역삼투막 표면의 양이온 교환 고분자 코팅에 의한 파울링 감소 연구

박찬종 · 김성표 · 정성일 · 임지원[†]

한남대학교 나노생명화학공학과

(2012년 7월 13일 접수, 2012년 8월 9일 수정, 2012년 9월 5일 채택)

Studies on the Fouling Reduction by Coating of Cationic Exchange Polymer onto Reverse Osmosis Membrane Surfaces

Chan Jong Park, Sung Pyo Kim, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

(Received July 13, 2012; Revised August 9, 2012; Accepted September 5, 2012)

초록: 본 연구에서는 폴리아미드 역삼투 복합막 표면에 양이온교환 고분자인 poly(styrene sulfonic acid)(PSSA)를 코팅한 후 모델 오염물질인 bovine serum albumin(BSA), humic acid(HA), sodium alginate(SA)에 대하여 파울링 개선 효과가 있는지를 알아보려고 하였다. PSSA가 코팅된 폴리아미드 복합막의 표면에 대한 접촉각을 확인한 결과 78°에서 58°로 낮아져 표면이 친수화된 것을 확인하였다. 모델 오염물질로서 BSA, HA, SA 등이 100 ppm 용해된 공급원액을 2, 4, 8 atm 조건에서 PSSA 코팅된 막과 코팅되지 않은 막에 대하여 파울링 실험을 수행한 결과 압력이 증가함에 모든 오염물질에 대해서 파울링은 심화되었다. 파울링은 BSA>SA>HA의 순으로 일어났으며 PSSA가 코팅된 막에 대해 파울링 개선효과는 HA>SA>BSA의 순으로 나타났다. 이는 막표면의 PSSA가 지니는 설포산과 오염물질의 작용기간의 상호작용으로 인한 결과이며, 이는 SEM으로 관찰한 사진과도 같은 경향을 보여주었다. 결론적으로 PSSA가 코팅된 역삼투막은 파울링 개선효과가 있었으며 HA의 경우에서 가장 두드러졌다.

Abstract: The cation exchange polymer, poly(styrene sulfonic acid) (PSSA), was coated onto polyamide (PA) thin film composite reverse osmosis (RO) membranes. Then these membranes were investigated for the model foulants, bovine serum albumin (BSA), humic acid (HA), and sodium alginate (SA) to check whether there are some improvement. The contact angle of PSSA coated PA RO membrane showed 58° from 78°, the value of PA RO membrane, which confirmed successful hydrophilization. As the operating pressure increased (2, 4, 8 atm for BSA, HA and SA 100 ppm in feed solution), the fouling phenomena was worse for both none- and PSSA-coated membranes. The fouling increased in the order of BSA>SA>HA due to the interactions between sulfonic acid in PSSA and functional groups of foulants. On the other hand more significant fouling reduction was observed in the order of HA>SA>BSA. The photographs of scanning electron microscopy showed the same trend. As a result, there was the improvement of fouling phenomena for the PSSA coated RO membranes, distinctly in the case of HA.

Keywords: fouling, polyamide membrane, poly(styrene sulfonic acid), bovine serum albumin, humic acid, sodium alginate.

서론

파울링이란 처리수의 점성의 변화, 농도분극 현상, 막표면이나 공극에 물질이 축적·흡착됨 등으로 인하여 나타나는 현상이다.¹⁻⁵ 파울링은 폐수에 함유된 부유 물질이나 분리막 표면에 쉽게 흡착되는 성질을 가진 물질들이 막 표면과 유로에 축적되어 유체의 흐름을 방해하여 투과도를 감소시킨다. 또한 막 수명 감소, 세정 및 유지비용 증가, 생산수의 수질

저하 등의 문제를 야기시켜 경제성있는 정수처리 기술로 인정받는데 걸림돌이 되고 있다. 막의 오염은 원수의 특성에 따라 막표면에 오염물질이 결합, 축적되기 때문에 막의 투과율을 영구히 감소시킬 수도 있으며 최악의 경우 분리막의 성질 또한 변하게 하여 분리능력을 저하시키는 작용을 한다.^{6,9}

Yang 등은 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 glutaraldehyde (GA)를 혼합하여 용액을 제조한 후 dip-coating 방법을 이용하여 polypropylene(PP) 부직포 여과막의 표면을 친수화하였다. PVA로 친수화시킨 PP막을 분석한 결과 BSA를 이용한 표면 흡착 실험에서 50% 이상의 파울링 개선 효과를 나타내었다.¹⁰ 또한 Kim 등은 폴리설포 정밀여과 중공사막에 TiO₂

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwrhim@gmail.com

나노입자와 UV조사를 이용하여 HA에 대한 파울링 감소 현상에 대해 연구하였는데 40% 정도의 파울링 개선효과를 보여 주었다.¹¹ Feng 등은 다공성 PP막 표면의 친수화를 위해 polyethylenimine(PEI)을 사용하여 dip-coating한 후 i-xylene chloride 용액에 침적시켜 가교하였다. 친수화된 PP막은 공급수인 BSA와 lysozyme 등을 이용하여 파울링 향상 실험을 하였는데 파울링 효과가 현저하게 개선되었다.¹² Kim 등은 파울링 현상을 줄이기 위하여 chlorosulfonic acid(CSA)를 사용하여 이온교환용량이 다른 여러 종류의 sulfonated polyether-sulfone(SPES)을 불균일계에서 제조하였는데 그 결과 이온교환용량이 높을수록 친수성이 증가하여 파울링이 감소하는 경향을 나타내었다.¹³ 또한 Lee 등은 microfiltration(MF) 막의 표면을 acrylic acid로 코팅하여 개질한 후 파울링 감소 효과가 현저하게 개선된 것을 알 수 있었다.¹⁴ Reinhard 등은 역삼투막 표면에 polyether-polyamide(PEBAX® 1657)를 dip-coating한 후 30% 정도의 파울링 개선효과를 나타내었다.¹⁵ 또한 Zou 등은 역삼투막 표면에 poly(ethylene glycol)를 10~120초 동안 dip-coating한 후 접착각 등을 사용하여 분석하였는데, 코팅 시간이 증가할수록 친수성이 강해져 파울링 현상이 감소되었다.¹⁶

본 연구에서는 역삼투막 표면에 양이온고분자의 코팅을 통하여 파울링 감소 여부를 알아보고자 하였다. 모델 오염물질로서 대표적 오염 단백질인 bovine serum albumin(BSA), 지표수 또는 자연수에 가장 풍부한 오염물질인 humic acid(HA), 그리고 대표적 폴리사카라이드인 alginic acid(SA) 등을 사용하였으며, 오염물질이 들어 있는 공급액과 순수에 대한 투과도 측정을 투과측 압력 변화를 가하면서 투과도 변화를 비교하여 파울링 현상을 관찰하였다.

실 험

시약 및 막제조. 폴리아미드 복합막의 지지체로 polysulfone UF membrane(MWCO, 30000 g/mol)을 사용하였으며, 폴리아미드 막의 활성층은 amine 수용액과 acyl halide 유기용액 사이에 계면중합법을 사용하여 형성하였다. 이를 위하여 우선 폴리설폰 지지체를 2 wt%의 meta-phenylene diamine (MPD, Sigma-Aldrich, USA)에 2분 동안 넣은 후 표

면에 남아 있는 과량의 MPD는 고무 롤러를 이용하여 제거하였다. 활성층을 형성시키기 위해 0.2 wt%의 trimesoyl chloride(TMC, TCI Co., Japan)에 1분 동안 넣어 두었으며 완성된 역삼투막은 상온에서 건조시켰다(Figure 1 참조).¹⁷ 제조된 복합막의 순수투과도는 6~7 L/m²·hr·atm이었다. 역삼투막의 표면을 코팅하기 위한 코팅물질로는 poly(styrene sulfonic acid) (PSSA, Alfa Aesar, M.W. 70000) (Figure 2 참조) 3000 ppm을 제조하여 사용하였으며, 염석효과(salting-out effect)를 이용한 dip-coating 방법으로 10분 동안(NaCl, 이온세기=0.1) 코팅하여 사용하였다.^{18,19} 모델 오염물질로는 bovine serum albumin(BSA, 66 kDa, isoelectric point=pH 4.7), humic acid(HA), sodium alginate(SA, 12-80 kDa, Sigma-Aldrich, USA)를 100 ppm 제조하여 사용하였다.

Scanning Electron Microscopy(SEM). 역삼투막 표면과 PSSA를 코팅한 표면 및 각 모델 오염물질로 인한 파울링 현상을 관찰하기 위하여 FE-SEM(JEOL Model JSF 6340F, Tokyo, Japan)을 사용하였다.

접촉각 측정. 친수성 소재와 같은 흡착된 물질의 젖음성은 원래의 물질보다 젖음성이 커지기 때문에 표면 특성을 이해하기 위하여 접촉각을 측정하게 된다. 본 연구에서는 PSSA의 역삼투막 표면에서의 흡착으로 인한 표면 변화를 알아보기 위하여 물에 대한 정적 접촉각을 측정하였다. 막 표면에 1 µL 초순수를 떨어뜨린 후 고체표면과 액적의 계면이 이루는 각을 접촉각 장치(CA-X, Kyowa, Kaimenkagaku Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 10회 이상을 측정하였으며, ±8%의 이탈도 내에 있는 결과를 평균하였다.

순수투과 실험. Figure 2와 Figure 3은 각각 본 연구에서 사용되어진 코팅물질인 PSSA의 화학구조이며 실험장치 개략도이다. 장치는 실험막을 3장까지 넣어 측정할 수 있도록 고안했으며, 고압 및 장시간 측정 시 원액의 온도 상승 방지와 일정한 온도를 유지하기 위하여 열교환기를 설치했다. 투과실험은 일반적으로 막으로부터 투과되어 나오는 시점으로부터 30분 경과 후에 측정하였고, 이때 압력은 2, 4, 8 atm, 측정온도는 20 °C이었다. 사용된 막 셀의 구조를 Figure 3에 나타내었다. 원액은 아래의 중앙 입구로 들어와 막표면을 중앙에서 가장자리로 흐르면서 가장자리의 틈으로 빠져나가 농도분극 현상과 파울링 현상을 최소화할 수 있게 설계되었다.

Figure. 1. Schematic Illustration of interfacial polymerization reaction.

Figure 2. Chemical structure of PSSA.

Figure 3. Schematic diagram of permeation test apparatus. P(1-4); pressure gauge, M(1-3); membrane cell, B.P.; back-pressure regulator, TIC; temperature indicator controller.

막의 유효단면적은 19.6 cm^2 이었다.

투과도(LMH, $\text{L/m}^2\cdot\text{hr}$)는 매시간 측정하였으며 투과도에 사용된 식은 다음과 같다.

$$\text{Flux(LMH)} = \frac{\text{Permeate(l)}}{\text{Membrane area(m}^2\text{)} \times \text{Time(h)}} \quad (1)$$

결과 및 토론

Figure 4는 제조된 역삼투막의 표면과 PSSA가 코팅된 막의 표면의 SEM 사진이다. 사진으로부터 PSSA가 코팅된 막의 표면이 코팅되지 않은 막의 표면보다 거칠음 정도가 덜한 것으로 육안으로도 확인할 수 있어 코팅되었다는 것을 알 수 있다.^{18,19} 막의 표면 구조면에서 일반적으로 파울링 저감에 바람직한 것은 막표면이 부드러워야 하며 친수성을 나타내야 한다고 알려져 있어 Figure 4(b)가 원래의 표면보다 매끄러우며 코팅물질이 친수성이어서 파울링 현상 감소가 예상된다.

Table 1은 코팅용액의 PSSA 농도를 1000에서 3000 ppm까지 변화시키면서 코팅된 역삼투막 표면의 접촉각을 측정된 결과를 나타내고 있다.

코팅용액의 PSSA 농도가 증가함에 따라 접촉각은 낮아져 막표면이 친수성을 띠게 된다. 농도와 코팅시간 그리고 이온

Figure 4. SEM micrographs of (a) non-coated; (b) PSSA-coated surfaces of RO membranes.

Table 1. Contact Angles of RO Membrane Surfaces Coated with PSSA on Varying PSSA Concentration in Coating Solution

	RO membrane	1000 ppm	2000 ppm	3000 ppm
Contact angle($^\circ$)	78.0	62.5	59.2	58.0

세기 등을 증가시키면 접촉각은 더욱 낮아질 것으로 예상되거나 향후 투과실험에서 코팅으로 인한 투과도 감소가 예상되어 농도 3000 ppm 및 코팅시간 10분의 결과를 바탕으로 파울링 테스트를 하고자 하였다.

Figure 5는 100 ppm BSA, HA, SA 공급원액을 2, 4, 8 atm 하에서 PSSA 코팅된 막과 코팅하지 않은 막의 투과실험을 수행한 결과이다. 일반적으로 유기오염물질과 막의 표면간의 정전기적 상호작용이 막표면에 오염물질의 축적과 분자간 접합 등에 직접적으로 영향을 주는 것처럼 유기오염물질의 전하 특성은 막의 파울링 현상에 영향을 주게 된다. 막표면에 정전기적 상호작용이 단백질 흡착 거동 조절에 핵심인자가 된다고 보고하고 있다.²⁰ 일반적으로 유기오염물질과 같은 natural organic matter(NOM)은 pH 8.0까지 산도는 카르복실산의 수소이온제거(deprotonation)에 결정되나, 8.0 이상에서는 하이드록시기와 같은 것에 기인된다. BSA와 SA 또한 pH 8.0 이상의 범위에서 산도의 증가가 없어 8.0 아래 영역에서는 카르복실 작용기가 주를 이룬다고 말할 수 있다.²¹ 그러나 BSA는 화학적으로 아미노산기를 포함하고 있으며, 막표면은 $-\text{SO}_3\text{H}$ 가 있어 이들간의 복잡한 정전기적 상호작용이 있을 것으로 여겨진다. 원래의 폴리아미드 막은 Figure 1에서 보는 바와 같이 카르복실산기와 아미드기가 함께 있어 전체적으로 산성기를 나타내고 있으나 Figure 5(a)의 투과도 결과 파울링 현상이 초기에 나타나면서 점차적으로 투과도가 안정화되어 가는 모습을 보여 주고 있다. BSA 등전점(isoelectric point)인 $\text{pH}=4.7$ 에서 파울링 현상은 극대화되고 pH가 올라갈수록 감소하는 경향을 나타낸다고 보고하고 있다.²² BSA에는 산기와 아민기가 함께 분포되어 있으나 본 실험

Figure 5. Filtration of model foulant (a) BSA; (b) HA; (c) SA solution (100 ppm) with non-coated and PSSA-coated membranes at 2, 4, 8 atm.

험이 pH=7.0에서 수행되어 아민기보다 산기의 역할이 더 큰 상태라 할 수 있다. 따라서 코팅된 PSSA 물질과 BSA와의 상호작용은 반발력이 더 클 것으로 예상되나 인력도 작용하고 있어 파울링 저감 효과는 그리 크지 않을 것으로 예상되는데 Figure 5(a)에 나타난 바와 같이 비슷한 경향을 보여주고 있다.

운전압력을 2기압에서 4기압 그리고 8기압으로 올리면 일반적으로 파울링 현상이 더 증가한다고 알려져 있다.²² Figure 5(a)에서 보여지는 바와 같이 파울링 현상은 좀 더 증가하는 것으로 보여진다. 운전압력을 올리게 되면 이는 초기투과도가 증가하게 되며 결국 오염물질이 막표면을 향한 대류이동으로 파울링 현상이 심화되어진다. 따라서 파울링 진전 속도는 운전압력 등에 의해 영향을 받는다고 보고하고 있다.²³ 즉, 운전압력을 올리면 초기투과도가 더 많아지게 되고 따라서 투과도의 빠른 감소가 일어나게 된다. 또한 운전압력을 올릴 경우 투과도의 증가로 막표면의 경계면 내에 용질의 농도가 증가되어 막표면에 파울링 현상이 증가하는 요인으로 작용하는 것으로도 사료된다. 본 실험결과로부터 BSA와 같은 단백질을 분리할 경우 등전점 등의 물리화학적 성질도 중요할뿐더러 공급용액의 조건, 막소재의 성질 등을 고려하여 선택해야 한다.

Figure 5(b)는 100 ppm HA 공급원액을 2, 4, 8 atm 하에서 PSSA 코팅된 막과 코팅하지 않은 막의 투과실험을 수행한 결과이다. 오염물질인 HA는 지표수에서 가장 중요한 오염물질 중의 하나이며 리그닌, 탄수화물, 단백질 등의 부식으로 인해 생기는 것으로서, 지방족과 방향족 화합물을 동시에 지니는 혼합물이며, 카르복실산(COOH), 하이드록시기(OH), 그리고 메톡시 카보닐기(C=O) 등의 3개의 작용기를 갖고 있다.²³ Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 낮은 압력 조건에서 투과도가 크지 않음에도 불구하고 파울링 현상은 BSA보다는 나은 것으로 여겨지나 여전히 시간이 지날수록 심화되어가고 있으며, PSSA가 코팅된 경우 파울링 개선 효과가 뚜렷하게 나타나고 있다. 이는 오염물질과 막소재가 함께 지니고 있는 음이온기로 인한 서로의 반발력 때문인 것으로 사료된다. 운전압력을 2기압에서 각각 4기압, 8기압으로 올린 결과 앞서 설명한 바와 같이 압력을 올릴 경우 파울링 현상은 낮은 압력보다 심화되었으며 또한 PSSA를 코팅한 막의 경우 파울링 개선 효과는 더욱 뚜렷한 것으로 나타나고 있다.

Figure 5(c)는 SA에 대하여 파울링 실험한 결과를 나타내었다. SA는 BSA에 비해 카르복실기가 더 많은 것으로 알려져 있어 파울링 현상은 BSA에 비해 개선될 것으로 예견되는데, 예상한 바와 같이 BSA에 대한 파울링 개선 효과보다 더 우수한 결과가 나타났다. SA도 HA와 마찬가지로 카르복실기(COOH), 하이드록시기(OH), 그리고 카보닐기(CO) 등으로 구성되어 있는데 SA의 경우 HA에 비교해서 파울링 개선효과가 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 정확히 규명된 것은 아직 없으나 막소재와 오염물질간의 상호작용 때문인 것으로

(a) RO membrane surface after the forced fouling with BSA(Left) and PSSA-coated membrane surface after the forced fouling with BSA(Right)

(b) RO membrane surface after the forced fouling with HA(Left) and PSSA-coated RO membrane surface after the forced fouling with HA(Right)

(c) RO membrane surface after the forced fouling with SA(Left) and PSSA-coated RO membrane surface after the forced fouling with SA(Right)

Figure 6. SEM micrographs after 9 hrs.

사료되며 이를 규명하기 위해 심화연구가 필요하다. 압력이 증가할수록 BSA, HA 등의 파울링 결과와 아주 유사하게 나타나고 있으며, 압력이 증가할수록 개선효과가 뚜렷해지는 경향을 앞서서와 같이 동일하게 보여주고 있다.

Figure 6은 수용액 내에 BSA, HA, SA를 각각 100 ppm을 녹인 후 이를 공급액으로 하여 강제로 파울링 현상을 유도하여 9시간 경과 후의 PSSA가 코팅되지 않은 막과 코팅된 막의 SEM을 통해 비교하여 나타낸 것이다.

BSA의 경우 폴리아미드 막 표면은 파울링으로 원래 표면의 모습(Figure 4(a))을 찾아 볼 수 없으나, PSSA 코팅된 막의 경우는 파울링으로 인해 분간이 어렵지만 아직 약간의 원래 모습을 지니고 있는 것을 알 수 있다. 또한 HA의 경우 폴

리아미드 막에 대해서는 파울링 현상이 BSA보다는 덜 일어난 것을 알 수 있으며, PSSA 코팅된 막에 대해서도 같은 경향을 보여주고 있다. 또한 SA의 경우 폴리아미드 막에 대해서 BSA와 HA 모두에 대해서 파울링 현상이 심각하게 나타나고 있다. SEM의 결과와 앞서의 투과테스트 결과를 비교할 때 BSA의 경우 투과테스트 결과에서도 가장 심한 파울링 현상을 나타냈으며, HA와 SA의 경우에는 SEM 사진으로는 분간하기 어려우나 파울링 개선효과를 투과실험으로부터 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 폴리아미드 역삼투 복합막 표면에 양이온교환 고분자인 PSSA를 코팅한 후 모델 오염물질인 BSA, HA, SA에 대하여 파울링 개선 효과가 있는지를 SEM, 투과테스트 등을 통해 확인하였다.

PSSA 코팅은 NaCl 이온세기 0.1, PSSA 3000 ppm의 조건에서 10분 동안 코팅을 하여 접촉각을 확인한 결과 78°에서 58°로 낮아져 표면이 친수화된 것을 확인하였다. 모델 오염물질로서 BSA, HA, SA 등이 100 ppm 용해된 공급원액을 2, 4, 8 atm 조건에서 PSSA 코팅된 막과 코팅되지 않은 막에 대하여 파울링 실험을 수행하였다. 압력이 증가함에 모든 오염물질에 대해서 파울링은 심화되었다. 파울링은 BSA>SA>HA의 순으로 일어났으며 PSSA가 코팅된 막에 대해 파울링 개선효과는 HA>SA>BSA의 순으로 나타났다. 막표면의 PSSA가 지니는 설폰산과 오염물질의 작용기간의 상호작용으로 인한 결과이며, 이는 SEM으로 관찰한 사진과도 같은 경향을 보여주었다. 결국, PSSA가 코팅된 역삼투막은 어느 경우에서나 파울링 개선효과는 뚜렷하게 있었으며 HA의 경우에서 가장 두드러졌다.

감사의 글: 본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2011년도 산학연공동기술개발사업(No. 00045012)의 연구수행으로 인한 결과물이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 36-54 (1996).
2. H.-G. Heitmann, *Saline Water Processing*, VCH Publishers, Weinheim, Germany, pp. 121-127 (1990).
3. P. Hoornaert, *Reverse Osmosis*, Elsevier Science Ltd., Virginia, USA, pp. 42-60 (1984).
4. R. Reynolds, T. D. Richards, and P. Richards, *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, Nelson Engineering, Boston, USA, pp. 87-101 (1996).

5. R. Molinari, P. Argurio, and L. Remeo, *Desalination*, **138**, 271 (2001).
6. M. Elimelech, X. Zhu, A. E. Childress, and S. Hong, *J. Membr. Sci.*, **127**, 101 (1997).
7. R. S. Faiblish, M. Elimelech, and Y. Cohen, *J. Colloid. Interface Sci.*, **204**, 77 (1998).
8. S. Hong and M. Elimelech, *J. Membr. Sci.*, **132**, 159 (1997).
9. E. M. Vrijenhoek, S. Hong, and M. Elimelech, *J. Membr. Sci.*, **188**, 115 (2001).
10. K. B. Hvid, P. S. Nielsen, and F. F. Stengaard, *J. Membr. Sci.*, **53**, 189 (1990).
11. S. S. Park, H. J. Seo, and J. H. Kim, *Membrane J.*, **21**, 1 (2011).
12. Y. F. Yang, L. S. Wan, and Z. K. Xu, *J. Membr. Sci.*, **337**, 70 (2009).
13. I. C. Kim, J. G. Choi, N. S. Choi, J. H. Kim, and T. M. Tak, *Membrane J.*, **18**, 4, 210 (1998).
14. J. Lee and D. L. Cho, *Appl. Chem.*, **1**, 301 (1995).
15. J. S. Louie, I. Pinnau, I. Ciobanu, K. P. Ishida, A. Ng, and M. Reinhard, *J. Membr. Sci.*, **280**, 762 (2006).
16. L. Zou, I. Vidalis, D. Steele, A. Michelmore, S. P. Low, and J. Q. J. C. Verberk, *J. Membr. Sci.*, **369**, 420 (2011).
17. Y. K. Kim, S. Y. Lee, D. H. Kim, B. S. Lee, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, *Desalination*, **250**, 865 (2010).
18. B. A. Kim, H. M. Lee, B. S. Lee, S. P. Kim, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, *Polymer(Korea)*, **35**, 438 (2011).
19. S. I. Cheong, B. A. Kim, H. M. Lee, and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, DOI: 10.1007/s13233-013-1075-9.
20. H. Matsumoto, Y. Koyama, and A. Tanioka, *J. Colloid. Interface Sci.*, **264**, 82 (2003).
21. W. S. Ang and M. Elimelech, *J. Membr. Sci.*, **296**, 83 (2007).
22. Y. N. Wang and C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.*, **376**, 275 (2011).
23. Z. Wang, Y. Zhao, J. Wang, and S. Wang, *Desalination*, **178**, 171 (2005).