

## 가교키토산 복합막을 통한 알콜수용액의 탈수 III. 화학가교시 지지체, 중화에 의한 효과와 이온가교시 활성층두께 변화에 의한 효과

이 영 무<sup>†</sup> · 남 상 용 · 유 제 강\* · 류 경 옥\*

한양대학교 공과대학 공업화학과, \*화학공학과  
(1996년 10월 8일 접수, 1996년 12월 3일 채택)

## Dehydration of Alcohol Solutions Through Crosslinked Chitosan Composite Membranes III. Effects of Substrate, Neutralization and Active Layer Thickness on Pervaporation of Water/Ethanol Mixture

Young Moo Lee<sup>†</sup>, Sang Yong Nam, Je Kang Yoo\*, and Kyong Ok Yoo\*

Dept. of Industrial Chemistry, \*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received October 8, 1996, Accepted December 3, 1996)

**요 약 :** 글루탈알데히드와 황산을 이용하여 가교된 키토산 복합막을 제조하였다. 제조된 복합막은 글루탈알데히드와 황산용액을 이용하여 표면만을 선택적으로 가교하였다. 제조된 키토산 막에서의 키토산과 아세트산간의 착체형성의 영향을 관찰하기 위하여 수산화나트륨으로 중화하여 성능을 비교하였다. 황산으로 표면을 가교한 경우 코팅된 활성층의 투과증발에 대한 영향을 관찰하였다. 글루탈알데히드로 가교된 키토산복합막은 지지체의 종류를 변화시키면서 투과증발성능을 비교하였다. 지지체의 순수투과성능이 증가할수록 투과유량은 비슷한 값들을 유지하였으며, 선택도는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 수산화나트륨으로 키토산을 중화시킨 경우에는 선택도는 감소하였고 투과유량은 유지되는 경향을 나타내었다. 황산을 이용하여 표면을 이온가교시킨 경우 키토산 복합막은 활성층의 두께가 증가할수록 가교시간이 증가하여야 최적의 가교조건을 나타내었다.

**Abstract:** Surface crosslinked chitosan composite membranes were prepared with glutaraldehyde and sulfuric acid. Effects of neutralization for complex between chitosan and acetic acid and of water permeability for substrate membranes on pervaporation performance were investigated. For ionically crosslinked membranes, effect of active layer thickness on separation factor of water/ethanol mixture was studied. With increasing the water permeability of the substrate, the membrane showed an increased separation factor, while it maintained a constant permeate flux. Neutralized chitosan composite membranes revealed a decreased separation factor and a constant permeate flux. When the thickness of the active layer increased, an optimum crosslinking time to achieve higher separation factor shifted to a prolonged times.

## 1. 서 론

키토산계 투과증발용 복합막에 대한 연구는 최근에 본 연구팀에 의하여 가교제에 의한 효과, 가교방법에 의한 효과, 키토산의 변성 등에 의한 효과 등으로 보고된 바 있다[1-3]. 키토산을 이용하여 투과증발용 특히 탈수용 막을 제조하는 것은 키토산이 친수성이 특히 우수하고 가교나 변성이 용이하고 필름형성능이 우수하기 때문이다. 일반적으로 탈수용 투과증발막을 제조하는 방법에 있어서 가장 중요한 것은 투과유량과 선택도의 균형을 맞추는 것이며, 이를 위하여 막재료의 친수성과 소수성의 균형을 블렌드[4], 공중합[5], 친수성기나 소수성기의 도입[6], 가교[7] 등의 방법을 통해서 맞추어 왔다. 키토산을 이용하여 탈수용 복합막을 제조하는 경우에는 특히 가교에 의하여 그 투과성능을 개선하는 방법이 많이 연구가 되어 왔으며, 가교제로는 디알데히드 등[1]을 이용하는 방법과 금속[8]이나 무기산[2]을 이용하는 방법이 있다. 본 연구팀에서는 디알데히드를 이용하여 키토산 복합막을 가교하는 방법과 무기산을 이용하여 키토산을 이온적으로 가교하는 방법을 연구하여 보고한 바 있으며[1-2], 키토산복합막을 가교하는 방법에 있어서 표면만을 가교하는 방법과 활성층전체를 가교하는 방법 등을 연구한 바 있다[3].

키토산을 가교하는 방법중 글루탐알데히드를 이용하여 표면을 가교하거나 황산이나 인산, 염산 등의 무기산을 이용하여 표면을 이온적으로 가교하는 방법이 유용한 방법이다. 특히 무기산으로 가교하는 경우 키토산사슬의 아민기와 무기산이 이온결합의 형태로 결합하면서 가교의 효과와 더불어 이온성의 증가를 가져옴으로써 선택도의 향상을 가져온다고 보고된 바 있다[8]. 특히 이 경우에 있어서 막의 표면을 처리하는 방법이 유용하므로 막 표면만을 처리하여 활성층의 두께를 최소화하고 활성층의 자유체적의 감소를 최소화함으로써 선택도의 증가와 더불어 투과유량의 감소를 막을 수 있기 때문에 유용하다고 할 수 있다.

투과증발막을 제조하는 방법에 있어서 막재료의 선택 못지않게 중요한 것이 막의 형태를 결정하는 것이다. 막재료의 결정은 투과증발의 특성에 있어서 선택도에 영향을 많이 주며, 투과유량은 투과증발막의 두께를 줄임으로써 증가시킬 수 있다고 알려져 있다. 또한 막의 유효면적을 최대화 함으로써 투과유량을 증가시킬 수 있기도 하다. 이러한 요구에 맞추어서

개발이 된 막의 형태가 복합막과 중공사 막이다. 중공사막은 막의 유효표면적이 최대가 될 수 있도록 설계가 된 형태로 투과증발막의 형태로 유용하다[9]. 또한 복합막은 막의 최상부에 얇은 두께의 활성층이 있으며, 하부는 한외여과막과 부직포로 이루어져서 얇은 두께의 활성층의 기계적강도를 유지하고 막의 형태를 유지하는 역할을 한다[10]. 상업적으로 유용하게 선택이 되어서 사용이 되는 형태는 주로 복합막의 형태이며, 복합막의 지지체로 사용이 되는 한외여과막은 주로 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리아크릴로니트릴계 등이다. 한외여과막은 주로 상전이법에 의해서 제조가 되며 수 나노미터 정도의 크기를 가지는 미세 기공을 포함하고 있어서 기공의 크기에 의해서 분자량이 높은 단백질이나 유지방 등을 농축하거나 분리하는 데 사용이 되고 있다. 기공의 크기는 분획분자량으로써 간접적으로 나타낼 수 있으며 보통 수천에서 수만의 분획분자량을 가진다. 투과증발막의 지지체로 사용이 되는 한외여과막의 경우 역시 보통 수천에서 수만의 분자량을 가지고 있으며, 이 위에 고분자용액이 캐스팅 되는 경우 고분자의 높은 분자량으로 인하여 기공을 통한 투과는 이루어지지 않기 때문에 효율적으로 얇은 두께의 활성층이 코팅이 될 수 있다. 복합막을 통한 투과증발의 메카니즘은 저항모델[11]로서 설명이 될 수 있는데 활성층 자체가 지니는 저항과 복합막의 기공면과 비기공면이 지니는 저항으로서 투과의 메카니즘을 설명하고 있다. 이러한 경우 지지체의 특성 즉 지지체의 기공의 크기와 기공분포가 중요한 인자가 될 수 있으며, 활성층의 두께와 더불어 막의 성능을 조절할 수 있는 물리적 요인이 된다.

키토산은 키틴의 탈아세틸화된 형태로서 보통 탈아세틸화도는 50~95%의 값을 가진다. 키틴은 아미노아세틸기를 가지는 글루코사민 반복단위로 이루어져 있기 때문에 일반적인 용매에는 잘 녹지를 않으며, 이의 탈아세틸화된 형태인 키토산은 아민기와 수산기를 지니고 있기 때문에 약산의 수용액에서도 용해가 쉽게 되는 장점이 있다. 일반적으로 키토산은 약한 아세트산 수용액에 용해하여 많이 사용하고 있으며 염산이나 글루타민산 등에도 용해가 가능하다고 알려져 있다. 대부분의 경우 키토산의 아민기와 산과의 착체의 형성으로 이온성이 증가하여 물에 쉽게 해리가 되어서 용해도가 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 착체는 막이 형성된 경우에도 계속 막내부에

존재한다고 한다. 키토산과 아세트산의 착체를 제거하기 위하여 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 중화하는 방법이 키토산의 아민기를 활성화시키는 방법으로 주로 사용이 되고 있으며, 착체를 제거하는 경우 물에 대한 용해도가 감소하거나 불용성이 된다. 키토산의 아민기는 키토산이 친수성을 띄는데 중요한 역할을 하며 특히 가교를 위한 기능성 기로서 중요한 역할을 한다. 그러나 키토산을 중화하기 위하여 수산화나트륨 수용액을 사용하는 경우 실질적인 막제조에 있어서는 비용이 상승하는 중요한 공정이 추가되는 것으로 막성능과 비교하여서 그 처리 방법의 효용을 검토할 필요가 있다.

키토산복합막을 제조하여 표면을 가교시키는 경우 가교제의 종류와 가교시간, 가교용액, 후처리 등이 중요한 인자이며, 또한 활성층의 두께에 따라서 전술한 가교조건 등이 변화되어야 한다. 키토산 복합막의 활성층의 두께는 키토산 용액의 농도, 분자량, 점도 등과 용액층의 두께를 조절함으로써 조절이 가능하며, 본 연구에서는 10~30 $\mu$ m의 두께를 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 글루탈알데히드로 표면가교된 키토산복합막에 있어서 지지체의 종류와 순수투과성능에 따른 투과증발성능과 키토산복합막의 수산화나트륨에 의한 중화처리의 유무에 따른 성능을 비교하였다. 또한 무기산으로 표면처리되어 이온적으로 가교된 키토산 복합막에 있어서 활성층의 두께 변화에 따른 최적의 가교조건도 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

실험에 사용한 키토산은 탈아세틸화도 76%, 점도 분자량 500,000인 제품을 구입하여 사용하였다. 지지체는 미국의 Fluid System사로부터 구입을 한 1종류와 선경인더스트리로부터 구입한 3종류의 순수투과성능이 다른 폴리에테르술폰 지지체를 사용하였다. 가교에 사용한 글루탈알데히드, 황산, 에탄올, 메탄올은 시약급을 구입하여 그대로 사용하였으며, 물은 초순수를 사용하였다.

### 2.2. 키토산복합막 제조

아세트산 수용액에 용해된 키토산 용액을 유리필터를 이용하여 불용물을 제거한 후, 4종류의 순수투과

성능이 다른 폴리에테르술폰 한외여과막위에 캐스팅하여 키토산복합막을 제조하였다. 제조된 키토산복합막은 수산화나트륨 수용액에 일정시간 침지하여 중화를 시켜 중화되지 않은 키토산복합막과 성능을 비교하였다. 또한 각각의 복합막은 일정농도의 글루탈알데히드와 황산용액으로 만들어진 가교조에 일정시간 침지함으로써 가교를 행하였으며, 이를 투과증발실험에 사용하였다. 황산으로 가교한 복합막은 활성층의 영향을 관찰하기 위하여 막제조조건을 변화시켜서 10~30 $\mu$ m의 활성층 두께를 가지는 복합막을 제조하였다.

### 2.3. 투과증발실험

투과증발 실험의 장치 및 분석은 전보[3]에서 자세히 나타내었으며 다른 문헌 등에서도 찾을 수 있다 [12]. 본 연구에서는 물/에탄올 혼합액에서 물을 선택적으로 탈수하는 실험을 행하였다.

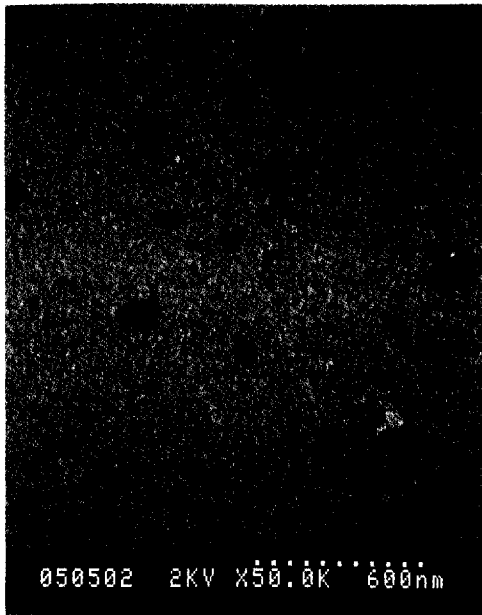
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 지지체에 따른 투과증발성능

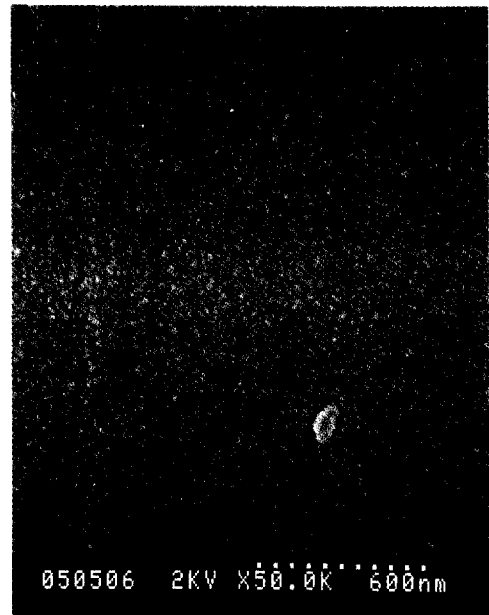
Table 1에 실험에 사용한 폴리에테르술폰막의 코팅된 두께와 순수투과성능을 나타내었다. 순수투과성능은 33  $\ell/hr m^2(kg/cm^2)$ 에서 165  $\ell/hr m^2(kg/cm^2)$  정도를 나타냈으며 사용된 한외여과막의 두께는 47 $\mu$ m에서 190 $\mu$ m 사이였다. 실험에 사용한 한외여과막들의 표면을 확인하기 위해서 Field Emission SEM (Hitachi S-4200)을 이용하여 표면을 관찰한 결과 모든 막들에서 기공을 관찰할 수가 없었으며 막들의 굴곡이 약간 발견되었고 이에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 전체적으로 마이크로 단위의 기공을 지니지 않는 것으로 확인이 되었으며 그 이하의 기공크기를 가지고 있기 때문에 고분자 용액 중의 고분자

**Table 1.** Characteristics of Polyethersulfone Ultra-filtration Membranes

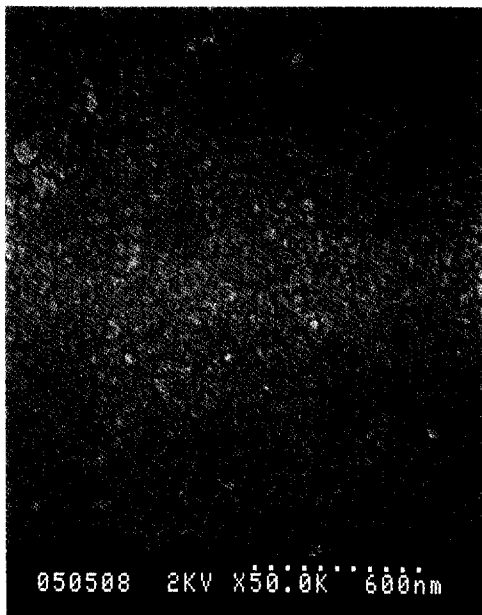
Sample	Company	Coating thickness (mm)	Water permeability ( $\ell/hr m^2(kg/cm^2)$ )
S-1	Fluid System	100	35
S-2	SKI-1	47	155-165
S-3	SKI-2	88	80-90
S-4	SKI-3	190	33-37



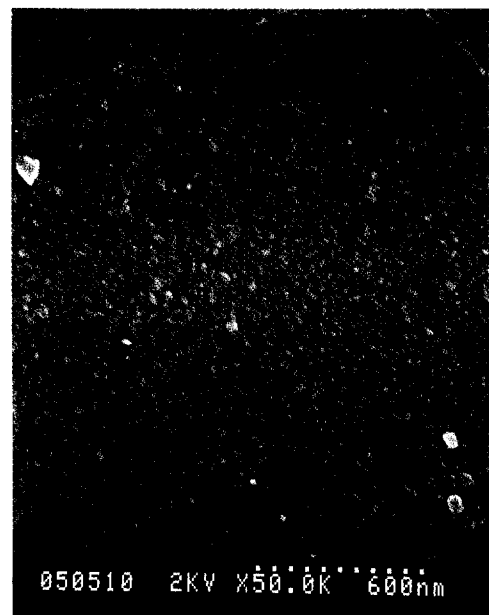
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. FE-SEM photograms of various UF membrane substrate (a) S-1, (b) S-2, (C) S-3 and (d) S-4.

사슬들이 기공을 통해서 투과될 수 있는 가능성이 없기에 지지체로 사용이 가능하였다.

각각의 지지체 위에 키토산으로 코팅이 되어서 제조된 복합막들은 글루탈알데히드 용액에 일정시간 침

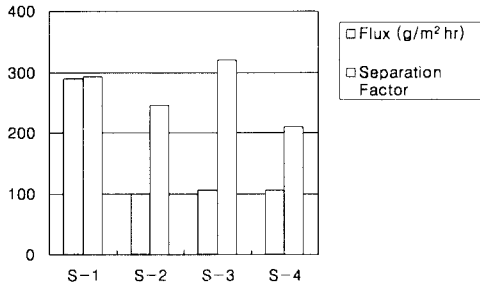


Fig. 2. Effect of substrate membranes on pervaporation performance of water/ethanol mixture.

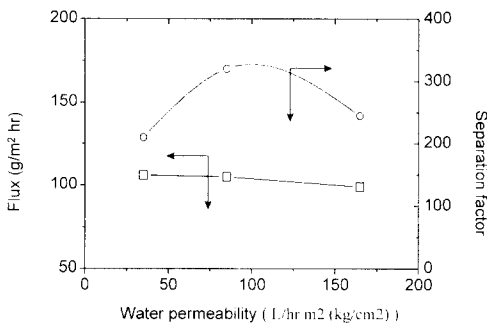


Fig. 3. Effect of water permeability of substrate membranes on pervaporation performance of water/ethanol mixture.

지하여 가교하였으며, 이를 건조하여 투과증발성능을 관찰하였다. Fig. 2에 각각의 막들에 대한 성능을 나타내었다. S-1이 투과유량과 선택도에서 모두 우수한 결과를 나타내었으며, S-2부터 S-4의 막은 선택도는 비교적 우수하였으나 S-1에 비해서 투과유량이 감소하는 결과를 나타냈다. Fig. 3에 S-2부터 S-4까지의 막들에 대한 순수투과성능에 대한 투과증발성능을 나타내었다. 순수투과성능이 증가할수록 투과유량은 약간 감소하고 선택도는 중간영역에서 가장 우수한 값을 나타내고 있다.

Fig. 4에 복합막에 대한 저항모델을 나타내었다. 저항모델은 Kirchhoff law에 의해서 다음과 같은 식으로 나타내어지며[11]

$$R_{tot} = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2 + R_3} + \frac{1}{R_2' + R_3}} + R_5$$

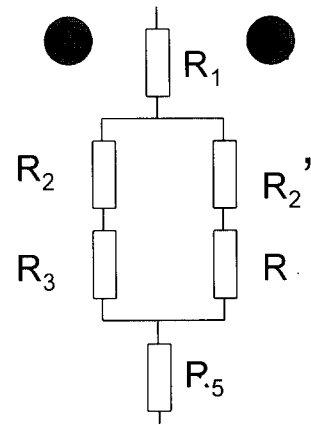
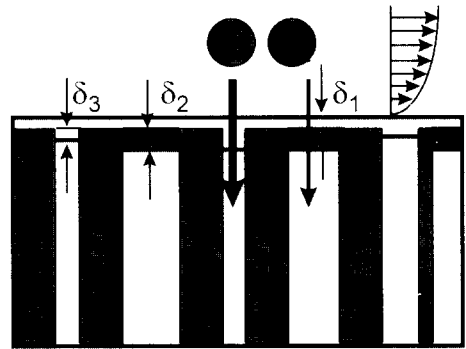


Fig. 4. Schematic drawing of the solution-diffusion permeation through composite membranes.  $\delta_1$  is the thickness of the coating,  $\delta_2$  the support skin thickness and  $\delta_3$  is the depth of intrusion into the pores of the sublayer. Any of these values are average over the total membrane area. The arrows parallel to the membranes surface symbolize the velocity of the liquid boundary layer at the membrane surface.

여기서  $R_1$ 은 막과 액체와의 경계에서의 투과저항이며 투과증발에서는 액체경계층에 의해서 영향이 거의 없다고 보기 때문에 무시될 수 있다.  $R_2$ 와  $R_2'$ 는  $\delta_1$ 의 두께를 가지는 활성층을 I 과 II 영역으로 각각 투과할 때의 투과저항이며,  $R_3$ 는 지지체가  $\delta_2$ 의 두께를 가지는 표면층에 의한 저항이다.  $R_3$ 는 기공이 있는 부분에 코팅된 면이 침투한 만큼의  $\delta_3$  두께에 의한 저항이다. 또한  $R_5$ 는 다공성영역에 의한 저항이며

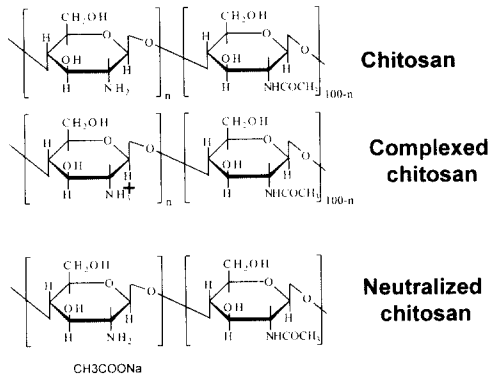


Fig. 5. Schematic drawing of chitosan, complexed chitosan and neutralized chitosan.

투과유량이 높은 경우에만 의미가 있다. 복합막에 있어서 모든 층은 투과의 저항성분이 될 수 있으며 이에 대한 정확한 해석은 막의 형태와 기공의 크기, 기공의 분포 등을 안다면 가능하리라고 보여진다.

또한 중간영역에서 선택도의 증가를 나타내는 것은 Ohya[13] 등이 밝힌 바와 같이 활성층의 팽윤이 기공의 크기에 영향을 받기 때문으로 생각된다. 이들은 폴리아크릴산이 활성층으로 존재하는 복합막에 있어서 순수투과성능이 증가함에 따라서 선택도가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보고하였으며, 이는 기공의 크기가 증가할수록 활성층의 팽윤이 증가하기 때문에 물에 대한 선택도가 증가하는 것으로 설명을 하고 다시 선택도가 감소하는 것은 팽윤의 증가에 따른 가소화효과로 선택도가 감소하는 것을 기공의 주변벽면이 눌러주지를 못하기 때문으로 설명하고 있다. 같은 경향으로서 순수투과성능에 대한 키토산 복합막의 선택도도 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타낸다.

3.2. 중화처리에 따른 투과증발성능

Fig. 5에 키틴과 키토산 그리고 키토산의 중화처리에 대한 메카니즘을 간단히 나타내었다. 키틴의 탈아세틸화에 의하여 제조된 키토산은 아민기의 약산에 대한 착체 형성으로 수용액에 쉽게 해리되어 용해된다. 이는 수산화나트륨으로 처리하면 착체가 제거되고 중화될 수 있다.

Fig. 6에 중화처리에 대한 투과증발성능을 나타내었다. 실험에 사용한 막은 S-1과 S-3이었으며 모두 중화처리후 글루탈알데히드 용액에 침지하여 가교를

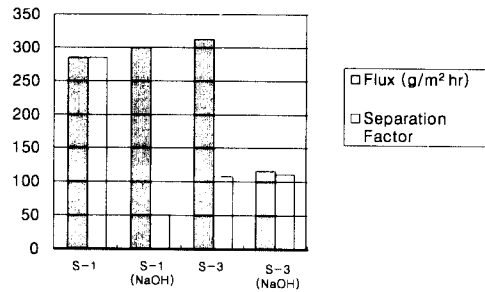


Fig. 6. Effect of NaOH treatment on pervaporation performance of water/ethanol mixture.

실시하였다. S-1과 S-3 모두 중화처리를 한 경우 선택도의 감소를 나타내고 있으며, 투과유량은 비슷한 값을 나타낸다. 중화처리를 하는 경우 선택도의 감소가 나타나는 것은 일정시간 수산화나트륨 용액에 복합막을 침지하여 키토산의 분해가 중화와 함께 나타나기 때문인 것으로 생각되어 지며 특히 수용액의 경우 가수분해가 일어나기가 쉬운 경향이 있다. 또한 아세트산과의 착체의 이온성이 중화에 의하여 감소하기 때문에 막의 전체적인 이온성이 감소하여 물에 대한 친화성이 감소하였기 때문인 것으로 생각되어진다. 가교에 의해서 중화효과에 의한 투과유량의 증가 경향은 다시 감소하여 비슷하게 나타나는 것으로 보여지며, 선택도에 영향을 주는 인자인 수축능이 감소하여서 투과유량은 유지되면서 선택도가 감소되었다고 할 수 있다.

3.3. 활성층두께에 따른 투과증발성능

키토산은 무기산 등에 의하여 가교될 수 있으며 이러한 경우에 이온성의 증가와 가교효과가 더불어 일어나서 선택도의 증가에 상승효과를 줄 수 있는 것으로 Mochizuki[14] 등에 의하여 보고되었다. 키토산을 무기산 등으로 처리하는 경우 표면만을 가교시킬 수 있기 때문에 보다 효율적으로 가교를 시킬 수가 있으며 표면에 이온성이 증가하기 때문에 선택도의 향상을 표면의 물에 대한 친화도의 증가로부터 기대할 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 키토산을 무기산을 이용하여 표면만을 효과적으로 이온가교하는 방법을 사용하였으며, 이에 대한 메카니즘을 Fig. 7에 나타내었다. 표면이 이온적으로 가교된 키토산에 대한 메카니즘은 보고한 바 있으며, 그 성능 또한 보고되었다[2]. 이러한 무기산에 의하여 가교된 복합막

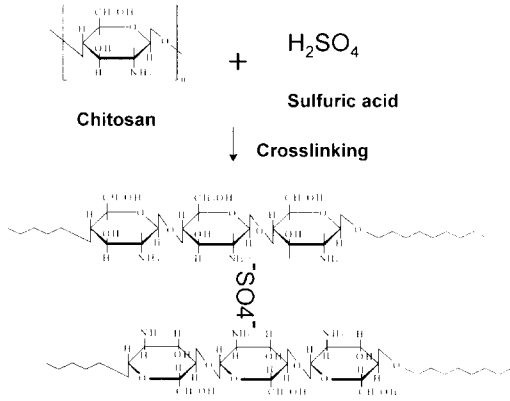


Fig. 7. Schematic drawing of ionically crosslinked chitosan membrane.

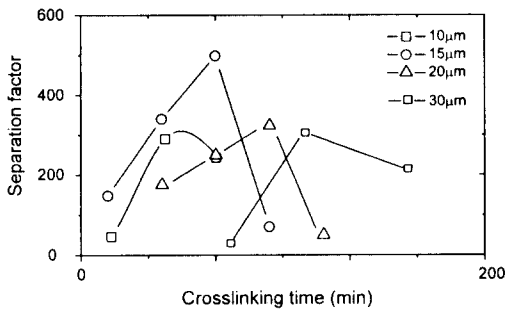


Fig. 8. Effect of active layer thickness on pervaporation performance of water/ethanol mixture.

의 경우 활성층의 두께에 따른 가교효과가 다르게 나타나기 때문에 이에 대한 원인을 분석하기 위하여 활성층의 두께를 변화시키면서 가교시간의 변화에 따른 투과증발성을 관찰하였다. Fig. 8에 활성층의 두께에 따른 투과증발 결과를 나타내었다. 활성층의 두께가 두꺼워질수록 최적의 가교시간이 점차 길어지는 것을 관찰할 수 있으며, 모든 조건에서 선택도는 증가하다가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. Zhu[15] 등은 키토산을 가교하는 경우 초기의 가교조건에서는 키토산의 무정형영역에서 주로 가교가 일어나기 때문에 에탄올분자에 대한 배제효과가 크게 나타나서 선택도의 증가가 나타나고, 가교농도가 증가할수록 키토산의 결정성 영역에 대한 파괴가 일어나게 되어서 다시 자유체적의 증가와 더불어 투과유량이 증가한다

고 보고하고 있다. 특히 결정성 영역이 파괴되면서 가교는 계속 진행되어서 선택도는 더욱 증가할 수 있다고 볼 수 있지만 이러한 경우에는 가교에 의해서 막의 형태가 너무 딱딱하고 부러지기 쉽게 되어서 성능을 평가하기가 어렵게 된다. 이러한 이유로 가교시간이 증가할수록 이온가교 키토산막의 표면에서의 변화가 나타나서 최적의 가교시간을 가지게 되는 것이다. 또한 막두께가 증가할수록 최적의 가교시간이 증가하는 것은 활성층 전체 두께에 대한 가교층의 두께가 일정비율에 이르렀을 때 최적을 나타내기 때문이라고 생각되어진다. 또한 Qunhui[15] 등은 키토산을 황산으로 표면가교하였을 시에 막두께가 두꺼울수록 팽윤층이 증가되어 선택도가 감소하는 경향을 보고하고 있다. 막두께가 두꺼워질수록 팽윤도의 증가에 따라서 선택도가 증가하므로 이를 상쇄하기 위해서는 가교정도를 증가시켜야 하므로 최적의 조건은 막두께가 두꺼워질수록 증가하는 경향으로 진행되어야 하는 것으로 이해된다.

#### 4. 결 론

글루탈알데히드와 황산을 이용하여 가교된 키토산 복합막을 제조하였다. 글루탈알데히드로 가교된 키토산복합막은 지지체의 종류를 변화시키면서 투과증발 성능을 비교하였다. 지지체의 순수투과성능이 증가할수록 투과유량은 비슷한 값들을 유지하였으며, 선택도는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 수산화나트륨으로 키토산을 중화시킨 경우에는 선택도는 감소하였고 투과유량은 유지되는 경향을 나타내었다. 황산을 이용하여 표면을 이온가교시킨 경우 키토산 복합막은 활성층의 두께가 증가할수록 가교시간이 증가하여야 최적의 선택도를 나타내는 가교조건을 나타내었다.

#### 감 사

본 연구는 통상산업부 에너지자원기술센터(RaCER)의 에너지절약 연구기술개발자금의 지원으로 연구되었기에 감사드립니다. 또한 시료들의 Field Emission SEM 사진에 도움을 주신 호주 New South Wales 대학 김규진 박사에게 감사드립니다. 본 연구에 참여한 남상용은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 이영무, 남상용, 오부근, 이병렬, 우동진, 이규현, 원장목, 하백현, 멤브레인, **6**(1), 37-43(1996).
2. Y. M. Lee, S. Y. Nam, and D. J. Woo, *J. Memb. Sci.*, Submitted for Publication.
3. 이영무, 남상용, 유제강, 류경옥, 멤브레인, 투고 중.
4. Q. T. Nguyen, L. L. Blanc, and J. Neel, *J. Memb. Sci.*, **22**, 245(1985).
5. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061(1972).
6. Y. Maeda and D. R. Paul, *Polymer*, **26**, 2055 (1985).
7. J. W. F. Spitzen, E. Elsinghorst, M. H. V. Mulder, and S. A. Smolders, Proceedings of 2nd Int., Conference on Pervaporation, San Antonio, p. 209(1987).
8. A. Mochizuki, Y. Sato, H. Ogawara, and S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3375-3384 (1989).
9. W. Hilgendorf, A. Wenzlaff, K. W. Boddeker, G. Kahn, and G. Luhrs, DE 3304956(1983).
10. W. R. Vieth, J. M. Howell, and J. H. Hsieh, *J. Memb. Sci.*, **1**, 177-220(1976).
11. W. Gudernatsch, Th. Menzel, and H. Strathmann, *J. Memb. Sci.*, **61**, 19-30(1991).
12. F. R. Chen and H. F. Chen, *J. Memb. Sci.*, **109**, 247-256(1996).
13. H. Ohya, K. Matsumoto, Y. Negishi, T. Hino, and H. S. Choi, *J. Memb. Sci.*, **68**, 141-148 (1992).
14. A. Mochizuki, S. Amiya, Y. Sato, H. Ogawara, and S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3385-3398(1989).
15. L. G. Wu, C. L. Zhu, and M. Liu, *J. Memb. Sci.*, **90**, 207-212(1994).
16. G. Qunhui, H. Ohya, and Y. Negishi, *J. Memb. Sci.*, **98**, 223-232(1995).