

습식 상 전이법으로 제조된 Theophylline 각인 대칭 막의 선택적 흡착

†박 중 곤·오 창 엽·서 정 일
경북대학교 공과대학 화학공학과
(접수 : 2002. 2. 8., 게재승인 : 2002. 4. 20.)

Selective Adsorption of a Symmetric Theophylline Imprinted Membrane Prepared by a Wet Phase Inversion Method

Joong Kon Park†, Chang Yub Oh, and Jeongil Seo
Department of Chemical Engineering, Kyungpook National Univ., Daegu 702-701, Korea
(Received : 2002. 2. 8., Accepted : 2002. 4. 20.)

The theophylline imprinted membrane was prepared by a wet phase inversion method. Theophylline was implanted during copolymerization of acrylonitrile with acrylic acid or implanted in the dimethyl sulfoxide solution containing 10 wt% copolymer, P(AN-co-AA). Rolling the glass plate, on which the copolymer solution was cast, in water removed the sponge layer and thus made the membrane symmetric. The adsorption selectivity of the membrane toward template molecule was increased with the coagulation temperature of the membrane and the initial concentration of the theophylline and caffeine mixture.

Key Words : molecularly imprinted membrane, theophylline, adsorption selectivity

서 론

분자각인 기술은 1970년대 초기에 최초로 유기 고분자에 적용되기 전까지도 1931년에 개발된 실리카 모체와 연관된 기술로 알려져 있었으며 현재 과학사회에서 광범위한 관심을 받고 있다. 즉, 기술면에서는 새롭지만 그 개념은 잘 알려져 있다. 분자각인 기술은 1972년에 최초로 Wulff 등(1)과 Klotz 등(2)에 의해서 보고되었으며 리간드 선택도를 가지는 유기 고분자의 제조 기술이다. 분자각인 고분자는 각인될 수 있는 분자(template)와 수소결합 등으로 template와 반응할 수 있는 기능을 가진 과량의 불활성 단위체(cross-linker)의 혼합물을 중합함으로써 제조된다. 이렇게 제조된 고분자에서 template 분자를 제거함으로써 화학적 기능과 template의 3차원적 구조가 상호보완적으로 구성된 결합자리가 형성된다. 대부분의 분자각인 고분자는 견고하고 물리적으로나 화학적으로 안정하기 때문에 주로 아미노산이나 그 유도체의 키랄 혼합물을 분리하기 위한 liquid chromatography(LC), capillary electrophoresis, capillary electrochromatography(CEC)와 affinity-based solid-phase extraction(SPE) 등(3-7)의 분리 매개체로 응용되어 왔다. 그러나 이러한 분자 각인 고분자는 덩어리 형태로 제

조되기 때문에 매개체로 이용되기 위해선 분쇄, 채 거름과 규격화 과정을 거쳐야 하며, 이 과정동안 제조된 분자각인 고분자의 50%가 손실(8)될 수 있다는 단점이 있다. 이러한 손실의 단점을 해소하기 위해 분쇄과정을 거치지 않는 in-situ 합성 방법이 개발되기도 하였다(9).

최근에는 분쇄된 분자각인 고분자에 비교하여 연속적이고 단순한 조작과 우수한 에너지 효율을 지닌 분자각인 막이 유사구조 혼합물이나 키랄 혼합물의 분리를 위해 개발되었다(10-18). 본 연구에서는 Kobayashi 등(17)에 의하여 제안된 바 있는 wet phase inversion 방식과 유사하게 poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)로 만들어진 분자각인 고분자 막을 제조하였다. 그러나 최근의 본 연구실에서 막을 제작하는 과정에서 유리판 위에 공중합 고분자 용액을 캐스트하고 유리판을 물 속에서 흔들어 주면서 고분자 용액을 응고시킬 때 막이 빠른 시간 내에 급격히 응고하면서 수축하였다. 따라서 본 연구에서는 빠르게 수축되는 분자각인 막의 선택적 흡착을 조사하여 보았다. 그리고 Kobayashi 등에 의해 제조된 분자각인 고분자는 먼저 공중합 고분자를 제조한 다음, 제조된 고분자와 주형분자를 용매에 혼합 및 용해하여 이 과정에서 분자각인이 이루어지게 하는 방법(우리는 이 과정을 본 연구에서 'post implanting' 이라고 정의하였음)으로 제조되었지만, 기존의 분자각인 고분자의 개념에 따라 대부분이 고분자 중합과정에서 주형분자를 혼합하여 고분자중합과 동시에 분자각인이 이루어지게 하는 방법(이를 우리는 본 연구에서 'in-situ implanting'이라고 정의하였음)으로 제조되고 있다. 이

†Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea
Tel : +82-53-950-5621, Fax : +82-53-950-6615
E-mail : parkjk@knu.ac.kr

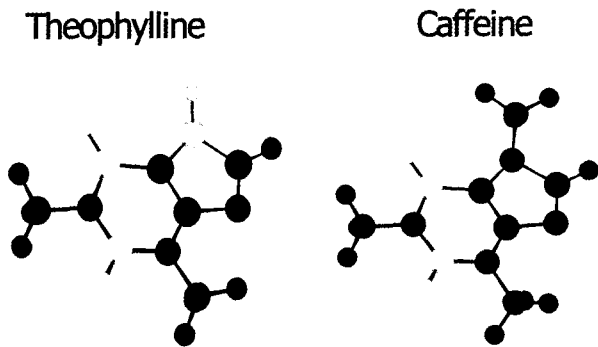


Figure 1. Three dimensional ball-and-stick model of the template molecule, theophylline and caffeine whose structure is similar to the template molecule.

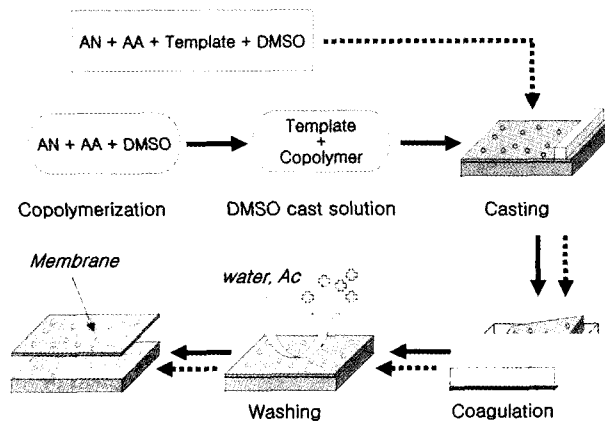


Figure 2. The schematic presentation of the membrane preparation by a wet phase inversion method. —> post implanting procedure.> in-situ implanting procedure.

에 본 연구에서는 분자각인 막의 특이적 분리에 대한 기작을 연구하는 초기 단계로서 각 제조방법에 의해 제조된 분자각인 막에 대한 흡착능과 선택도를 비교 조사하였으며 고분자 용액을 고화시키는 온도에 따른 흡착 영향도 조사하였다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용된 모든 시약은 reagent grade이고, acrylonitrile (AN, Yakuri, Japan)은 가교제(cross-linker)로 사용되었으며 acrylic acid (AA, Junsei, Japan)는 기능성 단분자로, dimethyl sulfoxide (DMSO, Kanto, Japan)는 porogen(공극형성제)으로, theophylline (THO, Sigma)는 템플릿으로, 각각의 분리 대상 물질로는 Figure 1에서 보는 바와 같이 caffeine (CAF, Aldrich) 을 사용하였다.

막 제조 방법과 분석

각인 고분자를 제조하기 위하여 Figure 2에서 보이는 바와 같이 4 g THO를 7.51 g AA, 30.4 g AN과 100.5 g DMSO의 혼합 용액에 녹이고, 10 g의 DMSO에 녹아 있는 0.22 g AIBN을 첨가하여 질소 분위기에서 60℃를 유지하며 20시간 동안 중합하였다. 고분자 용액을 50℃에서 예열된 유리판 위

에서 120 μm 두께로 캐스트하고 증류수에 담금으로써 막으로 응고시켰다. 이 방법을 본 연구에서는 ‘in-situ implanting’ 방법으로 명명하였다.

또 다른 방법으로는 템플릿을 첨가하지 않고 in-situ implanting 방법과 같은 조건으로 공중합체 P(AN-co-AA)를 만든다. 이 공중합체를 증류수에 응고시키고 50℃에서 진공 건조한다. 4 g THO를 녹인 100 mL DMSO 용액에 10%(w/v)로 공중합체 P(AN-co-AA)를 투입하고 50℃에서 20시간 동안 혼합한다. 혼합용액을 유리판 위에서 캐스트하고 증류수로 응고시켜 막을 제조하였다. 이렇게 제조된 막을 ‘post implanting’ 막이라고 본 연구에서 명명하였다.

제조된 MIP 막에서 DMSO와 템플릿을 제거하기 위해 과량의 증류수로 수세한 다음 다시 5% 아세트산으로 2회 이상 세척하여 막으로부터 템플릿을 제거한 다음 잔여 아세트산을 과량의 증류수로 세척하여 제거하였다. 제조된 막의 단면 형태 관찰은 Scanning Electron Microscopy (SEM, S-570, Hitachi, Japan)을 사용하였다.

제조된 THO 각인 막에 대한 THO와 CAF의 선택적 흡착 실험은 회분식 방법으로 진행시켰다. 각각 제조된 일정량의 각인 막을 THO (1000 μM)와 CAF (1000 μM)의 혼합용액에 막을 담그고 각 실험 조건에서 150 rpm으로 흔들면서 기질 분자를 흡착시켰다. 기질 농도는 COSMOSIL 5C18-AR-II column과 UV-detector (M720, YoungIn, Korea)을 사용하여 HPLC (M910, YoungIn, Korea)로 분석하였다. 기질의 비흡착량을 측정하기 위하여 막을 50℃의 진공 건조 오븐에서 무게의 변화가 없을 때까지 건조시켜 막의 건조중량을 측정하였다.

THO 각인 막에 결합한 기질 양과 흡착 선택도는 아래의 식으로 계산되었다.

$$[S_b] = (C_b - C_a)V/W$$

$$\alpha_{T/NT} = [S_b]_T/[S_b]_{NT}$$

여기서 각 기호의 설명은 다음과 같다.

α : Selectivity

[S_b] : Adsorption capacity(μmol/g of membrane)

C_b, C_a : mole concentration of THO or CAF substrate before and after equilibrium

V : volume of bulk solution (L)

W : dry weight of membrane (g)

결과 및 고찰

분자각인 고분자 제조 온도에 따른 흡착 영향

분자각인 고분자는 고화하는 동안 기능성 단분자와 주형분자가 안정적인 결합을 유지하는 것이 제조된 고분자의 특성에 매우 중요한 것으로 알려져 있다(18). 따라서 분자 각인 고분자 막의 특성은 고분자가 고화되는 온도에 매우 민감하다. Phase inversion method에서 고화는 두 가지 단계로 일어난다. 첫째는 고분자 내에 존재하는 용매와 bulk 상에 존재하는 비용매의 상호 이동이며 둘째는 이동된 비 용매와의 접촉에서 고분자가 고화되는 것이다. 고화 매체의 온도는 용매와 비용매사이의 상호이동속도에 영향을 끼친다. 온도가 낮은 경우에 높은 점도와 낮은 용해도 때문에 고분자 용액으로

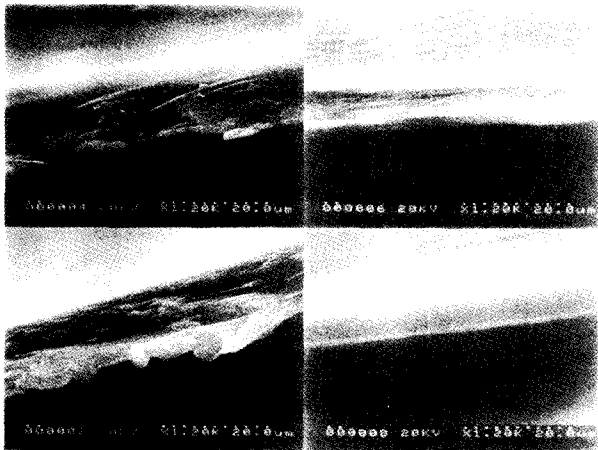


Figure 3. SEM photographs of a cross section of the P(AN-co-AA) membrane prepared by a wet phase inversion method: (up, left) non-imprinted membrane before washing with 5% AcOH (up, right) non-imprinted membrane after washing with 5% AcOH (down, left) imprinted membrane before washing with 5% AcOH (down, right) Template membrane after washing with 5% AcOH.

비 용매의 침투가 느려진다. 따라서 낮은 온도에서는 고분자의 고화가 느려진다. Polyacrylonitrile은 CN기 사이의 쌍극자 작용 때문에 물속에서 고분자가 고화되는 것으로 잘 알려져 있다(19). 본 연구에서는 고분자 용액이 cast 되어 있는 유리판을 물 속에서 흔들어 주며 5분 이내에 급속히 막을 응고시켰다. 이러한 방법으로 제조된 막의 단면에 대한 SEM 사진은 Figure 3에서 보는 바와 같다. Kobayashi 등(17)에 의하여 제조된 막은 얇은 skin 층과 손가락 모양의 큰 공극이 있는 두꺼운 스폰지 층으로 이루어져 있으나 본 연구에서와 같이 막의 응고시 유리판을 흔들어 주는 경우 막은 유리판에서 1-2분 이내에 떨어져 나오고 급격히 수축되었으며 Figure 3에서 보이는 바와 같이 두꺼운 스폰지 층이 없이 밀도가 높은 막이 형성되었다. 스폰지층이 형성되는 경우 막의 두께는 약 60 μm 에 달하였으나 본 연구에서 제조된 막은 두께가 20 μm

이내에 불과하였다.

본 연구의 in-situ implanting 방법과 post implanting 방법으로 각각의 온도에서 고화 제조된 고분자의 흡착실험 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 고화액의 온도가 증가할수록 흡착되는 양은 감소하지만 주형분자에 대한 흡착 선택도가 증가한다. 이러한 결과는 Wang 등이 보고한 결과(18)와 일부 반대되는 현상이다. Wang 등의 보고에 의하면 고화하는 물의 온도가 낮을 수록 템플릿의 물에 대한 용해도가 낮아지는 효과와 액-액의 혼합 효과가 낮아질 수 있다. 이에 따라 고분자 구조 내에 스폰지같은 부분이 증가하고 흡착량과 선택도가 증가하는 것으로 보고되어 있다(18). 그러나 본 연구에서는 고분자 막의 응고시 유리판을 흔들어 주어 유리판과 고분자 막 사이의 계면에서 액액 교환이 빠르게 진행되게 된다. 따라서 액액 간의 혼합은 기존의 방법과는 달리 강제대류에 의하여 일어나게 되므로 온도의 영향을 크게 받지 않게 되지만 분자 각인은 온도의 증가에 따라 효과적으로 이루어지는 것으로 판단된다. 기존의 보고에서는 in-situ 각인에 의하여 제조된 막은 선택도가 없다고 보고되고 있지만 본 연구에서 제조된 in-situ 각인 막은 선택도가 있었으며, Table 1에서 보듯이 post implanting 법에 의해 제조된 THO 각인 막이 in-situ implanting 법에 의해 제조된 THO 각인 막보다 흡착능과 흡착 선택도가 다소 높은 것으로 나타났다. 이로써 손가락 모양의 큰 공극이 없는 symmetric membrane에서는 단분자 용액에 함께 존재하는 template이 AA와 AN이 공중합되는 동안 complex를 형성하여 분자각인이 될 수 있지만, 이미 형성된 P(AN-co-AA) 공중합체가 DMSO 용액내에서 template와 20시간에 걸쳐 complex를 형성하여 분자각인을 하는 효율에는 미치지 못함을 알 수 있다.

기질 농도에 따른 흡착 흡착선택도

초기농도가 0.002, 0.001, 0.0001%인 THO와 CAF의 혼합 용액에서 각각의 막 제조방법에 따라 제조된 THO 각인 막으로 흡착 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서

Table 1. Adsorption capacity of the THO imprinted membrane prepared by a wet phase inversion method.

		Adsorption capacity					
		based on memb. wt. ($\mu\text{mol/g}$ memb. dry wt)			based on mem. surf. ($\mu\text{mol/cm}^2$ memb. outer surf.)		
		30 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	10 $^{\circ}\text{C}$	30 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	10 $^{\circ}\text{C}$
Post implanting	THO	2.77	14.06	13.05	0.00333	0.01694	0.01572
	CAF	1.51	9.61	9.36	0.00182	0.01158	0.01128
	$\alpha_{\text{THO/CAF}}$	1.83	1.46	1.39	←	←	←
In-situ implanting	THO	1.99	10.99	10.19	0.00356	0.01970	0.01827
	CAF	2.39	8.32	9.06	0.00428	0.01491	0.01625
	$\alpha_{\text{THO/CAF}}$	0.83	1.32	1.12	←	←	←

memb. : membrane, surf. : surface

Table 2. The effect of initial substrate concentration on the adsorption selectivity of the THO imprinted membrane.

Initial concentration		0.002 %		0.001 %		0.0001 %	
		THO	CAF	THO	CAF	THO	CAF
Post implanting	[Sb]	3.461	0.943	0.994	0.550	0.129	0.088
	$\alpha_{\text{THO/CAF}}$	3.67		1.81		1.47	
In-situ implanting	[Sb]	2.389	0.778	0.592	0.491	0.081	0.089
	$\alpha_{\text{THO/CAF}}$	3.07		1.21		0.91	

볼 수 있듯이 혼합물의 초기 농도가 증가함에 따라 흡착된 기질의 양이 증가하였다. 이것은 초기 농도의 증가에 따라 흡착 평형에 도달한 흡착량이 증가했기 때문으로 사료된다. 이러한 본 연구의 실험 결과는 습식 상 전환법으로 theophylline이 각인된 비대칭 막 제조시 theophylline을 많이 각인시킬수록 caffeine이 단독으로 녹아 있는 수용액으로부터 THO 각인 막에 흡착되는 caffeine의 양이 줄어들며 특히, THO가 4.7 wt%로 각인된 막은 caffeine을 전혀 흡착하지 않는다는 결과(18)와는 일부 배치된다. 더욱이 본 연구결과에서는 macrovoid가 존재하지 않는 얇은 대칭막임에도 불구하고 비흡착량도 이들의 결과보다 더 많다. 그리고 다른 보고(19)에서는 caffeine의 N 원자 위에 methyl group 보다도 훨씬 큰 hydroxyethyl group이 존재하는 2-hydroxyethyltheophylline은 상당한 양을 흡착시킴으로써 크기에 의한 caffeine의 완전한 흡착 배제 가능성(18)과 상반되는 결과를 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 수 차례의 재현성 실험을 거쳐 본 연구 결과의 신빙성을 확보하고자 노력하였다. 또한 Table 2에서는 초기 농도가 증가함에 따라 각각의 기질에 대한 선택도도 증가함을 보이고 있다. 이것은 비공유 결합력을 이용하여 THO 각인 막을 제조하는 경우 다량의 template가 투입되므로 상당한 양의 template가 분자 인식 자리 외의 고분자 상에 불균일하게 접가지를 형성해 놓기 때문에 기질의 농도가 낮은 경우 기질의 흡착이 분자 인식 자리 외에서 많이 이루어지지만 기질의 농도가 어느 정도 이상 높아지면 분자 인식 자리에서의 흡착이 강하게 영향력을 나타내기 때문으로 사료된다. 즉 기질의 농도가 높아지면 Figure 1에서 보여진 theophylline의 NH가 분자 인식 자리에서 더 효과적으로 작용한다고 사료된다. 이는 Table 2의 다음과 같은 현상으로 뒷받침되고 있다. 기질 농도가 0.0001%에서 0.001%로 10배 증가함에 따라 선택적 흡착도는 1.47에서 1.87로 30% 정도 밖에 증가하지 않았지만, 초기 기질 농도를 0.001%에서 0.002%로 두배 증가시켰을 경우 선택도도 100% 정도 증가하였다. 따라서 기질의 농도가 어느 정도 이상이 되는 경우에 MIP 제조시 고분자 구조 내에 형성된 인식자리가 텅플러트로 사용된 기질을 효과적으로 선택 흡착함을 알 수 있다. 또한 Table 2에서 MIP 제조 방법에 따른 흡착량과 선택도를 비교 할 때 post implanting 방법으로 제조된 경우가 in-situ 방법으로 제조된 경우보다 흡착량이나 선택도가 증가하며 이는 Table 1의 결과와 그 경향이 일치함을 알 수 있다

결 론

습식 상변환 방법으로 막을 제조할 경우 고분자 용액이 캐스트된 유리판을 물 속에서 흔들며 주면서 응고시키면 캐스트된 고분자 용액이 크게 수축되면서 막이 제조되며 막 속에는 macrovoid가 전혀 없는 얇은 두께의 고분자막이 제조된다. 이렇게 제조된 막도 0.002%의 theophylline과 caffeine의 혼합용액에서 흡착 선택도가 3.67에 달하였다. Template 분자를 공중합 과정에 각인하는 것이 전통적인 방법으로서 공중합 고분자를 녹인 용액에서 각인과정을 거치는 것보다 분자 인식 자리를 더 잘 만들 수 있을 것으로 사료되지만 실제에 있어서는 후각인 법이 흡착 선택도가 높았고 투과 선택도는

더 실험적 연구가 필요하다. 본 연구에서 제시한 macrovoid가 존재하지 않고 흡착선택도가 유지되는 막의 제조 기법은 막 내부에 존재하는 macrovoid의 생성 mechanism 연구에도 도움이 될 것이며 특히, 습식 상 전환법으로서 macrovoid가 존재하지 않는 막을 제조하고자 하는 경우에 도입 응용할 수 있을 것이다.

요 약

습식 상 전환법으로 theophylline이 각인된 poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) 막을 제조하였다. theophylline은 고분자가 공중합되는 과정에 각인시키거나(in-situ implanting, 제자리 동시 각인) 공중합된 고분자를 DMSO 용액에 녹이면서 template를 섞어 각인시켰다(post implanting, 후 각인). 막의 template molecule에 대한 흡착 선택도는 응고시키는 물의 온도가 높을수록, 혼합물의 초기 농도가 높을수록 크게 나타났다. 후 각인법으로 제조된 막의 흡착선택도가 제자리 동시 각인 제작법으로 제조된 막보다 흡착선택도가 우수하였다.

감 사

본 연구는 초정밀 생물분리 기술연구센터의 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Wulff, G. and A. Sarhan (1972), Über die anwendung von enzymanalog gebauten polymeren zur racemattrennung, *Angew. Chem.*, **84**, 364.
2. Takagishi, T. and I. M. Klotz (1972), Macromolecule-small interactions; Introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages, *Biopolymers*, **11**, 483-491.
3. Whitcombe, M. J., M. E. Rodriguez, and E. N. Vulfson (1995), Polymeric adsorbents for cholesterol prepared by molecular imprinting. in separations for biotechnology, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7105-7111.
4. Robinson, D. K. and K. Mosbach (1989), Molecular imprinting of a transition state analogue leads to a polymer exhibiting esterolytic activity, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 969-970.
5. Ohkubo, K., Y. Urata, S. Hirota, Y. Honda, and T. Sagawa (1994), Homogenous and heterogenous esterolytic catalyses of imidazole-containing polymers prepared by molecular imprinting of a transition-state analogue. *J. Mol. Cat.* **87**, L21-L24.
6. Kriz, D., O. Ramström, and K. Mosbach (1997), Molecular imprinting - New possibilities for sensor technology, *Anal. Chem.*, **69**, 345A.
7. Hedborg, E., F. Winquist, I. Lundstroem, L. I. Andersson, and K. Mosbach (1993), Some studies of molecularly imprinted polymer membranes in combination with field-effect devices, *Sensors Actuators A*, **37/38** 796-799.
8. Mayes, A. G. and K. Mosbach, (1996), Molecularly imprinted polymer beads: Suspension polymerization using a liquid perfluorocarbon as the dispersing phase, *Anal. Chem.*, **68**(21), 3769-3774.

9. Matsui, J., T. Kato, T. Takeuchi, M. Suzuki, K. Yokoyama, E. Tamiya, and I. Karube (1993), Molecular recognition in continuous polymer rods prepared by a molecular imprinting technique, *Anal. Chem.*, **65**, 2223-2224.
10. Piletsky, S. A., I. Y. Dubey, D. M. Fedorylak, and V. P. Kukhar (1990), Substrate selective polymeric membranes. Selective transfer of nucleic acid components, *Biopolym. Kletka*, **6**, 55-58.
11. Mathew-Krotz, J. and K. J. Shea (1996), Imprinted polymer membranes for the selective transport of targeted neutral molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8154-8155.
12. Hong, J. M., P. E. Andersson, J. Qian, and C. R. Martin (1998), Selectively-permeable ultrathin film composite membranes based on molecularly-imprinted polymers, *Chem. Mater.*, **10**, 1029-1033.
13. Yoshikawa, M., J. Izumi, T. Kitao, S. Koya, and S. Sakamoto (1995), Molecularly imprinted polymeric membranes for optical resolution, *J. Membr. Sci.*, **108**, 171-175.
14. Yoshikawa, M., J. Izumi, and T. Kitao (1996), Enantioselective electrodialysis of N-alpha-acetyltryptophans through molecularly imprinted polymeric membranes, *Chem. Lett.*, 611-612.
15. Yoshikawa, M., J. Izumi, T. Kitao, and S. Sakamoto (1996), Molecularly imprinted polymeric membranes containing DIDE derivatives for optical resolution of amino acids, *Macromolecules*, **29**, 8197-8203.
16. Yoshikawa, M., J. Izumi, and T. Kitao (1997), Enantioselective electrodialysis of amino acids with charged polar side chains through molecularly imprinted polymeric membranes containing DIDE derivatives, *Polym. J.*, **29**, 205-210.
17. Kobayashi, T., H. Y. Wang, and N. Fujii (1995), Molecular imprinting of theophylline in acrylonitrile-acrylic acid copolymer membrane, *Chem. Lett.*, 927-928.
18. Wang, H. Y., T. Kobayashi, and N. Fujii (1996), Molecular imprint membranes prepared by the phase inversion precipitation technique, *Langmuir*, **12**, 4850-4856.
19. Wang, H. Y., T. Kobayashi, T. Fukaya, and N. Fujii (1997), Molecular Imprint Membranes Prepared by the Phase Inversion Technique. 2. influence of Coagulation Temperature in the Phase Inversion Process on the Encoding in Polymeric Membranes, *Langmuir*, **13**, 5396-5400.