

역삼투 법을 이용한 유기물의 분리—셀룰로오스 아세테이트 및 PVA 막의 경우

김성수 · 장호남 · 유화원*
한국과학기술원 화학공학과

(1983년 4월 4일 접수)

Reverse Osmosis Separation of Organic Solutes with Cellulose Acetate and Polyvinyl Alcohol Membranes

Sung-Soo Kim, Ho-Nam Chang and Hwa-Won Ryu*

*Department of Chemical Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea*

(Received April 4, 1983)

요 약

수축 온도 60°C에서 처리한 cellulose acetate 막(CA-I), 90°C에서 처리한 cellulose acetate 막(CA-II) 그리고 formalin으로 가교결합시킨 PVA 막을 사용하여 100 기압하의 연속식 조업 조건에서 수용액상의 여러 유기물들의 투과 거부도(rejection) 및 용액 투과량(solution flux)을 조사하였다. CA-I, CA-II와 PVA 막은 1% NaCl 용액에 대해 4%, 12% 및 0%의 투과 거부도와 1700l, 210l, and 290l/m²·day의 투과량을 보였다. 알콜류의 경우 투과 거부도는 일반적으로 낮았으며 이는 아마 물과 유사한 성질 때문으로 생각되며 메타놀, 에타놀, 이소프로파놀의 순서로 투과 거부도는 증가하며 투과량은 줄어 들었다. 각종 당류와 아미노산은 NaCl과 유사한 성질을 보였는데 조금씩의 차이는 이들 용질과 용액, 용질과 막과의 상호작용에 의한 것으로 생각된다. 모든 용질 중에서 제면 활성제인 Tween-80은 특별한 성질을 보였는데 CA-I에서 96%의 투과 거부도와 540l/m²·day의 용액 투과량을 보여 막 표면에 dynamic membrane을 형성하는 것으로 보인다. PVA 막은 일반적으로 cellulose acetate 막에 비해 투과 거부도와 용액 투과량이 다같이 낮았다.

ABSTRACT

Permeabilities and fluxes of many organic solutions were tested under continuous reverse

* 전남대학교 공과대학 화학공학과(Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Chonnam 500, Korea)

osmosis system at pressure of 100 atm using cellulose acetate membranes shrunk at 60°C(CA-I), 90°C(CA-II) and PVA membrane crosslinked with formalin.

CA-I, CA-II and PVC membranes were characterized by rejections of 16%, 96% and 14% and water fluxes of 1,700l, 210l and 290l/m²·day respectively against 1% NaCl testing solution. Alcohols showed lower rejection than other solutes due to the similarity of their chemical properties to water (CA-I, 4%; CA-II, 12%; PVC, 0%). In the order of methanol, ethanol and i-propanol, gradual rise in rejection and decrease in flux with molecular weight were observed. Various sugars and amino acids were rejected similarly to NaCl even though slight differences in rejections and fluxes were considered to be attributed to the interaction of solute molecules with membranes and solvent. Among all, surfactant Tween-80 showed peculiar behavior that even in CA-I rejections were 96% and fluxes were 540l/m²·day. in this case CA-I membrane behaved like CA-II perhaps due to the formation of dynamic membrane on the surface. The rejections and fluxes by PVA membrane were lower than those by cellulose acetate membranes.

· 서 론

역삼투압공정은 투과도가 서로 다른 성분들로 이루어진 혼합물에 압력을 가하여 미세다공구조의 막(membrane)을 투과시킴으로써 혼합물을 분리한다. 이 공정은 그 원리 및 공정이 간단하여 기상, 액상 그리고 수용액상, 비수용액상 등 여러 분야에 적용될 수 있으며 가열이 필요치 않고 상변화(phase change)가 일어나지 않아 매우 유리한 공정으로 평가되고 있다.^{1~3)} 1960년 미국 UCLA의 Loeb와 Sourirajan이 비대칭형 cellulose acetate 막의 제조에 성공한 이래로 해수담수화에 주로 쓰여온 이 공정은 무기이온들 및 유기용질들의 분리, 제거, 농축 등에도 이용되고 있다.^{1~3)}

역삼투압공정에서 가장 중요한 구실을 하는 것은 막인데 그 재료 및 제조과정에 따라 물질의 투과도가 결정된다. 일반적으로 많이 쓰이는 막의 재료로는 cellulose acetate 계통의 화합물과 polyamide 계통의 화합물이 있고 이 밖에도 polyvinyl alcohol(PVA) 계통 및 silicone rubber 계통의 화합물 등도 막의 재료로 이용되고 있다. 각 막들은 서로 특성이 다르므로 용도에 따라 선택해야 한다.¹²⁾

역삼투압용 막들은 대체로 표피층(skin layer)과 지지층(supporting material)으로 이루어지는 비대칭적 구조를 띄며 이 비대칭구조에 의해 높은 선택도와 많은 투과량을 나타내게 된다.^{3,13)}

막에서의 물질의 투과에 관한 구체적인 기구(mechanism)는 아직 확실히 밝혀져 있지 않고, 또 막의 성능에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구 역시 아직 미흡한 단계에 있다. 막의 성능에 영향을 주는 인자들은 그 제조조건과 조업조건으로 크게 나누어지는데, 막을 제조할 고분자용액의 조성 및 온도, 제조시 매기의 온도와 습도, film casting 속도, 용매 증발시간, 침전조의 조성, 온도 및 침전시간, 수축조의 온도 및 수축시간, 교차결합조의 조성 및 교차결합시간 등이 제조조건이 되며 조업압력, 순환유량, 모액(feed)의 농도 및 pH 등을 조업조건으로 들 수 있다.^{1~3), 14~16)}

용질의 막 투과 여부에 관한 기준은 용질, 용매 그리고 막의 종류에 따라 달라진다. 무기이온들의 경우 용질 및 막의 하전량이 투과도에 영향을 많이 미치며 벌크(bulk)와 계면간의 자유에너지 차이가 투과의 기준이 된다는 보고가 있다.^{17~19)} 유기물의 경우에는 그 종류도 많고 성질 역시 다양하여 투과기준을 설정하기가 매우 어렵다. 이에 관한 연구도 아직 많이 진행되지

못한 상태인데 Matsuura 등에 의하면 극성용질의 경우에는 “polar parameter”가, 극성이 다소 작은 경우에는 막의 세공(micropore)의 크기에 의해 지배되는 “steric parameter”가, 소수성 탄화수소에서는 “non-polar parameter”가 그 기준이 된다고 한다.^{20~26)}

본 연구에서는 cellulose acetate 막을 여러 온도에서 수축시켜 그 성능변화를 조사하였고 formalin 으로 가교결합시킨 PVA 막도 제조하여 이들 두 막에 대한 알콜류, 당류, 아미노산류, 요소, 계면활성제 등의 투과거부도 및 투과량을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 막 제조

본 실험에서는 Eastman 사의 E-398(acetyl content=39.8%, ASTM vis.=4.5sec)cellulose

Table 1. Fixed Conditions of Cellulose Acetate (C.A.) Membrane Processing

Membrane Solution Composition	(wt. %)	C.A. (E398) : 25 Acetone : 55 Formamide : 20
Casting Speed	(cm/sec)	1
Film Thickness	(mm)	0.127
Evaporation Period	(sec)	15
Gelation (Precipitation) Temperature	(°C)	0
Gelation Time	(min)	5
Shrinking (Annealing) Time	(min)	5
Membrane Thickness	(mm)	0.045

* Examples of Membrane Numbering *

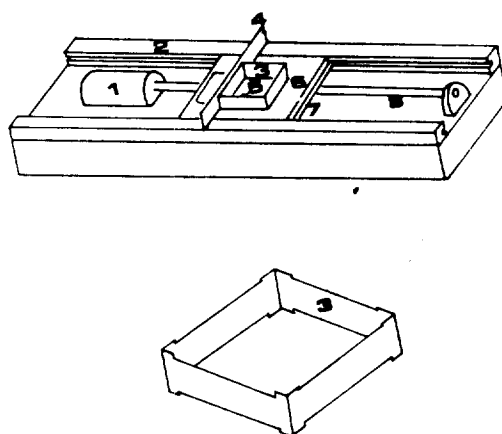
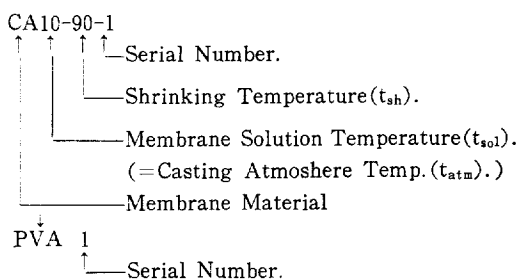


Fig. 1. Film Casting Device (1 : Motor, 2 : Rail, 3 : Film Applicator, 4 : Applicator Fixer, 5 : Membrane Solution, 6 : Glass Plate, 7 : Rubber Plate, 8 : Shaft and Worm)

acetate 와 Wako chemical 의 PVA(#1500)을 써서 막을 제조하였는데 그 절차는 다음과 같다. 우선 cellulose acetate 막의 경우 Table 1 과 같은 조성이 되도록 고분자용액을 제조한 후 유리

Table 2. Conditions of PVA Membrane Processing

Membrane Solution Composition	(wt. %)	PVA(Wako #1500) : 18 Water : 82
Casting Speed	(cm/sec)	1
Film Thickness	(mm)	0.508
Membrane Solution Temp.	(°C)	10
Casting Atmosphere Temp.	(°C)	10
Evaporation Period	(min)	10
Precipitation Bath Composition		Na ₂ SO ₄ : 10H ₂ O : 150g ZnCl ₂ : 2g, H ₂ O : 1.00 (NH ₄) ₂ SO ₄ : Saturated
Precipitation Period	(hr)	1
Crosslinking Bath Composition		Formaldehyde 30% : 100cc H ₂ SO ₄ : 20cc, Na ₂ SO ₄ : 100g H ₂ O : 1.01
Crosslinking Period	(hr)	72
Membrane Thickness	(mm)	0.160

판 위에 붓고 Fig. 1 과 같은 casting 장치를 써서 film 형태로 만들어 준다. 일정 시간 대기 중에 방치하여 film 표면에서 용매가 증발하도록 한 후 얼음물 속에 담가 cellulose acetate 를 침전시킨 다음 일정 온도의 뜨거운 물 속에 집어넣어 수축이 일어나도록 한다.¹¹⁾ PVA 막은 Table 2와같은 조성의 용액을 준비한 후 앞서와 마찬가지로 절차에 의해 film 형태로 만든 다음 침전조에서 침전을 시킨 후 비수용성이 되도록 가교결합조에서 formalin 으로 교차결합시킨다.¹¹⁾

2-2. 막 시험 장치 및 절차

막을 이용한 물질의 분리 및 그 성능을 조사하기 위한 실험장치를 제작하였는데 전체적인 회로도는 Fig. 2와 같으며 막이 내장되어 물질의 투과가 일어나는 test cell의 자세한 구조는 Fig. 3에 나타내었다.

상온에서 100기압의 압력과 순환유량 300cc/min의 조업조건에서 모든 실험을 수행하였다. 각 test cell에서 실제로 투과가 일어나는 막의 유효 면적은 18.1 cm² 이었고 투과거부도는 다음과 같이 정의된다.¹¹⁾

$$R = 1 - \frac{\text{conc. of product}}{\text{conc. of feed}}$$

새로 제조한 막들을 test cell에 내장한 후 증류수를 모액으로 우선 조업하여 충분히 compaction이 일어나게 한 후 실제 실험에 사용하였다.

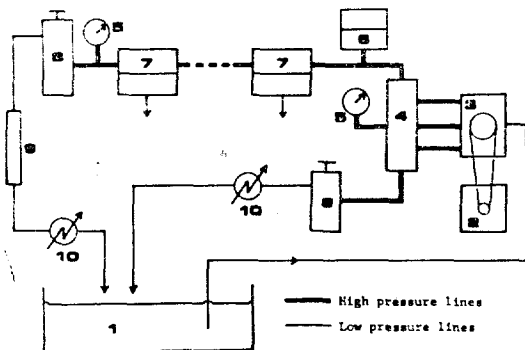


Fig. 2. Membrane Testing Apparatus(1: Feed Tank, 2: 2 HP Motor, 3: High Pressure Pump, 4: Accumulator, 5: Pressure Gauge, 6: Pressure Damper, 7: Test Cells, 8: Pressure Regulator, 9: Rotameter, 10: Heat Exchanger)

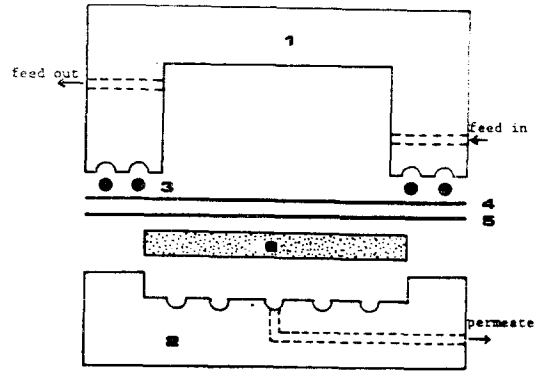


Fig. 3. Details of Test Cell(1: Upper Cell, 2: Lower Cell, 3: High Pressure O-ring, 4: Membrane, 5: Filter Paper, Paper, 6: Porous st. st. Plate)

최초 및 최종적으로 1% NaCl 용액을 모액으로 실험하여 얻어진 두 결과를 비교하여 실험 도중 생기는 막의 성능변화를 알아 보았다.

25°C 실온에서 제조한 cellulose acetate 막의 수축온도를 변화시켜 가며, 증류수, 1% NaCl 용액, 1% CaCl₂ 용액, 그리고 과당과 포도당 각 27 g/l 혼합용액을 모액으로 하여 그 투과량 및 투과거부도를 조사하였다.

CA10-60-1,2, CA10-90-1,2, PVA 1,2의 6가지 막을 써서 메타놀(methanol), 에타놀(ethanol), 이소프로파놀(i-propaol) 등의 알콜류와 설탕, 젖당, 맥아당 등의 이당류, 아르기닌(arginine), 알라닌(alanine), 라이신(lysine) 등의 아미노산류 등을 모액으로 하여 실험을 하였다. 이 밖에 과당과 포도당의 혼합용액과 요소 그리고 계면활성제인 Tween-80(polyoxyethylene sorbitan Monooleate) 등에 대해서도 실험을 수행하였다.

2-3. 분 석

유기물들의 농도 분석은 Beckman사의 "Total Organic Carbon Analyzer" Model 915 B를 사용하였고 과당과 포도당 혼합용액의 개별적인 분석은 Waters Associate사의 "High Performance Liquid chromatography"(Solvent Delivery System Model 6000 A, Differential Refractometer R 401, Carbohydrate Analysis

Column)를 이용하였으며 NaCl 및 CaCl_2 의 농도는 YSI사의 "Conductivity Bridge" Model 31을 써서 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3-1 수축온도의 영향

cellulose acetate 막의 수축온도를 비수축(unshunk)에서부터 단계적으로 90°C 까지 올렸을

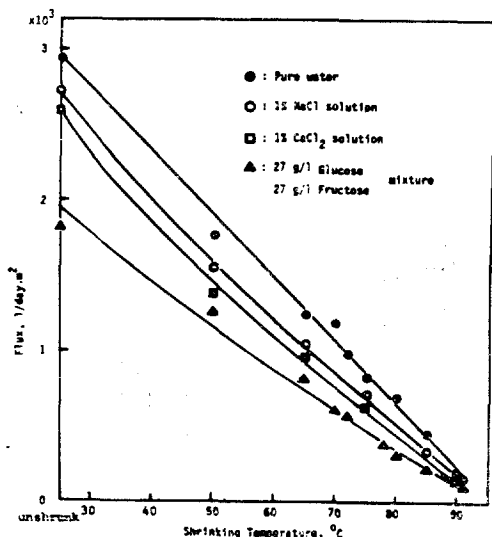


Fig. 4. Effect of Shrinking Temperature on Flux. (CA25-tsh membranes are used.)

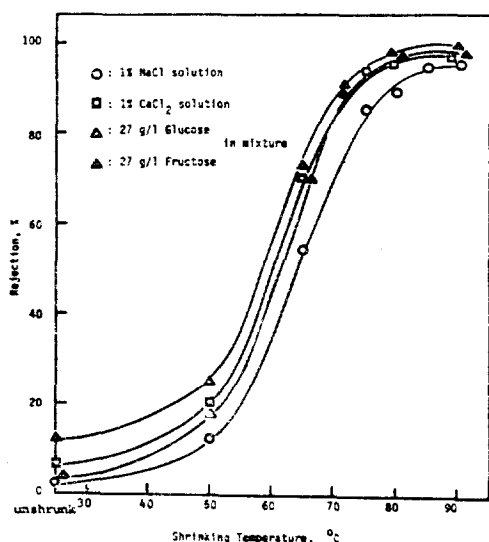


Fig. 5. Effect of Shrinking Temperature on Rejection. (CA25-tsi membrane are used.)

때 각 용액의 투과량 및 투과거부도를 Fig 4, 5에 나타내었다. 그림으로부터 수축온도가 상승함에 따라 모든 용액의 투과량은 줄고 투과거부도는 증가함을 알 수 있다. 투과량은 증류수의 경우가 전 범위에서 가장 크고 NaCl, CaCl_2 , 과당과 포도당 혼합용액의 순서로 감소하고 있다. 투과거부도에 있어서는 NaCl이 가장 낮고 CaCl_2 , 과당, 포도당의 순서로 증가하여 투과량과는 정 반대의 추세를 보인다. 한편 85°C 이상의 수축온도에서는 용액의 종류에 관계없이 투과량 및 투과거부도가 거의 비슷하게 나타났다.

3-2. 유기물의 분리

각 유기물들에 대한 투과량 및 투과 거부도를 Table 3에 실었다.

3-2-1 알콜류

실험에 사용되었던 모든 막에 대하여 알콜류는 다른 용질들에 비해 훨씬 낮은 투과거부도를 보였다. 알콜류는 극성물질이며 수소결합을 이루는 등 그 화학적 성질이 물과 유사하여 투과거부도가 낮은 것 같다. 한편 알콜의 종류에 따른 경향은 Fig. 6에 보인 바와 같이 분자량의 증가에 따라 점진적으로 투과량은 줄고 투과거부도는 높아짐을 알 수 있다.

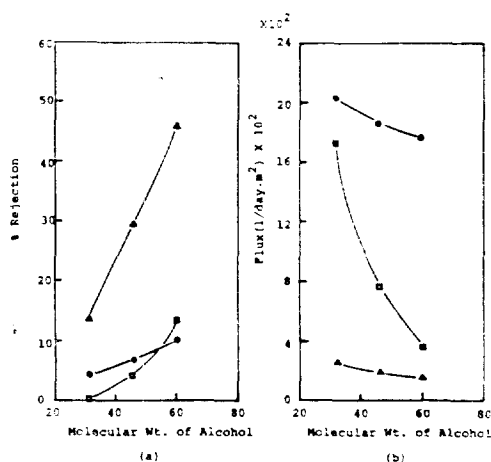


Fig. 6. (a) Rejection vs. Molecular Weight (b) Flux vs. Molecular Weight for Alcohol (Δ : CA 10-90-1, \circ : CA 10-60-1, \square : PVA 2.)

Table 3. Rejection and Flux For Various Organic Solutions

Group	Solution	pH	$\Delta\pi$ (atm)	Expt. Date		CA 10- 60-1	CA 10- 60-2	CA 10- 90-1	CA 10- 90-2	PVA -1	PVA -2
NaCl	1% NaCl Solution	6.21	4.52	Nov. 11	% Reject.	17.0	15.4	96.0	96.0	13.8	13.6
					Flux(1/day·m ²)	1504	1932	218	304	280	306
	Methanol 25 g/l	6.51	18.58	Nov. 11	% Reject.	4.2	4.1	13.6	10.4	0	0
					Flux(1/day·m ²)	2035	2130	293	263	796	1719
Alcohol	Ethanol 25 g/l	6.16	12.92	Nov. 12	% Reject.	6.8	4.8	29.6	21.6	7.2	4.0
					Flux(1/day·m ²)	1859	1711	194	297	260	766
	i-propanol 25 g/l	6.65	9.91	Nov. 12	% Reject.	10.0	11.6	46.0	44.4	25.5	13.6
					Flux(1/day·m ²)	1769	1623	180	263	185	370
	Alanine 1 g/l	6.23	0.27	Nov. 13	% Reject.	8.0	17.0	97.0	99.0	1.0	3.0
					Flux(1/day·m ²)	1942	1639	231	340	2507	2291
Amino acid	Arginine 1 g/l	10.26	0.11	Nov. 13	% Reject.	11.0	13.0	98.0	99.0	4.0	4.0
					Flux(1/day·m ²)	1743	1532	219	318	1130	1110
	Lysine 1 g/l	2.83	0.11	Nov. 14	% Reject.	21.0	19.7	98.8	99.3	14.8	10.5
					Flux(1/day·m ²)	1615	1745	221	317	495	639
	Sucrose 25 g/l	6.00	1.71	Nov. 22	% Reject.	14.8	16.8	99.2	99.5	17.6	8.8
					Flux(1/day·m ²)	1329	1610	204	302	597	899
Disaccharides	Lactose 25 g/l	6.17	1.71	Nov. 23	% Reject.	21.2	27.2	99.3	99.4	13.2	3.6
					Flux(5/day·m ²)	1191	1483	212	284	501	950
	Maltose 25 g/l	6.42	1.71	Nov. 23	% Reject.	26.8	20.0	99.2	99.3	20.8	18.0
					Flux(1/day·m ²)	976	1233	207	292	369	488
					% Reject. (Fructose)	12.5	10.67	99.4	99.5	6.4	6.4
Monosaccharides	Fructose Glucose each 25 g/l	6.79	6.61	Nov. 24	% Reject. (Glucose)	21.6	18.0	99.9	99.9	15.1	15.1
					Flux(1/day·m ²)	1021	1239	191	264	463	589
Urea	Urea 1 g/l	6.59	0.40	Nov. 25	% Reject.	0	0	91.0	89.5	0	0
					Flux(1/day·m ²)	1454	1525	212	298	594	788
Surfactant	Tween-80 1 g/l	5.93		Nov. 26	% Reject.	97.1	95.5	99.7	99.8	28.5	15.0
					Flux(1/day·m ²)	446	631	211	302	480	910
NaCl	1% NaCl Solution	6.20	4.52	Nov. 27	% Reject.	24.2	22.4	96.7	96.9	10.0	7.7
					Flux(1/day·m ²)	976	1127	183	257	1082	1294

3-2-2. 아미노산류

아미노산류들은 CA 10-60-1, 2 와 PVA 1, 2 에서는 20% 이하의 낮은 투과거부도를 보인데 비하여 CA 10-90-1, 2 에서는 97% 이상을 기록했다. 한편 분자량 증가에 따른 경향은 알콜류와는 달리 매우 급격한 변화를 보였는데 이는 모액의 pH에 의한 영향으로 생각되어진다. 즉 분자량이 라이신과 거의 비슷한 아르기닌의 투과거부도가 낮은 이유는 아르기닌 용액의 pH가 막의 적정 pH인 4~5에서 크게 벗어나기 때문이라고 생각된다.³⁾

3-2-3. 이당류 및 단당류

설탕, 젖당, 맥아당들은 그 분자량 및 화학적 성질이 유사한 이성질체들이므로 결과에서 크게 차이를 보이지 않는다. 과당, 포도당의 혼합용액을 모액으로 하였을 때 모든 막에 대해서 포도당의 투과거부도가 다소 높게 나타났다.

이상의 당류들 실험에서 볼 때 같은 부류, 같은 분자량의 용질들 간에도 그 투과도의 차이가 있는데 이는 용질과 막의 관능기와의 친화도가 서로 다르기 때문이라고 생각된다. 즉 막의 관능기와의 친화도가 큰 용질들은 막에서의 체류

시간이 길어지므로 투과거부도가 커지게 된다.

3-2-4. 요 소

요소는 알콜류를 제외한 다른 용질들에 비하여 전반적으로 낮은 투과거부도를 보이고 있다. CA 10-60-1, 2 와 PVA 1, 2 는 거의 투과거부가 일어나지 않는 반면 CA 10-90-1, 2 에서는 90% 를 보여 알콜류와는 다소 차이점을 보이고 있다.

3-2-5. Tween-80

계면활성제인 Tween-80 은 모든 막에서 다른 어떤 용질들보다도 높은 투과거부도를 보였다. 특히 다른 용질들에 대하여는 25% 이하의 낮은 투과거부도를 보였던 CA 10-60-1, 2 에서 95% 이상을 나타내었다. 반면 그 투과량은 다른 용액과 비교할 때 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ 로 감소하였다. 이는 계면

Table 4. Solution Specifications marked in Fig. 7 and 8.

No. in Fig.	Solution
1	1% NaCl
2	Methanol 25 g/l
3	Ethanol 25 g/l
4	i-propanol 25 g/l
5	Alanine 1 g/l
6	Arginine 1 g/l
7	Lysine 1 g/l
8	Sucrose 25 g/l
9	Lactose 25 g/l
10	Malose 25 g/l
11	Fructose and Glucose, each 25 g/l
12	Urea 1 g/l
13	Lysine 1 g/l
14	Tween-80 1 g/l
15	1% NaCl

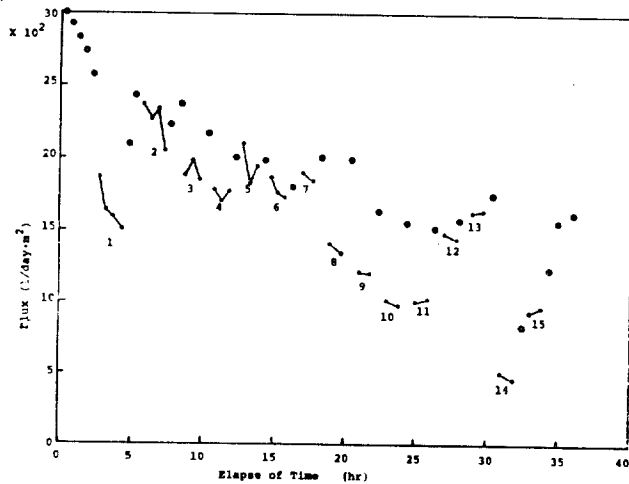


Fig. 7. Flux Variation of CA10-60-1. (○ : Pure Water Flux, ● : Solution Flux.); Refer to Table 5.

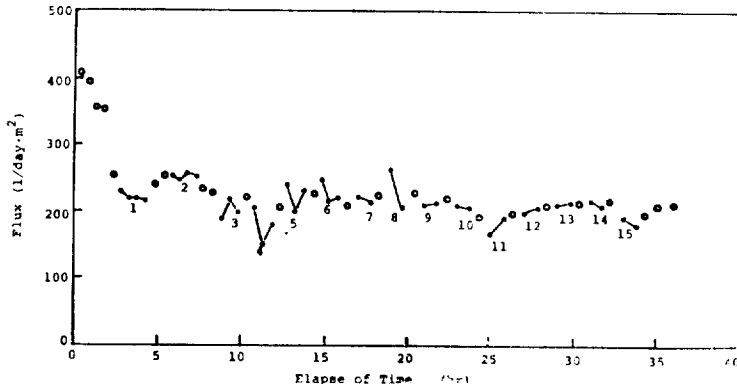


Fig. 8. Flux Variation of CA10-90-1. (○ : Pure Water Flux, ● : Solution Flux.); Refer to Table 5.

Table 5. Effect of Membrane Solution Temperature on its Performance

Solution		CA25-60-1	CA25-60-2	CA10-60-1	CA10-60-2
Pure Water	Flux(1/day·m ²)	1708	1719	2384	2441
	% Rejection	38.7	33.0	17.0	15.4
1% NaCl Fructose, Glucose each 25 g/l	Flux(1/day/m ²)	1230	1260	1504	1932
	% Rejection(Fructose)	40.1	34.2	12.5	10.7
	% Rejection(Glucose)	49.8	36.6	21.6	18.0
Flux(1/day·m ²)		1056	1090	1021	1239

활성제가 막의 표면에 달라붙어 세공의 수축을 일으켰기 때문이라고 생각된다.

3-3. 유량변화의 추이

실험을 수행해 나가며 각 용액 및 세척용 증류수의 투과량을 연속적으로 측정을 했다. Fig. 7에 CA 10-60-1, Fig. 8에 CA 10-90-1의 경우를 나타내었고 PVA의 경우는 그 변화가 너무 심하여 그 추이를 파악할 수 없었다. 대체적으로 용액의 투과량은 증류수의 투과량보다 떨어지는데 농도가 높을수록 그 현상이 뚜렷해진다. CA 10-90-1은 처음의 compaction 과정을 제외하고는 투과량이 안정된 반면 CA 10-60-1은 그 변화가 다소 심하다. 용액의 농도가 높을 경우 용액의 투과량은 물론 그 직후의 세척용 증류수의 투과량도 떨어지는데 증류수 혹은 낮은 농도의 용액으로 계속 조업해 주면 다시 회복되는 경향을 보인다.

3-4. 막 제조 용액의 온도에 의한 영향

여타의 조건들이 고정된 상태에서 막 제조 용액의 온도가 10°C일 때와 25°C일 때 그 성능을 Table 5에 비교하였다. 25°C인 경우가 투과거부도가 높고 투과량은 작게 나타나 결국 수축온도를 높인 것과 같은 효과를 보였는데, 이는 용액의 온도가 높아질수록 용매의 증기압이 커져 용매 증발속도가 빨라지므로 막의 표피층의 구조가 더욱 미세하여지기 때문이다.

4. 결 론

Cellulose acetate 막의 수축온도를 변화시킴으

로써 투과도를 조절할 수 있다. 높은 온도에서 수축시킨 막일수록 그 투과량에서 안정성을 보였다. PVA 막은 투과량의 변화폭이 매우 크고 투과거부도도 낮은 편이었다. 유기물의 투과도는 용질, 용매 및 막의 화학적 성질에 의해 대체적인 정도가 결정되며 같은 부류의 경우는 분자량의 증가에 따라 감소하는 경향이 있다. 모액의 pH 및 용질과 막의 관능기와 친화도 역시 투과도에 영향을 미친다.

감 사

본 연구를 수행하는데 있어서 연구비를 지원하여준 산학협동재단측에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Sourirajam, "Reverse Osmosis", Academic Press, New York, 1970.
2. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", National Research Council Canada, Pub. NRCC No. 15627, Ottawa, Canada, 1977.
3. M. Soltanieh and W.N. Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, (1981), 279.
4. S. Kimura and S.I. Nakao, *Desalination*, **17**, (1975), 267.
5. L.H. Gan, P. Blais, D.J. Carlsson, T. Suprunchuk and D.M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, (1975), 69.
6. J.M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais and S. Sourirajan *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, (1975), 801.

7. J.M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais and S. Sourirajan *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, (1976), 1491.
8. S. Peter, N. Hese and R. Stefan, *Desalination*, **19**, (1976) 161.
9. S. Peter and R. Stefan, *Proc. 7th Int. Symp. on Fresh Water from the Sea*, **2**, (1980), 197.
10. S. Peter and R. Stefan, "Synthetic Membranes," vol. II, Hyper-and ultrafiltration uses, A.F. Turbak(ed.), ACS Symp. Ser. 154, ACS, Washington D.C., 1981, p. 281.
11. H.N. Chang, *Desalination*, **42**, (1982), 63.
12. S. Peter and R. Stefan, *Proc. 6th Int. Symp. on Fresh Water from the Sea*, **3**, (1978), 239.
13. W. Bank and A. Sharples, *J. Appl. Chem.*, **16**, (1966), 28.
14. L. Pageau and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, (1972), 3185.
15. J. Kopecek and S. Sourirajan, *J. Polym.*
16. T. Matsuura and S. Sourirajan, *I & EC Process Des. Dev.*, **10**, (1971), 102.
17. J.M. Dickson and D.R. Lloyd, "Synthetic Membranes," vol. II, Hyper-and ultrafiltration uses, A.F. Turbak(ed.) ACS Symp. Ser. 154, ACS Washington D.C., 1981, p. 293.
18. C.E. Reid and E.J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, (1959), 133.
19. R. Rangarajon, T. Matsuura, E.C. Goodhue and S. Sourirajan, *I&EC Process Des. Dev.*, **15**, (1976), 529.
20. T. Matsuura, J.M. Dickson and S. Sourirajan *I&EC Process Des. Dev.*, **15**, (1976), 350.
21. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, (1973), 1043.
22. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, (1972), 1663.
23. T. Matsuura, M.E. Bendas, J.M. Dickson and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, (1975), 2743.
24. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, (1973), 3683.
25. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, (1972), 2531.
26. T. Masuura, M.E. Bendas and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, (1974), 567.