

비대칭 Poly(vinyl chloride) 한외여과막의 형성과 특성

김 관 일 · 최 우 · 이 장 우

부산대학교 고분자공학과

(1988년 2월 16일 접수)

The Formation and Characterization of Asymmetric Poly(vinyl chloride) Ultrafiltration Membranes

Kwan-Il Kim, Woo Choi, and Jang-oo Lee

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received February 16, 1988)

요 약 : 본 연구의 목적은 범용 고분자인 PVC가 한외여과막의 재료로 적합한가를 시험하고 나아가 막형성의 최적 조건을 찾는 것이다. 비대칭 PVC막은 "immersion precipitation" 방법으로 제작되었다. 막의 성능과 특성은 PVC의 분자량, 캐스팅 용액의 조성, 용매와 침전제의 종류 및 비용매의 온도등을 변화시켜 조절되었다. 막 내의 함유량, 물의 투과도 및 덱스트란을 이용한 용질 배제율등이 실험적으로 측정되었다. 또한 막 형성 메카니즘의 이해를 위해, 고분자/용매/비용매의 삼성분계 상다이어그램을 이용하여 막형성 동안의 침전 경로가 막성능에 미치는 영향을 조사하였다. 막의 비대칭 구조는 주사전자현미경으로 확인되었다.

Abstract : The main objective of this study is to test the suitability of commercial poly(vinyl chloride) (PVC) as a membrane material for ultrafiltration(UF) application, and furthermore, to find the suitable conditions for the membrane formation. Asymmetric PVC membranes have been prepared by immersion precipitation technique. The functions and characteristics of the membranes could be adjusted by changing the molecular weight of PVC, the composition of the casting solution, the kinds of the solvent and the precipitating agent, and the temperature of the non-solvents. The water content within the membrane, water flux, and solute (dextran) rejection were experimentally measured. In order to understand the mechanism of membrane formation, the effect of the precipitation path on membrane performance has additionally been investigated using the ternary phase diagram of the polymer/solvent/non-solvent system. Finally the anisotropic structure of the membranes has been confirmed using the scanning electron microscope.

서 론

최근 크기나 성질이 다른 물질의 분리 및 정제에 한외여과막의 이용이, 공정상의 간편성, 여과 물질의 변성방지 및 에너지 절약등의 잇점으로 점차 증가되고 있으며 그 용도도 콜로이드 현탁액의 여과, 공기 청정화, 초순수의 제조, 식품가공 및 폐수처리와 같은 다양한 분야로 확대되고 있다.^{1~4} 이러한 한외여과막은 보통 상변환(phase inversion)과정^{5,6}으로 만들어 지며, 치밀한 스킨(skin)층과 다공성의 하부층으로 구성되는 비대칭 구조를 가지고 있다. 상변환 과정은 고분자 용액의 상평형 및 상분리의 동력학이 수반되는 복잡한 현상으로 고분자/용매/비용매(침전제)계의 선택, 증발시간과 증발온도, 습도, 비용매의 도입 방법 및 침전조의 온도와 같은 여러 제막변수의 함수로 이루어져 있다.⁷ 그러나 막구조의 형성과 침전경로 및 막의 투과물성들이 서로 어떻게 관련되는가는 아직까지 명확하게 밝혀져있지 않으며 이의 해석을 위해 많은 연구활동이 진행되고 있다. 특히, 비대칭막의 스킨층(top layer)형성 메카니즘은 중요한 논쟁점이 되어왔다. H. Strathmann^{8~10}은 비대칭막의 형성에서, 고분자의 침전과정을 과포화된 용액의 결정화 거동에 비추어 스킨층과 하부층의 생성을 설명하였다. 또한 침전속도가 다공성의 하부구조에 직접적인 영향을 미친다는 것을 보여주었다. C. A. Smolders, F. W. Alterna, 및 J. G. Wijmans^{7,11}는 막형성시, 침전조내의 casting 용액과 비용매의 계면에서 일어나는 용매의 유출과 비용매의 유입에 관한 상대적인 속도비(J_1/J_2)와 gelation 영역의 존재를 관련시켜 스킨층의 형성 원인을 설명하였다. 본 논문에서는, 현재까지 주로 마이크로 여과막으로만 사용된 PVC^{12~14}를 막재료로 하여 "immersion precipitation"에 의한 비대칭 한외여과막의 제조 및 그 형성 메카니즘의 고찰을 목적으로 하였다. 또한 여러 제막변수의 변화에 따른 침전경로를 조사하였다. 제조된 막의 특성은 비대칭 구조의

확인과 한외여과성능 측정으로 결정되었다.

이론적 배경

일반적으로 비대칭 막은 상변환 과정으로 만들어진다. 상변환 과정이란, 고분자 용액체가 어떤 특정 온도와 농도의 영역에 걸쳐 "miscibility gap"을 가져야 한다는 조건을 이용한 것으로 균일한 상의 고분자 용액을 polymer-rich phase와 polymer-poor phase로 된 두 상(相)의 불균일 계로 변환시키는 과정이다. 본 연구에 사용한 "immersion precipitation"기술은 "wet" 공정중의 하나로, 고분자와 용매로 구성되는 균일한 casting 용액을 적절한 지지판 위에 얇은 필름으로 캐스트한 다음 비용매의 침전조에 침적시켜, 용매와 비용매의 상호교환을 통해 막을 제조하는 기술이다. 최종 형성된 막의 구조는 고분자/용매/비용매계의 선택으로 인한 상분리 과정의 평형 열역학과 비평형 열역학 및 용매-비용매의 상호 확산속도(matter flux)에 의해 결정된다. 따라서 이들의 해석은 최적의 막 구조 및 물성을 얻기위한 중요한 열쇠가 된다.

상분리 과정은 액-액 상분리(liquid-liquid phase separation)와 겔화로 나누어 해석할 수 있다. 액-액 상분리⁷란 고분자의 농도가 그리 높지 않을 때 일어나는 상분리로, 균일한 고분자 용액이 비용매의 유입에 의해 열역학적으로 불안정하게 되어 계의 전 Gibbs 자유에너지를 낮추려는 경향에서 조성이 다른 두 액상으로 분리되는 것을 말한다. 겔화^{15,16}란 캐스팅 용액내 고분자의 농도가 높을 때 일어나는 상분리로, 고분자는 규칙적인 구조를 형성하므로써 혼합에 대한 Gibbs 자유에너지를 감소시켜 안정화하려 한다. 즉, 결정성 고분자는 결정의 핵화 및 성장에 의해 규칙적인 구조를 형성하며, 무정형 고분자는 매우 작은 결정성 영역 혹은 고분자 세그먼트간의 물리적 상호작용이 존재하는 영역이 물리적 가교로 작용하여 "entanglement"가 생기고 그 결과 "thermoreversible gel"이 형성된다. 용매와 비용매간의 상호확산은, 비용매의 침전조

에 침적시킨 캐스팅 용액과 비용매의 계면에서 각 성분의 chemical potential(μ_i) 구배에 따라 일어난다.^{7,11,17} 각 성분의 이동속도를 현상론적인 관계로 간단히 나타내면 다음과 같다.

$$J_i = L_i(\phi_i, u_i) \Delta \mu_i$$

여기서 $\Delta \mu_i$ 는 물질전달의 추진력인 i 성분의 chemical potential 차이이고, L_i 는 캐스팅 용액중 i 성분의 부피분율 ϕ_i 와 침전조내 i 성분의 부피분율 u_i 의 함수로 되어 있는 i 성분의 투과계수이다(Fig.1).

캐스팅 용액을 침전조내 비용매에 침적시키면 초기에 계면에서 순간적으로 빠른 용매-비용매 간의 상호 확산이 일어난다. 이때 비용매의 유입(J_1)이 용매의 유출(J_2)보다 상대적으로 크면 스킨이 없는 다공성의 막이 형성되며, J_1/J_2 비가 작으면 치밀한 구조의 스킨이 생긴다. 스킨층 형성

시의 J_1/J_2 값이 하부구조 형성시의 J_1/J_2 값보다 작는데 이는 빠른 용매의 유출로 생성된 스킨층이, 계속되는 용매-비용매간의 상호 확산을 지연시키는 장애 요인이 되어 스킨층 하부에서의 침전을 느리게 하기때문에 하부구조 형성의 J_1/J_2 값이 스킨 형성시보다 크게된다.

본 연구에서는 각 성분의 평형 및 비평형 열역

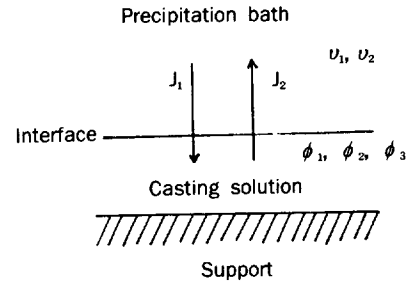


Fig. 1. Fluxes of non-solvent(J_1) and solvent(J_2) at the interface of precipitation bath and cast polymer film.

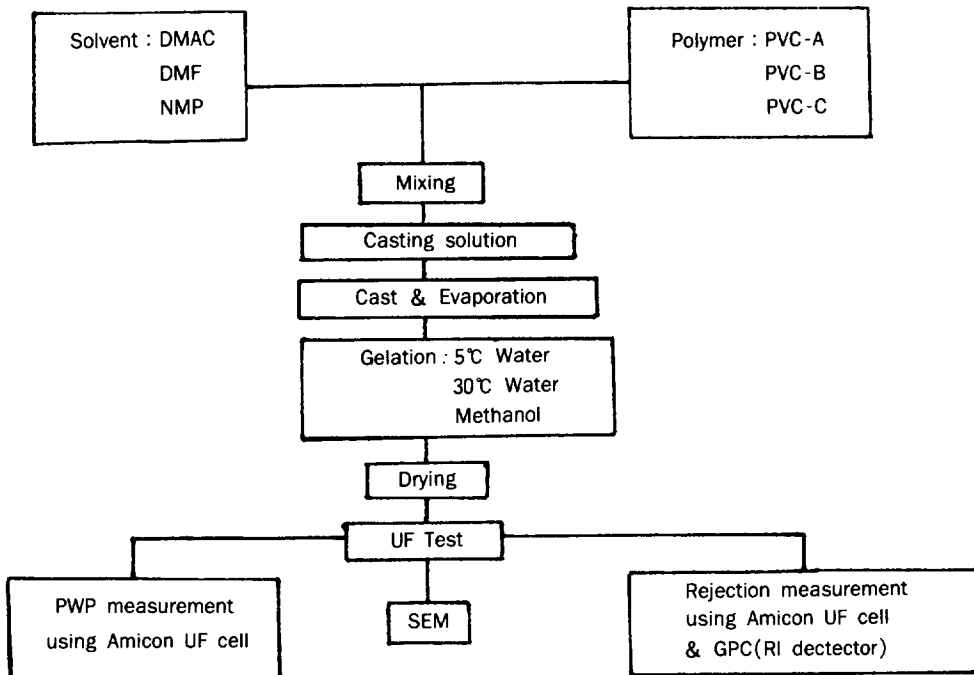


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

학적 파라미터(Flory의 상호작용 정수 χ 나 투과 계수 L_1 등)의 정확한 데이터 부족으로 J_1/J_2 값을 정량적으로 구할 수 없었다. 그러나, 초기 캐스팅 용액중에 존재하는 용매량과 최종 형성된 막중에 존재하는 비용매량에 비례하여 용매-비용매간에 상호교환이 일어난다고 가정하여 J_1/J_2 값을 간접적으로 평가하였다.

$$J_1/J_2 = \frac{(1-SC) \times NC}{SC \times (1-NC)}$$

SC : 캐스팅 용액내의 용매 함량(solvent content)

NC : 막의 water content(non-solvent content)

실 험

본 연구의 전반적인 실험과정을 Fig. 2에 나타내었다.

시료 및 시약

본 자량이 각기 다른 세종류의 PVC를 Aldrich 사로부터 구입하여 막재료로 사용하였다. Table 1은 이들의 물리적 화학적 특성치를 보여주며, 이들은 분자량에 따라 PVC-A, PVC-B, PVC-C로 명명하였다. 캐스팅 용매로서는 *N,N*-dimethyl acetamide(DMAC), *N,N*-dimethylformamide(DMF), *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP), 및 tetrahydrofuran(THF)을 GR급으로 사용하였으며, 침전제인 비용매로서는 증류수와 메탄올을 사용하

였다. 또한 한외여과능력을 조사하기 위해 다섯 종류의 monodisperse한 dextran(Sigma사)을 사용하였다 (Table 2).

상변환막의 제조

세종류의 PVC를 소정의 조성으로 용매에 용해시켜 균일한 용액을 만든후, 주위에 polyester 테이프가 부착된 유리판($30 \times 20 \text{ cm}^2$)위에 약 $400 \mu\text{m}$ 의 두께로 유연시켰다. 이때 상대습도는 80% 대기온도는 30°C 로 조절하였으며 1분간 대기하에 증발시킨후 비용매가 들어있는 침전조에 넣어 막을 제조하였다.

삼성분계 상다이어그램의 작성

직접 제작한 photoelectric turbidimeter로 cloud point를 측정하여 삼성분계 상다이어그램을 작성하였다. 측정시 침전제로서는 비용매와 용매로 구성된 표준용액을 사용하였다.

막의 특성 및 투과물성의 측정

다공도(porosity)와 함유율(water content)은 아래의 식에 따라 계산되었다.

$$\text{porosity} = 1 - [W_0 / \pi r^2 dl]$$

$$\text{water content}(\%) = [(W - W_0) / W] \times 100$$

여기서 W_0 는 건조막의 무게, W 는 물을 포함한 습윤막의 무게, l 은 micrometer로 측정한 막두께, d 는 PVC의 밀도이고 πr^2 은 면적으로 15.2 cm^2 이다.

Amicon 8050 UF cell를 사용한 pure water flux 측정은 $0.2 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ 의 조작압력하에서 행하였

Table 1. Properties of Poly(vinyl chloride).

Polymer	M_w *	Density** (g/cm ³)	Intrinsic viscosity* (dl/g)	Solubility parameter** (cal/cm ³) ^{1/2}
PVC-A	200,000	1.385	1.4	9.53
PVC-B	165,000	1.4	0.95	—
PVC-C	102,000	1.4	0.55	—

* Measured at 25°C / THF.

** Cited from Aldrich Chem. Co.

Table 2. Composition of Dextran Feed.

Average molecular weight	Total % dextran(w/v)*
9,000	25
35,600	15
73,400	15
488,000	10
2,000,000	35

* The total concentration of dextran was 1.5(g/l).

으며, 용질 배제를 실험은 농도분극을 줄이기 위해 20℃, 700 rpm의 교반속도에서 실시하였다. 이때 feed 용액과 막을 통과한 투과용액은 Size Exclusion Chromatograph (Water Model 244)로 분석하였으며, 여기서 얻은 chromatogram으로 rejection curve를 작성하였다.¹⁸

막의 Pore Size 측정

막의 기공은 반경이 Y_i 길이가 1인 원통으로, 용질은 구상으로 가정하고, Hagen-Poiseuille 관계식과 mass flow rate를 사용하여 아래와 같이 구한 선형연립방정식을 행렬식으로 변환시켜 기공의 반경에 대한 막단위 면적당의 기공수를 계산하였다.

$$\bar{J}_{\text{total}}(8 \mu\text{l}) / \pi \Delta P [1 - \text{Rej}(X_i)] = \sum_{Y_i}^{Y_{\text{max}}} G(Y) Y^4$$

여기서 J_{total} 은 막을 통해 흘러나온 총 flux이고, μ 는 feed 용액을 Fensake 75# 점도계로 측정한 점도이며 $G(Y)$ 는 막단위 면적당 반경이 Y 인 pore의 총갯수이다.

이 방법은 John Kassotis 및 공동연구자들¹⁹이 제안한 것을 그대로 사용했다.

막의 구조 관찰

액체질소로 단면을 만든 후 금을 코팅하여 전자 주사현미경(SEM)으로 관찰하였다.

각 결과의 그림 및 도표설명에서 PVC-A 10% -DMAC(30℃ water)란 표현은 PVC-A를 DMAC

에 10 wt%로 녹여, 30℃의 water에 침적시켜 만든 막임을 나타낸다. 또한 dextran 분자량과 stokes 반경의 관계는,¹⁹

$$X_i = 0.4253 / (M_w)^{-0.45}$$

이다.

결과 및 고찰

용매의 효과

침전제로 30℃의 증류수를 사용하였을때 삼성 분계 상다이어그램의 cloud point curve 위치와 침전경로 및 막의 투과성능에 미치는 용매의 효과를 Fig.3과 Table3에 나타내었다. Table3에서 여러

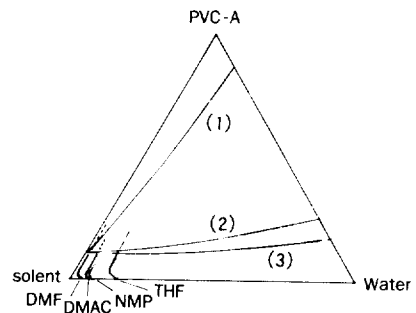


Fig. 3. Effect of solvent on the precipitation path within the phase diagram for ternary system with PVC-A 10%(30℃ water) membranes : (1) THF as solvent, $J_1 / J_2 = 0.017$; (2) DMAC as solvent, $J_1 / J_2 = 0.333$; (3) NMP as solvent, $J_1 / J_2 = 0.554$.

Table 3. Effect of the Solvents on Membrane Performance with PVC-A 10%(30℃ water) Membrane.

Solvent	Solubility parameter ((cal / cm ³) ^{1/2})	Pure water flux (ml / cm ² s)	Rejection of dextran with r=100 Å	Porosity (%)
THF	9.52	impermeable	—	26
DMAC	10.80	3.0×10^{-3}	0.922	82
NMP	11.30	2.0×10^{-3}	0.887	88
DMF	12.14	highly permeable	0.33*	87*

* PVC-A 7%(30℃ water) membrane.

용매로부터 제조된 막의 투과성능 및 다공도를 살펴보면 대체로 THF, NMP, DMAC, DMF 순으로 증가함을 알 수 있으며, 반경이 100 Å인 dextran의 배제율은 감소하는 거동을 보여주고 있다. PVC-A를 10 wt%로 한외여과막을 제작함에 있어 이들 4종의 용매중 pure water flux와 배제율이 가장 좋은 경우는 DMAC를 용매로 했을때임을 알 수 있다. Fig. 3에는 cloud point의 측정치를 실선으로 나타내었는데 DMF, DMAC, NMP, THF 순으로 miscible region이 증가하고 있다. 또 Table 3에 나타낸 용매의 1차원적 용해도 파라미터값, $9.53(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 과의 비교에서 PVC에 대한 용매들의 용해력과 막성능과의 관계를 조사할 수 있었다.

캐스팅 용액의 조성구성과 막의 porosity로 구한 침전경로와 J_1/J_2 값을 Fig. 3에 나타내었다. 용매

가 THF인 경우(Fig. 3의 (1)), 비용매와 용매의 교환시 상대적으로 비용매의 유입은 느리게 진행되고 용매의 유출은 빠르게 일어나므로 ($J_1/J_2 = 0.017$) 치밀한 구조의 film이 되었다고 추정된다. 이와달리, DMAC와 NMP의 경우 비용매인 water와 혼합될때 강한 발열반응을 일으킨다.²⁰ 이와같은 용매와 비용매간의 강한 상호작용으로, 침전시 비용매의 유입이 상대적으로 빨리 이루어지고 그 결과 finger-like 구조의 막이 얻어졌다고 사료된다.

분자량의 효과

Fig. 4, 5에 DMAC를 용매로 사용하여 만든 막의 조작압력에 대한 pure water flux 및 dextran의 rejection에 미치는 PVC 분자량의 효과를 도

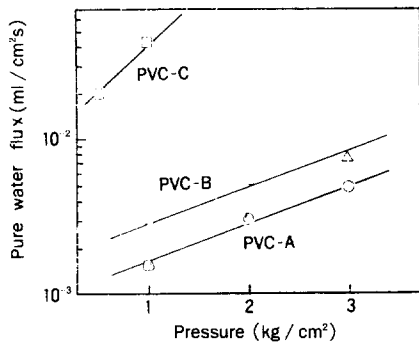


Fig. 4. Effect of PVC molecular weight on the pure water flux with PVC-10% DMAC(5°C water) membranes.

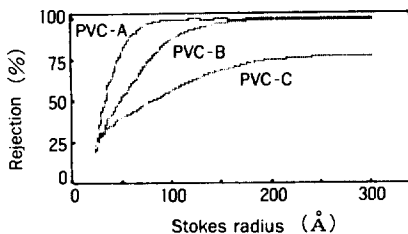


Fig. 5. Effect of PVC molecular weight on the rejection of dextrans of different sizes with PVC-10% DMAC (5°C water) membranes.

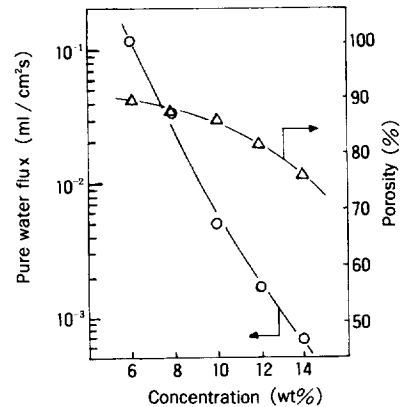


Fig. 6. Effect of PVC concentration on the pure water flux and porosity with PVC-B DMAC (30°C water) membranes.

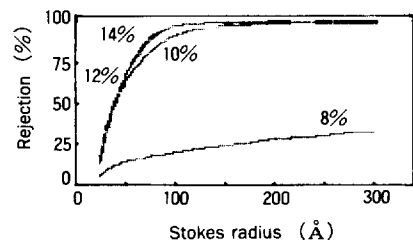


Fig. 7. Effect of PVC concentration on the rejection of dextrans of different sizes with PVC-B DMAC(30°C water) membranes.

시하였다. 각각의 분자량에서는 조작압력에 대한 투과속도 및 투과계수는 변하지 않으나, 분자량 증가에 따른 pure water flux는 현저히 감소하였다. 배제율도 분자량 증가에 따라 뚜렷이 다른 거동을 나타내었는데, 이는 막 형성시 분자량 증가에 의한 보다 치밀한 스킨과 하부구조의 형성에 기인한 것이라고 생각된다. 즉, 분자량의 증가에 의해 캐스팅 용액내 고분자 사슬간의 entanglement 정도가 증가하여 점도가 증가하고, 이로인한 비용매 유입의 감소로 치밀한 구조가 생성된다.

Fig. 14에서 DMAC에 10 wt%로 녹여 증류수 (30°C)에 침적시켜 얻은 PVC-A 10% DMAC (30°C water) 막과 PVC-B 10% DMAC (30°C water) 막의 pore size 분포는 고분자량일수록 좁음을 볼 수 있다.

농도의 효과

캐스팅 용액중 PVC의 농도를 6~14 wt%로 변화시켰을때 얻어진 막의 투과성능 및 막단면 구조에 미치는 영향을 Fig. 6~8에 도시하였다.

Fig. 6에서, 캐스팅 용액내 고분자 사슬의 증가로 캐스트 단위면적당 고분자가 차지하는 부피 및 고분자 사슬간의 entanglement 수가 증대되어

동일 압력하의 투과속도와 다공도가 농도 증가로 저하됨을 볼 수 있다. 또한 Fig. 7로부터 농도 증가로 인한 dextran의 배제율 증가를 알 수 있다. 특히, 8~10 wt%사이의 농도에서 급격히 다른 rejection 거동을 나타내었다. Fig. 8의 단면사진에서, 6,8 wt%막에서는 불완전한 finger 구조가 10 wt%에서는 완전해짐을 관찰할 수 있다.

비용매의 효과

Table 4와 Fig. 9에 막 성능 및 침전경로에 미치는 비용매의 효과를 나타내었다.

DMAC와의 친화력이 물보다 작은 메탄올이 침전제일때 miscibility gap은 물의 경우보다 작고 J_1/J_2 값 역시 물보다 작음을 Fig. 9의 cloud point

Table 4. Effect of the Non-Solvents on Membrane Performance with PVC-A DMAC(10 %) Membrane.

Non-solvent	Pure water flux (ml/cm ² s)	Rejection of dextran with $r_s=50 \text{ \AA}$	Porosity (%)
Water	3.02×10^{-3}	0.564	83
Methanol	1.55×10^{-3}	0.998	63

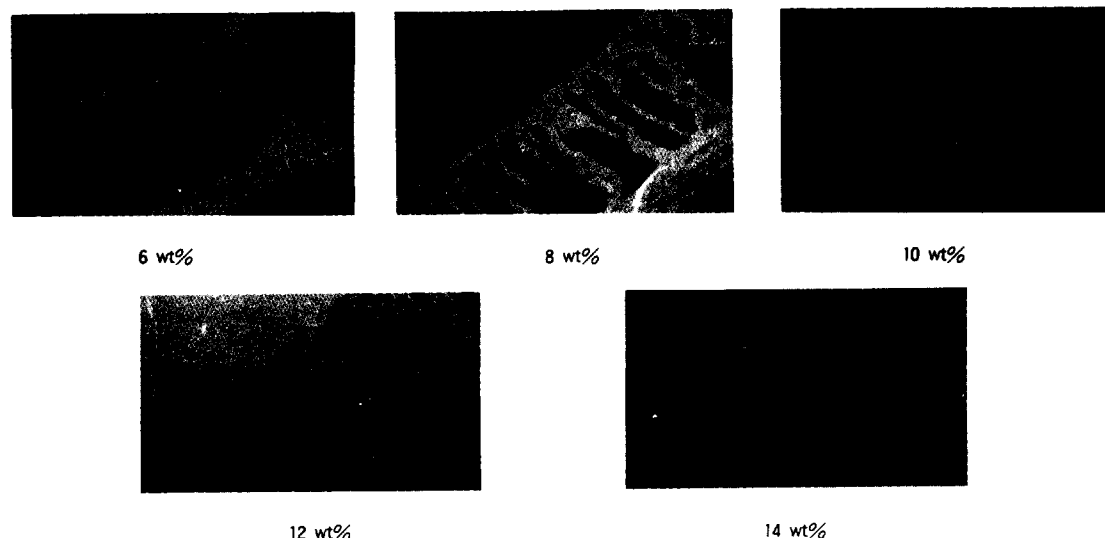


Fig. 8. Scanning electron micrographs of membrane cross-sections prepared from various PVC-B concentrations in DMAC by precipitation in water at 30°C. Magnification : 500X.

curve와 침전경로로 부터 알 수 있다. Table 4에 나타낸 막성능에서도, 메탄올의 경우가 물보다

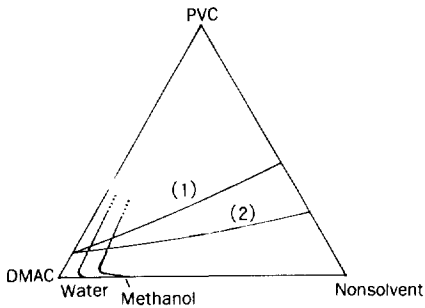


Fig. 9. Effect of non-solvent of the precipitation path within phase diagram with PVC-A 10% DMAC membranes : (1) methanol as non-solvent, $J_1/J_2=0.136$ and (2) water as non-solvent, $J_1/J_2=0.333$.

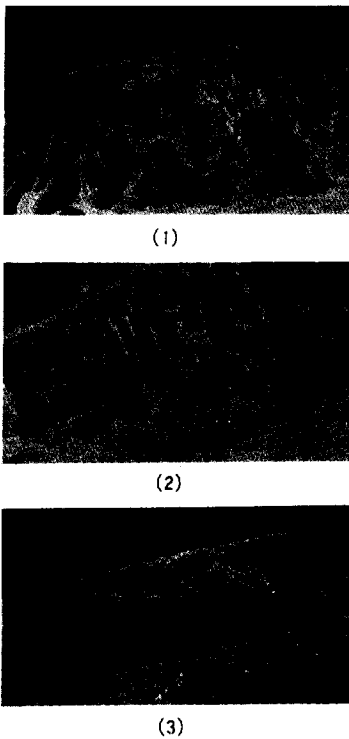


Fig. 10. Scanning electron micrographs of cross-sections of PVC-A 10% DMAC membranes prepared by precipitation : (1) in water at 5°C, (2) in water at 30°C, and (3) in methanol at 30°C. Magnification : 500X.

낮은 투과속도, 높은 rejection 값을 가짐을 볼 수 있다. 이는 막형성시 cast film으로 유입되는 메탄올의 비용매력(non-solvent power)이 물의 비용매력보다 작아 구조가 보다 dense한 막을 생성하기 때문이다. 이는 Fig. 10의 (2)와 (3)에서 잘 볼 수 있다.

침전제의 온도효과

침전제로써 증류수를 사용하여 온도를 30°C에서 5°C로 낮춤에 따라 1 kg/cm^2 의 압력하에서 투과속도는 감소하는 거동을 나타내었다(Fig. 11). Fig. 12에는 배제율에 미치는 침전제 온도의 영향을 도시하였는데 PVC-A, PVC-C 막 둘다 5°C에서 만든 경우가 높은 배제율을 나타내었다.

침전제(물)의 온도 저하는 물의 활성도를 떨어뜨리며 그 결과 침전제의 유입속도를 저하시킨다. 이와동시에 캐스팅 용액 계면에서의 과포화도 증

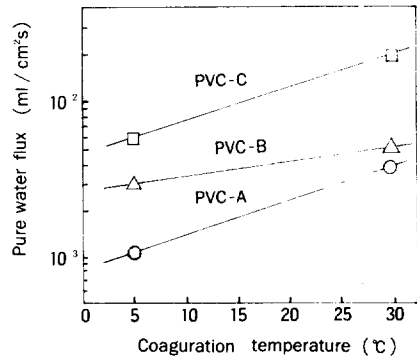


Fig. 11. Effect of coaguration temperature on pure water flux PVC 10% DMAC membranes.

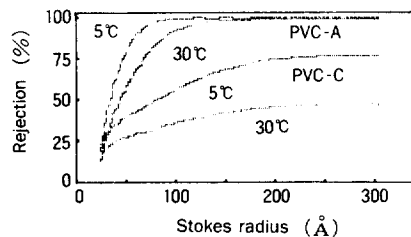


Fig. 12. Effect of precipitation temperature on the rejection of dextrans of different sizes with PVC 10% DMAC(water) membranes.

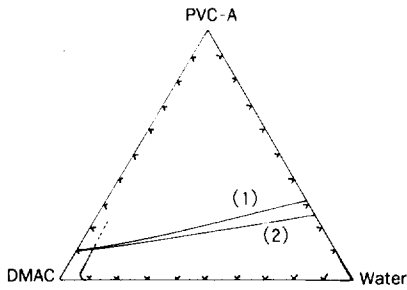


Fig. 13. Effect of precipitation temperature on the precipitation path with PVC-A 10% DMAC (water) membranes. (1) 5°C, $J_1/J_2=0.254$. (2) 30°C, $J_1/J_2=0.333$

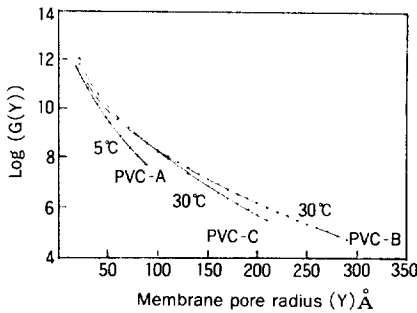


Fig. 14. Effect of PVC molecular weight and precipitation temperature on the number of pores ($G(Y)$) of radius Y per unit area of PVC 10% DMAC (water) membranes.

대로, 치밀한 스킨 형성에 유리한 매우 작고 많은 핵의 생성이 촉진된다. 그 결과, Fig. 10의 (2) 보다 전체적으로 구조가 치밀한 (1)의 구조가 생성된다.

Fig. 13의 삼성분계 상다이어그램에서 (1)과 (2)의 침전경로를 볼때 5°C 물의 경우인 (1)의 J_1/J_2 값이 (2)보다 작음을 알 수 있다. 또한 Fig. 14의 pore size 분포곡선에서도 5°C의 경우가 훨씬 좁은 분포를 가지고 있다.

결 론

이상의 PVC 한외여과막 실험결과에서 다음의 결론을 얻었다.

(1) PVC에 대한 "solvent power"가 큰 용매를 사용하여 얻은 막은 "solvent power"가 적은 용매의 막보다 구조가 치밀하였다.

(2) PVC의 분자량이 클수록 "skin integrity"가 좋아져 rejection이 높은 막을 얻을 수 있었다.

(3) PVC-DMAC계에 있어서 PVC의 농도증가에 따라 "finger-like cavity" 형성이 감소하였으며, 8~10 wt% 사이의 농도가 한외여과 스킨 형성의 임계 농도임을 알 수 있었다.

(4) 캐스팅 용액에 대한 "non-solvent power"가 강한 물의 사용시 "finger-like cavity" 형태가 얻어지며, 물의 온도가 낮을수록 pore size 분포 폭이 줄어들었다.

(5) "non-solvent power"가 물보다 약한 메탄올의 사용시 "sponge" 형태의 dense한 막이 생성되었다.

참 고 문 헌

1. W. Pusch and A. Walch, *Angew. Chem. Ed. Engl.*, **21**, 660 (1982).
2. A. S. Michaels, *Pure & Appl. Chem.*, **46**, 193 (1976).
3. H. K. Lonsdals, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81(1982).
4. P. Werschulz, *Chemtech*, 740 (1986).
5. H. Strathmann, "Material Science of Synthetic Membranes", ed. by D. R. Lloyd, Chap. 8, ACS 269, 1985.
6. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd Ed., Chap. 7, John Wiley & Sons, Inc., 1985.
7. M. H. V. Mulder, J. Oude Hendrikman, J. G. Wijmans, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2805(1985).
8. H. Strathmann, P. Scheible, and R. W. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 811(1971).
9. H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, and R. W. Baker, *Desalination*, **16**, 179(1975).

10. H. Strathmann and K. Kock, *Desalination*, **21**, 241(1977).
11. J. G. Wijmans, F. W. Alterma, and C. A. Smolders, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 519(1984).
12. S. Hirose and A. Schimizu, *Kobunshi Ronbunshu*, **35**, 435(1978).
13. S. Hirose, A. Schimizu, and T. Nose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1393(1979).
14. S. Hirose, E. Yasukawa, and T. Nose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1039(1981).
15. D. M. Koenhen, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 199 (1977).
16. J. G. Wijmans, H. J. J. Rutten, and C. A. Smolders, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1941(1985).
17. J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij, and C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **14**, 263(1983).
18. C. A. Smolders and E. Vugteveen "Material Science of Synthetic Membranes", ed. by D. R. Lloyd, Chap. 15, ACS 269, 1985.
19. J. Kassotis, J. Shmidt, L. T. Hodgins, and H. P. Gregor, *J. Membr. Sci.*, **22**, 61(1985).
20. M. A. Frommer and R. M. Messalem, *Ind. Eng. Prod. Res. Develop.* **12**, 328(1973).