

중공사형 분리막

김 재 진* · 이 순 홍*

서 론

최근 중공사막 제조기술의 급속한 진보발전으로 각종의 고분자소재로부터 다양한 분리기능을 갖는 중공사막이 제조되고 있고 중공사막 모듈도 광범위하게 이용되고 있다.^{1,2}

중공사는 원래 섬유공업분야에서 섬유의 벌크성을 높이고 중량을 가볍게 하기 위해 개발된 기술인데 선택투과막 제조에 응용한 것이다. 중공사막은 막소재를 중공섬유상으로 성형하여 다관식 열교환기와 같은 구조로 장치화하여 역삼투, 한외여과 또는 의료용, 기체분리조작에 실용화되고 있다.^{3,4} 특히 인공신장 분야의 발전이 두드러지고,⁵ 다른 분야에서도 새로운 기능을 부여한 중공사막과 새로운 용도의 연구개발이 활발히 행해지고 있다.

중공사막의 필요조건으로서는

- 투과성이 크고 용질의 선택적 분리능이 우수할 것.
- 중공사의 내외경이 균일하여 막두께가 일정할 것.
- 중공사의 끊어진 곳이나 틈새가 없을 것.
- 건조, 습윤시의 팽윤, 수축도가 작을 것
- 습윤시의 강도가 클 것.

모듈화할 때 밀봉부분의 접착성이 좋을 것, 등이 있다.

중공사형 분리막의 장점은 조작시에 소비에너지가 적다는 막분리조작의 일반적 장점외에도 단위용적당의 막면적이 넓고 고효율이므로 모듈의 소형화가 가능하다는 것이다. 단위용적당의 막면적은 관형, 나선형이 각각 100, 300 ft²/ft³ 정도인데 비해 중공사형은 5,000 ft²/ft³ 정도이다. 또 중공사형 막 자체가 내압성이 우수한 형태이므로 지지대가 비교적 용이하다는 장점이 있다. 그러나 역삼투용 중공사와 같이 내경이 작은 경우에는 내부의 유동저항이 큰것, 밀봉, 막의 오염과 세정성 등의 문제가 있고 방사 및 장치화에는 고도의 기술이 필요하고 막분리장치외 구조와 다수의 중공사를 다발형태로 장치화하는 기술 등에 많은 어려움을 안고 있다. 그러나 중공사형 막은 많은 장점을 갖고 있어 다양한 소재와 방사방법이 활발히 연구되어지고 있으므로 중공사막 연구와 기술개발의 최근상황 및 용도에 대해 간단히 소개하고자 한다.

제조방법

중공사막은 인공신장이나 해수 담수화장치 또

Hollow Fiber Membranes

*한국과학기술원 고분자화학연구실(Jae-Jin Kim and Soon-Hong Lee, Polymer Chemistry Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

는 초순수제조장치 등에 폭 넓게 사용되고 그 방사기술은 부분적으로는 상식화되어 있다.

중공사막은 일반적으로 직경 수십 μm 내지 수 mm의 튜브형의 진원으로 찌그러짐이 없어야 하며 사용조건이나 목적 등에 따라 직경 및 막두께를 결정한다. 일반적으로 역삼투 및 가스분리용으로는 외경 50~90 μm , 인공신장 등에는 200~350 μm , 한외여과용으로는 1~3mm의 것이 사용된다. 중공사의 분리기능은 중공사 벽부의 미세구조에 크게 좌우된다. 그 미세구조는 방사원액의 조성 과 중공사 형성과정의 응고기구에 의해 제어된다. 그 때문에 방사원액에는 무기염을 비롯하여 빈용매, 비용매, 수용성 유기성분 등이 첨가된다.

중공사막은 보통 용융방사법, 건식방사법, 습식 방사법, 건습식방사법 등의 방법으로 방사시킨다. 용융방사법 및 건식방사법의 경우에는 치밀하고 균일한 구조의 중공사막이 얻어지고 습식방사법 및 건습식방사법으로는 표면층(활성층)과 다공층(지지층)으로 이루어지는 비대칭구조의 중공사막을 얻을 수 있다. 중공사막의 소재, 성능, 용도에 따라 조금씩 다르지만 증발과정과 응고과정을 갖는 건습식방사법에 의한 비대칭구조의 중공사막

의 제조가 현재 널리 쓰이고 있다.⁶

건습식법에 의한 중공사막 방사시스템의 대략도는 Fig. 1과 같다.

중공사막 방사 of 중요한 요소는 방사노즐과 방사노즐을 통해 나온 액체상태의 중공사막이 고체 구조(겔상 막구조)로 변화하는 과정의 기술 및 중공사막의 중공부에 기체나 액체를 주입하는 방법 등이다.

노즐은 일반적으로 Fig. 2와 같은 구조로 되어 있으며 Fig. 3과 같은 구조의 복합중공사막을 제조하는 데 쓰이는 노즐도 있다.

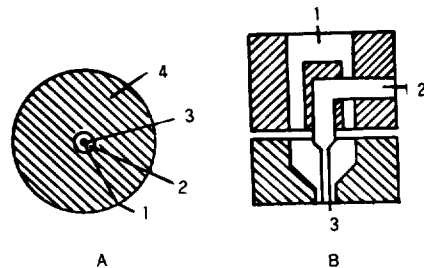


Fig. 2. Schematic diagram of tube-in-orifice spinneret.
A. Bottom : 1. coagulating fluid : 2. spinning solution : 3. inner tube : 4. spinneret body.
B. Section : 1. spinning solution entry : 2. coagulating fluid entry : 3. tube-in-orifice.

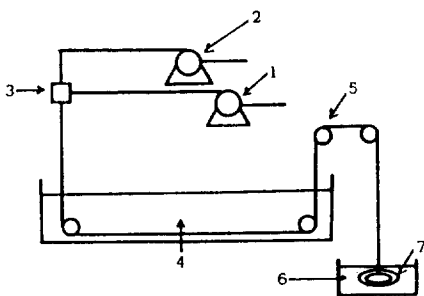


Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning.
1. Metering gear pump (Polymer dope)
2. Metering gear pump (Internal coagulant)
3. Double needle spinneret
4. Coagulation bath
5. Take up roller
6. Flushing bath
7. Hollow fiber loop

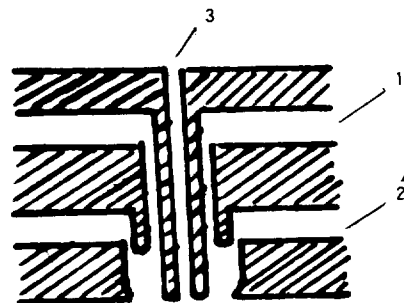


Fig. 3. Double tube-in-orifice spinneret.
1. first dope (inner layer),
2. second dope (outer layer),
3. bore fluid.

중공사막의 방사에 영향을 미치는 조건으로서 는 방사용액의 조성 및 점도, 내부응고제의 조성, 유속, 온도 압력과 외부응고제의 조성, 온도, 방사 높이, 실내습도, 실내온도, 방사속도 및 권취속도 등이 있다.⁶ 이처럼 중공사막의 방사에는 수 많은 인자들이 복합적으로 관여하므로 기술공개가 극 히 제한되어 있어 자체적 기술축적이 요구된다.

기존의 문헌이나 특허상의 중공사막의 제조방 법과 대상소재를 분류, 정리하여 Table 1에 나타 냈다.

기능 및 용도

중공사막은 역삼투, 기체분리, 액체분리, 투과 증발, 한외여과, 투석, 전기투석, 정밀여과에 이 르기까지 모든 투과형식의 분리막에 실용화 또는 개발되고 있다. 중공사막 제조기술의 발전은 각 종 분야에 있어서 중공사막의 이용법을 확대시켰 다. 기능 및 용도에 따른 현황을 간단히 소개하

고자 한다.

한외여과용 및 의료용 중공사막

한외여과용 중공사막은 내경 0.5~1.5mm 정도의 비교적 큰 중공사의 내면 또는 내외면 양측에 두 겹 0.1~1 μ m 정도의 활성막면을 갖게 하고 다른 부분은 활성막 면보다 훨씬 큰 기공크기를 갖는 다공성 지지층으로 되어 있다.

미국의 Amicon 사는 세계에서 가장 먼저 한외 여과용 중공사막을 시판하였으며(Fig.4), 일본에 서는 Asahi 화성이 현재 자체 개발품을 시스템화 하여 시판하고 있다⁷(Fig.5).

한외여과용 중공사막의 가장 중요한 용도는 인 공신장 즉 혈액투석이다.^{8,9} 혈액투석은 생체의 신진대사 물질을 투석으로 체외에 제거하여 투석 액으로 전해질 평형을 조정하는 것 만이 아니고 한외여과로 물도 제거할 수 있다. 즉 한외여과와 투석의 2가지 조작을 동시에 행하는 것이다. 따 라서 용질의 막투과성과 한외여과속도와의 일정 한 균형이 필요하다. 종래의 셀룰로오스계 중공

Table 1. Hollow Fiber Membrane Production Method and Materials.

Nozzle type		Tube - in - orifice			Separate slit	Common
Spinning method	Hollow method	Natural suction	Forced injection		Connection	Foaming
			Gas	Liquid		
Melt spinning	Melt	PP	Nylon 66 Polyester Polyvinylidene fluoride	—	Polyester Polycarbonate, PE, PP(heat treatment / stretching)	—
	Platicizer	—	Cellulose acetate (CA), Nylon 6 Ethyl cellulose	—	—	—
Solution spinning	Drv	—	—	CA	CA	—
	Dry-wet	—	Aromatic polyamide PMMA, Polysulfone	PAN, PVC, PVDC, CA, Polybenzimidazole, Polysulfone, PMMA, Polv acrylic acid	CA	—
	Wet	—	PVA	PVA, PAN, Collagen, CA, Viscose rayon	—	PVA

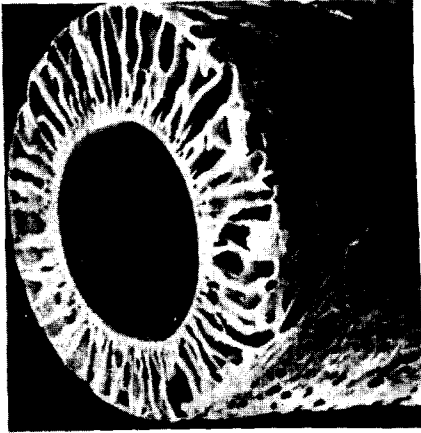


Fig. 4. Electron micrograph (200X) of Amicon's Diaflo hollow fiber. Ultrafiltration "skin" faces fiber lumen (internal channel.) Cylindrical substructure opens progressively outward.

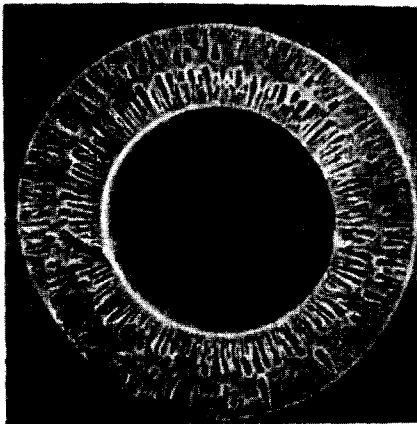


Fig. 5. Double skin ultrafiltration hollow fiber membrane. (Asahi Chemical. I. D=0.8 mm)

사막의 경우에는 물을 제거하는 성능이 부족하고 분자량 수백~수천 범위의 중분자물질의 제거성이 떨어진다고 하는 문제점이 지적되고 있다. 이 같은 점을 개선하는 막소재의 연구결과 중공사막으로 실용화 또는 연구되는 것은 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스ulfon, 폴리아미드계, 폴리프로필렌 등이 있다. 또 폴리올레핀을 가교시켜 내열성 및 친수성을 갖는 한외여과용 다공성 중공사막을

Table 2. Examples of Hollow Fiber Membrane Modules for Ultrafiltration.

Manufacturer	Polymer	Water flux ($\text{m}^3 / \text{m}^2 \text{ day.atm}$)	Cut-off M.W. ($\times 10^3$)
Amicon, Romicon	PS, Dynel	1~6	1~100
Asahi Chemical	PAN, PS	1~7	3~50
Berghof, Nuclepore	PA	0.25~6	2~50
Nitto Denko	PA	5~12	10~50

만드는 연구도 있다.¹⁰ 한외여과용 중공사막 모듈의 예를 Table 2에 나타냈다.

이 밖에 활성탄을 내부에 충전한 중공사막 흡착형 인공신장에 응용한 예도 있고 중공사막의 내부에 약물을 충전하여 투과속도를 서방화시켜 호르몬이나 항생물질, 고가의 농약에도 실용화한 예가 있다. 혈장분리용으로는 셀룰로오스 아세테이트,¹¹ 폴리프로펜 중공사막,^{12,13} 폴리에틸렌, 폴리메틸펜텐, 테트라플루오르에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴 플로라이드 등¹⁴이 있다. 인공폐에 사용할 고산소투과성의 중공사막도 개발되고 있다. 예를 들면 폴리프로필렌을 실리콘 처리하여 인공폐로 쓰고자 하는 연구가 있다.¹⁵

Table 3에는 의료용 중공사막 모듈을 일람하여 나타냈다.

역삼투용 중공사막

역삼투막 분리분야는 기술적으로나 시장성으로도 착실히 크게 발전하고 있다. 1972년 Cohen이 셀룰로오스 아세테이트 역삼투용 중공사막을 제조하여 염배제율 96.1%, 투수속도 $0.019 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ day}$ 의 성능을 갖는다고 보고한 이래 해수의 1단처리에 의한 담수화를 목표로 연구개발이 진행되어 왔다. Dow Chem.은 셀룰로오스 트리아세테이트로 외경 $90 \mu\text{m}$, 내경 $40 \mu\text{m}$ 의 1단 해수담수화용 중공사막을 개발하여 염배제율 98.7%, 조수량 $9.5 \text{ m}^3 / \text{day}$ 의 성능을 갖게 하였다. 같은 재료에 만든 Toyobo사의 중공사막은 외경 $165 \mu\text{m}$ 내경이 $70 \mu\text{m}$ 이고 염배제율 99.7%, 투수속도 $0.05 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \text{ day}$ 의 고탈염 성능을 나타냈다. 한편 해수의

1단처리에 의한 담수화분야의 개척자인¹⁶ Du Pont은 건·습식 방사법으로 방향족폴리아미드 중공사로 만족할만한 결과를 얻고 있다.

역삼투용 중공사의 소재로 많이 쓰이는 폴리아미드류에는 폴리피페라진아미드, 가교화 폴리아미드, N-3-옥소하이드로 카본이 치환된 아크릴아

Table 3. Hollow Fiber Membrane Modules for Medical Purpose.

Manufacturer	Commercial name	Applications*	Membrane materials
Amicon	Diafilter	HD, HF	PSF
Asahi medical	AM-1.0, 2.0	HD	Cuprophane
	PAN-15	HF	PAN
	Plasmafro AP-06M, 0.5H	PS	CA
Bentley	-	BO	PSF
	SD-1	HD	Cuprophane
Berghoff	BOS, CM	BO	PP
	-	HF	Polyamide
Cobe	HF-130	HD	Cuprophane
Cordis-Dow	Duo-Flux C-DAK	HD	Cellulose
ENKA	1.3, 2.5	HD, HF	Cuprophane
	-	PS	PP
Extra-Coporeal	Tri EX-1	HD	Cuprophane
Kuraray	KF-101	HD	EVA
	KF-1N, 11N	HD	Cellulose
	Plasmacure SA, SB, SC	PS	PVA
Sartorius	Hemofilter	HD, HF	CTA
	-	PS	CA
Senko medical Co.	-	PS	PE
Sumitomo	-	PS	PSF
Teijin	TF-15	HD	Cellulose
	-	PS	CA / acryl
Terumo	Clearance TH-15	HD	Cuprophane
	-	PS	CA
	Capiex II	BO	PP
Toray	Filtryzer B-2	HD	PMMA
	Filtryzer B-1	HF	PMMA
	Plasmax PS-05	PS	PMMA
Travenol	CF-1,500	HD	Cuprophane
Bard	HF-4,000	BO	-
Mera	Merasilox HSO	BO	Silicone

*HD : hemodialysis, HF : Hemofiltration,
PS : plasma separation, BO : blood oxygenation.

미드, 개질나일론, 산이 가교된 나일론, 산이나 유방향성염으로 처리한 나일론 등이 있다. 또 질소함유 폴리머류에는 에폭시드 고분자, 질소가 결합된 방향족 고분자, 뜨거운 유기액체로 열처리한 폴리벤즈이미다졸, 폴리옥시디아졸, 폴리이미드 등이 있다.

역삼투용 중공사에는 염배제율과 투수성의 향상 외에 내압성, 내약품성 등 내구성의 개선을 위해 복합막 구조를 채택한 것이 있는데 이것은 내압강도가 우수한 다공질 한외여과용 중공사의 표면에 선택성이 높은 초박막층을 코팅한 것이다. 복합막형 중공사는 선택투과성의 개선뿐만 아니라 중공사 내경이 100~375 μ m, 외경 250~675 μ m 정도로 확대되어 중공사 내부의 유동저항이 감소된다.

지지체 중공사막 소재로는 폴리술폰, 폴리비닐 클로라이드, 셀룰로오스 아세테이트를, 초박막층에는 플란계 수지, ZrO-폴리아크릴산, 셀룰로오스 아세테이트 등을 사용한다. 폴리술폰과 플란계 수지의 복합막형 중공사는 해수에 대해 염배제율 99.0%, 투수속도 0.17m³/m²day 정도이다.

현재 역삼투용 중공사막 모듈은 Du Pont의 상품명 B-9, B-10이 세계적으로 3,000기 이상이 플랜트로 가동되고 있다. 그 밖의 메이커와 모듈 사양을 Table 4에 나타냈다.

기체분리용 중공사막

기체분리용 중공사막의 응용분야는 천연가스로부터 헬륨분리, 수소의 분리 및 회수,¹⁷ 공기로 부터 산소부화공기의 제조, 질소분리,¹⁸ 브롬 회

Table 4. Hollow Fiber Membrane Modules for Reverse Osmosis.

Manufacturer	Commercial name	Membrane materials	Si
Dow Chemical	Dowex 4K, 20K	CA	6 $\frac{1}{2}$ inch
Du Pont	B-9, -10	Aromatic polyamide	4,8,10 inch
System Co.	NS-200	Sulfonated polypropylenealcohol	-
Celanese	-	Polybenzimidazole	-
Monsanto	-	CA	-
Toyobo	Hollow Sep	CA	8, 12 inch

수용¹⁹ 등에 실용화되고 있다.

기체분리에 사용되는 중공사막의 소재로는 실리콘고무, 폴리술폰, 폴리올레핀, 폴리에스터 및 셀룰로오스 아세테이트(CA), 가교화 폴리옥시페닐렌 옥사이드²⁰ 폴리아미드, 방향족 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등이 있다.

1965~1970년에 Du Pont은 외경 40 μ m, 두께 7 μ m의 PET 중공사를 석유 폐가스의 수소-메탄계의 수소분리에 적용하여 65% 수소농도로 부터 회수율 95%, 1단투과로 95% 수소농축을 달성했다. 또 Du Pont과 Union Carbide 양사는 CA비대칭 중공사막으로 3단계 투과에 의해 천연가스로 부터 헬륨을 60%까지 농축하여 기체분리용 중공사막의 실용화에 희망을 주었다. 산소부화막 분야의 연구는 용도가 산소부화공기 연소장치 시스템이나 의료용 산소부화장치에의 이용이 주류를 이루고 있다.

Table 5에 기계분리용 중공사막 모듈을 일람하여 나타냈다.

기 타

한외여과용 중공사막에 이온교환기능을 부여한 이온교환용 중공사막도 연구가 되어 왔다.²¹ 양이온 교환용 중공사막에 의한 경수의 연수화처리는 재생액을 중공사막을 격막으로 환류하여 연속적으로 행하는 방법이다. 또 동종이온의 전기적 하전차이를 이용한 이온미량펌프로 미량성분 예를 들면 우라늄을 농축하는 방법 등이 있다. 이온교

Table 5. Commercial Scale Hollow Fiber Membrane Modules for Gas Separation.²⁵

Manufacturer	Membrane material	Operating pressure	Application
Monsanto	Silicone / PSF	high, low	CO ₂ , H ₂ , O ₂ , N ₂
A / G Tech.	-	low, Vacuum,	CO ₂ , O ₂ , N ₂
Generon(Dow)	Polyolefin	low	O ₂ , N ₂
Cynara (Dow)	-	high	CO ₂
Du Pont	Aromatic polyamide	high	H ₂
Ube	-	high	H ₂
Union Carbide	Sulfonated PSF	high	CO ₂ , H ₂ , O ₂ , N ₂

환용 중공사막에 의한 연구방향도 이 분야의 선두주자인 구미와 일본이 서로 다른데 구미는 염수의 탈염에 의한 음료수의 제조가 목표이고 일본은 해수농축에 의한 식염의 제조가 목적이다.

비대칭 중공사막의 다공층에 적당한 용매를 채운 고정화 액체막도 높은 선택투과성을 부여하는 방법이다.

투과증발용 중공사막은 공비혼합물이나 극성용매의 수용액 등을 효율적으로 분리농축하는 것이다. 다공성 폴리프로필렌 중공사막을 이용하여 투과증발에 의해 아세톤과 N-부탄올 또는 에탄올을 그들의 수용액으로 부터 분리농축하기도 한다.^{22,23} 그러나 투과속도가 낮아 실용상 문제점은 있으나 중공사형 분리장치의 잇점과 중공사막 기능의 다양화 기술에 의해 앞으로 연구성과가 기대되는 분야이다.

그 외 유리 중공사를 격막으로 용융금속 나트륨을 양극에, 용융황산을 음극으로 한 전기자동차용 전지의 개발 등이 있다.

미래의 중공사막의 개발방향

한외여과용 중공사막

기존 막의 적정 최고사용온도 80℃를 증기살균이 가능하도록 내열성을 120℃로 높이고 pH1~14 범위를 넘는 내약품성의 향상이 필요하다. 젤층의 부착을 방지할 수 있도록 막표면의 물성개량 또는 젤층 자체를 막으로 사용하는 방안 등이 있다.

분획분자량의 경우 현재 수 만 정도의 분자량의 차가 있어야 분리되는 것을 수 백 정도의 차이로 분리되도록 정밀화 시킨다.

막소재로는 현재의 평판형 막으로 사용이 한정되어 있는 폴리테트라플로로 에틸렌의 모듈연구 및 내열성 고분자인 폴리아미드계의 막을 내약품성을 개선하는 방안이 있다.

새로운 용도로는 생체막 기능을 모사하는 현재의 응용을 생체막의 재구성으로 활용하고자 하는

역삼투용 중공사막

내구성의 문제는 한외여과용의 경우와 대동소이하다.

용도면에서는 현재 해수담수화를 위해 개발되었다고 해도 과언이 아니나 수용액 중의 유기물, 유기물과 무기물을 분리시킬 수 있는 막의 개발이 필요하며 비수용액계에서도 사용가능하여야 할 것이다.

또 장치화할 때 전처리가 필요없도록 해야 하며 에너지원도 태양전지 등의 자연에너지를 이용하는 방안 등이 있다.

기체분리용 중공사막

친화성이 있는 기체의 분리 및 분자지름이 작은 기체의 분리능력이 우수한 막의 개발과 확산성의 개량 및 증대가 필요하다.

현재의 소재로 중공사의 내경을 작게 하는 것은 압력손실이 크므로 새로운 소재개발이 필요하다. 또 분리능력 외에 중요한 것은 수증기를 함유하는 혼합기체의 분리를 위한 내수성, 부식성이 있는 기체를 함유한 계에서의 내약품성 즉 전처리로 탈수한다든지 부식성 기체를 세정하여 제거하지 않고 직접 막에 공급하여도 분리가 가능한 막재료도 진보가 필요하다.

맺 음 말

이상과 같이 선택분리기능을 갖는 중공사막의 제조법과 그 기능 및 소재, 응용사례를 간단히 서술했다. 중공사막은 분리막 또는 생물반응기로써 중요성이 증대되고, 그 제조에 관해서도 방사장치로부터 모듈화에 이르기까지 기술의 축적이 상당히 진행되어 있다. 또 막기능 향상을 위한 방사조건 소재, 막구조 연구, 분리특성 평가 등의 연구도 활발한 데 한외여과, 역삼투 분야에서 중공사막의 방사기술의 진보에 부응하는 성능개선이 급속히 이루어지고 있다. 의료용 특히 인공신장 분야에서는 중공사형 분리장치의 장점과 투석기에 요구되는 기능 등이 잘 일치되어 종래의 투

석기를 완전히 대체하기에 이르렀다.

이처럼 중공사막 소재 및 제조법의 다양화는 새로운 기능의 중공사와 새로운 응용분야를 가져왔고 에너지절약, 자원절약, 지식집약 기술로서 크게 각광받고 있으며 계속적인 연구가 기대되는 유망분야이다.

참 고 문 헌

1. T. E. Davis and R. G. Heitz, *J. Polym. Symp.*, **72**, 131(1985).
2. T. Takemura, H. Yoshida, and T. Mukai, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, Pat. No. 86-97005 (1986).
3. A. Kumano, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, Pat. No. 86-185304(1986).
4. Y. Hamamoto, *Kinoshi Kenkyu Kaishi*, **23**, 3(1985).
5. N. Tatsuo, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, 440(1985).
6. P. Aptel, N. Abidine, F. Ivaldi, and J. P. Lafaille, *J. Membr. Sci.*, **22**, 199(1985).
7. T. Warashina, Y. Hashino, and T. Kobayshi, *Chemtech.*, **15**, 558(1985).
8. E. Murakami, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, 243(1986).
9. K. Yagita and T. Uno, *Eur. Pat. Appl.*, Pat. No. 181410(1986).
10. S. Nagai, S. Hiraoka, K. Misdo, Y. Kakumoto, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, Pat. No. 86-125405 (1986).
11. M. J. Gensrich, M. Holtz, E. Bassin, D. Bartsch, and H. Buschatz, *Makromol. Chem., Suppl.*, **9**, 197(1985).
12. B. B. Gupta, M. Y. Jaffrin, and L. H. Ding, *Artif. Organs.*, **10**, 45(1986).
13. S. Kasai and T. Hagiwara, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, Pat. No. 86-86902(1986).
14. E. Kamei and Y. Simomuka, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, Pat. No. 86-146811(1986).
15. H. Matsuda, F. Nomura, etc., *Trans. Am.*

- Soc. Artif. Intern. Organs*, **31**, 599(1985).
16. Du Pont Co., *Chem. Eng.*, Nov. 29, 1971, p. 54.
 17. J. M. S. Henis, A. A. Brooks, *Symp. Proc. Int. Symp. Plasma Chem.*, **3**, 1042(1985).
 18. R. T. Metzger, C. A. Handermann, and J. D. Stookey, *Plant / Oper. Prog.*, **4**, 168(1985).
 19. QI, Zhang and E. L. Cussler, *J. Member. Sci.*, **24**, 43(1985).
 20. A. Zampini, R. F. Malon, *Polym. Mater. Sco. Eng.*, **52**, 345(1985).
 21. I. Cabasso and Z. Z. Lio, *J. Memb. Sci.*, **24**, 101(1985).
 22. H. Ohya, H. Matsumoto, Y. negishi, and K. Matsumoto, *Maku*, **11**, 231(1986).
 23. H. Ohya, H. Matsumoto, Y. Negishi, and K. Matsumoto, *Maku*, **11**, 285(1986).
 24. 김재진, "고분자 분리막", 화학공업과 기술, **5**(1), 29(1987).
 25. 김재진, 고분자 신소재 뉴스레터, 32호(1987년 12월), p.14.
 26. 김재진, "한외여과용 고분자막 제조(Ⅱ)", KAIST 연구보고서, 1987.
 27. S. S. Kim, J. S. Cha, J. J. Kim, and U. Y. Kim, "Morphological Studies of Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes", *J. Membrane Sci.*, in press (1988).
 28. 권택민, 이순홍, 김재진, 김은영, "폴리술폰 중공사막의 제조와 한외여과 특성", 화학공학, 출판예정(1988).