

폴리비닐알코올과 폴리에틸렌이민과의 혼합을 통한 음이온교환막의 제조 연구

김 성 표 · 김 백 균 · 이 학 민 · 임 지 원 · 정 성 일[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과
(2010년 12월 3일 접수, 2010년 12월 21일 수정, 2010년 12월 22일 채택)

Studies on the Preparation of Anion Exchange Membrane through Blending of the Poly(ethylenimine) and the Poly(vinyl alcohol)

Sung Pyo Kim, Baek Kyun Kim, Hak Min Lee, Ji Won Rhim, and Sung Il Jeong[†]

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

(Received December 3, 2010, Revised December 21, 2010, Accepted December 22, 2010)

요 약: 본 연구에서는 음이온교환막 개발에 관한 것으로 poly(ethylenimine) (PEI) / poly(vinyl alcohol) (PVA)의 혼합 비율에 따라 막을 제조하였다. 제조된 막의 특성화를 평가하기 위하여 함수율, 접촉각, FT-IR, 이온교환용량, 이온전도도, 열 중량분석, 탄성계수 측정을 실시하였다. 이온전도도 측정 결과 PVA/PEI의 함량이 90 : 10으로 제조된 막의 경우 5.16×10^{-2} S/cm의 값을 나타내어 우수한 음이온전도도를 나타내었으며 접촉각 측정결과 PEI의 함량이 증가함에 따라 막표면의 소수성이 78.3°까지 함께 증가하는 결과를 나타내었다. 또한 열에 대한 안정성은 PVA의 우수한 성질을 변화시키지 않았으며 탄성계수 측정을 통해 고강도 기계적 물성을 확인할 수 있었다.

Abstract: This study focuses on the investigation of the anion exchange membrane through blending poly(ethylenimine) (PEI) and poly(vinyl alcohol) (PVA) varying the mixing ratio. To characterize the resulting membranes, the water content, contact angle, FT-IR, thermal gravimetric analysis, ion exchange capacity, ion conductivity and elastic modulus were measured. The PVA / PEI = 90 / 10 membrane showed the ion conductivity, 5.16×10^{-2} S/cm and simultaneously the contact angle, 78.3°. According to TGA measurement, the resulting membranes seemed durable at room temperature. Through the modulus test, the mechanical properties increased with increasing PVA content and apparently the membranes looked very robust.

Keywords: poly(ethylenimine), poly(vinyl alcohol), anion exchange membrane

1. 서 론

이온교환막은 1890년 Ostwald가 막에서 양이온과 음이온 중에서 어느 하나가 불침투성이라면 다른 전해액을 통과 시키지 못하는 것을 발견하고 반투과성 막의 성질을 연구하면서 이온교환막에 기반을 둔 공정이 발달하기 시작되었다. 20세기 초에 들어서면서 Kurt Heinrich Meyer의 선택투과성이론을 통해서 이온교환막의 분야는 빠르게 발전하게 되었다. 그리하여 오늘날 산업폐수

관련 사업이나 초순수의 제조, 해수의 탈염 및 농축 등 이온교환막의 연구결과를 통한 다양한 산업분야에 응용되며 이온교환막은 많은 관심을 받았다[1-3].

최근 산업화의 급성장으로 인해 지구온난화와 같은 환경문제로 새로운 환경 규제에 적합한 친환경적인 대체 에너지의 개발이 요구되어져 왔다. 특히 에너지를 수입에 전적으로 의존하고 있는 우리나라의 실정으로 비추어 볼 때, 풍력발전, 태양전지, 조력발전 등과 같은 대체에너지의 개발이 더욱 절실한 실정이다[4]. 대체에너지의 연구가 수십 년 전부터 이루어지고 있으며, 그

[†]주저자(e-mail: suho@hannam.ac.kr)

중 2차전지의 한 종류인 레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery)가 있다. 이는 기전력이 낮으며 무게와 부피가 커 처음에는 관심을 갖지 못하였지만 전압을 조절할 수 있으며 전류의 세기를 조절할 수 있고 원격제어가 가능한 대용량 에너지저장시스템으로서 실용적 측면에서의 큰 장점으로 앞서서도 말한 풍력이나 태양광과 같은 대체에너지의 간헐적 전력의 저장과 야간의 잉여전력의 저장방법으로 연구가 이루어지고 있다[5,6]. 또한, 많은 대체에너지 중에서도 운전온도가 낮으며, 시스템의 소형화와 이동 및 휴대성이 편리한 친환경적인 발전 시스템으로서의 연료전지의 연구가 많이 이루어지고 있는데, 이러한 전지기술에서의 중요한 기술 중 하나가 바로 이온교환막에 관한 기술이다[7,8].

이온교환막은 1960년대 초 처음 상용화되어 현재까지 대표적인 이온교환막으로 상용화되어오고 있는 미국의 DuPont사에서 개발한 과불소계 수소이온교환막인 Nafion[®]이 있으며, 높은 이온전도도와 내화학성과 내산화성의 장점을 가지고 있어 소금 전해용, 연료전지용 등의 여러 분야에서 격리 막으로 사용되고 있다. 그러나 수소를 불소로 치환하여 생산하는 공정이 매우 까다롭고 생산원가가 높은 단점을 가지고 있다. 또한 고온의 운전환경에서는 막의 함수율이 감소하며 이로 인한 수소이온전도 감소를 일으킨다[9,10].

고성능의 저가 이온교환막을 개발하기 위해 여러 고분자를 이용한 많은 연구와 노력을 하고 있으나 아직까지 DuPont사의 Nafion[®]을 대체하여 상용화할 수 있는 막이 개발되어지고 있지 않은 실정이다.

이온교환막은 그 공정의 특정상 여러 가지 요구조건을 만족시켜야만 바람직한 이온교환막이라 할 수 있다. 이온의 선택적 투과성이 좋아야하며 용질, 용매의 확산 계수가 작으며 전기적 저항이 작으며 화학적으로 안정해야하며 기계적 강도가 커야하는 특성을 가지고 있다. 그러나 이러한 특성이 서로 반대적인 인자로 작용하기 때문에 모든 특성을 만족하는 이온교환막을 만들기는 쉽지 않다. 한 예로 높은 가교 결합은 막의 기계적 강도를 향상시키지만 전기적 저항이 높아지는 등의 여러 경우가 있다. 그러므로 이온교환막의 특성은 기본 고분자 matrix와 형태, 그리고 고정 이온 전하의 농도에 의해 결정되어지게 된다.

Pivovar와 Cussler[11] 등은 투과증발 막 분리공정에서 메탄을 저장체로 알려진 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 이용한 전해질 막 연구를 하였다. PVA는 친수성기를

갖는 고분자로 화학적 안정성이 매우 높고 막 제조가 용이하며 가교결합, grafting 등과 같은 개질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다[12-16].

Poly(ethylenimine) (PEI)는 막 표면을 개질하는데 널리 사용되어지고 있는 친수성 고분자로서 아민(-NH₂) 그룹의 양이온 고분자가 가지사슬로 이루어진 구조를 갖는다[17].

이에 본 연구에서는 열에 대한 안정성이 뛰어난 PVA를 주쇄부로 하여, 접착성이 뛰어나고 동시에 양전하를 띄고 가지사슬구조의 친수성 고분자인 PEI를 혼합하여 음이온교환기를 갖는 전해질 막을 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 막의 제조

주쇄부를 이루는 poly(vinyl alcohol) (PVA)는 평균분자량 89,000~98,000으로 충분히 가수화된 것을(99.9%) 이용하였으며, poly(ethylenimine) (PEI)는 평균분자량 750,000인 것을 이용하였으며, 모두 Aldrich사(Milwaukee, USA)로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산하여 사용하였다.

2.2. 막 제조

PVA를 90°C의 증류수에서 6시간 동안 녹여 10 wt% PVA 수용액을 제조하였다. 10 wt% PEI 용액을 PVA 함량에 대하여 10, 20, 30, 40% wt% 첨가 후 12시간 이상 혼합하여 PVA/PEI 혼합 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 균일용액을 Gardner knife를 이용하여 유리판 위에 도포한 다음 상온에서 하루이상 건조시키고 막을 유리판에서 떼어낸 후 항온 건조기를 이용하여 110°C에서 4시간 가교하여 60~80 μm의 두께를 갖는 PVA/PEI 막을 제조하였다. PVA와 PEI의 반응 메커니즘은 Fig. 1과 같다.

2.3. 이온전도도(Ion Conductivity)

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 침적시킨 후 측정용액인 1 M 수산화나트륨수용액에 24시간 동안 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M 수산화

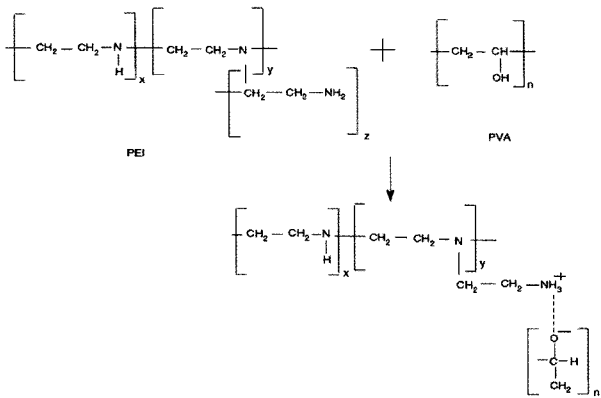


Fig. 1. Structural representation of polyion complex of PVA/PEI blend.

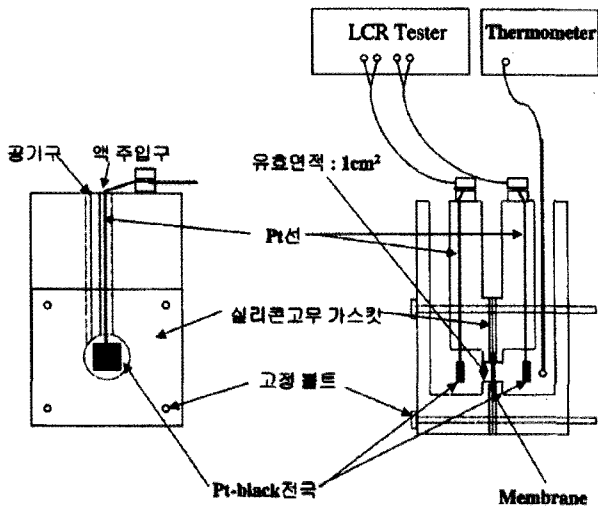


Fig. 2. Schematic diagram of ion conductivity measurement apparatus.

나트륨수용액을 채우고 항온수조에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black (1 × 1 cm²)으로 직접 제작하여 사용하였으며 주파수 1,000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다(R₂). 다음은 막을 꺼낸 후 1 M NaOH수용액의 저항을 측정하였다(R₁). 막의 전기저항 R은 R₂ - R₁로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 식 (1)로 이온전도도 K 값을 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (1)$$

여기에서 K는 이온전도도, ρ는 비저항이며, l은 막의

두께, R은 막의 전기저항이며, S는 막의 유효단면적을 나타낸다.

2.4. 이온교환 용량(Ion Exchange Capacity)

이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)을 확인하기 위하여 PVA와 PEI를 혼합한 막으로 적정법 중의 하나인 Mohr법을 이용하여 아래의 식 (2)로부터 계산하였다. 준비된 막의 건조무게를 측정 후 1.0 M NaCl용액에 침적시켜 Cl⁻형태로 완전히 치환시켰다. 그 후 Cl⁻를 CO₃²⁻로 치환하고 이 용액에 크로뮴산칼륨용액(5%)을 1~3방울 정도 떨어뜨려 이온기에서 떨어져 용액 중에 분포하고 있는 Cl⁻를 AgNO₃로 적갈색 침전이 발생할 때까지 적정하여 소모된 AgNO₃양(mL)으로 식 (2)에 의해 IEC 값을 측정하였다.

$$IEC (meq/g) = \frac{V_{AgNO_3} C_{AgNO_3}}{m_{dry}} \quad (2)$$

이때, m_{dry}는 건조된 막의 무게, V_{AgNO₃}은 소모된 AgNO₃의 양, C_{AgNO₃}은 적정에 사용된 AgNO₃용액의 농도를 각각 나타낸다.

2.5. 함수율(Water Content)

막의 함수율 및 표면 젖음성은 건조 전·후의 막 질량(W : weight) 및 넓이(A : area)의 변화를 기초하여 산출되어 졌다. 일정한 크기(5 cm × 5 cm)의 시료 막을 준비하여 25°C에서 초순수에 하루이상 충분히 침적시킨 후 꺼내어 여과지로 유리 수분을 제거하고, 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 다음으로 이것을 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거하고 밀폐용기에 옮겨 건조 무게를 칭량하였다. 건조/함수에 의한 질량 변화량은 다음의 식 (3)으로부터 산출되어졌으며, 산술식에 사용된 dry 및 wet의 첨자는 각각 완전 건조된 상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$\text{Water content (-)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (3)$$

2.6. 접촉각(Contact Angle)

PVA와 PEI를 혼합하여 제조한 막의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위하여 접촉각 측정 실험을 실시하였다.

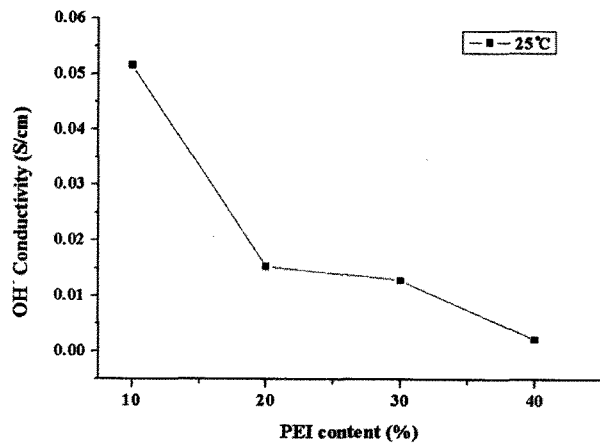


Fig. 3. Ion conductivity of PVA/PEI membrane.

실험은 NRL C.A. GONIMETER (rame'-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였다. 일정한 크기의 막을 준비하여 25°C의 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 상온에서 막을 고정시킨 후 1 μ L의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였다.

2.7. TGA (Thermo Gravimetric Analysis)

열 중량분석(thermo gravimetric analysis, TGA)을 통하여 제조된 막의 온도변화에 따른 무게 손실률을 측정하였다. 실험은 TA Instruments TGA 2050 (New Castle, DE, USA)을 이용하여 질소 대기 하에서 측정하였으며, 10°C/min으로 열을 가하여 50~650°C 범위에서 측정하여 확인하였다.

2.8. 탄성률(Elastic Modulus)

PVA/PEI막의 기계적 물성을 확인하기 위하여 Elastic Modulus를 측정하였다. 실험은 Lloyd사의 Universal testing machine (UTM)을 사용하였으며, Dumbbell형 시편을 만들고 고무 표면의 Jig를 사용하여 100 N의 load cell로 5 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 이온전도도(Ion Conductivity)

RH 100%, 25°C에서 1 M NaOH를 전해질 용매로 사용하여 PEI 함량변화에 따른 막의 이온전도도 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PVA와 PEI의 비율이 90 : 10인 막의 경우 5.16×10^{-2} S/cm의 값을 나타내었으며

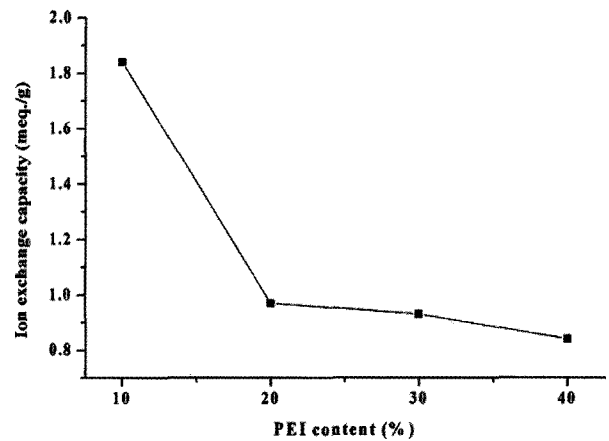


Fig. 4. Ion exchange capacity of PVA/PEI membranes.

80 : 20, 70 : 30의 비율로 제작된 막의 경우 각각 1.53×10^{-2} S/cm, 1.29×10^{-2} S/cm의 값이 나타내었다. 그리고 60 : 40의 비율로 제작된 막은 2.19×10^{-3} S/cm로 PEI의 함량이 증가함에 따라서 이온전도도는 감소하는 경향을 나타내었다.

3.2. 이온교환 용량(Ion Exchange Capacity)

Fig. 4는 PEI의 함량(%)에 따른 PVA/PEI 막의 IEC를 나타낸 것이다. PEI의 함량이 증가함에 따라 제조된 막의 이온교환용량은 1.84 meq/g dry membrane부터 0.84 meq/g dry membrane 까지 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 PVA의 -OH기와 PEI의 -NH기가 서로 결합되어 막 내의 수분이동 경로를 감소하는 역할을 하는 것으로 사료되어지며 이로 인한 이온전도도의 감소를 예측할 수 있었다.

3.3. 함수율(Water Content)

PEI의 함량에 따른 막의 함수율을 Fig. 5에 나타내었다. PEI의 함량이 10 wt%일 때의 함수율은 1.6 g H₂O/g membrane의 값을 나타내었으며 PEI의 함량이 증가함에 따라 막의 함수율은 점차 감소하는 경향을 나타내어 PEI 함량이 40 wt%일 때의 막의 함수율은 0.87 g H₂O/g membrane의 값을 나타내었다. 함수율 감소에 영향을 미치는 요인으로 PEI가 가지는 다수의 Amine 그룹의 고분자들 때문이며 이로 인해 물 분자의 이동과 막 내부의 자유부피가 감소하는 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

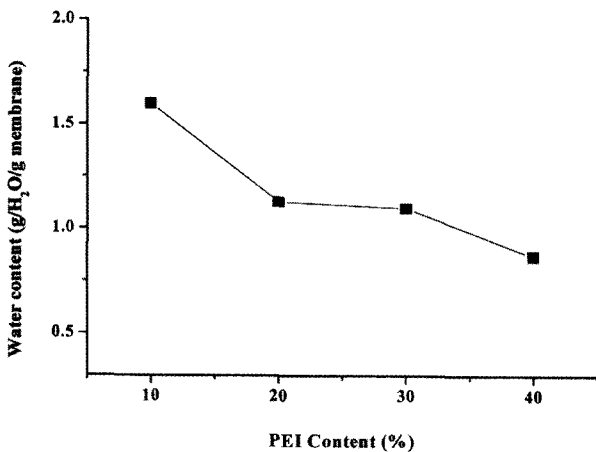


Fig. 5. Water content of PVA/PEI membranes.

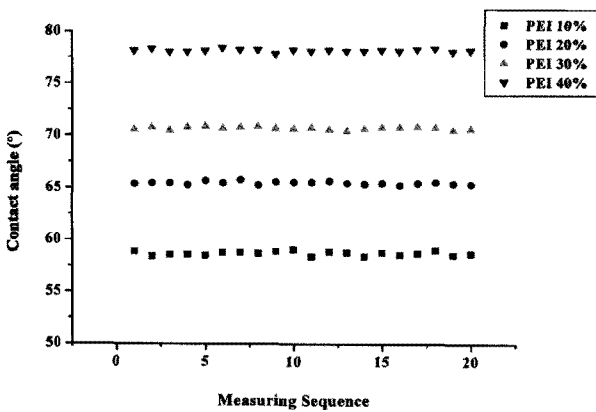


Fig. 6. Contact angle of PVA/PEI membranes.

3.4. 접촉각(Contact Angle)

PVA/PEI막의 PEI 함량에 따른 접촉각을 Fig. 6에 나타내었다. PEI의 함량이 증가 할수록 막 표면의 소수성이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. PVA/PEI의 비가 90 : 10 인 막의 경우 58.7°의 접촉각을 나타내었고, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40의 함량비로 제조된 막의 접촉각은 각각 62.2°, 70.7°, 78.3°의 접촉각을 나타내었다. 이러한 결과는 막 내부의 수분의 침투가 용이하지 않음을 나타내며, 막 표면의 소수성 증가는 이온의 이동을 방해하여 이온전도도의 감소와 막의 함수율이 점차 감소하는 경향과 일치하는 것을 나타낸다.

3.5. TGA (Thermo Gravimetric Analysis)

PVA막과 PEI 함량에 따른 열 중량 분석 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. PVA막의 온도에 따른 무게 감소의 경우 180~250°C에서의 급격한 무게 감소는 카르

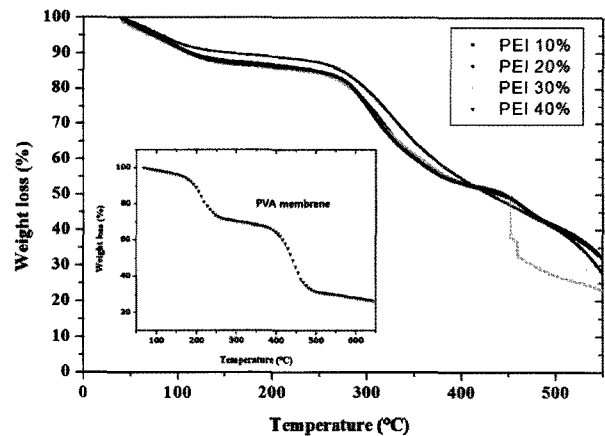


Fig. 7. TGA of PEI, PVA/PEI membranes.

Table 1. The Elastic Modulus of PVA/PEI Membranes

PVA : PEI	Elastic modulus
90 : 10	4,451 MPa
80 : 20	2,966 MPa
70 : 30	1,868 MPa
60 : 40	1,823 MPa

보닐기의 탈기에 의하여 발생되어지며, 400°C 이후의 온도범위에서는 주사슬의 분해가 이루어져 이후에는 재(ash)만 남게 된다. 반면 PVA와 PEI를 혼합하여 열가교한 막의 무게 손실은 270~350°C, 450~490°C의 온도 범위에서 나타났다. 270°C 이후의 무게손실은 PVA의 -OH와 PEI의 -NH기 사슬의 분해로 인한 무게손실을 나타내며, 450°C 이후의 무게손실은 PVA/PEI 막의 주사슬 분해로 인한 무게손실을 확인할 수 있었다. PVA막과 PEI를 혼합하여 제조한 막의 두 경우 모두 100°C 전후의 온도범위에서 미량의 무게손실을 나타내었으며 이는 막 자체가 가지고 있는 수분의 증가로 인한 무게손실을 나타내었다.

3.6. 탄성률(Elastic Modulus)

Table 1은 PVA/PEI 막의 Elastic modulus를 측정한 결과이다. PVA/PEI의 비가 90 : 10인 막의 탄성계수는 4,451 MPa를 나타내었고 PEI가 40 wt%인 막은 1,823 MPa로 이온교환막이 필요로 하는 기계적 강도는 충분히 갖추고 있지만 PEI의 함량이 점차 많아질수록 막의 기계적 강도가 점차 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 결과로부터 PVA와 PEI를 혼합하여 제조한 막에서 PVA의 함량 증가는 막의 탄성률 또한 증가시킨다는 것을

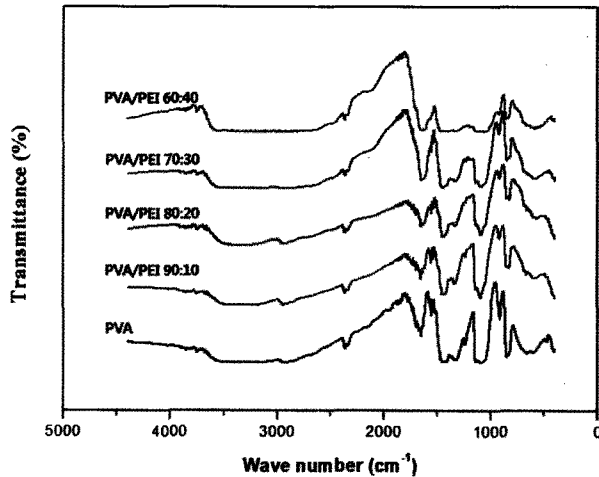


Fig. 8. FT-IR of PVA/PEI membranes.

알 수 있었다. 이러한 영향은 PEI의 함량이 높아질수록 PVA와의 상호작용이 더욱 크게 작용한다는 것을 나타낸다. 막 내에서의 고분자 사슬은 다른 고분자 사슬과의 상호작용으로 인하여 이동성을 더욱 제한하게 되며 이러한 상호작용의 결과로 PEI의 함량이 많아지면 막이 쉽게 부서지는 경향을 나타내어진다고 사료된다.

3.7. FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectrometry)

Fig. 8은 제조된 PVA/PEI 막의 FT-IR spectra 측정결과를 보여주고 있다. 실험결과 나타난 스펙트럼 중, 1,600~1,800 cm^{-1} 에서 카르보닐기(-COO)를 확인 할 수 있었으며, 3,000~3,500 cm^{-1} 구간에서는 하이드록시기(-OH)를 확인할 수 있었다. PVA에 PEI를 첨가함에 따라 1,250 cm^{-1} 와 1,660 cm^{-1} 의 구간에서 두 고분자의 상호작용으로 인한 피크의 변화를 확인 하였으며, 작용기의 결합으로 인한 NH_3^+ 의 피크는 1,470 cm^{-1} 의 구간에서 나타남을 확인하였다.

4. 결 론

Poly(vinyl alcohol)와 Poly(ethylenimine)의 혼합을 이용한 음이온 교환막의 제조와 연구를 통해 다양한 분야로의 적용을 위한 막 특성 실험을 실시하였다. 함수율, 이온전도도, 이온교환용량 실험을 통하여 PEI의 함량이 증가할수록 막 표면의 소수성화로 인한 함수율의 감소와 수분이동의 제한으로 인한 막의 이온교환용량의 감소를 확인할 수 있었으며, 이온전도도의 경우 PVA/PEI

의 함량비가 90 : 10일 때 $5.16 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 높은 값을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR spectra 측정을 통하여 PVA의 -OH 피크와 PEI의 -NH의 특성 피크를 확인하였으며 1,250 cm^{-1} 에서 두 고분자의 결합피크를 확인할 수 있었다. Modulus 측정결과 PEI의 함량이 많아짐에 따라 PVA와의 상호작용으로 인하여 막의 기계적 강도는 약해지지만 열 중량 분석을 통해 PVA 주쇄 사슬 자체가 가지는 열에 대한 안정성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 논문은 2010년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Xu, "Ion exchange membranes : State of their development and perspective", *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
2. W. Ostwald, "Elektrische eigenschaften halbdurchlassiger schei-dewande", *Z. Phys. Chem.*, **6**, 71 (1890).
3. K. H. Meyer and H. Strauss, "La permeabilite des membranes VI, sur le passage du courant electricque a travers des membranes selective", *Helv. Chim. Acta*, **23**, 795 (1940).
4. T. Horie, Y. Ishida, and H. Fujioka, "New Trends in Power Storage Systems", *NTT Building Technology Institute*, 기술보고서 (2004).
5. 황갑진, 강안수, 大矢晴彦, "레독스-흐름 2차전지에 관한 연구동향", *화학공업과 기술*, **16(5)**, 445 (1998).
6. Y. W. Lee, Y. Y. Kim, H. C. Kang, S. J. Shin, B. C. Lee, and A. S. Kang, "A Study on Ion-exchange Membranes in Redox-flow Battery (II)", *Membrane Journal*, **5(3)**, 109 (1995).
7. J. Stephens, *Fuel Cells Bulletins*, **12**, 6 (1999).
8. D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, S. W. Yoon, J. W. Rhim, and H. S. Byun, "Preparation and Characterization of PVA/PSSA-MA Electrolyte Membranes Containing Silica Compounds for Fuel Cell Application", *Membrane Journal*, **18(4)**, 336 (2008).
9. N. Lakshminarayanaiah, *Transport Phenomena in*

- Membranes, Academic Press (1969).
10. M. P. Hogarth and G. A. Hard, "Direct Methanol Fuel Cell", *Platinum Met. Rev.*, **40(4)**, 150 (1996).
 11. B. S. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **154**, 155 (1999).
 12. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee, and C. N. Jeong, "Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric atimulus", *J. App. Polym. Sci.*, **73**, 1675 (1999).
 13. R. D. Noble, *Membrane Separations Technology*, Elsevier (1995).
 14. W. S. Winston Ho, Kamalesh k. Sirkar, *Membrane Handbook* (1992).
 15. R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, John Wiley & Sons (1985).
 16. S. W. Cheon, S. H. Hong, H. S. Hwang, S. I. Jeong, and J. W. Rhim, "The Effect of PAA on the Characterization of PVA/SSA ion Exchange Membranes", *Membrane Journal*, **13(2)**, 118 (2003).
 17. P. Sinivasa Rao, B. Smitha, S. Sridhar, and A. Krishnaiah, "Effect of blending ratio on pervaporative separation of 1,4-dioxane/water mixtures through PVA-PEI membranes", *Vacuum*, **81**, 299 (2006).