

NCO/OH Ratio변화에 따른 PU/PMMA IPN 고분자막의 투과증발 분리 특성

이미자·김형순*·김완영†

전북대학교 공업화학과, *서남대학교 화학공학과
(1998년 5월 13일 접수)

Pervaporation Characteristics of PU/PMMA IPN Polymer Membrane by NCO/OH Ratio Change

Mi Ja Lee, Hyung Soon Kim*, and Wan Young Kim†

Department of Chemical Technology, College of Eng., Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

*Department of Chemical Eng., Seonam University, Namwon 590-711, Korea

†e-mail : lmj@che.chonbuk.ac.kr

(Received May 13, 1998)

요약: NCO/OH ratio가 다른 PU/PMMA IPN막을 합성하여 FT-IR, DEA, SEM, 팽윤도 실험 및 벤젠/사이클로헥산 혼합 용액에 대한 투과증발 분리 실험을 행하였다. DEA에 의한 막의 전기적 특성 조사 결과 NCO/OH ratio가 증가할수록 PU와 PMMA에 해당하는 각각의 T_g 들이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 막의 팽윤 형상은 NCO/OH ratio가 증가함에 따라 감소하였으며, 투과증발시 선택도는 증가하였고, 투과 속도는 감소하였다. 합성한 모든 막들은 저농도 벤젠 용액에서 높은 선택성을 나타내었고, IPN3.753M7 (NCO/OH 몰비가 3.75, PU와 PMMA 함량이 30 : 70 wt%)이 가장 좋은 선택도를 나타내었다. IPN3.753M7의 온도 변화에 따른 투과 실험 결과 온도가 증가함에 따라 선택도는 감소하였으며, 투과 속도는 증가하였다.

ABSTRACT: Interpenetrating polymer network (IPN) of polyurethane (PU)/polymethylmethacrylate (PMMA) membranes with different NCO/OH ratio were prepared and characterized by FT-IR spectroscopy, DEA, and SEM. The swelling behavior and pervaporation characteristics for the benzene/cyclohexane mixtures through these membranes were also evaluated. From the results of electrical properties measurement by DEA, it was found that T_g values of PU and PMMA were increased by increasing NCO/OH ratio. The swelling of membrane was depressed with the increase of the NCO/OH ratio. The separation factor increased and the flux decreased when NCO/OH ratio was increased. All the membranes exhibited a high benzene selectivity for the benzene/cyclohexane mixtures of low benzene concentration and the IPN3.753M7 membrane, where the NCO/OH molar ratio was 3.75 and PU : PMMA was 30 : 70 wt%, showed the excellent selectivity. The selectivity decreased and the flux increased by increasing the temperature of the feed solution.

Keywords: interpenetrating polymer network, polyurethane, polymethylmethacrylate, benzene/cyclohexane mixture.

서 론

막을 이용한 물질의 분리 기술은 그 원리 및 공정이 간단하므로 적용 범위에 제한을 받지 않아 거의 모든 액체 및 기체 상의 분리 공정에 이용될 수 있다. 또한, 에너지 소비가 적으며 용매 등이 필요하지 않아 경제적이고, 상 변화와 고온 처리 등이 수반되지 않는 장점도 가지고 있어서 앞으로 화학공업의 많은 분리 공정들을 대체할 수 있는 잠재력을 갖고 있다. 합성 고분자 막을 통한 유기 액체 혼합물의 분리는 1950년대의 미국 American Oil Company의 Binning 등에 의해 처음으로 행하여졌다. 그 당시에 막 소재로 이용된 폴리에틸렌이 우수한 선택도를 가졌음에도 투과 속도가 낮은 관계로 이 공정은 상업적으로 성장하지 못했다. 투과증발 공정이 실용화되지 못한 또 다른 원인은 막 소재가 부족하였기 때문이다. 따라서 그 후에 막에 대한 연구는 한외여과, 역삼투 등의 분리 공정에 집중되었다.^{1,2}

투과증발막은 동일한 분리 대상 혼합물을 분리하는 종류법 등에 비하여 공비점이 없는 특징 등으로 인하여 주로 ethanol용액으로부터의 탈수 등에 사용되어 왔지만, 최근에는 기타 용매계로부터의 탈수, 수계 용매로부터 유기 성분의 선택적 분리, 비수계 용매로부터 유기 성분의 선택적 분리 등 수 많은 개발이 진행되고 있다. 특히 aromatic/aliphatic hydrocarbon의 분리는 석유 화학공업과 석유 정제 등에서 필요한데 보통 fractional distillation을 이용하지만 많은 에너지가 소요되고 등비 유기 혼합물의 분리가 매우 어렵다. 그러나 투과증발은 막을 통한 상대적인 휘발성 및 투과 속도의 차이로 분리가 이루어지므로 투과증발을 이용한다면 효율적인 분리가 가능하다.^{2,6}

IPN (interpenetrating polymer network)은 블렌드의 하나로 한 고분자 구조의 사슬이 다른 고분자의 사슬과 화학적 결합 없이 서로 영구적으로 얽혀 있는 상태로 블렌드에 비하여 상분리가 크게 억제되는 장점을 가진다. 그 결과 향상된 물성과 상용성을 얻을 수 있으므로 재질의 물성이나 투과도 등의 조절이 용이하게 되어 고분자막의 설계시 좋은 연구 개발 대상이 되고 있다. IPN막을 이용한 기체 분리막은 Chen 등에 의해 연구된 바 있으나 유기 액체 혼합물의 투과증발 분리에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이며 아

직까지는 연구되어진 분리막들이 내열성, 내약품성 및 내구성 등의 문제점과 분리의 효율성 면에서 개선되어야 할 점들을 많이 가지고 있다.⁷⁻⁹

본 연구에서는 유기물 분리에서 문제시되고 있는 막의 강도와 선택성을 개선하기 위하여 IPN구조를¹⁰⁻¹³ 갖는 고분자 막을 제조하고자 한다. 벤젠에 대하여 높은 선택성을 가지지만 brittle하여 막 형성이 어려운 PMMA에 고무상인 PU를 IPN 구조로 도입함으로써 PU/PMMA IPN막을 제조한다. 제조한 PU/PMMA IPN막을 이용하여 비점차가 작아서 일반 증류 공정으로는 분리가 어려운 benzene/cyclohexane 유기 혼합물의 투과증발 분리 특성과 유입액의 온도 변화에 따른 분리 특성도 조사하고자 한다. 또한 막 제조시 PU의 NCO/OH ratio를 변화시킴으로써 경질 분절 (hard segment)의 증가에 따른 팽윤 억제 현상과 투과증발 분리 특성을 여러 가지 분리 조건에서 알아보고자 한다.

실 험

PU/PMMA IPN 막의 합성. 이소시아네이트를 말단으로 갖는 PU 프리폴리머는 이소시아네이트로 toluene diisocyanate (TDI)와 폴리올로 castor oil을 사용하여 45 °C에서 반응시켜 얻었다. 이때 TDI와 castor oil의 양을 조절함으로써 NCO/OH 몰비를 3.25, 3.5, 3.75 등으로 변화시켜 PU 프리폴리머를 제조하였다. 반응물 중의 이소시아네이트 양은 di-n-butylamine 적정법으로 측정하여 이론치에 이르도록 하였다. 단량체인 methylmethacrylate (MMA)와 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide (BPO)를 단량체에 대하여 1 wt%로 혼합하여 BPO가 완전히 녹을 때까지 교반한다. PU 프리폴리머에 가교제인 trimethylol propane (TMP)을 첨가한 혼합액을 PU/PMMA 30 : 70 wt%에 해당하는 MMA/BPO/EGDMA용액과 혼합하여 교반한 후 진공으로 기포를 제거하였다. 이때 PU 프리폴리머의 0.02 wt%에 해당하는 T-12 (di-n-butyltin dilaurate) 촉매와 용매로 tetrahydrofuran (THF)를 사용하여 petri dish에 캐스팅 하였다. 이를 진공 건조기에 넣어 80 °C에서 24시간 120 °C에서 4시간 동안 동시 증합하여 막을

Table 1. Recipes of Different PU/PMMA IPN Membranes

sample code	content of PU prepolymer (wt%)	content of PMMA (wt%)	NCO/OH ratio (mol)
IPN3.253M7	30	70	3.25
IPN3.53M7	30	70	3.5
IPN3.753M7	30	70	3.75

제조하였으며 제조된 막의 두께는 30~40 μm이었다. 막들의 합성시 각각의 성분들의 함량비를 Table 1에 정리하였다.

분석 및 기기. 제조된 막의 합성 여부는 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR, JASCO FT/IR-300E)를 사용하였으며, 모폴로지는 주사전자현미경 (scanning electron microscope : SEM)을 이용하여 조사하였다. 막의 전기적 성질을 조사하기 위하여 DEA (dielectric analyzer : TA Instruments DEA 2970)를 사용하였다. 시편은 25×25 mm의 크기로 ceramic parallel plate sensor에 올려놓고 5 °C/min의 속도로 상온에서부터 200 °C까지 1 Hz에서 10 KHz로 frequency를 변화시켜 측정하였다.

팽윤도의 측정. 일정 크기의 건조된 IPN막들을 40 °C로 유지된 항온조에서 2일간 팽윤시키고 다음 식으로부터 팽윤도를 구하였다.

팽윤도 (Swelling ratio) =

$$\frac{\text{팽윤된 막의 질량} - \text{건조된 막의 질량}}{\text{건조된 막의 질량}} \times 100$$

투과증발 실험. 투과증발 실험은 공급액을 정량 펌프로 원료 탱크와 투과 셀에 순환시켰으며, 투과측의 진공도는 진공 펌프로 3 mbar를 유지하고 40 °C에서 실시하였다. 투과 속도는 투과량에 의하여 계산하였고 투과액의 조성은 Refractometer (ATAGO 3T)를 이용하였다.¹⁴

$$\text{Separation factor } (\alpha_{ben}) = \frac{Y_{benzene}/Y_{cyclohexane}}{X_{benzene}/X_{cyclohexane}}$$

여기에서 $X_{benzene}$, $X_{cyclohexane}$, $Y_{benzene}$, $Y_{cyclohexane}$ 은 각각 공급액과 투과액에 있는 벤젠과 사이클로헥산의 질량 분율이다.

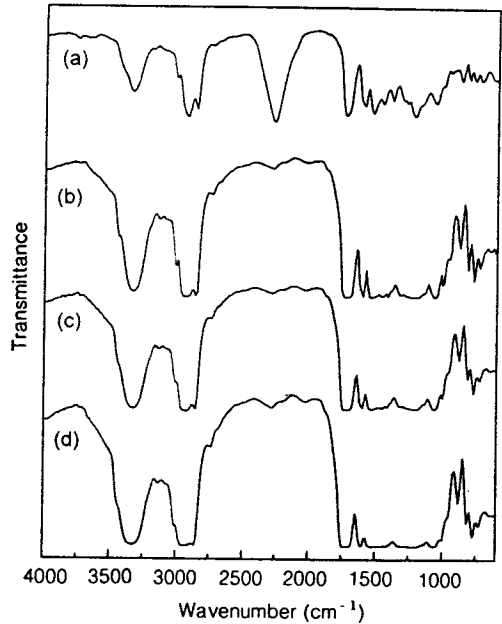


Figure 1. IR spectra of (a) PU prepolymer, (b) IPN3.253M7, (c) IPN3.53M7, and (d) IPN3.753M7.

$$\text{Flux } (P) = \frac{W}{A \times t}$$

여기에서 W 는 투과량 (g)이며, A 는 막면적 (cm^2), t 는 투과 시간 (hr)을 나타낸다.

또한 투과증발 실험시 공급액의 온도를 20~60 °C로 변화시켜 막의 온도에 따른 선택도와 투과도를 측정하였다.

결과 및 고찰

막의 합성. PU 프리폴리머와 PMMA로부터 합성된 IPN막의 FT-IR spectra는 Fig. 1과 같다. PU 프리폴리머의 FT-IR spectra에서는 2250 cm^{-1} 에서 TDI 단말에 있는 이소시아네이트 흡수 피크를 확인할 수 있었다. 그러나 PU 프리폴리머와 PMMA에 의해 합성된 IPN 고분자막에서는 전에 보고된 바와^{15,16} 같이 2250 cm^{-1} 에서의 NCO흡수 피크가 소멸됨으로써 원하는 구조의 IPN 막이 합성되었음을 알 수 있었다.

막의 전기적 성질. IPN의 모폴로지는 T_g 변화로 알아볼 수 있는데 상용성이 낮아 상호 침투가 거의

일어나지 않는 IPN의 경우 조성 고분자들 각각의 T_g 를 나타내는 반면에 상용성이 좋아지는 정도에 따라 IPN의 T_g 는 각 조성물의 T_g 사이 값으로 이동하거나 하나의 완만한 T_g 가 나타나게 된다. 특히 상용성이 아주 좋은 경우에는 각각의 T_g 안쪽으로 shift된 하나의 뚜렷한 T_g 를 보이는데 이는 single phase 모폴로지를 나타낸다.¹⁷⁻¹⁹ 이러한 고분자 물질의 T_g 는 대부분 DSC나 DMA를 이용하지만 필름이나 IPN 구조와 같이 그 전이가 뚜렷하지 않은 경우 높은 감도와 광범위한 frequency range를 가지며, 다양한 시료의 처리가 가능한 DEA를 이용하면 편리하다.²⁰⁻²² Fig. 2는 합성한 막들의 온도 변화에 따른 permittivity를 나타낸 것이다. 모든 막에서 실제 각각의 PU와 PMMA의 T_g 보다는 안쪽으로 shift된 2개의 T_g 를 나타내었다. 이는 IPN이 실제 상용성이 없는 고분자들을 물리적인 가교를 형성하여 강제적으로 상용성을 가지게 만드는 방법이므로 PU와 PMMA 두 개의 고분자 사이에 물리적으로 가교 결합된 상호 침투가 일어나 IPN을 형성하기 때문에 T_g 가 안쪽으로 shift되었다고 생각된다. 즉, PU와 PMMA network 사이에 다소의 mixing이 이루어짐을 추정할 수 있다. NCO 함량이 증가함에 따라 두 가지 전이 모두 약 10 °C 정도 상승하였으며 PU의 유리전이 피크는 완만해지는 경향을 나타내었다. 이는 PU의 NCO 함량 증가는 화학적 가교도의 증가를 의미하는 것으로 사슬 움직임이 감소하기 때문에 PU 전이는 완만해지며 PU와 PMMA의 유리전이온도는 상승한다고 생각된다.

막의 모폴로지. IPN의 모폴로지는 IPN의 성질 및 기계적, 물리적 거동과 관계가 있으며, 이들 모폴로지의 분석은 TEM, SEM, DSC 등을 이용하여 분석할 수 있다.

이들 IPN의 모폴로지는 주로 조성 고분자의 상용성, 가교밀도, 반응속도나 합성 방법 및 조성에 따라 많은 영향을 받는다. 일반적으로 IPN에 있어서 상호 침투는 분산상의 경계에서만 일어나는 부분적인 침투와 분자 수준까지 침투가 일어나는 경우가 있는데, 대부분 분산상의 domain 크기가 큰 경우에는 부분적인 침투가 일어나게 된다. 또한 분산상의 가교도는 domain 크기에 영향을 미치지 못하지만 연속상의 가교도의 증가는 domain 크기의 감소를 가져온다고 알

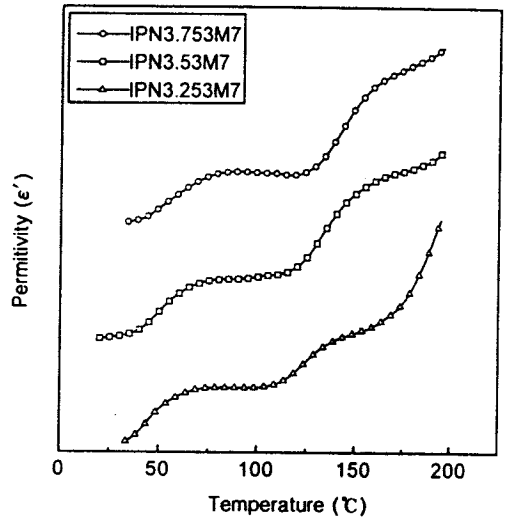


Figure 2. Dielectric permittivity ϵ' vs. temperature of the PU/PMMA IPN membranes as a function of NCO/OH ratio (freq. 1 Hz).

려져 있다.²³ Fig. 3은 본 실험에서 합성한 PU/PMMA IPN막들의 단면 주사전자현미경 사진이다. 합성한 막들은 모두 PU network가 처음에 형성되어 PMMA component가 IPN을 형성하는 동안에 침투가 이루어지므로 PU가 연속상이 되고 PMMA가 분산상으로 PU matrix에 entangle된다. 연속상인 PU의 NCO/OH 몰비가 증가할수록 분산상인 PMMA domain 크기는 감소하였다. 이는 연속상인 PU의 NCO/OH 몰비의 증가는 화학적 가교 결합에 따른 경질 분질의 증가를 의미하므로 고분자 사슬 분질의 움직임이 어려워지기 때문에 상분리가 억제되고 분산상의 domain의 크기는 감소한다고 생각된다. IPN3.753M7막의 경우 PMMA domain들이 막의 상단부에만 층을 이루어 마치 복합막과 같은 형태를 형성하였다. Solvent casting의 경우 solvent가 증발하면 고분자 농도가 점차 증가하게 되고 겔화가 일어나는데 막 상단부가 하단부에 비하여 solvent의 증발이 빨리 이루어지기 때문에 일반적으로 조밀한 구조를 형성하게 된다. IPN3.753M7막의 경우 막 하단부에서는 프리폴리머로 반응한 PU상의 겔화가 먼저 시작되어 PU가 좀더 연속상을 형성하고 상분리된 PMMA domain들이 solvent의 증발과 함께 상단부로 확산되기 때문에 상단부에 PMMA domain들이

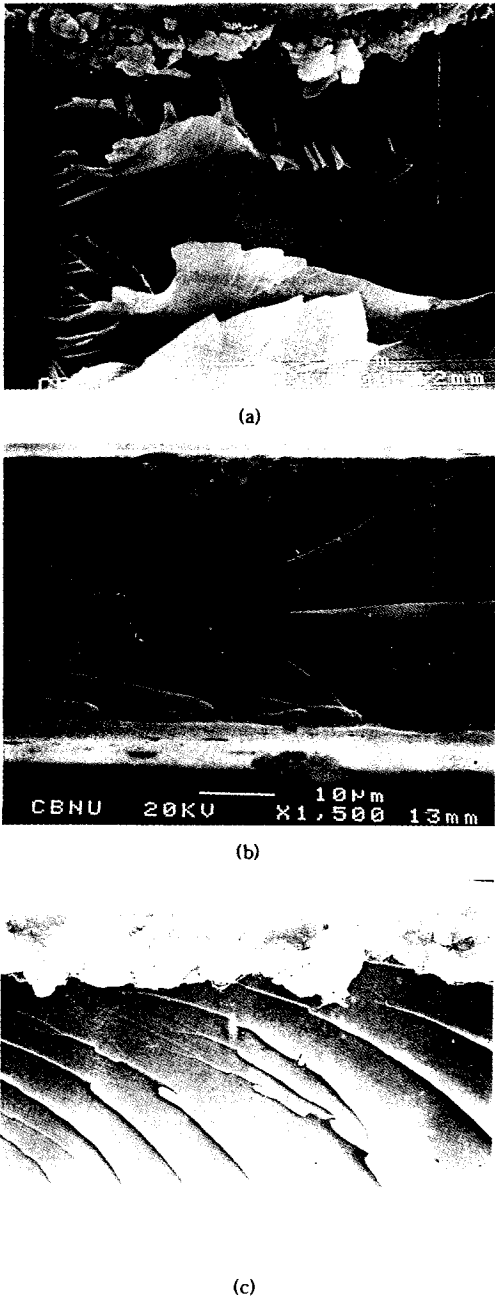


Figure 3. Scanning electron micrographs of fractured surface of PU/PMMA IPN membranes; (a) IPN 3.753M73, (b) IPN3.73M710, and (c) IPN3.753M715.

층을 이루는 모폴로지를 나타내게 된다고 생각된다. 막의 팽윤도. Fig. 4는 벤젠 농도에 따른 팽윤도를

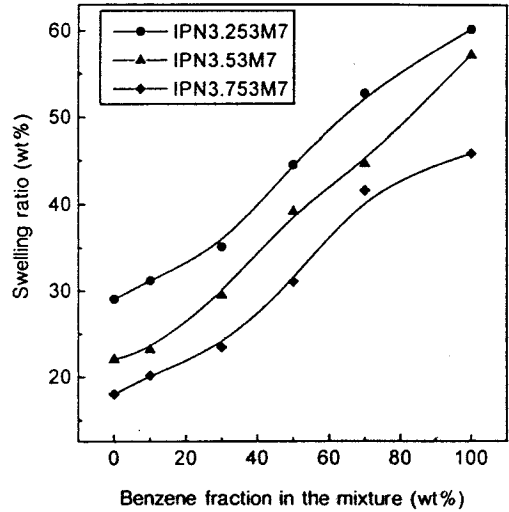


Figure 4. Dependence of the swelling ratio in the different benzene-cyclohexane mixtures of the PU/PMMA IPN membranes as a function of NCO/OH ratio at 40 °C.

나타낸 것이다. 벤젠 농도가 증가함에 따라 팽윤도는 증가하였으며, NCO/OH 몰비가 증가함에 따라 팽윤도는 감소하였다. 이는 IPN 구조에서 상호 침투에 의한 물리적인 가교에 의하여 이미 보고한^{15,16} 바와 같이 블렌드보다는 좋은 물성을 나타낸은 물론 특히 본 연구의 경우 NCO/OH 몰비 증가는 이미 PU 프리폴리머에 의해 형성된 연속상의 가교도를 증가시켜 주는 것으로 해석할 수 있으며 이러한 가교가 막의 팽윤을 억제한다고 생각된다.

막의 투과증발 분리 실험. 일반적으로 막들의 낮은 선택성은 이들 막들이 용매에서 큰 팽윤을 나타내기 때문이다. 그러므로 이들 막들의 팽윤을 억제함으로써 용매에 대한 높은 투과 선택성과 흡착 선택성을 기대할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 물리적인 가교 결합으로 일반 블렌드에 비하여 좋은 물성을 나타내는 IPN 구조를 갖는 고분자 막을 합성하였으며, 연속상을 형성하는 PU의 NCO/OH 몰비를 증가시킴으로써 고분자막의 투과도와 분리 선택도에 미치는 영향을 알아보고자 벤젠/사이클로헥산에 대한 투과증발 실험을 행하였다. Fig. 5와 6은 NCO/OH 몰비가 PU/PMMA IPN 막들의 투과 속도와 선택도에 미치는 영향을 나타내었다. 벤젠 농도가 증가함에 따

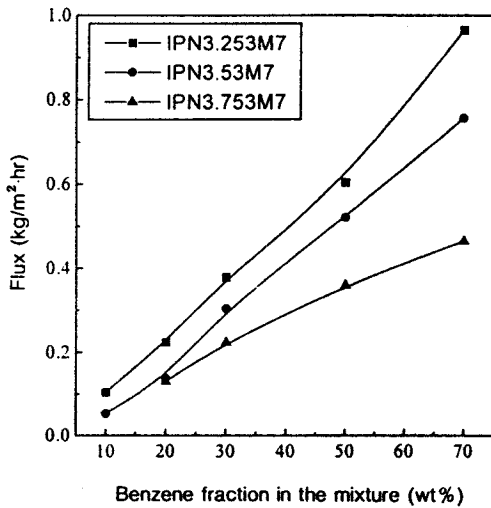


Figure 5. Dependence of the flux in the different benzene-cyclohexane mixtures through the PU/PMMA IPN membranes as a function of NCO/OH ratio at 40 °C.

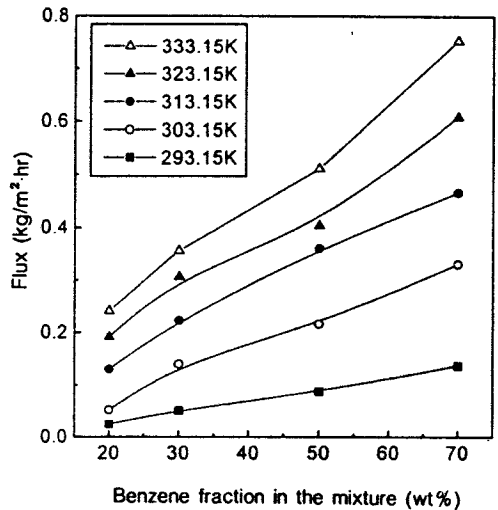


Figure 7. Dependence of the flux in the different benzene-cyclohexane mixtures through the IPN 3.753M7 membranes as a function of absolute temperature.

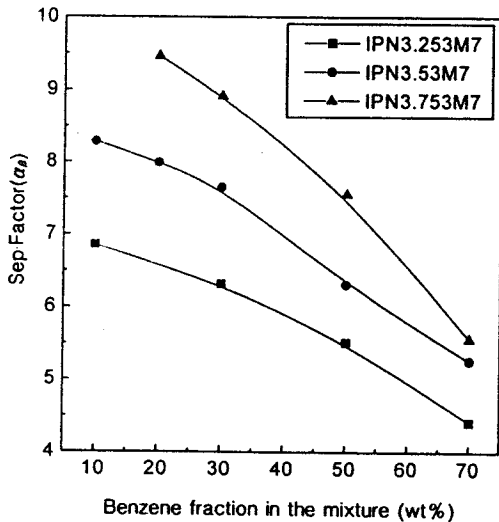


Figure 6. Dependence of the separation factor in the different benzene-cyclohexane mixtures through the PU/PMMA IPN membranes as a function of NCO/OH ratio at 40 °C.

라 모든 막들의 투과 속도는 증가하였고 선택도는 감소하였다. 또한 NCO/OH 몰비가 증가함에 따라 투과 속도는 감소하였고 선택도는 증가하였다. 일반적으로 투과증발은 물질의 선택적인 용해 확산 모델로

이루어진다고 알려져 있다. 즉, 막 상단에서의 선택적 흡착과 막 내부에서의 확산 속도 차이에 의하여 분리가 이루어진다. 따라서 본 실험에서 NCO/OH 몰비를 증가시키에 따라 팽윤이 억제되었는데 이는 투과증발 분리시 투과 물질이 확산되는 과정에서 투과 저항의 증가를 야기하게 되므로 투과 속도는 감소하게 되어 확산 선택성은 증가하게 된다고 생각된다. 또한 모폴로지 측면에서 보면 IPN3.753M7막의 경우 벤젠에 대한 선택성을 가지는 PMMA domain들이 막 상부에 형성됨으로써 투과증발시 막 상부에서의 선택적인 용해가 용이해짐으로써 낮은 팽윤 뿐만 아니라 이러한 모폴로지로 인하여 가장 좋은 흡착 선택성을 나타낸다고 생각된다.

막의 투과증발 분리시 온도의 영향. 본 연구에서 합성한 막의 온도 의존성을 알아보기 위하여 투과증발 분리시 가장 좋은 선택도를 나타낸 IPN3.753M7 막을 이용하여 여러 가지 온도에서 투과증발 분리 실험을 행하였다. Fig. 7과 8은 IPN3.753M7막의 온도에 따른 선택도와 투과 속도를 나타낸 것이다. 일반적인 막의 경우와 같이 온도가 증가할수록 막의 선택도는 감소하고 투과 속도는 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 고분자 사슬의 mobility가 증가하고 막의 자유 부피가 증가함에 따라 확산이 증가할 뿐만

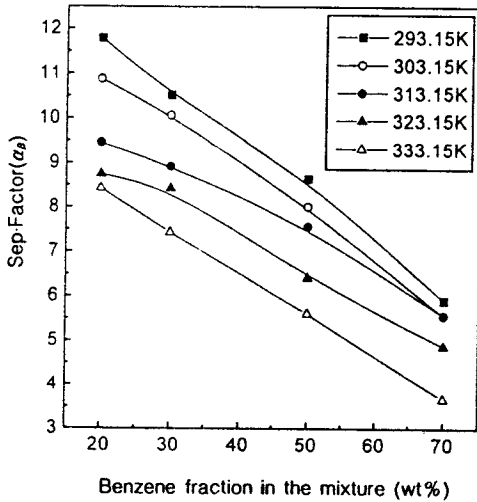


Figure 8. Dependence of the separation factor in the different benzene-cyclohexane mixtures through the IPN3.753M7 membranes as a function of absolute temperature.

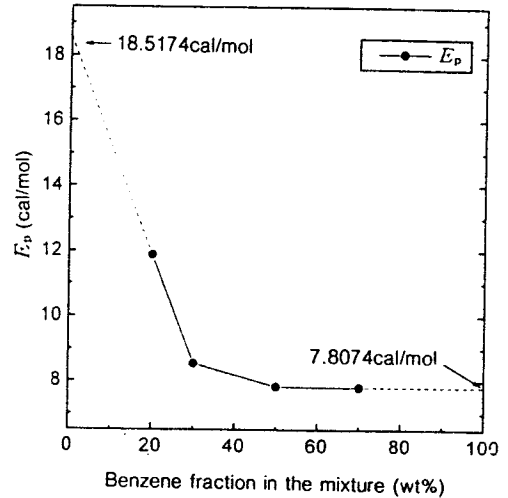


Figure 10. Activation energy for pervaporation in the different benzene-cyclohexane mixtures through the IPN3.753M7 membrane.

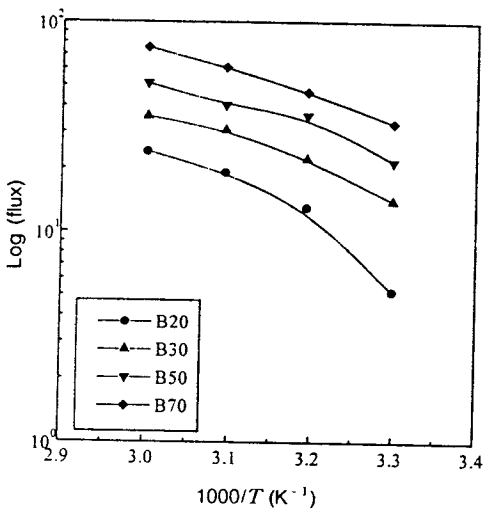


Figure 9. Arrhenius plots for $\log(\text{flux})$ vs. absolute temperature of the IPN3.753M7 membrane as a function of benzene content.

아니라 온도 증가에 따라 고분자와 투과 물질과의 interaction이 약해지므로 선택도는 감소한다. Fig. 9는 $1/T$ 에 대한 $\log(\text{flux})$ 를 나타낸 것으로써 기울기 값으로부터 다음 식에 의해 투과증발 활성화 에너지를 구할 수 있다.^{14,24}

$$E_p = -2.30R d(\log \text{flux})/d(1/T)$$

여기서 R 은 기체상수이다. Fig. 10은 벤젠 농도의 변화에 따른 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 순수 사이클로헥산과 벤젠에 대한 활성화 에너지는 실험 값들의 외삽에 의하여 구하였다. 실험 결과 투과도는 Arrhenius식을 따르며 사이클로헥산이 벤젠보다 높은 활성화 에너지를 가지며 벤젠 농도 50% 이상에서는 투과물의 활성화 에너지가 거의 일정하였다. 이는 고농도의 벤젠 용액에서는 막이 충분히 팽윤되기 때문에 투과물의 확산 속도 차는 막의 선택성에 거의 영향을 미치지 못함을 의미한다. 따라서 막이 고농도의 벤젠 용액에서 높은 선택성을 갖기 위해서는 투과물의 확산 속도보다는 막 표면에서의 흡착 선택성이 더욱 지배적이라고 생각된다.

결론

본 연구에서 제조한 PU/PMMA IPN 고분자 막은 PMMA의 벤젠에 대한 친화성으로 인하여 벤젠에 대하여 높은 투과 선택성을 나타내었다. 또한 고농도보다는 저농도 벤젠 용액에서 상대적으로 높은 선택도를 나타내었다. DEA 실험 결과 합성한 IPN 막들은

PU와 PMMA의 상호침투에 의한 물리적 가교의 도입으로 인하여 각각의 T_g 는 안쪽으로 shift되었다. NCO/OH 몰비가 증가함에 따라 연속상의 경질 분질이 증가하여 PU와 PMMA 각각의 유리전이온도는 증가하였고, 막의 팽윤은 억제되었다. 그리고 합성한 막들은 모두 PU 연속상에 PMMA가 분산상으로 존재하는 모폴로지를 나타내었으며, IPN3.753M7막의 경우 막의 상단부에만 PMMA domain이 층을 이루는 것과 같은 구조를 나타냄으로써 투과증발시 막의 상단부에서 PMMA에 의한 벤젠에 대한 효과적인 선택적 흡착이 이루어지게 될 뿐만 아니라 가교 결합에 따른 낮은 팽윤으로 인하여 높은 선택성을 나타내었다.

IPN3.753M7막의 온도 변화에 따른 투과증발 실험 결과 온도가 증가할수록 투과도는 증가하였고 선택도는 감소하였다. 그러나 막 성능을 나타내는 투과도와 선택도의 곱은 온도가 증가함에 따라 증가한다. 따라서 실제 공정에 있어서 유입액의 온도를 높게 하는 것이 효과적이라고 생각된다. 또한 사이클로헥산이 벤젠보다 훨씬 큰 활성화 에너지를 나타내었으며, 고농도의 벤젠 용액에서는 막을 통한 투과물의 확산 속도보다 막 표면에서의 흡착 선택성이 막의 선택도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 전북대학교 신소재 개발 연구소 지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. W. Y. Chiang and C. M. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2005 (1991).
2. F. Sun and E. Ruckenstein, *J. Membr. Sci.*, **99**, 273 (1995).
3. L. Fenneking, A. Heintz, and R. N. Lichtenthaler, *J. Membr. Sci.*, **115**, 162 (1996).
4. J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *J. Membr. Sci.*, **132**, 97 (1997).
5. K. Inui, H. Okumura, T. Miyata, and T. Uragami, *J. Membr. Sci.*, **132**, 193 (1997).
6. H. R. Acharya, S. A. Stem, Z. Z. Liu, and I. Cabasso, *J. Membr. Sci.*, **37**, 205 (1988).
7. G. Gozzelino, A. Priola, G. Malucelli, and A. Delmastro, *J. Colloids and Surfaces*, **121**, 83 (1997).
8. E. Ruckenstein and F. Sun, *J. Membr. Sci.*, **103**, 271 (1995).
9. J. H. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 644 (1986).
10. P. Patel and B. Suthar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 841 (1989).
11. M. Patel and B. Suthar, *Eur. Polym. J.*, **23**(5), 399 (1987).
12. D. Klempner, K. C. Frisch, and X. H. Xiao, *Polym. Eng. and Sci.*, **25**, 8 (1985).
13. C. Mai and G. P. Johari, *J. Polym. Sci.*, **25**, 1903 (1987).
14. C. Larchet, J. P. Brun, and M. Guillou, *J. Membr. Sci.*, **15**, 81 (1983).
15. M. J. Lee and W. Y. Kim, *Polymer*, **19**(3), 309 (1995).
16. M. J. Lee, B. H. Lim, and W. Y. Kim, *Polymer*, **19**(3), 317 (1995).
17. G. J. Pratt and M. J. A. Smith, *Polym. International*, **43**, 137 (1997).
18. Y. Xue, Z. Chen, and H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1835 (1994).
19. D. Parida, P. Nayak, D. K. Mishra, S. Lenka, P. L. Nayak, S. Mohanty, and K. K. Rao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1731 (1995).
20. TA Instruments, 'DEA 2970 Dielectric Analyser', TA Instruments, USA.
21. Z. S. Petrovic, F. Koco, L. Horvath, and N. Dulic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1929 (1989).
22. G. Boiteux, G. Seytre, L. Cuve, and J. P. Pascault, *J. Non-Crystalline Solides*, **131**, 1131 (1991).
23. L. H. Sperling, D. A. Thomas, and V. Huelck, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).
24. C. Larchet, G. Bulvestre, and M. Guillou, *J. Membr. Sci.*, **17**, 263 (1984).