

## 관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용한 이소프로판올 수용액의 투과증발 특성

홍연기 · 홍원희<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과  
(1998년 1월 8일 접수, 1998년 5월 11일 채택)

### Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution Using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane

Yeon Ki Hong and Won Hi Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 8 January 1998; accepted 11 May 1998)

#### 요 약

적절한 선택도를 유지하면서 투과도를 향상시키기 위해 기존의 실리콘(PDMS)막을 세라믹 지지체에 코팅한 복합막을 사용하여 이소프로판올 수용액에 대한 투과증발 실험을 수행하였다. 이소프로판올 수용액에서의 투과증발 실험에서 이소프로판올의 선택도는 공급액에서의 이소프로판올의 농도에 따라 감소했으며 투과량은 증가하였다. 조업온도의 영향은 세라믹 지지체와 복합된 실리콘막을 사용했을 경우에는 물이 많은 공급액의 농도영역(0-20 wt% 이소프로판올 수용액)에서는 조업온도에 따라서 선택도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 투과하는 물과 세라믹 지지체 사이의 강한 인력 즉, 투과하는 물의 모세관 응축으로서 설명이 가능하다. 이러한 현상은 세라믹 지지체의 강한 친수성에 근거한다. 공급액에서의 물의 농도가 줄어들수록 온도에 따라서 선택도는 감소하는 것으로 나타났다. 지지체의 유무에 따른 투과증발 특성의 차이를 고찰하기 위해서 지지체가 없는 단일한 실리콘막을 이용하여 투과증발 실험을 수행하였다. 지지체가 없는 경우 선택도는 조업온도가 상승할수록 감소한다는 일반적인 경향을 따랐다.

**Abstract**—PDMS(Polydimethylsiloxane)/ceramic composite membrane was used in pervaporation process in order to enhance the flux with maintaining proper selectivity. In pervaporation of IPA(Isopropanol) from aqueous IPA solution, selectivities of IPA decreased and fluxes increased with concentration of IPA in feed mixtures. In removal of IPA from aqueous IPA solution by using PDMS/ceramic composite membrane, selectivities of IPA increased with operating temperature in the range from 0 to 20 wt% of IPA in feed mixtures. This phenomenon could be explained in terms of coupling effects between permeant and composite membrane and between permeants. Among these effects, capillary condensation could be importantly considered due to hydrophilicity and porous structure of ceramic support. In order to investigate the effect of ceramic support on pervaporation characteristics, pervaporation with homogeneous PDMS membrane without ceramic support was carried out with the same feed mixtures. In the case of non-supported membrane, the selectivities of IPA decreased with operating temperature in all the concentration range of IPA in feed mixtures.

**Key words:** Composite Membrane, Pervaporation, Selectivity, Capillary Condensation

#### 1. 서 론

투과증발은 공급액 부분을 상압으로 유지하면서 투과부분의 낮은 증기압에 의해서 투과물들을 증기상으로 분리해내는 막공정이다. 막을 통한 화학적 위치에너지 차이가 물질전달의 구동력이다. 이러한 구동력은 진공펌프나 퍼지 가스를 투과부에 가함으로서 공급액의 부분압보다 투과물의 증기압을 낮게 함으로서 얻어진다[1].

지금까지 투과증발 공정은 주로 연료용 에탄올의 탈수에 적용되

어왔으며 최근에는 수용액상에서의 유기성분의 분리에도 많은 연구가 이루어져왔다[2, 3]. 투과증발은 또한 이성질체의 분리 및 유기물 질에서의 특정 유기물질의 분리 등에 적용이 될 수 있다[4, 5].

투과증발막의 개발에 있어서 복합막은 투과도 향상을 위해서 개발되어왔다. 이러한 막은 일반적으로 얇은 고밀도 고분자층이 다공성 지지체에 의해 지지되는 형태를 지니고 있기 때문에 적절한 선택도를 유지하면서 투과량을 향상시키는 것이 가능하다.

기존의 단일한 고밀도 PDMS막을 이용한 투과증발의 경우 선택도는 용액-확산모델에 의해서 공급액에서 막으로의 수확단계가 선택도를 결정하는 율속단계로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서와 같

<sup>†</sup>E-mail: whhong@hanbit.kaist.ac.kr

이 지지체를 이용한 복합막의 경우는 코팅된 막에 비해서 막의 기계적 강도를 유지하기 위한 지지체의 두께가 매우 두껍다. 따라서 두 과물이 지지체 내부에 존재하는 세공을 통과하는 확산단계가 선택도를 결정하는 율속단계로서 작용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 투과증발 특성을 해석함에 있어서 막의로의 수작뿐 아니라 지지체 내부에서의 확산 또한 중요한 율속단계로서 고려하였다.

일반적으로 투과증발은 여러 가지 조업변수에 의해 영향을 받는다. 본 연구에서는 공급액의 조성과 조업온도가 투과증발에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 공급액의 조성은 투과물의 선택도와 투과도에 있어서 가장 중요한 인자이다. 일반적으로 분리하고자 하는 물질의 선택도는 공급액의 조성에 따라 감소하며 투과도는 공급액의 조성에 따라 증가하게 된다. 이러한 영향은 수착과 막의 가소화에 의해 일어난다. 이성분 공급액에 있어서 한 성분이 다른 성분보다 막과 더 강하게 결합이 된다면, 이러한 성분의 분극은 막의 가소화를 촉진시킨다. 또한 가소화에 따른 고분자 사슬 사이의 자유부피의 증가는 투과물로 하여금 더욱 더 쉽게 투과할 수 있게 한다. 그러므로 두 성분의 투과도는 막의 가소화 정도에 비례하게 된다[6].

투과증발의 투과량은 조업온도에 따라 증가하지만 선택도는 감소하게 된다. 높은 조업온도에서는 막으로의 수차량의 증가와 투과도의 증가가 이루어지게 되어 높은 투과량을 보인다. 그러나 선택도에 대한 조업온도의 영향은 그와 같은 간단한 관계를 따르지 않게 되는데 이는 용액에 있어서 용질의 수차 특성을 결정하는 고분자막과 용액사이의 복잡한 온도에 대한 영향에 의한 것이다[7]. 복합막의 경우 다공성 지지체의 구조적 화학적 특성에 따라 변하는 투과증발의 특성에 대한 영향을 반드시 고려하여야 한다. 막을 투과해 나가는 기체 분자와 지지체 내부에 존재하는 세공의 벽과의 인력이 강할 때, 열역학적인 포화상태가 되기 전에도 응축이 일어나게 되는데, 이를 모세관응축이라 한다[8]. 이때 막은 세공의 크기, 분포에 따라 서로 다른 투과 특성 및 선택도를 보이게 된다. 작은 세공의 경우 세공에 있어서 큰 압력 강하를 가지게 된다. 만일 고밀도층의 투과면에서의 압력이 투과혼합물에 의해 일어나는 모세관 압력보다 높다면, 세공에서의 모세관 응축은 액체 혼합물의 증발을 일으킬 뿐이며 투과증발이 이루어지지 않게 된다. 투과물의 투과량뿐 아니라 선택도도 역시 낮아지게 된다. 그러나 세공이 큰 경우 공급액이 막내부로의 확산보다는 세공으로의 대류흐름에 의해서 분리되지 않은채 빠져나가게 된다. 고분자 용액으로 코팅된 세공은 막의 두께의 증가와 아울러 낮은 투과량을 갖게 하지만 선택도를 향상시킨다.

본 연구의 주된 목적은 이소프로판올 수용액을 PDMS/세라믹 복합막을 이용하여 투과증발을 할 때, 공급액의 조성과 조업온도가 선택도에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 아울러 PDMS/세라믹 복합막과 지지체가 없는 균일한 PDMS막의 투과증발 특성을 비교하므로써 지지체의 역할을 조사하였다.

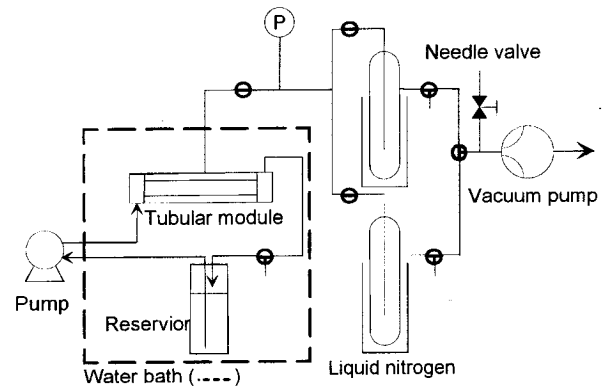
## 2. 실험

## 2-1. 재료

본 실험에서의 공금액은 이소프로판올 수용액이며, 이소프로판올은 Merck사에서 순도가 표시된 제품으로 더 이상의 처리없이 사용하였다. PDMS는 엘지-Dow에서 제조된 RTV-3140이다. RTV-3140의 경우 별도의 가교제를 사용하지 않고 상온 상압에서 가교시킬 수 있었다.

또한 지지체로 사용된 관형 세라믹 지지체의 세공의 평균 지름은  $0.1\mu\text{m}$ 이며 단위 질량당 세공의 표면적은  $4.8939\text{ m}^2/\text{g}$ 이다. PDMS로 코팅되었을 경우 공극액과 접촉하는 막의 표면적은  $26.4\text{ cm}^2$ 였다.

## 2-2. 막의 제조



**Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation apparatus.**

관형 PDMS/세라믹 복합막은 dip-coating 및 회전 건조법을 이용하여 제조되었다. 코팅 및 회전 건조의 조건은 Song과 Hong[9]의 방법을 따랐다.

### 2-3. 투과증발 장치

투과증발 장치는 Fig. 1에서와 같이 상압으로 유지되는 상부흐름과 진공으로 유지되는 하부흐름을 그리고 투과증발 셀로 구성되어 있다 [9]. 상부흐름 부분은 공급액 펌프와 공급액 용기 그리고 항온조로 구성되어 있다. 하부흐름 부분의 경우 진공펌프, 진공도 조절을 위한 니들밸브 그리고 액체질소를 이용하여 투과물을 포집하기 위한 cold trap으로 구성되었다. 포집된 투과물은 TCD가 장착된 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 제조된 관형막의 특성

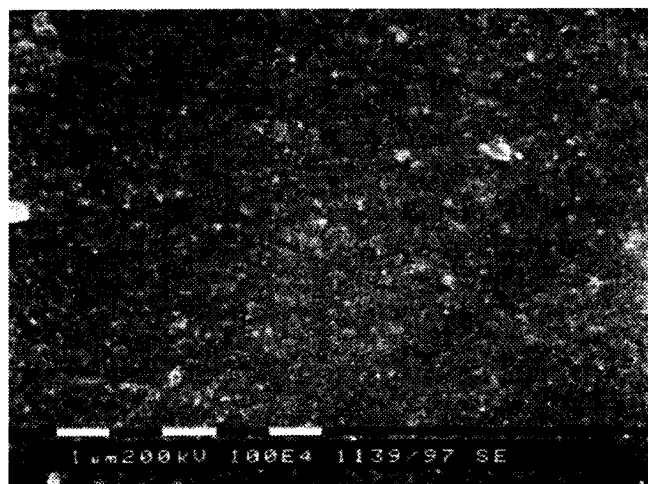
PDMS로 코팅된 막의 표면과 단면에 대한 전자 주사현미경(SEM) 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타난 막 표면의 상태는 일반적으로 투과증발에 사용되는 비다공성 표면의 상태와 동일하다. 막의 단면은 Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 공급액과 접촉하는 PDMS의 활성층과 다공성의 무기지지층, 그리고 이들이 서로 접촉하고 있는 중간층으로 구분할 수 있다. 그림에서 진하게 나타나 있는 부분이 활성층, 다공성 구조를 보이는 부분이 세라믹 지지체이고 두 층이 접촉하고 있는 부분이 중간층이다. PDMS의 활성층의 두께는 약 25  $\mu\text{m}$ 였고 중간층의 두께는 약 1  $\mu\text{m}$  정도였다. 고분자가 기공사이로 얼마나 많이 들어가는지에 따라 활성층의 기계적 강도가 달라질 수 있다. 막의 기계적 강도가 증가된다고 판단되는 이유는 이 중간층이 존재하기 때문이다. 또한 고분자가 기공사이로 많이 들어갈수록 선택도는 향상되지만, 투과량은 줄어드는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 중간층의 두께는 막의 기계적 강도뿐만 아니라 막의 투과증발 특성과의 관련이 있다고 할 수 있다. 중간층의 두께는 코팅속도, 고분자용액의 농도, 세라믹지지체의 전처리에 따라 달라질 수 있음을 확인하였다.

### 3-2. 관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용한 투과증발

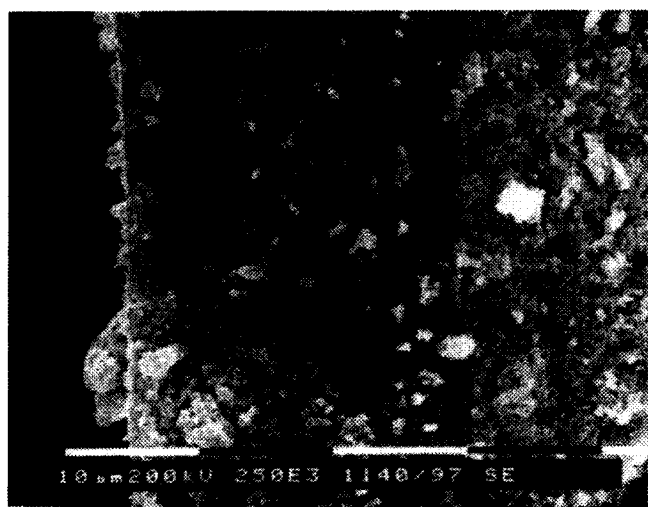
본 연구에서는 사용된 선택도( $\alpha$ )는 다음의 식으로 정의되어 있다.

$$\text{selectivity } (\alpha) = \frac{[w_{IPA}/(1 - w_{IPA})]_P}{[w_{IPA}/(1 - w_{IPA})]_F}$$

여기서  $w_{IPA}$ 는 F(공급액)과 P(투과액)에서 이소프로판올의 무게 분율이다.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM photographs (a) a coated surface (b) a cross section of membrane.

### 3-3. 공급액의 조성에 따른 투과증발 특성

공급액의 조성에 대한 이소프로판올의 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 공급액에서의 이소프로판올의 농도가 증가할수록 이소프로판올에 대한 선택도는 감소한다. 이는 이소프로판올에 의한 PDMS의 가소화 효과로서 설명할 수 있다. 즉, 공급액에서 이소프로판올의 농도가 증가하게 되면 막의 무정형 영역의 팽윤 정도가 증가하게 된다. 팽윤 정도가 증가함에 따라 고분자 사슬이 유연하게 되며 따라서, 막을 통한 확산 전달에 요구되는 에너지가 감소하게 된다. 이것은 공급액에서 이소프로판올의 농도가 증가함에 따른 투과량의 증가에 대한 이유가 될 수 있다.

투과물의 짝지움(coupling)의 측면에서 볼 때, 이소프로판올과 물의 혼합물은 극성기 사이의 내력이 존재하는 극성-극성 계이다. 가능한 인력은 물-물, 이소프로판올-이소프로판올, 그리고 물-이소프로판올이다. 이소프로판올에 의한 가소화 효과에 따른 자유부피의 증가로 인해서 단일한 물 분자 혹은 이소프로판올 분자뿐만 아니라 분자쌍들의 투과 가능성이 더 커지게 되며 물의 투과도는 공급액의 농도에 비해 증가하게 된다. 따라서 공급액의 농도 증가에 따라서 선택도는 감소하게 된다[10].

투과물에서의 이소프로판올의 농도는 공급액의 농도에 따라 연속

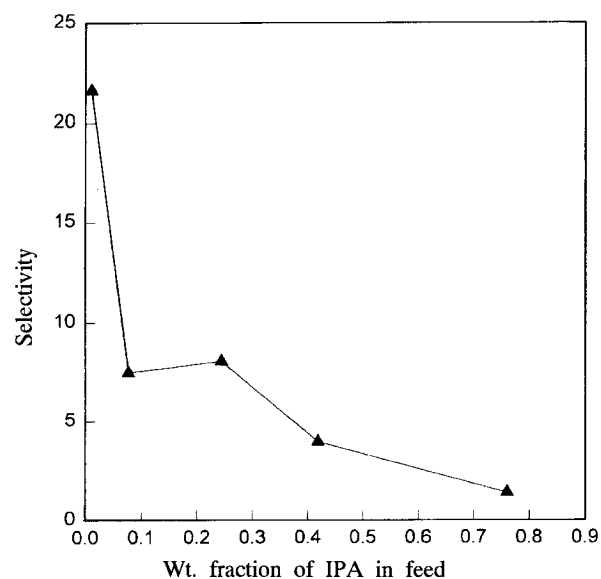


Fig. 3. Effect of feed composition on selectivities of IPA.  
(Operating temperature : 50 °C)

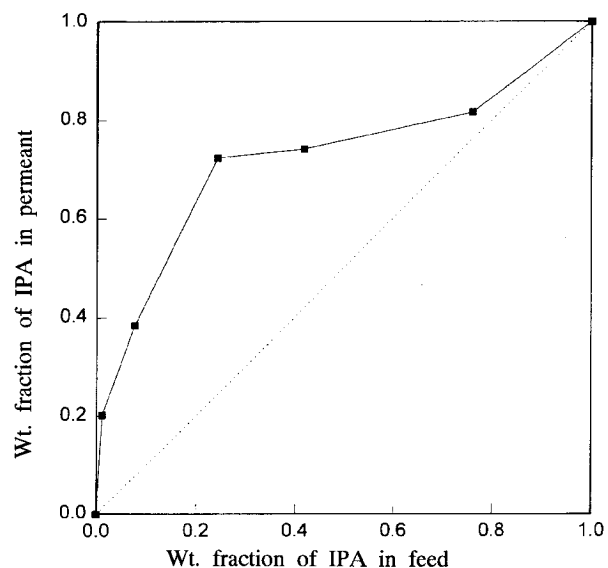


Fig. 4. Effect of feed composition on permeate composition.  
(Operating temperature : 50 °C)

적으로 감소하게 된다. Fig. 3에서 0에서 10 wt%의 공급액 영역에서는 선택도가 급속하게 감소하다가 공급액에서 이소프로판올의 농도가 증가할수록 1의 값으로 접근하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 4에 나타난 공급액 조성에 대한 투과액 조성의 관계와도 일치하며, 이는 본 연구에서 사용된 PDMS/세라믹 복합막의 경우 유기물을 분리하는 경우에 있어서 공급액에서 차지하는 유기물의 분율이 10 wt% 이하일 때 상업적인 투과증발 공정의 가능성이 있음을 보여준다.

Fig. 5에서는 공급액의 조성에 따른 각 성분의 투과량을 나타내었다. 그림에서 보듯이 이소프로판올의 투과량은 공급액의 조성에 따라 증가하는 경향을 보였다. 그러나 20 wt% 이하의 영역에서는 물의 투과량이 공급액의 조성에 따라서 증가하는 경향을 보였다. 이는 세라믹 지지체 세공에서 투과되는 물이 응축을 일으키기 때문이다. 즉 세라믹 지지체의 강한 친수성으로 인해서 투과되는 물이 세공에서 응축을 일으키게 되며 이렇게 응축된 부분은 선택적인 투과에 기여하지

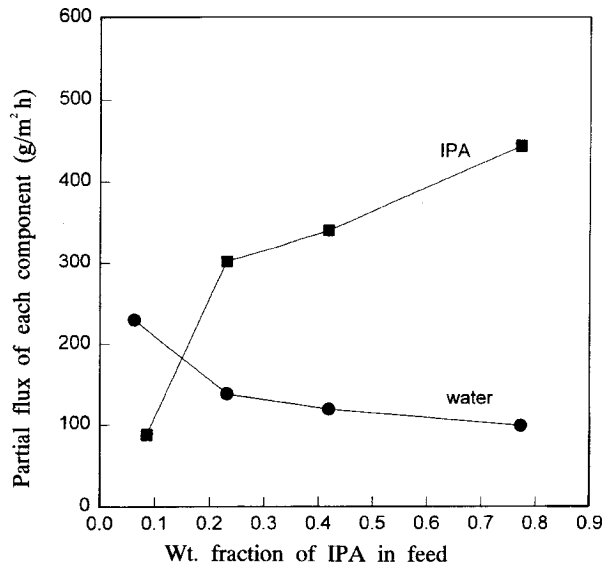


Fig. 5. Effect of feed composition on partial fluxes of each component.

못한 채 단지 물의 증발만을 일으키게 된다. 따라서 공급액에서 물이 많아질수록 모세관 응축에 따른 물의 투과량 증가와 아울러 선택도의 증가폭이 줄어드는 경향이 관찰되었다. 이는 순수한 유기물 분리막의 경우 공급액의 전체 농도영역에서 물의 투과량이 거의 일정하게 나타나는 기존의 연구 결과와는 다르다. 20 wt% 이상의 공급액 조성에 대해서는 다른 문헌에서 보고된 것과 마찬가지로 거의 일정한 물의 투과량을 보이는데 이는 공급액에서 물의 조성이 줄어들면서 세라믹 지지체 세공에서의 물의 모세관 응축이 줄어들기 때문에 물의 모세관 응축에 따른 영향은 점점 줄어들며 또한 막 상부의 물의 농도는 공급액의 물의 농도와 상관없이 거의 일정하기 때문이다.

### 3-4. 조업온도에 따른 투과증발 특성

조업온도에 따른 투과증발 특성을 알아보기에 앞서 조업온도에 따른 순수물질의 투과량을 Fig. 6에 나타내었다. 아레니우스(Arrhenius) 그림의 기울기를 비교해 볼 때 이소프로판올의 투과에 관한 활성화

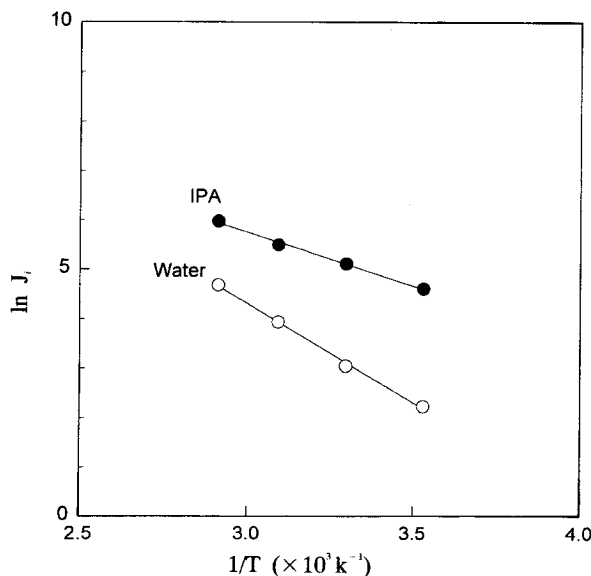


Fig. 6. Arrhenius plot for IPA and water in pure system.

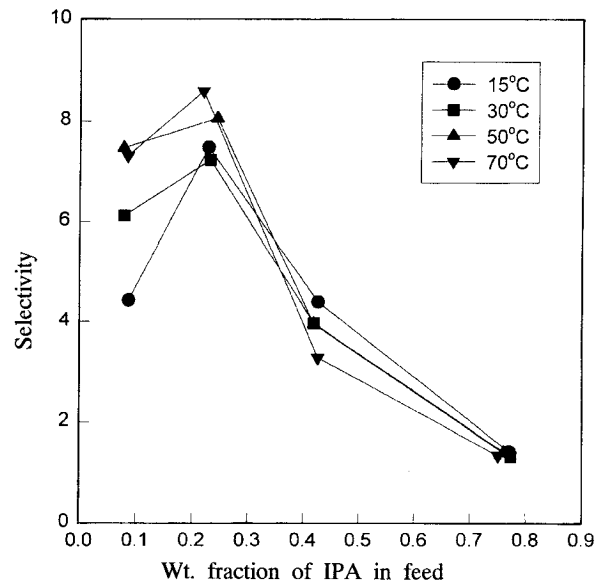


Fig. 7. Effect of operating temperature on selectivities of IPA.

에너지가 물보다 작음을 알 수 있다. 또한 조업온도에 따른 절대적인 투과량의 변화는 물보다 이소프로판올의 경우가 많음을 알 수 있다.

조업온도에 따른 선택도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 기존의 단일한 고밀도 PDMS막과 다른 것은 0-20 wt% 사이의 물이 많은 공급액의 조성에서는 조업온도에 따라서 선택도가 증가한다는 것이다. 이러한 현상은 앞서 설명한 것과 마찬가지로 세라믹 지지체의 세공에서 일어나는 모세관 응축을 포함한 투과물과 지지체 사이의 짝지음 효과로서 설명할 수 있다. 낮은 조업온도에서는 세라믹 세공을 투과하는 물이 세라믹 지지체의 높은 친수성으로 인해서 응축이 되고 이렇게 응축이 된 물은 이소프로판올의 투과를 방해하게 된다. 아울러 응축이 일어난 부분은 계속해서 물의 증발만 일어나게 되므로 선택적인 투과증발에 기여하지 못하게 된다. 그러나 조업온도를 높여갈수록 지지체 세공에서의 모세관 응축은 줄어들게 되며 그에 따라 선택도는 증가하게 된다. 반면, 20 wt% 이상의 공급액의 농도영역에서는 조업온도에 따른 선택도의 변화가 일반적으로 알려진 경향, 즉 조업온도에 따라 선택도가 감소한다는 경향을 따르게 된다. 이는 공급액에서의 물의 농도가 낮아짐에 따라 세라믹 지지체의 세공내에서 일어나는 물의 모세관 응축이 줄어들기 때문에 지지체의 영향은 줄어들게 된다.

친수성막과 본 연구에서 사용된 세라믹 지지체가 복합된 경우에도 같은 결과가 이미 보고되었다[7]. Fig. 8에서는 CA(Cellulose Acetate)막과 본 연구에서 사용된 세라믹 지지체가 복합된 복합막을 이용한 투과증발 특성을 나타내고 있다. 이 경우에도 온도에 따른 선택도의 향상은 세라믹 지지체내의 세공에서 일어나는 물의 모세관 응축으로 설명이 된다. 친수성막의 경우는 막을 통해서 지지체로 유입되는 물의 양이 소수성막에 비해서 대단히 많다. 이때 세라믹 지지체내에서 물의 모세관 응축이 일어날 경우 원래 투과되어야 할 물의 양보다 실제 투과되는 물의 양이 줄어들게 된다. 하지만 조업온도를 상승시키게 되면 세라믹 지지체의 세공내에서 응축되는 물의 양이 줄어들게 되고 따라서 투과되는 물의 양이 많아지게 된다. 따라서 물에 대한 선택도는 높아지게 된다.

Fig. 9와 10에서는 조업온도에 따른 각 성분의 투과량을 나타내었다. 조업온도가 올라갈수록 이소프로판올의 투과량에 대한 공급액 농도의 영향이 커짐을 알 수 있다. 이는 같은 조성에서도 조업온도에 따라서 이소프로판올이 PDMS막을 가소화시키는 정도가 다르기 때문

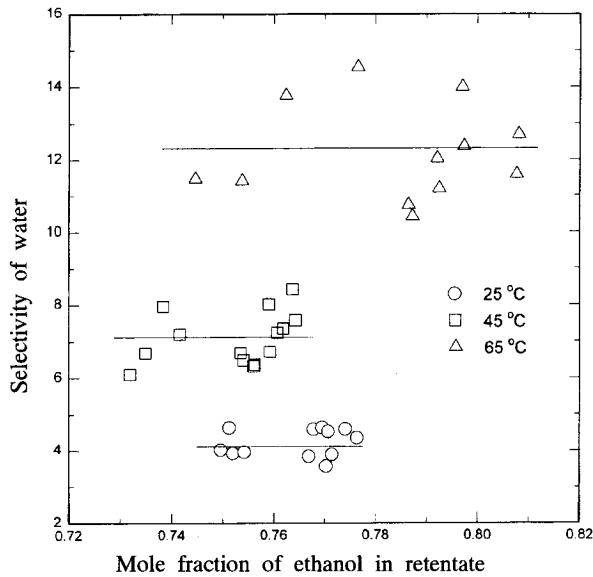


Fig. 8. Effect of operating temperature on selectivities of water.  
(CA/Ceramic composite membrane, Song and Hong: *J. of Membr. Sci.*, 1997)

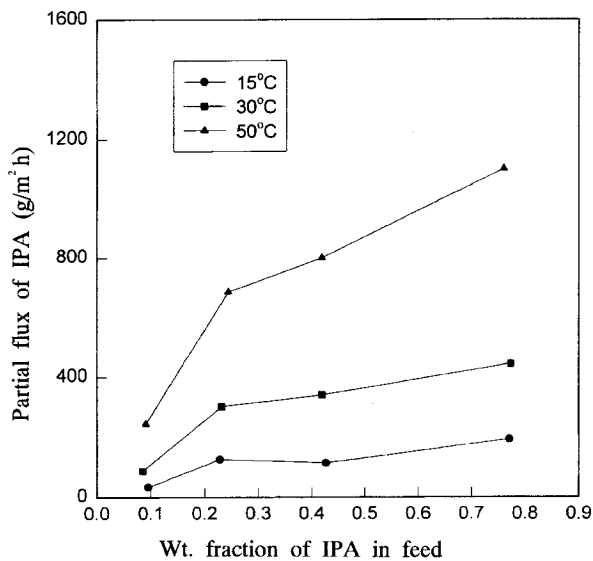


Fig. 9. Effect of operating temperature on partial flux of IPA.

이다. 즉 조업온도가 높을수록 PDMS막 내부의 고분자 사슬의 유연성이 커지기 때문에 같은 조성의 공급액이라도 실제로 작용하는 가소화 정도는 더 커지기 때문이다. 또한 물의 투과량은 공급액의 조성에서는 무관하며 단지, 조업온도에 따라 증가함을 알 수 있다. 그러나 0-20 wt%의 공급액의 농도 영역에서는 물의 투과량이 많아지며 온도 변화에 별다른 영향을 받지 않음을 알 수 있는데 이는 조업온도 상승에 따른 투과량의 증가와 물의 응축이 줄어들어 따른 상대적인 물의 투과량의 감소가 복합적으로 작용한 것으로 해석할 수 있다.

### 3-5. 지지체가 없는 단일한 PDMS막의 투과증발 특성

지지체가 없는 단일한 PDMS막의 투과증발 특성을 살펴봄으로서 지지체의 유무가 투과증발에 미치는 영향을 고찰해보았다. Fig. 11에서는 지지체가 없는 단일한 막에 대해서 공급액의 농도와 조업온도

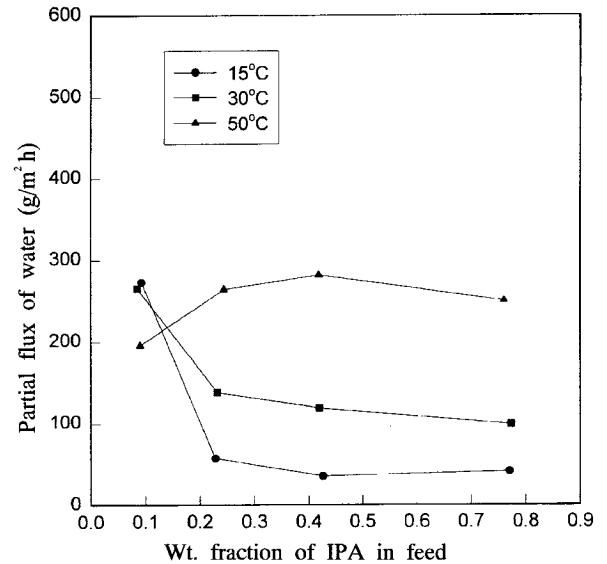


Fig. 10. Effect of operating temperature on partial flux of water.

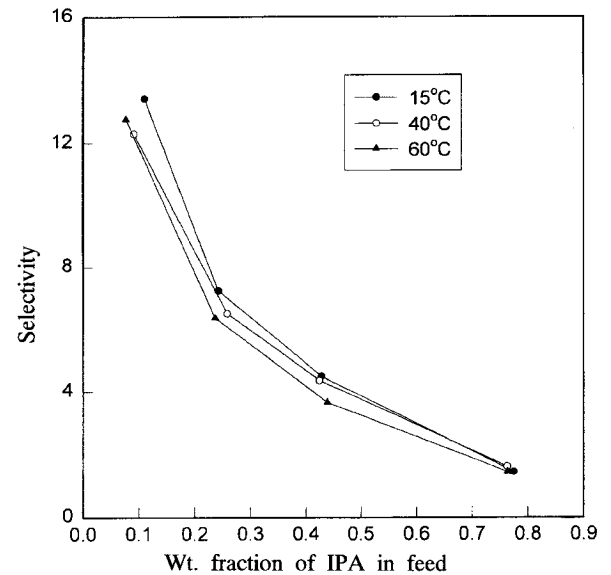


Fig. 11. Effect of operating temperature on selectivities of IPA.  
(non-supported homogeneous PDMS membrane)

에 따른 선택도를 나타내었다. 공급액의 조성이 낮을수록, 조업온도가 낮을수록 선택도가 높아진다는 일반적인 경향을 따른다는 것을 그림을 통해서 알 수 있다. 이는 지지체가 있을 경우 0-20 wt%의 공급액 조성에서의 조업온도에 따른 선택도의 변화와는 반대되는 것이다. 이러한 결과는 세라믹 지지체의 영향에 대한 증거가 될 수 있다. 또한 조업온도에 따른 선택도 감소의 폭이 적은 것은 본 연구에서 사용된 평판막이 지지체에 코팅한 막보다 두께가 더 두껍기 때문에 조업온도에 따른 가소화 정도가 낮기 때문이다.

Fig. 12와 13에서는 PDMS/세라믹 복합막과 지지체가 없는 단일한 PDMS막과의 투과증발 성능을 비교하였다. 선택도의 경우 20 wt%의 공급액 영역을 제외하고는 별다른 차이가 없었으며 전체 투과량은 약 2-3배 정도 높은 것으로 나타났다. 그러므로 본 연구에서 사용된 복합막이 기존의 막에 비해서 훨씬 우수한 투과증발 성능을 가짐을 알 수 있다.

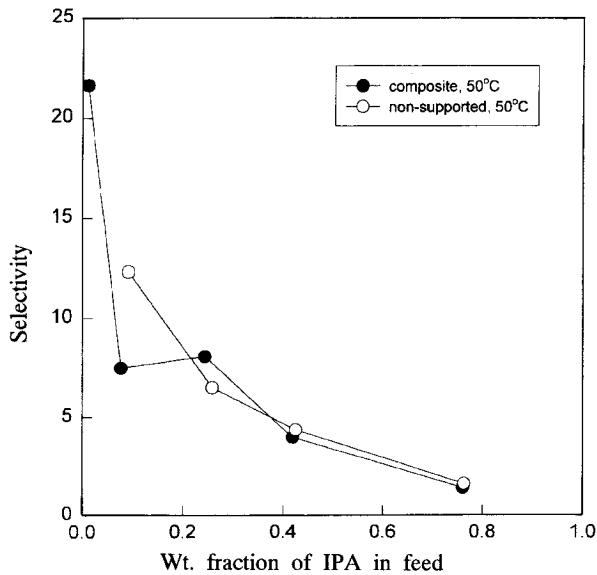


Fig. 12. Comparison selectivities of PDMS/ceramic composite membrane with that of non-supported PDMS membrane.

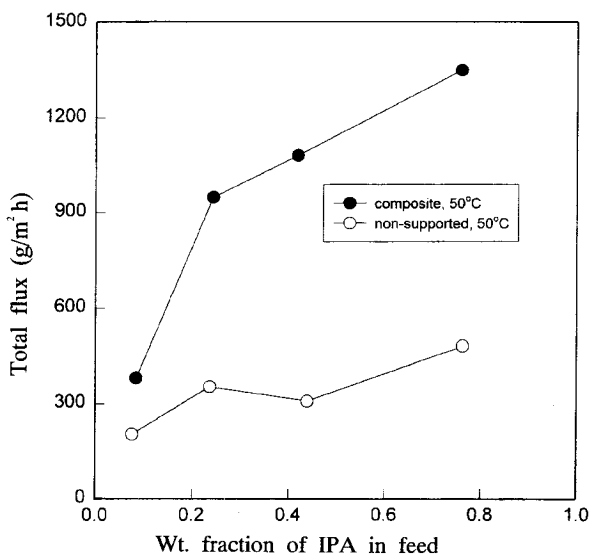


Fig. 13. Comparison total flux of PDMS/ceramic composite membrane with that of non-supported PDMS membrane.

#### 4. 결 론

관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용해서 이소프로판올 수용액에 대

한 투과증발 특성을 조사하였다. 이소프로판올의 선택도는 다양한 공급액의 조성에 따라 1-25정도의 값을 가졌다. 그리고 이소프로판올의 선택도는 공급액에서의 이소프로판올의 농도가 증가할수록 감소하였으며 투과도는 공급액에서의 이소프로판올의 농도에 따라 증가하였다. 이러한 현상은 공급액에서의 이소프로판올의 가소화 효과로서 설명할 수 있었다.

조업온도에 따른 이소프로판올의 선택도는 0-20 wt%의 공급액의 영역에서는 조업온도에 따라서 증가하였다. 이는 세라믹 지지체의 다공성구조와 친수성에 근거한 투과하는 물의 모세관 응축에 따른 것으로 추측된다. 물의 조성이 낮은 공급액의 경우 일반적으로 보고된 조업온도에 따른 선택도의 변화와 일치하는 것을 볼 수 있었다.

지지체의 유무에 따른 투과증발 특성을 비교하기 위하여 지지체가 없는 PDMS막에 대한 투과증발 특성을 살펴보았다. 이 경우, 각종 조업변수에 따른 선택도 및 투과도의 변화가 기존의 보고된 경향과 같음을 알 수 있었다. 따라서 복합막의 경우 지지체의 특성에 따라 투과증발의 특성이 달라진다는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술처의 연구비와 서울대학교 청정기술장려센터의 지원으로 연구를 수행하였습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Feng, X. and Huang, R. Y. M.: *I&EC*, **36**, 1048(1997).
2. Song, K. M., Lee, C. H., Hong, W. H., Park, B. G. and Chang, H. N.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 797(1996).
3. Won, J.-M. and Ha, B. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 756(1995).
4. Lee, C. H. and Hong, W. H.: *J. of Membr. Sci.*, (in press).
5. McCandless, F. P. and Downs, W. B.: *J. of Membr. Sci.*, **30**, 111 (1987).
6. Huang, R. Y. M. and Yeom, C. K.: *J. of Membr. Sci.*, **51**, 273 (1990).
7. Lai, J. Y., Li, S. H. and Lee, K. R.: *J. of Membr. Sci.*, **93**, 273 (1994).
8. Hwang, S.-T.: *Membr. J. in Korea*, **7**(1), 1(1997).
9. Song, K. M. and Hong, W. H.: *J. of Membr. Sci.*, **123**, 27(1997).
10. Huang, R. Y. M. and Jarvis, N. R.: *J. of Appli. Poly. Sci.*, **14**, 2341(1970).