

내염소성 중공사형 역삼투막(Loose RO)의 제조 및 특성

김 세 종 · 우 승 문 · 황 해 영 · 고 형 철* · 하 성 용* · 최 호 상** · 남 상 용†

경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 사업단, *(주)에어레인, **경일대학교 화학공학과
(2010년 12월 9일 접수, 2010년 12월 20일 채택)

Preparation and Properties of Chlorine-Resistance Loose Reverse Osmosis Hollow-fiber Membrane

Se jong Kim, Seung Moon Woo, Hae Yong Hwang, Hyung Chul Koh*,
Seong Yong Ha*, Ho Sang Choi**, and Sang Yong Nam†

School of Nano and Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 306-791, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-701, Korea

(Received December 9, 2010, Accepted December 20, 2010)

요 약: 본 연구에서는 셀룰로오스 트리아세테이트(CTA)를 사용한 loose RO 중공사 막이 상전환 법으로 제조 되었고 이들의 수처리 특성이 평가되었다. 1,4-dioxane과 리튬클로라이드(LiCl)는 각각 스킨층 형성제와 기공 형성제로 사용되었다. 제조된 CTA 중공사막의 특성을 알아보기 위하여 전자주사현미경을 통하여 모폴로지를 관찰하였고, 수투과도 및 염 제거율, 내염소성 테스트, 그리고 분획분자량을 측정하였다. CTA/NMP/1,4-dioxane = 18/72/10 (wt%) 에어갭 30 cm의 중공사 분리막의 경우 20.5 L/m²hr의 수투과도와 60%의 염 제거율, NaOCl 10,000 ppm/hr의 내염소성 및 약 5,000 Da값의 MWCO를 나타내는 우수한 특성의 loose RO 막이 제조되었다.

Abstract: In this study, loose RO hollow fiber membranes using CTA polymer were prepared by phase inversion method and their water purification properties were tested. 1,4-dioxane and LiCl was used as a skin layer formation agent and pore formation agent, respectively. Water flux, salt rejection, chlorine resistance, MWCO and membrane morphology were evaluated as a function of the dope composition. When the membrane prepared using the dope solution of CTA/NMP/1,4-dioxane = 18/72/10 (wt%) with air gap of 30 cm, it shows improved RO performance such as 20.5 L/m²hr of water flux, 60% of NaCl rejection, 10,000 ppm/hr of chlorine-resistance and around 5,000 Da of MWCO.

Keywords: cellulose triacetate, hollow fiber, salt rejection, water flux, loose reverse osmosis

1. 서 론

고분자 분리막을 이용한 수처리 기술은 각종 산업폐수의 처리공정, 식수제조, 전자 및 반도체 산업용 초순수 제조 등에 광범위하게 사용되고 있다. 폴리아미드(PA)계 RO막은 소량의 염소에도 열화반응이 일어나 고분자 사슬이 끊어져 성능이 크게 저하되므로 일반적으로는 미생물 제어를 위해 염소를 주입한 후, 막으로

유입되기 전 화학적으로 잔류 염소를 제거함으로써 막과 염소의 직접적인 접촉을 방지한다. 하지만, 이러한 방법도 장기적으로는 큰 효과가 없어 염소에 저항성이 강한 CTA를 이용한 분리막의 개발이 요구되고 있다[1].

셀룰로오스계 고분자 중 셀룰로오스 아세테이트(CA)와 CTA는 분리막 제조에 있어서 오랜 시간 동안 연구되어왔다. 44%의 아세틸화도를 가진 CTA의 경우 40%의 아세틸화도를 가진 셀룰로오스 아세테이트(CA)나 셀룰로오스 디아세테이트(CDA) 막에 비해 우수한 가수분해 안정성 및 염소와 생분해에 대한 탁월한 저항성

†주저자(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

으로 향상된 성능을 가진 비대칭 분리막 제조에 적합한 재료로 각광 받고 있다[2].

일반적으로 나노여과막이 역삼투막과 비교하여 높은 유량과 낮은 염 제거율을 나타낸다고 보고되고 있다. 역삼투막은 유량과 염 제거율, 분리층의 두께 등에 따라 tight RO와 loose RO로 구분 지을 수 있다. 현재 상업화된 tight RO막에는 BW30, LFC3 그리고 SG막이 있고, loose RO막에는 ESPA3막이 있다. 염 제거율은 ESPA3막이 98.5%, tight RO막이 99.7%로 유사한 성능을 가지는 반면, 유량은 2.49 m³/m²day와 0.934 m³/m²day로 약 2배 이상 높은 것으로 나타났다[3].

따라서 본 연구에서는 투과 유량이 향상된 loose RO에 초점을 맞추어 막을 제조하였고, 내염소성 및 수투과도, 염 제거율, 그리고 분획분자량에 대한 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

내염소성 loose RO 중공사막을 제조하기 위해 Eastman의 CA-435-40S CTA를 사용하였다. 고분자 용액을 만들기 위하여 사용된 용매는 대정 화학의 1-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)를 사용하였고, 첨가제로 삼천 화학의 1,4-dioxane (99.5%)과 대정 화학의 Lithium Chloride (LiCl)가 사용되었다. 빈용매로 사용된 증류수는 영린기기의 Aqua MAX를 사용하여 제조되었다.

2.2. 분리막의 제조

CTA 18 wt%를 기본 조성으로 NMP 82 wt%, NMP/1,4-dioxane = 72/10 (wt%), NMP/1,4-dioxane/LiCl (50% 수용액) = 69/10/3 (wt%)로 각각 제조하였으며 순서에 따라 각 용액을 Dope A, Dope B, Dope C로 명명하였다. 도프 용액은 80°C로 24시간 이상 교반시켜 균일하게 제조하였고, 기포를 제거하기 위하여 80°C 순환건조 오븐에서 12시간 동안 탈기시켰다.

중공사 분리막은 용매치환 상전환법으로 제조되었고, 도프용액, 토출라인, 기어펌프, 라인필터 및 방사노즐의 온도를 도프용액의 점성거동에 따라 80°C로 일정하게 유지하였다. 도프용액의 토출속도와 보어용액의 토출속도는 각각 기어펌프와 HPLC 펌프를 이용하여 조절되었다. 중공사 방사 시 에어갭을 0, 15, 30 cm로 조절하여 공기 중 노출시간을 조절하였다. 방사된 막은 25°C

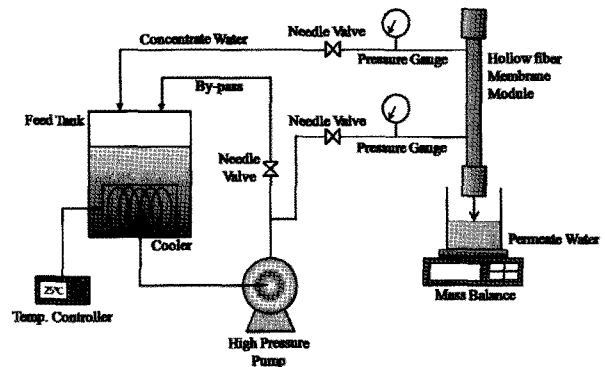


Fig. 1. A schematic diagram of hollow fiber membrane module test apparatus.

증류수에서 하루 동안 용매치환 하였으며, 그 후 80°C 증류수에서 3시간 동안 열처리 하여 막의 수축을 방지하였고, 실온의 공기 중에서 하루 동안 건조되었다.

2.3. 중공사 분리막의 특성평가

도프용액의 CTA함량에 따른 점성 거동을 평가하기 위해 Brookfield사의 HBDV-II+Pro 점도계가 사용되었다. 점도계는 ISO 9001의 요건을 만족하는 LVT모델이며 스피indle 지수 값이 200인 LV3형의 스피indle를 사용해 10 rpm으로 측정하였다.

여러 조건하에 제조된 중공사 분리막의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM) JEOL JSM-6380LV (Japan)으로 관찰하였다. SEM 분석을 위한 샘플은 건조된 중공사 분리막을 단면 구조가 파괴되지 않도록 액체질소에 넣어 순간적으로 부러뜨린 후 금속판에 고정시키고 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 200 초 동안 10 mA로 금 코팅을 하여 준비되었다.

Fig. 1은 중공사 분리막의 수투과도 및 염 제거율에 대한 장치의 모식도를 나타내었다. 공급수를 연속적으로 공급할 경우 고압 펌프에 의해 공급수의 온도가 상승하므로 일정한 온도를 맞추기 위해 저온 순환조를 사용하여 공급수의 온도를 25°C로 유지하였다. 제조된 모듈을 Fig. 1과 같이 테스트 장비에 장착한 후, 막 표면에 남아있을 수 있는 잔유물 제거와 막의 압밀화에 의한 유량 저하를 최소화하기 위하여 60분간 4 bar에서 안정화시켰다. 공급수는 2,000 ppm NaCl 용액을 사용하였고, 공급압력은 4, 8, 12 bar로 변화시켰다. 유량은 여과수를 30분 단위로 비커에 채집하여 무게로 측정하고 이력식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water flux (L/m}^2\text{h)} = \left(\frac{\text{Permeate volume (L)}}{\text{area (m}^2\text{)} \times \text{time (hr)}} \right) \quad (1)$$

염 제거율은 TDS를 이용하여 평가되었고 공급측의 염 농도(C_f)와 투과측의 염 농도(C_p)를 측정하여 식 (2)에 따라 염 제거율이 계산되었다[4].

$$\text{Salt rejection (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Permeate conductivity, } C_p}{\text{Feed conductivity, } C_f} \right) \times 100 \quad (2)$$

분획분자량(Molecular weight cut-off, MWCO)은 막에 의해 90% 이상의 배제율을 나타내는 용질의 최소 분자량을 나타낸다. 따라서 정확한 분자량이 계산된 특정 고분자로 수용액을 만들어 그의 투과성을 측정, 이를 막의 투과성 지표로 한다. 막의 상대적 성능 평가를 위해 다양한 분자량을 갖는 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 사용하였고, 제조한 표준용액(2,000 ppm농도의 PEG 4,000과 PEG 6,000)의 분자량에 따른 제거율을 평가하였다. 원수와 투과수의 분석은 총유기탄소분석(Total organic carbon, TOC)을 이용하여 측정하였다[5,6].

내염소성 테스트는 100 ppm NaOCl 용액에 100시간 동안 중공사 테스트 모듈을 함침 시킨 후 시간 변화에 따른 염 제거율 변화로 확인되었다. 염소 농도의 측정은 HACH사의 Pocket colorimeter™II Analysis System Chlorine (Cl_2)기기를 사용하였으며, Chlorine Free-DPD 시약을 사용하여 측정되었다. 테스트 시 pH는 pH조정 chemical을 사용하여 반드시 pH 7~8범위로 맞추고, 측정온도를 25°C로 일정하게 유지하였다[7].

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 방사 용액 조성 결정

Fig. 2에서는 온도를 증가시켜 가며 CTA의 농도에 따른 도프 용액의 점도 변화를 나타내었다. CTA의 분자량은 25,000~80,000 g/mol로 일반적인 분리막 재료인 폴리술폰의 분자량 16,000 g/mol과 비교하여 2~4배의 높은 분자량을 지니고 있다. 분자량과 용액 점도의 상관관계를 나타내는 Mark-Houwink-Sakurada 식 (3)에 따르면 용액의 점도는 분자량에 비례하여 증가하고, 따라서 CTA 용액 점도는 폴리 술폰 보다 2배 이상 높은 점도를 가질 것으로 예측되었다[8].

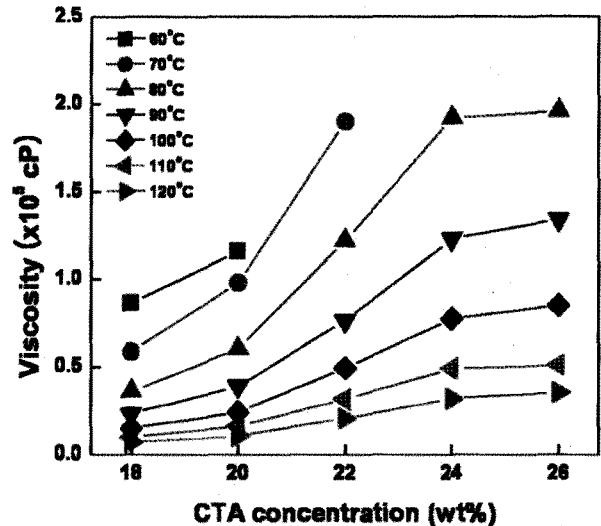


Fig. 2. The effect of polymer concentration and temperature on viscosities of CTA solutions.

$$[\eta] = K M^a \quad (3)$$

그 결과 CTA 도프 조성은 일반적인 고분자 용액 도프 조성인 20~25 wt% 보다 낮은 농도로 제조되어야 한다. 본 연구에서는 CTA의 농도가 낮아짐에 따라 염소 저항성에 대한 고분자 재료의 특성이 상쇄되는 영향을 방지하기 위해 CTA 농도를 18 wt%로 고정하고 후 용액의 제조 온도를 증가시켜 흐름성을 향상시키고자 하였다. Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 용액의 온도가 증가함에 따라 점도가 급격히 감소함을 보였고, 중공사막 제조에 적합한 5,000~30,000 cP를 나타내는 용액의 온도는 약 80°C로 판정되었다. 따라서 이후의 모든 고분자의 농도는 18 wt%로 고정하고 방사 용액 제조 온도 및 방사 시스템 온도 또한 모두 80°C로 고정하였다[9]. 중공사 막의 표면에 스킨층을 형성 시키기 위한 첨가제로 사용되는 THF나 알코올류의 휘발성 용매는 끓는점이 80°C 이하로 본 방사 온도에 사용되기 부적합하였다. 방사 시 에어젯에서의 용매 휘발을 유도하기 위해서는 끓는점이 방사 온도 보다 약 20°C 정도 높은 휘발성 유기 용매의 사용이 요구되었다. 따라서 100°C 부근의 끓는점을 가지고 유기 용매와 좋은 혼화성을 지닌 1,4-dioxane이 휘발성 첨가제로 선택되었다[10]. 1,4-dioxane의 첨가로 인하여 줄어든 투과 유량을 증가시키기 위해 무기염인 LiCl을 첨가하였다. LiCl, CaCl₂, Mg(ClO₄)₂, ZnCl₂ 등과 같은 무기염은 도프 용액의 co-

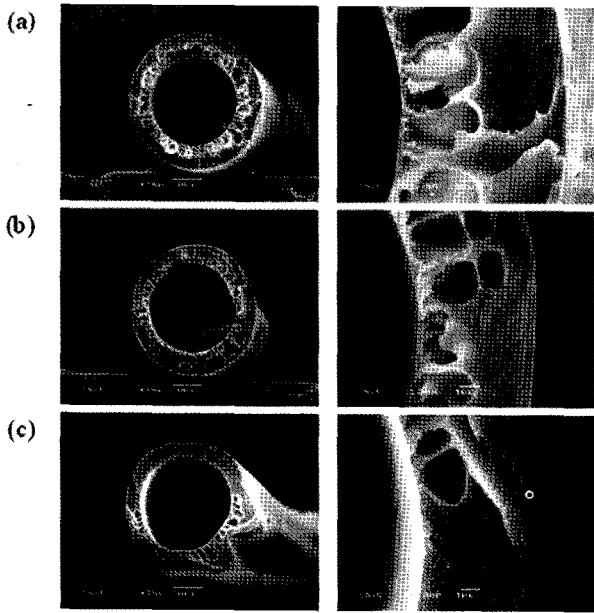


Fig. 3. SEM images of Dope A (a) airgap 30 cm, (b) airgap 15 cm, and (c) airgap 0 cm. Left scale $\times 150$, right scale $\times 1,000$.

agulation value를 낮추어 열역학적으로 불안정한 상을 형성하여 막의 다공도를 높이는 기공 형성제로 많은 연구가 진행되어 왔다. 연구 결과들에 따르면, 무기염의 함량이 증가함에 따라 투과 유량은 증가하지만 염 제거율이 급격히 감소하는 경향을 나타내었고 따라서 본 연구에 첨가된 LiCl의 함량은 3 wt%로 제한하였다[11,12].

3.2. 제막 조건에 따른 모폴로지 및 다공도 변화

제막 조건에 따른 막의 모폴로지 변화는 막의 성능에 영향을 미치는 중요한 인자이며, 제조된 막의 단면 모폴로지 확인의 위해 SEM 분석을 하였다. 분리막의 기공율을 조절하는 인자는 (1) casting 용액 내의 고분자 농도와 (2) casting 용액에서 증발하는 용매와 casting 용액으로 들어오는 빈용매의 상대속도이다. 일반적으로 빈용매가 분리막 속으로 침투하는 속도가 분리막에서 용매가 증발하는 속도보다 빠르면 다공성 구조(finger-like)가 만들어지며, 반대로 용매의 증발속도가 빈용매의 침투속도보다 빠르면 조밀한 구조(sponge-like)를 갖는다 [13-15].

Figs. 3~5에서는 첨가제의 유무, 첨가제의 종류, 에어갭을 변화시켜가며 제조한 막의 SEM사진을 나타내었다. Fig. 3은 Dope A의 조성으로 제조된 중공사막의 SEM사진이다. 에어갭이 높아질수록 막 내부에 형성된

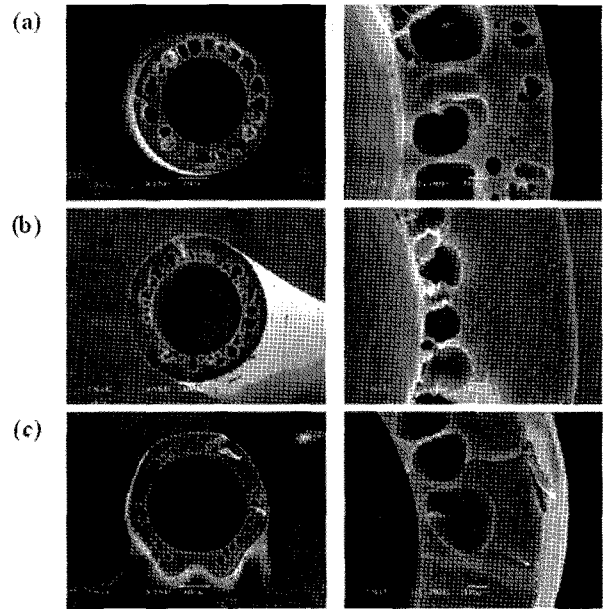


Fig. 4. SEM images of Dope B; (a) airgap 30 cm, (b) airgap 15 cm, and (c) airgap 0 cm. Left scale $\times 150$, right scale $\times 1,000$.

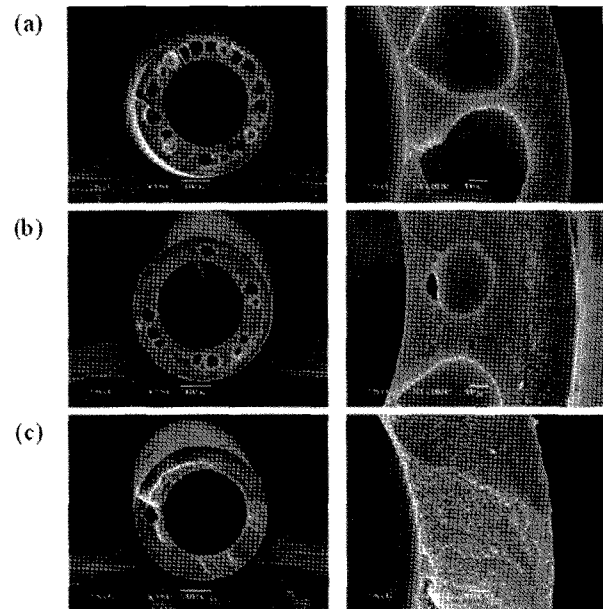


Fig. 5. SEM images of Dope C; (a) airgap 30 cm, (b) airgap 15 cm, and (c) airgap 0 cm. Left scale $\times 150$, right scale $\times 1,000$.

거대 기공의 크기와 수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 반대로 에어갭이 0 cm일 때 막 표면에 스킨층이 형성되지 않아 중공사의 모양이 원형을 갖추지 못한 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 1,4-dioxane을 도입하였을

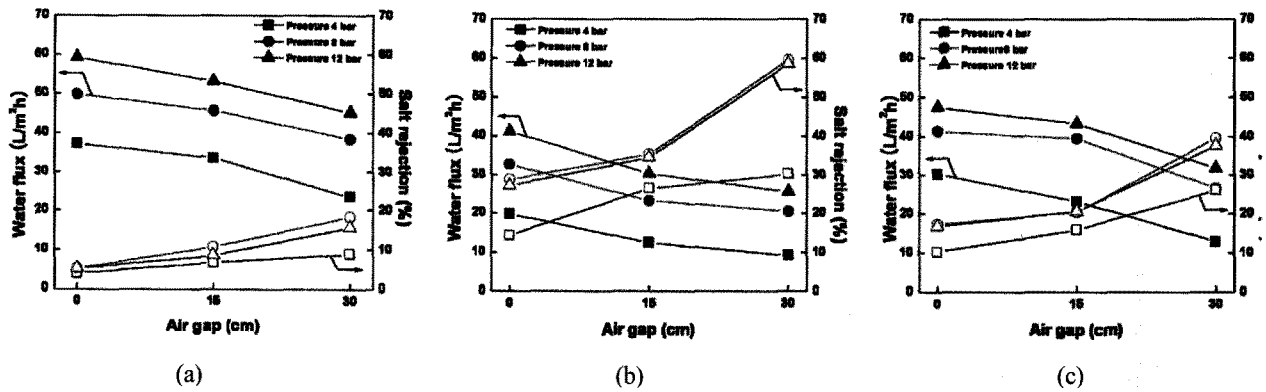


Fig. 6. The effect of air gap on water flux and salt rejection; (a) Dope A, (b) Dope B, (c) Dope C.

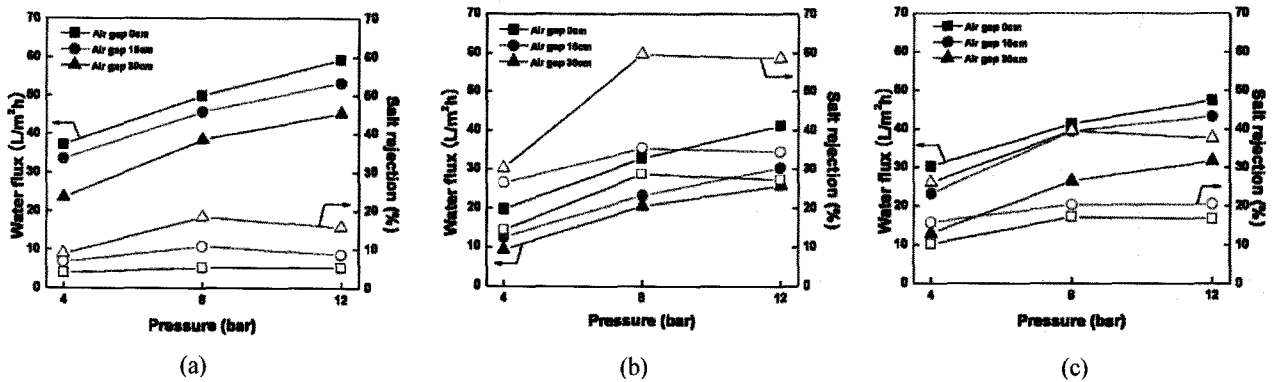


Fig. 7. The effect of feed pressure on water flux and salt rejection; (a) Dope A, (b) Dope B, (c) Dope C.

경우에도 동일하게 관찰되었다. 막의 표면에서 기공이나 결함은 발견되지 않았다. Fig. 4는 Dope B의 조성으로 제조된 중공사막의 SEM사진이다. 앞서 언급한 바와 같이 에어갭이 커질수록 거대 기공의 크기와 개수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 첨가제로 1,4-dioxane을 투입하였을 경우 중공사의 표면에 치밀한 스킨층이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 Dope C의 조성으로 제조된 중공사막의 SEM사진을 나타내었다. LiCl의 첨가는 방사된 중공사의 상전이 속도를 가속화 시키는 역할을 하여 에어갭이 0 cm일 경우 다른 조성과는 달리 중공사의 모양이 원형으로 유지되었고, 거대 기공이 거의 없는 중공사 막이 제조되었다[16].

3.3. 에어갭에 따른 분리막의 성능

0, 15, 30 cm으로 에어갭을 변화시켜 제조한 중공사막의 수투과도와 염 제거율을 측정하였고, Fig. 6에 그래프로 나타내었다. 전 조성에 걸쳐 에어갭이 증가함에 따라 수투과도는 감소하지만 염 제거율은 증가함이 관

찰되었다. 이는 SEM 모폴로지 분석 결과와 일치하는 것으로, 에어갭이 증가함에 따라 중공사막의 스킨층이 두꺼워지며 하부의 느슨한 스폰지구조 층이 증가하여 전체적으로 수투과도가 감소하고 염 제거율이 증가하는 것을 알 수 있다.

3.4. 공급압력에 따른 분리막의 성능

Fig. 7은 제조된 중공사의 공급압력 변화에 따른 수투과도와 염 제거율을 나타내었다. 공급압력을 4 bar에서 8 bar로 증가시켰을 경우 수투과도의 급격한 증가를 보였으나, 8 bar에서 12 bar로 압력을 증가시켰을 경우 막의 압밀화 현상으로 인하여 수투과도가 소폭 증가함을 보였다. 압밀화는 잉여압의 영향으로 발생되고 막의 구조가 치밀하게 되어 유로 막힘 현상을 일으켜 유량의 저하가 일어난다. 중공사막의 낮은 수투과도는 고분자 용액에 첨가제를 첨가하여 인위적으로 미세 기공을 만들어 줌으로써 수투과도를 증가시킬 수 있다. 하지만 높아진 수투과도와 대조적으로 염 제거율은 낮아지는

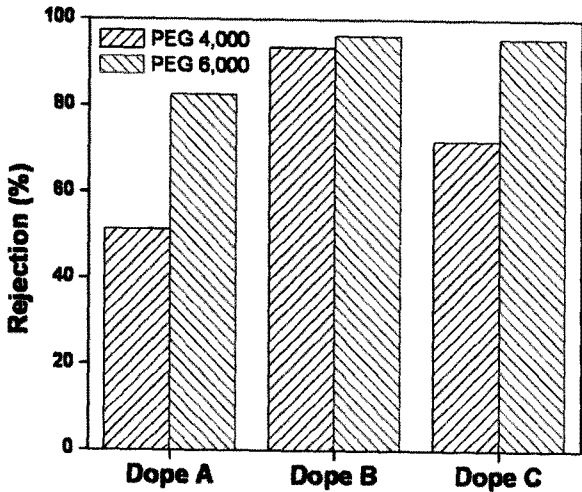


Fig. 8. MWCO measurement of CTA membrane prepared from different dope solutions.

결과가 나타났다. 원수의 공급 압력 변화에 따라서는 4 bar에서 8 bar로 변화시켰을 경우 압력이 상승함에 따라 막 표면이 더욱 치밀해져 염 제거율이 상승되었다. 그러나 원수의 공급압력을 12 bar로 상승시켰을 경우는 염 제거율이 비슷하거나 감소하는 것을 알 수 있다. 공급압력이 증가함에 따라 막 표면의 삼투압이 증가하여 공급용액의 농도에 비해 막 표면의 염 농도가 높아지게 되며, 이는 막 표면에서 발생하는 삼투압을 증가시켜 투과 유량은 증가하되 염 제거율은 감소하는 결과를 초래하였다[1,17].

3.5. 분획분자량 측정

분획분자량의 측정은 중공사형 모듈의 수투과도 테스트 방법과 동일하게 테스트 하였고, 수투과도와 염 제거율이 높은 조성(에어갭 30 cm, 공급압력 8 bar)을 선정하여 테스트 하였다. Fig. 8은 각각의 분리막 모듈에 대한 PEG 4,000과 6,000의 제거율 데이터를 나타내었다. PEG 제거율이 50%가 될 경우 ‘보통’(Normal)으로, 90%가 넘을 경우 ‘매우 높음’(absolute)으로 나타내며, 중공사 분리막의 분획분자량 측정 결과 Dope B 에어갭 30 cm의 경우 PEG 4,000과 PEG 6,000의 제거율이 모두 90% 이상이므로 absolute한 성능을 갖는 막이 제조되었음을 알 수 있었다[5].

3.6. 내염소성 테스트

제조된 중공사 막을 100 ppm NaOCl 용액에 함침 시킨 후 시간에 따른 염 제거율 변화를 Fig. 9에 나타내었다.

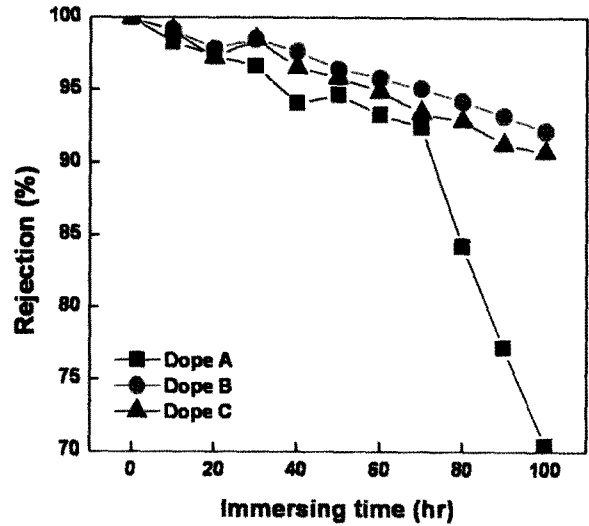


Fig. 9. Chlorine resistance performance tested on the membranes prepared from different dope composition. NaOCl concentration = 100 ppm.

다. 테스트 중공사막은 수투과도와 염 제거율에서 가장 우수한 성능을 보인 에어갭 30 cm막을 사용하였다. Dope B와 Dope C는 성능이 90% 이상 유지되었지만, Dope A는 성능이 유지되지 못하고 80시간 이후부터는 염 제거율이 15% 이상 감소하는 결과를 보였다. 내염소성을 갖기 위해서는 분리막의 구조가 고밀도로 집적된 치밀한 구조를 가져야 하지만, Dope A의 막은 1,4-dioxane의 부재로 인하여 막 표면에 치밀한 스킨층이 형성되지 않아 염 제거율이 낮아지는 것으로 판단되었다[18,19].

4. 결론

본 연구에서는 CTA를 기반으로 상전환법을 이용하여 내염소성이 강한 loose RO막을 제조하고자 하였다. 염 제거율을 높이기 위하여 1,4-dioxane 10 wt%를 첨가하였고, 1,4-dioxane의 첨가로 인한 수투과도 감소를 향상시키기 위해 LiCl (50% 수용액) 3 wt%를 첨가하였다. 0, 15, 30 cm의 에어갭으로 중공사막을 제조하였고 그 성능을 평가 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SEM 분석 결과 에어갭의 증가에 따라 거대 기공의 수 및 크기가 증가함을 보이며 LiCl 첨가에 따른 상전이 가속화에 의해 에어갭 0 cm에서 원형을 유지함을 보였다.
- 2) 에어갭 증가에 따른 스킨층 두께의 증가로 유량은 감소하지만 제거율은 증가함을 나타내었다.

3) 공급 압력이 증가하면 막 표면의 치밀화에 의해 염 제거율 및 유량이 함께 증가함을 보였다.

4) 제막된 조성 중 가장 높은 배제율을 보인 Dope B의 분획분자량 측정결과 PEG 4,000과 6,000에 대해 90% 이상의 배제율을 보임으로써 약 MWCO 5,000 Da 값이 예상되었다.

5) Dope B와 Dope C는 10,000 ppm/hr의 염소 저항성을 나타내었지만, Dope A의 경우 1,4-dioxane의 부재로 인하여 막 표면에 치밀한 스킨층이 형성되지 못해 약 8,000 ppm/hr의 저항성을 보였다.

감 사

본 연구는 중소기업청 기술혁신개발사업 과제번호 S1036952로 지원된 연구이며 2009년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. G. Kim, Y. T. Lee, and N. W. Kim, "Interpretation of permeation characteristics and membrane transport models through polyamide reverse osmosis membrane", *Membrane Journal*, **14**, 75 (2004).
2. H. Y. Hwang, H. C. Koh, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of cellulose triacetate membranes for reverse osmosis", *Membrane Journal*, **17**, 227 (2007).
3. C. Y. Tang, Q. Shiang Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle, and J. O. Leckie, "Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7343 (2006).
4. N. W. Kim, "Preparation and characteristics of fouling resistant nanofiltration membranes", *Membrane Journal*, **14**, 44 (2007).
5. S. Y. Lee, G. Y. Park, G. Amy, S. K. Hong, S. H. Moon, D. H. Lee, and J. W. Cho, "Determination of membrane pore size distribution using the fractional rejection of nonionic and charged macromolecules", *J. Membr. Sci.*, **201**, 191 (2002).
6. J. W. Cho, G. Amy, and J. Pellegrino, "Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane", *J. Membr. Sci.*, **164**, 89 (2000).
7. S. N. Gaeta, E. Petrocchi, E. Negri, and E. Drioli, "Chlorine resistance of polypropylene amide membranes and modules", *Desalination*, **83**, 1 (1991).
8. I. L. Mello, M. C. Delpech, F. M. B. Coutinho, F. F. M. Albino, and S. M. Santos, "Viscometric study of high-cis polybutadiene in cyclohexane solution at 30°C", *Polymer Bulletin*, **55**, 115 (2005).
9. M. J. Han and S. T. Nam, "Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane", *J. Membr. Sci.*, **202**, 55 (2002).
10. I. C. Kim, H. G. Yun, and K. H. Lee, "Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process", *J. Membr. Sci.*, **199**, 75 (2002).
11. R. M. Boom, Th. van den Boomgaard, and C. A. Smolders, "Equilibrium thermodynamics of a quaternary membrane-forming system with two polymers. I. Calculations", *Macromolecules*, **27**, 2034 (1994).
12. M. J. Kim, S. D. Lee, and K. H. Youm, "Effect of inorganic salt additives on formation of phase-inversion polyethersulfone ultrafiltration membrane", *Membrane Journal*, **12**, 75 (2002).
13. I. Pinnau and B. D. Freeman, "Formation and modification of polymeric membranes", *American chemical society, washington, DC Membr. Sci.*, **744**, 1 (1999).
14. Muller, Dr. Heinz-Joachim and Floyd, Elizabeth, "Modified membrane", *Australian patent office AU 2002214802 B2*, **7**, 25 (2002).
15. J. Phattaranawik, R. Jiratananon, and A. G. Fane, "Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **215**, 75 (2003).
16. M. J. Han, "Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes", *Desalination*, **121**, 31 (1999).

17. J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model: a review", *J. Membr. Sci.*, **107**, 1 (1995).
18. T. Kawaguchi and H. Tamura, "Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3359 (1984).
19. T. Kawaguchi and H. Tamura, "Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. II. Preparation of chlorine-resistant polyamide composite membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3369 (1984).