

다공성 폴리술폰막의 제조와 한외여과 특성

이 순 홍 · 권 택 민 · 김 재 진 · 김 은 영

한국과학기술원 화공·고분자부
(1986년 11월 11일 접수)

Preparation of Microporous Polysulfone Membranes and Their Ultrafiltration Characteristics

Soon Hong Lee, Tag Min Kwon, Jae Jin Kim, and Un Young Kim

*Chemical Engineering and Polymer Division, Korea Advanced Institute of Science and Technology
P.O.Box 131, Dongdaemoon, Seoul, Korea*

(Received November 11, 1986)

요 약 : 다공성 폴리술폰 평판막의 제막조건을 검토하고 한외여과 특성 평가를 하였다. 방향족 폴리술폰의 용매로는 N-N-디메틸포름아마이드, N-디메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈을 사용하였으며, 난용매로는 2-메톡시에탄올 또는 물, 응고액으로는 물 또는 염수를 사용하여 유리관위에서 유연법으로 제막하였다. 제막용액의 조성, 막두께, 응고조건 등 제막조건을 변화시키면서 폴리에틸렌글리콜(2,000 ppm)의 분획분자량을 10,000~20,000의 범위로 조절하여 투과도 및 배제율을 높이는 최적조건을 검토하였으며, 한외여과 특성의 조작압력, 용질분자량, 용질농도 등에 대한 의존성을 조사하였다. 내구성 실험으로는 내산성, 내염기성, 내열성, 인장강도 등을 측정하였고, 주사전자현미경에 의해 구조관찰을 하였다.

Abstract : The preparation variables and ultrafiltration characteristics of microporous polysulfone flat sheet membranes for the direct use in application fields were investigated by casting mixed solutions containing polysulfone and one of the high boiling water miscible solvents from the group of N,N-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and N,N-dimethylacetamide (DMA) using 2-methoxyethanol (MC) and/or water as nonsolvent and salt solution as the gelation medium. The effects of membrane preparation variables such as casting solution composition, membrane thickness and gelation condition on the performance of the resulting membranes were studied. As the performance test, pure water flux, solute rejection, molecular weight cut off and durabilities were measured. The morphology of polysulfone flat sheet membranes was investigated with the aid of the scanning electron microscope.

서 론

고분자막에 의한 물질의 분리는 공정이 간단하

고 에너지가 적게드는 장점 때문에 많은 관심을 모으고 있으며 선진국에서는 다양한 소재의 막이 개발되어 실용화되고 있다. 막분리법에는 이온교

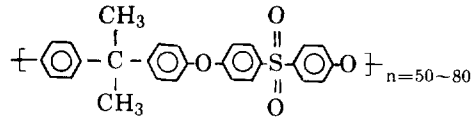
환, 투석, 기체분리, 역삼투, 정밀여과, 한외여과 등이 있으며 막의 형태에는 평판형, 중공사형, 나관형 등이 있다. 한외여과막의 소재로는 방향족 폴리술폰계,^{1,2} 방향족 폴리아미드계,^{3,4} 폴리카보네이트^{5,6} 셀룰로오스계 및 그들의 유도체^{7,8} 등과 합성고분자의 블랜드,⁹ 공중합¹⁰ 및 그래프트¹¹ 막등을 이용하여 분리기능이 우수하고 투과성도 좋은 고내구성 막의 개발이 연구되고 있다. 특히 방향족 폴리술폰계 폴리머는 물리적, 화학적 물성이 좋고 내열성 및 내약품성이 우수하며 끓는 물이나 가열증기에서도 가수분해가 되지 않으므로 오래전부터 한외여과막이나 역삼투막의 제작시에 다공성 지지체로 사용되어 왔으며 근래에는 폴리술폰계 폴리머를 직접 제막하여 평판형 막이나 중공사형 막으로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 폴리술폰계 평판형 막에 관한 연구는 Nishimura² 등이 Udel형 폴리술폰을 소재로 한외여과막을 만들어 제막조건에 따른 막 성능을 검토한 바 있으며, 중공사형 막에 관한 연구는 Cabasso^{12~14} 등이 역시 Udel형 폴리술폰을 소재로 습식, 건식법에 의해 최대 기공크기가 0.25 μm 인 중공사를 개발한 바 있다. 본 연구에서는 방향족 폴리술폰계 폴리머를 사용하여 용매 및 난용매를 최적비율로 혼합하여 제막용액을 제조한 후 유리판 위에 유연하여 평판형 막을 제조하였다. 분획분자량 (molecular weight cut off)을 10,000~20,000의 범위로 조절하면서 이 영역에서 투과도 및 배제율을 높이는 최적 조건을 검토하면서 내구성 실험 및 모폴로지의 관찰을 하였다.

실 험

시료 및 시약

방향족 폴리술폰은 Union Carbide사 제품 Udel P-1700(상품명)을 실험 전에 감압건조하여 사용하였으며 구조식은 아래와 같고 수평균 분자량은 29,000이다. 디메틸포름아미드를 비롯한 용매류는 Aldrich사 제품(특급시약)을 사용하였으며 수분함량은 0.05% 이하였다. 막의 분자량 분획성을

측정하기 위한 표준시약으로는 다양한 분자량분포를 가진 Polyscience사 제품의 폴리에틸렌글리콜 (PEG)을 사용하였다.



polysulfone

평판형막의 제조

감압건조시킨 소정량의 폴리술폰을 용매에 녹여 난용매를 첨가하거나 그대로 총중량 백분율이 100%가 되도록 제막용액을 만든 후 용액중의 기포를 제거하기 위하여 감압하거나 기포가 없어질 때까지 방치한다. 이 용액을 수평한 유리판 위에서 각종 두께의 spacer(0.20~0.42 mm)로 막두께를 조절하면서 유연법에 의해 제막하며 이 때 유연속도는 20cm/sec 정도이다. 제막 후 그대로 온도가 5~30℃의 12.5%(wt) 염수 속에서 젼화시키거나, 용매를 일정 시간동안 미리 증발시킨 후 젼화시키기도 한다. 젼화되어 형성된 막은 증류수에 24시간 침적시켜 잔여용매를 추출한 후 건조하여 성능평가를 위한 시편을 채취했다. 이것을 공정도로 표시하면 Fig. 1.과 같다.

한외여과막의 측정

한외여과시험은 유효 막면적이 13.4cm²인 Am-

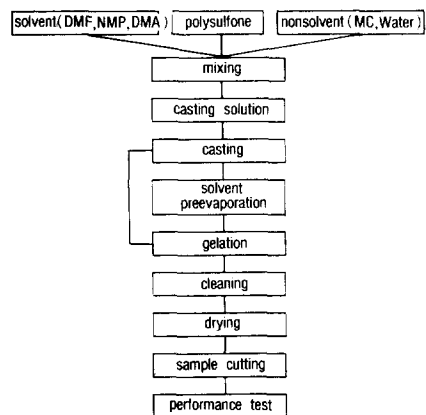


Fig. 1. Manufacturing procedure for the micro-porous polysulfone flat sheet membranes.

icon사 제품의 한외여과기를 사용하였다. 투과속도(flux)는 증류수를 사용하여 20℃에서 조작압력(0.5~5.2 kg/cm²)에 따라 아래와 같은 식으로 구하였다. water flux는 정상상태에 도달한 후 5분동안 투과된 량으로 측정하였다.

$$\text{Flux}(\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}) = \frac{\text{투과유량(l)}}{\text{유효막면적(m}^2) \cdot \text{단위시간(hr)}}$$

용질배제율 및 분획분자량의 측정

용질배제율은 다양한 분자량분포를 갖는 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 2,000 ppm으로 희석한 수 용액을 사용하여 아래의 식으로 구하였다.

$$\text{용질배제율(\%)} = \left[1 - \frac{\text{투과액의 용질농도}}{\text{원액의 용질농도}} \right] \times 100$$

농도분석은 Waters사의 Differential Refractometer R403을 사용하여 측정하였다. 분획분자량은 PEG의 분자량에 따른 막에 의한 배제율을 측정하여 작성한 분자저지곡선에 의해 구했다.

내구성 실험

막의 내산, 내염기성은 1N-HCl, 1N-NaOH 용액에 침적시킨 후 시간의 경과에 따른 막의 투과속도, 배제율, 변성유무를 조사하였다. 또 내용제성, 내열성 실험 및 제막 용액중의 폴리머의 농도, 난용매의 농도에 따른 막의 인장강도를 측정하였다.

Morphology의 관찰

막의 구조는 주사전자현미경에 의해 관찰했다. 시편에 금을 코팅하여 600~50,000 배로 확대하여 모폴로지를 관찰하였다.

결과 및 고찰

제막조건의 검토

막두께 : 각종 두께의 spacer (0.20~0.42 mm)를 사용하여 폴리머농도를 10~20 %(wt)로 조절하면서 제막한 막의 두께는 대략 40~98 μm이었다. 막의 두께가 막의 성능에 미치는 영향은 제

막 용액의 조성, 제막조건에 따라 달라질 수 있으나 일반적으로 막 두께가 저하됨에 따라 투과속도(flux)는 증가하는 경향을 보였으며, 배제율에 미치는 영향은 거의 없었다. 막의 두께는 얇을수록 좋으나 막의 기계적 강도 및 투과속도 등을 고려할 때, 기계적 강도는 막 두께가 50 μm 이상일 때이고, 투과속도는 90 μm이하일 때 적당하였다. 본 실험에서는 이 범위에서 막두께를 조절하였다.

제막용액의 조성 : 폴리머의 농도, 용매에 대한 난용매의 비 등 제막용액의 조성이 막성능에 미치는 영향을 Table 1, 2 및 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 제막용액중의 폴리머의 농도가 증가함에 따라 막두께는 증가하고 투과속도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 폴리머의 농도증가에 따라 제조된 막중의 폴리머의 충전밀도가 높아져 막표면에 더 작은 기공이 생기기 때문이며, 투과속도의 경우는 폴리머농도와 난용매농도의 상관성에 따라 달라질 수 있음도 보여준다. 적절한 폴리머의 농도는 10~12.5 %(wt)이었다. 용해에 대한 난용매의 비에 따른 투과속도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 난용매의 농도가 증가할수록 투과속도는 커졌으며, 특히 용매에 대한 난용매의

Table 1. Effect of Polymr Concentration in the Casting Solution on the Resulting Membranes (Solvent : DMF)

Casting solution			Membranes		
Cp* %	DMF %	MC %	Film thickness (μm)	Water flux at 4atm (l/m ² .hr)	Character- istics of membrane
2.5 (wt)	87.5 (wt)	10 (wt)	—	—	no membrane formation
5	85	10	—	—	imperfect and weak
10	80	10	40	45	satisfactory but weak
12.5	77.5	10	52	61	satisfactory
15	75	10	85	0.3	thick and dense
20	70	10	96	0	very thick and dense

Cp : Concentration of polymer, Spacer thickness : 0.267 mm

Table 2. Effect of Polymer Concentration in the Casting Solution on the Resulting Membranes (Solvent : NMP)

Casting solution			Membranes		
Cp *	NMP	MC	Film	Permeate	Rejection
%	%	%	thickness	flux at 4atm	(%)
(wt)	(wt)	(wt)	(μm)	($\text{l}/\text{m}^2\text{hr}$)	
2.5	85	12.5	—	—	no
5	82.5	12.5	—	—	membrane
10	77.5	12.5	46	19	formation
12.5	75	12.5	55	45	91
15	72.5	12.5	87	11	95
20	67.5	12.5	98	0	93

Cp*: Concentration of polymer, Solute : PEG(M.W. 18,500, 2,000ppm)

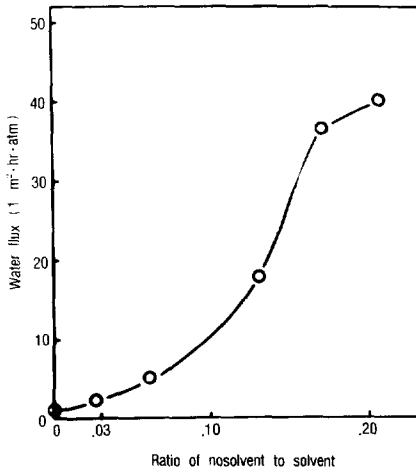


Fig. 2. Effect of ratio of nonsolvent to solvent in the casting solution on the membrane water flux. (polymer conc. : 12.5%(wt), solvent : DMF, nonsolvent : MC)

비가 0.13 이상에서 투과속도는 급격히 증가하였다.

비교실험으로서, 물의 난용매로서의 역할을 시험하여 Fig. 3.에 나타내었다. 폴리머의 농도를 12.5 %(wt)로 고정하고 DMF를 용매로 사용했을 때 제막용액중의 난용매로서의 최대물포화량은 2.5 %(wt)이었다. 물의 농도가 증가함에 따라 투과속도는 증가했으며 MC를 난용매로 사용할 때와 비교하여 볼 때, 투과속도의 절대값은 떨어

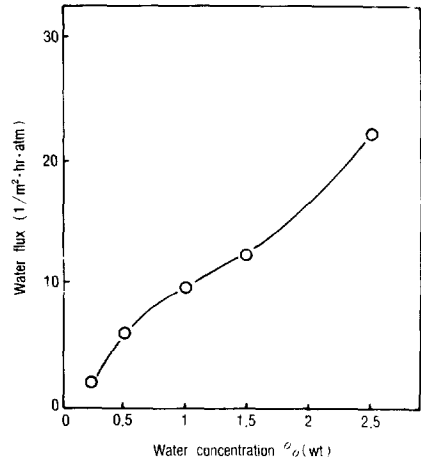


Fig. 3. Effect of water concentration as non-solvent in the casting solution on the membrane water flux. (PS/DMF/MC=12.5/85-87, 25/0.25-2.5%(wt))

지지만 물의 난용매로서의 이용가능성을 타진할 수 있었다.

겔화조건 : 제막한 막의 겔정화를 위해 용매증발법 (20~60℃)과 용매추출법 (증류수, 염수)을 사용한 결과 용매증발시간을 짧게 해주고 염수속에서 겔화시킬 때 막의 투과성능이 향상되었다. 이는 막의 겔정화시간이 짧을 수록 생성된 막의 다공성구조에 불균일성이 증가되기 때문으로 생각할 수 있다. 특히 solvent casting법으로 제조한 막의 겔화에 대한 salt effect¹⁵는 그 효력이 이미 S. Sourirajan 등에 의해 입증되었다. 본 실험에서는 겔화용액중의 염의 농도를 20 %(wt)까지 변화시키면서 형성시킨 막의 투과속도를 측정하여 Fig. 4.에 나타내었다. 증류수나 염의 농도가 10, %(wt)이하의 겔화용액에서는 투과속도에 별 차이가 없었으나 12.5 %(wt)에서는 용매추출효과가 상승되어 투과속도가 급격히 증가하였으며, 그 이상에서도 큰 증가는 보이지 않았다. 겔화용액속에서 폴리술폰막을 형성시키는 동안 어느 정도 차이는 있으나 막의 수축이 일어나는데 염수속에서 대략 2.7 %정도 수축이 되었다. 이는 고

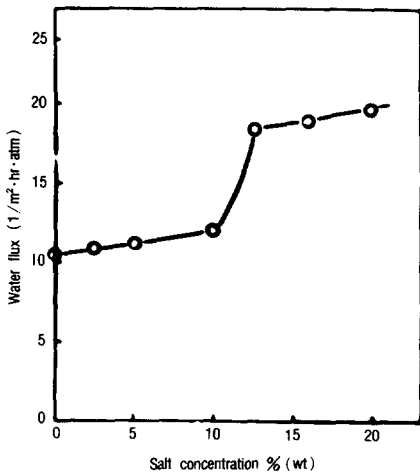


Fig. 4. Effect of salt concentration in the gelation solution on the membrane water flux. (PS/DMF/MC=12.5/70/17.5%(wt))

분자간의 인력이 크기 때문으로 생각되며, 폴리술폰의 소수성 즉 비극성 특성도 원인으로 들 수 있겠다. 이하의 실험은 12.5%(wt) 염수(5℃)속에서 겔화를 수행하였다.

성능평가

투과속도 : 막의 투과성능을 평가하기 위하여 pure water flux와 permeate flux를 측정하였다. pure water flux 및 permeate flux는 조작압력(applied pressure)과 투과용질의 분자량에 많은 영향을 받는다. 조작압력에 따른 투과속도의 변화를 Fig.5에 나타냈다. Fig.에서 보는 바와 같이 pure water flux는 조작압력이 증가함에 따라 직선적으로 증가했으나, PEG(M.W.18,500, 2,000 ppm)의 투과속도는 2 kg/cm²까지는 증가하나 그 이상의 압력에서는 거의 증가하지 않았다. 일반적으로 투과속도는 정상상태에 도달할 때까지 연속사용시간의 경과에 따라 감소하게 되는 데, 그 원인으로는 막의 압밀화(compaction)현상, 용질에 의한 오염(fouling), 농도분극(concentration polarization)현상을 들 수 있다. 상업용 막에 있어서 한외여과막의 pure water flux는 50psi의 압력 하에서 5 l/m²·hr 이상이여야 하는 것으로 되어 있다.¹⁶ 본 실험에서 채택한 제막조건으로 제막한

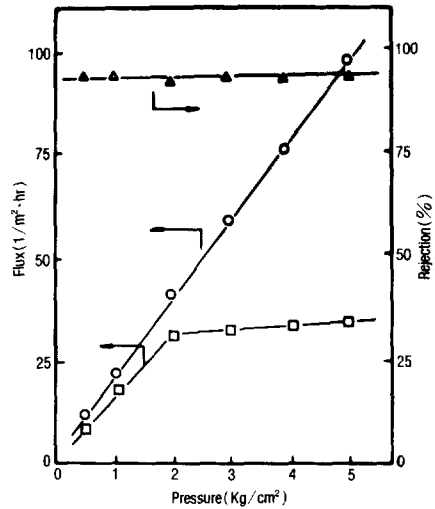


Fig. 5. Operating pressure dependency of the resulting membrane. PS/DMF/MC=12.5/75/12.5%(wt), PEG(M.W. 18,500) : 2,000ppm, (Δ : solute rejection, $\circ$: pure water flux, $\square$: permeate flux).

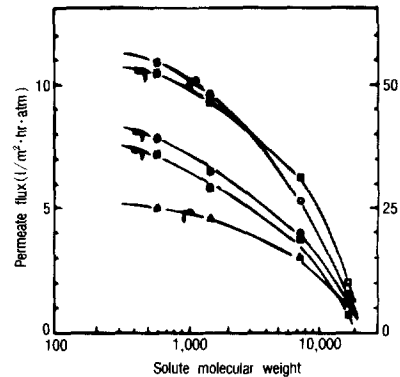


Fig. 6. Permeate flux plotted against the logarithm of solute (PEG) molecular weight. $\circ$: PS/DMF/MC=12.5/75/12.5%(wt), $\triangle$: PS/DMF/MC=12.5/77.5/10%(wt), $\square$: PS/NMP/MC=12.5/75/12.5%(wt), $\oplus$: PS/NMP/MC=12.5/77.5/10%(wt), $\boxtimes$: PS/DMF/Water=12.5/85/2.5%(wt) (PEG : 2,000ppm).

막은 모두 이 조건을 만족시키고 있다.

용질의 분자량에 따른 투과속도의 변화를 측정하여 Fig.6에 나타냈다. 용질(PEG)의 분자량증가에 따라 투과속도가 감소하였으며, 분자량 7,500~

18,500 범위에서 투과속도가 급격히 감소하였다. 또 용질의 농도에 따른 투과속도의 변화를 Fig.7에 나타냈다. 용질(PEG)의 농도증가에 따라 투과속도는 감소하였으며 투과속도가 zero에 접근하는 임계농도(gel concentration : C_g)는 PEG(M.W. 18,500)의 경우 약 12,000 ppm이었다.

분획분자량(M.W. cut off)의 측정 : 막의 분획분자량은 다양한 분자량분포를 갖는 PEG를 사용하여 제조한 표준용액(2,000 ppm)의 분자량에 따른 배제율을 4 kg/cm²의 조작압력하에서 구하여 작성한 분자저지곡선에 의해 측정하였다. 배제율은 막의 기공크기, 물성 및 투과대상용질의 크기,

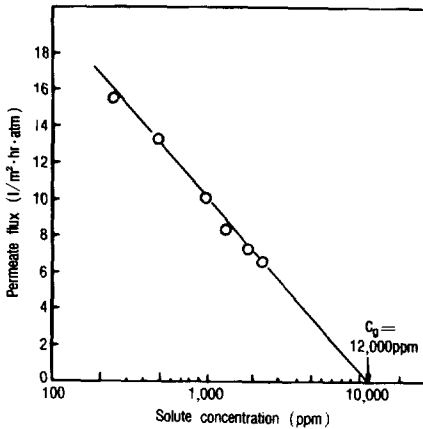


Fig. 7. Permeate flux plotted against the logarithm of solute (PEG) concentration. (PS/NMP/MC=12.5/77.5/10%(wt) PEG(M.W. 18,500) (C_g : gel concentration)

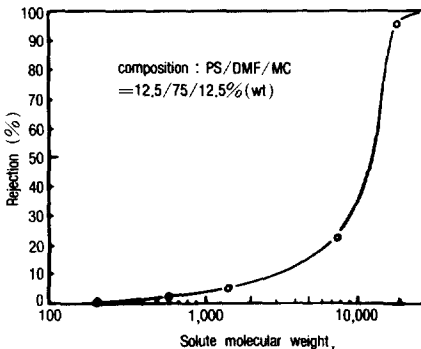


Fig. 8. Relationship between solute molecular weight and rejection (PEG : 2,000 ppm)

형상 등에 의존할 뿐이며 Fig. 5에서 보듯이 압력과 같은 조작조건에는 큰 영향을 받지 않았다. PEG의 분자량에 따른 배제율은 Fig.8에서 보는 바와 같이 DMF를 용매로 제막한 막에서는 분자량 10,000~20,000정도의 범위에서 비교적 sharp한 분획성을 보여주었으며 이때의 배제율은 95% 정도였다. 그러나 NMP를 용매로 사용한 경우에는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 PEG의 분자량증가에 따라 완만하게 배제율이 증가하였으며, 분자량 10,000~20,000 범위의 배제율은 대략 96%였다.

내산, 내염기성 및 내열성 : 막의 내산, 내염기성 실험은 1N-HCl(pH 0.1), 1N-NaOH(pH14) 용액에 침적시켜 저장기간에 따라 꺼내어 증류수로 세척한 후 막의 투과속도, 배제율의 변화를 측정하여 Table 3에 나타냈다. 실험에 사용된 2가지 막시편의 경우 1N-HCl용액에서는 투과속도 및 배제율의 변화가 적었으며, 1N-NaOH 용액에서는 투과속도의 변화는 (A)막의 경우는 저장기간에 따라 비교적 크게 증가하였으나, 배제율은 별로 감소하지 않았고, (B)막은 투과속도, 배제율 모두 안정하였다. 이처럼 실험에 사용된 폴리술폰막은 전 pH범위에서의 적용가능성이 확인되었다.

내열성 실험으로는 기존막의 최고적정 사용온도인 80~100℃에서 막성능의 변화를 측정하였다.

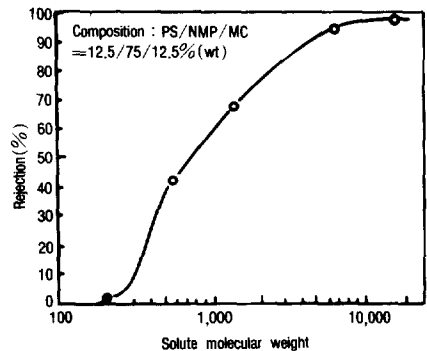


Fig. 9. Relationship between solute molecular weight and rejection (PEG : 2,000ppm)

Table 3. Stability of the Membrane Performance in 1N-HCl or NaOH Solution

Membrane Composition % (wt)	Storage Day	1N-HCl	1N-NaOH
		Water Flux (l/m ² hr. atm)	Water Flux (l/m ² hr. atm)
(A) PS : 12.5 DMF : 75 MC : 12.5	0	67.2(R : 93.7%)	72.3(R : 93.7%)
	1	58.4	87.6
	2	55.7	91.2
	7	50.8	103.1
	15	45.1(R : 94.6%)	126.3(R : 92.3%)
(B) PS : 12.5 NMP : 75 MC : 12.5	0	38.7(R : 95.3%)	29.1(R : 95.3%)
	1	36.2	33.6
	2	39.9	37.4
	7	40.7	34.5
	15	42.2(R : 94.2%)	35.5(R : 95%)

R : Rejection, PEG(M.W. 18,500, 2,000 ppm)

80℃에서는 장시간, 90~100℃에서는 단시간 저장하여, 온도에 따른 막의 성능변화를 측정했을 때 80℃에서는 모두 안정성을 유지했으며, 90~100℃에서는 20~30% 정도 투과속도가 증가하였다. 그러므로 본 실험에서 제작한 막의 최대사용가능온도는 100℃이나 90℃미만에서 사용하면 막 성능의 안정성을 유지할 수 있을 것이다.

인장강도(Tensile Strength) : 제막용액중의 폴리머의 농도, 난용매의 농도에 따른 막의 인장강도의 변화를 측정하여 Fig. 10에 나타냈다. 실험에 사용된 인장강도측정기(Instron 社, Model 4201)의 cross head speed는 10 mm/min이었으며, 시료의 파지거리는 5 cm, 시료의 폭은 5 mm이었다. Fig.에서 보는 바와 같이 막의 인장강도는 폴리머의 농도에 따라 증가하나 난용매의 농도의 영향은 별로 받지 않았다. 제막용액중의 폴리머의 농도가 10%(wt)이상일 때 막성능 유지를 위한 적당한 인장강도를 가졌다.

주사전자현미경에 의한 막의 Morphology : 막의 모폴로지를 관찰하기 위하여 주사전자현미경으로 표면과 단면의 사진을 찍어 Fig. 11(a-d)에 나타냈다.

Fig. 11(a)(b)(c)는 각각 DMF, NMP, DMA를 용매로 제막한 막의 단면을 600배로 확대한 사진이다. Fig.에서 보는 바와 같이 폴리술폰막은 모

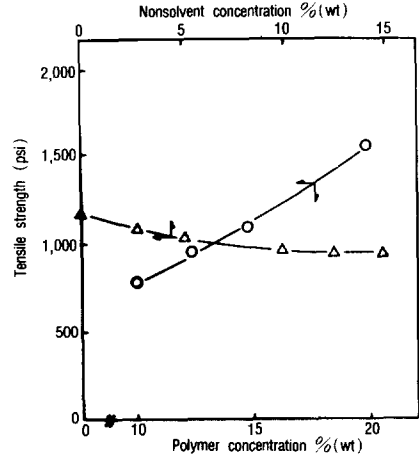


Fig. 10. Effect of casting solution composition on tensile strength. (○: PS/DMF/MC=10-20/70-80/10%(wt), △: PS/DMF/MC=12.5/72.5-87.5/0-15%(wt)), (specimen length : 5cm, cross head speed : 10mm/min, specimen width : 5mm).

두 비대칭구조를 보여주며, DMF를 용매로 한 Fig. 11(a)의 경우는 단면의 구조가 마치 스폰지의 단면과 비슷하여 NMP나 DMA를 용매로 한 Fig. 11(b)(c)의 "finger like" 구조와는 확연히 구별이 되었고 막의 기공은 밑으로 내려올수록 커짐을 알 수 있다. DMF를 용매로 제막한 막의 표면을 50,000배로 확대하여 Fig. 11(d)에 나타냈다. 표면기공의 직경은 약 300~600Å 정도로 치밀한 구조를 보여주고 있다. NMP, DMA를 용매로 제막한 막의 경우는 50,000배로 확대하여도 기공의 크기를 관찰하기 어려울 정도로 매우 치밀한 표면구조를 갖고 있었다.

이와 같은 주사전자현미경에 의한 막의 구조관찰결과 폴리술폰은 비대칭구조를 가졌으며, 선택성이 있는 능동층의 역할을 하는 치밀한 표면층과 단지 투과만 하는 다공성 지지층으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

결 론

다공성 폴리술폰 평판형막의 제막과 한외여과

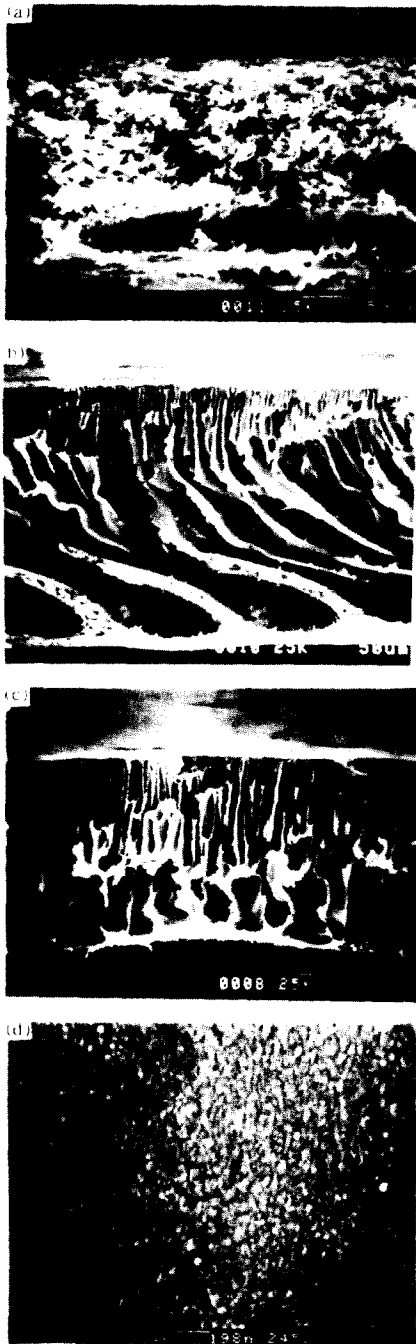


Fig. 11. SEM photomicrographs of polysulfone membranes. (a) cross-section, DMF solvent, (b) cross-section, NMP solvent, (c) cross-section, DMA solvent, (d) surface, DMF solvent.

특성 실험결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 평판형막의 제조시 제막용액중의 폴리머의 농도, 난용매의 농도, 용매의 종류, 겔화조건에 따라 막의 성능이 변화하였다. 막의 강도와 투과속도를 고려했을 때 폴리머의 농도는 12.5%(wt)가 적당하였으며, 난용매의 농도는 10-12.5%(wt)가 적당하였다. 겔화조건은 12.5%(wt) 염수속에서 막을 결정화시킬 때 용매추출효과가 높아서 투과속도도 좋았다.

2) 성능평가지 조작압력을 증가시킬 수록 pure water flux는 증가하였으나 permeate flux는 2kg/cm²까지 증가하고, 그 이상의 압력에서는 증가하지 않았다. 조작압력이 용질의 배제율에 미치는 영향은 그다지 크지 않았다.

3) 분획분자량 (M.W. cut off)은 10,000~20,000정도이고 PEG(M.W.=18,500, 2,000 ppm)의 최대배제율은 96%이었다. 한외여과막의 물투과속도는 50psi의 압력에서 5l/m²·hr 이상이어야 하는 것으로 보고되어 있는데 본 실험에 사용된 막들은 이 값을 훨씬 상회하여 한외여과막으로서 만족할 만한 값을 가지고 있었다.

4) 막의 내구성 실험으로 내산성, 내염기성, 내열성, 인장강도 등을 측정하여 만족한 결과를 얻었다. 또한 주사전자현미경에 의한 관찰결과 선택성을 갖는 치밀한 표면층과 단지 투과만하는 다공성의 지지층으로 이루어진 비대칭구조를 확인할 수 있었다.

후기: 본 연구는 과학기술처에서 시행한 1985년도 특정연구개발사업의 연구결과임.

참 고 문 헌

1. T. A. Tweddle, O. Kutowy, W. L. Thayer and S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 320(1983).
2. Nishimura, M. Muro, and T. Tsajlsaka, Y. *Kobunshi Ronbunshu*, **34**, 713(1977).

3. L. E. Applegate and C. R. Antonson, *Polymer Preprints*, **12**, 365,385(1971).
4. R. Mckinney Jr. and J. H. Rhodes, *Macromolecules*, **4**, 633(1971).
5. R. Cowling, et al., *J. Membrane Sci.*, **5**, 199 (1979).
6. J. P. Paulos, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2967(1979).
7. R. L. Riley and H. K. Lonsdale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 267(1971).
8. H. I. Mahon, *U.S. Pat.*, 3,228,876, 3,228,877.
9. 田林正傳, 色材協會誌, **50**, 317(1977).
10. I. Cabasso, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2967(1979).
11. S. Munari, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 243 (1976).
12. I. Cabasso, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377(1976).
13. I. Cabasso, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 165 (1977).
14. I. Cabasso in "Ultrafiltration Membranes and Applications," Cooper, A. R., Ed., Plenum, New York, P57(1980).
15. S. Sourirajan, "Reverse Osmosis and Synthetic Membranes", NRCC NO. 15627, Ottawa (1977).
16. U. Y. Kim, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1907(1981).