

Polystyrene과 Poly(sodium 4-styrene sulfonate)를 이용한 합성 고분자 분리막의 제막 및 구조

변 흥 식[†] · 탁 태 문*

계명대학교 공과대학 화학공학과, *서울대학교 천연섬유학과
(1996년 9월 13일 접수, 1996년 12월 15일 채택)

Preparation and Structure of the Synthetic Polymeric Membranes based on Polystyrene and Poly(sodium 4-styrene sulfonate)

Hong Sik Byun[†] and Tae-Moon Tak*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Keimyung University

*Dept. of Natural Fiber Science, Seoul National University

(Received September 13, 1996, Accepted December 15, 1996)

요 약 : Polystyrene(PS)과 poly(sodium 4-styrene sulfonate)(PSS)을 이용하여 양이온 교환분리막을 제조하였다. PS 분리막은 divinylbenzene(DVB)의 양에 의하여 가교도를 조절하였으며, 이때 casting 용액 내의 PSS 농도를 변화하여 그 구조를 관찰하였다. PS-DVB RO 분리막이 PSS의 첨가에 의하여 MF 용도로 활용될 수 있음을 보여 주었으며, PSS의 sulfonate group으로 인하여 투과수의 증가를 보여주었다. DVB 5%, PSS 3%의 casting 용액으로부터 최적의 MF 구조를 갖는 분리막이 제조되었다.

Abstract: A cation-exchange membranes were prepared by polystyrene and poly(sodium 4-styrene sulfonate). The degree of crosslinking of polystyrene membranes was controlled by DVB. At the same time, the structure of PS membranes was changed from RO to MF by varying the concentration of PSS in the casting solution. Water flux increased with PS-PSS membranes due to the sulfonate groups, and final membrane cast from the solution containing 5% of DVB and 3% of PSS showed MF structure.

1. 서 론

1855년에 Fick[1]에 의하여 Nitrocellulose 분리막이 합성되어진 후 고분자 분리막은 괄목할 성장을 하여 왔다. 특히 압력차 방식인 역삼투(Reverse Osmosis, RO) 방식과 한외여과(Ultrafiltration, UF) 방식에서는 고분자 분리막이 중요한 역할을 담당하였다.

최초의 역삼투분리막은 Cellulose Acetate(CA)를 이용한 5micron 두께의 평판형 막이었으나, 적은 투

과율($1.19 \ell/m^2hr$) 때문에 실용화가 되지 못하였다 [2]. 그후 1962년에 Loeb과 Sourirajan에 의하여 CA 비대칭성 분리막이 개발되고[3], 분리막의 실용화가 이루어졌으며 분리막의 활용 범위를 넓히기 시작하였다. CA 비대칭성 분리막은 다공성 지지 물질 위에 얇고 조밀한 표면막이 있는 구조로써 투과율과 염배제율, 그리고 막의 안정성이 이제까지 사용하여 왔던 대칭성 분리막보다 월등히 우수하였다[4, 5]. 이것은 fouling의 주요한 인자인 분리막 표면에서의

물질들의 흡착을 간단한 전단력(shear force)으로 해결할 수 있기 때문이다.

비대칭성 UF 분리막은 Kesting이 개발한 상전이 공정(phase inversion process)을 이용하여 여러 종류의 고분자로부터 제조될 수 있다[5]. 상전이 공정은 10%에서 20%의 고분자와 수용성 용매와의 혼합액을 편평한 표면에 주조(casting)한 후 일정 양의 용매를 증발하여 필름을 형성하고 물속에 침전하여 최종적인 분리막을 제조하는 공정이다. 이때 분리막 소재로서 고분자의 화학적, 기계적, 열적 안정성을 고려하여야 한다. 일반적으로 RO와 UF분리막의 소재로 가장 널리 활용되는 고분자로는 CA, aromatic polyamide, polysulfone, 그리고 polyacrylonitrile-poly(vinylchloride) copolymer 등이 있다.

초기의 CA 분리막은 해수담수화를 위한 RO 분리막으로 상전이 공정에 의하여 제조되었다. 그후 CA 분리막은 UF의 용도로 활용되었으며, casting 용액의 조성 변화 또는 고분자의 침전 방법의 변화에 의하여 기공의 크기를 조절하였다. CA는 친수성 고분자로서 높은 투과율 및 99%의 염배제율의 장점이 있으나, 다른 고분자에 비하여 기계적 강도와 열적, 화학적 안정성 및 미생물에 대한 안정성이 떨어지는 단점이 있다[6]. 그럼에도 불구하고 낮은 제조 가격으로 일정한 수준의 분리막을 만들 수 있다는 점에서 산업체에서 널리 활용되는 분리막 소재이다.

CA의 단점을 보완하기 위하여 개발된 소재 중의 하나가 polysulfone이다[7]. Polysulfone은 화학적 안정성이 아주 우수하여 강산 및 강알칼리에서도 분리 성능이 유지되며, 높은 온도에서도 안정성을 보여주는 분리막 소재이다. 그러나 polysulfone의 소수성(hydrophobic)으로 인하여 CA 분리막에 비하여 기공의 조절이 어려우며, 낮은 투과율을 보여주었다. 또한 어떤 물질들은 분리막 표면에 강하게 흡착되어 fouling이 쉽게 유발되었으며, 분리막 기공 흡착으로 투과량의 손실을 가져왔다.

Aromatic polyamide[8]는 polysulfone에 비하여 흡수성이 높기 때문에 투과율이 향상되어 RO와 UF 분리막으로 널리 이용되고 있다. 또한 polyamide는 기계적 강도가 우수하고 열적 안정성이 탁월한 고분자이다. 그러나 화학적 안정성이 약한 단점이 있으며, 높은 온도에서 pH 12 이상의 알칼리용액에 의하여 쉽게 가수분해가 일어난다. Polysulfone과 마찬가지로, polyamide 분리막 표면에서도 물질 흡착에 기

인한 fouling이 일어나는 단점으로 aromatic polyamide 분리막의 활용 범위를 제한하고 있다. 따라서 분리막 표면에 대한 변형을 시도하여 투과율 감소를 보완할 수 있는 연구가 진행되고 있다.

Polyacrylonitrile은 주로 vinylchloride와의 공중합체의 형태로 분리막에 이용되고 있으며, 취급이 용이하다는 장점이 있다. 건조 후 재사용 시에 다른 고분자 분리막과는 달리 전처리가 필요없는 분리막이다. 그러나 소수성이 강하여 활용 범위가 제한적이며(분자량이 높은 물질의 제거에 유효), 화학적, 열적 안정성도 높지 못하다.

이와 같이 분리막의 소재로 여러 고분자가 있으나 각각의 고분자가 갖고 있는 특성이 다른 관례로 우수성을 비교하기가 어렵다. 다만 특정한 상태에서의 최적의 고분자 분리막을 활용할 수 있을 뿐이어서 기존의 분리막을 변형하는 방법에 많은 연구를 집중하고 있다[9-14]. 본 연구에서는 polystyrene과 divinylbenzene 공중합체로써 RO 분리막을 제작하였으나, 분리막의 성능이 우수하지 않아 sulfonation을 이용하여 양이온 교환분리막으로 변형한 후 염배제율과 투과량이 각각 4배, 3배 증가하였음에[15, 16] 기초를 두고 sulfonation의 공정을 생략할 수 있는 poly(sodium 4-styrene sulfonate)을 활용하여 양이온 교환분리막을 제작하고, 특정한 상태에서 활용 가능하도록 그 구조를 분석하였다. 또한 본 연구에서는 중합방법을 UV에서 열중합으로 변화하였을 때, 그리고 단순한 blend로 분리막을 제조하였을 때 각각 발생하는 변화를 관찰하여 분리막의 제조 방법의 다양화를 시도하였다.

2. 실험

2. 1. 시약 및 재료

Polystyrene(Aldrich)과 poly(sodium 4-styrene-sulfonate)(Aldrich)는 각각 분자량 260,000(Mn), 70,000(Mw)을 사용하였으며, styrene(Junsei chemical)과 DVB monomer(Junsei chemical)들은 중합 방지제(t-butylcatecol)를 "Drierite" 처리를 하여 제거한 후 사용하였다. 용매로는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Aldrich), dichloromethane(Aldrich)을 정제없이 시약급으로 사용하였으며, 열중합을 위하여 benzoylperoxide(Aldrich)를 중합개시제로 사용하였다. 중합 방법을 변형(열중합에서 blend로)하였을 때

Table 1. Composition of Casting Solutions(Thermal Polymerization)

Sample Code	DVB	PSS	PS	Styrene	NMP	Benzoyl Peroxide
SA1	5%	1%	24%	34%	37.5%	0.5%
SB1	1%	1%	24%	36%	37.5%	0.5%
SA3	5%	3%	22%	34%	37.5%	0.5%
SB3	1%	3%	22%	36%	37.5%	0.5%

PS-PSS blend의 용매로는 dichloromethane(Aldrich)을 정제없이 시약으로 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

가교도의 정도에 따라 기공의 크기가 변화하므로 [17] 본 연구에서는 DVB의 농도를 1%와 5%로 변화를 주었다. 분리막의 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 PS, PSS, styrene과 DVB 모노머, benzoyl-peroxide, 그리고 NMP 들을 24시간 교반하여 casting 용액을 만든다. Table 1은 casting 용액의 조성을 보여준다. Casting 용액은 유리판에 유리봉을 이용하여 일정하게 도포되어 75micron 두께의 sol을 형성한다. Sol은 비용매가 있는 pertri dish에서 함침되어 부분적으로 막이 형성된다. 이때 함침 시간은 막의 형성과 가교결합에 중요한 인자가 된다. 실험에 의하여 1시간, 2시간, 24시간의 변화에서 2시간의 함침이 최적의 제막 조건임을 알 수 있었다. 2시간 함침 후 부분적으로 제막된 sol은 80℃에서 24시간, 100℃에서 1시간 가교결합을 하여 최종 분리막이 제조된다. 최종 분리막은 실온에서 증류수에 보관한다.

또한 본 실험에서는 조절이 까다로운 열중합을 생략하였을 때 분리막의 제조 가능성을 알아 보기 위하여 PS-PSS blend로써 분리막을 제조하였다. Table 2는 열중합을 생략하고 PS-PSS blend로써 분리막을 제막하였을 때 casting 용액의 조성을 보여준다.

2.3. SEM

분리막은 약 1주일 정도 30℃에서 진공으로 건조한 후 액체 nitrogen을 이용하여 sample의 단면을 만들었다. "Polaron" sputter coater로 sample을 gold coating하였으며, 주사전자현미경으로 Hitach사 제품을 이용하였다.

2.4. Infra red spectroscopy

PS와 PSS의 공중합을 확인하기 위하여 KBr disc로써 IR(Shimadzu IR-470)을 측정하였다.

Table 2. Composition of Casting Solutions(Modified Method)

Sample Code	PSS	PS	Dichloro methane	Distilled Water
SM1	1%	13%	70.5%	15.5%
SM3	3%	11%	70.5%	15.5%
SM3-1	3%	17%	80%	-

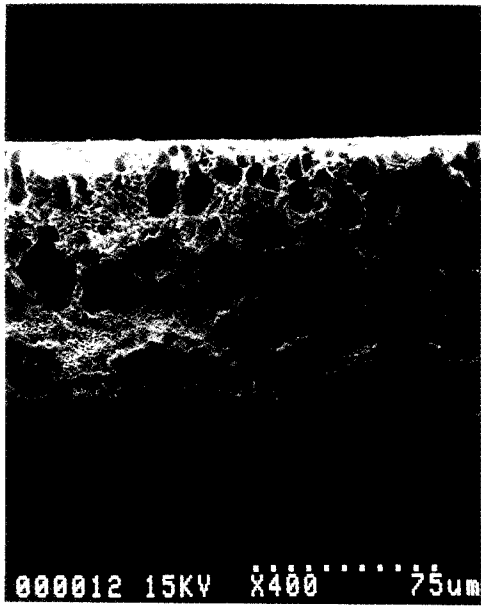
2.5. 투과성능 측정

PS 분리막과 PS-PSS 분리막의 투과유량을 측정하여 투과성능을 비교, 분석하였다. 투과유량의 측정에는 제조된 분리막 자체를 이용하여 dead-end filtration을 하였다.

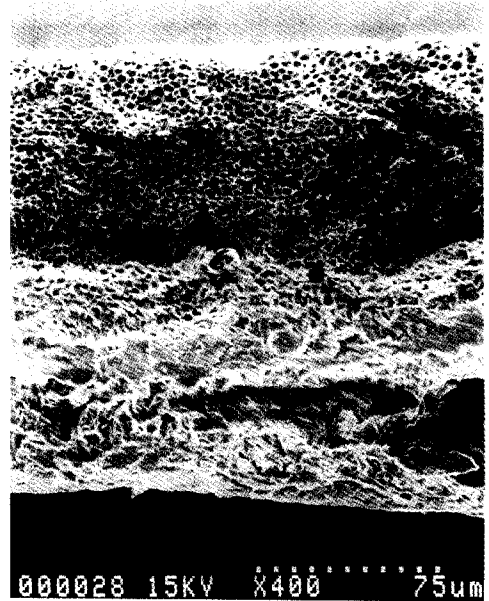
3. 결과 및 고찰

3.1. 조성 변화에 따른 분리막 구조

PS-PSS 분리막의 구조는 가교도(degree of cross-linking)와 casting 용액의 PSS 농도에 따라 변화하였다. Fig. 1은 DVB와 PSS의 양에 따른 분리막의 단면 구조 변화를 보여준다. DVB의 양이 감소할수록 macrovoid가 생성되었으며, PSS의 농도가 감소할수록 기공의 크기가 감소하였다. 이것은 가교도의 감소로 인한 분리막 구조의 느슨함에 기인한 것이다 [17]. 또한 casting 용액 내의 PSS 농도의 감소는 PS 농도의 증가를 가져와 casting 용액 내의 고분자 농도의 증가를 유발하고, 용매의 침전 속도를 감소하여 기공의 크기를 감소시켰다. Casting 용액에서의 고분자 농도는 최종 분리막의 구조는 물론이고 성능을 결정하는 중요한 인자 중의 하나이다, NMP에 polyamide의 농도를 변화시켜 제조된 분리막의 경우 고분자의 농도가 증가할수록 분리막의 단면 구조가 "finger 구조"에서 "sponge 구조"로 변화되었으며, 기공의 크기도 감소한다고 알려져 있다[18]. 이것은 고분자 농도의 증가에 따라 겔화시간(gelation time)



(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 1. Electron micrographs of the cross-section of PS-PSS membranes(thermal polymerization): (A) SB3, (B) SA3, (C) SA1, (D) SB1, Magnification: 400X.



Fig. 2. Electron micrographs of the cross-section of SB1 membrane. Magnification: 1,000X.

이 증가하고 침전속도(rate of precipitation)가 감소되어 전체 다공도(overall porosity)가 감소한 결과이며, 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 특히 최종 분리막의 DVB와 PSS의 농도가 적은 경우에는(SB1 분리막) 기공이 생성되지 않고 macrovoid만 형성된 구조를 보여준다(Fig. 2). 분리막의 단면 구조에서 DVB와 고분자의 농도가 중요한 인자임을 알 수 있다. 따라서 UF용 분리막의 활용으로는 DVB와 PSS의 농도를 최적화 하여야 하며, 그 결과 기공의 크기 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 top surface(casting 용액과 air의 경계층)의 구조를 보여 준다. 가교도가 낮을수록 표면이 부드럽지 못하며 기공의 크기가 증가하였다. 모든 분리막의 표면에는 흰점부분이 있으며 이것은 casting 용액에 완전 용해되지 않은 PSS일 가능성이 있다. 또한 casting 용액 내의 PSS 농도가 최종 분리막의 top surface에는 영향이 별로 없다는 것을 알 수 있다. 이것은 막을 형성하는 과정에서 PSS가 casting glass에 침전하는 결과이다. 따라서 top surface의 기공은 DVB에 의해 결정되어 진다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 최종 분리막의 bottom surface(casting 용액과 glass의 경계층)를 보여준다. SA1(높은 가교

도와 낮은 PSS 농도로 제막된 분리막)을 제외한 모든 분리막에 기공이 형성되지 않았으며, 표면이 부드럽지 못한 결과를 가져왔다. 특히 PSS의 농도가 증가할수록 표면의 수축이 일어났으며, 가교도의 증가로 수축이 완화된 것을 알 수 있다. 가교도의 증가는 고분자의 유동을 저하시킨 결과이다. SB1(낮은 가교도와 낮은 PSS 농도로부터 제막된 분리막)의 경우에는 유리관의 흡착이 강하여 최종 분리막의 분리가 쉽지 않았으며, 이것은 분리막의 파손을 유발시켰다.

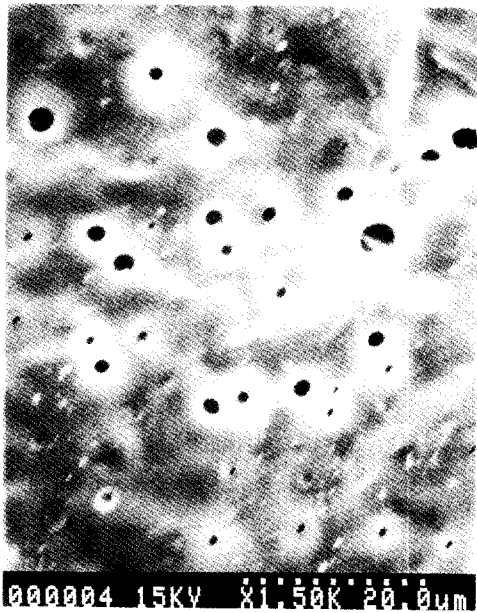
3.2. Infrared spectroscopy

Sulfonate group의 존재 유무를 알기 위하여 IR을 측정하였다. Fig. 5에서 SA 분리막은 PSS의 존재를 확인할 수 있었으나, 낮은 가교도(DVB1%, SB 분리막)의 경우 PSS가 성공적으로 결합되지 않았음을 알 수 있다. 특히 SA분리막(높은 가교도)의 경우 강한 친수성(OH group; 3600cm^{-1})을 보여준다. 또한 1180 과 1010cm^{-1} 에서의 새로운 peak들은(SA 분리막) sulfonate group의 대칭성, 비대칭성 vibration에 기인한 것이다. 가교도가 증가할수록(SA 분리막의 경우) 가교결합으로 인한 DVB의 비닐그룹($\text{C}=\text{C}$) peak가 1700cm^{-1} 부근에서 감소되는 것을 알 수 있다. 이것은 분리막의 투과 성능을 결정하는 중요한 인자가 된다.

3.3. 변형공정에서의 분리막 구조 변화

본 실험에서는 tubular형 module의 tubular 분리막에 dope solution으로 활용할 수 있도록 열중합을 삭제하고, 분리막 casting 용액에서 PS-PSS blend를 제작하였다. 이 과정에서 지금까지의 결과를 토대로 분리막 조성을 결정하고, 제막하였을 때 최종 분리막의 변화를 관찰하여, 그 구조가 tubular 분리막의 사용 목적에 적합한가를 조사하였다.

Fig. 6과 7은 PSS 양의 변화에 대한 최종 분리막의 top과 bottom surface 구조를 보여준다. 중합공정에서 가교결합이 생략되어 열중합으로 형성된 분리막의 구조와는 다른 형태를 보여준다. 열중합으로 생성된 분리막과 비교하여 기공의 크기가 약 4배 정도이며, PSS의 농도가 높을수록 기공의 크기는 감소하였다. 특히 용매에 증류수가 포함되지 않은 경우 기공이 형성되지 않았다. 증류수의 역할은 PSS를 녹이기 위한 것이며 그 양은 dichloromethane에 용해될 수



(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 3. Electron micrographs of the top surface of PS/PSS membranes (Thermal polymerization): (A) SA1, (B) SB1, (C) SA3, (D) SB3, Magnification: 1,500X.

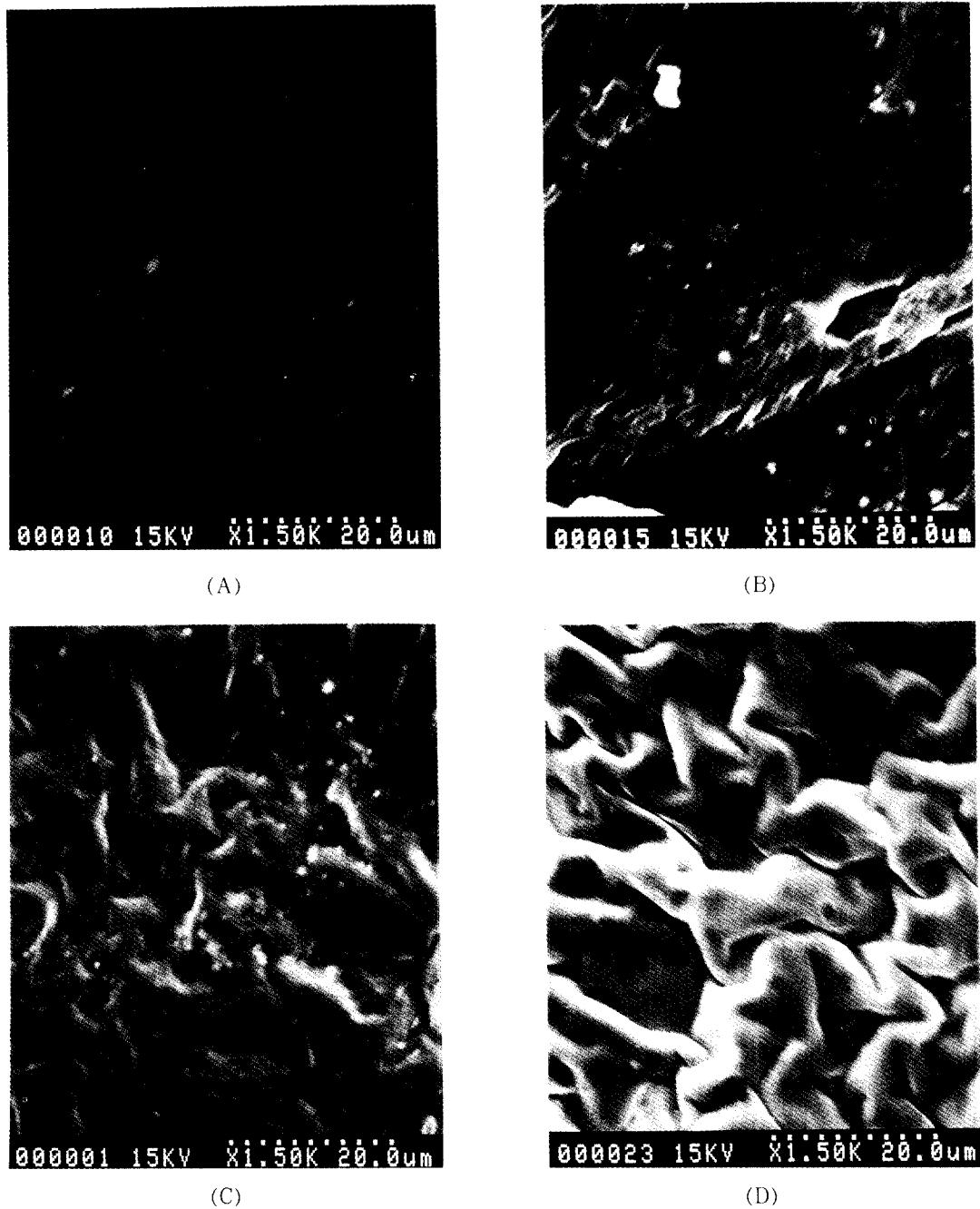


Fig. 4. Electron micrographs of the bottom surface of PS-PSS membranes(Thermal polymerization): (A) SA1, (B) SB1, (C) SA3, (D) SB3, Magnification: 1,500X.

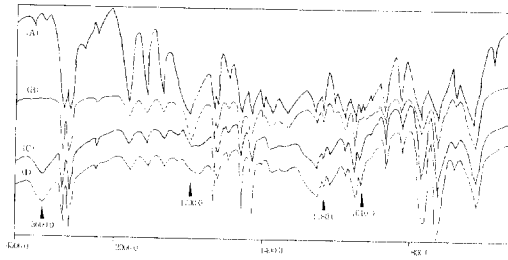
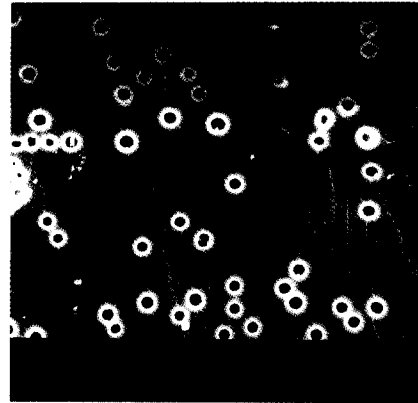


Fig. 5. IR spectra of (A) SA1, (B) SB1, (C) SA3, (D) SB3 membranes.

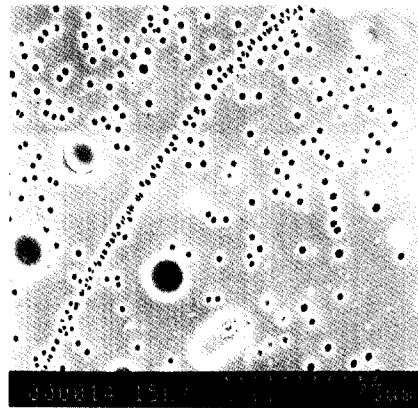
있는 최대한의 양이다. 따라서 증류수가 없는 경우 PSS의 완전 용해가 어려웠으며, 이 경우 분리막의 재현성에도 문제가 있었다. Bottom surface의 경우 PSS의 양이 많을수록 기공을 형성하지 않았으며, 이것은 열중합으로 생성된 분리막의 구조 변화와 동일한 결과를 보여준다. 즉 bottom surface의 경우 casting 용액 내의 DVB의 농도보다 PSS의 농도가 구조에 더 영향을 준다고 볼 수 있다. Cross-section의 경우 SM3-1을 제외하고 pore가 형성되지 않은 조밀한 구조를 보여주며(Fig. 8), MF 분리막으로 부적절하다는 것을 알 수 있다. 그러나 증류수가 없이 혼합되어 생성된 분리막(SM3-1)은 cross-section에 다공성 구조를 보여주며, 이것은 완전 용해되지 않은 PSS의 일부가 비용매 bath(methanol)안과 증류수의 보관 중에서 유실되거나, 석출되어서 기공의 형태가 만들어진 결과로 생각된다. 이 부분에 대한 보충 실험이 현재 진행 중에 있으며, 증류수와 dichloromethane의 최적 조성에 관한 분석도 많은 연구가 필요한 부분이다.

3. 4. 분리막의 투과성능

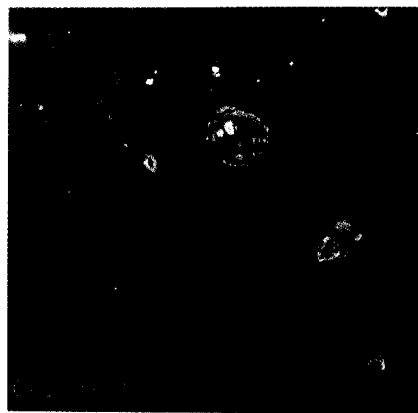
Fig. 9와 Fig. 10은 각각 PS 분리막과 PS-PSS 분리막의 투과유량을 보여준다. 가교도가 낮을수록 투과유량의 증가를 가져왔으며, casting 용액에서의 PSS 농도가 낮을수록 투과유량은 증가하였다. 이것은 가교결합의 증가에서 오는 구조의 변화와 잘 일치하고 있으나(낮은 가교도는 단면에 macrovoid를 형성하며 top surface의 기공 크기를 증가시켰다), 분리막에 친수성기를 제공하는 PSS의 경우에는 PSS 농도의 증가와는 관계없이 투과성능의 효과를 보여주고 있다. 특히 PS 분리막과의 비교에서는 PSS로 인한 투과성능의 증가를 확실하게 알 수 있다. PS 분



(A)



(B)



(C)

Fig. 6. Electron micrographs of the top surface of PS-PSS membranes(modified method): (A) SM1, (B) SM3, (C) SM3-1, Magnification: 400X.

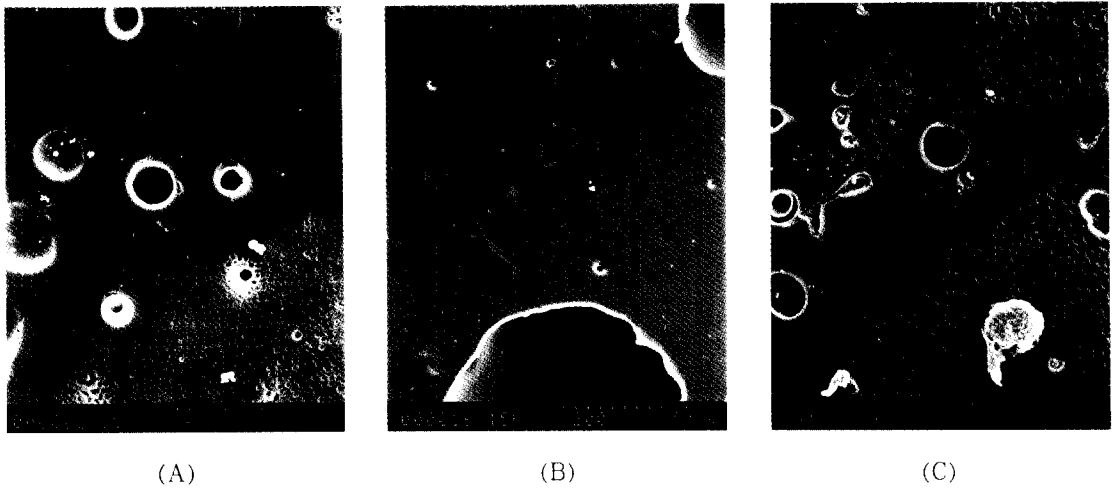


Fig. 7. Electron micrographs of the bottom surface of PS-PSS membranes(modified method): (A) SM1, (B) SM3, (C) SM3-1, Magnification: 400X.

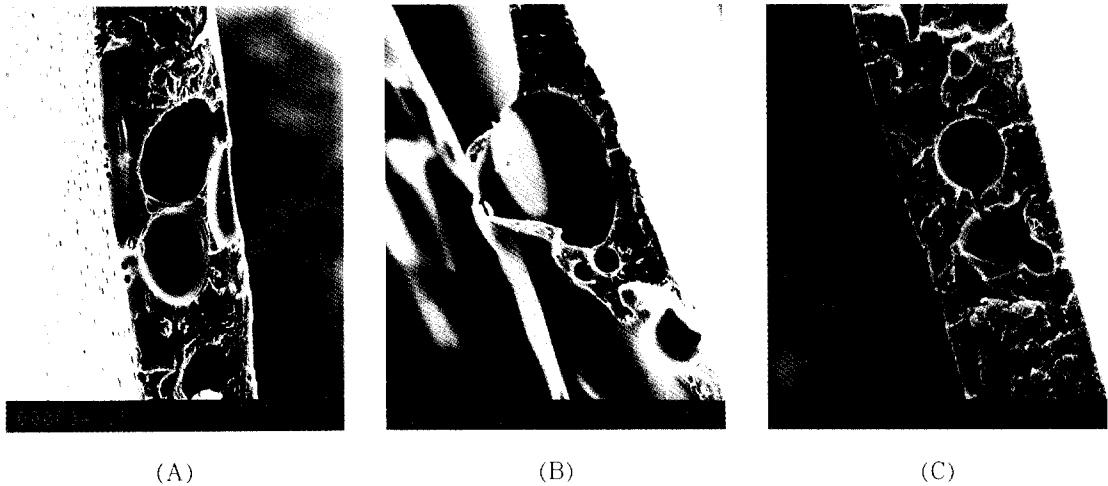


Fig. 8. Electron micrographs of the cross-section of PS-PSS membranes(modified method): (A) SM1, (B) SM3, (C) SM3-1, Magnification: 400X.

리막의 경우 낮은 압력(5kg/cm^2)에서는 투과유량이 전혀 없었으며, 높은 압력에서 활용할 수 있는 역삼투분리막의 거동을 보여주는 반면, PS-PSS 분리막은 MF 분리막의 특성을 보여주고 있다. PSS에 의하여 투과유량이 약 30배 증가하였음을 알 수 있다. SA3 분리막(3% PSS, 5% DVB)의 경우 투과유량

의 감소가 가장 적게 일어났음을 알 수 있다(Fig. 9와 Fig. 10의 비교).

4. 결 론

PS-PSS 분리막을 중합 방법의 변형에 의한 구조

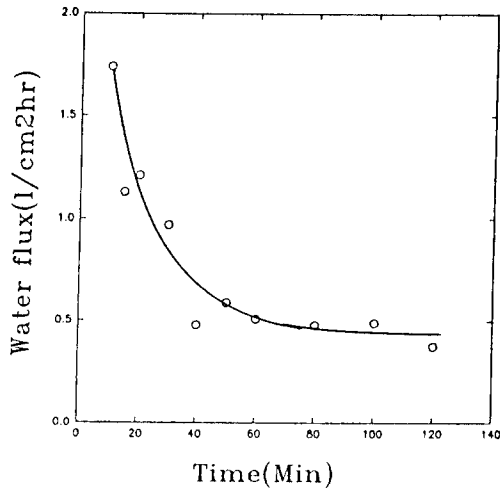


Fig. 9. Pure water flux of PS membrane at room temperature and 14.07 Kg/cm².

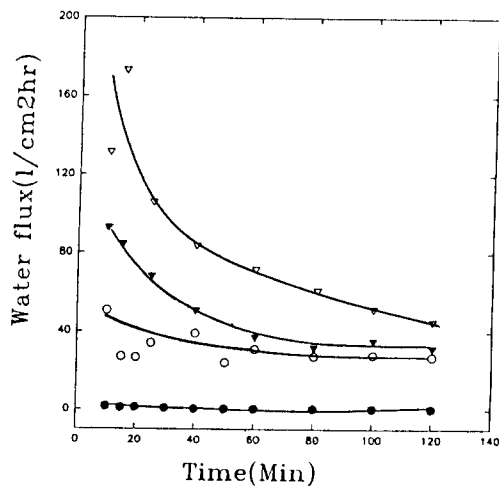


Fig. 10. Pure water flux of PS membrane and PS-PSS membranes at room temperature: ● PS membrane, ○ SA3(5% DVB, 3% PSS) membrane, ▼ SA1(5% DVB, 1% PSS) membrane, ▽ SB3(1% DVB, 3% PSS) membrane 14.07kg/cm² for PS and 5.0kg/cm² for PS-PSS membranes.

분석을 통하여 최적의 조성조건을 확보하고, 최종 분리막은 MF 분리막으로 활용될 수 있는 구조를 형성하였다. 분리막에 친수성기를 도입하면 fouling 억제 효과를 유발시키므로, 본 연구에서는 복잡한 슬론화

반응을 생략하고도 최종 분리막에 sulfonate group을 도입시켰으며, 투과유량의 감소가 현저히 줄어드는 효과를 보여주었다. 본 연구의 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 새로운 중합방법(열중합)을 채택하여 PS-PSS 분리막이 성공적으로 제조되어 졌으며, IR에 의하여 fouling 억제제를 위한 sulfonate group이 분리막에 존재한다는 것을 알 수 있다.

2. 분리막의 제막공정에서 열중합 공정은 casting 용액 내의 PSS와 DVB농도의 최적화를 요구한다. PS-PSS 분리막의 MF 용도의 최적 조성은 DVB 5%, PSS 3%(SA3 분리막)이며, PSS의 농도와 가교도의 조절로써 기공의 크기를 조절할 수 있으며, 투과유량의 증가효과도 유발할 수 있다.

3. PS-PSS 분리막의 투과성능은 PS 분리막보다 약 30배 증가하여, PSS에 의한 친수성 효과를 보여주었다. 그러나 투과성능에 대한 PSS의 영향은 가교도에 의한 영향보다 적었으며, PSS 농도의 증가에 따른 투과성능은 일정하지 않았다.

4. PS-PSS blend로 제조된 분리막의 최종 구조 분석으로써 MF 분리막으로 활용하기에 부적합하며, casting 용액의 최적 조성이 중요한 인자임을 알 수 있다.

현재 PS-PSS blend 분리막의 제막조건 변화와 그에 따른 최종 분리막의 구조 분석을 통하여 최고의 성능을 달성하도록 casting 용액의 최적 조성을 분석하고 있다. 본 연구 자료들은 새로운 분리막의 소재 개발에 기초 자료로써 활용될 수 있다.

참고문헌

1. A. Fick, *Ann. Physik. Chem.*, **94**, 59(1855).
2. C. E. Reid and J. K. J. Koppers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 264(1959).
3. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117(1962).
4. S. Manjikian, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **6**, 23(1967).
5. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill, N. Y.(1971).
6. M. Nishimura, *Membrane*, **4**, 89(1979).
7. A. S. Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 31(1968).
8. H. D. Saier, *Chem. Labor Betr.*, **28**, 6(1977).

9. M. D. Ahmed et. al., *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 431 (1986).
10. I. Kojiri, M. Atsushi, and F. Takashi, *J. Polym. Sci., Part A*, **24**, 1441(1986).
11. E. Montoneri et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2079(1987).
12. Y. Puchen, Y. Wen, and Z. Huixin, *Desalination*, **62**, 99(1987).
13. S. M. Fujita and D. S. Soane, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 342(1988).
14. Y. Haruvy et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 389 (1987).
15. HongSik Byun, R. P. Burford, and A. G. Fane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 825(1994).
16. 변홍식, "에너지 절약 기술개발 사업 : Fouling 억제용 분리막 개발", 제1차년도 보고서, 상공자원부(에너지자원 기술개발 지원센터)(1994).
17. Hong Sik Byun and R. P. Burford, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 813(1994).
18. H. Strathmann, "Handbook of Industrial Membrane Technology", M. C. Porter(Ed.), 23, Noyes Publications, USA(1990).