

## 열유도 상분리 및 연신공정을 이용한 폴리프로필렌 중공사막의 제조

김진호 · 유종범 · 송기국 · 김성수<sup>†</sup>

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학 기술 연구소

(1998년 5월 25일 접수)

### Preparation of Polypropylene Hollow Fiber Membrane via Thermally-Induced Phase Separation and Stretching Process

Jin Ho Kim, Jong Bum Ryu, Kigook Song, and Sung Soo Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Institute of Material Sci. & Tech.,

Kyung Hee University, Yongin city, Kyunggido 449-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : sungkim@nms.kyunghee.ac.kr

(Received May 25, 1998)

**요약:** 열유도 상분리 공정을 이용하여 다공성 폴리프로필렌 중공사막을 제조하였다. 액-액 상분리와 고-액 상분리의 상호 경쟁적인 메커니즘에 근거하여 막의 구조 및 성능에 영향을 미치는 여러 가지 제조변수들을 조사하였다. 폴리프로필렌의 melt index는 막 제조 시 용융점도, 가공성, spherulite 성장속도 등에 영향을 미칠 수 있었다. Air duct 내의 온도를 변화시켜 냉각속도를 조절함으로써 액-액 상분리 지역 내에 체류하는 시간이 변화하게 되었다. 이에 따라 liquid drop의 성장에 영향을 미치게 되었고 이는 투과량과 제거율의 변화를 초래하였다. 권취기의 속도를 증가시키면 따라 다공도 및 기공크기가 증가하여 투과량의 상승을 가져왔다. 열유도 상분리 공정에 의하여 제조된 막을 연신공정을 이용하여 상온에서 연신함으로써 막의 다공도 향상을 도모하였다. 회석제를 추출하기 전에 연신한 결과 회석제가 가소제 역할을 하여 전체적으로 균일하게 연신되어 제거율은 줄지 않으면서 투과량은 증가하는 효과를 나타내었다. 그러나 회석제를 추출 건조한 후 연신하였을 경우 재료 자체가 brittle하게 되어 균일한 연신이 이루어지지 않고 막이 손상되면서 투과량은 급격히 증가하였으나 제거율은 하락하여 막의 기능을 상실하였다.

**ABSTRACT:** Microporous polypropylene hollow fiber membranes were prepared via thermally-induced phase separation process. Several affecting parameters on the membrane structure and performance were investigated based on the competitive mechanism of liquid-liquid and solid-liquid phase separations. Melt index of polypropylene influenced the melt viscosity, processability, and spherulite growth. Residence time within the liquid-liquid phase separation region was controlled by adjusting the air duct temperature, and it affected the liquid droplet growth to result in the changes of flux and rejection. As the take-up speed at the winder increased, the fiber got more stretched, which increased the pore size and porosity of the membrane. The membrane prepared via thermally-induced phase separation was stretched at room temperature for the enhancement of membrane porosity. When it was stretched before the diluent extraction, it was uniformly stretched due to the diluent presence as a plasticizer. The flux increased while the original rejection was maintained. However, when it was stretched after the diluent extraction and drying, it became so brittle that uniform stretching was not achieved resulting in the membrane damage. In this case, the flux remarkably increased but rejection was too much reduced to lose its function as a membrane.

**Keywords:** polypropylene membrane, hollow fiber, thermally-induced phase separation, cold-stretching.

## 서 론

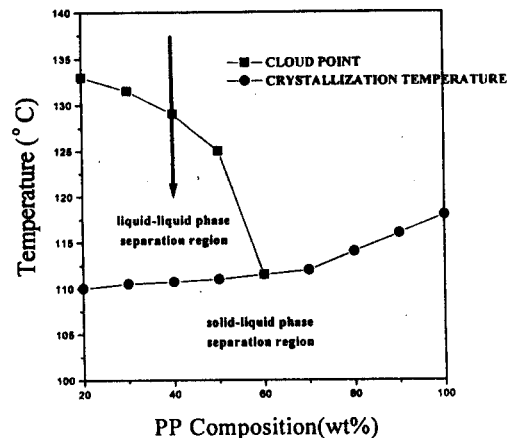
현재 다공성 고분자 분리막을 제조하는 방법으로 가장 널리 사용되는 방법은 고분자 용액을 비용매에 담가 용매와 비용매의 상호 교환에 의하여 고분자를 침전시키는 용매교환법(solvent-exchange)이다.<sup>1-3</sup> 그러나 내용매성, 내약품성, 내열성 등이 뛰어난 결정성 고분자 등을 분리막 재료로 선택하고자 할 때 그 고분자를 녹일 수 있는 용매의 부재로 인해 분리막 재료의 선택에 있어서 한계성을 드러내 왔다. 따라서 최근에 이르러 폴리올레핀계, 나일론계, 테프론계 및 방향족 축합계 고분자 등의 내용매성, 내약품성 및 내열성 등이 탁월한 고분자를 소재로 하여 막 성능이 극히 우수한 다공성 고분자 분리막 제조공정의 고안이 요구되고 있으며 이를 해결할 수 있는 한 가지 방법으로 제안된 것이 최근 미국, 일본, 유럽 등지에서 중점 연구되고 있는 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)이다.<sup>4-10</sup> 결정성 고분자 분리막을 제조하는 또 한가지의 방법으로 상온연신법(cold-stretching)이 있다. 이는 폴리프로필렌(PP)과 같은 결정성 고분자를 용융 상태에서 노즐을 통해 압출 방사하면 분자쇄가 섬유축 방향으로 배향을 하게 되고 이때 배향도가 커질수록 섬유축과 더욱 수직한 라멜라 층이 형성된다. 이처럼 섬유축과 라멜라 결정층이 수직으로 배열되어 있는 미연신사를 저온에서 연신시키면 라멜라 층 사이의 무정형 층이 개열되면서 슬릿 모양의 미세공이 형성된다.<sup>11-15</sup> 선행연구에서 이미 고분자 조성, quench depth, 액-액 상분리 지역 내에서의 holding time 등을 변수로 선정하여 이들이 막 제조 시 미치는 영향에 관하여 연구하였으며<sup>16</sup> TIPS 공정에 의하여 PP 중공사막의 제조 시 coagulation bath의 온도, coagulant의 종류 등이 중공사막의 구조 및 성능에 미치는 효과에 관하여 조사하였다.<sup>17</sup> 본 연구에서는 TIPS 공정을 통한 액-액 상분리 및 고분자 결정화에 의한 고-액 상분리를 통해 다공성을 부여한 후 상온 연신법을 도입시켜 기공크기 및 다공성을 더욱 증가 시킴으로써 막의 성능 향상을 위한 두 공정의 복합화에 관한 연구를 수행하였다.

## 실 험

**재 료.** 본 연구에서는 (주)유공의 결정성 isotatic PP (YUPLENE H730F, H236W, H715F)를 사용하였고, 회석제로 제일제당의 soybean oil을 사용하였다. 중공사막으로부터 회석제를 추출하기 위한 추출제로 동연공업의 freon 141B를 사용하였다. 막의 표면 및 기공 내부를 친수화시키기 위하여 tween-80 (Aldrich Co.)을 사용하였고 분획분자량을 측정하기 위한 test solute로써 dextran (Sigma Co.)을 사용하였다. 각 시약들은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

**열유도 상분리 공정에 의한 PP 중공사막의 제조.** 선행연구에서 PP/soybean oil 시스템의 상분리도를 이미 작성한 바 있으며 (Fig. 1),<sup>17</sup> 본 연구에서는 이 상분리도를 근거로 PP 40 wt% 조성에서 중공사막을 제조하였다. Fig. 2는 본 연구에서 자체 제작한 vessel-type 중공사막 제조장치의 모식도이다. Mixing tank와 spinneret 사이에 속도조절 motor와 연결된 metering pump를 설치하여 고분자 용액이 2.5 g/min의 균일한 속도로 spinneret에 공급되도록 하였고 사용된 spinneret은 tube-in-orifice type이며 orifice의 직경은 3.88 mm, tube의 외경은 2.7 mm 내경은 1.5 mm이었다.

중공사막의 구조에 영향을 미치는 제조 변수로서 PP의 상대 분자량과 관계되는 melt index (MI)를



**Figure 1.** Phase diagram of PP/soybean oil system determined at 10 °C/min rate.

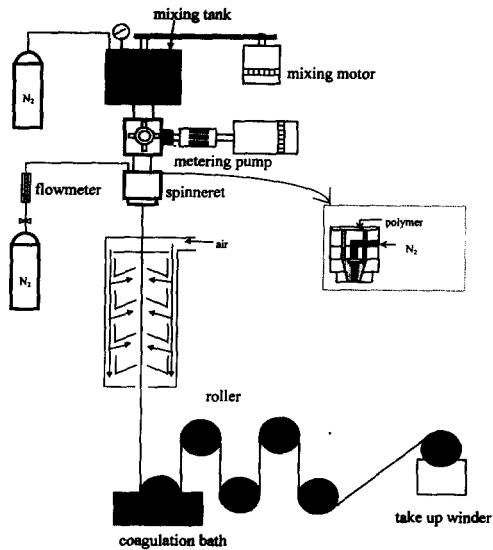


Figure 2. Hollow fiber spinning apparatus.

선정하였고 H730F (8.4 g/10 min), H236W (5.7 g/10 min), H715F (2.0 g/10 min)의 세가지 MI 값을 갖는 PP를 사용하였다. 냉각조건의 효과를 알아보기 위하여 물과 soybean oil을 coagulant로 사용한 경우와 coagulant를 사용하지 않은 경우에 대하여 각각 18 °C와 60 °C로 air duct 온도를 변화시켰다. Take-up winder의 권취 속도를 35 m/min, 44 m/min, 53 m/min, 62 m/min, 71 m/min으로 변화시켜가며 coagulant로 상온의 물을 사용하여 권취 속도에 의한 효과를 조사하였다. 또한 상온 연신의 효과를 알아보기 위해 열유도 상분리 공정에 의하여 제조된 sample들에 대하여 각각 5%, 10%, 15%의 비율로 연신하였고 회석제를 추출해 내기 이전과 회석제를 추출해 내고 난 이후에 연신을 하는 두 가지 mode를 사용하였다. 또한 연신 시 PP의 결정화도 및 라멜라 배향도를 향상시키기 위하여 120 °C 오븐에서 30분간 열처리를 한 후 상온에서 원하는 비율로 연신을 하고 PP의 탄성 회복능력을 없애기 위하여 120 °C 오븐에서 다시 10분간 열처리를 하였다.

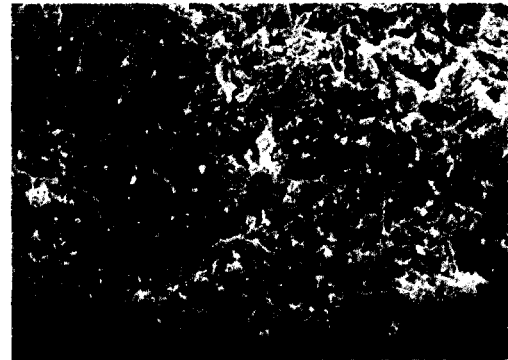
**중공사막의 성능측정.** 중공사막의 구조 관찰을 위해 주사전자 현미경 (Leica, stereoscan 440, SEM)을 사용하였다. 제조된 중공사막의 투과량 및 분획 분자량의 측정을 위한 모듈을 제작하였는데 길이



(a)



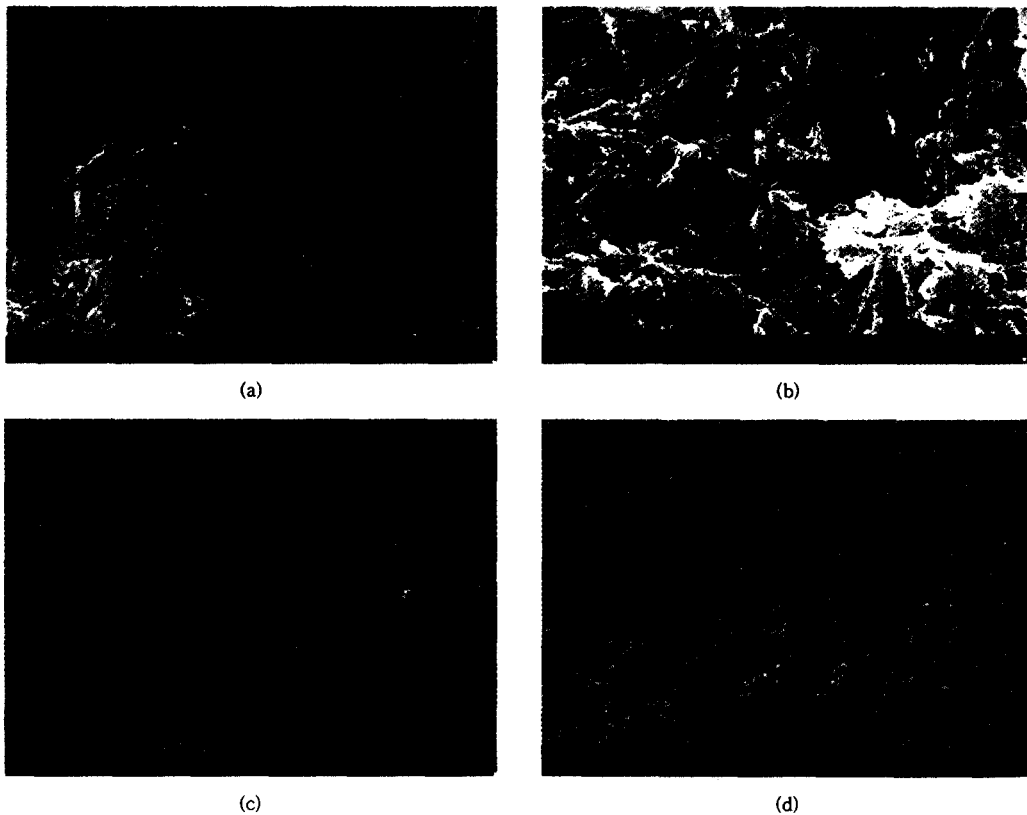
(b)



(c)

Figure 3. Cross-sectional images of hollow fiber membranes with different MI values: (a) MI=8.4 g/10 min, (b) MI=5.7 g/10 min, and (c) MI=2.0 g/10 min.

150 mm의 PMMA tube에 50가닥의 중공사막을 에폭시를 이용하여 potting 하였다. PP가 소수성 고분자이므로 계면 활성제인 tween-80을 이용하여 표

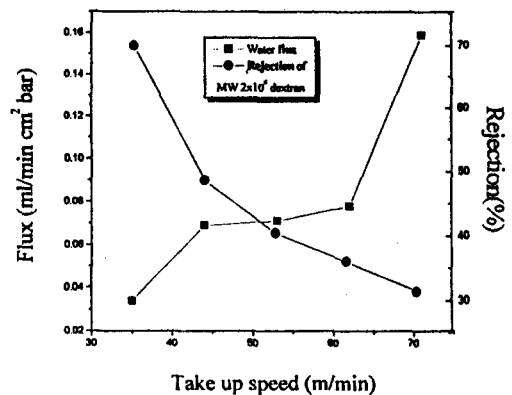


**Figure 4.** Cross-sectional images of hollow fiber membranes prepared at different air duct temperature: (a) 18 °C water, (b) 60 °C water, (c) 18 °C SO, and (d) 60 °C SO.

**Table 1. Water Flux and Rejection of Hollow Fiber Membranes Prepared at Different Air Duct Temperature**

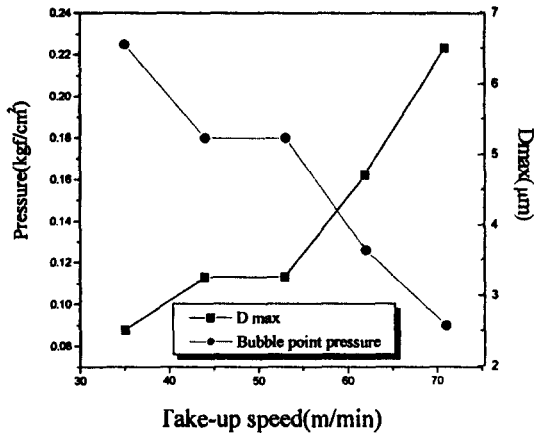
| coagulant   | air duct temp. | water flux (mL/cm <sup>2</sup> min bar) | rejection of dextran ( $M_w=2000000$ ) |
|-------------|----------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| water       | 18 °C          | 0.0468                                  | 41.9                                   |
|             | 60 °C          | 0.0842                                  | 51.9                                   |
| soybean oil | 18 °C          | 0.0232                                  | 37.7                                   |
|             | 60 °C          | 0.0460                                  | 36.3                                   |

면 및 막 내부를 1시간동안 친수화시키고 증류수를 이용하여 다시 1시간동안 투과 세척한 후 막의 성능을 측정하였다. 분획 분자량 측정을 위해서 다양한 분자량 (72600, 162000, 503000, 2000000)의 5% dextran 수용액을 feed로 공급하여 back pressure regulator를 조절하며 shell side로 투과된 용액을 분석하였다. Jasco 사의 RI detector (RI-930)를 이용하여 각 용



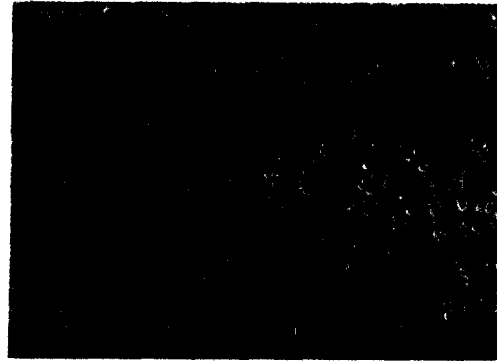
**Figure 5.** Flux and rejection of hollow fiber membranes prepared with different take-up speed.

액의 굴절률을 측정한 후 이로부터 농도 및 rejection을 계산하였다. 한편 bubble point pressure의



**Figure 6.** Bubble point pressure and maximum pore diameter of hollow fiber membranes prepared with different take-up speed.

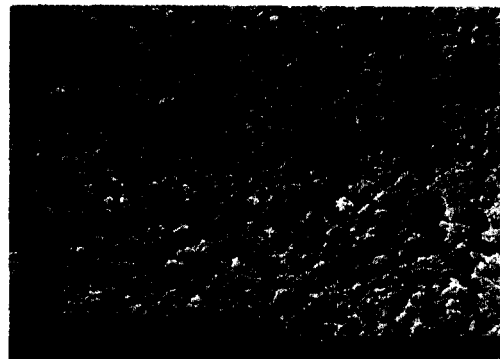
측정은 중공사막 미세공의 최대 지름을 측정하기 위하여 ASTM F 316-80과 E 12-61에서 제시한 방법에 따라 중공사막 다섯 가닥을 에폭시를 이용하여 한 쪽은 완전히 막고 다른 한 쪽은 공기가 유입될 수 있도록



(c)



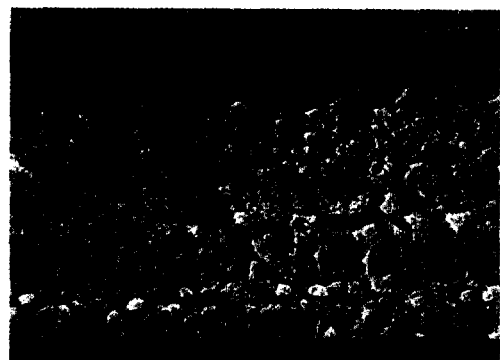
(a)



(d)



(b)

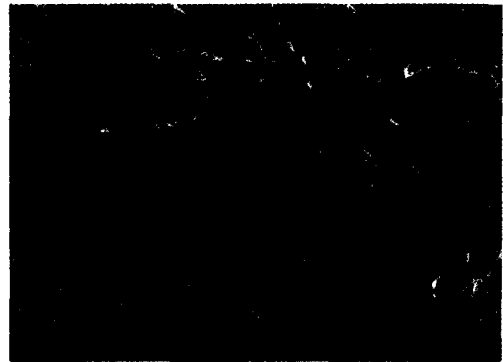


(e)

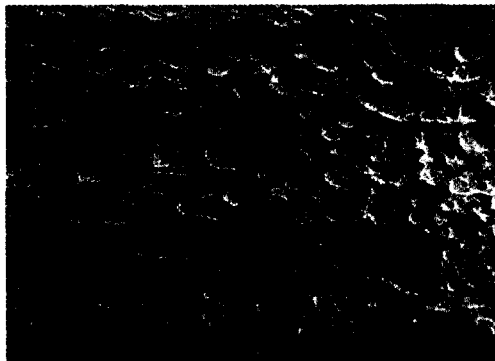
**Figure 7.** Outer surface images of hollow fiber membranes prepared with different take-up speed : (a) 35 m/min, (b) 44 m/min, (c) 53 m/min, (d) 62 m/min, and (e) 71 m/min.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure 8.** Inner surface images of hollow fiber membranes prepared with different take-up speed: (a) 35 m/min, (b) 44 m/min, (c) 53 m/min, (d) 62 m/min, and (e) 71 m/min.

의 최대 기공크기를 계산하였다.<sup>11,18</sup>

$$D_{\max} = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

$D_{\max}$  = 최대 기공 지름 ( $\mu\text{m}$ )

$\gamma$  = 액의 표면장력 (dyne/cm)

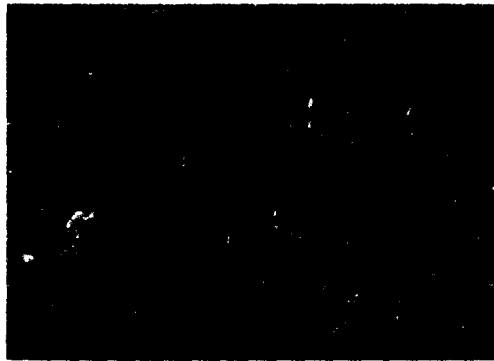
$P$  = bubble point pressure ( $\text{kg}_f/\text{cm}^2$ )

$\theta$  = 접촉각 ( $^\circ$ )

## 결과 및 고찰

MI에 의한 영향. 막의 구조를 결정하는데 있어서

록 potting 하였다. 중공사막을 30% 에탄올 수용액에 5분간 침지시킨 후 공기 valve를 서서히 열어주면서 중공사막의 기공을 통해 공기 방울이 처음 나오기 시작할 때의 공기압을 읽어 bubble point pressure로 삼았다. 식 (1)의 Young-Laplace equation을 이용하여 bubble point pressure로부터 중공사막



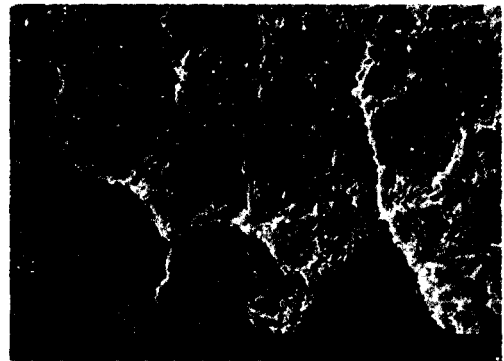
(a)



(b)



(c)



(d)

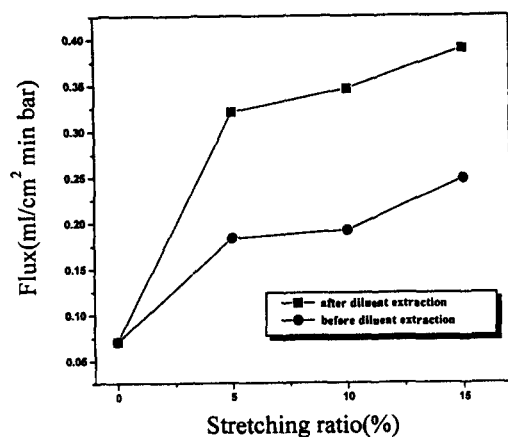


(e)

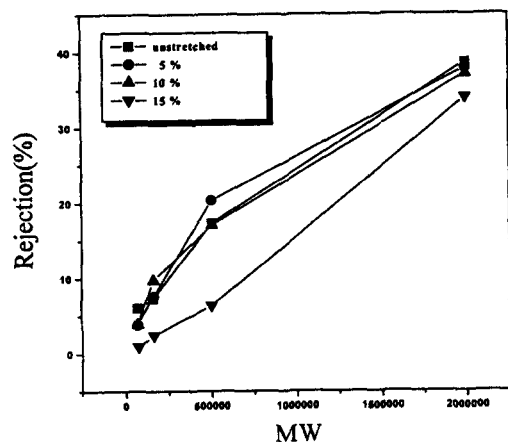
**Figure 9.** Cross-sectional images of hollow fiber membranes prepared with different take-up speed : (a) 35 m/min, (b) 44 m/min, (c) 53 m/min, (d) 62 m/min, and (e) 71 m/min.

결정화 속도는 막의 소재로 사용된 고분자의 분자량에 따라 많이 좌우된다. 8.4 g/10 min, 5.7 g/10 min, 2.0 g/10 min의 서로 다른 MI를 갖는 PP를 사용하여 각각 PP 40 wt% 조성으로 중공사막을 제조하였다. 제조 시 coagulant는 상온의 물을 사용하였고 이 때 권취 속도는 53 m/min였다. Spinneret

으로부터 coagulation bath까지의 거리를 나타내는 air gap은 90 cm로 고정하였다. 일반적으로 분자량이 낮을수록 상대적으로 높은 MI 값을 나타낸다. MI 값이 높을수록 구정의 크기 및 성장속도가 증가하게 된다. Fig. 3의 단면 사진을 보면 MI=8.4 g/10 min의 경우 가장 큰 구정 구조를 가지고 있으며 구정 내부의 diluent가 구정과 구정 사이의 지역으로 밀려나게 되어 구정 내부의 영역은 비교적 치밀한 구조를 나타내었고 구정과 구정 사이의 지역은 큰 기공을 생성하였다. MI가 낮아짐에 따라 구정 성장이 느려지고 이에 따라 액-액 상분리에 의한 셀 구조가 발달하게 되었다. 또한 MI 값이 높을수록 구정의 성장으로 인해 막 내 밀도의 균일성이 떨어지기 때문에 연신 시 기공의 균일성도 떨어진 반면 MI가 낮을 경우 기



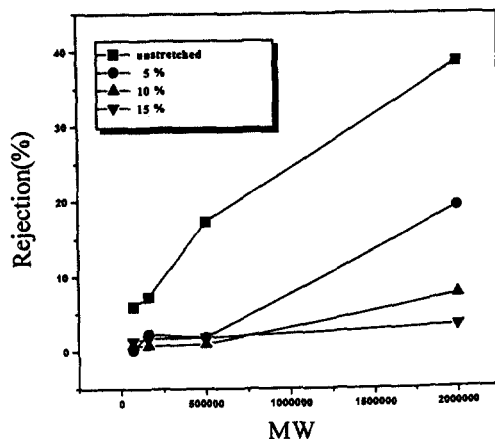
**Figure 10.** Comparison of flux of the hollow fiber membranes stretched before and after the diluent extraction.



**Figure 11.** Rejection of the hollow fiber membranes stretched before the diluent extraction.

공의 균일성도 우수하다. 가공성의 측면에서 볼 때 MI 값이 낮아질수록 용융점도가 증가하게 되어 권취율을 증가시킬 수 있고 또한 막의 다공도 향상을 위하여 PP의 조성을 줄더라도 가공성이 양호하여 유리하다.

**Air Duct 온도의 영향.** 냉각속도를 조절하는 것은 TIPS 공정에 있어서 막의 구조를 조절하는 가장 중요한 변수이다. 본 실험에서는 PP (H236W) 40 wt%의 조성으로 중공사막을 제조하였다. Spinneret과 coagulation bath 사이의 공간에 air duct를 설치하

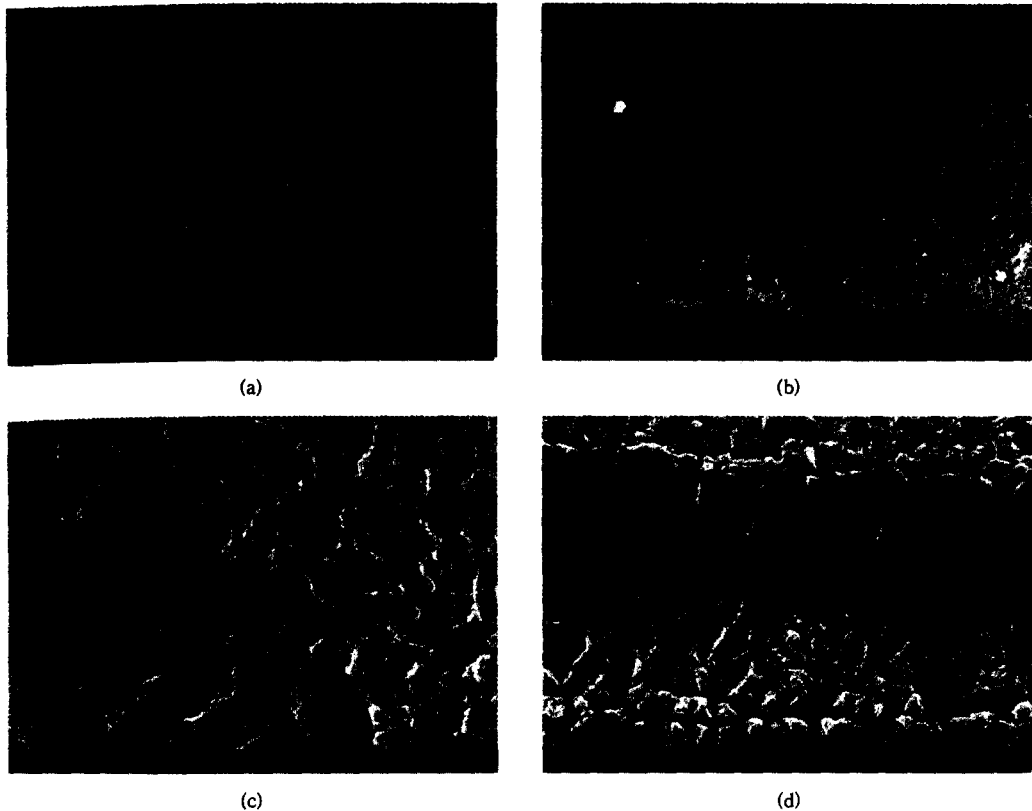


**Figure 12.** Rejection of the hollow fiber membranes stretched after the diluent extraction.

여 duct 내의 온도를 18 °C 상온과 60 °C로 고정된 후 coagulation bath로서 상온의 물 혹은 soybean oil을 사용하여 air duct의 온도에 의한 영향을 살펴 보았다. 권취 속도는 35 m/min, air gap은 150 cm로 고정하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 air duct의 온도가 증가함에 따라 기공크기가 증가하였다. Fig. 4의 SEM 사진에 나타난 바와 같이 coagulant로 물이나 soybean oil을 사용하였을 때 18 °C의 경우보다 60 °C duct의 경우 기공크기 및 다공도가 증가하였음을 알 수 있는데 이는 Fig. 1의 상분리도에서 보듯이 monotectic point 이하의 조성에서는 온도가 하강함에 따라 액-액 상분리가 먼저 일어난 후 고분자의 결정화를 수반하게 되는데 이때 air duct의 온도를 낮게 하여 냉각속도를 크게 하면 고분자의 빠른 결정화로 인하여 liquid drop들이 미처 성장하지 못한 채 구멍 내에 포획되면서 미세다공 구조가 얻어지게 된다. 또한 air duct의 온도를 높게 하여 냉각속도를 작게 하면 coarsening effect에 의해 liquid drop의 개수는 줄어들면서 drop size는 증가하게 된다. PP의 구멍이 성장함에 따라 polymer-lean phase의 diluent들이 구멍과 구멍 사이의 지역으로 밀려나게 되고 결국 diluent를 추출하고 난 후 기공크기가 증가하게 된다.

**권취 속도의 영향.** 권취 속도의 변화를 주기 위하여 용융점도가 가장 높으며 가공성이 우수한 H715F PP (MI=2.0 g/min)를 40 wt% 조성으로 사용하여



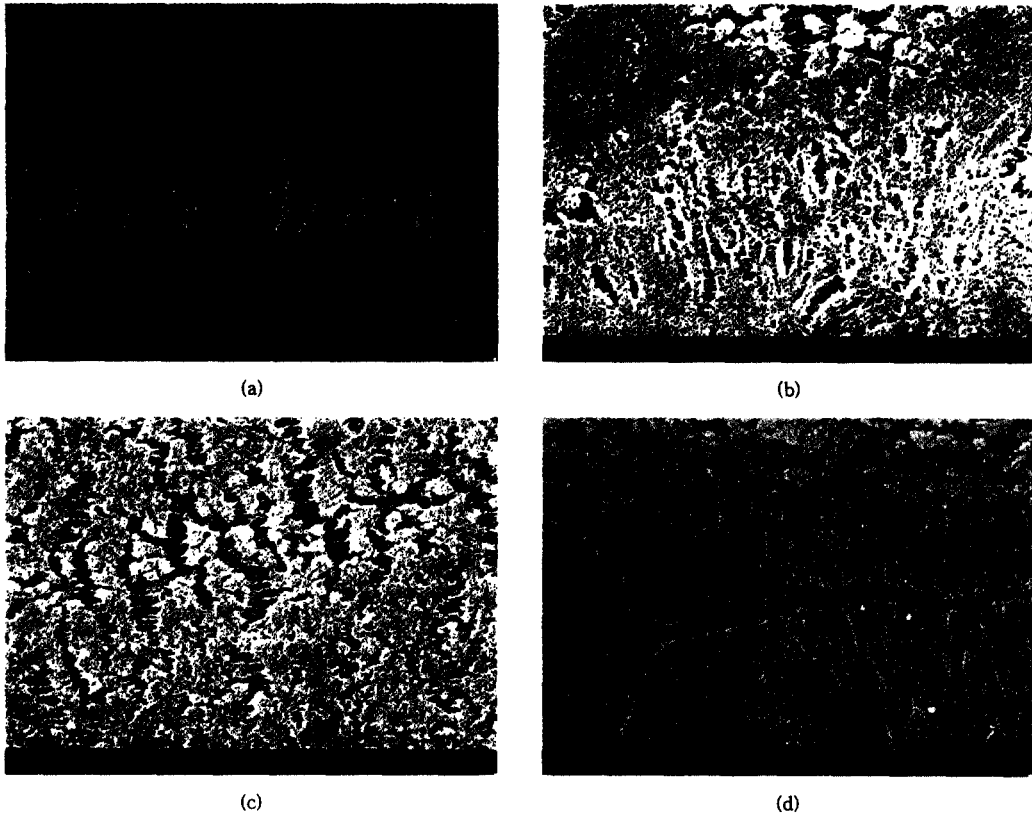


**Figure 13.** Outer surface images of hollow fiber membranes stretched before the diluent extraction: (a) unstretched, (b) 5% stretched, (c) 10% stretched, and (d) 15% stretched.

중공사막을 제조하였다. 권취 속도는 35, 44, 53, 62, 71 m/min로 조절하며 권취 속도에 따른 막의 구조 및 성능의 변화를 측정하였다. Coagulant로써 상온의 물을 사용하였고 air gap은 90 cm로 고정하였다. Spinneret을 통해 나온 중공사막을 coagulation bath를 거치게 하여 상분리를 완료시킨 후 최종적으로 take-up winder에 감아주게 되는데 이 때 권취 속도를 증가시켜 줄수록 연신 효과가 증가하여 기공크기와 다공도가 증가하게 된다. Fig. 5에 나타난 바와같이 flux는 증가하고 rejection은 감소하는 전형적인 경향을 보이고 있다. 또한 bubble point pressure는 권취 속도가 증가함에 따라 감소하였고 Young-Laplace equation에 의해 구해진 최대 기공크기는 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 6). Fig. 7의 외부표면 사진을 보면 권취 속도가 증가할수록 기공크기 및 다공도가 증가하였으며 연신 축 방향으

로 작은 fibril을 갖는 구조가 얻어졌다. 한편 내부표면의 경우에도 비슷한 경향이 얻어졌으나 특히 71 m/min의 경우에는 연신 축과 수직인 방향으로 fibril을 갖는 균열이 생성되었다 (Fig. 8). 단면구조에 있어서도 권취 속도가 증가할수록 역시 연신효과에 의한 다공도 증가가 관찰되었다 (Fig. 9).

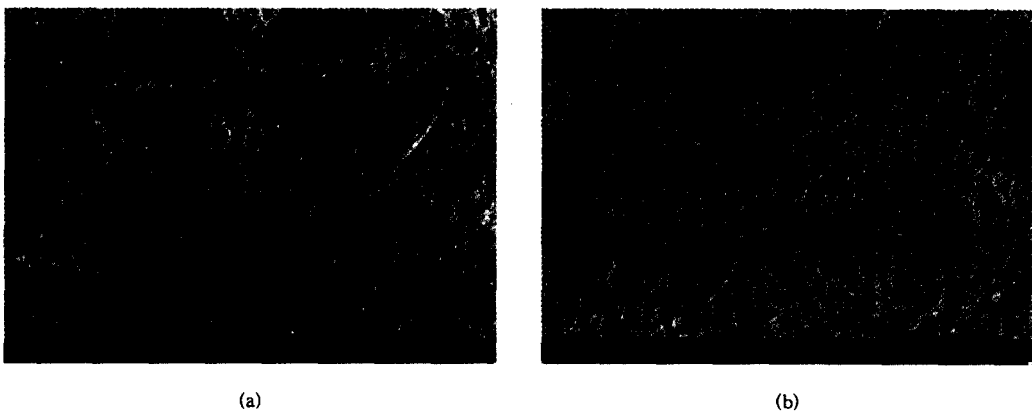
**상온 연신의 영향.** 본 실험에서는 열유도 상분리 공정에 의하여 중공사막이 제조된 후 이를 상온에서 재연신하여 막의 다공도 및 기공크기를 증가시켜 보았다. 상온 연신은 회석제를 추출하기 이전과 회석제를 완전히 추출 건조하고 난 후의 두 가지 mode로 수행되었으며 각각 5%, 10%, 15%의 연신 비율에 따라 투과량과 제거율을 측정하였다. Figs. 10~12에서 보듯이 투과량과 제거율에 있어서 회석제 추출 이전에 연신한 경우는 중공사막 내부의 회석제가 가소제 역할을 하여 연신 시 완충 작용을 해 줌으로써

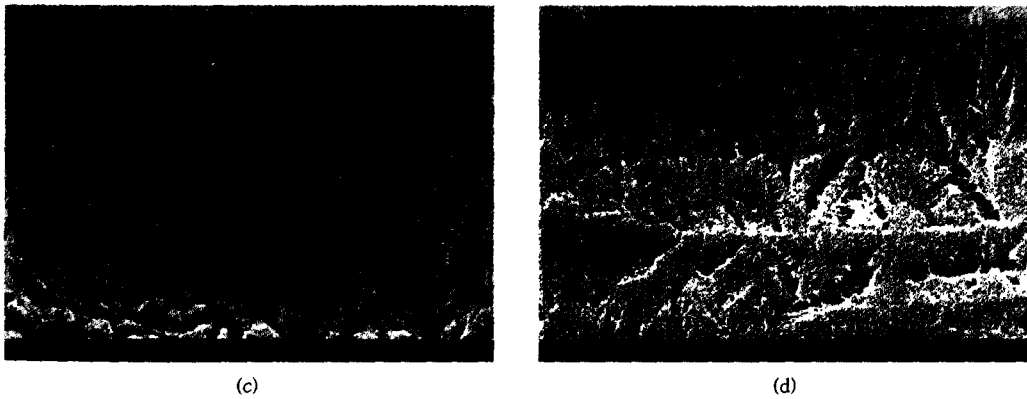


**Figure 14.** Outer surface images of hollow fiber membranes stretched after the diluent extraction : (a) unstretched, (b) 5% stretched, (c) 10% stretched, and (d) 15% stretched.

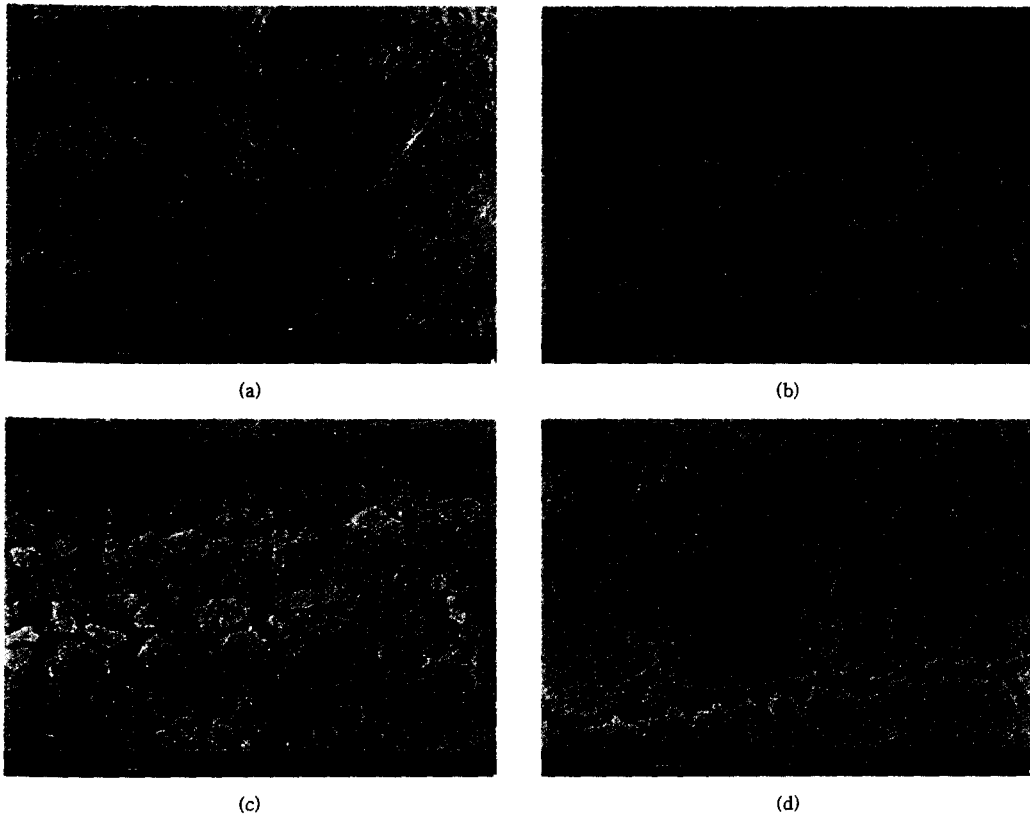
전체적으로 균일한 연신이 일어나 투과 유량이 크게 향상되었고 제거율은 거의 감소하지 않았다. 그러나 회석제 추출 이후에 연신하였을 경우 투과량은 엄청

나게 증가한 반면 제거율은 급격하게 저하되었다. 특히 10%, 15% 연신의 경우 분자량 2000000 dextran에 대해서 거의 0% 제거율을 나타냄으로써





**Figure 15.** Inner surface images of hollow fiber membranes stretched before the diluent extraction : (a) unstretched, (b) 5% stretched, (c) 10% stretched, and (d) 15% stretched.



**Figure 16.** Inner surface images of hollow fiber membranes stretched after the diluent extraction : (a) unstretched, (b) 5% stretched, (c) 10% stretched, and (d) 15% stretched.

막으로서의 기능을 거의 상실하였다. 이는 Figs. 13 ~16에서 보듯이 brittle한 막을 연신함으로써 균일

한 연신이 이루어지지 않고 막에 커다란 균열이 형성 되었기 때문이다. 따라서 열유도 상분리에 의하여 제

조된 중공사막을 상온 연신하여 다공도를 높일 수 있었으며 또한 균일한 연신을 위하여 재료 자체의 가소화가 필요함을 확인하였다.

## 결 론

중공사막의 재료로 사용된 PP의 MI 값이 낮을수록 상대적인 분자량이 크므로 구정의 성장속도가 작아지며 액-액 상분리에 의한 셀 구조가 형성되었으며 기공크기, 다공도, 기공의 균일성 면에서 우수하였다. 또한 용융점도가 높아 권취율을 높일 수 있어 가공성 측면에서도 유리하였다. Air duct의 온도를 높임으로써 냉각속도를 작게 한 결과 액-액 상분리 지역 내에 체류하는 시간이 상대적으로 길어지기 때문에 liquid drop이 성장할 수 있었고, PP의 구정이 성장하면서 diluent를 구정과 구정 사이의 지역으로 밀어냄에 따라 기공 크기가 커지면서 투과량의 증가와 제거율의 감소를 가져왔다. Spinneret을 나와 coagulation bath 내에서 상분리 과정을 마친 중공사막을 권취할 때 take-up winder에서의 권취 속도를 증가시킬수록 연신 효과가 증대되기 때문에 기공크기 및 다공도가 향상되어 투과량이 증가하였고 연신 축 방향으로 작은 fibril들을 갖는 구조가 생성되었다. 열유도 상분리 공정으로 제조된 중공사막을 상온에서 재연신하여 막의 다공도를 향상시켰다. 회석제를 추출하기 전에 연신한 결과 회석제가 가소제 역할을 하여 전체적으로 균일하게 연신되어 제거율은 줄지 않으면서 투과량은 증가하는 효과를 나타내었다. 그러나 회석제를 추출 건조한 후 연신하였을 경우 재료 자체가 brittle하게 되어 균일한 연신이 이루어지지 않고 막이 손상되면서 투과량은 급격히 증가하였으나 제거율은 하락하여 막의 기능을 상실하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었으므로

로 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw Hill, New York, 1972.
2. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", p. 59, Kluwer Academic, The Netherlands, 1991.
3. I. Pinnau and W. J. Koros, *J. Polym. Sci.*, **31**, 419 (1993).
4. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, *J. Memb. Sci.*, **52**, 239 (1990).
5. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Memb. Sci.*, **64**, 1 (1991).
6. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *J. Memb. Sci.*, **64**, 13 (1991).
7. G. B. A. Lim, S. S. Kim, Q. Ye, Y. F. Wang, and D. R. Lloyd, *J. Memb. Sci.*, **64**, 31 (1991).
8. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2538 (1985).
9. P. Schaaf, B. Lots, and J. C. Wittmann, *Polymer*, **28**, 193 (1987).
10. S. Berghmans, H. Berghmans, and H. E. H. Meijer, *J. Memb. Sci.*, **116**, 171 (1996).
11. J.-J. Kim, T.-S. Jang, Y. D. Kwon, U. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Memb. Sci.*, **93**, 209 (1994).
12. J.-J. Kim, J. R. Hwang, U. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Memb. Sci.*, **108**, 25 (1995).
13. G. H. Shipman, U. S. Patent 4,539, 256 (1985).
14. Y. Seita, S. Nagaki, K. Tatebe, and K. Kido, U. S. Patent 5, 354, 470 (1994).
15. C. V. Kopp, R. J. W. Streeton, and P. S. Khoo, U. S. Patent 5, 395, 570 (1995).
16. I.-S. Cho, J. H. Kim, and S. S. Kim, *Korea Polymer Journal*, **5**(3), 191 (1997).
17. J. H. Kim, M. S. Kang, I.-S. Cho, and S. S. Kim, *Korea Polymer Journal*, **5**(1), 44 (1997).
18. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", p. 117, Kluwer Academic, The Netherlands, 1991.