멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 18, No. 3 September, 2008, 206-213

SMMs을 이용한 고분자막의 표면개질과 이의 투과증발분리 연구

이 병 성·김 대 훈·이 보 성·윤 석 원*·임 현 수*·문 고 영**·남 상 용***·변 홍 식****·임 지 원†

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과, *한국전력공사 전력연구원, **LG화학기술연구원 산업재연구소,
***경상대학교 신소재공학과 공학연구원 아이큐브사업단, ****계명대학교 화학시스템공학과
(2008년 8월 29일 접수, 2008년 9월 16일 채택)

Surface Modification of Poly(vinylidene fluoride) Membranes using Surface Modifying Macromolecules (SMMs) and Their Application to Pervaporation Separation

Byung Seong Lee, Dae Hoon Kim, Bo Sung Lee, Seok Won Yoon*, Hyeon Soo Im*, Go Young Moon, Sang Yong Nam***, Hong Sik Byun****, and Ji Won Rhim†**

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea
*Korea Electric Power Reserch Institute, Daejeon 305-380, Korea
**Industrial Materials, Research Park, LG Chem. Ltd., Science Town, Daejeon 305-380, Korea
***School of Nano and Advanced Materials Engineering, i-Cube Center, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
****Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received August 29, 2008, Accepted September 16, 2008)

요 약: 폴리비닐리덴풀루오라이드(Poly vinylidene fluoride, PVDF) 막을 고분자(Surface Modifying Macromolecules, SMM) 첨가제를 사용하여 표면 개질 하였다. 표면 개질된 PVDF 막의 제조는 0에서부터 2 wt%까지 SMM의 다양한 농도로 제조되었으며, 사용된 SMM으로써는 Zonyl BA-L을 이용하였다. 제조된 막을 이용하여 주사 전자 현미경법(SEM)과 접촉각 측정(Contact angle)을 하였고, 투과증발(Pervaporation)공정을 이용하여 물-에탄올 계의 분리실험을 통해 특성 평가를 하였다. 그 결과 SEM image를 통하여 SMM이 PVDF막 표면에 층을 형성하였음을 알 수 있었고, 접촉각은 기존의 PVDF 막 보다 SMM을 2 wt% 첨가 하였을 때 8° 증가한 것으로 보아 소수성이 증가한 것을 알 수 있었다. 또한 물-에탄올 계에 대한 투과증발 실험은 다양한 조업온도별(50, 60, 70°C)로 수행하였으며, Zonyl의 함량이 PVDF 대비 1, 2 wt% 함유된 막을 사용하였으며 원액의 조성은 무게비로 물 10, 20, 50, 100%에 대하여 조사하였다. 물 : 에탄올 = 10 : 90 조성, 조업온도 50°C에서 선택도 287과 투과도 5.3 g/m^{2}hr를 PVDF/2 wt% Zonyl BA-L 막이 보여주었다.

Abstract: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane surfaces were modified using surface modifying macromolecules (SMMs). The Zonyl BA-L as SMM was used and the various PVDF membranes containing 0 to 2 wt% SMM were prepared. The resulting membranes were characterized through SEM, contact angle measurements and pervaporation separation of water-ethanol system. SMM layers were created in the surface regions of PVDF membranes by SEM images and the contact angles were increased more than untreated PVDF membranes. The pervaporation was carried out at 50, 60 and 70°C, and the PVDF membranes containing 1 and 2 wt% SMM were used for 10, 20, 50 wt% water in the binary water/ethanol mixtures and pure water. PVDF/2 wt% Zonyl BA-L membrane showed the permeability 5.3 g/m^{2}hr and separation factor 287 at 50°C for water : ethanol = 10 : 90 solution.

Keywords: *pervaporation, contact angle, water-ethanol mixture, poly vinylidene fluoride (PVDF), surface modifying macromolecules (SMM), zonyl BA-L*

†주저자(e-mail : jwrhim@hnu.kr)

1. 서 론

투과증발(Pervaporation)이란 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로서 비 다공성 선택 투과막을 이용하여 공비혼합물이나 이성질체를 분리하는 막 분리 기술이다. 즉, 막을 사용하여 한쪽(공급측)에 혼합용액을 넣고 다른 한쪽(투과측)에 감압하거나 건조 공기 등을 흐르게 함으로써 투과 성분의 증기압을 낮게 유지하여 막 내의 투과 속도의 차에 의해 분리하는 방법이다.

투과증발은 정밀여과, 한외여과 등의 다른 막 분리와 달리 화학 친화도 즉, 막 소재 물질과 분리 대상 유기물 사이의 상호작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물 중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비 다공성 고분자 복합막이 사용된다. 투과증발 막의 투과 구동력은 투과 성분의 부분 증기압차이며, 이 구동력을 높이고 계속 유지시키기 위해서 공급측에는 고온 유지를 위한 열교환기, 투과측에는 부분압을 낮추어 주기 위하여 감압에 의한 증기 상으로의 전환을 이루게 하고 이를 다시 응축하여 연속 투과가 일어날 수 있게 된다.

막 분리는 막 소재의 화학적 특성과 물리 구조 모두의 지배를 받는다. 막 표면은 복합 박막의 두 다양한 폴리머 소재 즉, 선택성과 플럭스를 통치하는 얇은 표면층의 만들어진 두개의 특징적인 층과 다공성인 후판층을 일반적으로 포함하고, 기계적 강도를 제공하는 복합 박막의 구조에 의해 명시된 것처럼, 피막 성능에서 중요한 역할을 한다[1]. 소수성 막 표면은 수용액의 분리에서 유기적 선택성의 경향이 있다는 것 또한 알려져 있다[2-4]. 표면 개질을 위한 수많은 방법으로 코팅, 접목, 표면 처리, 기타 등등 제안 되었다[5-8]. 하지만 이러한 방법들은 막의 생산 단계의 단가 증가의 단점을 가지고 있어 추가적인 공정 없이 폴리머 용액에 표면개질을 가능케 하는 성분을 함께 함유 할 수 있는 단순하면서 효과적인 공정이 필요하다[9]. 이러한 문제의 해결 방안으로 폴리머의 "surface segregation"의 원리를 이용하여 기본 폴리머에 surface modifying macromolecules (SMMs)를 혼합하는 방법에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. surface segregation은 폴리머를 혼합할 때 열역학적인 불친화성으로 인해 폴리머들이 서로 안 섞이는 경우가 발생하는데, 만약 공기와 평형을 이룬 폴리머의 경우, 폴리머는 더 낮은 표면에너지(hydrophobic)를 갖게 되어 공기와 접촉하는 폴리머는 농축되어지게 되고 그리하여 표면장력 또한 낮아지게 된다. 그러므로 더 낮은 표면 장력을 가진 폴리머의 표면에서 최초의 흡착(adsorption)이 발생하게 되는 것을 나타낸다[10]. 폴리머에 SMMs을 혼합하기 위해 수많은 폴리머들이 사용되어 왔으나 최근에는 소량의 silicon이나 fluorine을 함유한(5 wt% 미만) 폴리머를 surface segregation에 이용하고 있는 추세이다[11-17].

Pham.[18], Ho.[19] 등은 surface segregation의 원리를 이용하여 fluorine을 함유한 SMM를 합성하여 polyethersulfone (PES)와 혼합하여 조밀하면서 균일한 비대칭성막을 제조한바 있으며, SMM을 도입됨으로써 membrane의 oil/water에 의해 발생되어지는 fouling 현상이 감소하게 되어 진다고 보고한바 있다[20,21].

PVDF 막은 불소를 함유한 소수성 폴리머로 PES보다는 높은 소수성을 가지고 있으며, polypropylene (PP), polytetrafluoroethylene (PTFE)보다는 낮은 소수성을 나타낸다[22]. 또한, process-ability, chemical resistance, well-controlled porosity 그리고 thermal property를 가지고 있어 Microfiltration (MF), Ultrafiltration (UF) 공정을 통해 wastewater treatment, biomedical technology 등에 이용되고 있다. 하지만 PVDF 막은 투과증발 공정 등에 적용 시 fouling 등과 같은 한계를 가지고 있다. 이에 SMM의 도입에 따른 막의 특성을 증대 시킬 수 있을 것이라 예상된다.

이번 연구에서는 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)막을 이용하여 SMM을 도입하여 소수성을 증가시키는데 중점을 두었다. 소수성이 증가하였는가를 접촉각 측정과 투과증발 실험을 통해 살펴보았다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시약

분자량이 440,000 Polyvinylidene fluoride (PVDF) (Kynar 760)는 Arkema사(Korea)로부터 구입하였다. SMM으로 쓰이는 Zonyl BA-L (Mn ~443)와 PVDF의 용매로써 Dimethylacetamide (DMAc)는 Sigma-Aldrich (USA)사로부터 특급시약을 구입하여 사용하였다.

2.2. 막 제조

10 wt% PVDF 용액을 제조하기 위해서 powder형인 PVDF를 DMAc에 최소한 6시간, 60°C에서 교반하였다. 그리고 나서 균일한 용액을 형성하기 위해 적어도 4시간, 60°C에서 Zonyl BA-L 함량을 1, 2 wt%까지 변화

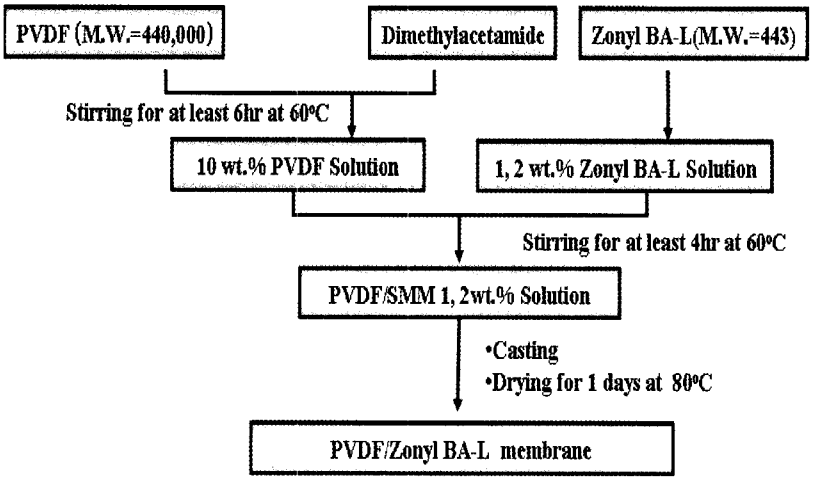

Fig. 1. Preparation process of PVDF/Zonyl BA-L membrane.

시키면서 제조하였다. 이후 Gardner knife를 이용하여 유리에 도포한 후, 항온 강제순환건조기를 이용하여 80°C에서 하루 동안 건조시켰다. 막의 두께는 25~30 μm의 막을 제조 하였다.

2.3. Contact angle (접촉각) 및 Scanning Electron Microscope (SEM)

접촉각의 측정 장치는 Rame-hart, Inc model 100-00-115 (USA)를 사용하였다. PVDF막과 Zonyl BA-L가 1, 2 wt% 첨가된 PVDF막을 유리판에 고정시킨 후 제조된 막 위에 초순수를 2 μL를 이용하여 떨어뜨리고 5초 안에 양쪽의 접촉각을 측정하였다.

모든 결과는 5회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다. 또한 Zonyl BA-L함량에 따른 PVDF막의 표면 및 단면의 형태를 관찰하기 위해서 SEM image를 통하여 확인하였다. 측정 장비는 S-3000N (Hitachi, Japan)을 사용하였고, 시료막을 일정하게 자른 후 진공오븐에서 수분을 충분히 제거하고 백금(Pt)코팅을 하여 측정하였다.

2.4. 투과증발실험(Pervaporation)

본 실험에 사용된 투과증발장치 개요도는 Fig. 2와 같다. 실험에 사용된 membrane cell은 두개의 stainless steel로 이루어져 있다(Fig. 3). 공급되는 혼합액은 micro-pump에 의해 cell의 중앙을 통해 좁은 통로를 빠른 속도로 흘러 cell의 가장자리에 있는 출구로 나가게 된다. 이때 공급혼합액은 막의 표면과 수평으로 높은 유속을 갖게 된다. 유효 막 면적은 19.6 cm^2이고 feed tank는 1 liter의 용량을 갖는다. 공급혼합물의 온도는 항온조에 의해 일정하게 유지되었고 permeate pressure는 Vacuum controller (OKANO WORKS, LTD)에 의해 일정하게 유지 되었다. 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 생성된 시료의 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 PORAPAK R column이 장착된 기체크로마토그래피(680D Young Lin Instruments Inc.)를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로 부터 투과도(flux) (J)와 유기용매에 대한 물의 선택도(α)를 계산하였다.

$$J = \frac{Q}{A \times t}$$

$$\alpha_{W/EtOH} = \frac{Y_{water} / Y_{EtOH}}{X_{water} / X_{EtOH}}$$

여기서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적 그리고 t는 분리시간을 나타내고 있으며, X와 Y는 각각 공급액과 투과액의 무게분율을 나타낸다[23,24].

3. 실험 결과

3.1. Contact Angle (θ) Measurement

고체 표면이 물을 튕긴다든가 물에 잘 젖는 현상은 고분자 재료뿐만 아니라 금속과 세라믹에 있어서도 표면의 성질을 나타내는 하나의 가늠으로 매우 중시되고 있다. 물에 의한 젖음을 정량적으로 사용하는 것이 접

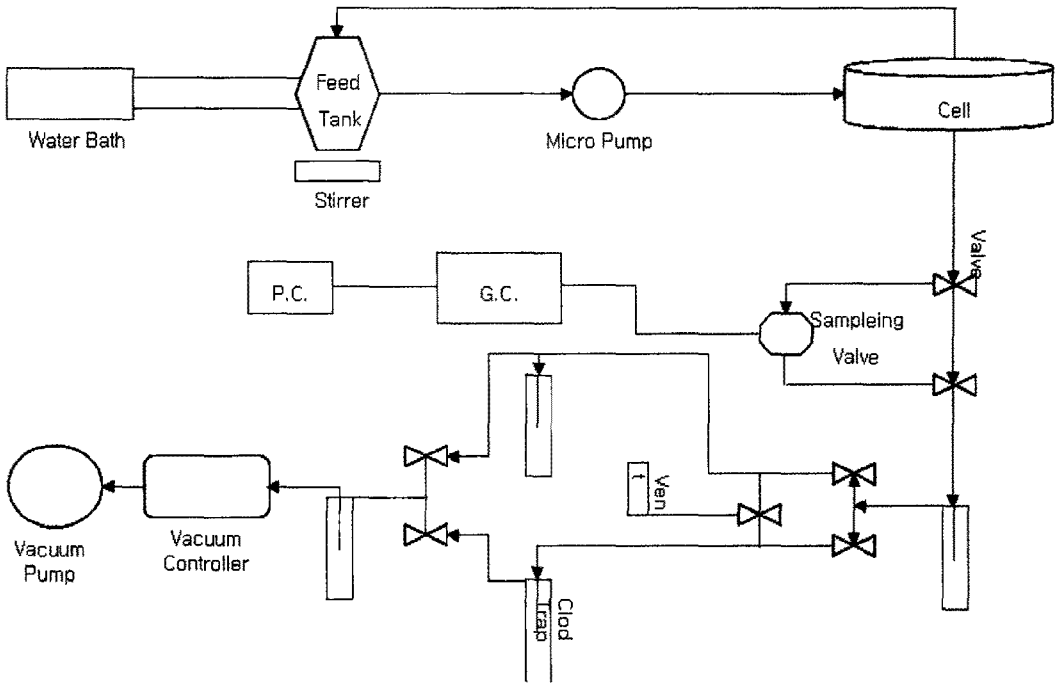

Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

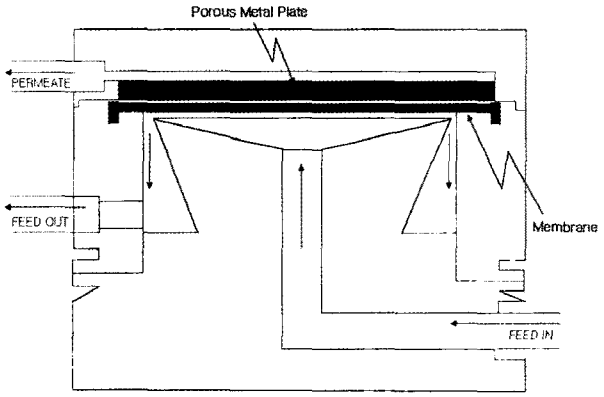

Fig. 3. The sectional view of pervaporation cell used in this study.

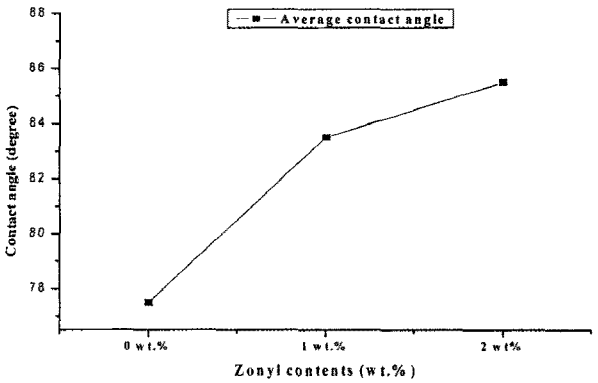

Fig. 4. Contact angle of PVDF/ 0, 1, 2 wt% Zonyl BA-L membrane.

촉각(Contact angle)이다. 10 wt% PVDF막 및 Zonyl BA-L를 1, 2 wt% 첨가 하였을 때 막의 접촉각을 측정하였다.

접촉각을 통해 고분자 표면의 특성을 알 수 있는데 접촉각이 작을수록 고분자가 친수성을 나타내고 접촉각이 클수록 소수성을 나타낸다. 본 실험에서는 PVDF 용액에 Zonyl BA-L의 함량에 따른 영향을 관찰하기 위해서 0~2 wt%까지 변화를 주면서 PVDF막을 표면 개질 하였다. Fig. 4는 Zonyl BA-L의 함량에 따른 접촉각을 나타낸다.

Matsuura 등은 Zonyl BA-L의 -F기가 PVDF의 표면으로 이동함으로써 PVDF막의 표면을 더욱 소수성으로 변화 시킨다는 것을 보고 해 왔다[25].

10 wt% PVDF막의 접촉각은 평균 77.5°를 나타냈다. Zonyl BA-L가 1, 2 wt% 첨가 되었을 때 83.5°, 85.5°로 증가 되었다. 이로써 Zonyl BA-L가 첨가 될수록 소수성이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. SEM Image

SEM image는 막이 제조된 후 air-side면을 나타내었다. Zonyl에 의한 표면 개질 전후 pore size와 nodule size 변화를 관찰하기 위하여 SEM을 실시하였다. Zonyl

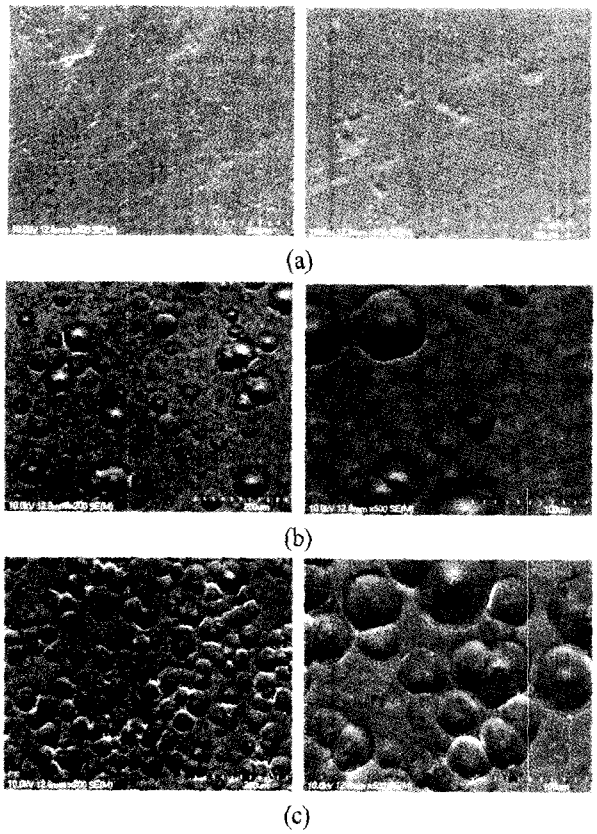

Fig. 5. SEM images of PVDF/Zonyl BA-L membrane as a function of various Zonyl BA-L contents ; (a) 0 wt% Zonyl BA-L, (b) 1 wt% Zonyl BA-L, (c) 2 wt% Zonyl BA-L.

함량의 증가는 nodule size 분포의 증가를 가져왔다.

증류공정을 거치면서 막의 표면으로 이동한 Zonyl macromolecule들이 증가하면서 2 wt%의 Zonyl의 경우에서는 PVDF막의 표면과는 완전히 다른 모습을 볼 수 있었다. Fig. 5는 Zonyl BA-L 함량별 PVDF/Zonyl BA-L막의 ×200과 ×500의 확대 SEM image이다.

3.3. 순수 물 투과 테스트(Pure Water Permeation Test)

Fig. 6은 PVDF막과 표면 개질된 PVDF막의 순수 물 투과율을 보여준다.

Zonyl BA-L의 1 wt% 첨가는 물 투과도의 감소로 이어졌고, 연속적인 첨가는 이후에 완만한 감소를 보여주었다. 그림에서 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 투과도도 증가 한다는 것을 알 수 있다. 조업온도의 증가 시 투과도의 증가는 자유부피가 증가함에 따라 기인하는 것으로 사료된다. 투과량은 10 wt% PVDF막이 조업온도 70°C에서 최대로써 48 g/m^{2}hr를 나타내었고 2

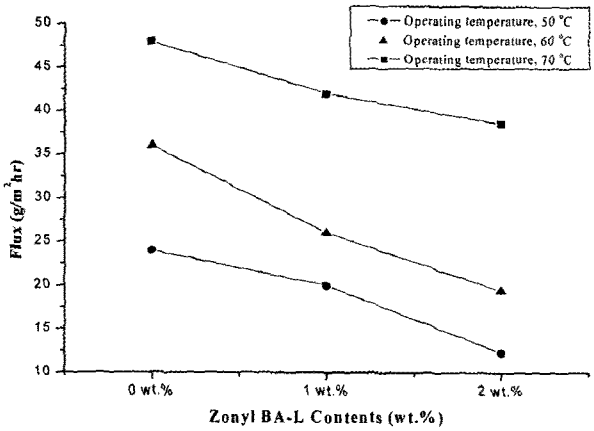

Fig. 6. Pure water permeation with Zonyl BA-L contents ; operating temperature - (●) 50°C, (▲) 60°C, (■) 70°C.

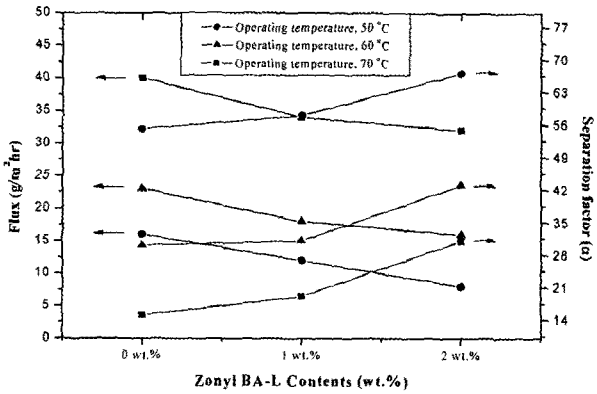

Fig. 7. Flux and separation factor of PVDF/Zonyl BA-L (0, 1, 2 wt%) membrane against various operating temperatures for water : EtOH = 50 : 50 solution.

wt% Zonyl BA-L를 첨가하였을 때 조업온도 50°C에서 최소로써 12.3 g/m^{2}hr를 나타내었다. 이로써 순수 물 투과도는 조업온도가 증가 할수록 증가하는 것으로 보아 온도에 의존하는 것으로 사료 되었으며 Zonyl BA-L의 함량이 증가 할수록 감소한다는 것을 살펴 볼 수 있었다.

3.4. 투과증발에 의한 물-에탄올 혼합물의 분리

Fig. 7은 제조된 PVDF (10 wt%) 막에 Zonyl BA-L의 함량을 1, 2 wt% 변화시키면서 50°C, 60°C, 70°C에서 물-에탄올 용액 50/50에 대하여 투과증발 실험을 수행하였고, 이를 투과도 및 선택도로 나타내었다. 그림에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 투과도의 증가 및 선택도의 감소를 알 수 있다. 조업온도의 증가 시 투과도의 증가는 자유부피가 증가함에 따라 기인하는 것으로 사료된다. 투과량은 제조된 10 wt% PVDF막이 조업온도 70°C에서 최대로써 40 g/m^{2}hr를 나타내었고 반면에

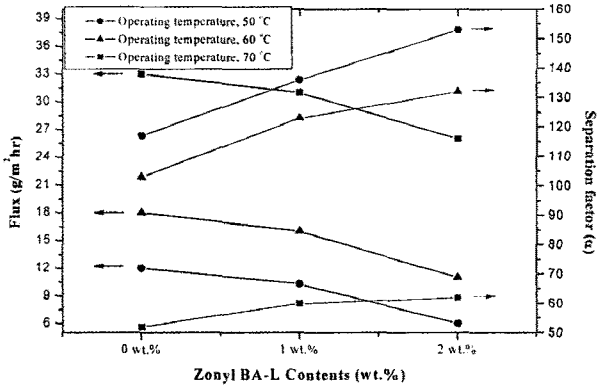

Fig. 8. Flux and separation factor of PVDF/Zonyl BA-L (0, 1, 2 wt%) membrane against various operating temperatures for water : EtOH = 20 : 80 solution.

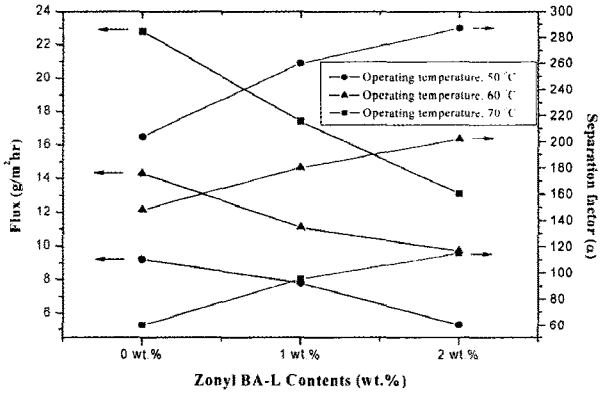

Fig. 9. Flux and separation factor of PVDF/Zonyl BA-L (0, 1, 2 wt%) membrane against various operating temperatures for water : EtOH = 10 : 90 solution.

선택도는 2 wt% Zonyl BA-L가 첨가된 막으로서 조업온도 50°C에서 67로 최대값을 얻었다.

Fig. 8와 Fig. 9은 Zonyl BA-L를 첨가량별로 제조한 막에 대하여 조업온도 50, 60, 70°C에서 물-에탄올 용액 20/80, 10/90에 대하여 투과증발 실험을 수행한 결과를 보여주고 있다. 각 용액별로 차이는 있으나 Zonyl BA-L가 첨가될수록 앞의 그림의 결과와 마찬가지로 투과도의 감소를 보여주고 있고 반면에 선택도는 증가함을 나타내고 있다. 특히, 물 : 에탄올 = 50 : 50 용액에서 선택도는 55에서 67까지 미세하게 증가하였는데, 10/90 용액에서는 204에서 287까지 급격히 선택도가 증가하는 것을 살펴볼 수 있었다. 이로써 Zonyl BA-L 함량의 변화는 투과도보다는 선택도에 영향을 더욱 미친다는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

본 연구는 10 wt% PVDF에 Zonyl BA-L의 함량에 따른 제조된 막을 이용한 물-에탄올 혼합액의 분리특성을 투과증발을 통하여 알아보았다.

1) PVDF막은 SMM에 의해서 표면 개질하였고, 결과막에 대해 SEM, 접촉각측정, 투과증발실험을 통하여 변화를 살펴보았다.

2) PVDF막의 접촉각은 SMM의 농도를 증가시키는 것과 함께 두드러지게 증가하였다. 이것은 SEM image에서 보면 알 수 있듯이 SMM이 PVDF막 표면으로 이동함으로써 소수성을 증가 시킨 것이라 할 수 있다.

3) 물-에탄올 혼합물에서 에탄올의 함량이 증가할수록 투과도는 감소하고, 선택도는 증가하였다. 특히, 물 : 에탄올 = 50 : 50 용액에서 선택도는 55에서 67까지 미세하게 증가하였는데, 10/90 용액에서는 204에서 287까지 급격히 선택도가 증가하는 것을 살펴볼 수 있었다. 이로써 Zonyl BA-L 함량의 변화는 투과도보다는 선택도에 영향을 더욱 미친다는 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. E. Suk, G. Chowdhury, T. Matsuura, R. M. Narbaitz, P. Santerre, G. Pleizier, and Y. Deslandes, "Study on the kinetics of surface migration of surface modifying macromolecules in membrane preparation", *Macromolecules*, **35**, 3017 (2002).
2. A. C. M. Franken, J. A. M. Nolten, M. H. V. Mulder, D. Bargeman, and C. A. Smolders, "Wetting criteria for the applicability of membrane distillation", *J. Membr., Sci.*, **33**, 315 (1987).
3. R. Y. M. Huang, Ed.; Pervaporation Membrane Separation Processes; Elsevier: New York (1991).
4. V. A. Pham, J. P. Santerre, T. Matsuura, and R. M. Narbaitz, "Application of surface modifying macromolecules in polyethersulfone membrane: Influence on PES surface chemistry and physical

properties", *J. Appli. Polym. Sci.*, **73**, 1363 (1999).
5. D. S. Wavhal and E. R. Fisher, "Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization", *J. Membr. Sci.*, **209**, 255 (2002).
6. B. Kaeselev, P. Kingshott, and G. Jonsson, "Influence of the surface structure on the filtration performance of UV-modified PES membranes", *Desalination*, **146**, 265 (2002).
7. A. V. R. Reddy, D. J. Mohan, A. Bhattacharya, V. J. Shah, and P. K. Ghosh, "Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer. I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties", *J. Membr. Sci.*, **214**, 211 (2003).
8. L. Zhang, G. Chowdhury, C. Feng, T. Matsuura, and R. Narbaitz, "Effect of surface-modifying macromolecules and membrane morphology on fouling of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3132 (2003).
9. M. Khayet, "Membrane surface modification and characterization by X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle measurements", *Applied Surface Sci.*, **238**, 269-272 (2004).
10. J. J. Schmidt, J. A. Gardella Jr., and L. Salvati Jr., "Surface studies of polymer blends. 2. An ESCA and IR study of poly(methyl methacrylate)/poly (vinyl chloride) homopolymer blends", *Macromolecules*, **22**, 4489 (1989).
11. D. R. Iyengar, S. M. Perutz, C. Dai, C. K. Ober, and E. J. Kramer, "Surface segregation studies of fluorine-containing diblock copolymers", *Macromolecules* **29**, 1229 (1996).
12. S. Affrossman, P. Bertrand, M. Harshorne, T. Kiff, D. Leonard, R. A. Pethrick, and R. W. Richards, "Surface segregation in blends of polystyrene and perfluorohexane double end capped polystyrene studied by static SIMS, ISS, and XPS", *Macromolecules* **29**, 5432 (1996).
13. W. Chen and T. J. McCarthy, "Adsorption/migration of a perfluorohexylated fullerence from the bulk to the polymer/air interface", *Macromolecules*, **32**, 2342 (1999).
14. W. K. Lee, I. Losito, J. A. Gardella Jr., and W. L. Hicks Jr., "Synthesis and surface properties of fluorocarbon end-capped biodegradable polyesters", *Macromolecules*, **34**, 3000 (2001).
15. J. Chen and J. A. Gardella Jr., "Solvent effects on the surface composition of poly(dimethylsiloxane)-co-polystyrene/polystyrene blends", *Macromolecules*, **31**, 9328 (1998).
16. D. Zhang, D. H. Gracias, R. Ward, M. Gauckler, Y. Tian, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, "Surface studies of polymer blends by sum frequency vibrational spectroscopy, atomic force microscopy, and contact angle goniometry", *J. Phys. Chem.*, B **102**, 6225 (1998).
17. H. Lee and L. A. Archer, "Functionalizing polymer surfaces by field-induced migration of copolymer additives. I. Role of surface energy gradients.", *Macromolecules*, **34**, 4572 (2001).
18. V. A. Pham, J. P. Santerre, T. Matsuura, and R. M. Narbaitz, "Application of surface modifying macromolecules in polyethersulfone membranes: influence on PES surface chemistry and physical properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1363 (1999).
19. J. Y. Ho, T. Matsuura, and J. P. Santerre, "The effect of fluorinated surface modifying macromolecules on the surface morphology of polyethersulfone membranes", *J. Biomater. Sci. Polym.*, Ed. **11**, 1085 (2000).
20. A. Hamza, V. A. Pham, T. Matsuura, and J. P. Santerre, "Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications", *J. Membr. Sci.*, **131**, 217 (1997).
21. L. Zhang, G. Chowdhury, C. Feng, T. Matsuura, and R. Narbaitz, "Effect of surface-modifying macromolecules and membrane morphology on fouling of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3132 (2003).
22. M. Khayet and T. Matsuura, "Surface modification of membranes for the separation of volatile

organic compounds from water by pervaporation", *Desalination*, **148**, 31-37 (2002).

23. J. W. Rhim, C. K. Yeom, and S. W. Kim, "Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfosuccinic acid its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717-1723 (1998).
24. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-Methanol mixtures using crosslinked PVA membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699-1707 (2000).
25. D. E. Suk, T. Matsuura, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Synthesis of a new type of surface modifying macromolecules (nSMM) and characterization and testing of nSMM blended membranes for membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **277**, 177 (2006).