

에틸렌 아이오노머의 물-알콜 혼합액에 대한 팽윤 및 분리거동

이재홍[†]·최길영·서근복·민병권·윤성희*

한국화학연구소 화학소재연구단, *LG화학 기술연구원 고분자연구소

(1996년 12월 6일 접수)

Swelling and Separation Behavior of Ethylene Ionomers in Water-Ethanol Mixtures

Jae Heung Lee[†], Kil-Yeong Choi, Geun Bok Seoh, Byung Kwon Min, and Sunghoe Yoon*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

*Polymer Research Institute, LG Chemical Ltd./Research Park, P. O. Box 61, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

(Received December 6, 1996)

요약: 폴리에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 (PEMA)를 KOH 및 NH₃와 반응시켜 폴리에틸렌계 아이오노머를 제조하였다. 제조된 아이오노머는 KOH 및 NH₃의 조성에 따라 측기에 COOK, CONH₂, COOH기를 갖고 있으며 아이오노머막을 제조하여 물-에탄올 혼합액에서의 팽윤 및 투과 증발 거동을 조사한 결과 에탄올 50% 조성에서 최대 팽윤도 및 투과증발 속도를 나타내었다. 에탄올 조성을 50 wt%로 고정하고 측기의 조성이 다른 아이오노머에 대하여 실험한 경우 COOK 함량이 측기 중 70 몰%인 아이오노머가 가장 큰 팽윤도 및 투과속도 값을 나타내었다. 특이한 사항은 팽윤도가 큰 아이오노머가 투과증발 속도도 크고 물에 대한 선택투과도도 동시에 크다는 점으로서 이는 에틸렌계 아이오노머에서 팽윤도가 증가할수록 친수성인 COOK 그룹의 움직임이 커져 투과증발에 대한 영향이 커진 결과로 추정된다. 투과증발 속도는 온도변화에 따라 Arrhenius 식으로 표현할 수 있으며 이때 투과활성화 에너지는 팽윤도가 큰 50 wt% 에탄올 조성에서 최소값을 나타내었다.

ABSTRACT: Polyethylene ionomers were prepared by reacting poly(ethylene-co-methylacrylate) (PEMA) with KOH and ammonia mixtures in water. The ionomers were found to have the side groups of potassium carboxylate, amide and carboxylic acid. Swelling and pervaporation properties of the membranes cast from the ionomer emulsion were measured in the mixture of water and ethanol. Maxima in swelling ratio and permeation flux were observed at the feed composition of 50 wt% ethanol. The ionomers containing 70 mole% COOK of the side groups revealed the highest swelling ratio and permeation flux. Separation factors for water were found to increase with the permeation flux, which means the ionic groups in the ionomers play a role in enhancing both the permeation flux and separation factor. This might be due to the increased mobility of the ionic groups with high affinity to water at a high swollen state. The activation energy for the permeation flux calculated from an Arrhenius type equation showed a minimum at ethanol composition of 50 wt%.

Keywords: ethylene ionomer, side groups, swelling ratio, pervaporation.

서 론

폴리에틸렌은 소수성 고분자로서 농업용 필름, 포장재, 잡화 등 우리 일상생활에서 많이 쓰이고 있는 범용 플라스틱 소재이다. 폴리에틸렌을 포장재, 필름 등으로 사용하기 위해서는 가스, 액체 등에 대한 팽윤 및 투과특성을 정확히 이해하는 것이 매우 중요하다. 특히 폴리에틸렌의 접착성, 표면특성 등을 개량시킨 개질 폴리에틸렌 예를 들면, 아이오노머, 에틸렌 비닐알콜 공중합체 (EVOH), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 (EVAc), 코로나로 처리된 폴리에틸렌 등에 있어서는 특성개량을 위해 도입된 소량의 극성그룹들이 흡수 및 투과에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{1,2} 대부분의 경우에 있어서는 이들극성그룹이 도입됨에 따라 수증기, 알콜 등의 극성물질의 흡수 및 투과가 증가하는 것으로 보고되어 있다.

에틸렌계 아이오노머는 폴리에틸렌에 카르복실염 등의 이온그룹이 소량 도입되어 접착성과 잘 찢어지지 않는 등 포장용 필름으로서의 특성이 크게 향상된 제품으로서 현재 상업화되어 있는 아이오노머로는 미국 DuPont사가 생산하고 있는 Surlyn[®]이 대표적이다.³ Surlyn[®]은 에틸렌과 메타크릴산염으로 이루어진 공중합체로서 에틸렌-메타크릴산 공중합체를 중합한 후 메타크릴산을 Na⁺, Zn⁺⁺ 등의 금속이온과 반응시켜 만드는 것으로 알려져 있다.⁴ 아이오노머는 비극성인 에틸렌 부분이 매트릭스를 이루고 극성인 카르복실염 그룹들이 모여있는 클러스터 (cluster)의 구조로 되어 있으며 이 클러스터가 일종의 물리적 가교 역할을 하여 열적 성질, 기계적 성질, 투과특성 및 가공성 등에 큰 영향을 주는 것으로 보고되어 있다.^{5,6} 아이오노머의 흡수 및 투과특성은 클러스터 형성상태를 결정하는 이온그룹의 종류, 조성비, 금속염의 종류 및 함량 등에 크게 영향을 받으며 물같은 극성 물질은 아이오노머의 이온그룹과 친화성이 매우 커 흡수율과 투과속도가 높은 것으로 보고되어 있다.^{7,8}

아이오노머는 소수성 폴리에틸렌이 주성분을 이루고 친수성인 카르복실산 또는 그의 유도체를 5~10 몰% 정도 포함하고 있기 때문에 다른 친수성 고분자와 혼합할 경우 거대한 상분리를 억제하면서 수용액에 용해 또는 과도한 팽윤을 억제할 수 있는 장점을 갖고 있으며 이를 이용하여 수용액 분리막소재,

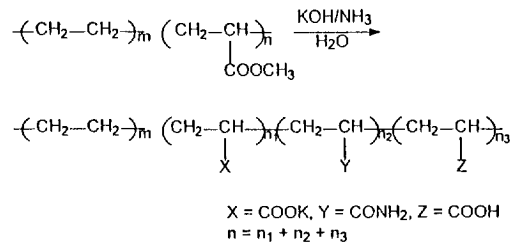
의료용소재 등으로 활발히 연구되고 있다.⁹ 그러나 투과, 팽윤, 상용성 등의 특성에 큰 영향을 주는 아이오노머 자체의 구조와 수용액에 대한 팽윤 및 투과거동 연구는 아직 미흡한 실정에 있다.

본 논문에서는 아이오노머의 친수성 그룹들이 수용액 투과에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 에틸렌메타크릴레이트 공중합체 (PEMA)를 수산화칼륨 (KOH), 암모니아 (NH₃) 등과 반응시켜 측기에 수산화카르복실염, 아마이드, 카르복실산 등의 그룹을 갖는 아이오노머를 제조하여 이들이 물과 에탄올 용액에 대한 팽윤 및 투과증발 (pervaporation) 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

아이오노머 제조. 아이오노머는 미국 Chevron Chem.사의 PEMA (20 wt% MA)를 KOH, 암모니아수와 반응시켜 제조하였는데 200~230 °C에서 12~24시간 반응시키며 반응물의 조성은 PEMA 100 g에 대하여 KOH 4~15 g, 암모니아수 0~400 g, 물 100~600 g 사이에서 변화시켰으며 고형분 함량은 10~15 wt%로 유지하였다. 이때 반응조건에 따라 PEMA 중의 에스터그룹이 가수분해와 암모놀리시스 (ammonolysis) 반응에 의하여 -COOK, -CONH₂, -COOH 그룹으로 변화하며 이들의 조성은 다른 아이오노머를 제조하였다. 아이오노머 제조반응은 Scheme 1과 같다.

제조된 아이오노머 측기의 확인 및 조성분석은 원소분석 (EA)에 의한 질소함량, 원자광 흡수분석 (AA)에 의한 K 함량분석, 적외선 분광분석 (IR)법에 의한 구조분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. IR 스펙트럼에서 1550 cm⁻¹ 부근의



Scheme 1

Table 1. Code and Analysis Results of Ionomers

code	analysis (wt%)		side groups (mole%)		
	K	N	COOK	CONH ₂	COOH
K100	10.1	—	100	—	—
K70N24H6	7.3	0.9	70	24	6
K30N60H10	3.3	2.3	30	60	10

COO⁻, 1660 cm⁻¹에서의 CONH, 1690 cm⁻¹에서의 COOH를 나타내는 피크가 관찰되었다. 제조된 아이오노머는 측기의 조성에 따라 K100, K70N24H6, K30N60H10으로 나타내었으며 K, N, H는 각각 COOK, CONH₂, COOH기를 의미하고 숫자는 측기 중 이들 기들의 몰%를 의미한다. 본 연구에서 제조된 아이오노머는 측기 조성에 따라 K100인 투명한 수용액으로부터 불투명한 K30N60H10의 self-emulsion에 이르기까지 다양한 상태를 나타내었다.

아이오노머막의 제조. 아이오노머의 제조는 아이오노머 수용액 또는 에멀전을 유리판에 일정두께가 되도록 casting한 후 상대습도 90%, 온도 90 °C로 유지되는 항온항습기내에서 건조하여 제조하였으며 건조시간은 4시간, 건조 후의 분리막 두께는 25 μm 내외였다.

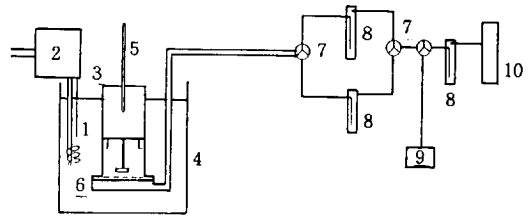
팽윤도 측정. 아이오노머 팽윤도는 물-에탄올 용액에 건조된 막을 평형상태까지 팽윤시킨 후 무게를 측정하여 식 (1)로부터 구하였다.

$$\text{팽윤도 (\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W_s : 팽윤된 시료의 무게

W_d : 건조된 시료의 무게

투과증발 실험. 투과증발 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 투과증발 실험장치는 투과증발 cell, 시료 채집 트랩, 진공펌프 및 진공도 측정 부분으로 크게 나뉘어지며 실험시 진공도는 1 torr 이하로 유지하였다. 분리실험은 다공성 스테레스 스틸 위에 여과지를 깔고 그 위에 아이오노머막을 설치하여 실험하였으며 분리막의 유효투과 면적은 15 cm²였다. 투과증발 속도(permeation flux), J 는 액체질소로 냉각된 trap에 일정시간 동안 응축된 투과물의 무게를 측정하여 식 (2)로부터 구하였다.



- 1. Thermocouple
- 2. Electronic Circulator
- 3. Pervaporation Cell
- 4. Water Bath
- 5. Thermometer
- 6. Membrane
- 7. Three Way Stop Cock
- 8. Trap in Liquid N₂
- 9. McLeod Vacuum Gauge
- 10. Vacuum Pump

Figure 1. Pervaporation apparatus.

$$\text{투과증발 속도 (J)} = \frac{W_t}{a \cdot t} \quad (2)$$

W : 투과물의 무게

a : 유효 분리막 면적

t : 투과시간

투과물의 조성은 Porapak Q로 충전된 2 m 길이의 column을 미국 휴렛팩카드 (HP)사의 가스 크로마토그래피 (model 5890A)에 설치하여 측정하였으며 조성비로부터 분리인자 (separation factor, α_w)는 식 (3)을 사용하여 구하였다.

$$\alpha_w = \frac{P_w/P_E}{F_w/F_E} \quad (3)$$

P_w/P_E : 투과물의 물/에탄올 조성비

F_w/F_E : 분리액의 물/에탄올 조성비

결과 및 고찰

Fig. 2는 측기 조성의 변화에 따른 30 °C로 유지되고 있는 아이오노머막의 물/에탄올 용액에서의 팽윤도를 보여주고 있다. 아이오노머막은 50 wt% 부근의 에탄올 조성에서 최대 팽윤도를 나타내고 있으며 이는 아이오노머의 용해도상수 값과 50 wt% 에탄올 수용액의 용해도상수 값이 비슷하기 때문이다. 액체 혼합물의 용해도상수 값은 식 (4)를 이용하여 추정할 수 있으며 에탄올 50 wt% 혼합액의 용해도상수 (δ) 값은 17.4 (cal/cm³)^{1/2}로 계산되었다.^{10,11}

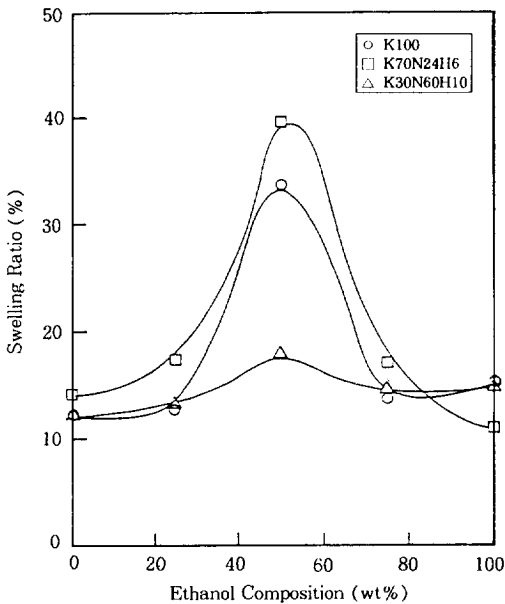


Figure 2. Effect of the composition of pendant groups on swelling ratios of the ionomers.

$$\delta = \delta_w \phi_w + \delta_E \phi_E \quad (4)$$

δ_w, δ_E : 물 및 에탄올의 용해도상수

ϕ_w, ϕ_E : 물 및 에탄올의 부피분율

이 값은 $7.7 \sim 8.8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 사이의 값을 갖는 폴리에틸렌에 비하여 매우 높다. 즉 메틸아크릴레이트를 20 wt% 함유하고 있는 PEMA로부터 만들어진 아이오노머의 용해도상수 값으로는 너무 높으며 아이오노머 전체보다는 이온그룹이 이루고 있는 영역의 용해도상수 값으로 추정된다. 아이오노머는 이온그룹이 서로 모여 멀티플렛 (multiplet) 또는 클러스터 (cluster) 구조를 갖고 있는 것으로 알려져 있으며 극성인 이들 영역에 물 및 에탄올의 흡수가 주로 일어나며 계산된 $17.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 는 이들 영역의 용해도상수 값으로 여겨진다.^{5,6} 또한 팽윤도는 측기의 조성에 따라 큰 차이가 나며 K70N24H6 아이오노머가 가장 큰 팽윤도를 나타내고 있다. 극성값이 큰 K100 아이오노머보다도 K70N24H6 아이오노머의 팽윤도 값이 큰 것은 다음과 같은 두가지 이유때문인 것으로 추정된다. 첫째는 K100 아이오노머는 이온 클러스터들의 응집

력이 크기 때문에 이들이 물리적 가교 역할을 하여 팽윤을 억제시키는 것으로서 상업적으로 생산되고 있는 Surlyn[®]의 경우에서도 과도한 응집때문에 생기는 가공성 저하를 방지하기 위하여 금속염의 함량을 90% 이하로 조절하여 사용하고 있다.³ 둘째 이유는 COOK, CONH₂, COOH로 측기의 종류가 많은 경우 보다는 COOK 단독일 때 매트릭스인 폴리에틸렌의 결정화도가 커 팽윤을 억제시키기 때문인 것으로 보인다. 그러나 COOK의 함량이 30% 이하로 작아지고 CONH₂의 함량이 큰 K30N60H10 아이오노머에서는 팽윤도 값이 작고 뚜렷한 최대값을 나타내지 않았으며 이는 아이오노머막과 물/알콜 혼합용액과의 친화성이 작기 때문이다.

Fig. 3은 측기의 조성이 100% COOK로 이루어진 아이오노머막의 30 °C에서의 투과증발 특성을 보여주고 있다. K100 아이오노머는 소수성인 폴리에틸렌이 주성분이기 때문에 투과증발 속도 및 분리인자 값이 비교적 낮게 나타나고 있으며 혼합액의 50% 에탄올 조성에서 투과증발 속도와 분리인자 값이 동시에 최대치를 나타내고 있다. 투과증발 분리실험에 있어서 팽윤도가 증가하면 투과증발 속도는 증가하거나 가소화효과에 의하여 분리성능은 감소하는 결과가 많이 보고되어 있다.¹²⁻¹⁴ 그러나 본 아이오노머의 경우에 있어서는 팽윤이 잘 될수록 투과증발 속도 및 선택분리도가 동시에 좋아지는 매우 바람직한 결과가 나타났다. 이와 같은 이유는 폴리에틸렌 자체는 물 또는 에탄올과의 선택성이 크지 않지만 팽윤도가 증가할수록 폴리에틸렌에 의해 운동성이 제한되고 있던 아이오노머의 측기인 카르복실 염의 역할이 증대되어 물에 대한 친화성이 증가하기 때문인 것으로 보인다. 이와 같이 투과증발 속도와 선택도가 동시에 증가하는 경우는 소수성 매트릭스 수지에 히드록시, 카르복시, 아마이드, 피리딘 등 친수성 측기를 갖는 고분자를 소량 함유하고 있는 공중합체 또는 상호침투 고분자에서 관찰된 예가 있다.¹⁵⁻¹⁷

Fig. 4는 측기의 조성이 COOK 70 몰%, CONH₂ 24 몰%, COOH 6 몰%인 아이오노머막의 투과증발 특성으로 50 wt% 에탄올 조성에서 최대 투과증발 속도 값과 분리인자 값을 나타내고 있으며 특히 분리인자 값은 10 정도의 비교적 큰 값을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 2의 팽윤도 값에 나타난 바와

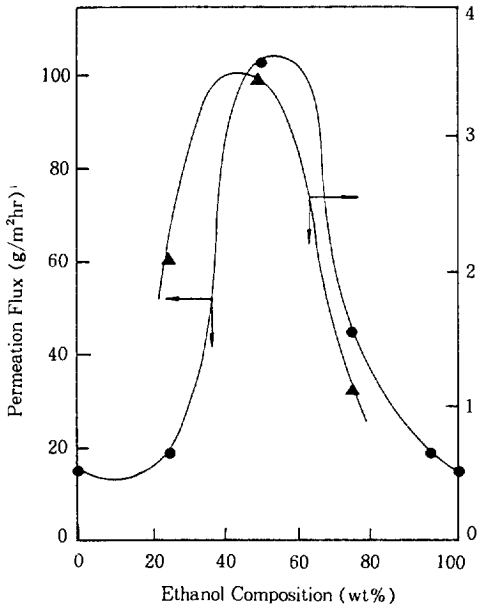


Figure 3. Effect of feed composition on the pervaporation properties of the ionomer of K100.

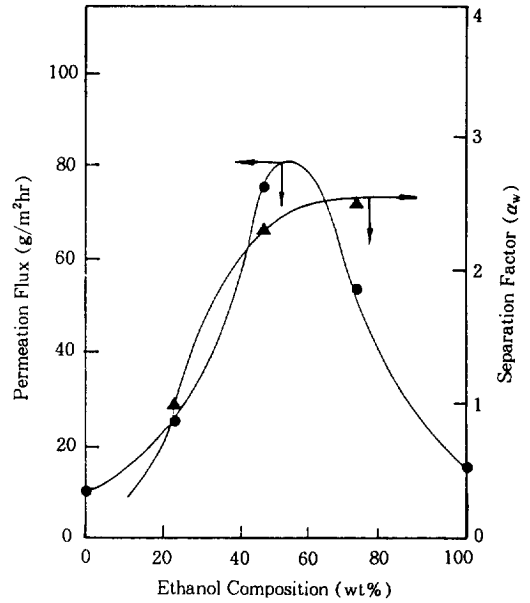


Figure 5. Effect of feed composition on the pervaporation properties of the ionomer of K30N60H10.

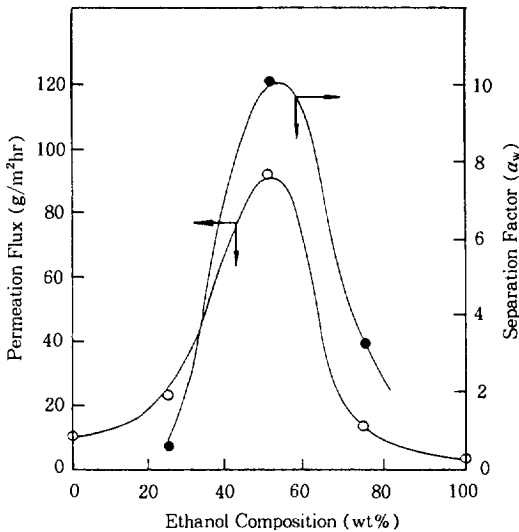


Figure 4. Effect of feed composition on the pervaporation properties of the ionomer of K70N24H6.

같이 다른 아이오노머보다 아마이드기를 약간 함유한 아이오노머가 팽윤도 값이 크므로 앞서 설명한 것과 같이 친수성이 큰 COOK의 역할이 커지기 때문인 것으로 추측된다. 그러나 카르복실염의 이온그룹보다

아마이드기의 양이 많아지면 이온그룹의 영향이 작아 지므로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 팽윤도 및 투과증발 속도 값이 작아지고 또한 최대값을 나타내는 에탄올 조성에서 최대의 분리인자 값을 나타내지 않는 결과를 보여주고 있으며 Fig. 2의 팽윤도 값이 전조성에서 작고 최대값이 매우 작은 결과에 기인하는 것으로 보인다. 즉 아마이드기의 양이 커지면 COOK 그룹이 나타내는 특이한 특성이 없어지고 일반적인 투과증발 특성을 나타내고 있다.

Fig. 6은 측기의 조성이 COOK 70, CONH₂ 24, COOH 6 몰%로 구성된 아이오노머의 투과증발 특성에 대한 온도의 영향을 보여주며 이때 분리액의 조성은 50 wt% 에탄올 수용액이다. 온도가 증가할수록 투과증발 속도, J 는 크게 증가하는데 Arrhenius 식 (5)으로 표현될 수 있으며 기울기로부터 계산된 투과 활성화 에너지 값은 11.3 KJ/mole이었다.

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

J_0 : 상수

E_a : 투과 활성화 에너지

T : 온도

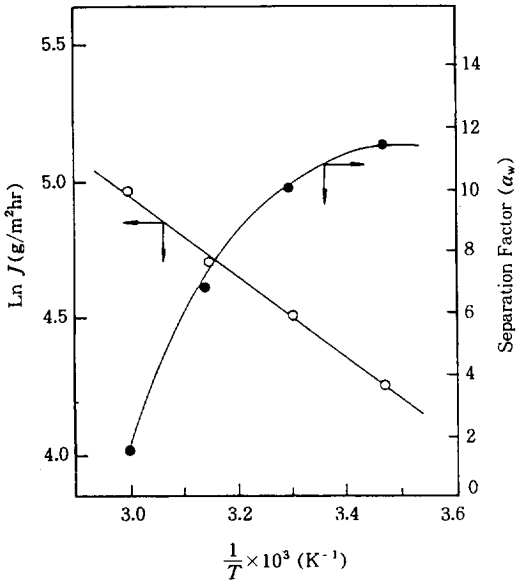


Figure 6. Effect of temperature on the pervaporation properties of the ionomer of K70N24H6.

그러나 분리인자 값은 30 °C 이상의 온도에서 급격히 감소하는 현상을 보여주고 있는데 이는 분리막의 투과증발 실험에서는 온도증가에 따라 분리인자 값이 약간 감소하는 일반적인 경향과는 다른 것으로 고온에서는 아이오노머가 이온 클러스터보다는 매트릭스 즉 본 아이오노머의 주체인 소수성 폴리에틸렌의 영향을 크게 받아 물에 대한 선택분리능이 감소하는 것으로 추측된다.

Fig. 7은 분리액의 에탄올 조성을 변화시켰을 때 온도와 투과증발 속도 (J)와의 관계를 보여주고 있다. 순수한 에탄올의 투과증발 속도는 온도에 매우 민감하여 온도가 증가할수록 크게 증가하고 있으며 에탄올 50 wt%에서는 온도에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 즉 온도에 따른 기울기가 작으며 이와 같은 결과를 Fig. 2의 팽윤도 결과와 비교해 볼 때 팽윤도가 큰 경우는 투과증발 속도에 미치는 온도의 영향이 작음을 알 수 있다.

온도에 따른 투과증발 속도 변화의 기울기로부터 구한 활성화 에너지 값을 Fig. 8에 나타내었다. 활성화 에너지는 투과물질과 분리막의 상호작용, 투과물질의 크기 등에 큰 영향을 받는데 전자는 팽윤도와 밀접한 관계가 있다. Fig. 8에 나타난 바와같이 분자

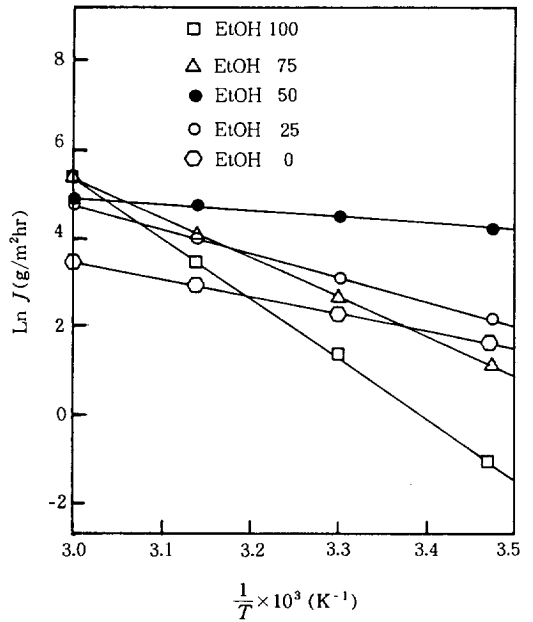


Figure 7. Effect of temperature on the permeation flux at different feed compositions for the ionomer of K70N24H6.

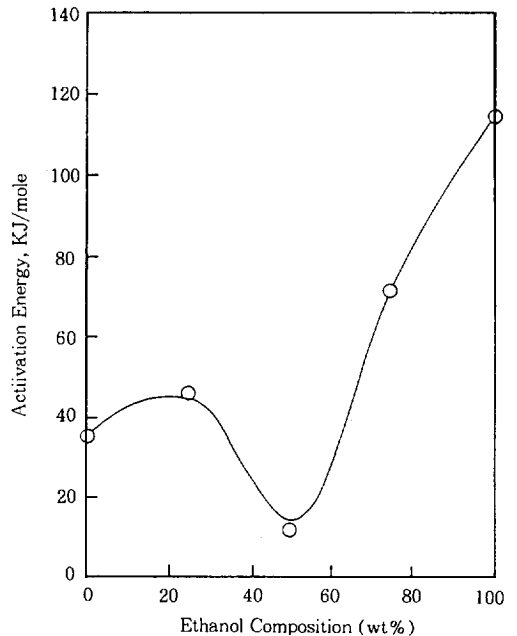


Figure 8. Effect of feed composition on the activation energy of permeation flux for the ionomer of K70N24H6.

크기가 큰 에탄올의 양이 증가할수록 활성화 에너지는 증가하는 것으로 보이나 팽윤도가 최대값을 나타내는 50 wt% 부근의 에탄올 조성에서는 활성화 에너지가 작아지고 있음을 보여주고 있다. 즉 분자크기가 증가할수록 투과속도는 분리막의 분자운동에 민감하게 영향을 받기 때문에 활성화 에너지가 높아지나 팽윤도가 클 경우엔 분리막의 운동이 비교적 자유롭기 때문에 활성화 에너지는 작은 값을 보여주게 된다. 투과증발은 막으로의 분리물질의 흡수, 막 내부에서의 확산, 막 하부에서의 증발과정에 의해 일어나며 본 실험에서와 같이 막 하부에서의 압력이 낮아 증발이 잘 된다면 흡수와 확산과정에 투과증발 속도가 큰 영향을 받는다. 일반적으로 흡수에 미치는 온도의 영향은 작기 때문에 투과증발 속도가 크게 증가하는 것은 온도증가에 따라 아이오노머 사슬의 분자운동이 커져 확산이 잘되기 때문이며 또한 분자크기가 물보다 큰 에탄올도 잘 투과하게 되어 선택투과성도 작아지게 되는 것으로 보인다.

결 론

에틸렌메틸아크릴레이트 공중합체 (PEMA)를 수산화칼륨, 암모니아 등과 반응시켜 측쇄에 COOK, CONH₂, COOH기를 갖는 아이오노머를 제조하여 물-에탄올 혼합액에 대한 팽윤거동 및 분리특성을 조사하였다. 에탄올 50 wt%의 물-에탄올 용액 조성에서 K70N24H6 아이오노머가 가장 큰 팽윤도값과 투과증발 속도를 나타내었다. 또한 이온그룹의 함량이 많은 아이오노머는 팽윤도 잘 일어나고 투과속도 및 분리도가 동시에 증가하는 특이한 현상이 나타났으며 이는 폴리에틸렌 때문에 잘 움직이지 못하여 큰 친수성을 나타내지 못하였던 이온그룹들이 팽윤이 잘 됨에 따라 운동성이 커져 선택적으로 물을 분리할 수 있는 능력이 커지기 때문인 것으로 추정된다. 온도를 변화시켰을 경우 알콜은 투과속도가 크게 변하나 팽윤도가 큰 50 wt% 혼합물은 온도에 대한 의존성이 낮았다. 즉 이온그룹을 갖고 있는 아이오노머는 소수성 고분자와는 달리 투과속도 및 선택투과도가 동시에 증가하는 분리막으로서 바람직한 특성을 나타내는 것이 관찰되었다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술처의 지원에 의해 수행되었으며 본 연구자들은 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. E. Rogers, "Polymer Permeability", ed. by J. Comyn, chap. 2, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.
2. R. J. Ashley, *ibid.*, chap. 7.
3. R. D. Lundberg, "Enc. Polym. Sci. Eng.", 2nd, vol. 8, p. 393, John Wiley and Sons, New York, 1987.
4. R. W. Rees, U.S. Patent 3,264,272 (1966).
5. R. Longworth, "Ionic Polymers", ed. by L. Holliday, chap. 2, Halsted Press, New York, 1975.
6. W. J. MacKnight and T. R. Earnest, Jr., *Macromol. Rev.*, **16**, 41 (1981).
7. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", 2nd, chap. 4, John Wiley & Sons, New York, 1985.
8. W. J. Chen and C. R. Martin, *J. Membr. Sci.*, **95**, 51 (1994).
9. J. H. Lee, K-Y. Choi, B. K. Min, and S. Yoon, submitted to *Polymer J.*
10. C. F. Parrish, "Enc. Chem. Technol.", 3rd, vol. 21, p. 377, John Wiley & Sons, New York, 1983.
11. E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 3rd, eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, p. VII/519, John Wiley and Sons, New York, 1989.
12. J. H. Lee and S. C. Kim, "Polymers for Advanced Technologies", ed. by M. Lewin, p. 683, VCH Publishers, New York, 1988.
13. K. Ishihara, Y. Nagase, and K. Matsui, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 43 (1986).
14. G. H. Koops and C. A. Smolders, "Pervaporation Membrane Separation Processes", ed. by R. Y. M. Huang, chap. 5, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991.
15. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Polymer Sci. : Part A : Polymer Chem.*, **26**, 335 (1988).
16. T. Itoh, Y. Ohkawa, K. Ishihara, and I. Shinohara, *Polymer J.*, **15**, 827 (1983).
17. E. Ruckenstein and L. Liang, *J. Membr. Sci.*, **110**, 99 (1996).