

소수성 다공성 평막의 표면 친수화를 통한 막성능 향상

김백암 · 이학민 · 이보성 · 김성표 · 정성일 · 임지원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 나노생명화학공학과

(2011년 3월 2일 접수, 2011년 4월 18일 수정, 2011년 4월 22일 채택)

Enhancement of Membrane Performance through Surface Hydrophilization of Hydrophobic Porous Flat-sheet Membranes

Baekahm Kim, Hakmin Lee, Boseong Lee, Sungpyo Kim, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University

461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

(Received March 2, 2011; Revised April 18, 2011; Accepted April 22, 2011)

초록: 소수성 막의 파울링 현상 개선, 젖음성 향상을 통한 투과도 증가 등을 위하여 poly(vinyl amine), poly(styrene sulfonic acid), poly(vinyl sulfonic acid), 그리고 poly(acrylamide-co-acrylic acid) 등의 다양한 흡착소재를 poly(ethylene (PE) 다공성막 표면에 흡착용액 농도, 흡착시간, 염의 종류, 이온세기 등을 변화시키면서 순수 투과도를 측정하였다. 일반적으로 흡착용액의 농도, 흡착시간, 그리고 이온세기가 증가하면 투과도는 초기에 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. Poly(vinyl sulfonic acid) 1000 ppm, Mg(NO₃)₂의 이온세기 0.1, 그리고 흡착시간 150초 조건에서 순수 투과도가 35% 향상된 375 L/m²h(LMH)를 얻었으며, poly(styrene sulfonic acid) 1000 ppm, NaCl의 이온세기 0.1과 0.2, 그리고 흡착시간 60초에서 각각 50%(411 LMH), 35%(374 LMH)의 순수 투과도 증가율을 보였다.

Abstract: In order to enhance water permeability through the improvement of fouling phenomena and wettability of hydrophobic porous membranes, various adsorption materials, i.e., poly(vinyl amine), poly(styrene sulfonic acid), poly(vinyl sulfonic acid), and poly(acrylamide-co-acrylic acid) were adsorbed onto the surface of polyethylene (PE) porous membrane. The concentration of adsorption solutions, adsorption time, the sort of salts and their ionic strength were varied, and the pure water permeability of their resulting adsorbed membranes was measured. In general, water permeability increased with an initial increase in the concentration of adsorption solution, adsorption time, and ionic strength and then decreased with a further increase. The pure water permeability of 375 L/m²h(LMH), 35% enhancement, was obtained at a condition of poly(vinyl sulfonic acid) 1000 ppm, Mg(NO₃)₂ ionic strength(IS) 0.1, and adsorption time 150 sec, while the 50% (411 LMH) and 35% (374 LMH) enhancements were obtained at conditions of poly(styrene sulfonic acid) 1000 ppm, adsorption time 60 sec, and NaCl IS 0.1 and 0.2, respectively.

Keywords: poly(vinyl amine), poly(styrene sulfonic acid), poly(vinyl sulfonic acid), surface adsorption, ionic strength, hydrophilization.

서 론

일반적으로 단백질과 같은 천연고분자는 소수성 표면에 쉽게 흡착되어지는 것으로 알려져 있다. 소수성 표면에의 흡착은 막분리 공정에서 단점이라 불리우는 파울링(fouling) 현상으로서 비가역적이기도 하는데 이를 개선하기 위해 소수성 다공성막 표면에 친수성기를 도입하여 막수명의 연장, 젖음성 증가에 의한 초기 투과도의 용이성 등의 효과를 확보할 필요가 있다. 소수성 고분자막 소재의 낮은 표면장력은 접촉, 젖음, 덮음(spreading) 등이 요구되어질 때 문제가 되는데 이는 화학적 표면

개질,^{1,2} 반응성 기체방출처리(플라즈마, 코로나 등),³⁻⁷ 코팅,⁸⁻¹¹ 극성 단량체의 표면 그래프트 중합 등¹² 이용하여 극성 기능성기를 도입하여 표면에너지 증가시켜 해결할 수 있다.¹³

McCarthy 등은¹⁴ 다공성 막이 아닌 일반 필름에 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 소수성 표면인 fluorinated ethylene propylene(FEP), poly(ethylene terephthalate) (PET), poly(4-methyl-1-pentene) 및 4개의 실리콘 소재 표면에 흡착을 하였는데 코팅 후 접촉각은 40~68°, 그리고 코팅두께는 10~50 Å 정도라고 보고하고 있다. Akashi 등은¹⁵ 친수성 고분자인 PVA와 소수성 고분자인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)을 Quartz crystal microbalance(QCM)의 전극 위에 교대로 흡착시킨 후 QCM 분석과 접촉각 측정을 통하여 layer-by-

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwrhim@hnu.kr

layer의 다층 흡착을 확인하였다. 또한 PVA의 흡착을 Solvophobic 효과를¹⁶ 이용하여 흡착 수용액에 NaCl을 용해하여 흡착을 가속화시켰다. 이와 같이 교대로 흡착된 표면의 접촉각은 PVA가 흡착되었을 경우 약 45° 그리고 PMMA가 흡착되었을 경우 약 60°의 결과를 보여주고 있다.

Badiger 등은¹⁷ 다공성 정밀여과막 poly(vinylidene fluoride)에 0.5~20% 농도로 제조된 PVA 용액을 0.2 bar의 압력 하에서 투과시켜 흡착을 유도하였다. 이후 PVA가 흡착된 막은 순수투과시험, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), 접촉각 등의 분석을 통하여 확인하였다. PVA가 흡착된 막의 순수 투과도는 PVA 농도에 따라 약 3.5~4배의 투과도 향상을 보여주었다. Yang 등은¹⁸ PVA와 가교제인 glutaraldehyde(GA)가 용해되어 있는 용액에 dip-coating 방법을 이용하여 polypropylene(PP) 부직포 여과막의 표면을 친수화하고자 하였다. PVA로 친수화된 PP막은 XPS, FTIR 등을 이용하여 특성분석 하였는데, 특히 bovine serum albumin(BSA)을 이용한 표면 흡착 실험을 하여 50% 이상의 파울링 개선효과를 나타내었다. 또한 Feng 등은¹⁹ 다공성 PP 막표면의 친수화를 위하여 polyethylenimine (PEI)을 사용하였다. PP막을 플라즈마 처리 후 PEI 용액에 담근 후 p-xylene chloride 용액에 침적시켜 가교를 실시하였다. 친수화된 PP 막은 단백질 BSA와 lysozyme 등을 이용하여 파울링 향상 실험을 수행하였는데 현저히 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 이 외에도 다른 용도로서 Denizli 등은 PP 중공사막에 PVA를 코팅한 후 GA를 이용하여 가교하여 수용액 내의 Cd(II)를 제거하는데 이용하였다. PVA가 흡착되지 않은 PP막은 Cd(II) 이온 제거에 원액의 Cd(II) 농도 변화에 제거율이 거의 변함이 없으나 PVA가 흡착된 PP 중공사막은 현저한 Cd(II) 이온 제거에 기여하여 이 논문에서는 친수화보다는 특정 화합물의 제거에 응용되어지고 있다.

Rhim 등은²⁰ polysulfone, poly(vinylidene fluoride), polyethylene (PE) 등의 평막 표면에 poly(vinyl amine) (PVAm), poly(styrene sulfonic acid) (PSSA), poly(vinyl sulfonic acid) (PVSA) 등의 다양한 흡착소재를 흡착시간, 농도, 염의 종류, 이온세기 등의 변화를 접촉각, 흡착 전후의 무게변화, XPS, AFM 등을 통하여 흡착여부와 정도를 분석하였다. 일반적으로 흡착은 1~2분 사이에 60~70%의 흡착을 보였고, 이 시간 안에 1.5~4 mg/g polymer 정도가 흡착되어지는 것을 보여주고 있다.

본 논문에서는 Rhim의²⁰ dense 막에 대한 흡착 실험조건 및 결과를 토대로 한외여과막, 정밀여과막 등의 소수성 다공성 막의 파울링 현상 개선, 젖음성 향상을 통한 투과도 증가 등을 위하여 PVAm, PSSA, PVSA 그리고 poly(acrylamide-co-acrylic acid) (PAm-co-AA) 등의 다양한 흡착소재를 polyethylene(PE) 다공성막 표면에 농도, 흡착시간, 염의 종류, 이온세기 등을 변화시키면서 순수 투과도를 측정하였다.

실 험

실험재료. PSSA($M_w=70000$)는 Alfa Aesar사로부터 그리고

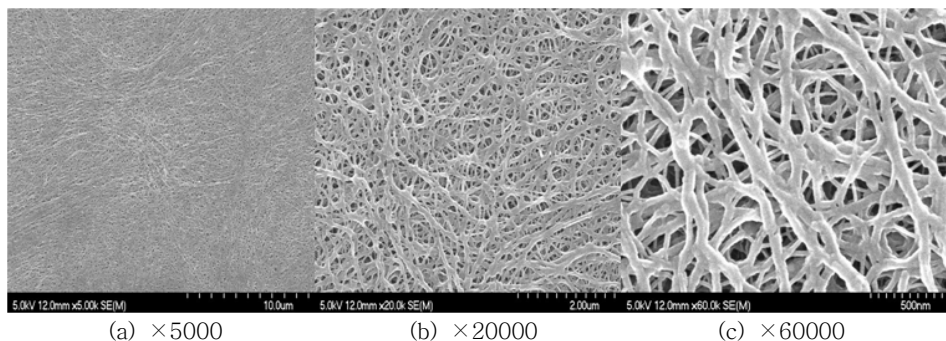


Figure 1. SEM images of polyethylene porous membranes.

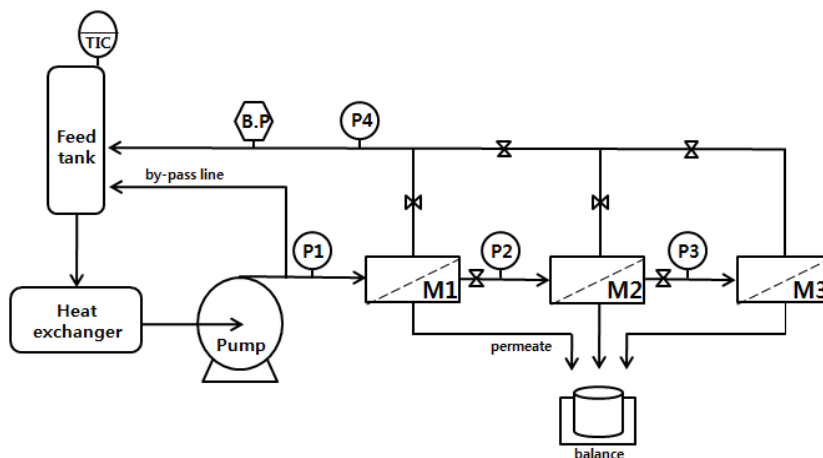


Figure 2. Experimental apparatus employed for the measurement of pure water permeability. P(1-4); pressure gauge, M(1-3); membrane cell, B.P.; back-pressure regulator, TIC; temperature indicator controller.

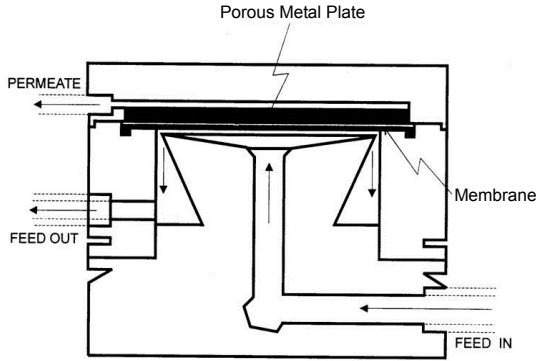


Figure 3. Schematic diagram of the membrane cell.

PVSA와 P(Am-co-AA) ($M_w=5000000$)는 Aldrich사로부터 각각 구입하였다. 또한 PVAm은 BASF사로부터 분자량 340000의 제품을 공급받았다. 사용되어진 다공성 평막은 EXXON Chemical-TONEN사의 PE막(PE, 기공도 51%, Gurley unit 100~300 sec/100 cc air)을 이용하였다. 사용된 초순수는 Younglin Instrument의 AquaMAX™를 사용하여 제조된 탈이온된 증류수를 이용하였다. 이상의 제품들은 더 이상의 정제 없이 사용하였다. Figure 1은 PE의 표면을 scanning electron microscope(SEM)으로 관찰한 것이고, SEM image에서 보여 지는 것과 같이 PE는 스펀지 형태로 이루어져 있으며 무수히 많은 기공을 관찰할 수 있다.

다공성 막표면의 흡착실험. 제조된 dense 막과 PE 다공성막 표면에 PSSA, PVSA, 그리고 PVAm 등을 흡착시키기 위하여 ‘Salting-out’ 효과를 이용하였다. 사용되어진 염은 NaCl과 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 이용하였다. 우선 적당량의 순수가 들어 있는 500 mL의 비이커에 흡착시키고자 하는 소재를 1000~3000 ppm 농도 범위 내에서 농도효과와 염의 농도를 각각의 염에 대한 이온세기(ionic strength)를 0.05~0.3까지 변경시키면서 PE막을 흡착용액에 원하는 시간만큼 담근 후 꺼내어 초순수에 여러 차례 세척한 후에 사용하였다.

순수 투과실험. Figures 2와 3은 본 연구에서 사용되어진 실험장치 및 멤브레인 셀에 대한 그림이다. 장치는 실험막을 3장까지 넣어 측정할 수 있도록 고안했으며, 고압 및 장시간 측정시 원액의 온도 상승 방지와 일정한 온도를 유지하기 위하여 열교환기를 설치했다.

투과실험은 일반적으로 막으로부터 투과되어 나오는 시점으로부터 30분 경과 후에 측정하였고, 이때 압력은 37 psig, 측정온도는 20 °C이었다. 사용된 막 셀의 구조를 Figure 3에 나타내었다. 원액은 아래의 중앙 입구로 들어와 막표면을 중앙에서 가장자리로 흐르면서 가장자리의 틈으로 빠져나가 농도분극현상과 파울링 현상을 최소화할 수 있게 설계되었다. 막의 유효단면적은 19.6 cm²이었다.

결과 및 토론

염석효과(salting-out effect)라 함은 염의 첨가에 의하여 수용액 상으로부터 유기용액 상을 분리하는 것이다. 유기분자와 물간에 작용되는 수소결합 등의 분자간 힘은 유기분자의 수화(hydration)에 의해 쉽게 깨지게 된다. 즉, 수용액 내에서의 유기분자의 용해도는 무기염의 첨가에 의해 바뀌어지는데 이때 비전해질 용해도는 염석효과 현상으로 인하여 염의 첨가에 의해 감소하게 된다.

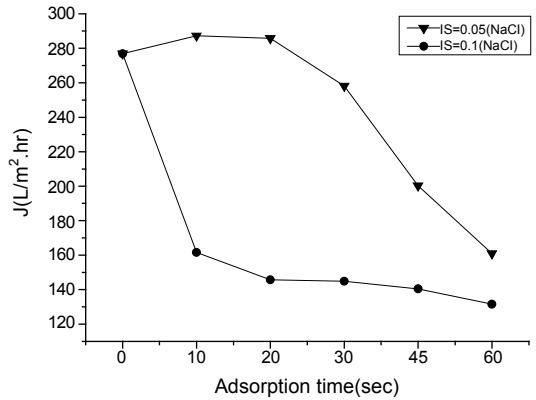


Figure 4. Effect of the ionic strength of NaCl and adsorption time in aqueous P(Am-co-AA) 1000 ppm solution on flux at room temperature.

따라서 염의 첨가량에 따라서 염석현상은 증가되어질 수 있는데 염의 첨가량은 다음과 같이 이온세기(ionic strength, IS)에 의해 지배받는다.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (1)$$

여기서, c_i 는 이온 i 의 몰랄(molality)농도, z_i 는 i 의 전하 그리고 Σ 은 용액 내 모든 이온들의 합을 의미한다.

이와 같이 염석현상에 의해 수용액 내에서 석출된 유기분자 또는 고분자는 소수성 표면에 쉽게 흡착되어진다.

Figure 4는 P(Am-co-AA) 1000 ppm에 대한 NaCl의 이온세기에 영향을 순수 투과도로 나타내었다. IS=0.05에서는 흡착시간 20초 경과 후에 투과도가 감소하고 있으며, IS=0.1에서는 흡착시간 10초에 이미 급격한 감소를 보여주고 있고 이후부터 완만한 감소를 나타내고 있다. IS=0.05에서는 이온세기가 그다지 크지 않아 초기 흡착시간에서는 염석효과 영향이 크지 않기 때문에 PE 막에 흡착하는 양이 크지 않은 관계로 약간의 친수화가 이루어져 투과도가 약간 상승한 것으로 볼 수 있다. 그러나 흡착시간 20초 후 투과도가 급격한 감소를 보이는 것은 석출된 P(Am-co-AA) 분자가 PE막의 기공을 막기 때문이라 여겨진다. 따라서 막표면에 친수화가 이루어져 상당한 투과도 상승을 기대하였으나 이 경우 이온세기가 비교적 작은 0.05이더라도 초기 흡착부터 기공을 막는 것으로 여겨진다. 이는 IS=0.1에서도 같은 경향을 보여주고 있다. IS=0.1에서는 초기 흡착부터 이미 PE막의 기공을 막아 투과도가 급격히 떨어지는 것을 보여주고 있다. 사용되어진 P(Am-co-AA)은 염석효과에 대하여 매우 예민한 것으로 사료되며, 특히 분자량 5백만은 약간의 염에서도 상분리가 아주 잘 일어나는 것으로 사료된다.

Figure 5는 NaCl IS=0.1에서 PSSA의 농도와 흡착시간에 대한 영향을 나타낸 것이다. 1000 ppm의 낮은 농도에서는 흡착시간이 증가함에 따라 순수 투과도가 증가하고, 중간 농도인 2000 ppm에서도 투과도가 증가하긴 하나 1000 ppm보다 투과도가 낮게 나타나고 있다. 또한 높은 농도인 3000 ppm에서는 흡착시간에 따라 초기에 증가하긴 하나 바로 감소하고 있다. 이온세기가 일정할 때 농도에 따라 염석효과가 다르다는 것을 나타내는데 농도가 높을수록 염석효과가 큰 것으로 사료된다. 따라서 3000 ppm의 농도가 높을 때는 석출된 분자들이 PE막의

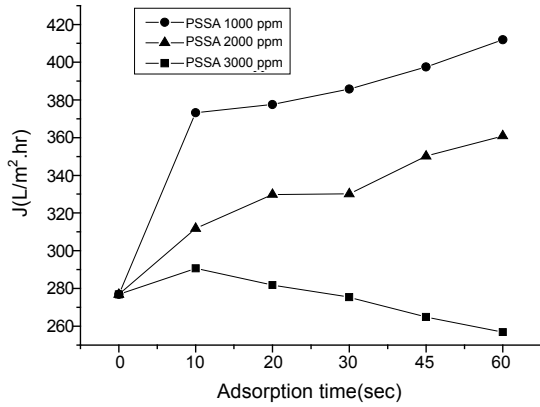


Figure 5. Effect of the concentration of PSSA and adsorption time on flux at NaCl IS=0.1 and room temperature.

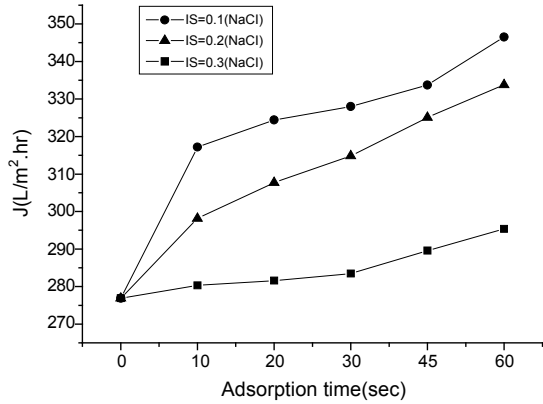


Figure 7. Effect of the ionic strength of NaCl and adsorption time in aqueous PVSA 1000 ppm solution on flux at room temperature.

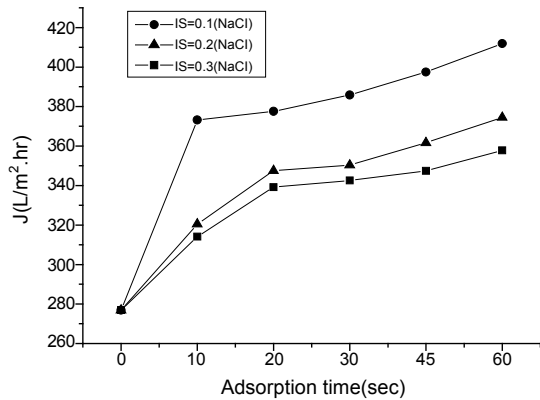


Figure 6. Effect of the ionic strength of NaCl and adsorption time in aqueous PSSA 1000 ppm solution on flux at room temperature.

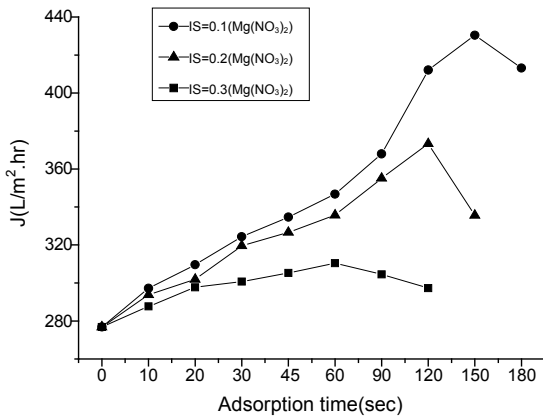


Figure 8. Effect of the ionic strength of Mg(NO₃)₂ and adsorption time in aqueous PVSA 1000 ppm solution on flux at room temperature.

기공을 막아 투과도가 감소하는 경향을 보여주고, 농도가 낮을 때는 막 표면과 표면 가까운 기공 내부에 흡착이 이루어져 수투과를 원활하게 해 주어 투과도가 높아지게 되는데, 중간 농도인 경우 역시 일부의 석출된 분자들이 기공크기를 막거나 또는 작게 하는 요인이 되어 투과도가 1000 ppm의 경우보다 증가하진 않지만 그래도 증가하게 된다. 1000 ppm에서 60초 흡착인 경우 PE막 자체가 지니는 투과도(277 LMH) 보다 거의 50% 증가된 412 LMH를 나타내고 있다.

Figure 6은 일정한 PSSA 1000 ppm 농도에서 NaCl의 이온세기와 흡착시간 변화에 대한 투과도 영향을 나타낸 것이다. 각 이온세기에서 흡착시간에 따라 모두 투과도가 증가하고 이온세기가 증가할수록 투과도는 감소하는 경향을 보여주고 있다. Figure 4에서 P(Am-co-AA)의 경우에는 이온세기가 증가할 때 투과도는 감소하지만 흡착시간이 증가함에 따라 원래의 투과도보다 현저히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 즉, 상대적으로 높은 이온세기에서 앞의 그림은 흡착시간에 따라 투과도가 감소하나 현재의 그림에서는 투과도가 완만한 상승을 보여주는 것이 다른데 이는 두 고분자, P(Am-co-AA)와 PSSA와의 염석효과가 다를 수 있다는 데에 기인한다고 사료된다. 즉, PSSA가 P(Am-co-AA)에 비해 염석효과가 낮은 것은 것으로 사료된다. IS=0.1과 0.2에서 그리고 흡착시간 60초에서 각각 약 50%와 35%의 투과도 상승을 가져왔다.

Figure 7은 일정한 PVSA 1000 ppm 농도에서 NaCl의 이온세기와 흡착시간 변화에 대한 투과도 영향을 나타낸 것이다. Figure 6과 마찬가지로 각 이온세기에서 흡착시간에 따라 모두 투과도가 증가하고 이온세기가 증가할수록 투과도는 감소하는 경향을 보여주고 있는 것이 같다. 다만, 같은 이온세기와 흡착시간 때에 투과도 증가율이 다른 것이 차이인데 이는 각 고분자에 대한 염석효과 차이로 인한 것이라고 사료된다. 현재의 결과로부터 PVSA가 PSSA보다 염석효과가 낮다고 사료된다.

Figure 8은 PVSA 1000 ppm에 대하여 Figure 7에서 사용한 NaCl 대신 Mg(NO₃)₂의 이온세기에 대한 영향을 알아본 것이다. 식 (1)에 의하면 이론적으로는 2가의 이온세기는 1가의 이온에 비하여 4배가 된다. 따라서 같은 농도에서 더 많은 고분자가 석출될 것으로 예상된다. 따라서 Figure 8에서 볼 수 있듯이 이온세기가 큰 IS=0.3에서는 많은 양의 석출과 이들의 막표면에서의 흡착으로 인하여 투과도는 어느 정도 증가하나 그 증가폭이 크지 않음은 기공을 조금씩 블록킹하고 있지 않나 사료된다. 그리고 60초 이후에는 감소하여 예상한 것과 잘 들어맞는다. 이온세기가 낮은 0.1에서는 흡착시간 150초까지 증가하다가 이후 감소하는 모습을 보여주고 있다. 또한 IS=0.2에서 감소하는 시간은 120초이어서 이온세기가 증가할수록 투과도가 감소하는 지점이 점점 더 짧

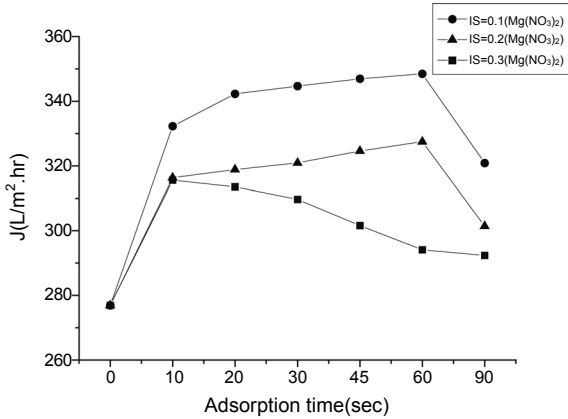


Figure 9. Effect of the ionic strength of $Mg(NO_3)_2$ and adsorption time in aqueous PSSA 1000 ppm solution on flux at room temperature.

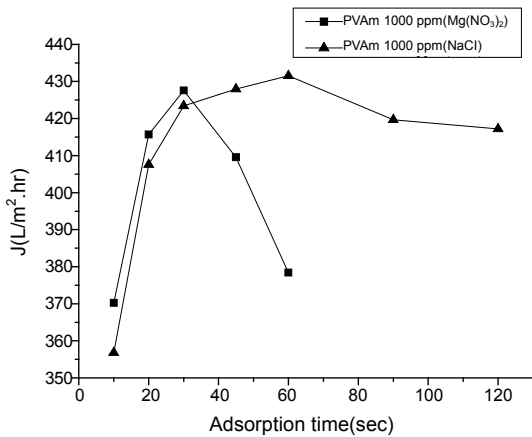


Figure 10. Effect of NaCl and $Mg(NO_3)_2$ salts and adsorption time in aqueous PVAm 1000 ppm solution at IS=0.1 and room temperature.

아지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 예측한 바와 같다. IS=0.1, 흡착시간 150초에서 투과도가 가장 많이 증가하였으며 이때 증가율은 약 35%에 이른다.

Figure 9는 앞의 Figure 6의 NaCl 대신 $Mg(NO_3)_2$ 를 이용한 결과이다. Figure 8의 결과와 비슷하게 이온세기가 클수록 투과도 감소 지점이 앞당겨져 있는 것은 같은 경향을 보여주고 있다. 그러나 투과도 증가는 IS=0.1, 흡착시간 60초에서 가장 커서 26%의 증가율을 보이고 있으나 PVSA의 같은 조건에서의 35%보다 적게 되는데 이는 아마도 흡착물질의 막에 대한 흡착능에 대한 차이인 것으로 사료된다. 이에 대하여는 앞으로 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Figure 10은 PVSA 1000 ppm에서 NaCl과 $Mg(NO_3)_2$ 염에 대한 효과를 알아본 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 같은 IS=0.1이라도 2가 이온이 1가 이온에 비해 4배의 이온세기를 지니므로 Mg의 경우 투과도는 증가하나 초기 흡착시간인 30초에서 투과도의 급격한 감소가 일어난다. 그러나 Na의 경우 흡착시간이 60초까지 증가하다가 이후 서서히 감소하는 경향을 보여주고 있다. 따라서 짧은 시간에 흡착을 유도하기 위해서는 이온세기를 크게 할 수 있는 다가이온인 Mg가 유리하며 최대 투과

도를 얻기 위해서는 비교적 긴 시간의 흡착시간이 요구되는 Na를 사용하는 것이 유리하다 할 수 있다.

결론

소수성 막의 파울링 현상 개선, 젖음성 향상을 통한 투과도 증가 등을 위하여 poly(vinyl amine), poly(styrene sulfonic acid), poly(vinyl sulfonic acid), 그리고 poly(acrylamide-co-acrylic acid) 등의 다양한 흡착소재를 polyethylene (PE) 다공성막 표면에 흡착용액 농도, 흡착시간, 염의 종류, 이온세기 등을 변화시키면서 순수 투과도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 같은 농도의 흡착용액 농도 하에서 이온세기가 클수록 염석효과는 커져 더 많은 양의 고분자가 석출이 된다. 따라서 다공성 막 표면에 흡착이 많이 이루어져 투과도는 감소한다. 또한 이 때 흡착시간이 증가함에 따라 투과도는 어느 정도 증가하다가 석출된 고분자의 기공 막힘 현상으로 인하여 투과도는 감소하게 된다.

(2) 같은 흡착 조건 하에서 NaCl과 $Mg(NO_3)_2$ 의 염석효과를 비교했을 때 이론과 같이 Mg^{2+} 의 이온세기는 Na^+ 의 이온세기보다 4배가 되므로 결국 염석효과는 Mg^{2+} 가 더 크게 작용하게 된다. 따라서 작은 Mg^{2+} 의 이온세기 하에서도 흡착시간이 짧은 경우에서 투과도가 감소하는 것이 관찰되었다. 반면에 Na^+ 의 경우에서는 흡착시간에 따라 투과도가 계속 증가하는 경향을 보였다.

(3) 같은 이온세기에서 흡착용액 농도에 따라 농도가 클수록 염석효과가 커져 결국 투과도가 감소하는 경향을 나타내었다.

(4) PVAm, PSSA, PVSA의 경우 대체적으로 이온세기, 흡착시간, 흡착용액 농도 등에 대하여 투과도 효과를 예상할 수 있었으나, P(Am-co-AA)의 경우 흡착시간에 따라 투과도가 감소하는 경향을 보여 주었는데 이는 P(Am-co-AA)가 염석효과에 아주 예민한 것으로 사료된다.

(5) 짧은 시간에 흡착을 유도하기 위해서는 이온세기를 크게할 수 있는 다가이온인 Mg가 유리하며 최대 투과도를 얻기 위해서는 비교적 긴 시간의 흡착시간이 요구되는 Na를 사용하는 것이 유리하다 할 수 있다.

(6) PVSA 1000 ppm과 $Mg(NO_3)_2$ 의 IS=0.1, 흡착시간 150초 조건에서 순수 투과도가 35% 향상된 375 LMH를 얻었으며, PSSA 1000 ppm, NaCl IS=0.1, 0.2, 흡착시간 60초에서 각각 50%(411 LMH), 35%(374 LMH)의 증가율을 보였다.

끝으로 각 흡착물질의 흡착대상에 대한 흡착능이 존재할 것으로 사료되며, 또한 본 연구의 내구성 평가(비가역 흡착)를 위하여 가교 등에 대해 다음 논문에서 다루고자 한다.

감사의 글: 본 과제는 중소기업청에서 지원하는 2009년도 산학연 공동기술개발사업(NO.00035505-2)의 연구수행으로 인한 결과물이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Nabe, E. Staude, and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **133**, 57 (1997).
2. S. Belfer, J. Gilron, Y. Purinson, R. Fainshtain, N. Daltrophe, M. Priel, B. Tenzer, and A. Toma, *Desalination*, **139**, 169 (2001).

3. I. Gancarz, G. Pozniak, and M. Bryjak, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1563 (2000).
4. K. S. Kim, K. H. Lee, K. Cho, and C. E. Park, *J. Membrane Sci.*, **199**, 135 (2002).
5. D. S. Wavhal and E. R. Fisher, *Langmuir*, **19**, 79 (2003).
6. P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *J. Membrane Sci.*, **195**, 103 (2002).
7. M. Ulbricht and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **111**, 193 (1996).
8. S. Akhtar, C. Hawes, L. Dudley, I. Reed, and P. Stratford, *J. Membrane Sci.*, **107**, 209 (1995).
9. F. F. Stengaard, *Desalination*, **70**, 207 (1988).
10. K. B. Hvid, P. S. Neilsen, and F. F. Stengaard, *J. Membrane Sci.*, **53**, 189 (1990).
11. L. Na, L. Zhongzhou, and X. Shuguang, *J. Membrane Sci.*, **169**, 17 (2000).
12. G. Kang, M. Liu, B. Lin, Y. Cao, and Q. Yuan, *Polymer*, **48**, 1165 (2007).
13. W. J. Ward and T. J. McCarthy, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Editors, John Wiley and Sons, New York, Suppl. Vol., p 674 (1989).
14. M. Kozlov, M. Quarmyne, W. Chen, and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **36**, 6054 (2003).
15. T. Serizawa, S. Kamimura, N. Kawanishi, and M. Akashi, *Langmuir*, **18**, 8381 (2002).
16. T. Serizawa, S. Hashiguchi, and M. Akashi, *Langmuir*, **15**, 5363 (1999).
17. S. G. Gholap, C. S. Gopinath, and M. V. Badiger, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 13942 (2005).
18. C. Zhang, F. Yang, W. Wang, and B. Chen, *Sep. Purif. Tech.*, **61**, 276 (2008).
19. Y. Yang, L. Wan, and Z. Xu, *J. Membrane Sci.*, **337**, 70 (2009).
20. B. A. Kim, H. M. Lee, B. S. Lee, S. P. Kim, and J. W. Rhim, *Desalination*, submitted.