

부탄올 분리용 투과증발 복합막 제조

김 현 영 · 김 성 수[†]

경희대학교 화학공학과, 지역협력연구센터
(2009년 1월 23일 접수, 2009년 2월 20일 수정, 2009년 3월 23일 채택)

Preparation of Pervaporation Composite Membranes for Butanol Separation

Hyoun Young Kim and Sung Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Regional Innovation Center, Kyung Hee University, Sochon-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received January 23, 2009, Revised February 20, 2009, Accepted March 23, 2009)

요 약: 부탄올을 투과증발 공정으로 분리하기 위하여 복합공정에 의하여 투과증발막을 제조하였다. 상업용 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 막을 plasma 처리시키거나, polysulfone, poly(ether imide) 막을 지지체로 사용하여 plasma 처리 및 PDMS 코팅의 복합공정을 적용하였다. 헥산계열과 실란계열 유기 화합물을 사용하여 PDMS막을 plasma 처리하였을 경우 막 표면의 소수성을 증가시켜서 부탄올 선택도가 12.56까지 향상되었다. 반면에 투과량은 막 표면의 소수성 증대와 free volume의 변화로 인해 $1.15 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 까지 감소되어 선택도와 반대의 성향을 나타내었다. 막의 소수성이 증가함에 따라 접촉각과 상대적 sorption 비가 증가하였고, 부탄올 선택도도 향상되었다. PDMS 코팅 용액에서 prepolymer의 함량이 높을수록 부탄올 선택도가 증가하였다. PDMS 코팅과 plasma 처리 공정의 순서에 따른 영향을 조사하였다. 부탄올과 노르말 헥산으로 plasma 처리할 경우 plasma 처리, PDMS 코팅 순으로 제조된 막의 분리 성능이 우수하였고 hexamethyldisilane과 hexamethyldisilazane을 사용한 경우에는 역순으로 제조된 막의 분리 성능이 더 우수한 것으로 나타났다.

Abstract: Pervaporation membrane for butanol separation was prepared by hybrid process. Plasma treatment of commercial poly(dimethylsiloxane) (PDMS) membrane was attempted and combination of plasma treatment and PDMS solution coating on polysulfone, poly(ether imide) supports were also performed. Plasma treatment of PDMS membrane with hexane and silane group compounds was performed to increase the hydrophobicity of the surface, which enhanced the separation factor upto 12.5 at the expense of flux decrease down to $1.15 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$. Contact angle and relative sorption ratio were also related with hydrophobicity of the membrane. Increase of PDMS prepolymer composition resulted in dense structure of coating layer with better separation factor. Effects of sequence of PDMS coating vs. plasma treatment were examined. It was found that plasma treatment with butanol and n-hexane plasma followed by PDMS coating showed better performance and vice versa for plasma treatment with hexamethyldisilane and hexamethyldisilazane.

Keywords: pervaporation, plasma treatment, PDMS, butanol separation, composite membrane

1. 서 론

석유 등 기존의 에너지원의 고갈 및 가격 불안에 따라 세계 각국은 대체 에너지 개발에 박차를 가하기 시작하였다. 그 중 최근에는 석유를 대체할 수 있는 알코올에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데 생물학적 발

효 공정을 이용하여 생산된 부탄올 수용액으로부터 부탄올을 분리·농축하는 시스템의 중요성이 강조되고 있다.

연료로서 부탄올의 물리적·화학적 특성은 에탄올에 비하여 우수하며 증기압이 낮아 연료 공급 라인에 증기막힘이 적고, 물과의 용해도가 낮으며, 발열량이 크고, 완전연소가 되므로 연소시 가솔린이나 경유보다 질소 화합물이나 황화합물 같은 공해 물질의 배출을 감소시

[†]주저자(e-mail : sungkim@khu.ac.kr)

키는 장점이 있다. 그러나 연료로 사용되기 위한 부탄올은 어느정도 이상의 농축 공정이 반드시 필요하며 이를 위한 농축 공정의 개발이 진행되고 있다[1-3].

분리 성분이 비휘발성이거나 열적으로 불안정한 혼합물, 또는 비점이 근접하거나 공비점을 갖는 혼합물의 분리에는 증류법을 적용하기 어렵다. 공비 혼합물의 경우에는 공비점 이상의 탈착 단계에서 많은 전달 저항을 받게 되고 이를 증류법으로 분리하려 할 때에는 에너지 소비가 매우 많게 된다. 또한 공비 증류에는 벤젠 등과 같은 유독성 물질이 사용되기 때문에 환경 문제가 유발될 수 있다. 이와 같이 비점이 근접한 혼합물이나 공비혼합물을 분리할 경우에 투과증발 공정을 사용하게 되면 증류법과 같이 비점의 차이를 이용하여 분리하는 것이 아니라 혼합물과 분리막 간의 용해도와 확산에 의하여 분리하기 때문에 효과적으로 분리할 수 있고, 이에 따라 에너지 소비량이 매우 적어 최대 50% 이상의 비용을 절감할 수 있으며, 유독성 물질을 사용하지 않기 때문에 환경 친화적이라 할 수 있다[4,5]. 이 밖에도 다른 분리 공정에 비해 조업이 용이하며, 투과증발 장치가 차지하는 공간이 다른 분리 공정 장치에 비해 적어 공간 활용이 용이하다는 장점 등이 있다[6,7]. 현재 투과증발법은 산업계에서 탈수 공정이나 물로부터 잔존 유기 용매 제거 등에 사용되고 있지만, 그 사용 가능성 측면에서 비추어 볼 때 비수용성 액체 혼합물의 분리(유기물/유기물 혼합물 분리)에 응용되는 것이 목표라고 할 수 있다[8-10].

이러한 유기물 분리·농축에 사용되는 막 소재로는 소수성질이 아주 강하여 높은 선택도를 가지는 동시에 화학적·열적 안정성도 만족시켜 주는 silicone 기가 함유된 고분자나 silicone 고무가 가장 널리 연구되고 있으며, polypropylene (PP), poly(1-trimethylsilylo-1-propyne) (PTMSP), polystyrene-polyfluoroalkylate copolymer 및 polyimide (PI)계 고분자 등이 막 소재로 사용되고 있다 [11-14]. 그러나, 최근에는 새로운 소재의 개발이 한계에 부딪힘에 따라 최근에는 기존 소재의 장점을 살리면서 투과증발법 특성에 따라 분리막 표면을 처리하여 활성층(active layer)을 형성시켜 주는 막 제조 기술이 연구되고 있다. 표면 처리 기술로는 plasma modification [15,16], polymer additive[17], polymer blend[18], surface grafting[19] 등 여러 가지 방법이 있는데 본 연구에서는 이 중 plasma process를 이용하였으며, 표면에 silicone 관능기를 증가시켜서 소수성을 높여주고자 polydimethylsiloxane (PDMS) 코팅 방법을 함께 병행하였다.

Plasma 중합에 의해 형성된 코팅 층은 방전 조건의 설정에 따라 화학 구조 및 물성을 적절히 조절할 수 있고, 고분자 표면과의 접착이 우수하며, pin-hole이 없는 균일 박막으로서 두께도 수십 Å에서 수 μm 까지 손쉽게 조절이 가능하므로 plasma 중합법은 각종 재료의 표면 개질 및 기능화에 매우 이상적인 공정이다[15,16,20-25]. 그리고 고분자인 silicone은 열 및 산화 안정도가 우수하며, 분자 간의 인력이 작기 때문에 낮은 온도에서도 고화되지 않는, 즉 내한성이 우수한 장점을 지니고 있다. 또한, 다른 유기 화합물에 비하여 온도 의존성이 작으며, 분자 간의 거리가 커서 기체의 투과성이 큰 점이 있다[9,26]. 이러한 여러 가지 장점 때문에 기체 분리와 투과증발 등 최근의 분리막 연구에서는 투과량과 소수성질을 증가시켜 줄 목적으로 silicone rubber를 이용하여 표면에 active layer를 형성시켜주는 연구가 활발히 이루어지고 있다[27-30].

본 연구에서는 상업용 PDMS 막을 plasma 처리에 의해 개질시킨 PDMS 복합막, 비용때 유도 상변환 공정에 의해 제조된 polysulfone막과 poly(ether imide)막의 표면을 plasma 처리 공정과 PDMS 코팅 공정의 복합 공정으로써 개질시킨 복합막을 제조하여 이를 부탄올 분리를 위한 투과증발 공정에 적용하였다. 또한, 각 공정에 의하여 제조된 투과증발막에 대한 물의 접촉각을 측정하고, 물과 부탄올 각각에 대한 상대적 sorption 실험을 하여 표면 성질을 분석한 결과와 XPS에 의한 표면 분석 결과의 상관관계를 구명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 상업용 PDMS 복합막(MTR Co.)과 polysulfone (Udel P-1700, Amoco Co.)과 poly(ether imide) (Ulterm 1000, GE plastics Co.)로 casting 하여 제조한 PSf 막 및 PEI 막을 지지체로 사용하였다. Plasma 유기화합물로는 butanol (Sigma Co.), cyclohexane (Kanto Chemical Co.), n-hexane (Duksan Pure Chemical Co.), acrylic acid (Junsei Chemical Co.), hexamethyldisilane (Sigma Co.), hexamethyldisilazane (Fluka Co.), 1,2,4,5-tetrafluorobenzene (Aldrich Chemical Co.)을 사용하였으며, PDMS 코팅에는 RTV silicone rubber (KE-1402, Shin-Etsu Silicone Co.), crosslinking agent (CAT-1402, Shin-Etsu Silicone Co.) 및 solvent로

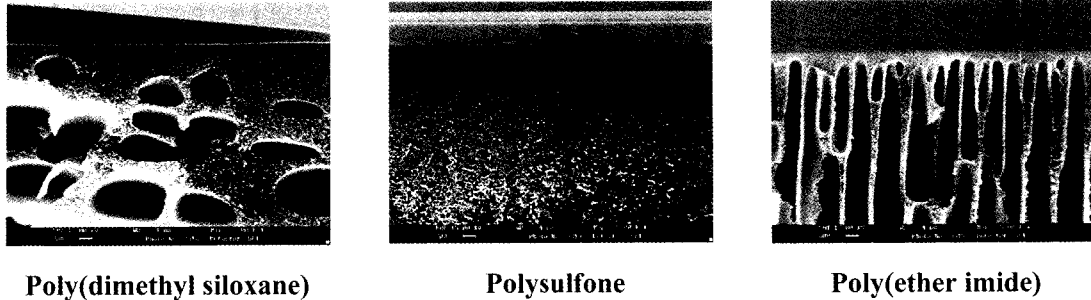


Fig. 1. Cross sectional image of each membrane.

n-hexane (Duksan Pure Chemical Co.)을 사용하였다. Feed는 butanol (Sigma Co.) 수용액을 사용하였고, feed의 butanol 농도는 생물 발효 공정에서 생산되는 3 wt%로 실험을 진행하였다.

2.2. 플라즈마 처리

표면 개질을 위한 플라즈마 장치는 내경이 190 mm, 길이가 700 mm인 tubular type pyrex 반응기에 전도율이 우수한 구리를 외부전극 형태로 설치하였다. RF power supply (RFX 600 generator, Advanced Energy Industries Co.)와 matching network를 이용하여 플라즈마 형성에 필요한 에너지를 공급하였다. 자세한 실험장치 및 방법은 선행연구에서 제시한 바와 같다[3].

2.3. PDMS 코팅 공정

PDMS 코팅 공정은 prepolymer (RTV silicone rubber), catalyst(crosslinking agent) 및 solvent를 일정 성분비로 섞은 용액을 4시간 동안 교반시켜서 균질 용액으로 만들어 준 후, n-hexane으로 전처리한 막을 60°정도로 기울인 상태에서 제조된 용액을 막 표면에 흘리는 방법에 의하여 코팅 시켜주었다. 코팅 처리된 막은 막 내부의 solvent를 완전 제거해주기 위하여 대기 중에서 24시간 동안 건조시킨 후 50°C의 oven에서 4시간 동안 건조시켜 주었다.

2.4. 투과증발 성능평가

본 실험에 사용된 투과증발 장치 및 방법은 선행연구에서 제시한 바와 같으며 투과측을 5 torr 이하로 유지하였고, 투과증발된 투과물들은 liquid N₂를 이용하여 cold trap에서 액체상태로 응축시켰다. 유효 막 면적은 12.56 cm²이며, 공급액의 유량을 36 L/hr로 일정하게 유지시켰다. 공급액으로는 3 wt% 부탄올 수용액을 사용하였고, 조압 온도는 분리 성능이 가장 우수하게 나

타난 50°C로 고정하였다. 투과량이 일정하게 유지되는 2시간 후부터 데이터를 취하여 선택도와 투과량을 계산하였다. 투과액 중의 부탄올 농도를 측정하여 선택도를 계산하기 위해 가스 크로마토그래피(5890 seriesII, Hewlett Packard Co. U.S.A)에 의해 농도를 분석하였으며, column은 porapark Q, detector로는 TCD (thermal conductivity detector), carrier gas는 헬륨을 사용하였다.

2.5. 접촉각 측정

막의 표면 성질을 알아보기 위하여 막의 표면과 물 간의 접촉각을 측정하였다. 접촉각을 측정하기 위하여 막의 표면에 6 μL의 물방울을 한번에 떨어뜨려 개질된 막의 표면과 물방울 간의 접촉각을 image analyzer로 촬영한 후 측정하였다.

2.6. 상대적 Sorption 비 계산

Plasma 처리된 막과 공급액의 구성 성분인 부탄올이나 물 간의 친화력 정도를 알아보기 위하여 막 표면에 부탄올이나 물을 접촉시켜 막에 흡수된 양을 측정함으로써 친화력 정도를 알아보았다. 막을 성능 시험 시와 같은 12.56 cm²의 크기로 자른 sample을 실험 전에 무게를 측정한 후 sorption 측정 cell에 setting한 후 막 표면을 증발하는 부탄올 및 물과 24시간 동안 접촉시켰고, 흡수된 부탄올 또는 물의 양을 측정하여 그 비율(흡수된 부탄올의 양/흡수된 물의 양)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Plasma 처리와 복합 공정에 의한 투과증발막 제조

상업용 PDMS 복합막과 solvent casting 방법으로 직접 제조한 PSf 및 PEI 지지체의 단면을 관찰한 결과 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 상업용 PDMS 막은 sponge

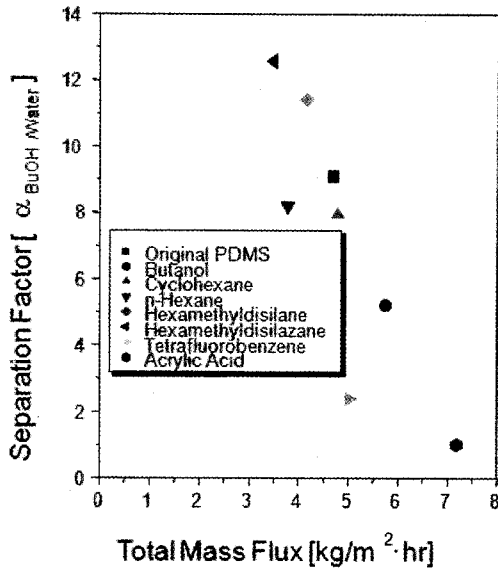


Fig. 2. Performance variation after plasma treatment with various monomers for commercial PDMS membrane.

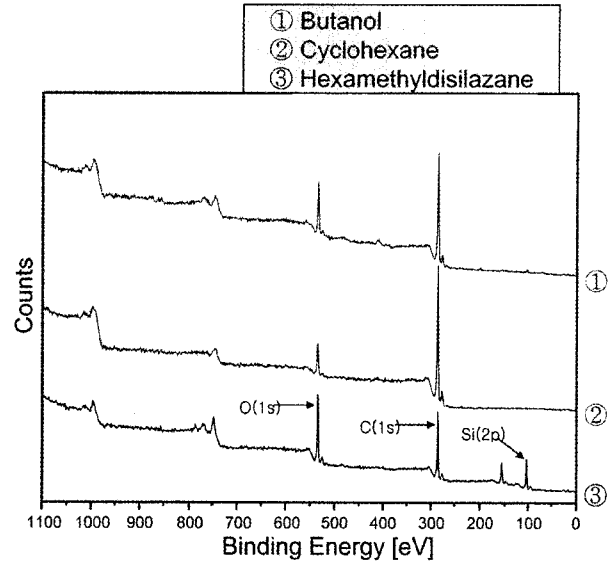


Fig. 3. XPS spectra for plasma treated PDMS membranes with various monomers.

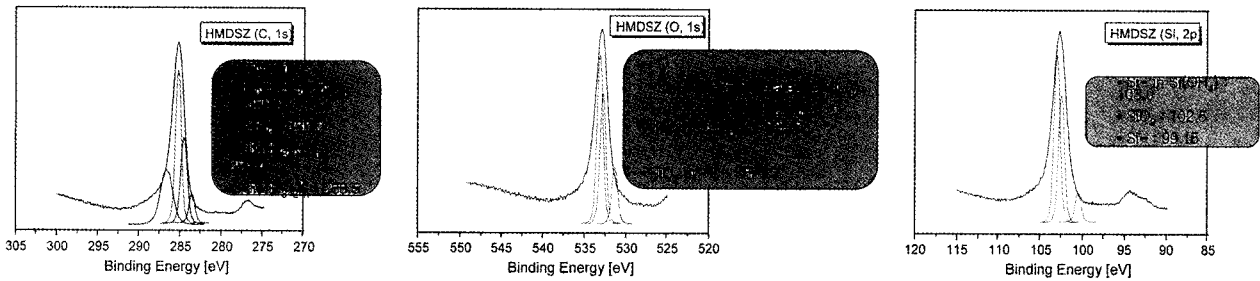


Fig. 4. Deconvoluted XPS spectra of PDMS membrane after plasma treatment with HMDSZ monomer.

구조를 이루며 내부에 타원형의 동공이 형성되었고, PSf 지지체의 경우 전체적으로 sponge 구조를 이루고 막 하부 쪽으로 갈수록 기공 크기가 점진적으로 증가하고 있다. PEI 지지체의 경우 막 최상부는 sponge 구조이고 나머지 부분에서는 finger-like 구조를 띄고 있었다. 상업용 PDMS 복합막 표면을 butanol, cyclohexane, n-hexane, acrylic acid, hexamethyldisilane, hexamethyldisilazane, 1,2,4,5-tetrafluorobenzene 등의 유기 화합물로서 플라즈마 처리하여 투과증발막을 제조하였다. PSf 및 PEI 지지체의 경우 plasma 처리 공정과 PDMS 코팅 공정의 복합 공정으로 개설시킴으로써 투과증발 복합막을 제조하였다. 플라즈마 조건으로는 Yasuda에 의해 제안된 $(W/FM)t$ 의 변수를 변화시켜가며[20] 기초 실험을 실시하여 각각의 유기화합물마다 적절한 조건을 선정하였다. 제조한 막의 표면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과 각 공정에 의해 처리하기 전의 막 표면이

dense하여 개설 후에 외관 상으로 큰 차이점을 발견할 수 없었다.

3.2. 투과증발막의 성능 평가

3.2.1. 상업용 PDMS 막의 plasma 처리 결과

상업용 PDMS 막을 plasma 처리하여 제조한 복합막의 분리 성능을 Fig. 2에 나타내었다. 유기 화합물 중에서 hexane 계 및 silane 계 유기 화합물로 plasma 처리한 막의 분리 성능이 비교적 우수하였고, 특히 hexamethyldisilane과 hexamethyldisilazane으로 처리한 막의 경우에 가장 좋은 성능을 나타냈으며, 1,2,4,5-tetrafluorobenzene, butanol, acrylic acid로 plasma 처리한 막은 낮은 분리 특성을 나타냈다. 이러한 결과는 Figs. 3과 4의 XPS 분석 결과에서 볼 수 있듯이 hexamethyldisilazane 같은 silane 계열 유기 화합물로서 처리한 경우 지지체의 표면에 silicone 관능기를 증가시켜 소수 성질이 증

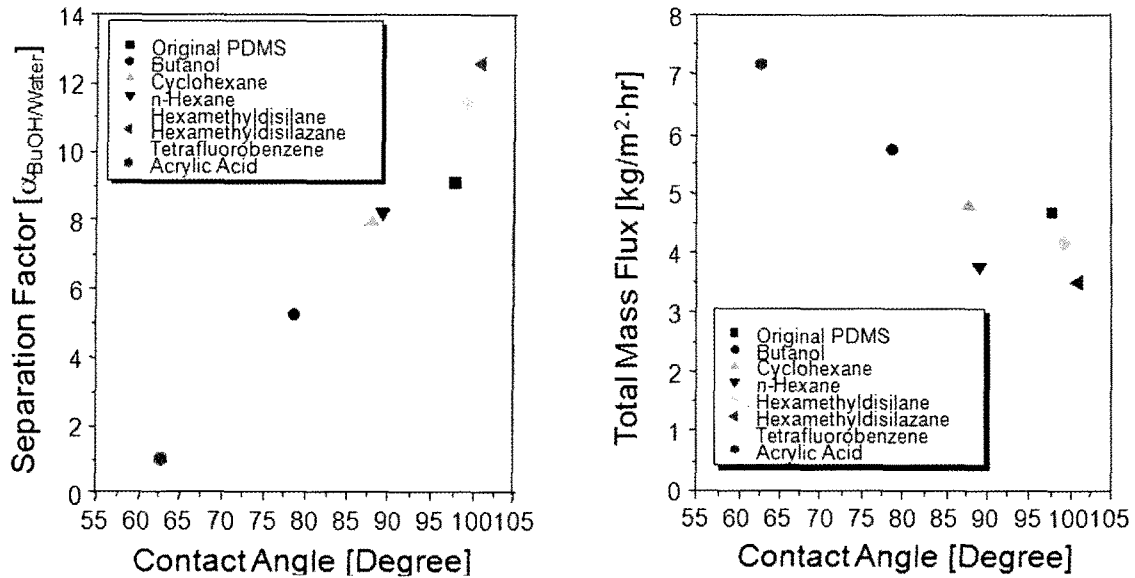


Fig. 5. Effects of contact angle on performance of plasma treated PDMS membrane.

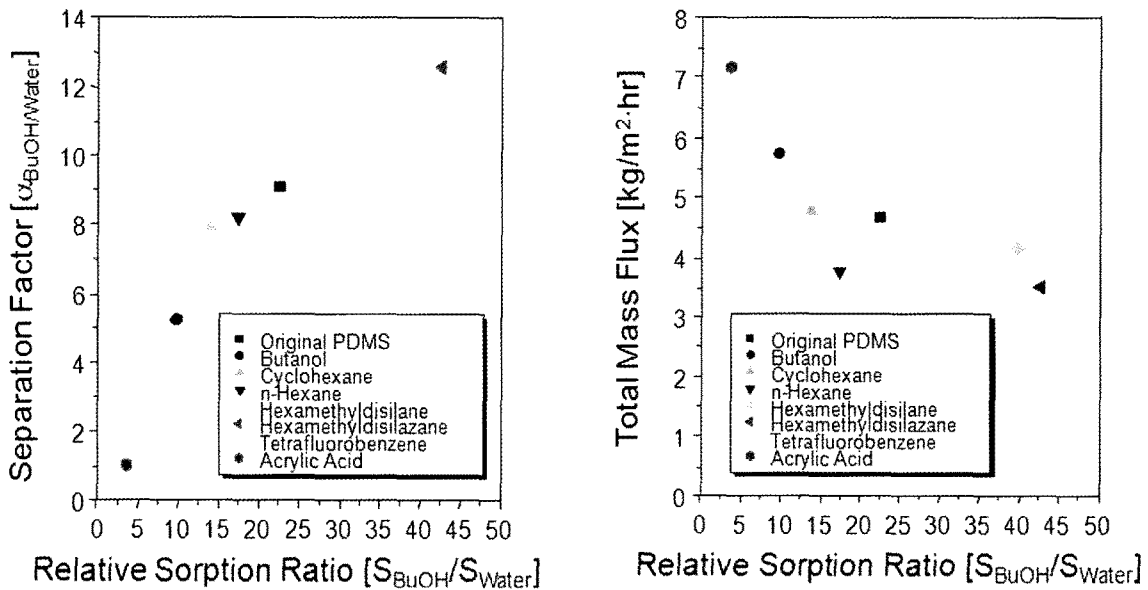


Fig. 6. Effects of relative sorption on performance of plasma treated PDMS membrane.

가되었기 때문이고, 다른 유기 화합물에 의해 플라즈마 처리하였을 때에는 코팅 층이 막 표면을 덮게 되어 분리 성능이 저하된 것으로 판단된다.

상업용 PDMS 막의 경우에 plasma 처리 전의 접촉각이 90° 이상으로 나타나 소수성이 큰 막임을 알 수 있었고, hexamethyldisilane과 hexamethyldisilazane으로 처리한 막은 표면에 silicone을 함유한 작용기의 증가로 인해 소수성이 더욱 증가함에 따라 접촉각이 증가함을 볼 수 있었으며, 그에 따라 butanol에 대한 선택도도 증

가하는 경향을 나타내었으나 표면의 강한 소수 성질로 인해 상대적으로 다른 막들에 비해 투과량은 떨어지는 것으로 나타났다. 반면 silicone을 포함하지 않는 다른 물질들로 처리하였을 경우 접촉각이 감소하는 경향을 보였으며 Fig. 5에 나타난 바와 같이 선택도는 감소하였고 투과 flux는 증가하였다. 소수성의 증가는 water에 대한 butanol의 상대 sorption 비를 증가시켰고 이는 선택도의 추세와 일치한다. 반면 Fig. 6에 나타난 바와 같이 상대 sorption 비의 증가는 투과 flux의 감소를 초래

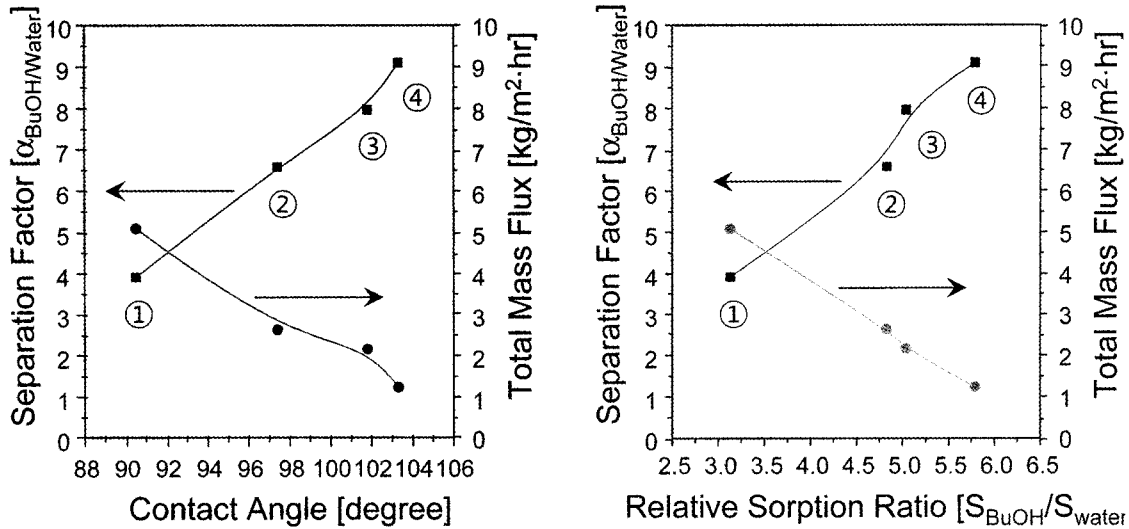


Fig. 7. Performance variation after PDMS coating on PSf support (PDMS prepolymer/Catalyst/Solvent (wt%) = ① 5.0/0.5/94.5, ② 7.0/0.7/92.3, ③ 10.0/1.0/89.0, ④ 15.0/1.5/83.5).

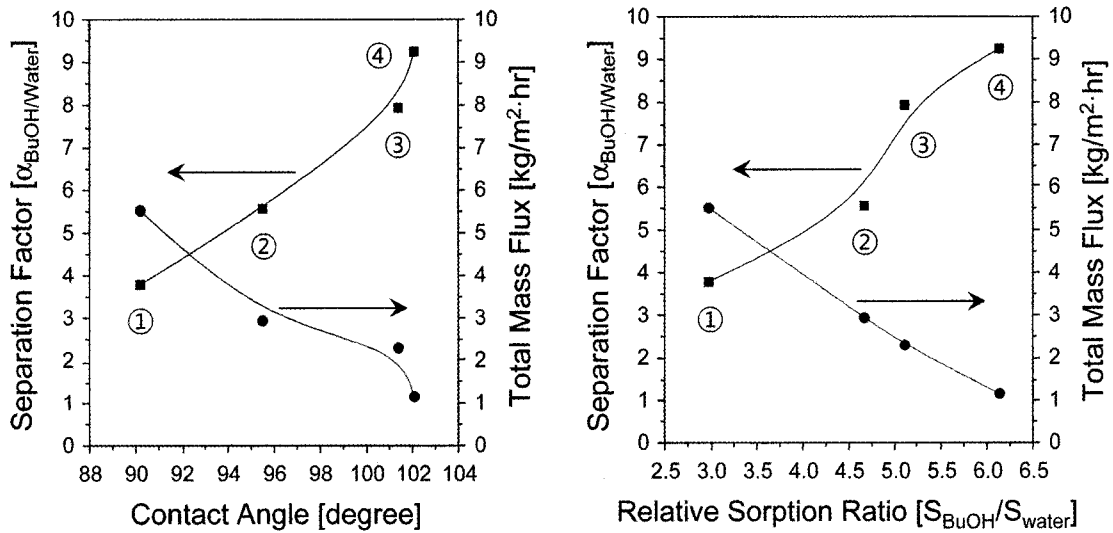


Fig. 8. Performance variation after PDMS coating on PEI support (PDMS prepolymer/Catalyst/Solvent (wt%) = ① 5.0/0.5/94.5, ② 7.0/0.7/92.3, ③ 10.0/1.0/89.0, ④ 15.0/1.5/83.5).

하였다.

3.2.2. PDMS 코팅 공정에 의해 제조된 투과증발막의 분리 성능

PSf 막과 PEI 막을 지지체로 사용하여 PDMS 코팅 공정에 의해 제조한 복합막의 분리 성능 결과를 Figs. 7 과 8에 나타내었다. 지지체가 달라도 거의 동일한 성능을 나타내고 있어서 분리 성능은 지지체의 종류에 거의 영향을 받지 않고, 전적으로 코팅 용액의 조성에만 영향을 받은 것으로 확인하였다. 코팅 용액에서 prepolymer의

농도가 높아짐에 따라 분리 성능도 및 상대 sorption 비가 향상됨을 볼 수 있었다. PDMS 코팅 용액 내의 prepolymer 농도가 높아짐에 따라 코팅된 막 표면에서 silicone 관능기가 증가하고, 그에 따라 막 표면의 소수성이 증가하여 부탄올의 선택도가 증가하는 것으로 판단된다. Prepolymer의 양이 증가함에 따라 소수성이 증가하므로 접촉각은 증가하였고 flux는 감소하는 결과를 보였다. 복합 공정 중 PDMS 코팅 용액의 조성에서 prepolymer와 solvent의 비율은 문헌 값과 실험 결과에 따라 10 : 1이 가장 적절하였으며, 분리 성능이

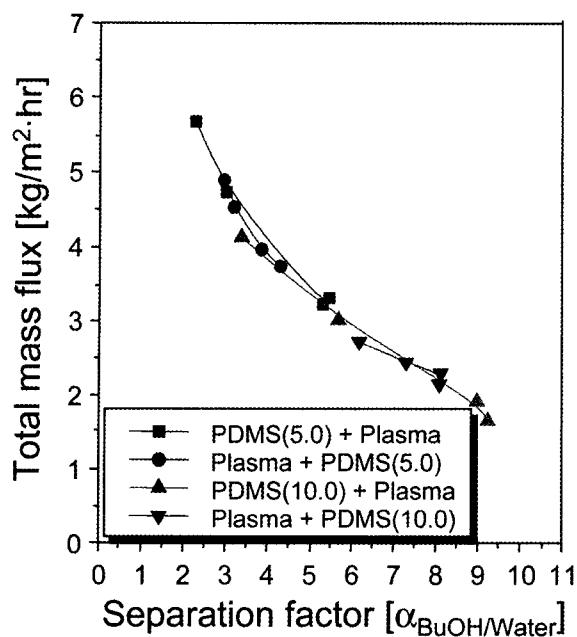


Fig. 9. Performance variation depending on sequence of PDMS coating vs plasma treatment for PSf support (PDMS prepolymer/Catalyst/Solvent = 5.0/0.5/94.5 and 10.0/1.0/89.0, plasma monomer : butanol, n-hexane, hexamethyldisilane, hexamethyldisilazane).

우수하면서 투과량이 상대적으로 많은 조성인 10.0/1.0/89.0 (prepolymer/catalyst/ solvent)과 분리 성능은 낮지만 투과량이 우수한 5.0/0.5/ 94.5의 두 가지 조성으로 향후 복합공정에서의 막을 제조하였다.

3.3 Plasma 처리 및 PDMS 코팅의 적용 순서에 의한 영향

Plasma 처리와 PDMS 코팅의 복합공정에서 단위 공정의 순서에 따른 성능변화를 조사하였다. Figs. 9, 10에 나타낸 바와 같이 PSf와 PEI support 모두가 선택도 및 투과 flux에서 큰 차이를 보이지 않았다. PDMS 코팅 용액의 농도가 증가함에 따라 코팅 층이 치밀하게 되고 선택도는 증가하는 반면 투과 flux는 감소하였다. Plasma monomer로서 butanol과 n-hexane을 사용한 경우 plasma 처리를 먼저한 뒤 PDMS 코팅 처리를 하였을 경우가 그 역순의 공정보다 우수한 성능을 나타내었다. Plasma 처리를 나중에 해 준 경우에는 PDMS 코팅된 막 표면에 silicone보다 소수성이 떨어지는 원소를 먼저 결합시켜 줌으로써 PDMS 코팅 처리를 나중에 해 준 경우보다 상대적으로 소수 성질이 저하되어 투과량은 증가하였지만 분리 효율은 떨어진 것으로 판단된다.

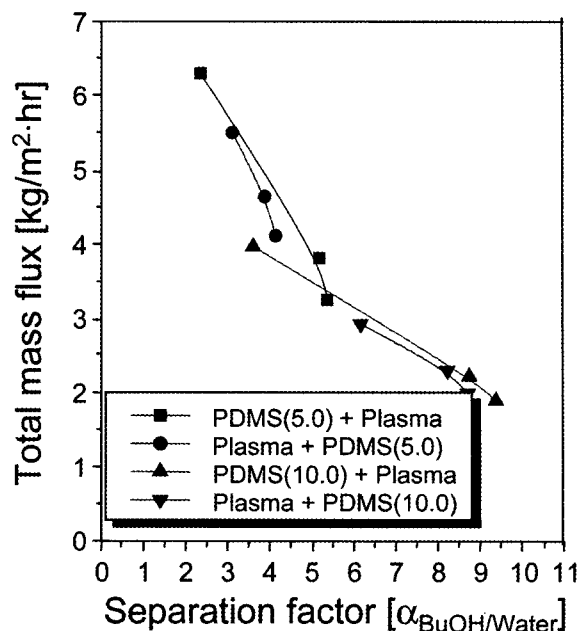


Fig. 10. Performance variation depending on sequence of PDMS coating vs plasma treatment for PEI support (PDMS prepolymer/Catalyst/Solvent = 5.0/0.5/94.5 and 10.0/1.0/89.0, plasma monomer : butanol, n-hexane, hexamethyldisilane, hexamethyldisilazane).

Plasma monomer로서 hexamethyldisilane과 hexamethyldisilazane을 사용한 경우에는 PDMS 코팅 처리를 먼저한 후에 plasma 처리해 준 막의 분리 성능이 더 우수하였다. 이는 막 표면을 분석한 결과 막 표면에 silicone보다 소수성이 떨어지는 원소를 결합시킴으로써 소수 성질이 저하되었고, 표면에 silicone 원소의 함유율을 증가시켜 소수 성질이 증가하기 때문에 투과량은 낮아지지만 분리 효율은 증대된 것으로 판단된다.

4. 결 론

PDMS, PSf, PEI 막을 plasma 처리 공정과 PDMS 코팅 공정의 복합 공정에 의해 표면 처리함으로써 투과증발 복합막을 제조하여 부탄올의 분리 성능을 향상시켰다. Plasma 단일 공정에 PDMS 코팅 공정이 추가됨으로써 표면에 silicone의 함유율이 높아져서 상대적으로 소수성이 향상되었기 때문이다. Hexane 계열 및 silane 계열 유기 화합물로 plasma 처리한 경우 막의 분리 성능이 비교적 우수하였고, butanol, 1,2,4,5-tetrafluorobenzene, acrylic acid로 plasma 처리한 막은 낮은 분리 특성을 나타냈다. Plasma 처리 시 막 표면에 새로운 관

능기를 형성하여 표면의 silicone 함유율을 높여주었기 때문이다. 여러 가지 분리막 소재 중 소수성이 큰 물질로 된 막은 박막 활성층을 형성하므로 휘발성 유기물에 대한 분리 성능과 투과량을 증가시켰고, 상대적으로 친수성을 지닌 막은 막 표면에 비교적 두꺼운 활성층의 형성으로 소수성을 증가시켜 투과량은 낮지만 우수한 분리 성능을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 경희대학교 지역혁신센터(RIC-CAMID)와 경기지역협력연구센터(GRRC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. Roizard, R. Clément, P. Lochon, J. Kerres, and G. Eigenberger, "Synthesis, characterization and transport properties of a new siloxane-phosphazene copolymer. Extraction of n-butanol from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **113**, 151 (1996).
2. N. Qureshi and H. P. Blaschek, "Butanol recovery from model solution/fermentation broth by pervaporation: evaluation of membrane performance", *Biomass and Bioenergy*, **17**, 175 (1999).
3. H. Y. Kim, K. T. Lim, and S. S. Kim, "Butanol separation/concentration by plasma treated pervaporation membrane", *Membrane Journal*, **10**, 198 (2000).
4. B. A. Wolf, "Polymer-Solvent Interaction Parameters" in *Polymer Handbook*, 2nd ed., J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, Editors, John Wiley, New York, chapter 4, (1975).
5. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 75-77, 325-339 (1996).
6. H. L. Fleming and C. Stewart Slater, "Pervaporation", in *Membrane Handbook*, W. S. Winston Ho and Kamalesh K. Sirkar, Editors, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 132~159 (1992).
7. R. Y. M. Huang, *et al.*, "Pervaporation Membrane Separation Process", *Elsevier Sci. Publishers B. V.*, Amsterdam (1991).
8. J. W. Rhim, C. K. Yeom, and S. W. Kim, "Modification of poly (vinyl alcohol) membranes using sulfosuccinic acid and its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717 (1998).
9. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-Methanol mixtures using crosslinked PVA membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699~1707 (2000).
10. J. W. Rhim *et al.*, "Surface modification of PVA membranes using surface modifying macromolecules and their application to pervaporation separation", *Membrane Journal*, **18**, 206 (2008).
11. Y. K. Hong and W. H. Hong, "Influence of ceramic support on pervaporation characteristics of IPA/water mixtures using PDMS/ceramic composite membrane", *J. Membr. Sci.*, **159**, 29 (1999).
12. H. J. Kim, Y. S. Song, and B. R. Min, "The study on the Recovery of Volatile Organic Components by Pervaporation", *Membrane Journal*, **9(1)**, 51 (1999).
13. I. Blume, J. G. Wijmans, and R. W. Baker, "The separation of dissolved organics from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **49**, 253 (1990).
14. T. Urugami, T. Doi, and T. Miyata, "Control of permselectivity with surface modifications of poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **19**, 405 (1999).
15. H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, and K.-I. Okamoto, "Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes", *J. Membr. Sci.*, **154**, 221 (1999).
16. M.-Y. Teng, K.-R. Lee, D.-J. Liaw, Y.-S. Lin, and J.-Y. Lai, "Plasma deposition of acrylamide onto novel aromatic polyamide membrane for pervaporation", *Euro. Poly. J.*, **36**, 663 (2000).
17. B. K. Dutta and S. K. Sikdar, "Separation of volatile organic compounds from aqueous solutions by pervaporation using S--B--S block copolymer membranes", *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1709 (1999).
18. I. J. Ball, S.-C. Huang, R. A. Wolf, J. Y. Shimano,

- and R. B. Kaner, "Pervaporation studies with polyaniline membranes and blends", *J. Membr. Sci.*, **174**, 161 (2000).
19. G. Geuskens, A. Etoc, and P. D. Michele, "Surface modification of polymers VII.: Photochemical grafting of acrylamide and N-isopropylacrylamide onto polyethylene initiated by anthraquinone-2-sulfonate adsorbed at the surface of the polymer", *Euro. Poly. J.*, **36**, 265 (2000).
 20. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press Inc., London (1985).
 21. C. M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", pp. 1-3, 193, 225-254, 265, Hanser/Gardner Publications Inc. (1994).
 22. H. Matsuyama, A. Kariya, and M. Teramoto, "Characteristics of Plasma-Polymerized Membrane from Octamethyltrisiloxane and Its Application to the Pervaporation of Ethanol-Water Mixture", *J. Membr. Sci.*, **88**, 85 (1994).
 23. D. S. Wavhai and E. R. Fisher, "Hydrophilic modification of PES membrane by low temperature plasma-induced graft polymerization", *J. Membr. Sci.*, **209**, 255 (2002)
 24. C. T. Wright and D. R. Paul, "Gas sorption and transport in UV-irradiated polyarylate copolymers based on tetramethyl bisphenol-A and dihydroxybenzophenone", *J. Membr. Sci.*, **124**, 161 (1997).
 25. O. Gorbig, S. Nehlsen, and J. Muller, "Hydrophobic properties of plasma polymerized thin film gas selective membranes", *J. Membr. Sci.*, **138**, 115 (1998).
 26. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", *John Wiley*, New York, p. 479 (1985).
 27. A. Yamasaki, R. K. Tyagi, A. E. Fouda, T. Matsuura, and K. Jonasson, "Effect of gelation conditions on gas separation performance for asymmetric polysulfone membranes", *J. Membr. Sci.*, **123**, 89 (1997).
 28. H. Ettouney and U. Majeed, "Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition", *J. Membr. Sci.*, **135**, 251 (1997).
 29. I. F. J. Vankelecom, B. Moermans, G. Verschueren, and P. A. Jacobs, "Intrusion of PDMS top layers in porous supports", *J. Membr. Sci.*, **158**, 289 (1999).
 30. H. Yang, Q. Trong Nguyen, Y. Ding, Y. C. Long, and Z. Ping, "Investigation of poly(dimethyl siloxane) (PDMS)-solvent interactions by DSC", *J. Membr. Sci.*, **164**, 37 (2000).