

Membrane-Covered Electrode를 이용한 폴리프로필렌의 산소 투과특성 측정

정태훈* · 홍석인* · 김태진†

수원대학교 공과대학 화학공학과

*고려대학교 공과대학 화학공학과

(1995년 9월 22일 접수, 1996년 1월 11일 채택)

Characteristics of Oxygen Permeable Polypropylene with Membrane-Covered Electrode

Tae-Hoon Jurng*, Suk-In Hong* and Tai-Jin Kim†

Department of Chemical Engineering, University of Suwon

*Department of Chemical Engineering, Korea University

(Received 22 September 1995; accepted 11 January 1996)

요 약

상업적으로 사용되고 있는 biaxially oriented polypropylene과 cast polypropylene의 산소에 대한 투과도, 확산도 및 용해도 등의 투과특성을 실험실에서 제작한 membrane-covered electrode와 컴퓨터 시스템을 이용하여 on-line으로 측정하였다. 이들 자료를 압력 기울기법에 의하여 구한 수치와 통계적으로 비교한 결과 전기화학적 방법에 의한 측정법이 산소 전달 연구에서 보다 편리하고 신뢰성 있음을 알 수 있었다.

Abstract— Characteristics of polypropylene films commercially available in biaxially oriented and cast forms were examined to determine the permeability, diffusivity and solubility of oxygen by electrochemical system composed of lab-made membrane-covered electrode and on-line monitoring PC units. Resultant values were statistically compared with ones from pressure gradient method. It shows that the present electrochemical measurement is more fast and reliable method for the study of oxygen transfer.

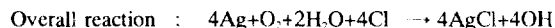
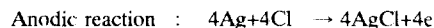
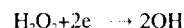
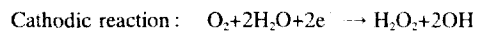
Key words: Polypropylene, Permeability, Oxygen, Membrane-Covered, Electrode

1. 서 론

비공성(non-porous) 고분자 막에서 기체의 투과과정은 막의 한 면에 수착(sorption)되고 Fick의 법칙에 의해 확산한 후 탈착(desorption)되는 solution-diffusion mechanism을 따른다[1]. 이러한 고분자 막의 기체 투과도 측정은 manometric permeation apparatus와 high pressure sorption method가 이용되어 왔지만[2], 고진공을 유지시켜야 하는 실험적 어려움뿐만 아니라 낮은 투과도를 가지는 막의 경우 재현성있는 결과를 얻기 어려웠다. 이에 반하여 전기화학적 방법에 의한 투과도 측정[3-7]은 액체 전해질을 사용하므로 물의 영향을 피할 수 없지만 사용하는 전극의 주변 조건을 적절히 유지한다면 압력법에 비하여 낮은 실험오차로 투과특성의 미세한 변화를 안정적으로 측정할 수 있다. 또한 1% 미만의 물을 흡수하는 소수성 고분자의 경우 투과도의 변화를 무시할 수 있으므로[8] 압력법과 상호 보완적으로 이용되면 고분자의 산소 투과도를 연구하는데 좋은 방법이 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 상업적으로 널리 쓰이는 다양한 두께의 biaxially oriented polypropylene(BOPP)과 cast polypropylene(CPP)의 산소 투과 특성을 전기화학적 방법으로 측정하여 본 방법의 간편성을 제시하고자 한다.

2. 이 론

KCl 또는 NaCl의 수용액상에서 금 또는 백금을 음극(cathode)으로 하고 Ag/AgCl 양극(anode)을 기준으로 하여 $-0.6 \sim -0.8$ V의 일정한 전위를 가해주면 용존산소가 전극 표면에서 다음과 같이 전기화학적으로 반응한다.



이 반응을 voltage-current diagram에서 확인할 수 있는데, 이를 흔히 polarogram이라 부른다. 전류는 초기에 음전위가 증가할수록 증가하다가 일정 지점에 이르면 전류의 변화가 전위에 무관한 plateau region(평원 영역)에 도달한다. 이 지점에서는 전극 표면에서의 산소의 반응속도가 상대적으로 훨씬 빠르기 때문에 산소의 확산속도가 전체의 산소 소모속도를 제한한다. 따라서 전극의 전위를 평원 영역에 고정하고 산소의 분압에 따른 전류를 측정하면 전류는 산소의 분압에 정비례하는 값을 나타낸다. 이같은 전극의 동작은 다음과 같은

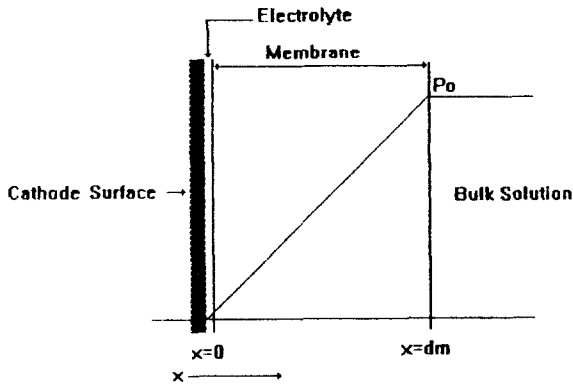


Fig. 1. One dimensional model of oxygen flux to cathode surface.

실험조건에서 Fig. 1과 같이 일차원적으로 모델화할 수 있다.

- (1) 음극의 표면은 균일하고 전해질층의 두께는 막의 두께에 비하여 훨씬 작으므로[9] 일정 유속 이상을 유지한다면 전해질 층에 의한 확산저항은 상대적으로 무시할 수 있다[10].
- (2) 막과 외부용액 계면에서의 수력학적 경계층의 두께는 일정 이상의 유속에서 무시할 수 있다[10].
- (3) 음극의 직경(4 mm)이 확산거리(수십 μm)에 비하여 훨씬 크다.
- (4) 음극 표면의 산소 분압은 0이다.

따라서 Fick의 2차 법칙을 산소의 분압 변화에 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$\text{I.C. : } P = 0 \text{ at } t = 0 \quad (2)$$

$$\text{B.C.1 : } P = 0 \text{ at } x = 0 \quad (3)$$

$$\text{B.C.2 : } P = P_o \text{ at } x = d_m \quad (4)$$

이 편미분 방정식의 해는 다음과 같이 알려져 있다[11].

$$\frac{P}{P_o} = \frac{x}{d_m} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{d_m} \exp(-n^2 \pi^2 D_m t / d_m^2) \quad (5)$$

이때 발생하는 전극에서의 전류는 음극표면에서의 산소 flux에 비례하므로[10],

$$I = nFAP_m \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (6)$$

식 (5)를 미분하여 식 (6)에 대입하면 시간에 따른 전류의 변화 I_t 는 다음과 같이 유도된다.

$$I_t = nFA \left(\frac{P_m}{d_m} \right) P_o \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 D_m t / d_m^2) \right] \quad (7)$$

정상상태에서 산소분압과 전류의 관계는 식 (8)과 같으므로 다양한 P_o 의 조건에서 구한 I_t 기울기를 이용하여 주어진 막에 대한 산소 투과도 P_m 을 구할 수 있다.

$$I_s = nFA \left(\frac{P_m}{d_m} \right) P_o \quad (8)$$

이를 식 (7)에 대입하면 전류의 변화는 식 (9)가 되며 이를 이용하여 산소 확산도 D_m 을 구할 수 있다.

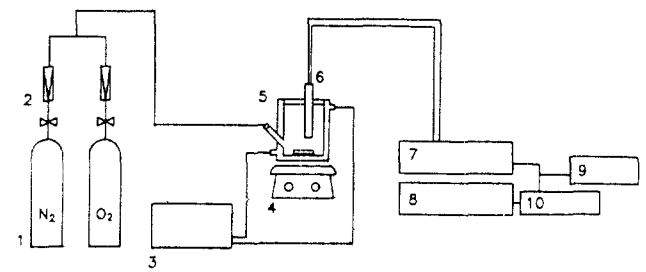


Fig. 2. Schematic diagram of experimental arrangement.

- | | |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Gas tank | 6. Electrode |
| 2. Rotameter | 7. Potentiostat |
| 3. Water circulator | 8. Personal computer |
| 4. Magnetic stirrer | 9. Strip-chart recorder |
| 5. Water jacket reactor | 10. Data acquisition card |

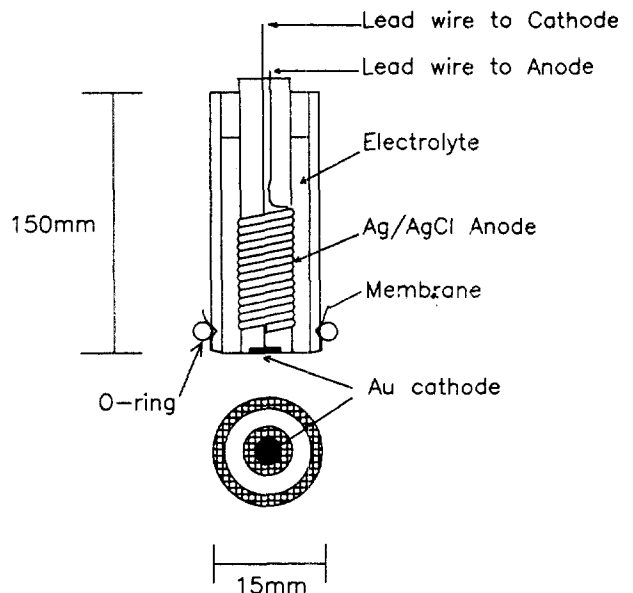


Fig. 3. Schematic diagram of membrane-covered electrode.

$$I_t = I_s \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 D_m t / d_m^2) \right] \quad (9)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

실험장치는 Fig. 2와 같다. 전극을 일정한 온도로 유지되는 100 ml 항온조에 설치하여 두 개의 정밀한 유량계(Manostat 751-075)로 일정비의 산소와 질소의 혼합가스를 주입시켰다. 산소분압을 0에서 700 mmHg까지 100 mmHg씩 증가시키면서 전류를 측정하였으며, 이때 주어진 산소분압을 5분간 주입시켜 충분히 평형에 도달하도록 한 후에 기록하였다. 음극과 양극간의 전위차를 유지시켜 주기 위하여 potentiostat(지상기전 P-100)를 사용하였으며 기준전극 단자와 보조전극 단자를 함께 양극에 연결하고 작업전극 단자를 음극에 연결하였다(Fig. 2). Potentiostat와 IBM PC/AT를 data acquisition card(PCL-812PG)를 이용하여 interface하였고 Turbo C로 매초마다 전류를 자동적으로 기록하도록 프로그램하였다. 한편, 음극의 전위를 -0.8 V 로 고정된 조건에서 각 산소분압에서의 정상상태의 전류를 기록하였다.

3-2. 재료

본 실험에서는 coil 형태의 0.5 mm 은선을 제작하여(Fig. 3) 염다리로 분리한 500 mL의 H형태의 cell의 한 쪽에 설치하고 다른 쪽에는 4 cm²의 은판을 설치한 후 약 10분간 20 mA/cm²의 전류를 흘려 AgCl을 침착시켰다. 이때 전극의 표면을 No 2000에서 No 6000까지의 사포로 매끄럽게 연마한 후 coating하였다. 음극은 Au를 직경 4 mm의 disk 형태로 가공하여 15 mm 아크릴판에 에폭시로 고정하였다. 고정된 음극은 사포 No 6000으로 연마하였다. 전극의 내부 전해질로는 1 M KCl을 사용하였다. 실험에 사용한 다양한 두께의 BOPP 및 CPP의 ASTM D3985에 의한 투과도 값을 (주)서통 중앙연구소에서 제공받았으며, 실험결과의 통계적 처리로 MINITAB의 Student t-test를 이용하였다.

3-3. 전자현미경에 의한 막 구조 비교

실험에서 사용한 막들을 액체 질소 내부에 3분간 침적시킨 후 막의 양면에 인위적인 힘을 가하여[12] 얻은 단면에 대한 morphology를 관찰하였다. 이때 사용한 전자현미경은 Scanning Electron Microscope(JEOL, JSM 5200, Japan)이었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 폴라로그래피(Polarography)

Fig. 4는 전극의 전위에 따른 25 μ m Teflon(FEP)의 다양한 산소분압 조건에서의 전류를 보여주고 있다. 전위가 -0.6 V에 이를 때까지 전류가 증가하다가 -0.6 ~ -1.2 V의 범위에서 전류는 전위에 관계없이 일정하였다. 이같은 평원 영역에서는 산소의 확산이 용속단계이어서 전류값은 식 (8)에 따라 외부 산소분압에 비례하였다. 평원 영역의 중앙인 -0.8 V 부근에서는 전극의 전위가 증감하더라도 전류값은 영향을 받지 않으므로 투과도 측정시 -0.8 V를 일정하게 유지하였다. 모든 실험은 구한 polarogram에서 안정된 평원 영역이 제공될 때만 추가적인 실험을 수행하였다.

4-2. 산소 투과도

Fig. 5와 6은 전극에 다양한 두께의 BOPP 및 CPP의 막을 각각 씌

우고 음극의 전위를 -0.8 V로 유지하면서 산소분압을 변화시켰을 때 흐르는 전류를 도식한 것이다. 먼저 순수 질소를 이용하여 산소분압이 0 mmHg인 상태를 만들었고 산소의 비율을 조절하여 700 mmHg의 산소분압까지 실험하였다. 흐르는 전류는 막을 투과하는 산소의 양에 비례하므로 정상상태 전류(I)와 산소분압(P)을 도식한 후 최소자승법을 이용하여 식 (8)의 기울기에서 구한 산소 투과도인 BOPP 및 CPP에 대하여 Table 1 및 2에 각각 요약하였다. 산소화학적 방법에 의한 평균 투과도는 압력법에 의한 값과 잘 일치하였으며 BOPP 및 CPP의 P 값 비교치는 각각 0.52 및 0.60이어서 두 방법의 차이는 크지 않으나 본 방법의 평균 표준편차가 압력법보다 낮으므로 본 방법의 신뢰도가 크다고 하겠다. 본 연구에서 구한 BOPP의 산소 투과도 0.687은 Nicodemo 등[8]의 결과인 0.435에 근접하였다.

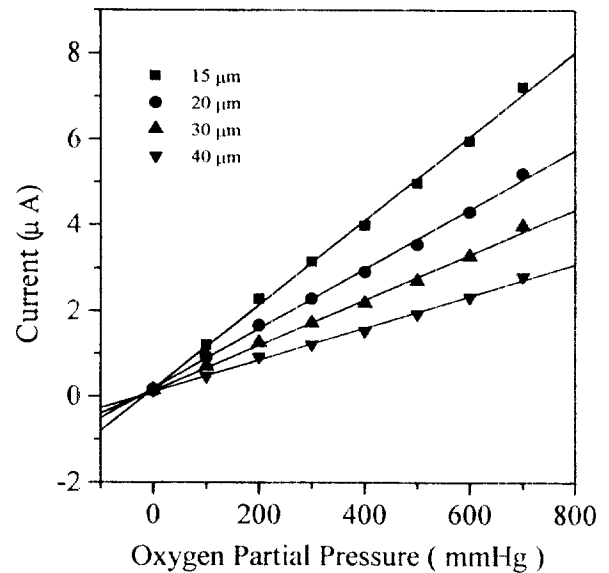


Fig. 5. Partial pressure of oxygen vs. steady state current of membrane-covered electrode for biaxially oriented polypropylene with various thickness.

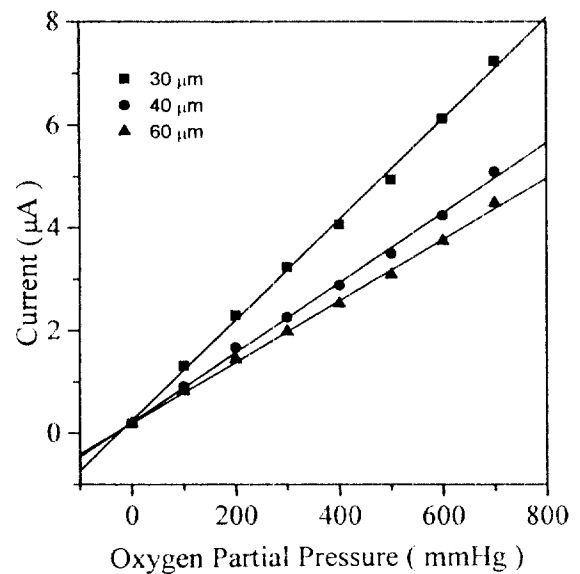


Fig. 6. Partial pressure of oxygen vs. steady state current of membrane-covered electrode for cast polypropylene with various thickness.

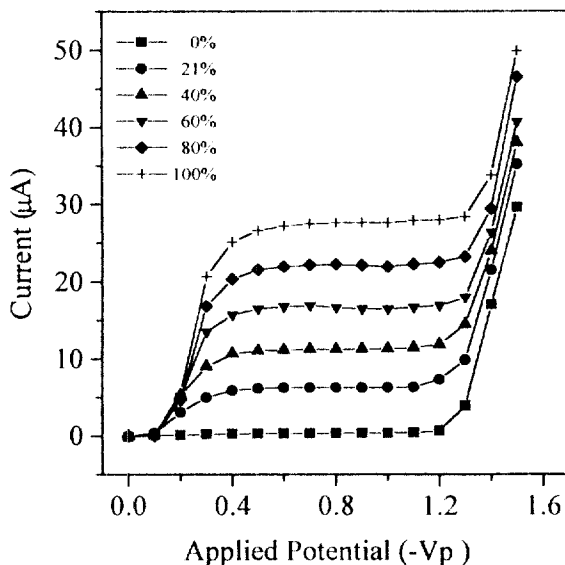


Fig. 4. Polarogram of 25 μ m Teflon at various partial pressure of oxygen.

Table 1. Permeability of oxygen for biaxially oriented polypropylene with various thickness

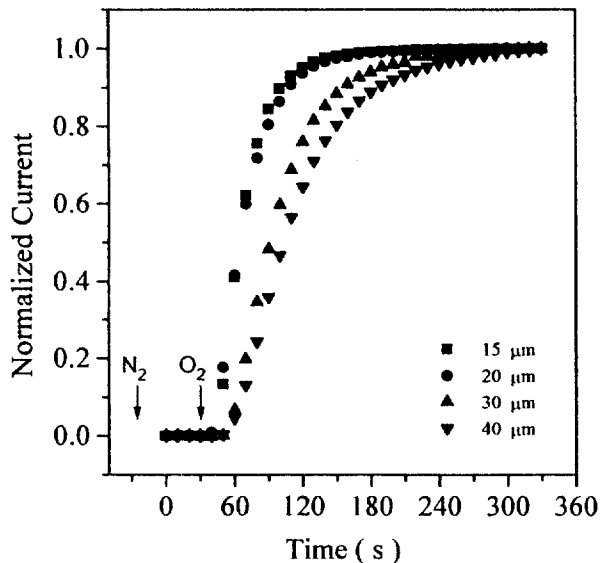
Membrane thickness(μm)	Permeability[barrer] ¹⁾		% error ²⁾
	A) ASTM D3985	B) Electrochemical method	
15	0.528	0.680	28.8
20	0.804	0.643	20.0
30	0.667	0.734	9.1
40	0.570	0.689	20.9
mean \pm standard deviation	0.642 \pm 0.123	0.687 \pm 0.037	

1) $10^{-10} \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right]$, 2) $(|A - B| / A) \times 100$

Table 2. Permeability of oxygen for cast polypropylene with various thickness

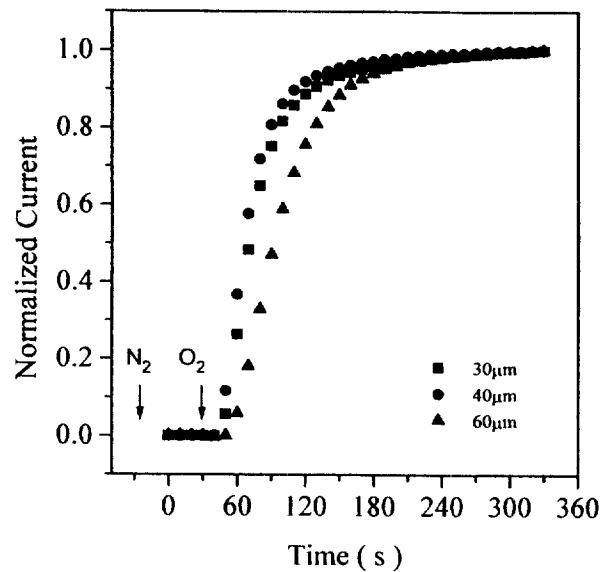
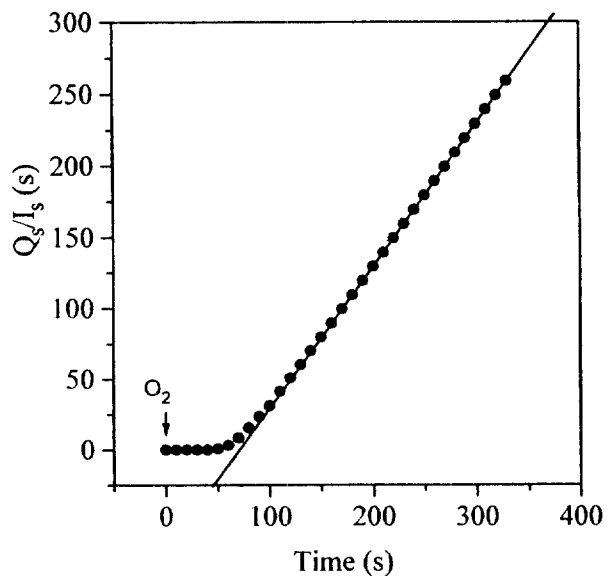
Membrane thickness(μm)	Permeability[barrer] ¹⁾		% error ²⁾
	A) ASTM D3985	B) Electrochemical method	
30	1.224	1.356	10.8
40	1.145	1.257	9.8
60	1.590	1.656	4.2
mean \pm standard deviation	1.320 \pm 0.237	1.423 \pm 0.208	

1) $10^{-10} \left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right]$, 2) $(|A - B| / A) \times 100$

**Fig. 7. Normalized current vs. time for biaxially oriented polypropylene with various thickness.**

4-3. 산소 확산도와 용해도

산소 확산도는 질소를 주입시켜 용존산소를 제거한 후 100% 산소를 가하여 시간에 따른 다양한 두께의 BOPP 및 CPP의 응답을 식 (9)에서 normalized current(I/I_s)로 Fig. 7 및 8에 각각 도시하였다. 이들 데이터에서 non-linear regression 및 time-lag analysis의 두 가지 방법을 이용하여 확산도를 구하였다. 즉, non-linear regression을 이용할 때는 식 (9)에서 상관계수가 1에 가장 근접하는 5차 항까지 취한 후 Marquardt-Levenberg algorithm을 이용하여 확산도를 결정하였다. 한편 time-lag analysis에서는 전류의 변화를 정상상태에 도달

**Fig. 8. Normalized current vs. time for cast polypropylene with various thickness.****Fig. 9. Extrapolative determination of time-lag for 15 μm thick biaxially oriented polypropylene.**

할 수 있는 충분히 큰 시간 $t = t_s$ 까지 다음과 같이 적분하여 확산도를 계산하였다.

$$Q_s = \int_0^{t_s} I_t dt$$

$$= nFAP_m \frac{P_o}{d_m} \left(t_s - \frac{d_m^2}{6D_m} \right) \quad (10)$$

식 (8) 및 (10)에서 다음과 같은 식 (11)을 구하였다.

$$Q_s = I_s \left(t_s - \frac{d_m^2}{6D_m} \right) \quad (11)$$

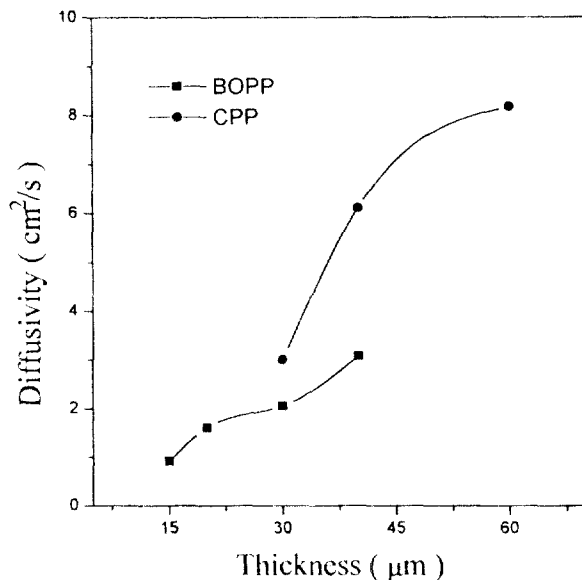
따라서 Q_s 를 시간 t_s 에 대하여 도시하여 직선부분을 연장한 절편값

Table 3. Diffusivity and solubility of oxygen for biaxially oriented polypropylene with various thickness

Membrane thickness(μm)	Diffusivity $10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		Solubility $10^{-2} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}}$
	non-linear regression	time-lag	
15	0.933	0.921	0.735
20	1.612	1.565	0.399
30	2.061	2.077	0.356
40	3.079	3.140	0.224
mean \pm standard deviation	1.921 ± 0.900	1.926 ± 0.938	0.428 ± 0.217

Table 4. Diffusivity and solubility of oxygen for cast polypropylene with various thickness

Membrane thickness(μm)	Diffusivity $10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		Solubility $10^{-2} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}}$
	non-linear regression	time-lag	
30	3.009	2.954	0.451
40	6.122	5.856	0.205
60	8.184	8.309	0.202
mean \pm standard deviation	5.77 ± 2.61	5.71 ± 2.68	0.268 ± 0.143

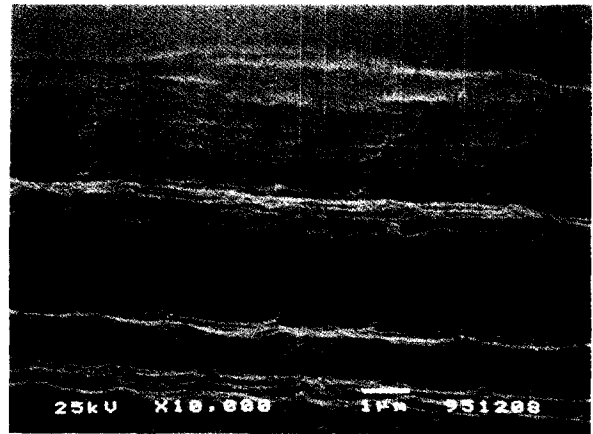
**Fig. 10. Distribution of diffusivity with thickness for BOPP and CPP.**

θ 는 time-lag로서 이를 이용하여 산소 확산도 D_m 을 다음과 같이 구하였다.

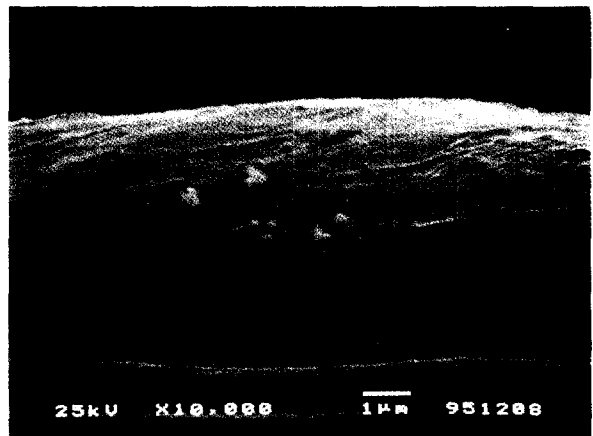
$$D_m = \frac{d_m^2}{6\theta} \quad (12)$$

15 μm 의 BOPP에 대한 전형적인 θ 값을 Fig. 9에 도시하였다. 위의 두 방법으로 구한 BOPP 및 CPP의 산소 확산도는 Table 3 및 4에 요약하였으며 그의 P값은 각각 0.99 및 0.98이었으므로 거의 일치하였다.

Aiba 등이 9-40 μm 의 polypropylene에 대하여 구한 산소 확산도는 두께에 따라 $14\text{-}16 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 증가하였으며[3], 53 μm 의 poly-



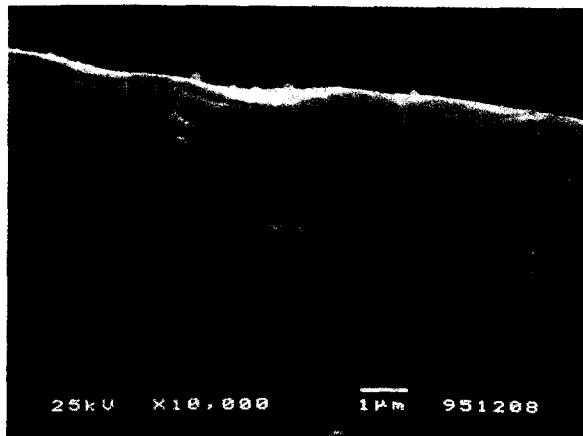
(A)



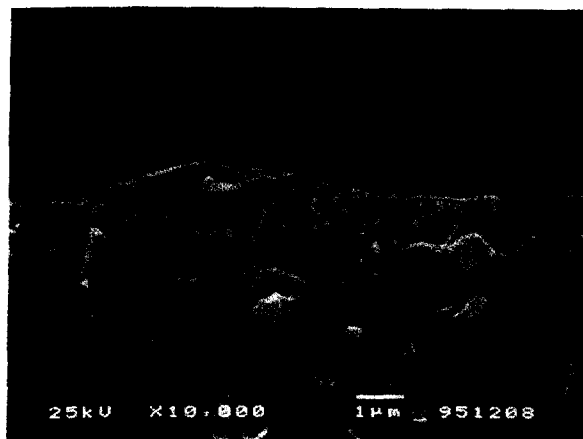
(B)

Fig. 11. Morphological pattern by scanning electron microscope for 15 μm BOPP(A) and 40 μm BOPP(B).

propylene에 대하여 $26 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 나타낸 경향과 잘 일치하였다 [4]. 그러나 본 연구의 BOPP 또는 CPP가 상대적으로 낮은 산소 확산도를 나타내는 것은 Aiba 등이 1969년대의 Mitsui-Noblen의 단 순 polypropylene막을 사용함에 비하여 본 연구에서 사용한 막은 (주)서통에서 산소 차단율 목적으로 개발한 물성적 차이 때문으로 추정된다. 한편, 실험적으로 구한 산소 확산도는 Fig. 10에 도시한 바와 같이 BOPP나 CPP 구분없이 막의 두께에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Mensitieri 등[13]이 polyimide 막(13-50 μm)을 건조 조건 및 수용액에서 실험한 바에 따르면, 압력법의 조건인 건조 상태에서는 산소 확산도가 두께에 따른 비례관계가 낮은 반면에 본 실험에서처럼 수용액에서는 산소 확산도가 두께에 따라 비례하여 증가하는 현상과 잘 일치하였다. 일반적으로 산소 확산도는 투과하는 기체 분자의 크기와 형태에 의존하며, 아울러 산소가 통과하는 막의 미세공의 크기와 형태에도 의존한다[14]. 따라서 실험적으로 구한 산소 확산도는 막의 표면 및 내부 구조의 morphology에 따라 표면은 조밀하나 내부는 그렇지 못할 것으로 예상된다. 따라서 얇은 막일수록 표면 부위가 차지하는 비율이 커서 전체적으로 보다 조밀하여 산소 확산도가 낮고, 두꺼운 막일수록 표면 부위가 차지하는 비율이 상대적으로 낮아서 전체적으로 덜 조밀하여 보다 큰 산소 확산도를 나타낼 것으로 추정된다. 이를 규명하기 위하여 BOPP 및 CPP 막의 표면 인접 부위를 촬영한 결과는 각각 Fig. 11 및 12와 같



(A)



(B)

Fig. 12. Morphological pattern by scanning electron microscope for 30 μm CPP(A) and 60 μm CPP(B).

았다. Fig. 11에 나타난 바와 같이 BOPP의 막들은 PP를 biaxially oriented하게 제조한 관계로 판상 구조를 보였다. 15 μm 막(A)의 층간 간격이 40 μm 막(B)에 비하여 상대적으로 더 조밀함을 관찰하였다. 한편, CPP는 Fig. 12에 나타난 바와 같이 BOPP에 비하여 cast된 형태를 완전히 관찰할 수 있었으며 30 μm 막(A)은 대체적으로 균일하나 60 μm 막은 돌출 부분이 상대적으로 많은 불균일한 표면 형태를 보였다. 따라서 Fig. 10에서 나타난 바와 같은 BOPP 및 CPP 막의 두께에 따른 실험적 산소 확산도가 증가하는 현상은 Mensitieri 등 [13]이 밝힌 바처럼 고분자의 결정화 정도 및 배향 등과 같은 막의 morphology가 두께에 따라 균일하게 변화하기 때문으로 추정된다.

5. 결 론

상업적으로 국내에서 포장용 film으로 사용되는 biaxially oriented polypropylene과 cast polypropylene에 대하여 실험실에서 자체 제작한 membrane-covered electrode를 이용하여 전기화학적 방법으로 산소 투과특성을 일차원적으로 구한 결과, 측정된 산소 투과도는 압력법보다 짧은 시간에 유사한 값을 나타내었다($P > 0.5$). 한편, 산소 확산도는 시간에 따른 전극의 응답을 on-line으로 기록한 후 non-linear regression과 time-lag 방법을 이용하여 구하였으며 두 가지 방법의 결과는 거의 유사하였다($P > 0.9$). BOPP 및 CPP 막의 두께가

증가함에 따라 산소 확산도가 증가하거나 산소 용해도가 감소하였는데 이는 전자현미경에 의한 실험결과에서 나타난 바와 같이 두께에 따라 고분자의 morphology가 균일하게 변화하기 때문으로 추정된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 1994년도 특정연구과제(93-0400-09-3)로 수행되었으며 이에 저자는 깊은 감사를 표합니다. 아울러 본 실험에서 사용한 PP 막 및 그의 ASTM D3985 물성치를 제공한 (주)서통 중앙연구소에 감사를 표합니다.

사용기호

- P : partial pressure of oxygen [cmHg]
 t_s : time at steady state [s]
 x : distance from cathode to bulk liquid [cm]
 d_m : thickness of membrane [cm]
 n : number of electrons per mole of oxygen
 F : Faraday constant [96500C/mol]
 A : diffusional area of cathode [cm²]
 P_m : membrane permeability of oxygen $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right]$
 S_m : membrane solubility of oxygen $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}} \right]$
 D_m : membrane diffusivity of oxygen $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
 Q_m : electrical quantity [C]
 I_s : current at steady state [A]
 I_t : current at unsteady state [A]

그리스 문자

- θ : time-lag [s]

참고문헌

1. Koros, W.J.: "Barrier Polymers and Structures; an Overview", *ACS Symp. Ser.*, **423**, 1(1990).
2. Vieth, W.R.: "Diffusion In and Through Polymers", Oxford Univ. Press, New York(1991).
3. Aiba, S., Ohashi, M. and Huang, S.Y.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 497(1968).
4. Aiba, S. and Huang, S.Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1149(1969).
5. Berkenbosch, A.: *Acta Physiol. Pharmacol. Neerl.*, **14**, 300(1967).
6. Refojo, M.F. and Leong, F.L.: *J. Membrane Sci.*, **4**, 415(1979).
7. Mimoura, N., Fujiwara, Y. and Nakgawa, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 965(1979).
8. Nicodemo, L., Marcone, A., Monetta, T., Mensitieri, G. and Bellucci, F.: *J. Membrane Sci.*, **70**, 207(1992).
9. Linek, V., Vacek, V., Sinkule, J. and Bene, P.: "Measurement of Oxygen by Membrane-covered Probes: Guidelines for Application in Chemical and Biochemical Engineering", Ellis Horwood Limited, Chichester, 110(1988).

10. Kim, T.J.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **4**, 150(1989).
11. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford(1975).
12. Kim, W.N. and Burns, C.: *Macromolecules*, **20**, 1876(1987).
13. Mensitieri, G., Del Nobile, M.A., Monetta, T., Nicodemo, L. and Bellucci, F.: *J. Membrane Sci.*, **89**, 131(1994).
14. Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, London, 169(1991).