 온도를 갖는 격리막이 요구된다. 이를 위해 폴리에틸렌 격리막을 단량체인 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane (bis-GMA) 혹은 이의 유도체들로 코팅하고 이를 라디칼 중합반응시켰다. 점도가 높은 bis-GMA를 사용한 경우에는 라디칼 중합반응이 진행되지 않은 반면 점도가 낮은 bis-GMA 유도체를 사용한 경우에는 라디칼 중합반응이 진행되었다. 적절한 함량의 bis-GMA 유도체를 포함한 반응액으로 격리막을 코팅하고 이를 중합반응시켜 격리막을 제조한 결과, 격리막의 통기도 감소없이 멜트다운 온도를 160 °C까지 향상시킬 수 있었다.

Abstract: Microporous polyethylene (PE) membranes are widely used as lithium-ion battery separators. A separator having higher meltdown temperature than PE separator is still required for useful safety feature at a high temperature. To enhance meltdown temperature of PE separator, it was coated with polymers synthesized from bis-GMA derivatives by radical polymerization. Polymer was not formed when bis-GMA monomer having a high viscosity was used, while polymers were formed when bis-GMA derivatives having a low viscosity were used. When the separator was coated with polymer synthesized from reaction mixture containing proper amount of bis-GMA derivative, its meltdown temperature were increased up to 160 °C without reduction in the air permeability.

Keywords: lithium-ion battery separator, bis-GMA derivatives, radical polymerization, coating, melt-down temperature.

서론

리튬이온 이차전지는 초기 이차전지인 니켈-카드뮴 전지에 비해 공해물질이 적고 절반 이하의 부피와 무게에 동등한 에너지가 저장될 수 있기 때문에 고용량의 전지를 만드는데 유리해 현재 휴대폰, 노트북, 디지털 카메라 등 휴대용 전자기기에 보편적으로 사용되고 있다.¹⁻³ 리튬이온 이차전지는 충전 시에는 음극으로 리튬이온이 삽입되고, 방전시에는 리튬이온이 양극으로 삽입되는 메커니즘에 의해 작동되는 것으로 양극, 음극, 전해질, 다공성 격리막 등으로 구성되어 있다. 리튬이온전지의 격리막은 단순히 양극과 음극을 분리하고 리튬이온의 이동통로만 제공하는 것만 아니라 전지의 안정성 확보에 중요한 역할을

한다.¹⁻⁶ 용량이 1000 밀리암페어 정도인 소형전지에서도 전지에 이상이 발생해 단락이 나타나면 수십 암페어에 달하는 큰 전류가 흘러 열에 의해 전지 온도가 급상승한다.³ 이때, 적절한 대책이 주어지지 않으면 온도가 계속 상승하여 전지 내압의 상승에 의한 전지 파열이나 최악의 경우에는 전지가 발화할 가능성도 있다. 따라서, 리튬이온전지 격리막이 전극간 단락을 방지할 수 있는 역할을 할 수 있는 특성을 갖고 있어야 한다.

현재 일반적으로 사용되고 있는 리튬이온전지 격리막의 재료로는 내약품성, 내수성이 우수해 화학적, 물리적 분해 없이 리튬이차전지 몇 백 사이클 동안 사용이 가능한 폴리올레핀 계열의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등이 널리 사용되고 있다.³⁻⁷ 리튬이온전지의 경우 과충전 등의 이유로 온도가 상승하면 전지 내에서의 발열반응 때문에 온도가 지속적으로 상승하는 현상이 나타난다. 온도 상승에 따라 격리막의 기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cckim@cau.ac.kr

공이 닫히는 설다운 현상은 리튬이온 전지의 지속적 온도 상승을 방지하는 데에 유용한 특성이다. 리튬이차전지의 온도가 상승하면 폴리에틸렌 격리막의 경우 약 135 °C 부근에서 격리막 기공이 닫히는 설다운이 나타나고 또 이와 유사한 온도에서 폴리에틸렌 결정이 녹아 격리막의 기계적 강도가 급격히 감소함으로 인한 격리막이 녹아내리는 멜트다운 현상이 나타난다. 격리막에서 멜트다운 현상이 나타나면 전극간 접촉이 나타나게 되고 이로 인해 전지의 온도는 더욱 상승하게 된다. 폴리 프로필렌 격리막의 경우에는 175 °C 부근에서 설다운과 멜트다운이 나타난다.³⁻⁶

내열성 측면에서 폴리에틸렌보다 폴리프로필렌을 사용하였을 때 더 유리한 점을 가진다. 그러나 임피던스 측면에서 보았을 때 폴리에틸렌 격리막이 폴리프로필렌 격리막보다 안정성 면에서 유리하다. 폴리프로필렌 격리막은 175 °C 부근에서 설다운 현상이 발생하면서 급격한 임피던스의 증가가 발생한다. 그러나 이러한 임피던스의 증가는 대략 온도의 2층에 비해 완전한 설다운이 나타나지 않아 전지의 과충전이 느린 속도이기는 하나 계속되고 이는 안전성을 위협한다. 반면에, PE 분리막은 135 °C 부근에서 설다운이 발생함과 동시에 임피던스가 온도의 3층에 비해 전류의 흐름을 거의 완전히 차단한다.³⁸ 이 때문에 폴리에틸렌 격리막이 낮은 내열성을 가졌음에도 불구하고 폴리프로필렌 격리막보다 널리 격리막에 사용되고 있다.

폴리에틸렌 격리막의 낮은 내열성을 개선하기 위하여 폴리에틸렌 격리막을 고내열성 소재로 코팅하거나 이중 격리막을 형성시키는 것이 필요하다. 폴리에틸렌 격리막 코팅용 소재는 PE보다 높은 내열성을 지니고 있어야 하는데 고려 가능한 소재로는 폴리설폰류, 폴리이미드류, 폴리아로마틱 아미다이드류 등을 생각할 수 있다. 그러나 이들 소재로 격리막을 코팅할 경우 높은 분자량과 이에 따른 코팅 용액의 높은 점도로 인해 격리막의 기공을 막아 격리막으로써의 역할을 방해하기 때문에 사용이 어렵다. 이에 따라 본 연구에서는 고분자 형성시 높은 내열성을 나타낼 수 있는 단량체로 폴리에틸렌 격리막을 코팅하고, 이를 경화 반응시켜 고분자를 형성하여 코팅하는 방법을 연구하였다. 단량체로 코팅할 경우 단량체의 낮은 점도로 인해 격리막을 고르게 코팅할 수 있고 경화시 부피 수축으로 기공의 막힘 현상도 제어가 가능하다고 사료된다. 단량체가 갖추어야 할 조건으로는 우선 빠른 중합 속도가 요구될 뿐만 아니라 형성된 고분자가 고내열성을 격리막에 부여해야 한다. 이에 따라 본 연구에서는 반응성기로는 라디칼 중합에서 빠른 중합 속도를 갖는 메타아크릴레이트기를 반응성기로 또 단량체 양말단에 메타아크릴레이트기를 갖고 있어 중합반응과 기교반응이 동시에 진행되어 높은 내열성을 기대할 수 있는 단량체들을 선정하여 실험을 진행하였다. 이들 조건을 만족하는 단량체로 본 연구에서는 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane(bis-GMA) 및 이의 유도체들을 코팅 단량체로 선택하였다.

실 험

재료. 폴리에틸렌 격리막으로는 SK에너지에서 상업적으로 양산되는 제품인 LIBS-320S를 사용하였다. 제조사에 의하면 LIBS-320S의 기공도는 46%, 기공의 크기는 0.07~0.12 μm, 격리막 두께는 20 μm이다. 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypro-

poxyl)phenyl]propane(bis-GMA)는 Polyscience사로부터 구입해 사용하였고 bis-GMA의 유도체인 Bisphenol-A ethoxylate(2EO/phenol) dimethacrylate(2EO-DMA), Bisphenol-A ethyl-oxylyate(2EO/phenol) diacrylate(2EO-DA), Bisphenol-A ethyl-oxylyate(1EO/phenol) diacrylate(1EO-DA) 들은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 라디칼 중합의 개시제로는 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 사용하였다. 단량체의 격리막 코팅 두께 조절 및 기공 막힘 현상을 제어하기 위해 단량체를 용매인 에탄올과 혼합하여 코팅액으로 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. 지름 10 cm의 원통형 모양의 테플론 틀 크기에 맞추어 폴리에틸렌 격리막(LIBS-320S)을 잘라낸다. 원형으로 잘라낸 격리막을 테플론 틀 위에 올려놓은 후 테플론 캡을 이용하여 격리막을 고정시켰다. 다양한 함량의 단량체를 용매인 에탄올과 혼합한 후 개시제인 AIBN(단량체의 0.5 wt%)을 첨가하여 반응액을 제조하였다. 반응액을 폴리에틸렌 격리막 위에 정량하여 코팅한 후 90 °C 순환오븐에서 1시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료된 후 잔류 단량체를 제거하기 위하여 에탄올로 세척한다. 단량체 제거 완료 후 80 °C 오븐에서 24시간 건조시켜 고내열성 고분자로 코팅된 폴리에틸렌 격리막을 제조하였다.

Bis-GMA와 이의 유도체로부터 형성된 고분자들의 유리전이온도와 격리막의 용융 온도는 DSC(DSC-2010, TA Instruments, USA)를 사용하여 측정하였다. 폴리에틸렌 격리막이 bis-GMA 혹은 이의 유도체로부터 제조된 고분자로 코팅되었는지 여부는 FTIR(Magna 750, Nicolet, USA)을 이용하여 확인하였다. 폴리에틸렌 격리막과 코팅된 격리막의 구조는 주사전자현미경(SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 제조된 격리막의 통기도는 Gurley 법[Technical Association of the Pulp and Paper Industry(TAPPI) method T-460]에 의해 실험하였다. 유효 단면적이 6.45 cm²인 격리막을 통기도 측정장비(G-B3C, Toyo Seiki Co., Tokyo, Japan)에 장착하고 공기 100 cm³이 격리막을 통과하는데 걸리는 시간을 측정하여 격리막의 통기도를 결정하였다. 각 격리막에 대해 5개의 시료를 실험하여 관찰한 결과를 평균하였다. 또, 제조된 격리막의 멜트다운 온도는 TMA(Q400, TA Instruments, New Castle, DE)를 사용하여 측정하였다. 격리막 시료(폭×길이×두께=6 mm×15 mm×20 μm)에 0.015 N의 힘을 가하고 5 °C/min로 온도를 상승시키면서 나타나는 온도에 따른 길이 변화를 측정하였다. 시료의 길이가 증가하기 시작하는 온도를 격리막의 멜트다운 온도로 정의하였다.

결과 및 토론

Bis-GMA 및 유도체를 이용한 격리막 코팅. Bis-GMA 단량체와 이의 유도체들로부터 제조된 고분자의 특성을 조사하기 위해 단량체에 라디칼 반응 개시제인 AIBN(단량체의 0.5 wt%)을 혼합하여 90 °C 오븐에서 1시간동안 반응하였다. Bis-GMA 단량체로부터 형성된 고분자의 유리전이 온도를 DSC를 이용하여 측정한 결과 195 °C를 나타내었고 2EO-DMA, 2EO-DA, 1EO-DA로부터 유도된 고분자들은 187, 170, 182 °C를 각각 나타내었다. 이들 단량체들은 양말단에 반응성기를 갖고 있어 가교 반응이 중합반응과 동시에 진행되기 때문에 높은 가교도가 기대되어 폴리에틸렌 격리막에 내열성을 부여하기에

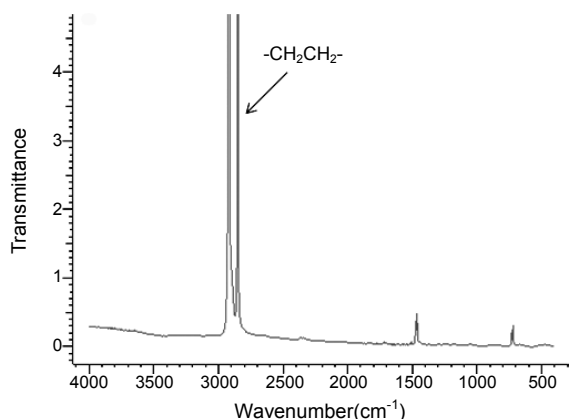


Figure 1. FTIR spectrum of PE separator after radical reaction with bis-GMA monomer. Note that coating layer was not formed on the PE separator.

적절한 소재로 사료되어 코팅 실험을 진행하였다.

Bis-GMA 단량체 2 wt%를 포함하고 있는 반응액 20 g으로 폴리에틸렌 격리막을 코팅한 후 90 °C 순환오븐에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 후 에탄올 용매를 이용하여 5회 세척하여 미반응 단량체를 제거하고 80 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다. Figure 1에는 bis-GMA 단량체를 코팅하여 제조한 격리막을 FTIR로 분석한 결과를 나타내었다. Bis-GMA의 메타아크릴레이트의 카르보닐기에 기인한 특성 피크($C=O$, 1720 cm^{-1})가 관찰되지 않고 격리막 소재인 폴리에틸렌에서 기인한 피크들만 관찰되었다. Bis-GMA 단량체 4, 6, 8 wt%를 포함한 반응액으로 코팅한 경우에도 동일한 결과가 관찰되었다. 이 결과는 bis-GMA 단량체가 격리막 상에서 반응이 진행되지 않았음을 나타낸다. 단량체의 반응성은 단량체의 분자량이 작을수록 또 단량체의 점도가 낮을수록 증가한다. Bis-GMA의 경우 단량체로는 비교적 높은 분자량을 갖고 있을 뿐만 아니라 bis-GMA 단량체에 포함된 하이드록실기에 의한 수소 결합에 의해 비슷한 분자량의 유기물에 비해 매우 높은 점도 ($574\text{ Pa}\cdot\text{s}$)를 갖고 있다.⁹ 단량체의 고온 코팅과 단량체의 점도를 감소시키기 위해 에탄올을 용매로 사용하지만 반응 온도인 90 °C에서 용매인 에탄올이 빠른 속도로 증발하기 때문에 반응 중 점도는 급격히 증가되어 라디칼 중합의 진행이 어려워 bis-GMA의 폴리에틸렌 격리막에 코팅이 되지 않는 것으로 사료된다.

이에 따라 bis-GMA의 점도를 낮추기 위해 단량체 내에 하이드록실기를 포함하지 않는 bis-GMA 유도체를 이용하여 폴리에틸렌 격리막 코팅 실험을 진행하였다. 2EO-DMA(점도: $0.85\text{ Pa}\cdot\text{s}$), 2EO-DA(점도: $2.35\text{ Pa}\cdot\text{s}$), 1EO-DA(점도: $2.01\text{ Pa}\cdot\text{s}$)는 단량체 내에 하이드록실기를 포함하지 않아 분자간의 수소결합이 없기 때문에 bis-GMA와 비슷한 분자량을 갖고 있어도 매우 낮은 점도를 갖고 있다.⁹ 이들 bis-GMA 유도체로 격리막을 코팅한 결과 bis-GMA와 달리 폴리에틸렌 격리막상에서 반응이 진행되었다. 폴리에틸렌 격리막을 bis-GMA 유도체중 하나인 2EO-DA로 코팅한 후 라디칼 반응을 진행한 격리막을 FTIR로 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 2EO-DA의 양말단에 존재하는 아크릴레이트의 카르복실기에서 기인한 피크(1720 cm^{-1})가 관찰되었다. 또, 2EO-DA 단량체에서는 아크릴레이트에 존재하는 $C=C$ 에 의한 피크(1640 cm^{-1})가 관찰되는데, 반응 후에는 $C=C$ 에 의한 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 라디

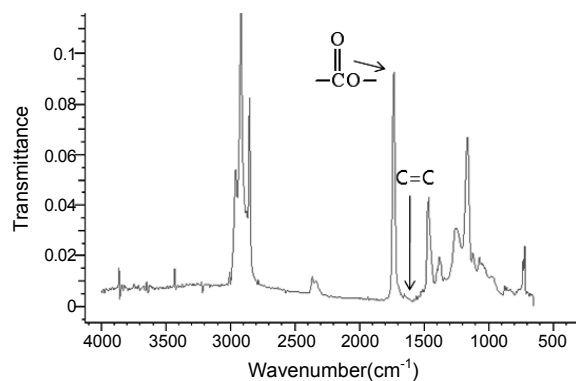


Figure 2. FTIR spectrum of PE separator coated with polymer synthesized from 2EO-MA.

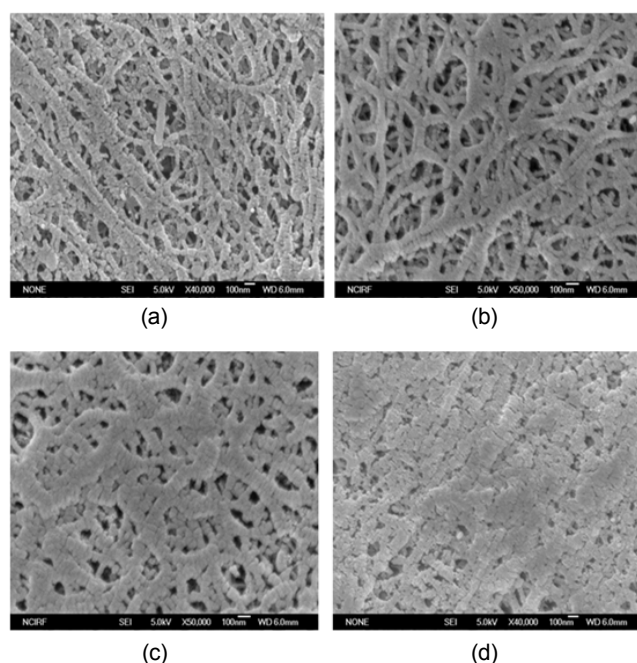


Figure 3. Morphology changes of PE separator coated with polymer synthesized from reaction mixtures containing various amount of 2EO-DA. (a) PE separator; (b) 3 wt% of 2EO-DA; (c) 5 wt% of 2EO-DA; (d) 7 wt% of 2EO-DA.

칼 중합반응에 의해 코팅층이 형성되었음을 알 수 있었다. 2EO-DMA 혹은 1EO-DA로 코팅한 경우에도 동일한 결과가 관찰되었다. 이 결과로 높은 점도를 갖는 bis-GMA 단량체는 폴리에틸렌 격리막 상에서는 라디칼 중합반응이 진행되지 않지만, 낮은 점도를 갖는 bis-GMA 유도체들을 사용하면 폴리에틸렌 격리막 상에서는 라디칼 중합반응이 진행되어 코팅층이 형성됨을 알 수 있었다.

Figure 3에는 주사전자현미경으로 관찰한 폴리에틸렌 격리막과 다양한 함량의 2EO-DA를 사용하여 코팅한 격리막의 구조를 나타내었다. 2EO-DA 1 wt% 혹은 3 wt%를 포함하는 반응액을 사용한 경우에는 폴리에틸렌 격리막과 같은 표면 구조를 갖고 있는 반면 2EO-DA 5 wt% 이상 포함하고 있는 반응액을 사용한 경우에는 격리막의 기공 막힘 현상이 관찰되었다. 2EO-DMA와 1EO-DA를 사용하여

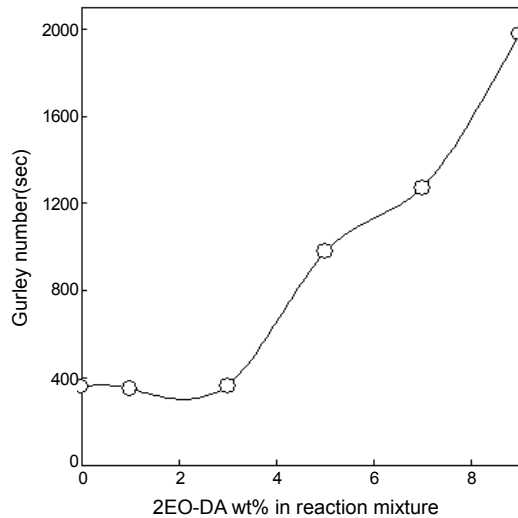


Figure 4. Changes in the Gurley number as a function 2EO-DA content in the reaction mixture.

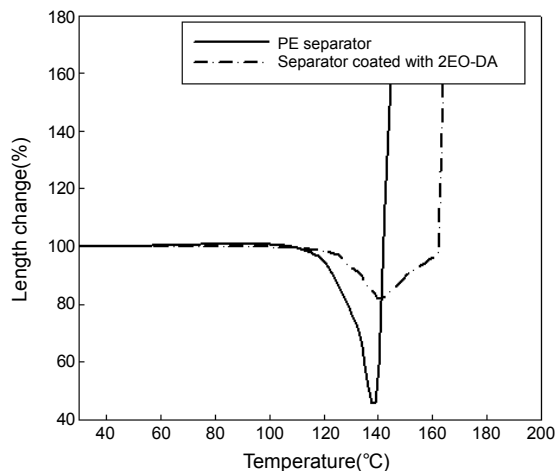


Figure 5. Changes in the separator length as a function of temperature.

코팅한 경우에도 같은 결과가 관찰되었다. 격리막의 기공 막힘이 나타날 경우 전해액 이동을 방해하는 요소로 작용하기 때문에 2EO-DA를 3 wt% 이하 포함하는 반응액을 사용하는 것이 바람직하다.

코팅에 의한 격리막의 통기도 및 내열성 변화. Figure 4에는 반응액 내의 2EO-DA 농도 변화에 따른 격리막의 Gurley 수 변화를 나타내었다. 2EO-DA 농도가 1 wt% 경우 폴리에틸렌 격리막에 비해 통기도가 360 sec에서 350 sec로 다소 증가하다가 3 wt%에서는 폴리에틸렌 격리막과 유사한 통기도를 나타내었다. 이와 같은 현상은 기공의 막힘없이 2EO-DA 증합에 의해 나타나는 부피수축 현상에 기인한 것으로 사료된다. 2EO-DA 농도가 5 wt% 이상에서는 급격한 통기도 감소가 나타나는데(Gurley 수 증가) 이는 Figure 3에 나타난 것처럼 2EO-DA로부터 형성된 고분자에 의한 기공 막힘 현상에 의한 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 다른 bis-GMA 유도체를 사용한 경우에도 관찰되었다.

Figure 5에는 격리막의 멜트다운 거동을 TMA로 측정한 온도

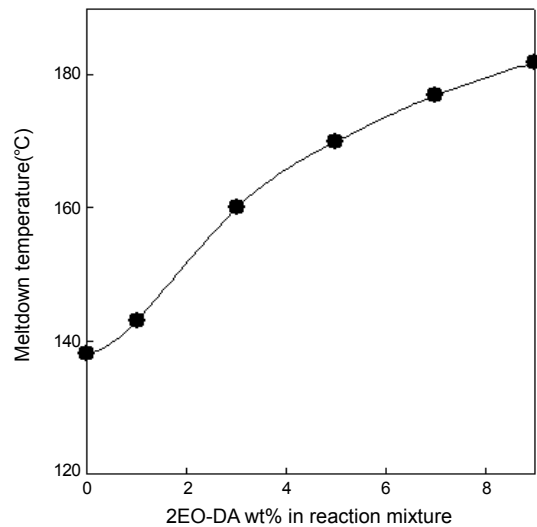


Figure 6. Changes in the meltdown temperature as a function of 2EO-DA content in the reaction mixture.

에 따른 격리막의 길이 변화를 나타내었다. 습식 공정으로 격리막 제조시 이축 연신 공정에 의해 잔류응력이 격리막에 존재한다. 일반적으로 격리막 제조에서 길이 방향의 연신율이 폭 방향의 연신율보다 높기 때문에 격리막은 폭 방향보다는 길이 방향으로 높은 기계적 강도를 나타낸다.¹⁰⁻¹⁴ 따라서, 본 연구에서는 일정 하중 (0.015 N)을 폭 방향으로 가할 때 나타나는 온도에 따른 시료의 형태 변화를 측정하였다. 폴리에틸렌 격리막의 경우 110 °C 부근에서 길이 감소가 나타나기 시작해서 138 °C까지 지속된다. 이 부근 온도에서 폴리에틸렌 격리막은 최소 길이(최초 길이에서 55% 감소)를 나타내다가 온도를 상승시키면 급격히 길이가 증가하기 시작한다. 이 결과는 폴리에틸렌 격리막의 멜트다운이 폴리에틸렌 결정이 녹은 온도와 유사한 온도에서 나타난다는 것을 의미한다. Figure 5에 나타난 것처럼 2EO-DA 3 wt%인 반응액으로 코팅한 격리막 경우 온도를 상승시킴에 따라 127 °C 부근에서 160 °C까지 최대 약 18% 길이 감소가 나타나다 160 °C에서 급격한 길이 증가가 나타난다. 이 결과는 2EO-DA 3 wt%인 반응액으로 폴리에틸렌 격리막을 코팅할 경우 격리막의 멜트다운 온도가 138 °C에서 160 °C로 향상됨을 나타낸다. Figure 6에는 이와 같은 방법으로 측정한 반응액 내의 2EO-DA 농도 변화에 따른 멜트다운 온도 변화를 나타내었다. 반응액 내의 2EO-DA 농도가 증가하면 멜트다운 온도 역시 증가하였다. 반응액 내의 2EO-DA 농도를 증가시키면 지속적으로 멜트다운 온도는 상승하지만 2EO-DA 일정 함량 이상에서는 Figure 4에서처럼 통기도의 감소가 관찰된다. 따라서, 2EO-DA로 폴리에틸렌 격리막을 코팅할 경우 3 wt%의 2EO-DA를 포함하는 반응액으로 코팅하는 것이 가장 적절하다.

결론

리튬이온 전지용 폴리에틸렌 격리막의 통기도 감소없이 멜트다운 온도의 상승을 위해 단량체인 bis-GMA 유도체들을 라디칼 중합반응시킨 가교 고분자로 코팅된 격리막을 제조하였다. Bis-GMA의 경우 단량체의 높은 점도로 인해 중합반응이 폴리에틸렌 격리막 상에서 진

행되지 않은 반면 저점도 bis-GMA 유도체들을 사용하였을 때에는 중합반응이 진행되었고 이들로부터 유도된 고분자로 코팅된 격리막을 제조할 수 있었다. 격리막의 멜트다운 온도는 반응액 내의 bis-GMA 유도체 함량이 증가할수록 증가하였지만 통기도의 경우 반응액 내의 bis-GMA 유도체 함량이 5 wt% 이상에서는 기공 막힘 현상이 나타나 급격히 감소하였다. 2EO-DA로 폴리에틸렌 격리막을 코팅할 경우 3 wt% 2EO-DA를 포함한 반응액을 사용하면 통기도 감소없이 멜트다운 온도를 160 °C 부근까지 상승시킬 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 의한 것임

참 고 문 헌

1. S. Megahead and B. Scrosati, *Electrochem. Soc. Interface*, **4**, 34 (1995).
2. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
3. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, and S. Pandalwar, *J. Power Sources*, **77**, 34 (1999).
4. B. Bae, B. H. Chun, and D. Kim, *Polymer*, **42**, 7879 (2001).
5. S. H. Yoo and C. K. Kim *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9936 (2009).
6. Y. S. Chung, S. H. Yoo, and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4346 (2009).
7. K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38**, 1233 (1993).
8. F. C. Laman, M. A. Gee, and J. Denovan, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 51 (1993).
9. M. Y. Jeon, J. O. Song, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 491 (2007).
10. S. S. Kim, G. B. Lim, A. A. Alwattari, Y. F. Wang, and D. R. Lloyd, *J. Memb. Sci.*, **64**, 41 (1991).
11. H. Matsuyama, M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, and D. R. Lloyd, *J. Memb. Sci.*, **179**, 91 (2000).
12. H. Matsuyama, S. Kudary, H. Kiyofuji, and Y. Kitamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1028 (2000).
13. H. C. Vadalía, H. K. Lee, A. S. Myerson, and K. Levon, *J. Memb. Sci.*, **89**, 37 (1994).
14. M. Jeon and C. K. Kim, *J. Memb. Sci.*, **300**, 172 (2007).