

Silane 화합물을 이용한 역삼투막 활성층의 표면개질

신 동 호 · 김 노 원* · 이 용 택†

경희대학교 환경·응용화학대학 화학공학 및 신소재공학전공, *동의대학교 공과대학 환경공학과
(2006년 4월 5일 접수, 2006년 5월 31일 채택)

Surface Modification of Reverse Osmosis Membrane Skin Layer by Silane Compound

Dong Ho Shin, Nowon Kim,* and Yong Taek Lee†

College of Environment and Applied Chemistry Chemical Engineering & Advanced Materials Engineering,
Kyung Hee University Gyeonggi-do 449-701, Korea

*Department of Environmental Engineering, Engineering College, Donggwi University Pusan 614-714, Korea

(Received April 5, 2006, Accepted May 31, 2006)

요 약: 방향족 폴리아미드 역삼투 복합 박막에 트리알콕시알킬 실란 화합물을 안정적으로 정착시켜 내염소성이 향상된 복합막을 제조하는 방법에 관하여 조사하였다. 실란 화합물의 알킬 그룹의 탄소가 1개인 methyltriethoxysilane (METES)와 8개인 octyltriethoxysilane (OCTES) 표면 개질에 사용하였다. 긴 알킬 체인을 갖는 실란(OCTES)이 정착된 멤브레인의 경우, 일반 폴리아미드 역삼투막 또는 짧은 알킬 체인을 갖는 실란(METES)에 비해 내염소성이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 본 연구에서는 표면 분석을 통하여 OCTES 코팅막과 METES 또는 상용막과의 내염소성 차이를 설명하고자 하였다. EDX 원소 분석을 통하여 실란 화합물 둘 다 폴리아미드상에 안정적으로 고정되었음을 볼 수 있었으나 표면 조도나 접촉각 분석에서는 긴 알킬 체인을 가진 OCTES가 염수성에 큰 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract: This study is concerned with preparation of chlorine resistant (CR) thin layer composite (TFC) membranes. The novel method for making CR membranes from commercially available RO membranes is based on sol-gel condensation of trialkoxyalkylsilane derivatives. The silane coupling agents used in this study have different number of alkyl carbon chain group (methyltriethoxysilane; METES and octyltriethoxysilane; OCTES). The OCTES composite membranes have a significant tolerance to chlorine compared to commercial polyamide RO membrane or METES composite membranes. The surface properties of membranes were examined to explain a significant difference of chlorine tolerance between OCTES composite membrane and the other two membranes. In this study, we tried several surface analyses to explain difference of chlorine tolerance. The element composition results of surface analysis by EDX confirmed that both silane fixed on polyamide firmly. The surface roughness and contact angle results showed long chain alkyl group of OCTES enhancing hydrophobicity considerably than METES. The hydrophobicity plays an important role in chlorine resistance of membrane.

Keywords: revers osmosis membrane, silane coupling agent, surface modification, chlorine resistance, surface roughness, hydrophobicity

1. 서 론

역삼투막을 이용한 막 분리 공정은 최근 수처리 시스템의 개선, 분리막 자체의 투과 성능 향상 등의 이유로 생산 수량이 급격히 증가하여 산업용수 및 음용수공정 분야에 적용이 확대되고 있으나 분리막의 교체

수명에 관한 문제로 아직도 많은 개선이 필요하다[1]. 분리막의 수명은 오염에 의한 막 투과 성능 저하와 열화에 의한 염 제거 성능의 저하로 나눌 수 있다. 오염에 의한 막 투과 성능 저하는 막 표면의 표면 전하 조절, 표면 조도의 조절 등의 방법으로 개선되어 상용화되고 있다[2-4]. 이러한 상용막은 주로 폴리아미드계 재료로 구성되어 있으나 이 막은 고농도의 염제거율,

†주저자(e-mail : yongtee@khu.ac.kr)

Table 1. The Specification of Commercial RO Membrane

Classification		SWC-1 (4040)
Performance	water flux (gfd)	25
	salt rejection (%)	99.5
Type	material	composite polyamide
Operating limits	max. pressure (psi)	1000
	max. temperature (°C)	45
	pH range	3.0~10.0

* Hydranautics catalog data (www.membranes.com)

* gfd : gallons per ft² per day

수투과성 및 내압성에서 우수한 성질을 나타내지만, 염소나 오존에 의한 살균소독시 폴리아미드 결합이 분해되어 분리능이 저하되는 문제점을 가지고 있다 [5-9]. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 역삼투막의 염 제거 성능 저하가 용액 내 잔류 염소의 고분자 주쇄를 분해한다는 결과를 바탕으로 실란 화합물을 사용하여 역삼투막의 표면을 개질하는 연구가 이루어지고 있다[10]. 그 결과 실란 화합물이 역삼투막 표면에 화학적으로 개질되었다는 증거와 이에 따른 역삼투막의 염소에 대한 내구성 향상을 확인한 바 있다[11]. 그러나 내오염성 개선 방법과 내염소성 개선 방법 모두 역삼투막의 활성층 제조 후 표면 전하의 조절을 위한 2차 박막 코팅 기술을 근거로 이루어져 기존 활성층 역삼투막의 유량에 비해 감소하는 현상을 보이고 있다. 이에 본 연구는 이러한 2차 코팅에 의한 유량 감소를 막을 수 있으면서 염 제거 또는 오염 물질에 의한 성능저하를 최소화 하는 방법을 연구하고자 하였다. 기존 연구에서는 트리 플루오르기를 함유한 실란커플링제로 플루오르기에 의해 막 표면의 소수성을 높여 잔류염소에 의한 폴리아미드 체인의 내염소성을 향상시키고자 하였다[11]. 반면, 본 연구에서는 실란 화합물의 알킬 그룹의 탄소가 1개인 methyltriethoxysilane (METES)와 8개인 octyltriethoxysilane (OCTES) 표면개질에 사용하였다. 즉, 카본체인이 짧은 METES와 그보다 긴 OCTES를 비교함으로써 알킬기의 main chain 길이가 길수록 막 표면의 소수성이 높아져 플루오르기보다 우수한 내염소성을 갖는 역삼투막을 제조하였고, 이 막에 대한 표면분석과 투과성능을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 분리막은 Hydranautics사의 SWC-1 모델의 상용막을 사용하였고 Table 1에 막의 기본 물성을 나타내었다. 표면개질에 사용한 시약은 Sigma-Aldrich사의 99% methyltriethoxysilane (METES)과 96% octyltriethoxysilane (OCTES)의 2가지 실란 커플링제를 사용하였다. 막 표면에 -OH라디칼을 형성시키기 위하여 etching 용액으로 potassium metabisulfite, potassium persulfate (99.9%)를 사용하였다[12,13]. 막의 습윤성을 높이기 위해서 Duksan Pure Chemical사의 99.8% propylene glycol (PG)을 사용하였고, 졸-겔 반응을 위한 용매로 증류수와 에탄올(99.9%)을 사용하였다. 또한, 개질 전·후의 막 성능평가를 위하여 사용된 모의 해수는 sodium chloride (Duksan, 99.0%)와 막의 손상을 좀 더 가속화시키기 위하여 sodium hypochlorite solution (10% solution)의 혼합 용액을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표면개질 방법

고분자 재료의 표면을 활성화시키는 방법으로는 화학적 처리와 물리적 처리로 분류할 수 있다. 화학적 처리는 주로 용액 중에서 화학반응을 이용하는 것으로 개질하고자 하는 표면에 특정한 기능을 부여할 수 있는 화학약품을 사용하는 것이고, 물리적 처리방법은 플라즈마 혹은 UV 등과 같이 진공 하에서 원자나 분자 또는 이온 등을 이용하여 표면산화반응을 유도하는 것 등이 있다. 마찬가지로 세라믹 막을 제외한 대부분의 막은 고분자로 이루어져있는데, 고분자재료의 표면개질 방법으로 막에 기능성을 부여할 수가 있다[14]. 본 연구에서는 표면개질시 상용막 표면을 활성화시키기 위하여 예칭과정을 통해 라디칼을 형성시키고자 하였다.

전반적인 상용 역삼투막의 표면개질 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 우선 막 표면에 묻어있는 막 보관용액인 SBS (sodium bisulfite)와 기타 불순물을 제거하기 위해 표면을 순수물로 완전히 세척하였고, 유리판 막 뒷면에 코팅액이 스며들지 않도록 완전히 밀착시키고 고정시켰다. 이후 역삼투막의 습윤성을 높이기 위해 5%의 propylene glycol로 막을 함침시켜 처리하고 1차 건조시켰다. 그 다음으로 막 표면에 라디칼

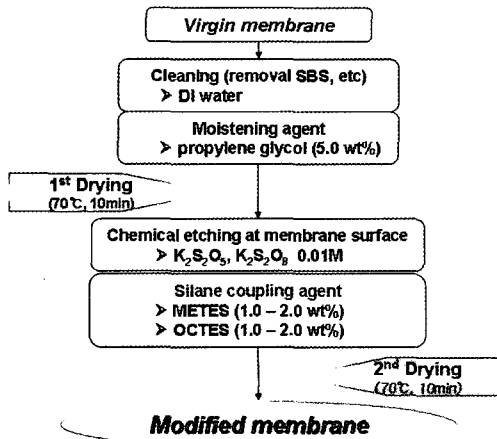


Fig. 1. Schematic diagram of surface modifying procedure.

을 생성시키기 위하여 막 표면을 에칭시켰다[12,13]. 에칭과정에서는 0.01 M의 potassium persulfate와 potassium metabisulfite로 30분 동안 함침시킨 후 미리 준비한 각각의 1.0 wt%, 1.5 wt%, 2.0 wt%와 METES, OCTES의 농도와 종류를 달리하여 제조한 실란 코팅 용액으로 표면 코팅시켰다. 그 후 2차 건조시키고 상온에서 24시간 이상 건조시켜 표면에서의 반응이 완전히 완결되도록 한 후 개질한 막을 얻었다.

2.3. 물성평가 및 표면분석

본 실험에 사용한 역삼투막 셀 평가 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 평판형 투과 셀과 고압펌프, 저장조 그리고 냉각장치 등으로 구성되어 있으며, 평판형 투과 셀의 구조는 cross-flow 방식으로 유효 투과 면적은 27.01 cm²이다. 다음의 (1), (2)식을 사용하여 수투과도와 염 제거율을 측정하였다.

$$Waterflux = \left(\frac{permeate\ volume\ (gal\ lons)}{area\ (ft^2) \times time\ (day)} \right),\ (GFD)\ (1)$$

$$Salt\ rejection\ (R) = \left(\frac{C_{permeate}}{C_{feed}} \right) \times 100,\ (\%)\ (2)$$

세척한 막을 투과 셀에 설치한 다음, 실험을 수행하기 전에 먼저 운전 압력을 일정하게 유지하면서 복합막의 압밀 효과(compaction effect)가 충분히 이루어지는 안정화 단계를 거친다. 이후 투과 플럭스가 일정하게 될 때까지 보통 30분 안정화시키고, 이후 30분 동안 투과량을 측정하여 식 (1)을 이용하여 계산하고 염 배제율은 conductivity meter (Istek, 460CP)로 전기전도도를 측정하여 식 (2)를 사용하여 결정하였다. 초기 평가 후 30분 동안 평가 장비를 정지시킨 후 위와 같은 실험을 반복적으로 수행하여 수투과도와 염 배제율을 측정하여 염소에 의한 막 성능변화 특성을 알아보았다. 실험은 운전압력 800 psi, 온도 25°C의 조건에서 일반적인 해수 농도인 35,000 ppm의 NaCl과 막의 손상을 좀 더 가속화시키기 위하여 2,000 ppm의 NaOCl을 함유한 혼합 수용액을 공급수로 사용하였다.

막의 표면분석은 전계방사 주사 현미경(FE-SEM, Carl Zeiss, SupraTM 55), 주사탐침 현미경(AFM, Thermo Microscope Inc., U.S.A)으로 막 표면의 조도 변화 및 morphology를 확인하였다. 또한 막의 소수화 특성을 확인하기 위하여 접촉각(FTA-200, First Ten Angstrom)을 측정하였다.

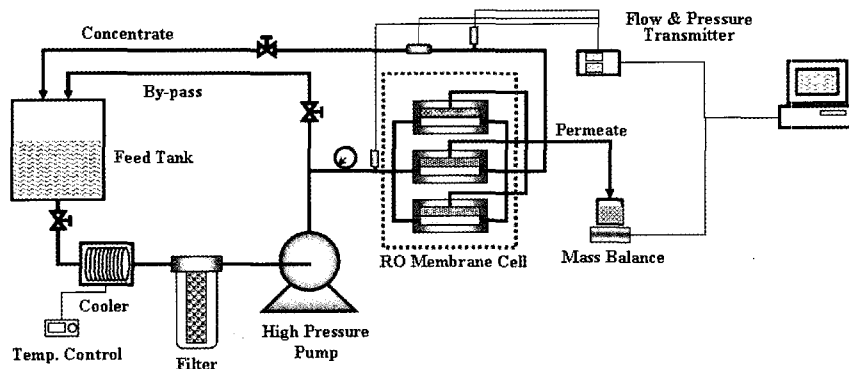


Fig. 2. A schematic diagram of RO membrane cell testing apparatus and the cross-section of membrane test cell.

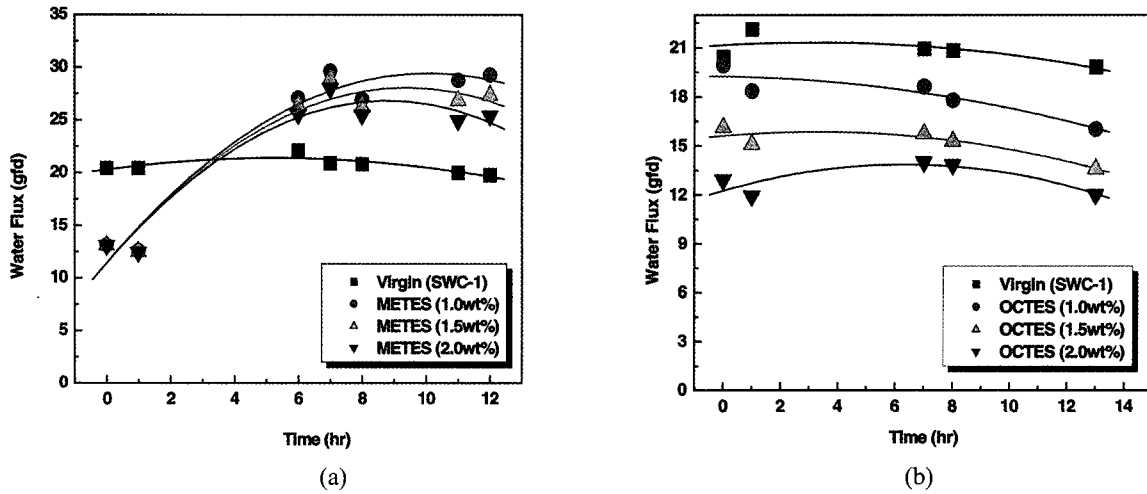


Fig. 3. Variation of water flux by concentration of silane coupling agent (wt%); (a) METES, (b) OCTES.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질막의 물성평가

상용 역삼투막인 SWC-1으로 개질한 막을 인공 해수 35,000 ppm NaCl과 2,000 ppm NaOCl 수용액과 운전압력 800 psi 그리고 온도 25°C 조건하에서 performance test를 수행하여 개질막의 성능을 평가하였다. METES, OCTES를 농도별로 사용하여 개질한 막의 수투과도와 염 배제율의 변화를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3(a)에서 보면 METES를 개질한 막은 수투과도는 증가하지만 Fig. 3(b)의 OCTES를 개질한 막에서는 약간 감소하는 경향을 볼 수 있다. 개질 전 SWC-1

의 수투과도는 20.82 gfd이고, METES로 개질하였을 때의 수투과도는 농도에 상관없이 평균 22.13~23.91 gfd로 높아졌다. 하지만 OCTES로 개질한 막의 평균 수투과도는 12.94~18.13 gfd로 감소하는 경향을 보였다. 한편, METES로 개질한 막의 시간에 따른 염 배제율을 Fig. 4(a)는 나타내었다. 농도가 1.0, 1.5 wt%일 때는 오히려 개질전보다 성능이 더 떨어지는 경향을 보였고, 2.0 wt%일 때만 운전 초기에 99.49%의 염 배제율을 보이다가 6시간이 지난 후에는 염 배제율 98.89%로 개질의 효과가 전혀 없었다.

그러나 OCTES로 개질한 막은 내염소성뿐만 아니라 염 배제율의 성능에서도 매우 우수한 결과를 보였다. OCTES로 개질한 막의 시간에 따른 염 배제율을 Fig.

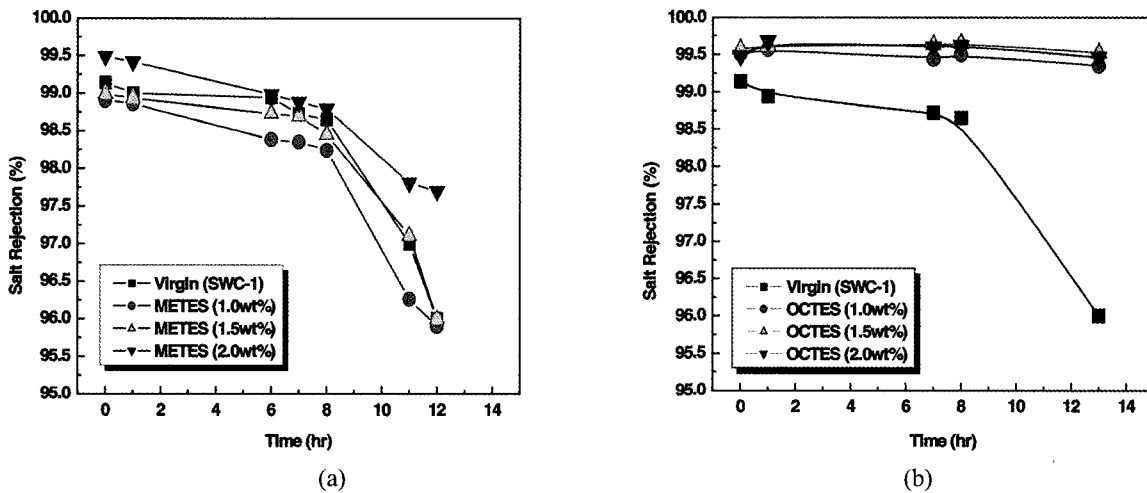


Fig. 4. Variation of salt rejection by concentration of silane coupling agent (wt%); (a) METES, (b) OCTES.

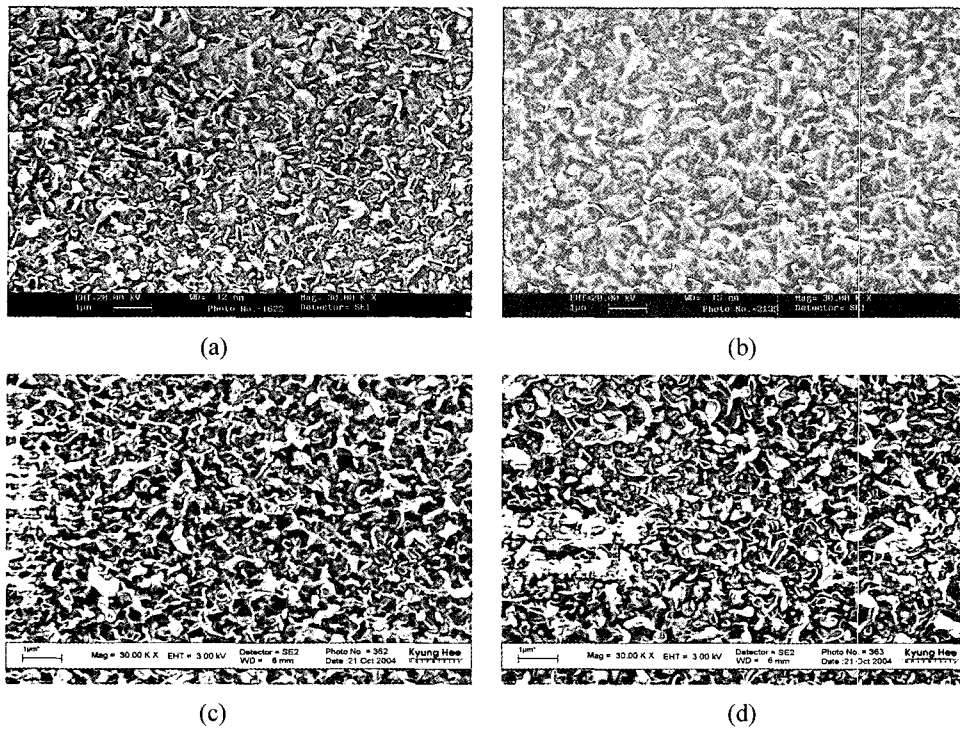


Fig. 5. Surface images of membrane skin layer: (a) virgin membrane (SWC-1), (b) after etching membrane, (c) METES 2.0 wt%, (d) OCTES 2.0 wt%.

4(b)에 나타내었다. 개질 전 SWC-1 상용막은 6시간 전후로 염 배제율이 99% 이하로 떨어졌지만 OCTES로 개질한 막은 12시간이 경과하여도 99.5% 이상의 성능을 유지하였다. 특히, 농도가 1.5와 2.0 wt%일 때 염 배제율은 99.52~99.68%로 비슷하지만 수투과도는 1.5 wt%일 때 13.57~16.14 gfd로 2.0 wt%일 때의 12.01~14.01 gfd 보다 더 높은 경향을 보였다. 따라서 기존 역삼투막의 내염소성 향상과 염 배제율 성능 증가에는 OCTES 1.5 wt%로 표면개질 할 때가 가장 최적 조건으로 사료된다.

이러한 OCTES에 의해 개질한 막의 내염소성 및 염 배제율의 우수한 성능은 개질 막 표면에서 소수성이 증가하여 표면의 미세관 현상 또는 농도 구배에 따른 확산력이 줄어드는 결과이다. 이 결과로 폴리아미드 네트워크 내부로 물의 침투가 용이하지 않고 염소 라디칼 역시 침투하지 못하여 염소에 대한 저항성을 높일 수 있고 수투과도는 감소된다고 판단되어 진다[15].

3.2. 개질막의 표면특성 분석

3.2.1. FE-SEM과 AFM을 통한 개질 막의 표면구조

역삼투막의 표면은 일반적으로 작은 마디마디의 형

태(nodular structure)의 구조를 나타낸다. 개질전의 상용막과 에칭 후(30분 함침) 막의 표면구조를 Fig. 5(a), (b)에 나타내었다. (a)는 마디의(nodular) 구조를 가지는 반면 (b)에서는 막이 에칭 과정에 의해 손상을 받아 막 표면 구조가 넓게 퍼져있는(cluster structure) 모양으로 변화되었음을 확인할 수 있었다[13]. 또한 METES, OCTES 각 2.0 wt%로 개질한 막의 표면 형태를 Fig. 5(c), (d)에 나타내었다. 에칭 후 부분적으로 손상된 마디 구조가 개질 후 다시 재형성되는 것을 확인할 수 있었다.

또한 상용 SWC-1막과 METES, OCTES으로 개질한 막의 히스토그램과 3차원 구조를 AFM을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 6(a), (b), (c)에 나타내었다[17,18].

Fig. 6(a)에 개질 전 SWC-1의 히스토그램 결과는 20 nm 이전에서 표면굴곡(height range)의 주 peak가 형성되는 것을 알 수 있었으며 표면의 3차원 구조에서도 전체적으로 침탐 모양의 형태를 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 6(b), (c)는 각각 농도 1.5 wt% 일 때 3차원 구조에서 보면 침탐 모양의 형태에서 끝이 좀 더 둥글게 된 것을 확인할 수 있었으며 개질 후 막의 주된 표면

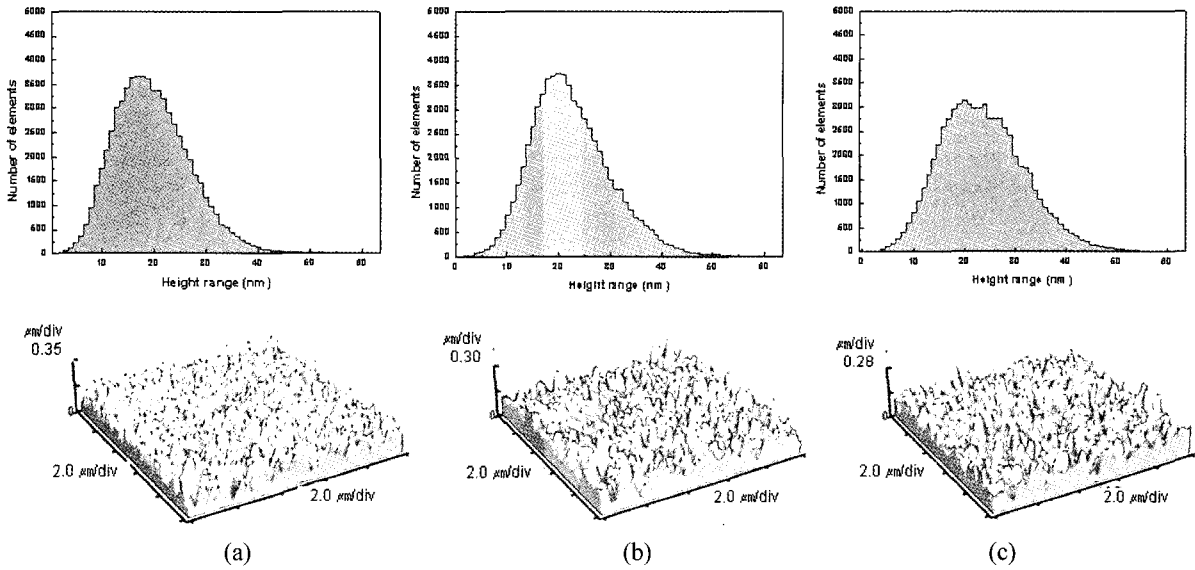


Fig. 6. Surface roughness of analyzed by AFM: (a) histogram, 3D image of virgin, (b) histogram, 3D image of METES 1.5 wt%, (c) histogram 3D image of OCTES 1.5 wt%.

굴곡(height range)이 모두 20 nm 이후로 이동(shift)되어 형성되어진 것을 알 수 있다. 이러한 히스토그램 그래프의 X축에서 오른쪽으로 이동된 조도의 변화는 표면에서 코팅이 일어나 막 표면의 활성층 두께가 그만큼 더 커진 것을 의미한다[3].

실란커플링제의 농도에 따른 개질 막 표면의 평균 거칠기(average roughness; R_a)와 표면적과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. METES는 농도가 높아질수록 평균 거칠기(R_a)와 표면적이 감소하는 경향을 보임을 알

수 있다. 이러한 결과는 실란커플링제가 막 표면에 코팅되어 점점 상향 평탄하게 변하기 때문임을 알 수 있다. 이는 폴리아미드가 층층으로 성장하여 박막 구조를 이루는 반면 실란 커플링제는 공간을 메워가며 표면이 안정하도록 폴리아미드에 부착되어지기 때문으로 보인다. 하지만 OCTES로 코팅한 막의 경우 실란의 농도가 증가할수록 표면 거칠기 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 실란커플링제의 알킬체인의 길이가 길수록 반데르발스 인력에 의하여 가장 안정화 되는

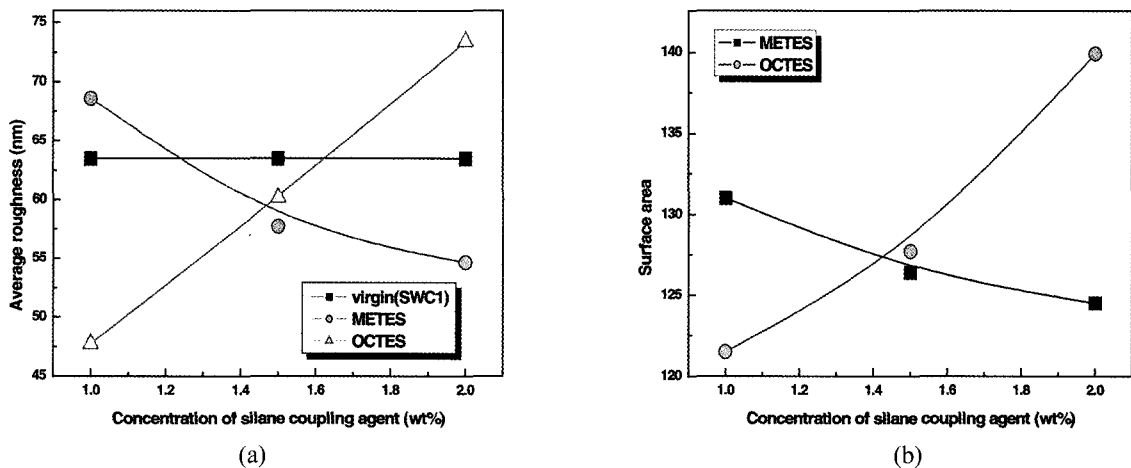


Fig. 7. Average roughness and surface area depending on concentrations of silane coupling agent (modified SWC-1); (a) average roughness by concentration of silane coupling agent (wt%), (b) surface area by concentration of silane coupling agent (wt%).

형태를 가지기 때문에 박막 형성 시 분자간의 비틀림이나 꼬임이 쉽게 발생하여 고른 표면을 형성하지 못하는 것으로 보인다. 실란커플링제로 표면개질시 막 표면의 미세공간을 메워가며 코팅되는 현상은 역삼투막 개질 시 소량의 유량 감소가 일어날 것으로도 해석할 수 있다.

3.2.2. EDX에 의한 개질 막의 표면 성분

개질 막의 performance test 수행 후 막 표면에 어떤 성분들이 남아있는지 EDX로 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모의 해수 35,000 ppm과 NaOCl 2000 ppm 수용액을 제조하여 공급수로 사용하였고, METES와 OCTES 각각 1.0, 1.5, 2.0 wt%의 농도로 개질한 막을 사용하였다. 운전조건은 800 psi, 25°C이고 운전시간은 12시간으로 운전하였다. 그 결과 표면에서의 성분을 살펴보면, 개질 전 막에는 없었던 Na, Cl 성분들은 공급액의 모의 해수성분들이 잔존한 결과이고, Si 성분은 막 표면에 코팅된 실란 반응 결과물이다. 실제 충분히 오래 운전을 하여도 막 표면에서 Si가 검출된 것으로 볼 때, 고압의 운전조건에서도 막 표면에 정착된 실란 화합물이 떨어지지 않았으며 이는 표면에서의 반응이 물리적 흡착에 의해 부착되기 보다는 화학적으

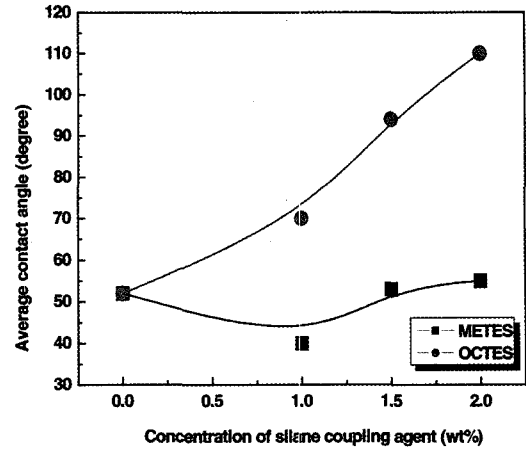


Fig. 9. Contact angle profile of RO membranes to concentration of various silane coupling agent.

로 안정하게 결합된 것으로 볼 수 있다.

3.2.3. Contact Angle에 의한 개질 막의 표면 흡수성 특성

실란 개질로 인하여 막 표면의 소수화 특성을 파악하기 위하여 접촉각 측정결과를 Fig. 9에 나타내었다. 상용막인 SWC-1의 접촉각은 52°로 친수성을 띠고 있음을 알 수 있다. METES로 개질한 막의 경우 농도가

Element	METES 2.0 wt%		OCTES 2.0 wt%	
	wt%	At%	wt%	At%
C	63.88	72.08	71.76	80.10
O	18.90	16.01	17.28	14.48
Na	1.16	0.95	5.39	3.14
Si	0.9	0.44	0.38	0.18
S	0.55	0.23	1.26	0.53
Cl	0.74	0.28	3.24	1.22

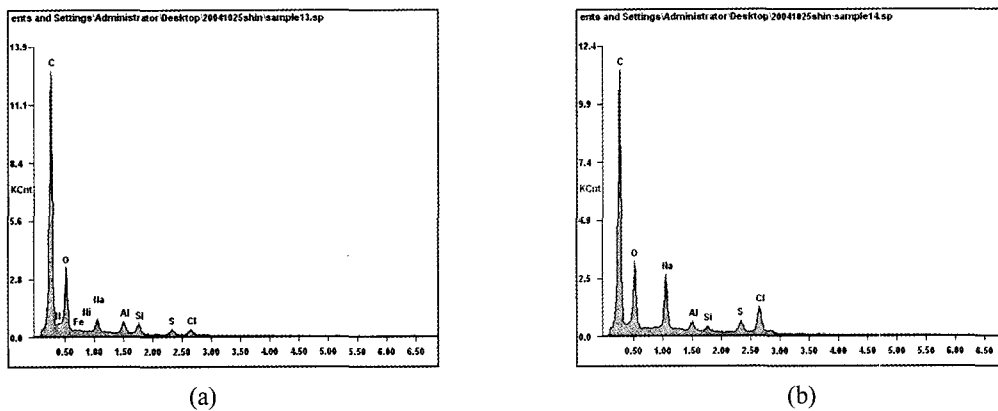


Fig. 8. The element analysis of modified membrane after performance test (12 hr): (a) METES 2.0 wt%, (b) OCTES 2.0 wt%.

1.0 wt%일 때 접촉각이 40°로 오히려 개질 전보다 더 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 개질 과정 중 막 건조 시 표면 손상을 방지하기 위해 propylene glycol로 표면의 습윤성을 높이는 과정과 에칭 과정으로 막 표면이 오히려 더 친수성을 갖게 되기 때문이다. METES 1.0 wt%로 개질 한 경우 내염소성 향상을 위한 표면 코팅이 안 된 것으로 볼 수 있다. 1.5, 2.0 wt% 일 때 도 각각 53°, 55°로 개질 전보다 개질 효과가 거의 없는 것으로 사료된다.

OCTES로 개질한 막의 접촉각은 실란의 농도가 높아질수록 접촉각이 높아지는 경향을 보임을 알 수 있다. OCTES로 개질한 경우 1.0 wt% 일 때는 70°, 1.5 wt% 일 때는 94°, 2.0 wt% 일 때는 110°로 1.5 wt% 일 때부터 소수성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 알킬 체인 길이가 짧은 METES 보다 알킬체인의 길이가 긴 OCTES에 의해 더 조밀하게 코팅 되어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 방향족 폴리아미드 역삼투 복합막에 알킬실란 화합물을 안정적으로 정착시켜 내염소성이 향상된 복합막을 제조하는 방법에 관하여 조사하였다. 내염소성을 갖는 관능기로 실란 구조를 기본 골격으로 하며 알킬 관능기를 갖는 화합물을 2차 막막 코팅재로 선정하여 sol-gel법을 통하여 역삼투막을 표면개질 하였으며 이 막에 대한 내염소성과 투과성능을 비교하였다.

표면분석 결과 개질 후 막의 조도변화는 증가하였고, OCTES로 개질한 경우에는 막 표면의 소수성이 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 코팅한 막의 내염소성을 평가하기 위해 공급수로 NaCl과 고농도의 NaOCl을 첨가한 혼합용액을 사용하여 염제거율과 수투과도의 변화를 측정한 결과 긴 알킬 체인을 갖는 실란(OCTES)이 정착된 막의 경우 일반 폴리아미드 역삼투막 또는 짧은 알킬 체인을 갖는 실란(METES)에 비해 내염소성이 크게 향상됨을 볼 수 있었다. 특히, 표면분석을 통하여 OCTES 코팅막과 METES 또는 상용막과의 내염소성 차이를 설명하고자 하였다. EDX 원소분석을 통하여 실란 화합물 둘 다 폴리아미드상에 안정적으로 고정되었음을 볼 수 있었으나 표면 조도나 접촉각 분석에서는 긴 알킬 체인을 가진 OCTES가 흡수성에 큰 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발 사업인 수자원의 지속적 확보기술개발 사업단의 연구비 지원(과제번호 4-4-2)에 의한 과제로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Chapman and Hall Pub., USA (1992).
2. J. E. Cadotte, "Reverse osmosis membrane", U. S. Patent, 4,259,183 (1981).
3. Y. T. Lee and N. W. Kim, "Reverse Osmosis Membrane with High Salt Rejection for Seawater Desalination." *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15(4)**, 466 (2004).
4. R. Singh and Rajindar, "Polyamide polymer solution behavior under chlorination conditions", *J. Mem. Sci.*, **88**, 285 (1994).
5. R. Singh, "Characteristics of a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", *Desalination*, **95**, 27 (1994).
6. S. H. Jang, "Organic-Inorganic Hybrid Materials : Sol-Gel Derived Coatings", *Polymer Sci. Tech.*, **12(5)**, (2001).
7. M. Kurihara, T. Uemura, Y. Himeshima, K. Ueno, and R. Bairinji, "Development of crosslinked aromatic polyamide composite reverse osmosis membrane", *J. Chem. Soc. Jpn.*, **2**, 97 (1994).
8. J. Glater, S. K. Hong, and M. Elimelech, "The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", *Desalination*, **95**, 325 (1994).
9. R. Singh, "Characteristics of a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", *Desalination*, **95**, 27-37 (1994).
10. Julius Glater, Seung-Kwan Hong, and Menachem Elimelech, "The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", *Desalination*, **95**, 325 (1994).
11. Y. G. Kim, N. W. Kim, and Y. T. Lee, "A study on Chlorine Resistance Improvement of Reverse

- Osmosis Membrane by Surface Modification”, *Mem. J.*, **15(4)**, 320 (2005).
12. S. Belfer, Y. Purinson, R. Fainshtein, Y. Radchenko, and O. Kedem, “Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes”, *J. Mem. Sci.*, **139**, 175 (1998).
 13. V. Freger., J. Gilron, and S. Belfer. “TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study”, *J. Mem. Sci.*, **209**, 283 (2002).
 14. M. Kurihara, T. Uemura, Y. Himeshima, K. Ueno, and R. Bairinji, “Development of crosslinked aromatic polyamide composite reverse osmosis membrane”, *J. Chem. Soc. Jpn.* **2**, 97 (1994).
 15. Y. G. Kim, N. W. Kim, and Y. T. Lee, “Interpretation of Permeation Characteristics and Membrane Transport Models Through Polyamide Reverse Osmosis Membrane”, *Mem. J.*, **14(1)**, 75, (2004).
 16. W. S. Yun, “Scanning Probe Microscopy and Polymer”, *Polymer Sci. Tech.*, **15(3)**, 363 (2004).
 17. K. J. Ihn, “Study of Polymeric Materials Using AFM”, *Polymer Sci. Tech.*, **7(3)**, 332 (1996).
 18. Wiesendanger, R., Guntherodt, H.-J, Springer, Wiesendanger, R., Guntherodt, H.-J, and Baumeister, W. “Scanning Tunneling Microscopy II”, Springer-Berlag, Berlin (1993).