

## Polyethersulfone과 ZnO 나노입자로 조성된 혼합기질막의 제조와 특성 평가

이 승 훈 · 이 민 수 · 염 경 호<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2016년 12월 19일 접수, 2016년 12월 28일 수정, 2016년 12월 29일 채택)

### Preparation and Characterization of Mixed Matrix Membrane Consisting of Polyethersulfone and ZnO Nanoparticles

Seung-Hun Lee, Min-Su Lee, and Kyung-Ho Youm<sup>†</sup>

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received December 19, 2016, Revised December 28, 2016, Accepted December 29, 2016)

**요 약:** Polyethersulfone (PES) 고분자 상변환막의 성능을 향상시키기 위해 PES 고분자에 나노 크기의 ZnO 무기입자를 함침시킨 혼합기질막(mixed matrix membrane)을 제조하고 특성을 평가하였다. PES-ZnO 혼합기질막은 ZnO 나노입자를 PES 대비 최대 0.375 wt%의 낮은 비율로 첨가시킨 PES-ZnO-NMP(N-methyl-1-pyrrolidone)로 이루어진 캐스팅 용액을 사용하여 상변환법을 통해 제조하였다. 제조된 혼합기질 막의 물성과 특성은 막의 단면구조 관찰, 접촉각 측정, 인장강도 측정, 순수 투과량 측정 및 BSA 단백질 용액의 한외여과 실험을 통해 평가하였다. 이 결과 혼합기질 막은 PES 고분자 matrix에 함유된 ZnO 나노입자로 인해 막의 친수성이 증가하여 막오염 발생이 억제되어 투과량이 증가하였다. ZnO 나노입자는 혼합기질막의 제조에 있어 막오염의 발생 억제와 투과량 증가에 유용하게 사용될 수 있는 무기물 첨가제임을 알 수 있다.

**Abstract:** In this research, a new expectation in enhancing the PES (polyethersulfone) polymer phase inversion membrane performances with nanoparticles is proposed by using ZnO. This paper investigated the synthesis of PES phase inversion membranes including ZnO nanoparticles and evaluates the performance of these mixed matrix membranes. The PES-ZnO mixed matrix membranes were fabricated by phase inversion method using the PES-ZnO-NMP(N-methyl-1-pyrrolidone) casting solutions with low ZnO nanoparticles content of 0.375 wt%. The influence of ZnO nanoparticles on the characteristics of PES-ZnO mixed matrix membranes was investigated with scanning electron microscope observations of membrane cross-sections, contact angle measurements, tensile strength measurements, pure water flux measurements and ultrafiltration experiments of BSA solution. Those results showed that the performance advancements in comparison with the pure PES membrane without ZnO in terms of increasing hydrophilicity as well as reducing membrane fouling by adding ZnO nanoparticles even in low concentration.

**Keywords:** mixed matrix membrane, ZnO nanoparticle, polyethersulfone, ultrafiltration

#### 1. 서 론

막분리법은 조작 원리가 단순하고 분리막 모듈의 집적화가 용이해 콤팩트한 장치를 사용하여 물질의 신속한 선택적 분리가 가능하다. 또한 막분리법은 상변화를 동반하지 않고 물질을 분리시키기 때문에 다른 분리법들에 비해 에너지 소모가 작고, 분리대상 물질의 손상

을 최소화할 수 있다[1]. 이러한 장점으로 막분리법은 단백질을 비롯한 바이오 물질의 분리, 식품 및 의약품 유효성분의 추출과 정제 등의 목적으로 사용되고 있으며, 특히 정수 및 폐수처리와 해수담수화 등의 수처리 분야, 기체분리 분야에서는 핵심적 분리기술로 자리 잡고 있다[2-4].

고분자 막의 기계적 물성을 개선하는 동시에 막의 투

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [khyoum@cbnu.ac.kr](mailto:khyoum@cbnu.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-1724-543X>)

과 및 분리 특성을 증가시키기 위한 목적으로 고분자 막에 마이크로 또는 나노 사이즈의 무기 입자를 분산 함침 시킨 혼합기질막(mixed matrix membrane)에 대한 연구가 관심의 대상이 되고 있다. 혼합기질막의 개념은 1980년대 후반 미국의 UOP사에서 고분자막의 기체 투과도와 선택도를 개선하기 위한 목적으로 제올라이트-cellulose acetate (CA)와 PEG-silicone rubber 막을 처음으로 제안하였다[5]. 이후 연속상인 고분자 매트릭스에 마이크로 또는 나노 크기를 갖는 다양한 제올라이트, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, 나노탄소 등의 무기입자를 분산 함침 시킨 혼합기질막에 대한 연구가 활발히 이루어지게 되었다.

혼합기질막의 대표적인 연구로서 Wara 등[6]은 알루미늄 입자가 함유된 셀룰로오스 아세테이트 막 제조 시 알루미늄의 함유량이 막의 구조 형성에 미치는 영향을 연구하였으며, Doyen 등[7]과 Genné 등[8]은 ZrO<sub>2</sub> 입자가 함유된 polysulfone-ZrO<sub>2</sub> 혼합기질 막의 제조법을 발표하고, 이를 Zirfon<sup>®</sup>이라는 명칭으로 상품화하였다. 또한 여러 연구자들이 기체분리용 고분자 막에 제올라이트 등과 같은 분자체를 함침 시킨 치밀한 구조를 갖는 혼합기질 막을 제조하여 기체의 투과선택성을 개선시키고자 하는 연구를 수행한바 있다[9-13].

본 연구에서는 현재 상용의 고분자 막 소재로서 가장 널리 사용되고 있는 Polyethersulfone (PES)를 제막의 기본 물질로 택하였다. 그러나 PES는 상대적으로 소수성이 커서 막오염 형성이 심해질 수 있다는 문제점이 있다. 따라서 PES막을 보다 친수화하여 막오염 형성을 적게 하고자 나노크기의 Zinc oxide (ZnO)를 함유시킨 PES-ZnO 혼합기질 비대칭막을 제조하고 ZnO 나노입자의 함유량에 따른 혼합기질막의 물리적 특성과 투과

특성을 평가하여 혼합기질막 제조에 있어 ZnO 나노입자의 유용한 활용 가능성을 제시하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 장치

#### 2.1.1. 실험재료

혼합기질 비대칭막 제조를 위한 기본 고분자 소재로는 독일 BASF Co.의 polyethersulfone (PES, Ultrason E6020P)를 사용하였으며, 용매로는 Samchun Pure Chemicals Co.의 *N*-methyl-1-pyrrolidone (NMP)을 사용하였다. 혼합기질 막에 분산 함침시킬 무기물 입자로는 Fig. 1의 SEM 사진에 나타낸 미국 Sigma-Aldrich Co.의 Zinc oxide (ZnO) 나노입자(사이즈 100 nm 이하)를 사용하였다. 제조된 혼합기질 비대칭막의 한외여과 실험 시 분리대상 물질로는 bovine serum albumin (BSA, 미국 Sigma Co., fraction V, M<sub>w</sub> = 69,000 g/mol) 단백질을 사용하였다. BSA 용액은 0.15 M NaCl 용액을 사용하여 1 g/L의 농도로 제조하였으며, 실험 시 미생물에 의한 BSA 용액의 부패를 방지하기 위해 sodium azide를 10 mg/L의 농도로 함유시켰다.

#### 2.1.2. 실험장치

혼합기질막의 투과특성 실험에 사용된 전량여과(dead-end filtration) 한외여과 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 전량여과 장치는 용액 저장조, 전량여과 막모듈 및 막투과량 측정부(전자저울과 PC)로 구성되어 있다. 저장조에 용액을 넣은 후 저장조 상단에 압축질소를 가하여 일정한 구동 압력을 유지하면 용액이 저장조로부터 전량여과 막모듈로 이송되면서 막분리가 이루어진다. 이때 일정한 시간 간격으로 투과액 질량을 전자저울(Model FX-3000, AND Co., Japan)로 측정하여 PC에 저장한 후 이로부터 막투과량(membrane permeate flux)을 계산하였다. 전량여과 막모듈에 설치된 혼합기질막의 유효 막면적은 13.25 cm<sup>2</sup>이다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. PES-ZnO 혼합기질 비대칭막의 제조

PES와 ZnO 나노입자로 조성된 혼합기질 비대칭막은 상변환법을 이용하여 제조하였다. 먼저 NMP 용매에 ZnO 나노입자를 넣고 3시간 동안 충분히 교반시킨 후 PES 고분자를 넣고 50°C, 500 rpm에서 하루 동안 교

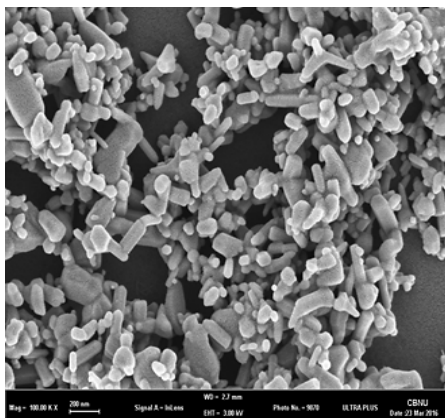


Fig. 1. SEM photographs of ZnO nanoparticles.

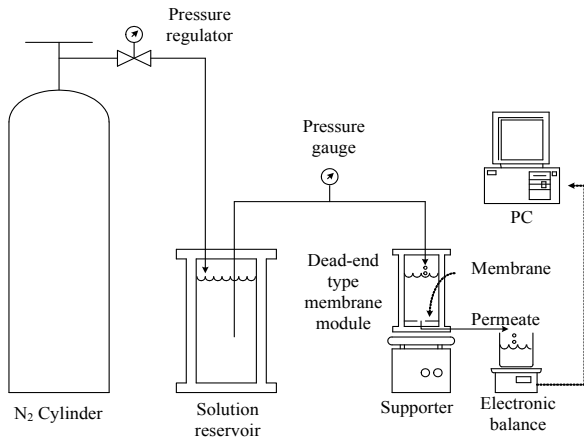


Fig. 2. Setup of the dead-end membrane filtration system.

반시킨 다음 응집된 ZnO 입자의 고른 분산을 위해 최종적으로 30분 동안 초음파를 조사시켜 제막용 캐스팅 용액을 준비하였다. 이때 캐스팅 용액의 PES 농도는 6, 7, 8, 9 wt%로 변화시켰으며, PES에 대한 ZnO 나노입자의 함유비(ZnO/PES ratio, 캐스팅 용액 내 PES 단위 질량당 함유시킨 ZnO의 질량)를 0, 0.035, 0.07, 0.125로 변화시켰다. 깨끗한 유리판 위에 PES-ZnO 캐스팅 용액 일정량을 올려 놓은 후 Gardner knife를 사용하여 약 200  $\mu\text{m}$ 의 균일한 두께로 캐스팅하고, 즉시 온도 25°C의 비용매(초순수)에 침지시켜 혼합기질 비대칭막을 형성시켰다. 이때 용매와 비용매 간의 충분한 확산 교환을 위해 비용매 내에서 약 6시간 동안 침지시켰다. 최종적으로 얻어진 혼합기질막은 증류수에 보관하였다가 사용 전에 후드 내에서 24시간 동안 실온상태로 건조시켰다.

### 2.2.2. 혼합기질막의 물리적 특성 측정

PES-ZnO 혼합기질막의 제조에 있어 ZnO 나노입자의 함유에 따른 상변환 비대칭막의 구조 변화에 미치는 영향을 보기 위해 막의 단면을 scanning electron microscope (FE-SEM, Carl Zeiss, Gemini Co., Germany)를 사용하여 측정하였다. SEM 측정 시 막 시료를 순수 5회 이상 완전히 세척시킨 후, 약 24시간 동안 실온에서 풍건하였다. 건조된 막 시료는 액체 질소 하에서 순간적으로 냉각시켜 절단하고 금속 스테브 위에 위치시킨 후 금으로 진공 증착시켜 막 단면의 SEM 이미지를 측정하였다.

ZnO 나노입자의 함유량에 따른 혼합기질막의 접촉각을 측정하여 표면의 친수화 정도를 판단하였다. 접촉

각은 접촉각 측정기(P-300 Touch, SEO Co., Korea)를 사용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 막 표면에 5  $\mu\text{L}$ 의 시료(초순수)를 적가하여 액적을 형성시킨 후 5초 내에 측정하였으며 한 종류의 막에 대해 5회 반복하여 측정하였다.

ZnO 나노입자의 함유량에 따른 혼합기질막의 인장강도를 측정하였다. 막의 인장강도는 연질 염화 비닐수지 콤파운드의 인장강도 측정법(한국산업표준 KS 규격번호 KSM3156:2012)[14]에 따라 Universal Test Machine (UTM, Bioplus-5543, Instron Co., USA)을 사용하여 측정하였다.

### 2.2.3. 혼합기질막의 투과특성 실험

Fig. 4에 나타난 전량여과 한외여과 실험장치를 사용하여 PES에 대한 ZnO 나노입자의 함유비를 달리하여 제조된 혼합기질 비대칭막의 순수 투과량(pure water flux; PWF)과 BSA 용액의 한외여과 실험을 수행하였다.

혼합기질막을 막모듈에 설치한 후 순수를 사용하여 1 bar의 구동 압력 하에서 충분한 시간동안 막을 압밀화시킨 다음 30초 간격으로 전자저울을 이용하여 투과액 질량을 측정하고 그 값이 정상상태에 도달한 후 순수 밀도와 유효 막면적으로 나누어 PWF를 계산하였다. PES에 대한 ZnO 나노입자의 함유비를 달리하여 제조된 혼합기질막을 사용한 한외여과 실험은 농도 1 g/L의 BSA 용액을 대상으로 조작압력 1 bar의 조건에서 2시간 동안 막여과를 수행하여 조작시간에 따른 막투과량 변화를 측정하였다. 막투과량은 다음의 식으로 계산하였다.

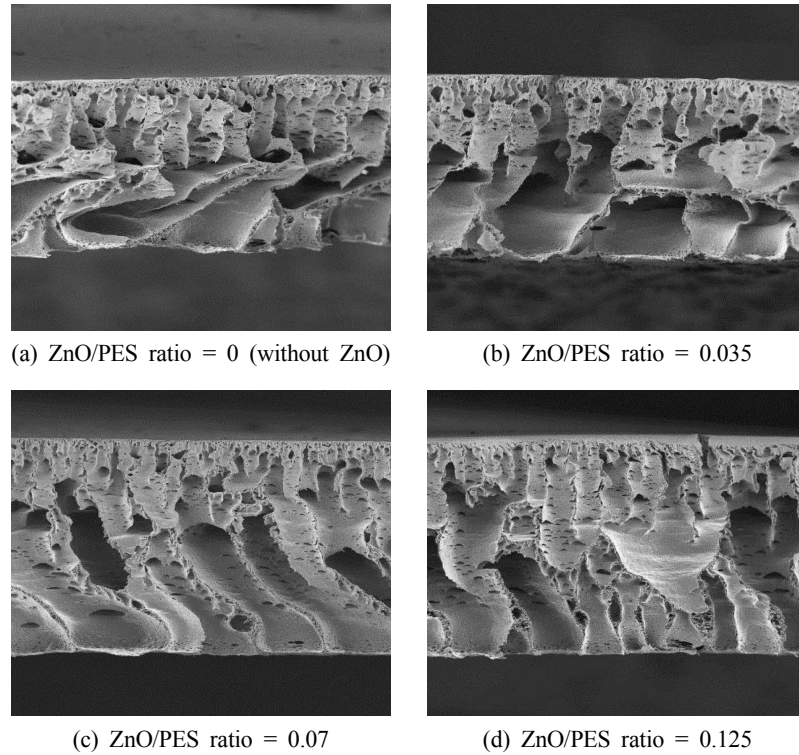
$$\text{Permeate flux } (l/m^2 \cdot \text{hr}) = Q/(A \times \Delta t) \quad (1)$$

where,  $Q$  : permeate volume (L)

$A$  : effective membrane area ( $m^2$ )

$\Delta t$  : time difference (hr)

혼합기질막에 의한 BSA 배제도는 농도 1 g/L의 BSA 용액을 막모듈에 도입시켜 압력 1 bar에서 수시로 투과액 중의 BSA 농도를 측정하고, 그 값이 일정해지는 시점에서의 값을 투과액 중의 BSA 농도로 택하였다. 이때 도입액 및 투과액 중의 BSA 농도는 Bradford 법[15]을 사용하여 UV/Vis 분광광도계(미국, Kontron Instrument Co., Model UVIKON 860)로 595 nm에서



**Fig. 3.** Cross-sectional SEM photographs of the mixed matrix membranes (Basis : 6 wt% PES/NMP solution).

흡광도를 측정하여 정량하였다. BSA 배제도는 도입액 및 투과액 중의 BSA 농도로부터 다음의 식으로 계산하였다.

$$SR(\text{solute rejection; \%}) = \left[ 1 - \left( \frac{C_p}{C_o} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

where,  $C_o$  : BSA concentration in feed (g/l)

$C_p$  : BSA concentration in permeate (g/l)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 혼합기질막의 물리적 특성

##### 3.1.1. 막 단면 구조

PES에 대한 ZnO 나노입자의 함유비를 달리하여 제조된 혼합기질 비대칭막의 단면 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 PES의 농도가 6 wt%인 조건에서 ZnO가 함유되지 않은 막과 PES에 대한 ZnO 함유비 (ZnO/PES ratio)가 각각 0.035, 0.07, 0.125인 혼합기질막의 단면 표면 SEM 사진이다. 이 결과 혼합기질막의 단면은 전형적인 가지형(finger-like)의 macrovoids가 형

성된 비대칭형 구조를 나타내었으며, ZnO 나노입자의 함유비가 증가할수록 macrovoids 형성이 막 활성층(active layer)에 이를 정도로까지 보다 더 활발하게 이루어졌다. 이는 Strathmann 등[16], Reuvers와 Smolders[17]가 제시한 것과 같이 고분자-용매로 이루어진 캐스팅 용액에 무기염 또는 무기입자가 첨가될 경우 캐스팅 용액의 점도가 증가하여 용매와 비용매 간의 교환속도가 느려져 macrovoids의 형성과 발달이 잘 이루어지기 때문이다.

##### 3.1.2. 접촉각

PES에 대한 ZnO 나노입자의 함유비를 달리하여 제조된 혼합기질 비대칭막의 표면 특성 변화를 알아보기 위해 접촉각을 측정하였다. PES의 농도가 8 wt%인 조건에서 ZnO가 함유되지 않은 막과 PES에 대한 ZnO 함유비가 각각 0.035, 0.07, 0.125인 혼합기질막의 증류수에 대한 접촉각 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 ZnO 나노입자의 함유비가 증가할수록 접촉각이 점차 감소하여 ZnO를 함유하지 않은 순수한 PES 막의 접촉각 73.5°에서 ZnO의 함유비가 0.125일 때 43.5°로 까지 감소하여 혼합기질막의 특성이 보다 더 친수성의

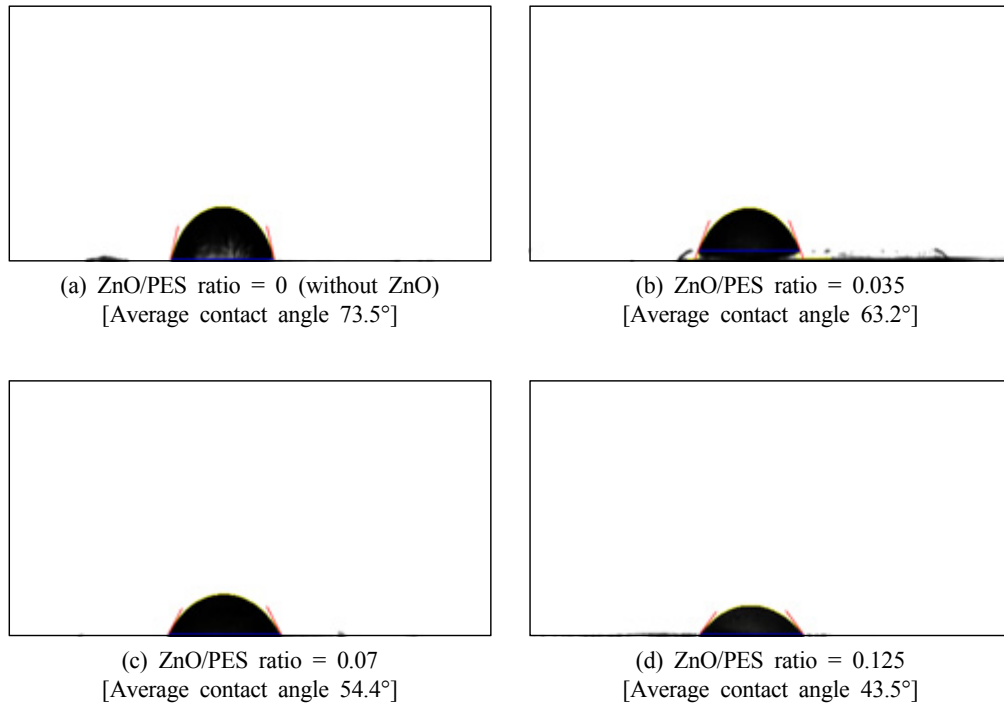


Fig. 4. Contact angle images of the mixed matrix membranes (Basis : 8 wt% PES/NMP solution).

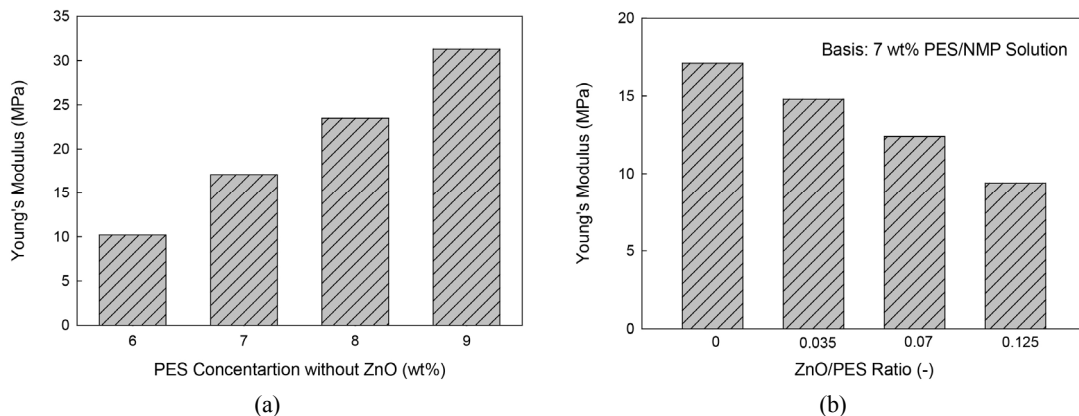


Fig. 5. Tensile strength of (a) PES membranes at different PES concentration without ZnO, (b) Mixed matrix membrane at different ZnO/PES ratio (Basis : 7 wt% PES/NMP solution).

로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 실험결과에는 나타내지 않았으나 ZnO의 함유비가 0.125 이상으로 함유시켰을 경우에는 접촉각이 43° 이하로는 감소하지 않았다.

### 3.1.3. 인장강도

ZnO를 함유하지 않은 PES/NMP 용액에서 PES의 농도가 6, 7, 8 및 9 wt%의 조건에서 제조된 순수한 PES 막의 인장강도 측정 결과를 Fig. 5-(a)에 나타내었으며,

PES의 농도가 7 wt%인 조건에서 ZnO가 함유되지 않은 막과 PES에 대한 ZnO 함유비가 각각 0.035, 0.07, 0.125인 혼합기질막의 인장강도를 Fig. 5-(b)에 나타내었다. 이 결과 순수한 PES 막의 경우에는 PES 농도가 커질수록 인장강도가 증가하였으며, 혼합기질막의 경우에는 ZnO 나노입자의 함유량이 증가하면 PES 분자간의 결합력이 약화되기 때문에 인장강도가 감소하였다.

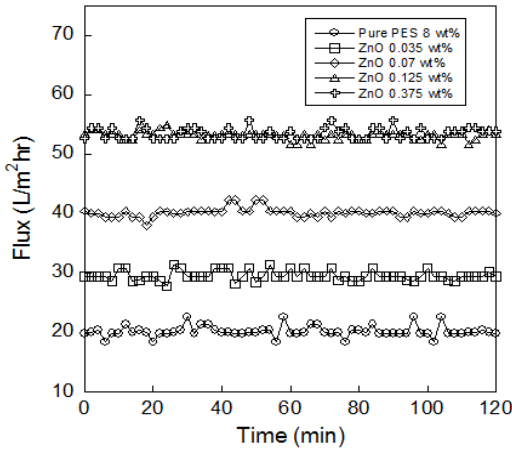


Fig. 6. Pure water flux of the mixed matrix membranes at different ZnO/PES ratio (Basis : 8 wt% PES/NMP solution).

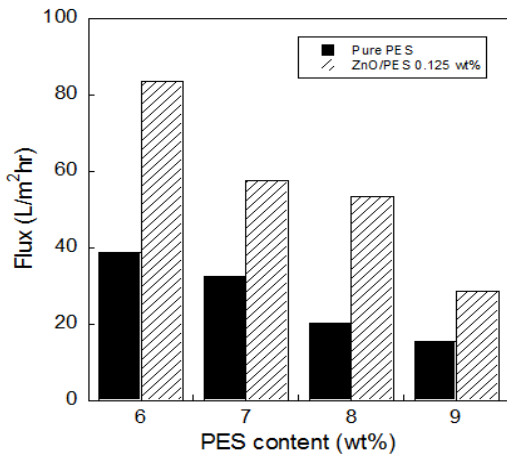


Fig. 7. Comparison of the pure water flux between the pure PES membranes and the mixed matrix membrane at 0.125 wt% ZnO/PES ratio.

3.2. 혼합기질막의 투과특성

3.2.1. 순수 투과량(PWF)

조작압력 1 bar의 조건에서 압밀화가 충분히 이루어진 막을 대상으로 2시간 동안 PWF를 측정하여 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6은 PES의 농도가 8 wt%인 조건에서 ZnO가 함유되지 않은 막과 PES에 대한 ZnO 함유비가 각각 0.035, 0.07, 0.125, 0.375인 혼합기질막의 PWF 결과이다. 이 결과 혼합기질막의 PWF는 ZnO 나노입자의 함유비가 커질수록 증가하여 ZnO가 함유되지 않은 막의 PWF (약 20 LMH)에 비해 최대 2.6배까지 향상되었다. Fig. 7은 PES의 농도가 6, 7, 8, 9 wt%인 조건에서 ZnO가 함유되지 않

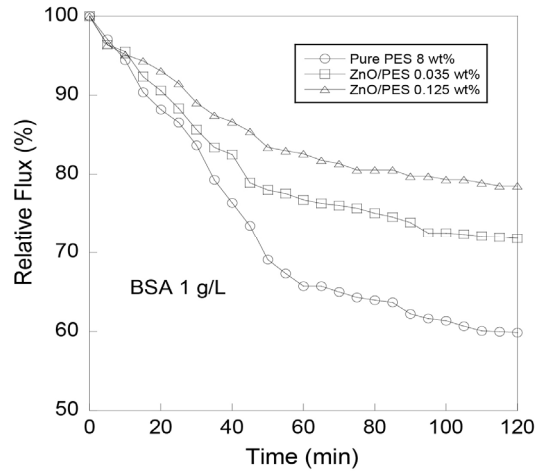


Fig. 8. Relative flux trends of the pure PES membrane and the mixed matrix membranes (Basis : 8 wt% PES/NMP solution).

은 막과 ZnO 함유비가 0.125인 혼합기질막의 PWF를 비교한 결과이다. 이 결과 ZnO 나노입자가 함유된 혼합기질막은 순수한 PES 막에 비해 PWF가 0.8~1.7배 증가하였다. 위의 결과는 PES/NMP 용액에 ZnO 나노입자 함유되면 막의 친수성이 증가하고 PES 분자간의 결합력이 약화되었기 때문에 PWF가 증가한 것으로 고찰된다.

3.2.2. BSA 용액의 한외여과

조작압력 1 bar에서 혼합기질막을 사용하여 1 g/L 농도의 BSA 용액을 대상으로 2시간 동안 전량여과 한외여과 실험을 수행하여 조작시간에 따른 투과량 변화와 BSA 배제도를 측정하였다. 조작시간에 따른 투과량 변화를 상대 투과량(relative flux)으로서 Fig. 8에 나타내었다. 또한 2시간 동안의 한외여과 실험 시 모든 혼합기질막의 BSA 배제도는 97% 이상의 값을 나타내었다. Fig. 8의 결과에서 보면 ZnO가 함유되지 않은 순수한 PES 막은 단백질 막오염 발생에 따른 투과량 감소 정도가 가장 크게 일어났으며, 혼합기질막의 경우에는 ZnO 나노입자의 함유비가 커질수록 막오염 발생이 작아져 투과량의 감소 정도가 더 완만하였으며, 2시간 동안의 한외여과 실험 후 ZnO 나노입자의 함유비가 0.125인 혼합기질막의 투과량은 순수한 PES 막의 투과량에 비해 약 1.3배 증가하였다. 이상의 결과로부터 ZnO 나노입자가 함유된 혼합기질막은 친수성의 증가로 인해 막오염 발생 억제에 효과가 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

제막 소재로 널리 사용되고 있는 polyethersulfone (PES) 고분자를 *N*-methyl-1-pyrrolidone (NMP) 용매에 용해시킨 PES/NMP 용액에 ZnO 나노입자를 첨가시켜 상변환법으로 혼합기질 비대칭막을 제조하여 막의 특성을 평가한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) PES-ZnO 혼합기질막 제조에 있어 ZnO 나노입자의 함유비가 증가할수록 접촉각이 점차 감소하여 ZnO를 함유하지 않은 순수한 PES 막의 접촉각 73.5°에서 ZnO의 함유비가 0.125일 때 43.5°로까지 감소하여 혼합기질막의 특성이 보다 더 친수성으로 변화되었다.

2) 혼합기질막에서 ZnO 나노입자의 함유비가 증가할수록 막의 친수성이 커져 순수 투과량이 증가하고, 막 오염 발생의 억제로 조작시간에 따른 투과량 감소가 완만해져 ZnO 나노입자의 함유비가 0.125인 혼합기질막의 투과량은 순수한 PES 막의 투과량에 비해 약 1.3배 증가하였다.

3) ZnO 나노입자는 혼합기질막의 제조에 있어 막오염의 발생 억제와 투과량 증가에 유용하게 사용될 수 있는 무기물 첨가제이었다.

#### Reference

1. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", 2nd Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1996).
2. N. N. Li, A. G. Fane W. S. Ho, and T. Matsuura (Eds), "Advanced membrane technology and applications", John Wiley & Sons, New Jersey (2008).
3. R. E. Kesting, "Synthetic polymer membranes", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1985).
4. K. H. Youm, H. Y. Lee, and Y. C. Shin, "Water treatment using separation membranes", Sin-A Publishing, Jeju, Korea (2011).
5. S. Kulprathipanja, "Mixed matrix membrane development", *Annals New York Academy of Sciences*, **984**, 361 (2003).
6. N. M. Wara, L. F. Francis, and B. V. Velamakanni, "Addition of alumina to cellulose acetate membranes". *J. Membr. Sci.*, **104**, 43 (1995).
7. W. Doyen, W. Adriansens, B. Moienberghs, and R. Leysen, "A Comparison between polysulfone, zirconia and organo-mineral membranes for use in ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, **113**, 247 (1996).
8. I. Genné, S. Kuypers, and R. Leysen, "Effect of the addition of ZrO<sub>2</sub> to polysulfone based UF membranes", *J. Membr. Sci.*, **113**, 343 (1996).
9. R. D. Noble, "Perspectives on mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **378**, 393 (2011).
10. H. R. Song, S. E. Nam, Y. K. Hwang, J. S. Chang, U. H. Lee, and Y. I. Park, "Preparation and characterization of mixed-matrix membranes containing MIL-100(Fe) for gas separation", *Membr. J.*, **23**, 432 (2013).
11. W. S. Chi, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Recent research trends of mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation", *Membr. J.*, **25**, 373 (2015).
12. T. S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483 (2007).
13. T. B. Kang and S. R. Hong, "Separation of hydrogen-nitrogen gases by PDMS-NaA zeolite mixed matrix membranes", *Membr. J.*, **25**, 295 (2015).
14. Korea Industry Standards KSM3156:2012, "Plasticized polyvinyl chloride compounds" (Revised 2012. 12. 23.).
15. M. M. Bradford, "A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding", *Analytical Biochem.*, **72**, 248 (1976).
16. H. Strathmann and K. Kock, "The formation mechanism of asymmetric membranes", *Desalination*, **16**, 179 (1975).
17. A. J. Reuvers and C. A. Smolder, "Formation of membranes by means of immersion precipitation, Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water", *J. Membr. Sci.*, **34**, 67 (1987).