

멤브레인 분류 및 제조 방법에 대한 튜토리얼 총설

문 승 재 · 김 영 준 · 김 종 학[†]

연세대학교 화공생명공학과
(2022년 6월 27일 접수, 2022년 6월 29일 채택)

Tutorial Review on Membrane Classification and Preparation Methods

Seung Jae Moon, Young Jun Kim, and Jong Hak Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, South Korea
(Received June 27, 2022, Accepted June 29, 2022)

요약: 멤브레인은 분리 기술 및 다양한 사용처에 따라서 유기물, 액체, 용질, 증기, 기체, 이온 또는 전자 등 다양한 물질을 선택적으로 분리할 수 있다. 멤브레인은 크게 대칭막과 비대칭막으로 나누며, 기공의 유무에 따라 다공성과 비다공성으로 분류된다. 또한 멤브레인의 계면은 분자적으로 균일하거나, 또는 화학적으로 또는 물리적으로 불균일할 수 있다. 제조기술로는 용융 압출 제조법, 연신법, 템플레이트 침출법, 트랙-에칭법, 용액 캐스팅법, 상전이법 및 용액 코팅법 등이 있다. 제조된 멤브레인은 정밀여과, 한외여과, 나노여과, 역삼투, 기체분리 및 에너지 분야와 같은 다양한 응용 분야에 적용될 수 있다. 본 총설에서는 멤브레인의 분류 및 종류에 따른 제조 방법에 대한 튜토리얼을 제공한다.

Abstract: Membrane can selectively separate various substances such as organic substances, liquids, solutes, vapors, gases, ions or electrons according to the separation technology and various uses. Membranes are largely divided into symmetric membranes and asymmetric membranes, and classified into porous and nonporous structure depending on the presence or absence of pores. Also, the interface of the membrane may be molecularly uniform, or chemically or physically non-uniform. Preparation techniques include melt extrusion, stretching, template leaching, track-etching, solution casting, phase inversion, and solution coating method. The prepared membrane can be applied to various applications such as microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, gas separation and energy fields. This review provides a tutorial on how to prepare membranes according to the classification and types.

Keywords: membrane classification, preparation method, phase inversion, solution casting

1. 서론

멤브레인은 추진력을 이용하여 특정 물질을 한쪽에서 다른 쪽으로 선택적으로 통과시키거나 투과율을 제어하는 물리적 장벽으로 광범위하게 정의할 수 있다. 분리 기술 및 다양한 공정의 사용처에 따라서 유기물, 물, 용질, 증기, 기체, 이온 또는 전자 등을 선택적으로 분리할 수 있다[1-3]. 멤브레인 공정의 장점 중 하나는 기존의 분리 공정에서 일반적으로 발생할 수 있는 상변화를 피할 수 있다는 것이다. 또 다른 장점으로는, 멤브

레인 공정의 설치 공간이 상대적으로 작고 소규모 처리 공정 및 현장에 다양하고 유연성 있게 적용된다는 것이다[4].

멤브레인의 구조에 따른 주요 유형 및 제조 방법을 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 멤브레인은 크게 대칭막과 비대칭막으로 나누며, 기공의 유무에 따라 다공성과 비다공성으로 분류된다. 본 튜토리얼에서 다루는 주제는 모든 생물학적 구조들을 제외한 합성된 멤브레인으로 한정하기로 한다. 멤브레인 소재 개발은 공기, 수처리 및 에너지 공정에서 핵심적인 역할을 수행하고 성

[†]Corresponding author(e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr; <http://orcid.org/jonghak@yonsei.ac.kr>)

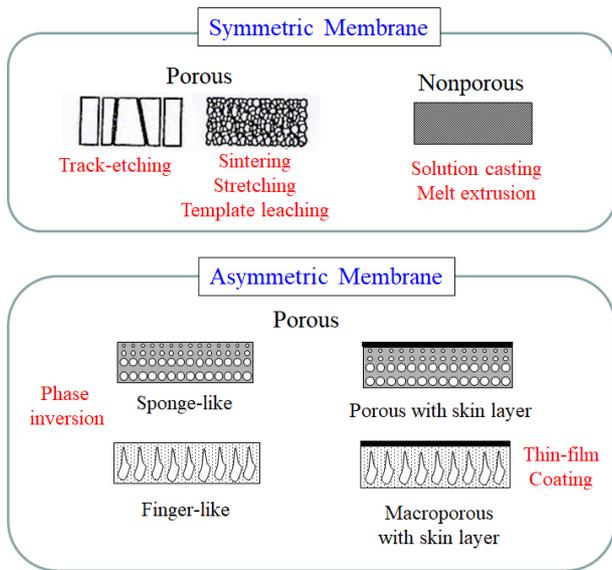


Fig. 1. Membrane classification and preparation method depending on the structure.

능 향상에 큰 영향을 주었다. 현재 기술에서 멤브레인 재료의 선택 및 기공 크기는 멤브레인의 물성 및 사용될 응용 분야에 달라진다. 특히 실제적인 응용에 있어서 대부분의 멤브레인은 플럭스를 증가시키기 위해 비대칭막으로 제조된다[5,6].

이러한 멤브레인에서 화학적 및 물리적 구성과 작동 방식이 다양하며, 다양한 종류의 멤브레인을 정의할 수 있다. 멤브레인은 접촉하고 있는 화학 종의 침투를 억제함과 동시에 불연속적이며 얇은 경계면을 포함하고 있다. 멤브레인의 계면은 분자적으로 균일(homogenous), 즉 조성 및 구조가 완전히 균일하거나, 또는 화학적으로 또는 물리적으로 불균일(heterogeneous) 할 수 있다[7]. 예를 들면, 이러한 막은 유한한 차원을 가진 기공을 함유하거나 또는 임의의 형태의 층상 구조로 이루어진다. 일반적으로 알려진 필터(filter)는 멤브레인의 이러한 정의를 충족시키지만, 필터라는 용어는 흔히 1~10 μm보다 큰 미립자 부유물을 분리하는 물질로서 한정된다.

2. 멤브레인 분류

2.1. 대칭 멤브레인의 종류

2.1.1. 다공성 멤브레인

미세 다공성 멤브레인의 구조 및 기능은 기존의 필터와 매우 유사하다. 이 멤브레인은 튼튼하고 매우 기공

이 많은 구조를 가지며 무작위로 분포된 상호 연결된 기공을 가지고 있다. 그러나, 이러한 기공은 직경이 0.01~10 μm 정도의 매우 작은 크기를 갖는다는 점에서 기존 필터와 다르다. 가장 큰 기공보다 큰 크기를 가지는 모든 입자는 멤브레인에 의해 완전히 배제된다. 멤브레인의 기공 크기 분포에 따라 가장 큰 기공보다는 작지만 가장 작은 기공보다는 큰 입자는 부분적으로 배제된다. 작은 기공보다 훨씬 작은 입자는 막을 통과한다. 따라서, 미세 다공성 막에 의한 용질의 분리는 주로 분자 크기와 기공 크기 분포에 의해 결정된다[8]. 일반적으로, 서로의 크기가 상당히 차이가 나는 분자들만 미세 다공성 막에 의해서 효과적으로 분리될 수 있다. 그 예로는 한외여과(ultrafiltration, UF)와 정밀 여과(microfiltration, MF)가 있다.

2.1.2. 비다공성 멤브레인

치밀한 구조의 비다공성 멤브레인은 압력, 농도 또는 전위 차이를 구동력으로 하는 확산에 의해 투과물이 운반되는 곳에 사용된다. 혼합물의 다양한 성분들의 분리는 멤브레인 물질 내에서의 확산도 및 용해도에 의해 결정되고, 이는 멤브레인 내의 상대적 물질전달 속도와 직접적으로 관련되어 있다. 따라서 치밀한 구조의 비다공성 멤브레인은 막 물질 내에서의 농도(즉, 용해도)가 크게 차이가 나면 유사한 크기의 투과물을 분리할 수 있다. 대부분의 기체 분리(gas separation), 투과 증발(pervaporation) 및 역삼투(reverse osmosis) 막에서는 분리 효과를 극대화하기 위해 치밀한 구조의 비다공성 멤브레인을 사용한다. 이러한 멤브레인은 일반적으로 투과도를 향상시키기 위해 비대칭 구조를 가지고 있다.

2.1.3. 이온교환막

전기적으로 하전된 이온교환막은 치밀한 비다공성 구조를 가질 수 있으나, 양이온 또는 음이온이 기공 벽에 고정되어 있는 미세 다공성 멤브레인으로 제조될 수도 있다. 양이온으로 하전된 고정 이온을 갖는 고분자(polycation) 멤브레인은 주변 유체 내의 음이온과 결합하기 때문에 음이온 교환막(anion exchange membrane)으로 지칭된다. 이와 유사하게 음으로 하전된 고정된 이온을 함유하는 고분자(polyanion) 막은 양이온 교환막(cation exchange membrane)으로 불린다. 하전된 이온 교환막을 통한 분리는 주로 멤브레인 내의 고정 이온과 동일한 전하의 이온의 배제에 의하여 주로 달성되며,

이에 의한 분리는 기공 크기에 의한 분리에 비해 낮은 배제율을 보인다. 분리 성능은 용액 내 이온의 전하 및 농도에 의해 영향을 받는다. 예를 들어, 2가 이온이 1가 이온보다 더 쉽고 효율적으로 배제되며, 높은 이온 세기를 갖는 용액에서는 선택도가 감소한다. 이러한 전기적으로 하전된 멤브레인은 전기 투석(electrodialysis)에서 전해질 용액을 처리하는 데 사용된다.

2.2. 비대칭 멤브레인의 종류

멤브레인을 통과하는 물질의 전달 속도는 멤브레인 두께에 반비례한다. 멤브레인 분리 공정의 높은 전달 속도는 경제적인 분리 공정이라는 점에서 선호되므로, 멤브레인을 가능한 한 얇게 제조해야 한다. 기존의 필름 제조 기술을 이용하면 기계적으로 강하며 결함이 없이 제조된 필름의 두께를 약 20 μm 정도의 두께로 할 수 있다. 비대칭막 구조를 생산하는 제조 기술의 개발은 지난 30년 동안 멤브레인 기술의 주요한 돌파구 중 하나였다. 비대칭 멤브레인은 매우 두꺼운 다공성 하부 구조와 하부 구조 위에 지지되는 매우 얇은 표면층으로 구성된다. 표면층 및 그 하부 구조는 단일 공정 또는 각각 개별적으로 제조할 수 있다. 일반적으로 복합막(composite membrane)의 경우, 각각의 층은 서로 다른 고분자를 이용하여 제조한다. 멤브레인의 분리 특성 및 투과율은 표면층에 의해서만 결정되며, 하부 구조는 기계적 강도 유지를 위한 지지체로서 작용한다[9-11]. 비대칭막을 통한 높은 투과도의 이점이 매우 크기 때문에 대부분의 상업적 공정에서는 비대칭 멤브레인 형태로 제조한다.

3. 멤브레인의 제조방법

3.1. 용융 압출법(Melt extrusion)

폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 나일론을 비롯한 많은 결정성 고분자는 상온에서 용매에 용해되지 않으므로 용액 도포를 이용하여 멤브레인을 제조할 수 없다. 이러한 용매에 잘 녹지 않는 멤브레인을 제조하기 위해서는 고온 압축기를 사용한다. 고분자 원료를 2개의 가열된 판 사이에 놓고 고압으로 압축한다. 보통 고분자의 녹는점 바로 아래의 온도의 판을 2000~5000 psi의 압력으로 1~5분 동안 가한다. 또한 용융 압출은 포장재의 비다공성막을 제조하기 위해서도 매우 큰 규모로 사용하고 있으며, 틀을 이용하여 시트 형태의 압출을 통해

생산한다[12].

3.2. 연신법(stretching)

연신 또는 팽창형 멤브레인은 결정성 고분자의 배향을 증가시키고 가열 공정을 통해 제조된다. 많은 제조사들이 이 기술을 통해 다공성 막을 생산한다. 본래 Celanese 그룹에 의해 개발되었는데, 이 그룹은 Celgard®라는 상품명으로 미세다공성 폴리프로필렌(polypropylene) 막을 만든 회사이다[13]. 이러한 Celgard 멤브레인은 전기자동차, 핸드폰이나 노트북에 사용되는 리튬이차전지의 격리막으로 사용되고 있으며, 액체전해질이 고분자 멤브레인의 기공에 함침되어 있다. 이러한 공정의 첫 번째 단계에서는, 폴리프로필렌을 녹는점 근처에서 매우 빠른 속도로 압출하여 고도로 배향된 필름을 제조한다. 그 후에, 준결정질 고분자의 결정이 배향 방향으로 정렬된다. 냉각 및 가열 후, 필름은 300%까지 연신된다. 이 두 번째 연신 과정 동안 결정 사이의 비정질 영역이 변형되어 고분자 결정질 사이에서 200~2500 Å의 슬릿 모양의 기공이 형성된다. 막의 기공 크기는 두 번째 연신 단계의 속도 및 정도에 따라서 결정된다. 이러한 유형의 막에는 W. L Gore에 의해 폴리(테트라플루오로 에틸렌)(polytetrafluoroethylene, 상품명: Teflon) 멤브레인이 있으며 Gore-Tex®라는 이름으로 판매되고 있다[14-16]. 연신 및 팽창형 멤브레인은 원래 압연 평판으로 생산되었다. Gore-Tex 폴리(테트라플루오로 에틸렌) 멤브레인은 액체 및 물에 대해 불투과성 소재이지만 수증기에 대해서는 투과성(즉, 통기성)이 좋기 때문에 등산복이나 스포츠 의류로 많이 사용되고 있다.

3.3. 템플레이트 침출법(template leaching)

형판 침출은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리(테트라플루오로 에틸렌)과 같은 불용성 고분자로부터 등방성 미세 다공성 멤브레인을 제조하는 방법이다. 이 공정에서, 균일한 용융물은 고분자 멤브레인 매트릭스 물질과 침출 가능한 성분의 혼합물로부터 제조된다. 고분자 매트릭스에 침출 가능한 성분을 미세하게 분산시키기 위해, 혼합물은 종종 박막으로 최종 압출되기 전에 균질화, 압출 및 펠릿화 처리가 여러 번 반복된다. 필름을 형성한 후, 적합한 용매로 침출가능한 성분을 제거하면 미세 다공성 멤브레인이 형성된다. 침출가능한 성분은 용해성의 저분자량 고체, 액체 파라핀과 같은 액체 또는 폴리스타이렌(polystyrene)과 같은 고분자 물질

이 될 수도 있다[17-19].

3.4. 트랙-에칭

트랙-에칭(track-etched) 멤브레인은 General Electric Corporation Schenectady 연구소에서 개발되었다[20]. 2 단계의 준비 과정을 통해 제조된다. 먼저, 얇은 고분자 멤브레인에 원자로 또는 기타 방사선원으로부터 나오는 핵분열 입자를 조사한다. 이 거대한 입자는 막을 통과하며 고분자 사슬을 끊고 손상된 고분자 분자구조에 감광 경로(트랙)를 남긴다. 이 경로는 기본 고분자 소재보다 화학적 공격에 훨씬 더 약하다. 따라서, 멤브레인이 에칭 용액을 통과할 때, 감광핵에 의해 형성된 경로를 따라 우선적으로 에칭되어 기공이 형성된다. 방사선에 대한 멤브레인의 노출 시간은 막의 기공 수를 결정한다. 에칭 시간은 기공 직경을 결정한다[21]. 트랙-에칭 기술의 특징은 기공이 멤브레인을 수직으로 가로 지르는 균일한 원통 형태라는 점이다. 그러므로 막 굴절률은 1에 가까우며 모든 기공은 동일한 지름을 갖는다. 이렇게 형성한 막은 완벽에 가까운 차단 필터 역할을 하고, 이 막들은 공기 또는 물에 있는 부유 입자의 수와 유형을 측정하는 데 널리 사용된다. 알려진 부피의 유체가 막을 통해 여과되고, 기공 직경보다 큰 모든 입자가 막의 표면에서 걸려져 쉽게 종류와 수를 알 수 있다. 2개의 핵 형성 궤적이 서로 가깝게 있을 때 생성되는 기공의 겹침을 최소화하기 위해 멤브레인 기공률은 일반적으로 5% 이하로 비교적 낮게 유지하며, 이러한 낮은 기공률을 통해 낮은 유량의 결과를 얻는다. 이 막의 최초 개발자인 General Electric사는 1972년에 독립 회사인 Nuclepore Corporation사에 이 기술을 담당한다[22]. Nuclepore® 막은 여전히 상업적으로 판매가 가능한 트랙 에칭 멤브레인이다. 폴리카보네이트 또는 폴리에스테르를 멤브레인의 기초 재료로 활용하고, 수산화나트륨을 에칭 용액으로 사용할 수 있다. 이러한 대칭 미세 다공성 멤브레인은 대칭 비다공성 막보다 훨씬 높은 유량을 가지며, 미세 여과 멤브레인으로서 널리 사용된다.

3.5. 용액 캐스팅(Solution casting)

대칭 비다공성 멤브레인은 흔히 용액 캐스팅 방법으로 제조되며, 상대적으로 두꺼운 막 두께로 인해 투과도가 낮다. 이는 실제 분리 공정에서 필요한 투과양(플럭스)에 비해 너무 낮기 때문에 기체 및 수처리 막 분리

공정에서는 많이 사용되지 않는다. 그러나, 실험실 단위에서는 고분자 멤브레인의 구조 및 특성 분석을 위해 널리 활용한다. 도포 용액은 일반적으로 실험실 규모에서 멤브레인 특성 분석을 위한 작은 샘플을 제조하는데 사용된다. 적절한 고분자 용액의 균일한 필름을 도포 칼(doctor blade)을 통해 평판에 도포한다. 도포 칼은 강철 칼날로 구성되며, 칼날과 평판 사이에 정확한 두께를 형성하도록 두 개의 러너(runner)를 사용한다. 용액을 도포한 후 용액을 그대로 두어 용매의 증발을 통해 얇고 균일한 고분자 막을 얻을 수 있다[23,24]. 용액 도포에 사용되는 고분자 용액은 도포 평판 위에서 흐르지 않을 정도의 충분한 점성이 있어야 하므로, 흔히 용액 농도 범위는 15~20 wt.%이다. 일반적으로 쓰이는 용매는 아세톤, 초산 에틸 및 시클로헥산과 같은 적당한 휘발성을 가진 액체이다. 이러한 용액을 통해 도포된 필름은 수 시간 내에 건조된다. 디메틸 포름아미드 또는 메틸 피롤리돈과 같은 높은 끓는점을 가진 용매는 용액 도포에 적합하지 않은데, 이는 낮은 휘발성으로 인한 긴 증발 시간을 필요로 하기 때문이다. 용매 증발 시간이 길어지면 도포된 멤브레인은 대기 중의 물을 흡수하여 고분자를 침전시키며 결과적으로 상전이 표면을 만든다. 염화 메틸렌과 같이 휘발성이 매우 큰 용매도 문제를 일으킬 수 있다. 용매의 급속한 증발은 도포된 용액을 냉각시켜 고분자의 겹화를 일으킨다. 도포한 필름이 평판에 너무 강하게 붙은 경우, 물이나 알코올과 같은 팽윤을 일으킬 수 있는 비용매에 멤브레인을 담그면 쉽게 떼어낼 수 있다. 하지만, 물이나 알코올이 고분자 멤브레인 구조 내에 침투할 수 있으므로 추후 오븐 및 진공 건조를 통해 용매를 완전히 제거해야 한다.

3.6. 상전이법(Phase inversion)

비대칭 멤브레인은 기공률, 기공 크기 또는 멤브레인 조성이 멤브레인의 상부 표면에서 하부 표면으로 변하는 층 구조이다. 일반적으로 비대칭 멤브레인은 매우 두꺼운 고투과성 미세 다공성 지지체위에 얇은 선택층이 올라가 있다. 선택층이 매우 얇기 때문에 멤브레인을 투과하는 투과도는 매우 높다. 미세 다공성 지지체는 막을 취급하는데 필요한 기계적 강도를 제공한다. 비대칭 멤브레인의 중요성은 Loeb와 Sourirajan가 높은 유속을 가지는 비대칭 역삼투 막을 제조하기 전까지 인식되지 않았다. 이 기법은 현재 Loeb-Sourirajan 기법으로 알려져 있다[25]. Loeb와 Sourirajan의 발견은 막 기

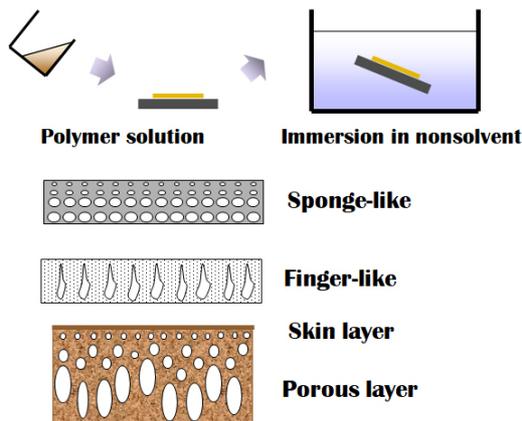


Fig. 2. Membrane morphologies prepared by phase inversion method.

술의 획기적인 돌파구였는데, 비대칭 역삼투막은 이전에 같은 물질에서 생성된 대칭막보다 훨씬 높은 투과성을 가졌다[26-28]. 수년간 Leob-Sourirajan 기술은 비대칭막을 만드는 유일한 방법이었지만, 비대칭 구조에서 입증된 장점은 다른 방법으로 확산되었다. 비대칭 멤브레인의 제조 방법 및 특성의 향상은 1960년대 후반, 주사 전자현미경(SEM) 활용에 의해 가속화되었으며, 이를 이용하여 멤브레인 형성 과정에서의 변화를 쉽게 평가할 수 있었다. Leob-Sourirajan 공정으로 제조된 멤브레인은 단일막 재질로 구성되어 있지만 기공률과 기공 크기는 멤브레인의 층에 따라 달라진다. 다양한 기술에 의해 제조되고 대규모로 사용되는 비대칭 멤브레인은 상이한 기능을 제공하는 상이한 재료의 층으로 구성되는 경우가 종종 있다[29,30].

Loeb-Sourirajan 기술은 현재 멤브레인 분리 공정이라고 하는 가장 일반적인 부류의 멤브레인 제조 공정 기술로 인정받고 있으며, 상전이 공정, 상분리 공정 또는 고분자 침전 공정이라고도 한다(Fig. 2). 상분리(phase separation)라는 용어는 이 공정을 가장 명확하게 묘사한다. 즉, 단일상 도포 용액이 상전이에 의해 두 개의 개별 상으로 나누어진다. 상분리 공정이 모두 종료되고 나면, 고체의 고분자가 풍부한 액상은 고분자막의 매질을 형성하며, 고분자가 적은 다른 액상은 멤브레인의 기공을 형성한다(Fig. 3). 비대칭 막을 형성하기 위해서는 고분자 도포 용액을 비용매(흔히 물)에 침전시켜야 한다. 비용매의 특징은 고분자를 녹이지 말아야 하며 더욱 중요하게는 용매와 섞여야 한다. Loeb와 Sourirajan에 의해 발견된 이 기술은 물이 담긴 수조에

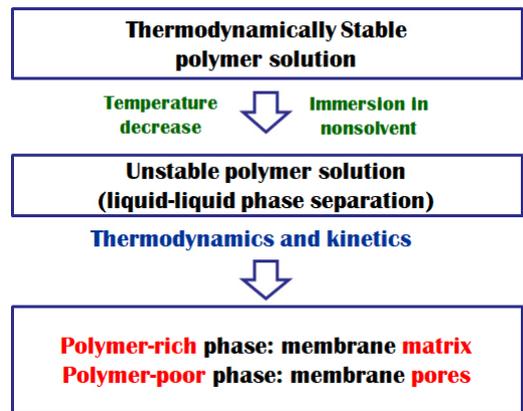
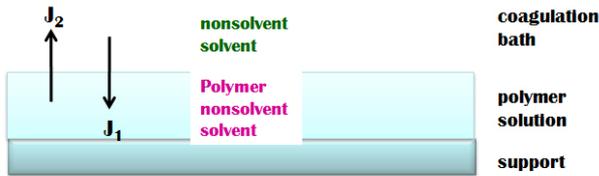


Fig. 3. Mechanism of phase inversion method.

담그는 것에 의한 침전법이지만, 습한 대기에서 물의 흡수로 인해 침전이 발생할 수도 있다. 또 다른 방법은 뜨거운 용액으로 필름을 도포하는 것이다. 도포된 필름이 냉각됨에 따라, 미세 다공성 구조가 형성되고 침전이 일어나는 지점에 도달된다. 이 방법을 열 겔화라고 한다. 마지막으로, 도포 용액에서 용매 중 하나의 용액을 증발시켜 침전을 유도할 수 있다. 이 기술에서 도포 용액은 휘발성 좋은 용매와 휘발성이 낮은 비용매(일반적으로 물 또는 알코올)의 혼합물에 용해된 고분자로 구성된다. 용액의 필름이 도포되고 증발될 때, 휘발성 좋은 용매가 먼저 증발되고, 이어서 필름은 휘발성이 낮은 비용매에서 농축되어 최종적으로 침전된다. 이러한 공정의 많은 조합도 개발되었다. 예를 들어, 습기가 많은 대기에 놓인 캐스팅된 필름은 수증기 흡수로 인해 부분적으로 침전될 수도 있지만 휘발성이 큰 성분 중 하나가 증발하기 때문에 침전될 수 있다.

3.6.1. 상전이 공정에 미치는 변수

수년에 걸쳐 용액 침전 멤브레인을 제조한 결과 몇 가지 경험 법칙이 개발되었다(Fig. 4). 먼저 바람직한 폴리머는 예상되는 사용 온도보다 50°C 이상 높은 유리 전이 온도를 지닌 단단하고 무정형이며 취성이 없는 열가소성 물질이어야 한다. 또한 높은 분자량을 갖는 것이 중요하다. 고분자가 결정성이거나 단단한 유리상인 경우, 생성된 막은 너무 부서지기 쉬우며, 나중에 취급하는 동안 구부리면 부서지기 쉽다. 또한 고분자는 물과 섞일 수 있는 유기 용매에 녹을 수 있어야 한다. 이러한 조건을 충족시키는 고분자는 셀룰로오스 아세테이트, 폴리설폰, 폴리(비닐 리텐 플루오라이드), 폴리



- ▷ choice of polymer
- ▷ choice of solvent and nonsolvent
- ▷ composition of casting solution
- ▷ composition of coagulation bath
- ▷ gelation and crystallization behaviour of polymer
- ▷ location of liquid-liquid demixing gap
- ▷ evaporation time

Fig. 4. Factors affecting membrane morphology.

에테르이미드 및 방향족 폴리아미드 등이 있다.

일반적으로 도포 용액 내 용매는 디메틸 포름 아미드, 메틸 피롤리돈 및 디메틸아세트아미드와 같은 비양성자성 용매이다. 이러한 용매들은 다양한 고분자를 용해하며, 이 용매들을 기반으로 한 도포 용액이 물에 잠겨 있으면 매우 빠르게 침전되어 다공성의 비대칭 멤브레인을 형성한다. 테트라히드로푸란, 아세톤, 디옥산 및 포름산 에틸과 같은 낮은 용해도 변수를 갖는 용매를 사용하는 도포 용액은 일반적으로 적합하지 않다. 이러한 도포 용액은 천천히 침전되고 비교적 다공도가 낮은 멤브레인으로 만들어진다. 그러나, 이들 용매는 도포 용액 첨가제로서 도입될 수 있다. 일반적으로 고분자 도포 용액 농도를 증가시키면 항상 멤브레인의 기공도가 떨어지며 유량이 감소한다. 다공성 한외여과막의 일반적인 농도는 15~20 wt% 범위로 제조된다. 역삼투 또는 기계 멤브레인의 고분자 도포 용액 농도는 일반적으로 약 25 wt%이며 고온 용액을 60~80°C에서 방사시켜 중공사막을 만드는 데 사용되는 도포 용액은 35% 정도의 고분자를 함유한다.

물은 가격이 저렴하고 안전하기 때문에 가장 널리 사용되는 침전용매(비용매)이며 경우에 따라 유기용매(알콜류)를 사용하기도 한다. 특히, 평막 제조에 비해 용매 침전조 처리와 대기 배출이 용이한 중공사막 형성 작업에서는 유기용매가 사용되지만, 비수계 침전조 기반의 공정은 선호되지 않는다. 메탄올이나 이소프로판올과 같은 유기 용매 침전제는 물보다 도포 용액을 더 천천히 침전시킨다. 생성된 멤브레인은 일반적으로 기공도

가 낮으며 비대칭성 또한 적으며, 물로 침전된 멤브레인보다 낮은 유속을 갖는다. 또한 도포 용액을 침전시키는 데 사용되는 물의 온도는 중요하며 특히 상업용 멤브레인 공정에서 중요한 변수로 조절된다. 일반적으로 저온 침전은 더 낮은 유속을 갖는 멤브레인을 생성하며 이러한 이유로 냉각수는 셀룰로오스 아세테이트 역삼투막을 제조하는 데 자주 사용된다.

멤브레인의 구조 및 물성은 종종 도포 용액에 소량의 첨가제를 넣어서 조절한다. 도포 용액은 2~4개의 성분을 포함하고 있지만, 현대의 상업용 도포 용액은 좀 더 복잡한 성분을 포함하고 있다. 도포 용액들은 5~20%의 첨가제만을 함유하고 있지만 그 첨가제가 멤브레인의 성능을 크게 변화시킨다. 아세톤, 테트라히드로푸란, 디옥산과 같이 낮은 용해도를 갖는 용매를 첨가하는 것은 일반적으로 조밀한 멤브레인을 형성하는 결과를 나타낸다. 도포 용액의 고분자 농도를 증가시키는 것 또한 멤브레인 구조를 더 치밀하게 한다. 염화 아연이나 염화리튬 같은 염을 추가하면 멤브레인의 다공성이 증가한다. 폴리비닐 피롤리돈이나 폴리에틸렌글라이콜과 같은 물에 녹는 친수성 고분자 첨가제들을 이용하면 멤브레인의 기공도가 증가한다. 또한, 비록 대부분의 수용성 고분자들과 염들이 침전과정과 세척과정에서 제거되지만, 일부는 멤브레인 내에 그대로 갇혀있으며, 이는 제조한 멤브레인이 더 친수성을 갖도록 한다.

멤브레인은 용액을 플레이트 위에 도포하고 수조에 넣어 침전 과정을 통해 제조된다. 주로 좋은 멤브레인을 만들 가능성이 높은 도포 용액은 곧바로 투명해진다. 이 때 침전 과정에서의 속도가 중요하다. 느린 침전 과정(delayed demixing)은 구조가 조밀해지며 기공도가 떨어지고 대칭형 멤브레인을 형성하며, 빠른 침전 과정(instantaneous demixing)은 밀도가 낮고 기공도가 높은 비대칭 멤브레인을 형성한다. 도포 용액 두께 대비 멤브레인 표면의 기계적 특성 및 외관들(윤기, 깨짐정도, 두께)은 멤브레인 구조에 대한 정보를 준다. 이러한 시도들에 기초하여 다양한 매개변수에 따른 고분자 멤브레인의 구조의 변화를 찾기 위해 노력하였다.

3.6.2. 구조형성 메카니즘

수십년에 걸쳐서, Loeb-Sourirajan 등 연구자들은 용액 침전과 상전이막을 설명하기 위한 시도를 하였다. Michaels[31], Strathmann[32]와 Smolders[33]가 제안한 고분자-용매-침전 용매의 상평형도를 이용하여 설명하

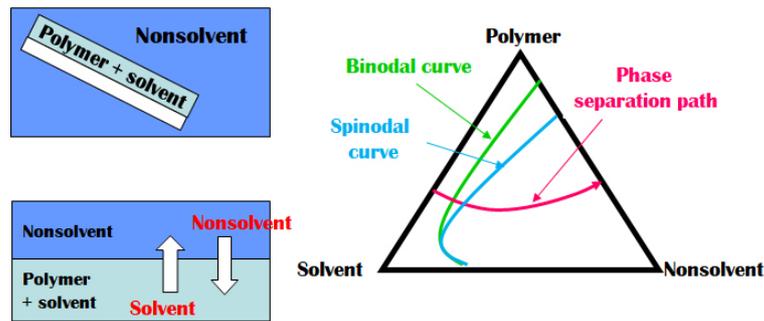


Fig. 5. Phase diagram and phase inversion process.

였다. 이러한 접근방법에서 도포 용액이 멤브레인으로 전환되는 과정은 상평형도에서 조성이 변하는 통로로써 나타난다. 그 통로는 원래의 도포 용액에서 출발하여 마지막에는 멤브레인의 조성으로 끝난다. 도포 용액의 조성에서 용매가 없어지고 물이 추가되면서 멤브레인의 조성으로 바뀐다.

Loeb-Sourirajan 멤브레인을 제조하기 위한 전형적인 3성분 상평형도를 Fig. 5에 나타내었다. 삼각형의 각 꼭지점은 각각의 순수한 성분들, 즉 고분자, 용매, 비용매(주로 물)를 나타낸다. 상평형도는 두 가지 영역이 있는데, 1상 구역은 모든 성분이 잘 섞여있는 구간이고, 2상 영역은 시스템이 고체(고분자가 많은)상과 액체(고분자가 적은)상으로 나뉜다. 도포 용액의 침전 과정 중에서, 용액은 용매를 잃고 물의 함량이 높아진다. 도포 용액의 조성은 1상 영역에서 2상 영역으로 이동한다. 상평형도에서 단일상 영역은 열역학적으로 연속적이지만, 액체 고분자 용액 영역, 고분자 젤 영역 및 유리상 고체 고분자 영역으로 세분 할 수 있다. 따라서, 일반적인 도포 용액과 같이 고분자 농도가 낮은 영역에서 용액은 점성 액체이다. 그러나 고분자의 농도를 증가시키면 단일상 영역에 있던 용액의 점도가 급격히 증가하여 고체 젤로 간주될 수 있을 만큼 높은 점도를 가지게 된다. 액체와 젤 영역 사이의 전이는 임의적이지만 보통 약 30에서 40 wt.%의 고분자 농도 사이에서 일어난다. 단일상의 용액이 90 wt.% 이상의 고분자를 포함하게 되면 팽창된 고분자 젤이 형성된다. 이 상태에서는 고분자 사슬이 더 이상 움직일 수 없을 만큼 매우 단단해지며, 이 때 고분자 젤은 유리상 고체 고분자가 된다.

침전 과정에서 도포 용액은 바이노달(binodal) 경계로 가로 질러 상평형도의 2상 영역에 들어가게 되는데, 이는 도포 용액을 준안정(metastable) 2상 영역에 존재하

게 한다. 이 영역의 고분자 용액 조성은 열역학적으로 불안정하지만 응집핵이 잘 형성되지 않으면 보통 침전되지 않는다. 분자량이 작은 물질의 상평형도에서 준안정 영역은 매우 작지만, 고분자량 물질의 경우 그 크기가 클 수 있다. 용액 상에서 용매가 제거되고 물이 들어감에 따라 이 조성 물질은 상평형도의 다른 영역으로 넘어가며, 이 영역에서 단일상 용액은 항상 열역학적으로 불안정하기 때문에 자연적으로 두 상으로 분리된다. 상평형도에서 이 두 개의 상은 연결선(tie line)에 의해 연결되어 있으며, 준안정 영역과 불안정 영역의 경계를 스피노달 경계(spinodal boundary)라고 한다. 따라서, 막 침전 공정은 일련의 단계로 이루어진다. 먼저, 침전 매질과의 용매 교환이 일어난다. 다음으로, 조성이 상평형도의 2상 영역으로 들어가면 상분리 또는 침전이 시작된다. 침전이 시작되자마자 막이 불투명해지기 때문에, 침전이 일어나기 전까지 용매와 물이 교환되는 데 걸리는 시간을 측정할 수 있다. 도포 용액의 조성에 따라 거의 즉시 침전이 일어나거나 30에서 60초 정도 시간이 걸릴 수 있다. 초기에, 침전 시에 분리되는 고분자 상은 액체 또는 반-액체 젤일 수 있고, 이 때 침전 영역은 흐르거나 응집될 수 있다. 침전 공정의 최종 단계에서, 고분자 상에서 용매를 제거함에 따라 고분자는 비교적 고체인 젤 상으로 전환되며, 막의 구조가 결정된다. 고체 고분자 상은 최종적으로 형성된 막의 매트릭스를 이루며, 액체 용매-비용매 상이 기공을 형성한다. 고분자-용매 혼합물의 침전 거동은 고분자 용액의 점도에 따른 느린 반응 속도와 준안정 용액이 침전되지 않고 장기간 존재할 수 있게 하는 열역학적인 효과에 의해 더욱 복잡해진다. 이러한 효과는 많은 이론 연구에서 제시되어 왔지만, 막 침투 특성을 구체적으로 예측하는 데 적용하기는 어려운 것으로 알려져 있다.

Strathmann *et al.*[32]의 해석에 따르면, 막이 형성되는 동안 용액은 초기 도포 용액 조성을 나타내는 조성으로부터 최종 막의 조성을 나타내는 조성으로 변한다. 최종 막의 매트릭스를 형성하는 고분자가 많은 고상(polymer-rich phase)과 막 기공을 구성하는 고분자가 적은 액상(polymer-poor phase) 조성에서 평형 상태로 존재한다. 이러한 조성이 막의 전체 기공도를 결정한다. 전체 침전 공정은 침전제에 의해 용매가 교환되는 경로로 나타내어진다. 침전이 진행됨에 따라 더 많은 용매가 손실되고 침전제는 고분자가 풍부한 상에 흡수되어 점도를 상승시킨다. 침전된 고분자는 고체로 간주될 만큼 점도가 충분히 높으며, 침전된 고분자가 응고된 후에는 고분자의 움직임이 억제된다.

멤브레인들의 평균 조성 이동은 모두 다르다. 침전과정의 속도와 통로는 상평형도의 다른 포인트에서 다르게 나타난다. 고분자 용액을 도포한 멤브레인이 침전 용매에 노출됐을 때, 윗 표면부터 침전과정이 진행된다. 표면층의 침전이 급격하게 진행되고, 이 때 형성된 2상은 서로 뭉치지 않는다. 그 결과로 표면층은 미세한 기공 구조를 갖는다. 그러나, 침전된 표면층은 용매가 빠져나가는 속도와 비용매가 들어오는 속도가 느려지면 배리어(barrier)를 형성한다. 그 결과 멤브레인의 표면부분에서 아랫부분으로 내려갈수록 침전과정이 느려지게 된다. 침전과정이 느려지면서, 침전과정에서 형성되는 2상이 분리될 여지가 생기고 따라서 평균 기공 크기는 커진다. 한 도포 용액 내에서 동시에 일어나는 여러 침전 속도와 길은 상평형도에서 침전과정이 점이 아닌 선으로 나타나는 이유를 설명한다. 이러한 개념은 Twente 대학의 Smolders와 그 동료들의 논문들에서 제안한 상분리 막에 소개되었다[34-36]. 예를 들어, 침전과정이 시작하고 몇 초가 지난 후, 표면층의 고분자막은 거의 침전이 완료되었으므로 표면층의 조성은 고분자-비용매 축에 가까워진다. 한편, 침전이 막 일어나기 시작한 바닥층 고분자막의 조성은 원래의 도포 용액과 별 차이가 없다.

침전과정이 바이노달과 스피노달이 교차하는 지점인 임계점의 위를 지나 2상 영역으로 진입한다. 이는 침전과정이 고분자가 많은 연속적인 액상을 거쳐서 일어난다는 의미이기 때문에 중요하다. 만약 희석된 도포 용액이 사용된다면, 침전과정은 임계점 아래에서 2상 영역으로 진입하게 된다. 그러면 연속적인 액상의 고분자 젤 입자를 형성하게 된다. 멤브레인은 약하고 가루 같

은 성질을 띠게 된다. 멤브레인 제조 시에 3성분 상평형도를 이용한 처리법을 일반적으로 이용한다. 상평형도에서 실제 통로를 제조 과정에서 실험적으로 측정하는 것은 어렵다. 현재, 그러한 통로를 상평형도에서 계산하기 위해 많은 노력들이 이루어지고 있으며, 그리하여 좋은 멤브레인 구조를 형성하기 위한 변수와 효과를 예측하는 이용하고 있다. 멤브레인 성능을 정량적인 예측을 통해서 접근하는 방법은 쉽지 않다. 그러나 정성적인 도구로서 멤브레인의 성능을 설명하는 데는 상평형도가 유용하게 이용된다. 멤브레인 제조에 대한 상평형도 접근법을 설명하는 최근의 다수 논문들은 실제 현장에서 멤브레인 제조 문제에 직면한 생산자들을 위한 참고자료로 활용된다. 이러한 상전이법에 의해서 다공성 비대칭 평막(flat membrane) 및 중공사막(hollow fiber membrane) 모두 제조가 가능하다.

3.7. 박막 코팅(Thin-film coating)

비대칭 박막(thin-film) 코팅 복합 멤브레인의 구조는 적절한 미세 다공성 지지체 위에 얇은 선택 층(100 nm-2 μ m)을 용액으로 코팅함으로써 형성될 수 있다. 이러한 유형의 막은 General Electric사의 Ward, Browall 등 여러 연구원[29] 및 Langmuir trough 시스템을 사용하는 North Star Research의 Forester 및 Francis[37] 등이 제안하였다. 이 시스템에서는 휘발성이며 물에 녹지 않는 용매를 사용한 묽은 고분자 용액을 물이 채워진 표면에 코팅한다.

물기반 도포 코팅 공정은 General Electric사에서 연속적인 복합막을 생산하면서 그 규모가 확대되었다. 의료 용도의 산소가 풍부한 공기를 생산하는데 소형 공기 분리 장치용 폴리카보네이트-실리콘 공중합체 복합막을 이용하고 있다. 수조의 표면에 도포한 고분자 용액은 얇은 박막 형태가 되며, 미세 다공성 지지체 위로 얇게 코팅된다. 이러한 물기반 도포 기술은 1970년대의 수년간 General Electric사와 이 회사에서 분리된 Oxygen Enrichment Company에서 사용되었다. 이 기술은 기체 중공사막을 코팅하는 방법에도 적용되고 있다[34,38].

최근에 사용되는 대부분의 용액-코팅 복합막들은 Riley 등이 처음으로 개발한 방법을 통해 제조된다[35, 36]. 이 기술에서는 고분자 용액을 미세 다공성 지지체 위에 직접 도포한다. 이 지지체는 고분자 용액이 기공에 침투하는 것을 막기 위해 균열이 없으며 매우 정밀한 미세기공이어야 한다. 이러한 조건이 충족되는 경우,

고분자 용액 50~100 μm 두께의 용액층으로 지지체 위에 코팅되며, 용매 증발 후에는 500 nm~2 μm 두께의 얇은 선택성 막이 남게 된다. 준비 과정과 도포 용액을 잘 준비하여 이 기술을 활용하면 균열이 없는 고선택성 멤브레인을 얻을 수 있다.

복합막 제조에 있어서 미세 다공성 지지체의 물성 및 특성은 매우 중요하다. 선택층은 매우 얇기 때문에 지지체 층은 막을 통한 유체 흐름 저항에 상당히 영향을 끼친다. 이러한 지지체의 저항은 막을 통과하는 유량을 감소시킬 뿐 아니라 분리 특성에도 영향을 줄 수 있다. 선택층의 본질적인 선택도에 도달하기 위해서는 도포되지 않은 지지체의 유량이 도포가 된 지지체의 유량에 비해 최소 10배가 되어야 한다. 이 사실은 유체 저항의 90% 이상이 선택적 도포층 내에 있음을 알려준다. 높은 유량을 갖는 것뿐 아니라 미세 다공성 지지체 물질의 표면층 또한 정밀한 미세 다공성이어야 한다. 이 기공은 고압 하에서 얇은 선택층을 지지할 정도로 충분히 작아야 하며, 기공 사이의 거리가 가깝게 있어서 투과하는 물질이 선택층을 통해 지지체의 기공까지 도달하는데 길고 구불한 경로를 통하지 않아야 한다. 선택층이 수십 마이크로미터 두께 정도가 된다면 이 필수 조건을 충족시키는 것은 힘들 것이다. 이러한 문제에 대한 하나의 해결책은 미세 다공성 지지체와 선택층 사이에 고투과성 고분자의 거터층(gutter layer)을 활용하는 것이다. 거터층의 재료는 얇은 선택층보다 훨씬 더 투과성이 있으며, 지지체 막 기공으로 투과물을 운반하기 위한 통로로서 작용한다. 최종적으로, 복합막의 선택층은 매우 얇으며 섬세하기 때문에, 작동할 때 멤브레인을 보호하기 위해 고투과성 재료를 활용하여 밀봉층(caulking layer)을 제조하여 보호하기도 한다.

4. Conclusion

멤브레인은 구조, 소재 및 응용처에 따라서 대칭막과 비대칭막으로 제조될 수 있으며, 기공의 유무에 따라 다공성과 비다공성으로 제조될 수 있다. 특히 멤브레인의 구조특성, 분리 메커니즘 및 다양한 사용처에 맞게 유기물, 액체, 용질, 증기, 기체, 이온 또는 전자 등 다양한 물질을 선택적으로 분리할 수 있다. 멤브레인을 제조할 수 기술로는 용융 압출 제조법, 연신법, 템플레이트 침출법, 트랙-에치법, 용액 캐스팅법, 상전이법 및

용액 코팅법 등이 있다. 제조된 멤브레인은 구조 및 물성에 따라 정밀여과, 한외여과, 나노여과, 역삼투, 기체/증기 분리 및 에너지 분야(연료전지, 수전해 등)와 같은 응용 분야에 활용될 수 있다.

Reference

1. S. Bandehali, A. E. Amooghin, H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. Fuoco, J. C. Jansen, and S. Shirazian, "Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation", *Sep. Purif. Technol.*, **278**, 119513 (2021).
2. Y. Zhang, K. Zhao, Z. Zhang, H. Xie, Z. Li, Z. Lin, C. Mo, W. Yang, X. Wang, and J. Wei, "Polypropylene non-woven supported calcium alginate hydrogel filtration membrane for efficient separation of dye/salt at low salt concentration", *Desalination*, **500**, 114845 (2021).
3. X. Du, H. Zhang, Y. Yuan, and Z. Wang, "Constructing micro-phase separation structure to improve the performance of anion-exchange membrane based on poly (aryl piperidinium) cross-linked membranes", *J. Power Sources*, **487**, 229429 (2021).
4. N. U. Kim, B. J. Park, M. S. Park, and J. H. Kim, "Effect of PVP on CO₂/N₂ separation performance of self-crosslinkable P(GMA-g-PPG)-co-POEM membranes", *Membr. J.*, **28**, 113 (2018).
5. A. Behboudi, S. Ghiasi, T. Mohammadi, and M. Ulbricht, "Preparation and characterization of asymmetric hollow fiber polyvinyl chloride (PVC) membrane for forward osmosis application", *Sep. Purif. Technol.*, **270**, 118801 (2021).
6. S. J. Shin, J. S. Lee, J. G. Lee, and K. H. Youm, "Preparation and Anti-fouling Properties of PVDF mixed matrix asymmetric membranes impregnated with β -cyclodextrin", *Membr. J.*, **31**, 434 (2021).
7. S. S. Yoon and S. R. Hong, "Gas permeation characteristics of membrane using poly(ether-b-amide)/ZIF-7", *Membr. J.*, **31**, 200 (2021).
8. Y. Tang, Y. Lin, W. Ma, and X. Wang, "A review on microporous polyvinylidene fluoride mem-

- branes fabricated via thermally induced phase separation for MF/UF application”, *J. Membr. Sci.*, **639**, 119759 (2021).
9. N. U. Kim, B. J. Park, J. H. Lee, and J. H. Kim, “High-performance ultrathin mixed-matrix membranes based on an adhesive PGMA-co-POEM comb-like copolymer for CO₂ capture”, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 14723 (2019).
 10. C. S. Lee, M. Kang, K. C. Kim, and J. H. Kim, “In-situ formation of asymmetric thin-film, mixed-matrix membranes with ZIF-8 in dual-functional imidazole-based comb copolymer for high-performance CO₂ capture”, *J. Membr. Sci.*, **642**, 119913 (2022).
 11. M. S. Park, J. H. Kim, and R. Patel, “PVA-based graft copolymer composite membrane synthesized by free-radical polymerization for CO₂ gas separation”, *Membr. J.*, **31**, 268 (2021).
 12. K. J. Mackenzie, “Film and rials”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **10**, 761 (1992).
 13. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin, and S. G. Plovan, “Microporous polymeric films”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 2 (1974).
 14. R. W. Gore, “Porous products and process therefor”, US patent 4,187,390, February 05 (1980).
 15. J.-J. Kim, T.-S. Jang, Y.-D. Kwon, U. Y. Kim, and S. S. Kim, “Structural study of microporous polypropylene hollow fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method”, *J. Membr. Sci.*, **93**, 209 (1994).
 16. K. Okuyama and H. Mizutani, “Process for preparing an air-permeable film”, US patent 4,585,604, April 29 (1986).
 17. C. Chau and J.-h. Im, “Process of making a porous membrane”, US patent 4,874,568, October 17 (1989).
 18. T. Ichikawa, K. Takahara, K. Shimoda, Y. Seita, and M. Emi, “Hollow fiber membrane and method for manufacture thereof”, US patent 4,708,800, November 24 (1987).
 19. G. Lopatin, L. Yen, and R. Rogers, “Microporous membranes from polypropylene”, US patent 4,874,567, October 17 (1989).
 20. R. Fleischer, H. Alter, S. Furman, P. Price, and R. Walker, “Particle track etching: Diverse technological uses range from virus identification to uranium exploration”, *Science*, **178**, 255 (1972).
 21. M. Porter, “A novel membrane filter for the laboratory”, *Am. Lab.(Greens Farms, Conn.)*, **6**, 63 (1974).
 22. J. E. Gingrich, “The nuclepore story”, *The 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference*, Cambridge, MA (1988).
 23. H. A. Gardner and G. G. Sward, “Physical and chemical examination of paints, varnishes, lacquers, and colors”, 11 ed., H.A. Gardner Laboratory, Maryland (1950).
 24. S. Manjikian, “Desalination membranes from organic casting solutions”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **6**, 23 (1967).
 25. S. Loeb and S. Sourirajan, “Sea water demineralization by means of an osmotic membrane”, *Saline Water Conversion-II*, 117 (1962).
 26. J. E. Cadotte, “Evolution of composite reverse osmosis membranes”, *ACS symposium series*, 273 (1985).
 27. P. S. Francis, “Fabrication and evaluation of new ultrathin reverse osmosis membranes”, *Offices of Saline Water Report*, 177083 (1966).
 28. R. Riley, H. Lonsdale, C. Lyons, and U. Merten, “Preparation of ultrathin reverse osmosis membranes and the attainment of theoretical salt rejection”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2143 (1967).
 29. W. Ward Iii, W. Browall, and R. Salemme, “Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes”, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
 30. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. Baker, “The formation mechanism of asymmetric membranes”, *Desalination*, **16**, 179 (1975).
 31. A. S. Michaels, “High flow membrane”, US patent 3,615,024, October 26 (1971).
 32. H. Strathmann, P. Scheible, and R. Baker, “A rationale for the preparation of Loeb-Sourirajan-type cellulose acetate membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 15**, 811 (1971).
33. J. Wijmans and C. Smolders, "Preparation of asymmetric membranes by the phase inversion process", *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, 39 (1986).
 34. W. R. Browall, "Method for sealing breaches in multi-layer ultrathin membrane composites", US patent 3,980,456, September 14 (1976).
 35. R. Riley, H. Lonsdale, and C. Lyons, "Composite membranes for seawater desalination by reverse osmosis", *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1267 (1971).
 36. F.-J. Tsai, D. Kang, and M. Anand, "Thin-film-composite gas separation membranes: On the dynamics of thin film formation mechanism on porous substrates", *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 1639 (1995).
 37. R. H. Forester and P. S. Francis, "Method of producing an ultrathin polymer film laminate", US patent 3,551,244, December 29 (1970).
 38. M. Haubs and W. Hassinger, "Coated fibers", US patent 5,344,702, September 06 (1994).