

스타이렌 술폰산 고분자가 그래프트된 ETFE 막의 방사선 제조 방법 및 특성 분석

고범석*** · 강성아*** · 경비* · 전준표* · 노영창* · 강필현* · 김종일** · 신준화*†

*한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 방사선공업환경연구부, **전북대학교 방사선과학기술학과

(2009년 7월 24일 접수, 2009년 9월 12일 수정, 2009년 9월 27일 채택)

Radiolytic Preparation and Characterization of Poly(styrene sulfonic acid)-grafted ETFE Membranes

Beom-Seok Ko***, Sung-A Kang***, Geng Fei*, Joon-Pyo Jeun*,
Young-Chang Nho*, Phil-Hyun Kang*, Chong-Yeal Kim**, and Junhwa Shin**†

*Radiation Research Division for Industry and Environment Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute, 1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

**Department of Radiation Science & Technology, Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk 561-756, Korea

(Received July 24, 2009; Revised September 12, 2009; Accepted September 27, 2009)

초록: 본 연구에서는 방사선 동시조사법을 이용하여 다양한 그래프트율과 두께를 가진 ETFE-*g*-PSSA막을 제작하였다. 다양한 방사선 조사조건에서 제조된 ETFE-*g*-PSSA 막들은 SEM-EDX 기기를 이용하여 막 내부의 황(sulfur) 원소의 상대적 분포도를 측정하여 그래프트 고분자의 막 단면 분포경향을 연구하였다. 본 연구 결과 균일한 그래프트 고분자의 분포도를 갖는 ETFE-*g*-PSSA 막을 제작하기 위해서는 스타이렌 단량체는 디클로로메탄 용액에서 60(v/v%) 이하이어야 하고 두께가 두꺼울수록 높은 그래프트율을 얻어야 함을 확인하였다. 다양한 두께와 그래프트율을 가진 막들의 이온교환용량(IEC)과 흡수율(water uptake)을 측정하여 막 두께와 그래프트율에 의한 영향을 평가하였다.

Abstract: In this study, ETFE-*g*-PSSA membranes with various degrees of grafting (DOG) and thicknesses were prepared by a simultaneous irradiation method. SEM-EDX instrument was applied to measure the relative distribution of sulfur which is corresponding to that of a grafted polymer over the cross-section of the ETFE-*g*-PSSA membranes prepared at various irradiation conditions. The results indicate that to obtain the evenly-grafted membranes, a styrene/dichloromethane ratio is needed to be under 60 (v/v%), and a higher DOG is required as the film thickness increases. The effects of DOG and thickness on the ion exchanging capacity (IEC) and water uptake (WU) were investigated by measuring the IEC and WU values of the membranes with various DOG and thicknesses.

Keywords: radiation grafting, ETFE, fuel cell, membrane.

서 론

감마선 또는 전자선 등 높은 물질 투과력을 지닌 방사선을 이용한 그래프팅 기술은 필름 표면뿐 아니라 내부까지 손쉽게 원하는 고분자를 그래프팅할 수 있는 장점을 지니고 있어 이온 또는 분자의 이동을 위한 막 제조에 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 장점으로 인하여 PEMFC(proton exchange membrane fuel cell) 또는 DMFC(direct methanol fuel cell)에 적용 가능한 수소이온 전도성 고분자 연료전지막 제조에도 방사선 그래프팅 기술은 널리 사용되어 왔다.¹⁻¹⁷

연료전지막을 제조하기 위한 방사선 그래프팅 방법은 동시조사 또

는 전조사 방법으로 진행되며, 동시조사는 주로 불소계열 골격 고분자 필름을 단량체에 침지시킨 후 조사하여 그래프트된 막을 제조하고 전조사는 불소계열 골격 고분자 필름을 조사하여 라디칼을 필름에 형성시킨 후 단량체와 반응시켜 그래프트된 막을 제조한다. 동시조사는 감마선을 주로 사용하고 낮은 온도에서 편리하고 신속하게 그래프트된 막을 제조할 수 있는 반면 전조사는 주로 전자선을 사용하여 필름만 따로 분리하여 조사하기 때문에 대량 생산에 적합한 방법이다.¹⁻¹⁷

방사선을 이용한 연료전지막을 제조하기 위해서는 내화학적, 내열성, 기계적 특성이 우수한 불소계열 고분자필름을 주로 사용하며 이는 연료전지막의 내구성을 향상시키기 위함이다. 불소고분자 필름의 주 사슬에 결합된 원소의 종류에 따라 PTFE(poly(tetrafluoroethyl-ene)), FEP(poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropyl-

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shinj@kaeri.re.kr

ene)), PFA (poly (tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether))와 같은 순수 불소계열 고분자와 PVDF (poly (vinylidene fluoride)), ETFE (poly (ethylene-alt-tetrafluoroethylene)), PVF (poly (vinyl fluoride))와 같은 부분 불소계열 고분자로 나뉘어진다. 이중 ETFE는 C-H, C-F 결합이 복합적으로 이루어진 부분 불소계열 고분자이며 순수 불소계열 고분자와 마찬가지로 화학적 안정성, 열적 특성이 우수하고 순수불소계열 고분자에 비해 우수한 기계적 특성을 가진 것으로 알려져 있다.

전조사 방법을 이용하여 제조된 스타이렌 술폰산 고분자가 그래프트된 ETFE 연료전지막에 관련된 연구는 여러 차례 보고되었으나⁶⁻¹⁵ 동시조사 방법을 이용하여 제조한 경우는 Horsfall⁶ 의해서만 한 차례 보고된 것으로 여겨진다. 이 논문에서는 50 μm 의 ETFE 필름이 전조사 조건을 이용하면 30% 이상의 그래프트율을 얻을 수 있는 반면 동시조사를 이용한 경우는 100시간 동안의 장시간의 방사선을 조사하여도 20% 정도의 낮은 그래프트율을 얻는 것으로 보고하였다. 논문에서 이렇게 낮은 그래프트율을 얻은 이유는 동시조사시 낮은 선량율(0.166, 0.5 kGy/h)을 사용하였으며, 호모폴리머 형성이 적어 높은 그래프트율을 보이는 것으로 알려진 디클로로메탄을 용매로 사용하지 않고 상대적으로 낮은 그래프트율을 보이는 벤젠과 구조가 유사한 톨루엔을 용매로 사용하였기 때문인 것으로 여겨진다.³⁴ 따라서, 보다 효과적인 연료전지막을 제조하기 위해서는, 최적의 용매를 사용한 조건에서 선량, 선량률, 필름 두께, 단량체 농도 등의 조사조건이 미치는 그래프트율의 변화와 필름 내부 그래프트 고분자의 분포 경향을 관찰하는 것이 필요하다.^{1,2,7,14}

연료전지막의 물성은 이온전도성 고분자가 불소계열 고분자 필름에 그래프트된 정도(그래프트율과 이온교환용량)에 크게 영향을 받지만 그래프트 고분자가 필름 단면에 고르게 분포되는 정도 역시 성능에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 또한, 이온전도성 고분자의 막 내부 분포도는 단량체의 농도 등의 조사조건에 의하여 결정되고 이는 불소고분자의 두께가 두꺼울수록 크게 영향을 받는 것으로 보고되었다.¹² 본 연구에서는 방사선 동시조사 방법을 이용하여 기계적 물성이 우수한 ETFE 필름(25, 50, 100 μm 필름 두께)에 디클로로메탄을 용매로 사용하여 다양한 조사조건에서 스타이렌을 그래프팅시켰다. 이후 술폰화 과정을 거쳐 연료전지막을 제조하였고 SEM-EDX를 활용하여 조사조건에 따른 이온전도성 고분자의 막 분포도의 변화를 관찰하였고 이온교환용량, 술폰화도, 흡수율을 측정하여 조사조건에 따른 막의 특성변화를 관찰하였다.

실 험

시료준비. 25, 50, 100 μm 두께의 ETFE 필름은 ASAHI GLASS Co., Ltd에서 구입을 하였고, 스타이렌(99%), 디클로로메탄(99%), 1,2-디클로로에탄(99.5%)은 SHOWA에서 구입하였다. 클로로 술폰산(98%)은 Kanto Chemical Co. Inc에서 구입을 하였고 아세톤을 비롯한 용매는 일반 시약회사에서 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

방사선 그래프팅. ETFE 필름은 5×7 cm^2 크기로 자르고, 아세톤으로 세척하여 건조한 후 스타이렌/디클로로메탄 용액에 침지시킨다. 이 필름이 침지된 용액은 10분간 질소로 충전한 후 Co^{60} 에서 발생하는 감

마선에 의해 정해진 선량 및 선량률에 따라 조사하였다. 조사된 용액에서 그래프트된 필름을 빼내어 디클로로메탄에 넣어 24시간 동안 세척한 후 12시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 그래프트율은 식 (1)로 계산되었다. 여기서, W_0 는 그래프트 전의 ETFE 필름의 무게이며, W_g 는 그래프트된 ETFE 필름의 무게이다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_0) / W_0] \times 100 \quad (1)$$

술폰화. 스타이렌 고분자가 그래프트된 ETFE 필름에 술폰산기를 도입하기 위하여 그래프트된 ETFE 필름은 2% 클로로술폰산이 함유된 1,2-디클로로에탄 용액에 24시간 동안 침지하였다. 이후 1,2-디클로로에탄에 세척을 하고, 60 $^\circ\text{C}$ 뜨거운 증류수에 4시간 동안 담가두어 가수분해 반응을 진행시켰다. 가수분해한 막은 증류수로 세척한 후 60 $^\circ\text{C}$ 진공오븐에서 건조하였다.

이온교환용량(IEC: Ion Exchanging Capacity)측정. 이온교환용량을 측정하기 위하여 술폰화된 ETFE-g-PSSA 막을 1.0 M NaCl 수용액에 24시간 동안 함침시킨 후 용액에 생성된 HCl의 양을 NaOH로 적정하여 얻었고 식 (2)에 의해 IEC를 계산하였다. 여기서, N 은 적정된 NaOH의 노르말 농도 이고, Y 는 적정된 NaOH의 양(mL)이며, W_0 는 시료의 건조 무게이다.

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = N(\text{meq/mL}) \times Y(\text{mL}) / W_0(\text{g}) \quad (2)$$

흡수율(Water Uptake) 측정. 흡수율을 측정하기 위하여 필름을 24시간 동안 상온의 증류수에 함침시킨 다음 표면에 물기를 제거하고 무게를 측정하여 식 (3)과 같은 산출식으로 계산되었다. 여기에서, W_w 는 함침 후 무게이고, W_0 는 건조 무게를 나타낸다.

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

SEM-EDX 측정. 스타이렌술폰산 고분자의 그래프팅 분포를 측정하기 위하여 SEM-EDX(SIRION, FEI Company)를 이용하여 ETFE-g-PSSA 막의 단면을 관찰하였다. 제조된 막은 액체질소에 담가서 파단시킨 후 두 개의 지지체 사이에 탄소 테이프를 이용하여 붙이고, 백금으로 코팅 처리하여 SEM-EDX 측정을 하였다. EDX 모드에서는 ETFE-g-PSSA 막 단면에 분포된 황(sulfur)의 상대적 분포를 측정하고 분석하였다.

열 중량 분석. 열 중량 분석 장비(TA, SDT Q600)의 챔버 안에 시료를 넣고 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 온도를 올리면서 ETFE, ETFE-g-PS, ETFE-g-PSSA의 무게 중량 변화를 측정함으로써 시료들 간의 차이를 비교하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 ETFE에 스타이렌 단량체를 방사선 동시조사법에 의하여 그래프팅할 경우 스타이렌과 디클로로메탄 비율, 즉 농도에 관한 그래프트율을 보여준다. 25 μm 와 50 μm 두께의 막은 40~80(v/v%)의 전 영역에서 단량체 농도가 증가할수록 그래프트율이 증가하는 것을 보여준다. 100 μm 의 두께를 가지는 ETFE 필름은 스타이렌 농도

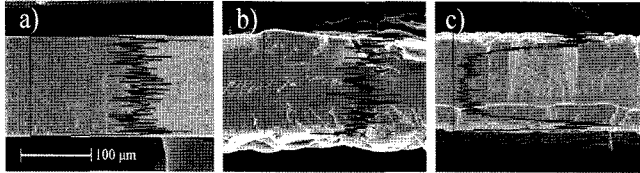
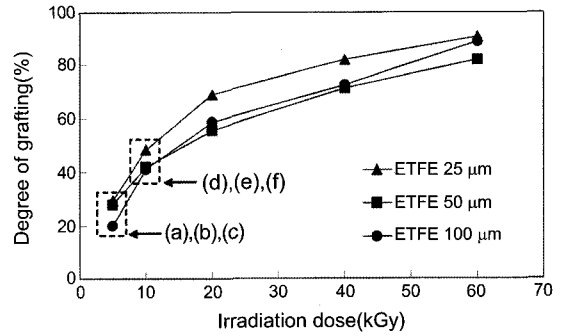
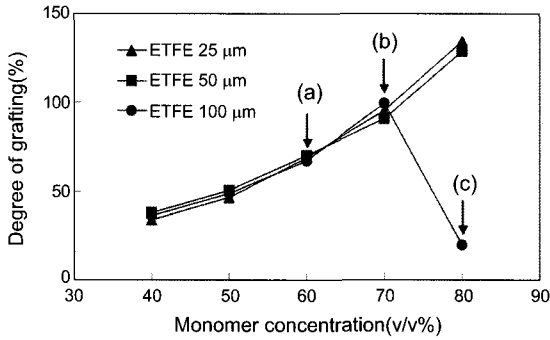


Figure 1. (Above) The relationship between the degree of grafting and monomer concentration in the preparation of ETFE-*g*-PSSA membranes at a total irradiation dose of 40 kGy with a dose rate of 2 kGy/h. (Bottom) The SEM images and graft polymer distribution profiles of the membranes prepared in (a) 60%; (b) 70%; (c) 80% styrene concentration.

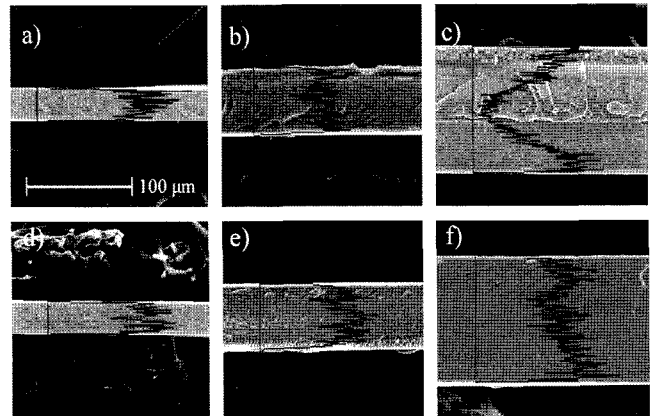


Figure 2. (Above) The relationship between the degree of grafting and total irradiation dose in the preparation of ETFE-*g*-PSSA membranes at a dose rate of 2 kGy/h (styrene/DCM: 60/40 v/v ratio). (Bottom) The SEM images and graft polymer distribution profiles of ETFE-*g*-PSSA membranes prepared at various total irradiation doses. Thicknesses of ETFE films used are 25 μm (a, d); 50 μm (b, e); 100 μm (c, f) respectively.

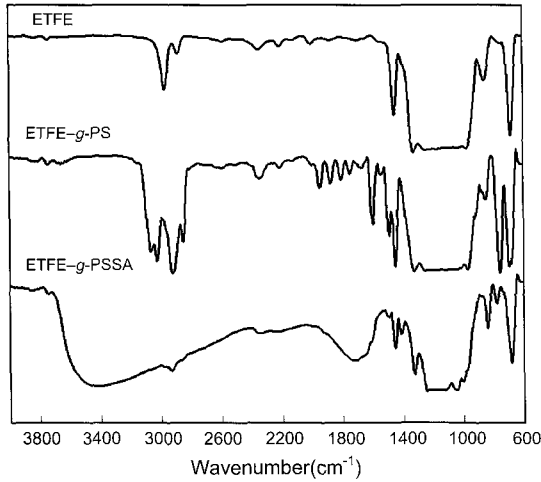
70(v/v%)에서 최고의 그래프트율을 보이고 80(v/v%)에서 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 방사선 동시조사법을 이용하여 스타이렌을 PFA, FEP 등 불소계열 고분자 필름에 그래프팅할 경우 공통적으로 발견되는 현상이다.^{1,2,16} 이처럼 높은 농도에서 그래프트율이 오히려 낮아지는 현상은 그래프팅 중인 ETFE 필름 내부의 팽윤도 차이와 용액에서 발생하는 스타이렌 호모폴리머 생성에 의한 단량체의 필름 내부로의 확산이 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다.¹⁻³

단량체 농도 60(v/v%)를 사용하여 제조된 ETFE-*g*-PSSA 막 (Figure 1(a))의 단면은 균일한 표면을 보여주고 있으며 SEM-EDX로 그래프트 고분자가 막 내부까지 고르게 그래프팅된 것이 확인되었다. 단량체 농도 70(v/v%)를 적용하여 제조된 막(Figure 1(b))은 그래프트 고분자가 필름 내부까지 그래프팅된 것으로 보이나 막 표면이 균일하지 못하고 굴곡이 생긴 것이 확인되었다. 단량체 농도 80(v/v%)에서는 같은 조사 조건에서 필름 내부로의 그래프트 고분자의 성장이 매우 제한적으로 이루어졌음이 확인되었다. 필름 표면 부근에만 그래프팅이 진행되었고 또한, 필름 표면이 평편한 형태를 유지하지 못하고 울퉁불퉁 하게 굴곡이 형성된 것이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 필름 두께가 얇을 경우 그래프트 초기에 쉽게 필름 내부까지 그래프팅이 진행되어 필름 전체의 팽윤도를 증가시키고 이는 호모폴리머가 많이 형성되어 용액의 점도를 증가시키는 경우에도 필름 내부로 단량체의 확산이 가능하게 하는 원인이 되는 것으로 여겨진다. 반면, 필름이 두꺼울 경우 단량체가 필름 내부까지 그래프팅되어 필름 전체의 팽윤도를 증가시키는 속도보다 용액 내에서의 호모폴리머 형성이 빠르게 진행되어 필름 내부로 단량체 확산이 방해되기 때문인 것으로 여겨진다. 위 실험 결과 단량체의 농도는 60(v/v%)가 스타이렌을 ETFE 필름에 그래프팅하기 위한 적절한 비율임을 확인할 수 있었다.

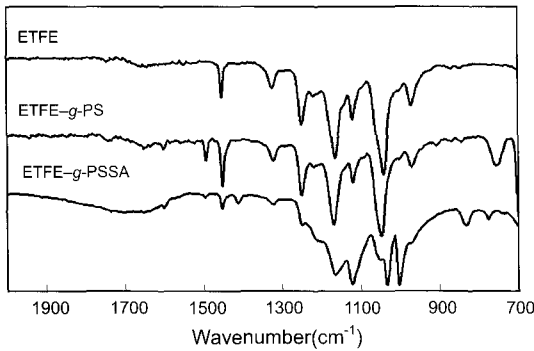
Figure 2는 여러 두께의 ETFE 필름에 스타이렌이 그래프팅될 때 조사 선량에 따른 그래프트율의 변화를 보여준다. 조사선량이 증

가할수록 그래프트율이 증가함을 보여주고 보며 또한 이 조사 조건에서는 그래프트율이 필름의 두께에 크게 영향을 받지 않음을 확인하였다. Figure 2에서 보여지는 SEM-EDX 관찰 결과, 25와 50 μm의 두께의 ETFE 필름을 사용하여 그래프팅한 경우 5 kGy(30% 그래프트율) 조사할 경우 내부까지 고르게 그래프트 분포를 보여주고 있음을 확인할 수 있었다. 100 μm의 두께의 ETFE 필름을 그래프팅하여 사용한 경우 10 kGy(40% 그래프트율) 조사할 경우 내부까지 고르게 스타이렌이 그래프팅됨을 확인할 수 있었다. 따라서, ETFE 필름의 두께가 증가할수록 내부까지 고르게 그래프팅된 막을 제조하기 위해서는 높은 그래프트율이 필요함을 확인하였다.

Figure 3(a)에서는 ETFE 필름, 스타이렌이 그래프팅된 ETFE-*g*-PS, 그리고 술폰화 과정을 거친 ETFE-*g*-PSSA 막의 IR 투과 스펙트럼을 보여준다. ETFE-*g*-PS 막의 IR 스펙트럼에서는 스타이렌 고분자에 의한 피크(3010~3100, 1595, 754 cm⁻¹)들을 관찰할 수 있다. ETFE-*g*-PSSA 막에서는 넓은 영역에서 3500 cm⁻¹을 중심으로 넓은 영역에서 적외선에 대한 흡수가 일어나는데, 이는 술폰산의 수산화 작용기와 술폰산 주위에 형성되어 존재하는 물의 영향으로 사료된다. Figure 3(b)는 ETFE, ETFE-*g*-PS, ETFE-*g*-PSSA 막의 FT-IR ATR 스펙트럼을 보여준다. 이 스펙트럼에서는 C-F 피



(a)



(b)

Figure 3. FT-IR transmittance (a)/ATR; (b) spectra of ETFE, ETFE-*g*-PS, and ETFE-*g*-PSSA.

크의 포화로 보이지 않던 술폰산 피크(1002 cm^{-1})가 관찰되었다

Figure 4는 두께 $100\ \mu\text{m}$ 의 ETFE 필름과 스티렌 고분자가 59% 그래프트된 필름, 또 이를 클로로술폰산으로 처리하여 90%의 술폰화도(DOS)를¹⁴ 지닌 막의 열분해 분석 결과를 보여준다. 순수 ETFE 필름은 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 분해가 일어나기 시작하고, ETFE-*g*-PS 필름은 $367\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 스티렌 고분자에 의한 분해가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다. ETFE-*g*-PSSA막에서 $60\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 감소되는 무게는 막내부 술폰산 작용기 부근에 존재하는 물이 증발하면서 나타나는 것으로 사료되며, $275\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 관찰 되어지는 무게의 감소는 술폰산 작용기가 이 온도에서 떨어지는 것을 의미한다. 또한, ETFE-*g*-PSSA막의 경우 약 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 순수 ETFE 필름과 그래프트된 ETFE-*g*-PS막에서는 보이지 않는 잔유물이 남아 있는 것이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 술폰산 작용기가 열분해 조건에서 고분자 사슬에 영향을 주어 열적 안정성이 높은 잔유물로 변화시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁷

Figure 5에서는 Figure 2에서 제조한 ETFE-*g*-PSSA막을 산 염기 적정법으로 측정하여 얻어지는 이온교환용량(IEC: Ion exchanging capacity) 값을 보여준다. 이 실험에서 IEC값은 막의 단위질량당 존재하는 술폰산 작용기의 당량을 나타내는 수치로 연료전지에서는 높은 IEC를 가질수록 수소이온의 이동이 원활히 이루어진다. 또한, 함수율

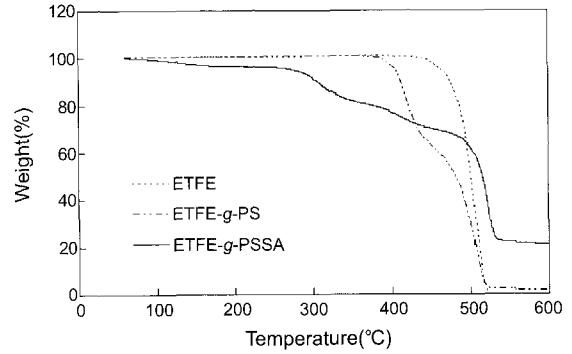


Figure 4. TGA thermograms of ETFE($100\ \mu\text{m}$ thickness), ETFE-*g*-PS (59% DOG), and ETFE-*g*-PSSA (90% DOS).

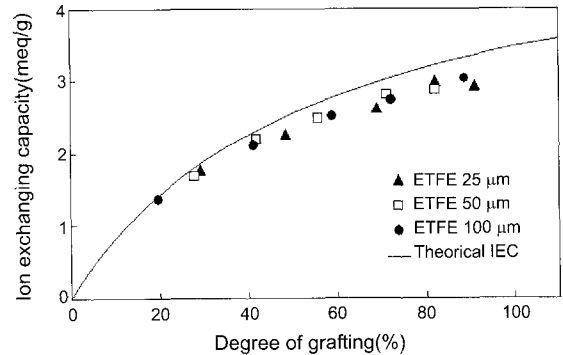


Figure 5. Ion exchanging capacities of the ETFE-*g*-PSSA membranes prepared in Figure 2.

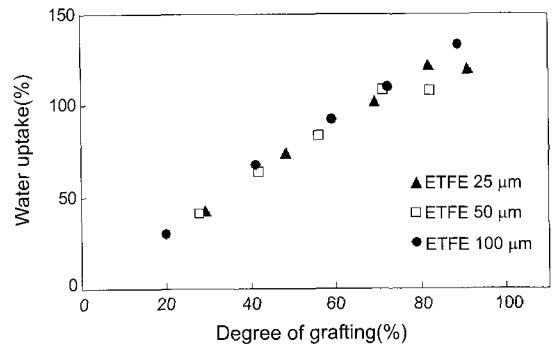


Figure 6. Water uptakes of the ETFE-*g*-PSSA membranes prepared in Figure 2.

증가와 기계적 물성을 약화시키는 요인이 되기도 한다. Figure 5에서 ETFE-*g*-PSSA막의 IEC는 그래프트율이 증가할수록 함께 증가하는 것을 보여준다. 또한, 이론적 이온교환용량⁸ 수치를 나타내는 선과 비교하여, 그래프트율이 높아질수록 측정된 IEC 수치가 이론적인 IEC 수치와 조금씩 차이가 생기는 것을 확인하였다. 비슷한 그래프트율에서 필름의 두께에 따른 ETFE-*g*-PSSA 막들 간의 IEC 차이는 관찰되지 않았다. 위의 결과를 함께 고찰할 때 스티렌 고분자가 그래프트된 ETFE 필름을 2% 클로로술폰산으로 처리할 때 방향족 고리 하나당 술폰산 작용기 하나가 반응한 것을 확인할 수 있다.

Figure 6에서는 Figure 2에서 제조된 여러 ETFE-*g*-PSSA막의 그래프트율에 따른 함수율의 변화를 나타낸다. 이 그림에서 함수율은

그래프트율이 증가함에 따라 술폰산 작용기의 증가 즉 IEC의 증가로 인하여 선형적으로 증가하는 것이 보여진다. 또한, IEC와 마찬가지로 같은 그래프트율에서 필름 두께가 함수율에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 확인되었다.

결 론

이 실험에서 스타이렌 술폰산 고분자가 그래프트된 ETFE-*g*-PSSA 막을 여러 방사선 조사조건에서 제조한 후 그래프트 고분자의 필름 단면 분포도를 SEM-EDX를 이용하여 측정하였고 조사조건에 따른 그래프트 경향을 연구하였다. 이 실험을 통하여 균일하게 그래프트된 막을 제조하기 위해서는 적절한 농도의 스타이렌을 사용하여야 하고 필름이 두꺼울수록 더 높은 그래프트율이 필요하게 됨을 확인하였다. 또한, 이렇게 그래프트된 ETFE-*g*-PSSA막들의 IEC 값과 함수율을 그래프트율과 비교한 결과 그래프트율이 증가할수록 IEC 값과 함수율 모두 증가하는 것으로 관찰되었다.

감사의 글: 본 연구는 기초기술연구회 지원 협동연구사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다

참 고 문 헌

1. J. Shin, B. S. Ko, S. A. Kang, G. Fei, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **267**, 791 (2009).
2. B. S. Ko, J. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Polymer(Korea)*, **33**, 268 (2009).
3. M. M. Nasef, *Polym. Int.*, **50**, 338 (2001).
4. J. A. Horsfall and K. V. Lovell, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1671 (2002).
5. R. Rohani, M. M. Nasef, H. Saidi, and K. Z. M. Dahlan, *Chem. Eng. J.*, **132**, 27 (2007).
6. T. Hatanaka, N. Hasegawa, A. Kamiya, M. Kawasumi, Y. Morimoto, and K. Kawahara, *Fuel*, **81**, 2173 (2002).
7. H. P. Brack, H. G. Bührer, L. Bonorand, and G. G. Scherer, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1795 (2000).
8. J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, and M. Yoshida, *J. Membrane Sci.*, **277**, 249 (2006).
9. H. B. Youcef, S. A. Gürsel, A. Wokaun, and G. G. Scherer, *J. Membrane Sci.*, **311**, 208 (2008).
10. I. Guilmeau, S. Esnouf, N. Betz, and A. L. Moël, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **131**, 270 (1997).
11. Y. Kimura, J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, R. Katakai, and M. Yoshida, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **263**, 463 (2007).
12. L. Gubler, N. Prost, S. A. Gürsel, and G. G. Scherer, *Solid State Ionics*, **176**, 2849 (2005).
13. Y. Kimura, M. Asano, J. Chen, Y. Maekawa, R. Katakai, and M. Yoshida, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 864 (2008).
14. S. Takahashi, H. Okonogi, T. Hagiwara, and Y. Maekawa, *J. Membrane Sci.*, **324**, 173 (2008).
15. T. Momose, H. Yoshioka, I. Ishigaki, and J. Okamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2817 (1989).
16. M. M. Nasef, *Prog. Polym.*, **29**, 449 (2004).
17. B. Gupta and G. G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2129 (1993).