

## 전기방사법에 의한 친화막 제조

홍병표·변홍식<sup>†</sup>

계명대학교 화학시스템공학과  
(2006년 12월 7일 접수, 2007년 1월 26일 채택)

### Preparation of Affinity Membrane by Electrospinning Method

Byungpyo Hong and Hongsik Byun<sup>†</sup>

Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received December 7, 2006, Accepted January 26, 2007)

**요약:** Polyethersulfone (PES)와 Bovine Serum Albumin (BSA) 용액으로 전기방사법을 이용하여 단백질 친화막을 제조하였다. 방사운전조건(방사용액의 농도, 전압, 방사속도, 방사거리)을 다양하게 조절하여 나노섬유의 크기를 관찰하였으며, 최적의 친화막 제조 조건을 확인할 수 있었다. XPS와 FT-IR로써 PES와 BSA의 결합을 확인하였으며, PES-BSA 나노섬유의 최적 방사 온도와 습도는 20~22°C와 45~55%임을 알 수 있었다. 또한 PES 함량이 증가할수록 섬유의 크기가 증가하고, BSA의 경우 나노섬유의 크기에 큰 영향이 없음을 알았다. PES 7 wt%, BSA 0.7 wt%, Hexafluoropropanol (HFP) 92.3 wt%의 용액을 이용하여 전압 10.0 kV, 방사거리 10 cm, 방사속도 1.0 mL/hr의 조건에서 방사한 경우 균일한 크기의 PES-BSA 나노섬유가 얻어졌다.

**Abstract:** Protein affinity membranes based on polyethersulfone (PES) and bovine serum albumin (BSA) were prepared by using an electrospinning method. The changes in the size of nanofiber according to the various conditions of electrospinning (concentration of spinning solution, voltage, flow rate, tip to collector distance) were investigated, and the preparation conditions of the affinity membrane were optimized. XPS and FT-IR results showed the firm incorporation of BSA with PES. It was found PES-BSA nanofibers could be prepared at the temp. of 20~22°C and humidity of 45~55%. The size of nanofibers increased with increase of the content of PES in the spinning solution while BSA did not affect much to the size of nanofiber. It was also revealed that the narrow size distribution of nanofiber could be obtained with PES 7 wt%, BSA 0.7 wt%, HFP 92.3 wt% at the electrospinning conditions of 1 mL/hr, 10 cm TCD, and 10 kV.

**Keywords:** polyethersulfone, Bovine Serum Albumin, electrospinning, affinity membrane

#### 1. 서론

막을 제조하는 기술로는 고분자 용액의 확산속도 차이에 의하여 발생하는 상분리 현상을 이용한 상전이(phase inversion)법[1], 고분자 powder를 압력과 온도를 이용하여 제조하는 소결법(sintering), 고분자 film이나 hollow fiber 등을 잡아 당겨 다공성을 부여하는 연신법(stretching)이 있으며, 이러한 방법을 이용하여 제조된 막은 90%까지의 높은 기공도(porosity)를 얻을 수 있다. 그리고, track-etching법은 일정한 크기의 평행한 실린더

기공을 갖는 간단한 기공구조를 제조할 수 있는 법이다 [2]. 이외에도 많은 제조 방법과 응용방법을 이용하고 있다. 하지만, 이러한 방법들은 공정이 복잡하고, 일정한 기공을 가지기 위해서 많은 노력과 시간이 필요하다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 새로운 기술로 전기방사법이 있으며, 전기방사법으로 막을 제조할 경우 높은 비표면적과 부피를 가질 수 있다는 장점과 기공의 조절이 수월하다는 장점이 있다[3].

전기방사는 1795년 Bose가 표면장력에 의해 모세관 끝의 물방울에 고전압을 인가 시 물방울 표면에서 미세 필라멘트가 방출되는 정전 스프레이 과정에서 변형된

<sup>†</sup>주저자(e-mail : hsbyun@kmu.ac.kr)

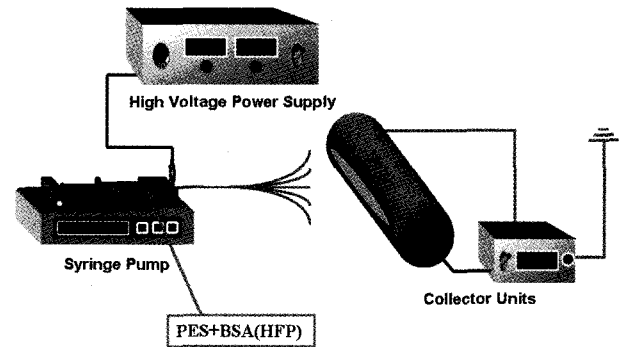
**Table 1.** Composition of PES-BSA Affinity Membranes

Sample code	PES	BSA	HFP
7	7	0	93.0
7#1	7	0.7	92.3
7#2	7	1.4	91.6
8	8	0	92.0
8#1	8	0.8	91.2
8#2	8	1.6	90.4

것으로 충분한 점도를 가진 고분자 용액이나 용융체에 정전기 인가 시 섬유가 형성되는 현상이다[4]. 1934년 Formhals[5]에 의하여 특허한 뒤 후 학계에서는 조직공학 골격(tissue engineering scaffold)[6-8], 약물 전달 담체[9,10], 센서[11,12], 필터[13] 및 복합재료[14] 등 다양한 분야의 응용을 연구하고 있으며, 전기방사법을 이용한 막 제조의 연구로는 연료전지[15], 생체공학[16], 복합막 제조[17] 등 다양한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 친화막 제조에 있어 전기방사법을 이용하여 제조하고자 하였다. 현재까지의 친화막 제조의 과정은 1) 기질막을 제조 후 2) 기질막 활성화 3) 활성화된 기질막에 친화 리간드 결합에 방법으로 제조하고 있다[18]. 그리고, 친화 리간드에 대한 선택도를 높이기 위하여 많은 연구가 행하여지고 있으며, 대표적으로 리간드를 결합시키기 위하여 immobilize agent를 변화시키는 방법을 수행하여 왔다[19,20]. 이러한 공정은 제조공정의 시간과 비용이 많이 소요된다. 본 연구에서는 친화막 제조과정 1), 2), 3) 단계를 전기방사법을 이용함으로써 공정에 의한 시간과 비용을 절약할 수 있으리라 기대하며, 리간드에 대한 immobilize agent의 제약을 받지 않으리라 생각한다.

전기방사에서 나노섬유의 크기 및 특성에 영향을 미치는 인자로는 크게 방사용액의 성질과 방사조건이 있으며, 방사용액의 성질로는 용액의 점도, 유전율, 표면장력 등이며, 방사조건은 방사거리(tip to collector distance; TCD), 방사속도(flow late), 방사환경(온도, 습도), 방사전압(voltage) 등을 들 수 있겠다. 이에 본 연구에서는 방사용액의 농도, 방사속도, 방사거리, 방사전압을 조절하여 최적의 나노섬유를 제조하고자 하였다[21-23].

**Fig. 1.** Schematic of the electrospinning equipment.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

PES는 Solvay사의 Radel H-3000을 180°C에서 3시간 건조하여 사용하였고, BSA는 Sigma-Aldrich사의 A7906를 정제 없이 사용하였다. 그리고 단일 용매로 사용되는 HFP (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol)는 Aldrich사에서 공급받아 사용하였다.

### 2.2. PES-BSA 친화막 제조

본 연구에서 PES-BSA 친화막을 전기방사법으로 제조하였다. 방사에 사용된 용액은 Table 1과 같이 PES와 BSA의 함량을 변화하여 용액을 제조하였다. 제조한 용액은 팁 내경 22 Gage, 5 mL 주사기에 넣어 기포를 완전히 제거 후 KDS100 (KD Scientific Inc.)을 이용하여 용액 공급 속도를 조절하였다. 고전압장치로 CPS 60K02VIT (CHUNGPA EMT Co., Ltd.)를 사용하였으며, 장치의 간단한 도해는 Fig. 1과 같다.

방사 운전조건인 용액의 농도, TCD (tip to collector distance), 용액 방사속도(flow late), 전압(voltage)을 조절함으로써 나노섬유 친화막의 제조 가능 유무와 나노섬유의 굵기를 조절하고자 하였다. Table 2와 같이 용액 방사속도가 0.55, 0.7, 0.85, 1.0 mL/hr일 때의 변화, 전압이 10 kV, 12.5 kV, 15 kV일 때의 변화, 그리고, 방사거리가 10 cm, 15 cm일 때의 변화를 관찰하고자 하였다.

### 2.3. 물폴로지 관찰

방사된 전기방사 친화막은 SEM (Jeol, JSM5410)을 이용하여 섬유의 물폴로지를 관찰 후, Image Analyzer (i-Solution; IMTechnology Inc.)를 이용하여 섬유의 직

**Table 2.** Operation Conditions of Electrospinning

Sample code	Flow rate (mL/hr)	TCD (cm)	Voltage (kV)
7*-1	0.55	10	12.5
7-2	0.70	10	12.5
7-3	0.85	10	12.5
7-4	1.00	10	12.5
7-5	1.00	10	15.0
7-6	1.00	15	12.5
7-7	0.70	15	12.5
7-8	1.00	10	10.0

\*: solution of concentration code

경을 측정하였다. 시료를 관찰하기 위하여 ion coater로 gold coating 한 후 구조를 관찰하였다.

#### 2.4. PES-BSA 친화막 제조 확인

전기방사법에 의하여 제조된 친화막의 합성유무를 확인하기 위하여 XPS, FT-IR을 사용하였다. XPS는 ESCALAB 250 XPS (VG Scientifics)를 사용하였으며, 측정 방법으로는  $\mu$ -metal chamber 장착 하에 초고진공 ( $1 \times 10^{-10}$  Torr)에서 step size 15 kV / 150 W / 500  $\mu$ m 로 monochromated Al-K  $\alpha$  선(1486.6 eV)을 사용하였다. 그리고 FT-IR은 Jasco FT-IR 620 (Jasco coporation)을 사용하였다. 측정 방법으로는 ZnSe 프리즘을 이용한 Single Reflection ATR법을 이용하여 측정하였고, scanning 100회, resolution 4.0으로 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  범위의 파장에 걸쳐 spectrum을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PES-BSA 친화막 제조

일반적으로 전기방사를 하기 위한 고분자 용액은 고분자, good solvent, poor solvent로 이루어지나, 본 연구에서는 고분자의 특성상 한 가지의 용매만을 사용하여야만 하였다. PES는 소수성을 가지는 고분자인 반면에, BSA는 친수성을 가지는 대표적인 고분자인 관계로 두 종류의 용매를 혼합하여 사용할 경우 고분자 용질의 응집현상이 발생함을 볼 수 있었다. 그리하여 두 가지 고분자 모두를 용해시킬 수 있는 HFP를 사용하였으나 낮은 끓는점(57~60°C)을 가지는 용매를 사용함으로써 방사공정에서의 clogging 현상이 발생하게 되었고, 이는

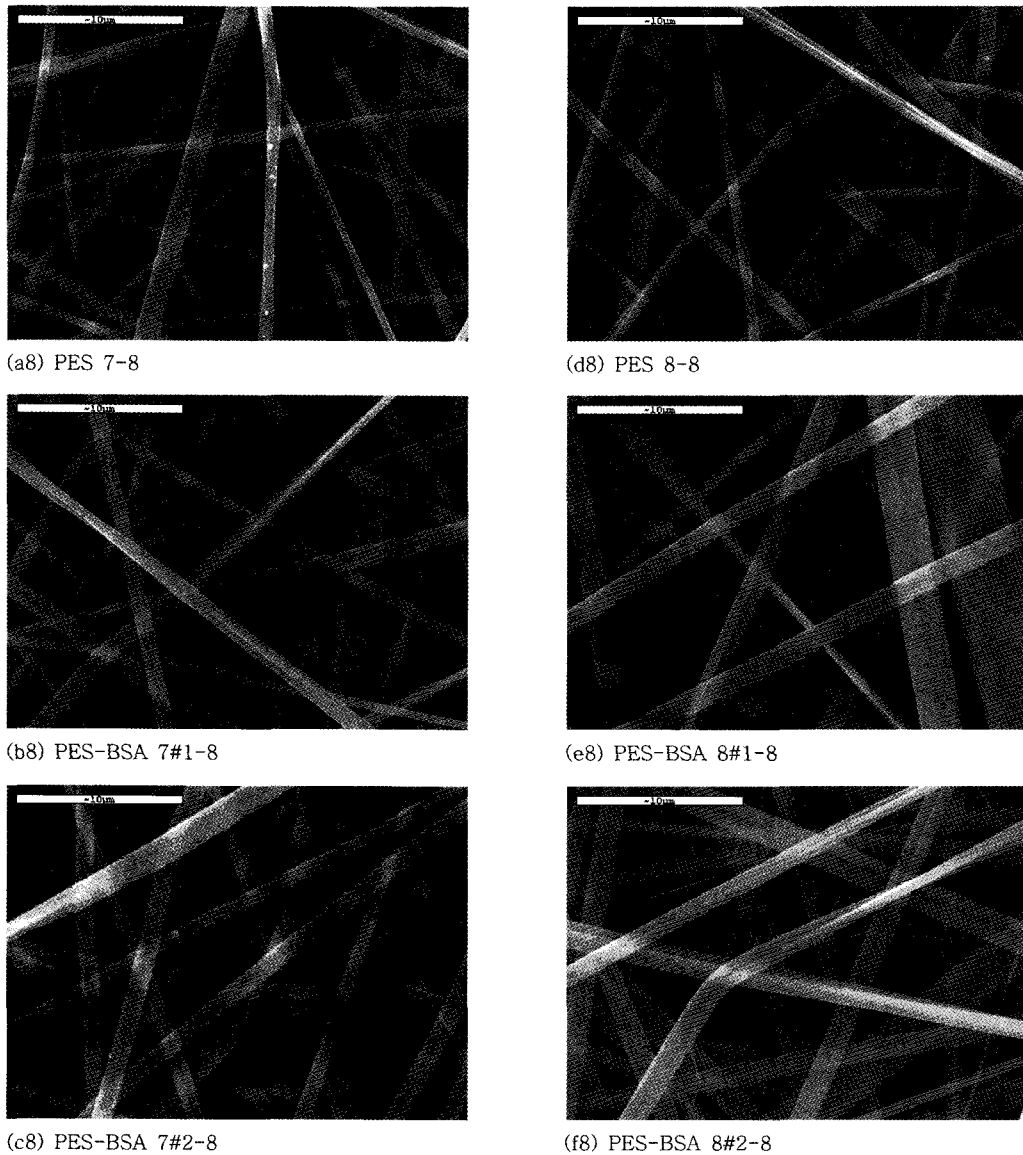
온도와 습도를 조절함으로써 성공적으로 방사할 수 있었다. 온도 20~22°C, 습도 45~45% 조건에서 방사함으로써 clogging 현상을 제어할 수 있었는데, 이것은 용매의 휘발속도를 제어함으로써 나노 섬유 형성이 용이하기 때문이라 생각된다.

#### 3.2. PES-BSA 친화막 물폴로지

Table 1과 2에 의하여 제조된 친화막을 Fig. 2에 나타내었다. 전체적으로 농도에 상관없이 나노섬유는 제조가 가능하였으나, 용액의 농도, 방사운전조건에 따라 섬유 크기의 편차가 발생함을 보여주었다. Table 3을 보면 PES의 함량이 많아질수록, 그리고, BSA의 함량이 많아질수록 나노섬유의 크기 편차가 많아짐을 관찰할 수 있었다. PES의 함량이 많아지면 같은 방사조건이라도 굵은 섬유가 제조되었으며, 이는 용액의 농도가 섬유의 굵기에 직접적인 영향을 주는 점도를 결정하는 중요한 인자이기 때문이다. 그러나 BSA의 경우 섬유의 굵기에 특정한 영향이 없음을 알 수 있었다. 다만 고농도의 용액에서는 BSA의 함량이 증가하면 섬유 굵기가 일시적으로 증가하다 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 용액의 방사속도 및 전압의 증가는 대체적으로 섬유의 굵기를 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 방사 속도의 증가는 나노 섬유에서 고분자 rich phase를 더 오래 유지시킬 수 있으며, 전압의 증가는 좀 더 안정적인 방사를 유도하게 된다. 즉, 방사용액의 퍼짐 현상이 감소하게 되므로 섬유의 굵기가 증가하게 되는 결과를 가져왔다고 생각된다. 방사거리의 경우에는 저 농도에서는 섬유의 굵기가 감소되는 결과를 초래하였으나, 고 농도에서는 큰 차이를 보여 주지 않았다. 최적의 전압과 점도가 유지된다면 방사거리의 변화는 섬유 크기에 큰 영향이 없다는 것을 알 수 있었다. SEM 분석에 의하여, PES 7 wt%, BSA 0.7 wt%, 방사전압 10.0 kV, 방사거리 10 cm, 방사속도 1.0 mL/hr로 친화막 제조 시 나노 섬유의 굵기도 균일하게 얻어진다는 것을 알았다.

#### 3.3. XPS와 FT-IR

XPS spectra (Fig. 3)에서 PES 나노섬유와 PES-BSA 나노섬유에서 공통적으로 산소의 peak는 531.6 eV (O1s)에서, 탄소의 peak는 284.6 eV (C1s)에서, 두 작은 황의 peak는 231.6 eV (S2s)와 167.6 eV (S2p)에서 확인할 수 있었다. 그리고 PES-BSA 나노섬유에서는 아미노산에 의한 질소의 peak를 399.6 eV (N1s)에서 관



**Fig. 2.** SEM image of PES-BSA affinity membranes ( $\times 5,000$ ).

찰할 수 있었으며, Table 4에서 나타낸 XPS spectra의 AT%의 결과 BSA가 첨가비에 대하여 정량적으로 잘 제조되었음을 확인할 수 있었다.

합성한 나노섬유의 FT-IR spectra (Fig. 4)를 보면 PES (Fig. 4(a))에서는 관찰할 수 없었던 펩티드 결합의 peak ( $1658\text{ cm}^{-1}$ )를 b와 c spectrum에서 관찰할 수 있었다. 이것은 BSA가 PES와 잘 결합되어 있음을 보여주는 것이다. 그리고, a, b, c spectrum 모두 다  $1152\text{ cm}^{-1}$ 와  $1105\text{ cm}^{-1}$ 에서  $-\text{SO}_2$  peak를 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

전기방사법을 이용하여 친화막의 제조 연구를 수행하였다. 소수성의 고분자 물질과 친수성의 생체고분자 물질을 혼합하여 사용 시 용매 선택성에 따른 문제를 해결하였으며, 방사조건이 같을 때 PES의 함량이 증가하면 굵은 섬유를 얻을 수 있었고, BSA의 함량은 섬유 크기에 특정한 영향이 없다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 PES에 대한 BSA의 함량에 대하여 기존의 제조방법으로는 이온 교환기에 따른 BSA에 대한 흡착 적층수 제한이 다르나[24], 본 연구에서는 제조 방법의 변화로

**Table 3.** Diameter Distribution of PES-BSA Nanofibers at Various Electrospinning Conditions

(a) PES 7

Sample code	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			Standard deviation
	Minimum	Maximum	Average	
PES 7-1	0.315	0.564	0.423	0.093
PES 7-2	0.346	0.994	0.593	0.249
PES 7-3	0.242	2.226	0.803	0.674
PES 7-4	0.171	1.197	0.648	0.374
PES 7-5	0.171	0.489	0.367	0.103
PES 7-6	0.346	0.651	0.469	0.118
PES 7-7	0.242	2.486	0.947	0.789
PES 7-8	0.329	0.630	0.508	0.119

(b) PES-BSA 7#1

Sample code	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			Standard deviation
	Minimum	Maximum	Average	
PES-BSA 7#1-1	0.585	0.933	0.714	0.107
PES-BSA 7#1-2	0.270	0.721	0.529	0.220
PES-BSA 7#1-3	0.270	0.974	0.638	0.255
PES-BSA 7#1-4	0.276	1.129	0.602	0.299
PES-BSA 7#1-5	0.315	0.811	0.587	0.192
PES-BSA 7#1-6	0.076	0.582	0.429	0.183
PES-BSA 7#1-7	0.291	0.813	0.541	0.216
<b>PES-BSA 7#1-8</b>	<b>0.459</b>	<b>0.651</b>	<b>0.536</b>	<b>0.066</b>

(c) PES-BSA 7#2

Sample code	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			Standard deviation
	Minimum	Maximum	Average	
PES-BSA 7#2-1	0.108	0.660	0.409	0.208
PES-BSA 7#2-2	0.242	0.986	0.635	0.285
PES-BSA 7#2-3	0.329	0.974	0.621	0.257
PES-BSA 7#2-4	0.195	0.921	0.727	0.301
PES-BSA 7#2-5	0.270	0.525	0.839	0.215
PES-BSA 7#2-6	0.121	0.855	0.465	0.237
PES-BSA 7#2-7	0.195	1.066	0.681	0.113
PES-BSA 7#2-8	0.171	0.692	0.441	0.198

(d) PES 8

Sample code	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			Standard deviation
	Minimum	Maximum	Average	
PES 8-1	0.121	0.900	0.482	0.295
PES 8-2	0.153	1.215	0.595	0.380
PES 8-3	0.121	1.147	0.624	0.379
PES 8-4	0.153	1.187	0.605	0.391
PES 8-5	0.195	1.197	0.642	0.390
PES 8-6	0.171	1.470	0.641	0.436
PES 8-7	0.171	1.040	0.559	0.284
PES 8-8	0.329	2.654	1.042	0.817

**Table 3.** continued  
(e) PES-BSA 8#1

Sample code	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			Standard deviation
	Minimum	Maximum	Average	
PES-BSA 8#1-1	0.108	2.031	0.743	0.603
PES-BSA 8#1-2	0.153	3.632	1.046	1.047
PES-BSA 8#1-3	0.242	4.255	1.751	1.701
PES-BSA 8#1-4	0.195	3.089	0.979	0.999
PES-BSA 8#1-5	0.153	3.231	1.080	0.984
PES-BSA 8#1-6	0.195	1.261	3.723	1.186
PES-BSA 8#1-7	0.171	3.412	1.220	0.993
PES-BSA 8#1-8	0.121	4.655	1.434	1.497

(f) PES-BSA 8#2

Sample code	Diameter ( $\mu\text{m}$ )			Standard deviation
	Minimum	Maximum	Average	
PES-BSA 8#2-1	0.153	2.394	1.005	0.770
PES-BSA 8#2-2	0.153	1.248	0.819	0.482
PES-BSA 8#2-3	0.121	3.478	1.050	1.001
PES-BSA 8#2-4	0.153	1.378	0.677	0.486
PES-BSA 8#2-5	0.121	1.874	0.978	0.595
PES-BSA 8#2-6	0.108	1.405	0.785	0.481
PES-BSA 8#2-7	0.162	1.302	0.780	0.455
PES-BSA 8#2-8	0.171	2.973	1.005	0.795

**Table 4.** AT % Result of XPS Spectra

Sample code	Peak	O 1s	N 1s	C 1s	S 2s	S 2p
7		14.695	0.000	73.892	4.749	6.664
7#1		16.795	1.614	70.680	3.741	7.170
7#2		16.436	3.010	70.713	3.768	6.073

이러한 흡착 적층에 대한 제한의 문제점을 해결하였다. 즉, 본 연구에서는 PES에 대하여 BSA를 20 wt%까지 방사하였지만, 실험결과 그 이상도 방사가능할 것으로 생각된다. XPS를 통하여 질소와 황의 peak를 관찰할 수 있었으며, BSA의 첨가비에 대한 정량적인 제조를 확인하였다. 그리고 FT-IR을 통하여 펩티드 결합과  $-\text{SO}_2$ 를 확인함으로써 두 고분자간 잘 결합되어 있음을 확인하였다. PES-BSA 친화막의 SEM 분석결과 PES 7

wt%, BSA 0.7 wt%, 방사전압 10.0 kV, 방사거리 10 cm, 방사속도 1.0 mL/hr로 친화막 제조 시 나노섬유의 굵기가 가장 균일한 나노섬유 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

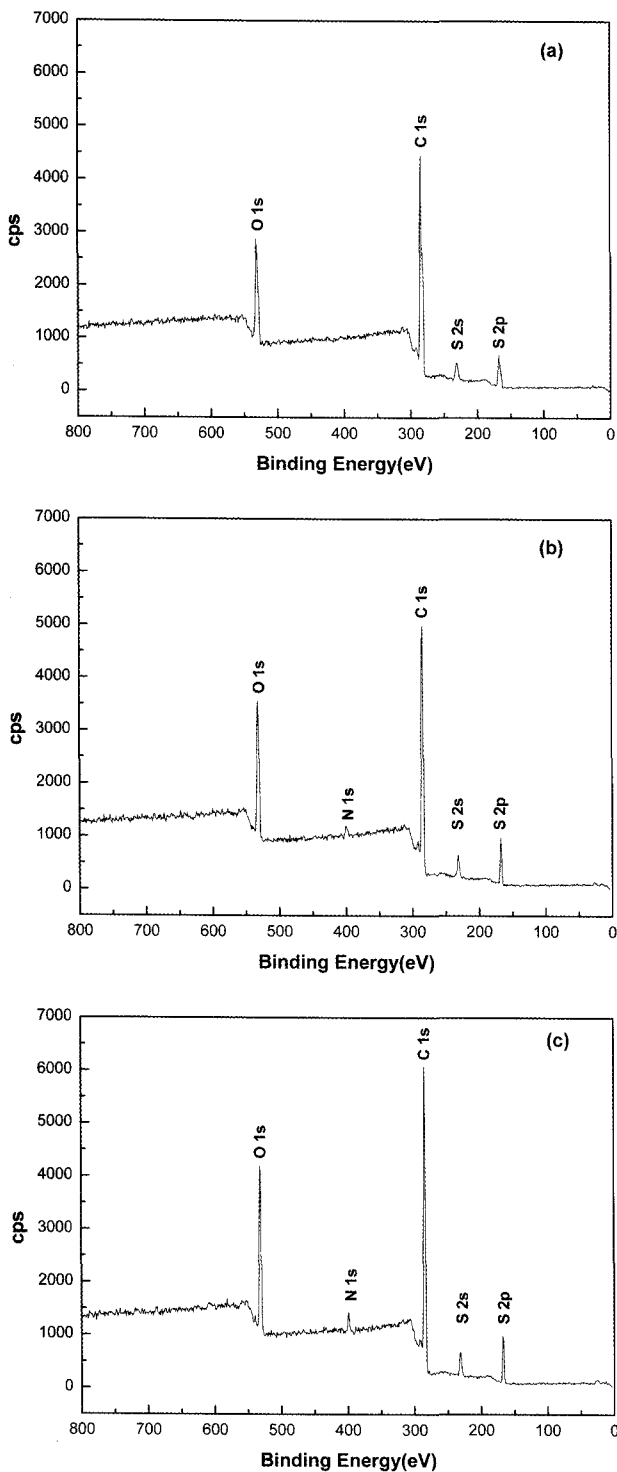


Fig. 3. XPS spectra of the (a) PES 7, (b) PES-BSA 7#1, (c) PES-BSA 7#2.

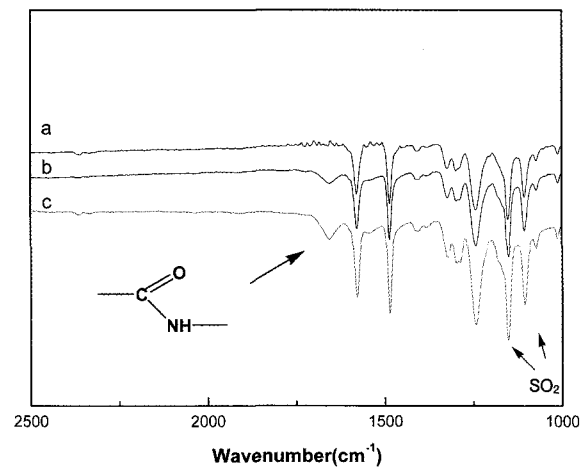


Fig. 4. FT-IR spectra of the (a) PES, (b) PES-BSA 7#1 (c) PES-BSA 7#2.

### 참고 문헌

1. H. Strathmann and K. Kock, "The formation mechanism of phase inversion membranes", *Desalination*, **21(3)**, 241 (1997).
2. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology, second edition", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1996).
3. N. Chanunpanich, Hongsik Byun, and Inn-Kyu Kang, "Membrane morphology: phase inversion to electrospinning", *멤브레인*, **15(2)**, 85 (2005).
4. S. M. Jo, W. S. Lee, and S. W. Chun, "Nanofiber Technology and Applications", *Fiber Technology and Industry*, **6**, 61 (2002).
5. A. Formhals, US Patent, **1,975,504** (1934).
6. Z. Ma, M. Kotaki, R. Inai, and S. Ramakrishna, "Potential of nanofiber matrix as tissue engineering scaffolds", *Tissue Eng.*, **11**, 101 (2005).
7. Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, and S. Ramakrishna, "Surface engineering of electrospun polyethylene terephthalate (PET) nanofibers towards development of a new material for blood vessel engineering", *Biomaterials*, **26**, 2527 (2005).
8. H. Yoshimoto, Y. M. Shin, H. Terai, and J. P. Vacanti, "A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering", *Biomaterial*, **24**, 2077 (2003).

9. Y. K. Luu, et al., "Development of a nanostructured DNA delivery scaffold via electrospinning of PLGA and PLA-PEG block copolymers", *J. Control. Release*, **89**, 341 (2003).
10. G. Verreck, et al., "Incorporation of drugs in an amorphous state into electrospun nanofibers composed of a water-insoluble, nonbiodegradable polymer", *J. Control. Release*, **92**, 349 (2003).
11. X. Wang, et al., "Electrospun nanofibrous membranes for highly sensitive optical sensors", *Nano. Lett.*, **11**, 1273 (2002).
12. B. Ding, J. H. Kim, Y. Miyazaki, and S. M. Shiraori, "Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH<sub>3</sub> detection", *Sens. Actuators B Chem.*, **101**, 373 (2004).
13. T. H. Grafe and K. M. Graham, "Nanofiber webs from electrospinning, in Proceedings of the Fifth International Conference", Stuttgart, Germany, March (2003).
14. M. M. Bergshoef and G. J. Vancso, "Transparent Nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement", *Adv. Mater.*, **11**, 1362 (1999).
15. X. Li, et al., "Fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone) membranes with high proton conductivity", *J. Membrane Sci.*, **281**, 1 (2006).
16. F. Chen, C. N Lee, and S. H Teoh, "Nanofibrous modification on ultra-thin poly( $\epsilon$ -caprolactone) membrane via electrospinning", *Materials Science & Engineering C*, in press (2006).
17. L. Liu, Z.-M. Huang, C. L. He, and X. J. Han, "Mechanical performance of laminated composites incorporated with nanofibrous membranes", *Materials Science & Engineering A*, **435-436**, 309 (2006).
18. H. Zou, Q. Luo, and D. Zhou, "Affinity membrane chromatography for the analysis and purification of proteins", *J. Biochem. Biophys. Methods*, **49**, 199 (2001).
19. M. Nakamura et al., "Chiral separation of DL-tryptophan using porous membranes containing multilayered bovine serum albumin crosslinked with glutaraldehyde", *J. chromatogr. A*, **822**, 53 (1998).
20. 김재훈, 나원재, 김병식, 김민, "BSA 고정막에 의한 Tryptophan 이성질체의 분리", *멤브레인*, **16(2)**, 133 (2006).
21. H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, "Beaded Nanofibers Formed During Electrospinning", *Polymer*, **40**, 4585 (1999).
22. J. M. Deitzel, et al., "Electrospinning of Polymer Nanofibers with Specific Chemistry", *Polymer*, **43**, 1025 (2002).
23. P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, and D. Rivin, "Transport Properties of Porous Membranes Based on Electrospun Nanofibers", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **187-188**, 469 (2001).
24. S. Tsuneda, K. Saito, T. Sugo, and K. Makuuchi, "Protein absorption characteristics of porous and tentacle anion-exchange membrane prepared by radiation-induced graft polymerization", *Radiat. Phys. Chem.*, **46(2)**, 239 (1995).