

친수성 포스파젠 고분자를 이용한 금속 이온 분리막 제조에 관한 연구

권 석 기[†] · 이 병 철

홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과
(1999년 1월 6일 접수, 1999년 4월 14일 채택)

A Study on the Preparation of Metal-Ion Separation Membrane with Hydrophilic Polyphosphazenes

Suk-Ky Kwon[†] and Byung-Chul Lee

Department of Chemical System Engineering, Hongik University, Chungnam 339-800, Korea

(Received January 6, 1999; accepted April 14, 1999)

요 약: 소수성인 poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]에 methoxyethylenoxy 측쇄를 치환시켜 친수성을 증가시킨 포스파젠 고분자를 합성하였으며 합성된 고분자를 다공성 polypropylene 지지체위에 dip-coating법으로 금속이온 분리막을 제조하였다. Cr³⁺, Co²⁺, Mn²⁺ 이온 수용액에 대한 분리실험을 25 °C에서 60 °C까지 온도범위에서 행하였다. 치환된 methoxyethylenoxy기 중의 ethylenoxy의 반복단위가 증가할수록 이온의 투과특성이 증가하는 것을 알 수 있었다. Trifluoroethoxy methoxyethoxyethoxyethoxy co-substituted polyphosphazene의 경우 Cr³⁺이온이 60 °C에서 분리계수 4.5의 값을 갖고 Co²⁺, Mn²⁺ 이온들로부터 분리가 됨을 알 수 있었다.

Abstract: Hydrophilic polyphosphazenes were synthesized from hydrophobic polyphosphazenes by adding methoxyethylenoxy side chains and cast by dip-coating method into membranes supported on porous polypropylene mesh filter sheet for metal separation testing. A solution of Cr³⁺, Co²⁺, Mn²⁺ nitrates was used in diffusion experiments which were conducted from 25 °C to 60 °C. It was found that the ion transport properties were increased as the repeating number of ethylenoxy side chain increased. Membrane from trifluoroethoxy methoxyethoxyethoxyethoxy co-substituted polyphosphazenes was found to separate Cr³⁺ ion from Mn²⁺ and Co²⁺ ions with separation factor of 4.5 at 60 °C.

Key words: Polyphosphazenes, Membrane, Metal-Ion, Separation

1. 서 론

1960년 Allcock이 공기 중에서 안정한 포스파젠 고분자를 합성한 이래 포스파젠 고분자는 열적, 화학적 안정성을 갖는 아주 유용한 고분자 재질로서 연구되고 또한 사용되어 왔다[1-5]. 특히 -P=N-골격에 다양한 측쇄를 부착함으로써 화학적으로 쉽게 고분자를 변형시킬 수 있다는 특징을 통해 충분한 강도를 가지며 물에 용해되지 않는 친수성 고분자를 합성함으로써 분리막을 위한 기본 고분자의 재질로서 많은 관심을 끌고 있다[6,7]. 1986년 Macaffery 등은 trifluoroethoxy를 치환한 고분자막을 합성하여 고온 안정성에 대한 특성을 실험한 바 있으며 1989년 Allen과 Macaffery 등은 bistrifluoroethoxy를 치환시킨 포스파젠 고분자를 합성하여 Mn²⁺와 Co²⁺가 들어 있는 용액으로부터 Cr³⁺을 분리하였다[8]. 그러나 trifluoroethoxy가 치환된 막은 소수성의 특징을 보이기 때문에 친수성이 요하는 곳에는 사용할 수 없다.

친수성 포스파젠 고분자의 합성의 경우는 1988년 Allcock과 Kwon 등이 방사선을 이용하여 가교결합시켜 물에 녹지 않는 포스파젠 친수성 겔을 합성한 바 있으며[9,10], 1996년 Wycisk 등은 포스파젠 고분자를 슬폰화시켜 친수성을 가진 이온교환막을 합성하였다[11]. Allcock과 Dudley 등은 저 임계 용해도 온도 (low critical

solubility temperature) 특성을 갖는 포스파젠 고분자를 합성하여 이들 고분자를 분리막, 의료용 고분자, 용질분리용, 효소 활성조질제 등으로 사용할 수 있게 하였다[12]. 1996년 Allcock과 Napierala 등은 충방전이 가능한 이차전지용 고분자 고체 전해질을 개발하였다[13].

포스파젠 고분자를 이용한 분리막은 포스파젠이 지닌 독특한 치환기부착능력으로 인하여 금속이온의 선택적 분리 특성을 지닌 고분자로 많은 관심을 가져왔다[14]. 일반적으로 포스파젠 고분자들은 대부분의 유기고분자들보다 뛰어난 내약품성, 내산성, 내알카리성, 내열성을 갖고 있기 때문에 최근 들어 포스파젠 고분자를 이용하여 다양한 분리막을 개발하고 있다[15]. 1991년 Kwon과 Allcock이 carboxylatophenoxy polyphosphazene을 합성한 이래 이온성 고분자로서 의료용, 도료용, 전기화학적 재질로 사용하려고 하는 연구가 매우 활발하게 진행되고 있다[16]. 특별히 포스파젠 분리막이 금속원소의 제거 및 농축에 사용되기 위해서는 다음의 몇 가지 특성을 가지고 있는 치환체가 포스파젠 주사슬에 부착되어야 한다. 첫째, 안정성이 뛰어나야 한다. 특별히 산이나 알카리에 의해 분해되지 않아야 한다. 둘째, 수용액상에서 물질전달이 잘 되게 하기 위해서는 친수성이 뛰어나야 한다. 셋째, 금속이온을 선택적으로 분리할 수 있는 선택성을 지녀야 한다. 마지막으로 무정형으로서 이온의 투과도가 높아야 한다[17,18].

그러므로 본 연구는 우수한 안정성을 갖는 포스파젠 고분자를 기본 골격으로 하여 친수성이 좋으며 이온선택성이 우수한 막을

[†] 주 저자 (e-mail: smchurch@wow.hongik.ac.kr)

제조하여 이들 막의 금속이온 분리특성들을 측정함으로써 우수한 금속이온 분리막의 제조를 위한 설계조건을 제시하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 이온교환막의 제조

2.1.1. 실험 및 분석기기

고분자 중합을 위해서는 250 °C로 조절되는 오븐속에서 기계적 장치를 통해 계속적으로 삼중체를 함유한 파이렉스튜브를 흔들여 주는 중합시스템을 사용하였다. 유리속에서 중합된 고분자는 질소 기류 하의 glove box내에서 처리해 치환반응에 사용하였다. 또한 고분자 치환반응시 교반을 위해서는 교반속도 변화이 가능한 Talboys T-102 교반기를 사용하였다.

얻어진 고분자의 반응정도는 ^{31}P -NMR 스펙트럼으로 계산하였으며 주로 Varian Gemini-2000 핵자기 공명 분광기를 사용하였고, 화학적 이동은 D_2O capillary lock을 이용해 85% H_3PO_4 수용액을 기준으로 하였다.

적외선 분광 스펙트럼은 Bio-Rad FTS-165 적외선 분광기를 사용하였고, 원소분석은 Carlo Erba EA1108 원소 분석기를 사용하였다. 분자량은 polystyrene gel column을 이용한 Spectra-Physics P1000 PL를 사용하여 측정하였다.

금속이온의 농도를 측정하는데 Shimadzu AA-646 원자흡광분석기를 사용하였다.

2.1.2. 시 약

포스파젠 합성반응은 모두 질소분위기 하에서 이루어졌다. 용매로 사용되었던 tetrahydrofuran (THF)은 나트륨과 벤조페논을 넣어 흑청색으로 바뀐 후 증류하여 사용하였다.

Hexachlorocyclotriphosphazene (1) (Aldrich, m.p. 110~112 °C)은 삼량체-사량체 혼합물을 헥산에서 분별결정시킨 후 60 °C (0.5 Torr)에서 진공 분별 승화시키고, 이것을 두 번 반복한 후에 정제된 상태로 사용했다. Poly(dichlorophosphazene) (2)는 고리형 삼량체(1)를 250 °C에서 열에 의한 고리개환 중합시켜서 얻었다.

Trifluoroethanol (Aldrich), methoxyethanol (Aldrich), methoxyethoxyethanol (Aldrich), 그리고 methoxyethoxyethoxyethanol (Aldrich)은 진공 오븐에서 건조시킨 molecular sieve 4 Å를 넣어 장기간 보관한 후 사용하였다.

나트륨, 수산화나트륨, 염산, 헥산, 헵탄, 벤조페논 등은 Aldrich 사로부터 구입해 정제 없이 바로 사용하였다.

2.1.3. Poly(dichlorophosphazene)(2)의 제조

미리 정제된 염화 삼량체(1)을 Pyrex tube에 넣고 이것을 진공 상태에서 torch를 이용해 밀봉하였다. 밀봉되었던 튜브에 철사망을 입힌 후 중합 오븐에 넣고 250 °C에서 기계적 장치를 통해 흔들여 주면서 서서히 중합반응을 시켰다. 중합에서 얻어진 고분자량의 고분자(2)를 질소 기류 하에서 유리튜브로부터 분리하여 내고 승화장치를 이용해 50 °C에서 미반응된 삼량체를 제거하여 정제하였다.

2.1.4. $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{1.42}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{0.58}]_n$ 의 합성

미리 정제된 THF 200 mL를 500 mL 3구 둥근 플라스크에 넣은 후 나트륨 (0.6 g, 0.0026 mol)을 현탁시킨다. 여기에 trifluoroethanol (2.82 g, 0.0028 mol)을 정제된 THF 20 mL에 녹여 적하 깔대기를 이용하여 아주 천천히 떨어뜨린 후 실온에서 3 간 반응시킨다. 이렇게 얻은 sodium trifluoroethoxide 용액을 미리 THF 100 mL에 녹인 고분자(2)(2 g, 0.017 mol)의 용액에 적하 깔대기를

이용해 교반시키면서 천천히 떨어뜨린 후 24시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 반응되어진 정도는 ^{31}P -NMR 스펙트럼으로 확인하였다. 또한 다른 플라스크에 50 mL의 THF를 넣은 후 나트륨(0.92 g, 0.04 mol)을 현탁시킨 후 methoxyethanol (3.42 g, 0.045 mol)을 천천히 첨가시키면서 교반시킨다. 이 반응 혼합물을 12 시간 가량 상온에서 반응시켰다. 이렇게 얻어진 sodium methoxyethoxide 용액을 고분자 반응 혼합물에 천천히 떨어뜨린 후 상온에서 24시간 반응시켰다. 반응의 완결정도는 ^{31}P -NMR 스펙트럼에 의해 확인하였다.

얻어진 고분자 용액을 농축시킨 후 우선 물에 침전시켜 고분자를 얻은 후 다시 THF에 녹여 물에 5번, 헥산에 3번 재침전시킨 후 진공에서 건조시켰다.

2.1.5. $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{1.46}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{0.54}]_n$ 의 합성
정제된 THF 200 mL를 500 mL 3구 둥근 플라스크에 넣은 후 나트륨 (0.6 g, 0.0026 mol)을 현탁시킨다. 여기에 trifluoroethanol (2.82 g, 0.0028 mol)을 정제된 THF 20 mL에 녹여 적하 깔대기를 이용하여 아주 천천히 떨어뜨린 후 실온에서 3시간 반응시킨다. 이렇게 얻은 sodium trifluoroethoxide 용액을 고분자(2) (2 g, 0.017 mol)의 용액에 적하 깔대기를 이용해 교반시키면서 천천히 떨어뜨린 후 24시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. 나트륨 (1.15 g, 0.05 mol)을 50 mL의 THF에 현탁시킨 후 methoxyethoxyethanol (6.6 g, 0.055 mol)을 천천히 첨가시키면서 교반시킨다. 12시간 상온에서 반응시켜 얻어진 sodium methoxyethoxyethoxide 용액을 고분자 반응 혼합물에 천천히 떨어뜨린 후 상온에서 24시간 반응시켰다. 모든 반응의 완결정도는 ^{31}P -NMR 스펙트럼에 의해 확인하였다.

얻어진 고분자를 물에 5번, 헥산에 3번 재침전시켜 정제하였다.

2.1.6. $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{1.38}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{0.62}]_n$ 의 합성

나트륨 (0.6 g, 0.0026 mol)을 THF 200 mL에 현탁시킨 뒤 trifluoroethanol (2.82 g, 0.0028 mol)을 정제된 THF 20 mL에 녹여 적하 깔대기를 이용하여 아주 천천히 떨어뜨린 후 실온에서 3시간 반응시킨다. 이렇게 얻은 sodium trifluoroethoxide 용액을 미리 THF 100 mL에 녹인 고분자(2) (2 g, 0.017 mol)의 용액에 적하 깔대기를 이용해 교반시키면서 천천히 떨어뜨린 후 24시간 동안 환류시키면서 반응시켰다. Sodium (1.38 g, 0.06 mol)과 methoxyethoxyethoxyethanol(10.66 g, 0.065 mol)을 12시간 가량 상온에서 반응시켜 얻은 sodium methoxyethoxyethoxyethoxide 용액을 고분자 반응 혼합물에 천천히 떨어뜨린 후 상온에서 24시간 반응시켰다. 반응의 완결정도는 ^{31}P -NMR 스펙트럼에 의해 확인하였다.

얻어진 고분자는 물과 헥산에 재침전시켜 정제하였다.

2.1.7. Polyphosphazene 이온 교환막의 제조

얻어진 고분자를 1.5 g 취하여 100 mL 플라스크에 넣고 THF 50 mL를 가하여 교반하여 완전하게 용해시킨 용액에 일정한 크기 (가로×세로 = 7×7 cm)로 절단한 지지체인 screen sheet (polypropylene, 새공크기: 105 μm , open area: 25 %, mesh 두께: 212 μm)를 담그어서 303~343 μm 두께의 막을 얻었다. 제조된 막의 두께 측정은 전자현미경 사진을 이용하여 측정하였으며 얻어진 막의 두께는 Table 1과 같다. 또한 제조된 분리막은 3.039×10^5 Pa 압력 하에서 누출시험을 하여 사용여부를 판정하였다.

Figure 1과 Figure 2는 P-1, P-2 phosphazene polymer로부터 얻은 분리막의 SEM 사진을 나타내고 있다.

Table 1. Thickness of Polymer Membranes

Polymer type	Thickness(μm)
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.42} (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _{0.58}] _n (P-1)	303
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.46} ((OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃) _{0.54}] _n (P-2)	298
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.58} ((OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃) _{0.42}] _n (P-3)	343

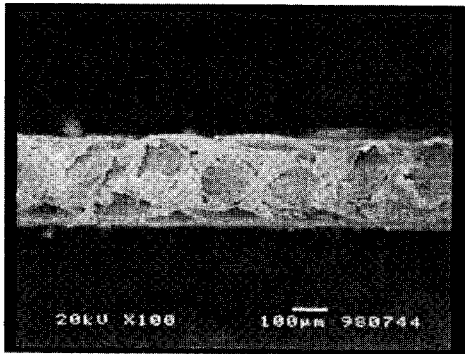


Figure 1. SEM image of phosphazene membrane from [P-1].

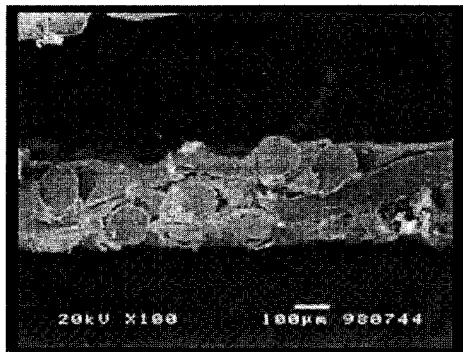


Figure 2. SEM image of phosphazene membrane from [P-3].

2.2. 금속이온의 분리

2.2.1. 실험장치 및 방법

금속이온의 분리실험은 제작한 측정셀을 이용하여 제조된 3종류의 막에 대해 수행하였으며 측정시 압력의 영향을 없애기 위해 셀 양쪽의 압력차를 5.06×10⁴ Pa를 유지하도록 하여 실험하였다[16]. 원액은 각각 0.01 M Mn²⁺(Mn(NO₃)₂·H₂O), 0.01 M Co²⁺(Co(NO₃)₂·6H₂O), 그리고 0.01 M Cr³⁺(Cr(NO₃)₃·9H₂O) 농도의 수용액을 혼합하여 사용하였고 시간 변화에 따른 이온의 투과량과 농도 변화를 측정하였다. 원액 쪽의 pH는 3.8로 유지시켰으며, 25℃에서 60℃까지 4가지로 변화시켜 각 온도에서의 투과 실험을 행하였다. 시료는 30분 간격으로 5 mL씩 채취하여 원자흡광분석기를 이용하여 농도를 측정하였다.

2.2.2. 확산계수비의 측정

확산계수의 비는 막의 금속이온의 분리특성을 평가하는데 중요한 자료가 되며 또한 막 두께 측정에 의한 산출 오차를 줄일 수

있는 방법이기 때문에 본 실험에서는 온도에 따른 상대적 확산계수비를 산출하였다[19]. 본 실험의 조건하에서 경막을 통한 물질 확산의 기본식은 다음과 같다.

$$D_i = \frac{F_i l}{C_{i1} - C_{i2}} \quad (1)$$

여기서 D_i는 확산계수이고 F_i는 막을 통한 i성분의 플럭스, l은 막의 두께, 그리고 C_{i1}과 C_{i2}는 각각 원액과 투과액의 농도이다.

같은 막을 통과하는 서로 다른 두 종류의 성분들의 확산계수비는 다음과 같다.

$$\frac{D_i}{D_j} = \frac{F_i (C_{j1} - C_{j2})}{F_j (C_{i1} - C_{i2})} \quad (2)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 포스파젠 고분자의 합성

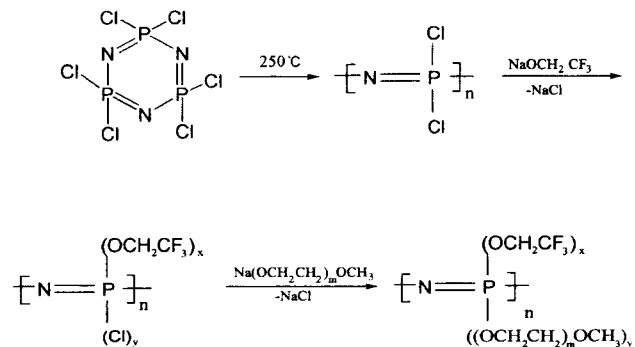
선형 포스파젠 고분자(2)는 염화 포스파젠 삼중체(1)을 250℃에서 열에 의해 개환중합하여 얻었다. 얻어진 고분자(2)에 원하는 치환율만큼의 sodium trifluoroethoxide를 넣고 반응시켜 고분자(3)을 얻은 다음 고분자(3)에 과량의 sodium alkoxide를 반응시켜 최종적인 고분자(4)를 얻었다. 단계적 합성과정에 대한 개요는 Scheme 1에 나타내었다.

3.2. 합성된 고분자의 분석

고분자 합성에 따른 구조확인용 적외선 분광분석, 핵자기 공명분석, 그리고 원소분석을 이용해 이루어졌다. 먼저 ³¹P-NMR 스펙트럼에 나타난 피크들의 위치와 크기를 비교하여 trifluoroethoxy 와 염소 그룹의 치환율을 구하였으며 최종 고분자의 완전 치환 정도는 ³¹P-NMR 스펙트럼이 깨끗한 singlet이 얻어지는 것으로 확인되었다. 적외선 분광 스펙트럼을 통해서도 특정 피크를 확인하였다. Table 2는 얻어진 고분자들을 분석한 결과를 나타내고 있다. 또한 각 고분자들에 대한 원소분석 결과들을 Table 3에 나타내었다. 치환되지 않고 남아 있는 염소의 양은 극히 적어 거의 나타나지 않았다.

3.3. 막분리 특성

Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene](PTFEP)에 친수성그룹인 methoxyethylenoxy 측쇄를 붙임으로써 이온의 확산이 촉진된다고 믿어진다. 측쇄의 길이가 서로 다른 세 종류의 포스파젠 고분자에 대한 확산실험 결과를 Figure 3에서 Figure 5에 나타내었다. 측쇄의 길이가 길어질수록 이온들의 투과특성이 증가하는 것을 알 수



Scheme 1.

Table 2. Characterization Data for the Polymers

Polymer	³¹ P NMR ^a (ppm)	FT-IR	MW(GPC)
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.42} (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _{0.58}] _n	a singlet at -6.5	Aliphatic C-H ¹ P=N stretch at 1240 cm ⁻¹ C-O-C stretch at 1120 cm ⁻¹	5.2×10 ⁷
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.46} ((OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃) _{0.54}] _n	a singlet at -6.9	"	1.7×10 ⁶
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.38} ((OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃) _{0.62}] _n	a singlet at -6.4	"	8.3×10 ⁵

a. Chemical shift positions were relative to aqueous 85% H₃PO₄

Table 3. Elemental Microanalysis Data for the Polymers

Compounds		%C	%H	%N
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.42} (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _{0.58}] _n	calcd	23.99	3.01	6.11
	found	24.12	2.97	6.08
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.46} ((OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₃) _{0.54}] _n	calcd	26.57	3.49	5.52
	found	26.84	3.56	5.47
[NP(OCH ₂ CF ₃) _{1.38} ((OCH ₂ CH ₂) ₃ OCH ₃) _{0.62}] _n	calcd	30.14	4.27	4.95
	found	29.87	4.15	4.89

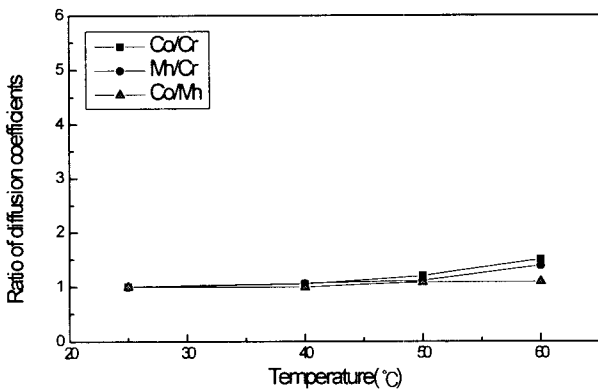


Figure 3. Ratios of diffusion coefficients of P-1 membrane to metals.

있었는데 이것은 이온의 투과에 영향을 미치는 고분자의 이온전도도가 증가함에 따라서 전체적인 이온의 투과량이 증가되는 것으로 사료된다. 또한 투과량에 영향을 주는 인자로 고분자의 반복 단위당 가지고 있을 수 있는 이온의 숫자를 들 수 있는데 측쇄의 길이가 증가할 수록 긴 ethyleneoxy 측쇄가 이온을 많이 가지고 있기 때문에 이온의 투과량이 증가되는 것으로 사료된다. 그러나 측쇄의 길이가 너무 길면 측쇄그룹의 집적일 일어나며 또한 결정화도가 증가하기 때문에 무정형 영역의 감소로 인한 투과량의 감소가 야기된다[16]. 그러나 본 연구에서 합성한 고분자의 경우에는 ethyleneoxy의 반복단위가 1~3 정도로 작기 때문에 그와 같은 현상은 관측되지 않았다고 사료된다. 이와 같은 결과는 chromium hexahydrate의 경우 수용액상에서 고온 또는 염기가 존재하는 경우 커다란 고분자를 형성하는 hydroxyl이 형성되기 때문에 고분자를 형성하지 않는 Co²⁺, Mn²⁺ 이온들에 비해 투과도가 상대적으로

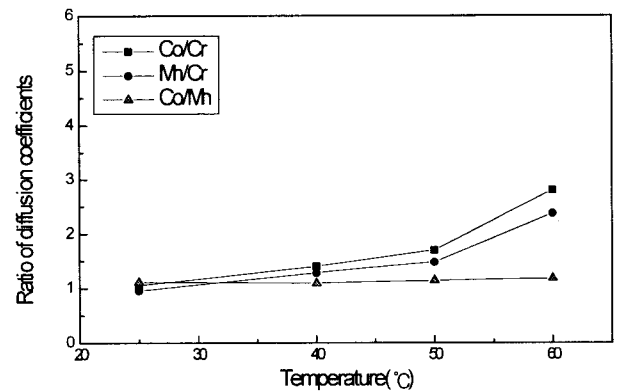


Figure 4. Ratios of diffusion coefficients of P-2 membrane to metals.

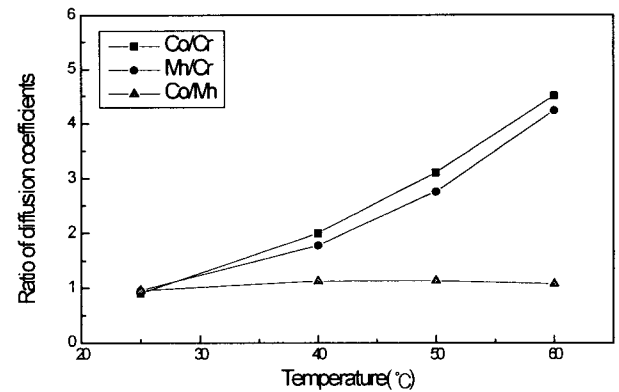


Figure 5. Ratios of diffusion coefficients of P-3 membrane to metals.

작은 것으로 사료된다[20]. 특히 ethyleneoxy기가 3개 치환된 P-3 고분자막의 경우 60 °C에서 Cr³⁺이온의 분리인자가 4.5임을 알 수 있었다. 이 값은 친수성기를 치환시키지 않은 소수성 포스파젠 고분자인 PTFEP막의 경우 3.0 정도의 값을 갖는데 비해 다소 높은 것임을 알 수 있었다[8]. 따라서 ethyleneoxy 측쇄를 치환시킨 포스파젠 고분자를 이용한 금속이온의 분리에 대한 연구는 치환시킨 측쇄의 길이의 변화에 대한 연구와 적용 온도범위를 확대시키는 연구를 더 진행시켜야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

1) 소수성인 poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene]에 친수성그룹인 methoxyethylenoxy 측쇄를 치환시켜 친수성이 좋은 고분자를 합성하였다.

2) 합성한 고분자를 이용하여 dip-coating법으로 298~343 μm 두께를 갖는 금속이온분리막을 제작하였다.

3) Ethylenoxy 측쇄의 길이가 증가함에 따라 이온의 투과특성이 증가됨을 알 수 있었으며, 이온의 분리특성도 함께 증가함을 알 수 있었다.

4) 금속이온인 Cr^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} 이온의 투과특성을 측정한 결과 Cr^{3+} 이온이 Co^{2+} , Mn^{2+} 이온에 비해 상대적으로 작은 투과특성을 나타냄을 알 수 있었으며 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분리인자가 4.5 정도가 됨을 나타내었다.

감 사

본 연구는 1997년도 교육부의 학술연구 조성비(신소재 분야)의 지원에 의하여 수행하였으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- H. R. Allcock, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 351(1979).
- H. R. Allcock, *Chem. Rev.*, **72**, 315(1972).
- H. R. Allcock, *Chem. & Eng. News*, **63**, 22(1985).
- H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **19**, 1502(1986).
- H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **21**, 1980(1988).
- H. R. Allcock, M. Gebura, S. Kwon, T. X. Neenan, *Bio-materials*, **9**, 500(1988).
- H. R. Allcock and S. Kwon, *Macromolecules*, **22**, 75(1989).
- C. A. Allen, D. G. Cummings, R. P. McCaffrey, *J. Membrane Science*, **43**, 217(1989).
- H. R. Allcock and S. Kwon, *Biomaterials*, **19**, 6, 1508(1986).
- H. R. Allcock and S. Kwon, U. S. Patent 4,880,622(1988).
- R. Wycisk, P. N. Pintauro, *J. Membrane Sci.*, 119(1996)
- H. R. Allcock and G.K. Dudley, *Macromolecules*, **29**, 1313(1996)
- H. R. Allcock, M. Z. Napierala, C. G. Cameron, S. J. M. O'Conner, *Macromolecules*, **29**, 1951(1996).
- S. kwon and B. Lee, *J. of Korean Ind & Eng. Chem.* **9**, 3(1998).
- H. R. Allcock and S. Kwon, U. S. Patent 5,053,451(1991).
- R. R. McCaffery, R. E. McAttee, A. E. Grey, C. A. Allen, D. G. Cummings and A. D. Appelhans, *J. Membrane Sci.*, **28**, 47(1986).
- H. R. Allcock, S. J. M. O'Connor, D. L. Olmeijer, M. E. Napierala, C. G. Cameron, *Macromolecules*, **29**, 7544(1996).
- H. R. Allcock, S. Z. Kuharick, C. R. Reed, *Macromolecules*, **29**, 3384(1996).
- J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London, England (1964).
- J. E. Early and R. D. Cannon, *Aqueous Chemistry of Chromium(III)*, *Transition Met. Chem.*, **1**(1965).