

폴리이미드 막의 기체투과특성에 미치는 플라즈마 처리의 영향

김태욱* · 박노준** · 정성택 · 남세종†

인하대학교 공과대학 화학공학과

*삼천리가스 연구소

**순천공업전문대학 산업안전관리과

(1996년 5월 29일 접수, 1996년 10월 11일 채택)

Effects of Plasma Treatment on Gas Permeation Properties of Polyimide Membrane

Tae Uck Kim*, No Chun Park**, Sung Taik Chung and Se Jong Nam†

Department of Chemical Engineering, Inha University

*Samcheonly Gas Industry

**Department of Industrial Safety Management, Suncheon Technical College

(Received 29 May 1996; accepted 11 October 1996)

요 약

합성하여 제조한 6FDA-p-TeMPD 폴리이미드 막표면에 Ar 및 CF₄ 플라즈마 처리와 C₂F₆ 플라즈마 중합 처리하여 기체 투과 특성에 미치는 초기압력, 방전전력, 기체유속과 처리시간의 영향을 조사하고 기체 선택성이 최고가 되는 조건을 찾았다. XPS 스펙트라에 의하면 Ar 플라즈마는 폴리이미드의 탄소 일부를 ablation시키고 불소를 재배치 가교시키는 것으로 판단되었다. 플라즈마 초기압력 0.12 torr, 방전전력 100 W, Ar 유속 4.7 sccm, 처리시간 10분의 조건에서 산소 투과계수 67 barrer에 산소/질소의 최고 선택도 4.2를 얻을 수 있었다. CF₄의 경우 플라즈마 조건이 기체투과에 미치는 영향은 Ar 플라즈마의 경우와 비슷하나 Ar 플라즈마만큼 선택도를 증가시킬 수 없었다. C₂F₆ 플라즈마 중합처리의 경우에는 방전전력과 단량체의 유속이 선택도에 가장 민감한 영향을 끼쳤다. 플라즈마 조작 조건으로 초기압력 0.12 torr, 방전전력 60 W, 단량체 유속 2.5 sccm에서 10분간 처리하였을 때 산소 투과계수 50 barrer에 최고 산소/질소 선택도 5.0에 도달할 수 있었다.

Abstract—The surface of 6FDA-p-TeMPD polyimide, which was synthesized by chemical imidization, was modified by plasma treatment using Ar, CF₄, and C₂F₆. The effects of plasma conditions such as initial pressure, discharge power, gas flow rate and treatment time on gas permeation properties of the modified membrane were investigated in detail. The XPS spectra showed that the surface of the Ar plasma-treated membrane was fairly different from that of untreated membrane due to the ablation of carbon moieties and the reorientation of fluorine moieties in the polymer surface. The O₂/N₂ selectivity and the O₂ permeability were 4.2 and 67 barrer, respectively, under the conditions of 0.12 torr initial pressure, 100 W discharge power, 4.7 sccm Ar flow and 10 min treatment time. The effects of the CF₄ plasma treatment on the gas permeation properties of the membrane exhibited the similar tendency to those of Ar plasma-treated membrane. The selectivity of the CF₄ plasma-treated membrane, however, was smaller than that of Ar plasma-treated membrane. In the case of C₂F₆ plasma polymerization treatment, the O₂/N₂ selectivity and the O₂ permeability of the film were influenced mostly by discharge power and monomer flow rate, and reached 5.0 and 50 barrer, respectively, under the conditions of 0.12 torr initial pressure, 60 W discharge power, 2.5 sccm monomer flow rate and 10 min treatment time.

Key words: Polyimide Membrane, Plasma Treatment, Oxygen-Nitrogen Permeation, 6FDA-p-TeMPD Membrane Modification

1. 서 론

고성능 기체분리막을 제조할 수 있는 막 재료는 투과계수가 크고 선택도가 높아야 하며 박막화할 수 있는 강도와 안정성이 우수해야 한다. 지금까지의 연구를 보면 실록산계와 폴리아세틸렌계와 같은 재료는 투과계수는 크나 선택성이 적고 기계적 강도와 안정성이 낮기 때문에 이를 개선하려는 연구가 이루어지고 있으며, 폴리카보네

이트, 폴리설휘트리아세테이트와 같은 선택도가 높은 재료는 기계적 강도와 안정성이 좋기 때문에 투과계수가 큰 화합물을 찾는데 주력하고 있다. 이 중에 폴리이미드는 기체의 선택성이 높고 기계적 강도가 좋고 안정성(내열성, 내용매성)이 뛰어나기 때문에 높은 선택도를 그대로 유지하면서 투과계수가 큰 폴리이미드를 찾기 위하여 dianhydride 혹은 diamine을 계통적으로 변화시켜 합성한 많은 새로운 폴리이미드들이 기체분리막 재료로 검토되었다[1]. 그 결과로 최

큰 투과계수가 큰 폴리아미드가 합성되었으나, 다른 고분자의 일반적인 경향과 같이 trade-off 현상이 있어서 투과계수가 큰데 반하여 선택도는 감소하였다[1, 2].

본 연구는 고분자 중에서 투과계수가 큰 값을 가지나 선택성이 낮고 안정성이 떨어지는 실록산계와 폴리아세틸렌계 막을 플라즈마 처리하여 선택성을 크게 개선한 것처럼[3, 5], 폴리아미드 중에서 투과계수가 제일 크나 선택성은 낮은(3,3,4,4-dicarboxy phenyl)hexa fluoro propane(6FDA)/2,3,5,6-tetra methyl-1,4-phenylene diamine(p-TeMPD) 폴리아미드($P_{O_2}=122$ barrer, $P_{O_2}/P_{N_2}=3.4$)[6]를 플라즈마 처리하여 선택성을 향상시키려는 연구이다.

폴리아미드의 합성은 dianhydride와 diamine을 비접이 높은 용매에 녹여 고온에서 교반하여 중합과 이미드화를 동시에 하는 1단계법과 diamine을 극성 용매에 용해한 다음 dianhydride를 가하여 폴리아믹산(PAA)을 합성하고, 이를 이미드화하는 2단계법이 있다[7]. 이미드화법에는 PAA를 250~400 °C로 가열하는 열이미드화법과 실온에서 PAA에 aliphatic carboxylic acid anhydride와 pyridine 혹은 tetraamine을 반응시켜서 이미드화하는 화학이미드화법이 있다. 화학이미드화법이 분말상 폴리아미드를 얻을 수 있어서 용해에 편리하기 때문에 본 연구에서는 이 방법을 택하였다.

저온 플라즈마 공정은 일반적으로 기체 혹은 증기를 전공 중 글로우 방전시켜 얻어지는 부분이온화된 기체로 기존 방법으로 얻을 수 없는 새로운 물질을 생성하는데 널리 이용되는 기술이다[8]. 기체분리막 제조에 있어서 플라즈마 공정은 중합될 수 없는 기체 플라즈마를 기질고분자막 표면에 작용시키는 플라즈마 처리와 중합 가능한 단량체를 플라즈마로 하여 기질고분자막 표면에 중합파복시키는 플라즈마 중합으로 나눌 수 있다. 플라즈마 처리에 있어서 O_2 , N_2 , NH_3 , 같은 반응성 기체는 고분자표면에 직접 반응하여 기능기가 되고 이차로 고분자 절단과 가교를 일으키며, Ar, He, CF_4 같이 화학적으로 불활성 기체 플라즈마를 고분자 표면에 작용시키면 고분자 표면에 활성래디칼을 형성하고 이 래디칼은 재결합으로 가교를 이루거나 주위에 산소가 있으면 결합하는 반응을 하며, 한편 기체 플라즈마는 표면 고분자쇄를 절단 용삭(ablation)시키는데 이는 시간에 따라 증가한다[3, 9, 10]. 이 모든 것들은 플라즈마 기체종, 기질과 처리조건에 따라 상이한 결과를 나타낸다.

플라즈마 중합공정은 처음은 고분자 표면에 초박막으로 피복시켜 복합막을 제조하기 위하여 발전하였다. 그런데 고분자기질 표면에 플라즈마 중합하면 기질도 변하고 표면의 플라즈마 중합 고분자도 보통 방법으로 중합한 고분자와는 상이한 물질이 된다[8]. 플라즈마 중합할 때 플라즈마 처리 조건이 상이하면 상이한 중합고분자가 형성되며 같은 단량체 플라즈마도 기질고분자막에 따라 상이한 플라즈마 고분자가 피복된다[10, 11].

고분자표면에 불활성 기체의 플라즈마 처리를 하면 표면고분자를 가교시키기 때문에 분자쇄의 운동을 제한하고 비교적 큰 분자쇄간극을 축소시켜 큰 분자의 확산을 제지하기 때문에 선택도는 크게 증가하고 투과속도는 감소하는 것이며, 고분자막 표면에 플라즈마 중합하면 기질고분자 표면도 가교를 시키고 일반적인 방법으로 중합할 수 없는 고가교 고분자를 피복할 수 있기 때문에 기체선택성을 향상시킬 수 있는 것이다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에서는 Chriskev Co.의 dianhydride 6FDA를 200 °C에서 전공 전조하여 사용하였으며, diamine p-TeMPD와 CF_4 , Hexafluoropropene(C_2F_6), N,N-dimethyl acetamide(DMAC), acetic anhydride, tri-

ethylamine은 Aldrich Chem. Co.의 제품을 정제하지 않고 사용하였고, Ar은 대우가스상사의 제품을 사용하였다.

2-2. 폴리아미드 막의 제조

100 °C에서 전공 전조한 p-TeMPD를 건조 질소 분위기 속에서 DMAc에 용해한 용액에 등불의 6FDA를 실온에서 서서히 가하여 두 단량체 농도가 10 wt% 되도록 한 다음 6시간 교반하여 PAA를 합성하였다. 다음에 여기에 acetic anhydride와 trimethylamine을 4배 몰비로 첨가하여 상온에서 1시간, 50 °C에서 1시간 교반하여 화학이미드화시켰다. 이 폴리아미드 용액을 메탄올 용액에 교반하면서 떨어뜨려 백색 침전의 폴리아미드를 얻었다. 이를 메탄올과 중류수로 수회 세척하여 70 °C에서 감압건조하였다. 이 폴리아미드 분말을 15 wt%로 DMAc에 용해시키고, 세척한 유리판에 주조하여 80 °C 감압에서 용매를 전조한 다음 필름을 유리에서 떼내어 200 °C 감압에서 20시간 가열하여 필름을 완성하였다. 이때 필름의 두께는 20~25 μm가 되도록 하였다.

2-3. 플라즈마 공정

2-3-1. 플라즈마 장치

본 연구에 사용한 플라즈마 처리장치는 근본적으로 bell-jar형과 같으며 조작이 편리하도록 설계제작한 것(한국진공 제작)으로 그概貌는 Fig. 1과 같다. 시스템의 직경은 20 cm, 높이는 플라즈마 발생기를 포함하여 35 cm이고, 석영관 외측에 코일을 28회 감고 RF 13.56 MHz 전력으로 플라즈마를 발생시켰다. 시스템에 공급하는 시료의 유량은 MFC(mass flow controller; STEC Co.제품)로 조절하였고 압력은 pirani 계기로 측정하였다. 그리고 기질을 놓는 아래 전극과 반응 기체가 도입되는 확산링까지의 거리는 9 cm로 유지하였다.

2-3-2. 플라즈마 발생조건

플라즈마처리에는 Ar과 CF_4 를 사용하였다. 계의 초기압력이 0.12 torr일 때 Ar은 전력 30 W 이상에서, CF_4 는 전력 100 W 이상에서 플라즈마가 발생하였다. 기체의 유량은 MFC의 측정한계인 100 sccm 까지 실험하였다.

플라즈마 중합에는 C_2F_6 를 사용하였으며, 이때에는 단량체의 유량에 따라 플라즈마의 발생조건이 상이하였는데 반응 초기 압력 0.05~0.15 torr, 방전 전력 30~200 W, 단량체 유속 1.25~8.7 sccm의 구간에

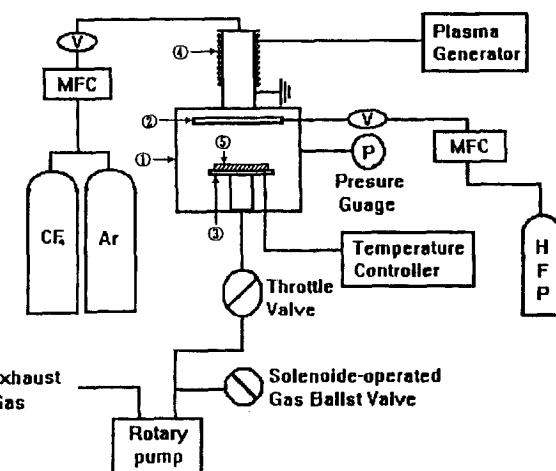


Fig. 1. Schematic diagram of the plasma treatment apparatus.

- | | |
|------------------------|--------------|
| 1. Reactor | 4. RF coil |
| 2. Monomer distributor | 5. Substrate |
| 3. Sample stage | |

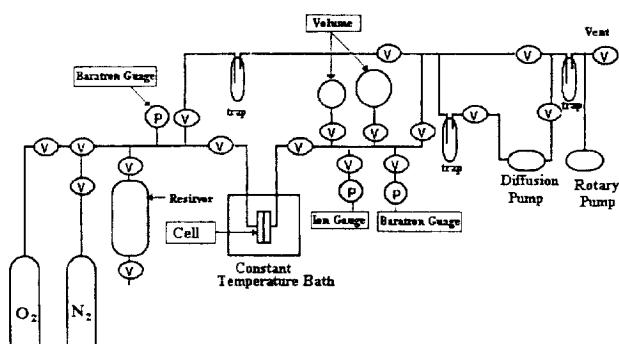


Fig. 2. Gas permeability measuring apparatus.

서 처리시간을 변수로 실험하였다.

2-4. 플라즈마 처리막의 분석

2-4-1. IR 분석 및 XPS 분석

FT-IR(Brucker IFS66)를 이용하여 주파수 4000-400 cm⁻¹ 범위에서 관찰하였으며, FT-IR 스펙트럼의 해상도는 0.2 cm⁻¹로 택하였다. 플라즈마 처리막 표면은 정성 정량 분석을 위하여 XPS(Perkin Elmer PHI 5400)로 분석하였다.

2-4-2. 기체투과실험

투과계수를 고진공 이압법으로 측정하기[12] 위하여 Fig. 2의 개략도와 같은 기체투과 실험장치(한국진공사 제조)를 제작하여 사용하였다. 투과셀의 유효면적은 11.5 cm²이고 저압측부피는 160.72 cm³이며 저압측 입력은 10⁻³ torr에서 시작하였다. 투과계수의 산출은 다음 식으로 하였다[10].

$$P = \frac{dp_t}{dt} \cdot \frac{V_t \cdot T_o}{P_o \cdot T} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{p_h} \cdot \delta$$

여기서 P는 투과계수(cm³·cm/cm²·sec·cmHg, 1 barrer=10⁻¹⁰ cm³·cm/cm²·sec·cmHg), V는 용적(cm³), T는 절대온도(K), p는 압력(cmHg), t는 투과시간(sec), δ는 막두께(cm), A는 투과면적(cm²), 하첨자 o, h, l은 각각 표준상태, 고압측, 저압측을 표시한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. FT-IR 특성

본 연구에서 제조한 6FDA-p-TemPD 폴리이미드 막과 이 막을 기질로 하여 표면에 C₂F₆를 플라즈마 중합한 막의 FT-IR 특성피크를 Fig. 3에 비교하였다. Fig. 3의 (a)는 플라즈마 처리하지 않은 막의 특성피크로서 폴리이미드 고유피크[13]인 1780 cm⁻¹(symmetrical C=O stretch), 1380 cm⁻¹(C-N stretch), 730 cm⁻¹(imide ring or imide carbonyl deformation)이 나타난 것을 볼 수 있다. (b)는 6-FDA-p-TemPD 이미드 막 기질 위에 방전전력 60W, 초기압력 0.12 torr, 단량체 C₂F₆의 유량 4.7 sccm으로 20분간 플라즈마 중합시킨 막을 FT-IR 분석한 것이다. C₂F₆가 갖는 특성피크와 처리하지 않은 막이 갖는 CF₂와 C=O의 특성피크가 겹쳐지기 때문에 CF₂가 증가되었음을 볼 수 있다. 그리고 C₂F₆가 플라즈마 중합될 때 나타나는 CF₂=CF(1781 cm⁻¹), CF=CF(1718 cm⁻¹), CF bonding(737 cm⁻¹, 534 cm⁻¹)의 특성피크[14]가 잘 나타나고 있음을 볼 수 있다.

3-2. X-ray Photoelectron Spectroscopy

3-2-1. XPS Broad Scan Spectra

Fig. 4에 (a) 플라즈마 처리하지 않은 막, (b) Ar 플라즈마 처리한

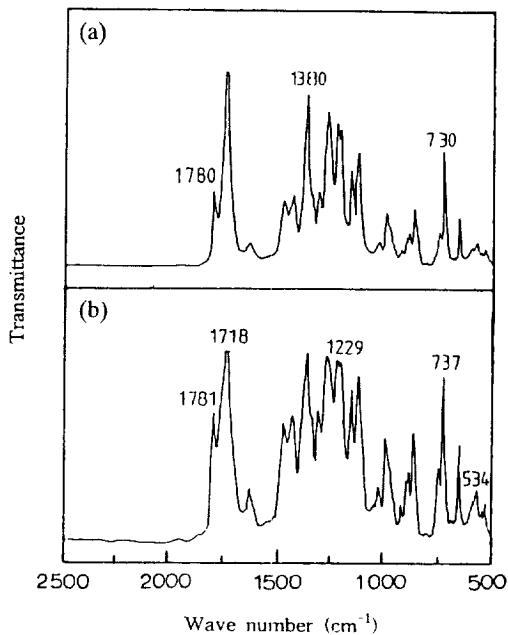


Fig. 3. FT-IR spectra of untreated polyimide(a) and plasma polymerization treated polyimide(b).

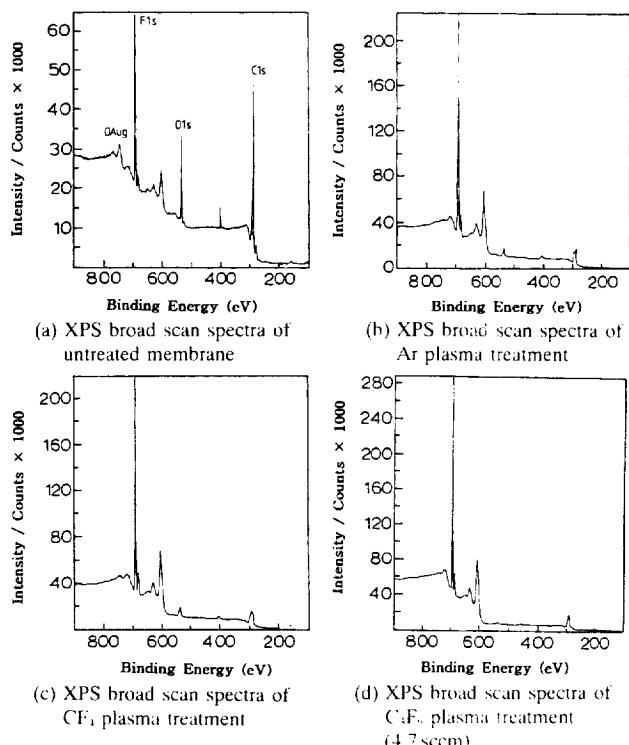


Fig. 4. XPS broad scan spectra in the plasma treated polyimide membranes(150 W, 10 min, 0.12 torr).

막, (c) CF₄ 플라즈마 처리한 막, (d) C₂F₆ 플라즈마 중합 처리한 막의 XPS broad scan spectra를 표시하였다. (a)와 (b)를 비교하면, (b)에서 불소의 강도는 상대적으로 증가하고 탄소의 강도는 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 Ar 플라즈마에 의하여 탄소의 일부가 용散된 결과로 생각된다. (b)와 (c)는 큰 차이를 발견할 수 없으므로 Ar과 CF₄가 비슷한 효과를 나타낸을 알 수 있다. (d)를 (a)와 비교하면 산소, 질소

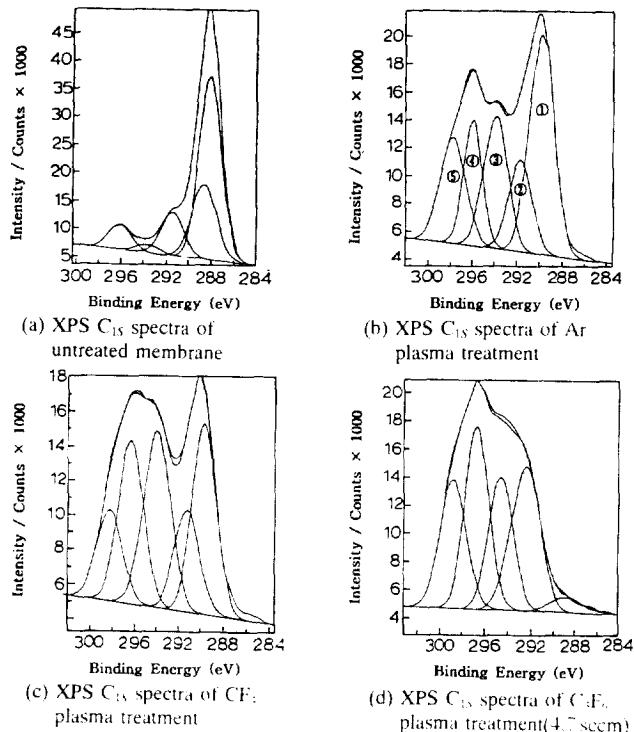


Fig. 5. XPS C_{1s} spectra of the plasma treated polyimide membranes (150 W, 10 min, 0.12 torr).

의 특성 피크가 없어지고 불소의 강도가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 C₂F₆의 플라즈마 중합에 의하여 피복되었음을 의미한다.

3-2-2. XPS C_{1s} Spectra

Fig. 5에 위에서 기술한 시료 (a)-(d)까지의 broad scan spectra의 결합에너지에 대한 피크 강도를 표시하였다. ① C_{1s} spectra의 결합 에너지는 288-290 eV로 문헌값[15] 283-290 eV 범위에 들며, 대표적 기능기의 결합에너지의 C_{1s} 피크에 대한 상대적 이동을 보면 ② C-CC₆는 1.1-3.1 eV, ③ CF는 2.6-4.9 eV, ④ CF₂는 5.6-8.1 eV, ⑤ CF₃는 7.7-10.7 eV로 문헌값[16]의 범위에 있음을 알 수 있다. Fig. 5의 (a)와 (b)를 비교하면 ①에 비하여 ②-⑤가 증가하였으며, 이는 Ar 처리로 막표면의 탄소가 용삭되었음을 의미한다. (b)와 (c)를 비교하면 CF₄에 의하여 탄소와 함께 불소의 일부가 용삭되어 C-F, CF₂가 증가하였음을 나타내고 있다. (d)를 보면 C_{1s}의 특성 피크가 거의 사라지고 CF₂가 제일 강하게 나타난 것은 C₂F₆의 플라즈마 중합으로 표면이 피복되었음을 의미하고 있다.

3-3. 플라즈마 처리막의 기체투과 특성

3-3-1. 플라즈마 반응실내 초기 압력

반응실내의 초기 압력을 0.05 torr로부터 증가시켜가며 Ar 플라즈마 처리를 한 결과 투과계수 P_{O₂}는 완만하게 감소하였으며 선택도 P_{O₂}/P_{N₂}는 완만하게 증가하다가 0.12 torr 이상에서는 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 초기의 반응기내의 압력이 플라즈마의 중요한 에너지 상태를 결정하는 인자임을 의미하고 있다. 이후 모든 실험에서 초기 압력은 0.12 torr로 하였다.

3-3-2. 플라즈마 처리시간

Fig. 6에 Ar과 CF₄ 플라즈마의 처리시간과 투과특성 관계를 나타내었다. Ar 플라즈마의 경우, 투과계수 P_{O₂}는 5분까지 급감소를 보이며 20분에 최소값을 나타내고 선택도 P_{O₂}/P_{N₂}는 완만히 감소하여 15분에서 최고값을 나타내었다. CF₄의 경우는 투과계수의 최소값을

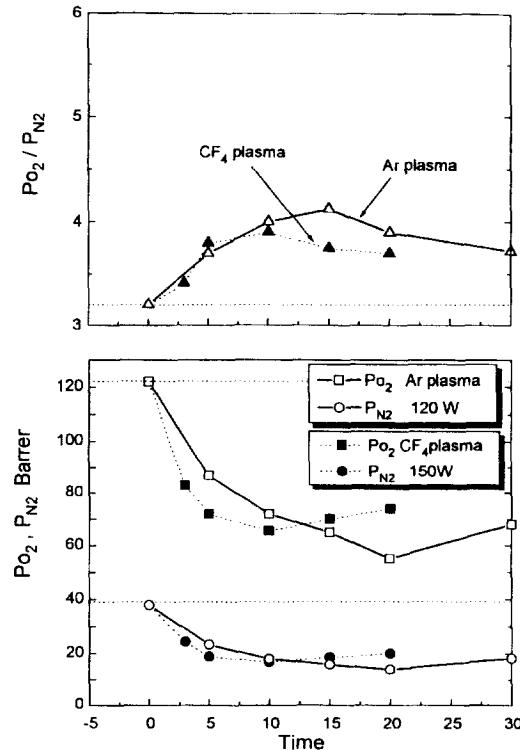


Fig. 6. Effects of time treated by Ar, CF₄ plasma on permeability and selectivity(initial pressure 0.12 torr).

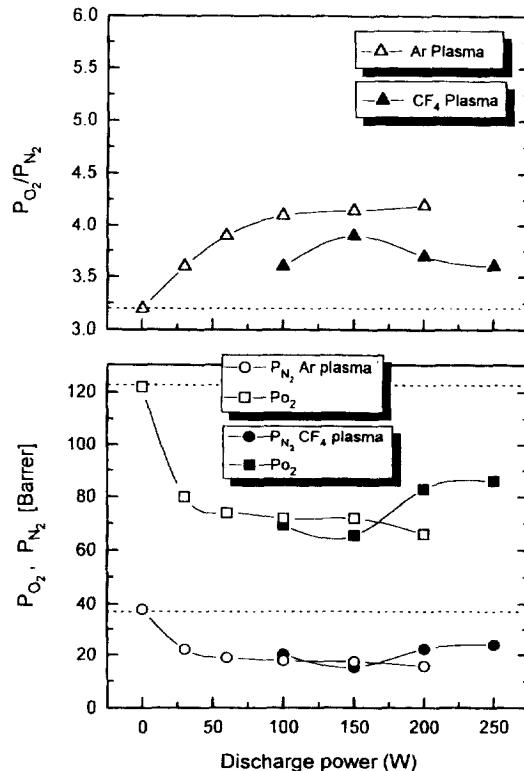


Fig. 7. Effects of discharge power on permeability and selectivity in Ar plasma and CF₄ plasma treatment(initial pressure 0.12 torr, treated time 10 min).

나타내는 시간과 선택도의 최고값을 나타내는 시간은 10분 정도 짧으나 그 정도는 Ar에 비하여 낮았다. 플라즈마 처리 초기에는 폴리

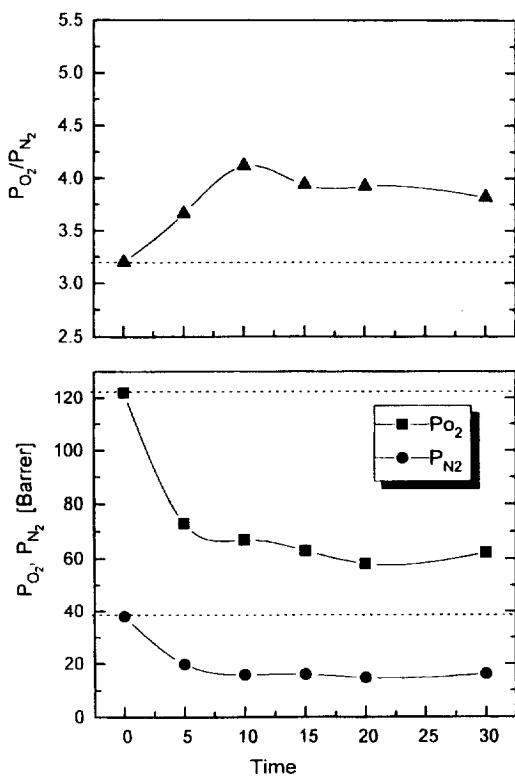


Fig. 8. Effects of time treated by C_3F_6 plasma on permeability and selectivity(initial pressure 0.12 torr, power 100 W, flow rate 4.7 sccm).

이미드의 가교에 의한 효과이며, 더욱 시간이 경과하면 폴리아미드의 표면에서 용삭이 일어나기 때문인 것으로 보인다.

3-3-3. 방전 전력의 영향

Fig. 7에 방전전력과 투과계수, 선택도의 관계를 나타내었다. Ar 플라즈마의 경우 투과계수는 60W까지 급격히 감소하고 선택도는 100W까지 급증가하고 다음은 완만한 변화를 하였다.

3-4. 플라즈마 중합처리막의 기체투과

3-4-1. 처리시간

Fig. 8에서 보는 바와 같이 폴리아미드 막을 C_3F_6 플라즈마로 처리하였을 경우, 투과계수는 5분까지 급격히 감소하고 다음은 완만하며 선택도는 10분까지 급증가하였다가 감소하였다. 이는 폴리아미드를 C_3F_6 플라즈마로 두껍게 처리하여도 선택도를 증가시킬 수 없음을 의미한다.

3-4-2. 방전 전력의 영향

Fig. 9의 방전전력과 투과계수, 선택도의 관계를 보면 60W에서 선택도는 최고가 되고 투과계수는 최소가 되는 것을 볼 수 있다. Fig. 10의 XPS C_{1s} spectra를 보면 60W에서 C-C가 상대적으로 최소가 되고 C-CF, CF와 CF_2 는 비슷한 크기로 강하게 나타났으며 CF_2 는 다음 크기로 나타났다. 100W에서는 CF_2 가 최고이며 다음이 CF_3 와 C-CF 순이고 C-CF₂와 C-C는 약화되었다. 150W에서도 CF_2 의 강도가 제일 크나 CF_3 , C-CF와 C-CF₂가 비슷함을 볼 수 있다. 이는 60W에서는 기질표면이 C_3F_6 의 플라즈마에 의하여 가교 중합피복으로 가장 강도가 커던 C-C는 가려져서 약화되고, 가장 약하였던 CF_2 는 다른 탄소-불소 특성 피크와 겹쳐져서 고르게 증가함을 보여 주고 있다. 100W에서 CF_2 의 강도가 제일 크게 나타난 것은 CF의 중합피복 때문으로 생각되며, 150W에서는 중합피복된 CF_2 의 일부가 용삭되는 것으로 생각된다. 투과특성을 보면 60W에서 선택도가

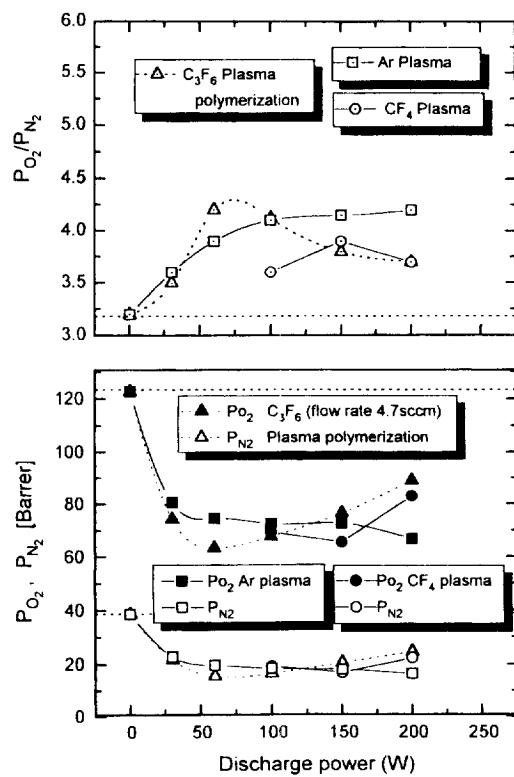


Fig. 9. Effects of discharge power on permeability and selectivity in the plasma treatment(initial pressure 0.12 torr, treated time 10 min).

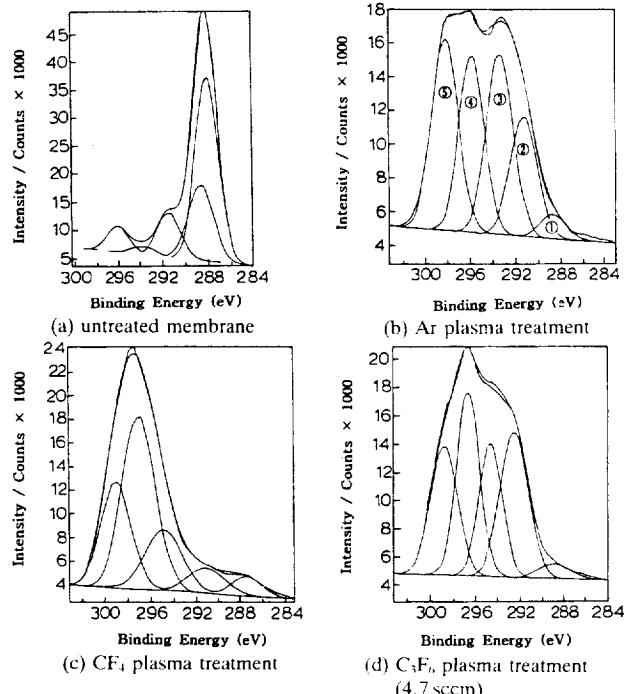


Fig. 10. XPS C_{1s} spectra on the plasma discharge power.

(a) 0 W, (b) 60 W, (c) 100 W, (d) 150 W

최고가 되는 것으로 보아 플라즈마 중합 피복은 낮은 전력에서 얇게 하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

3-4-3. 단량체의 유량

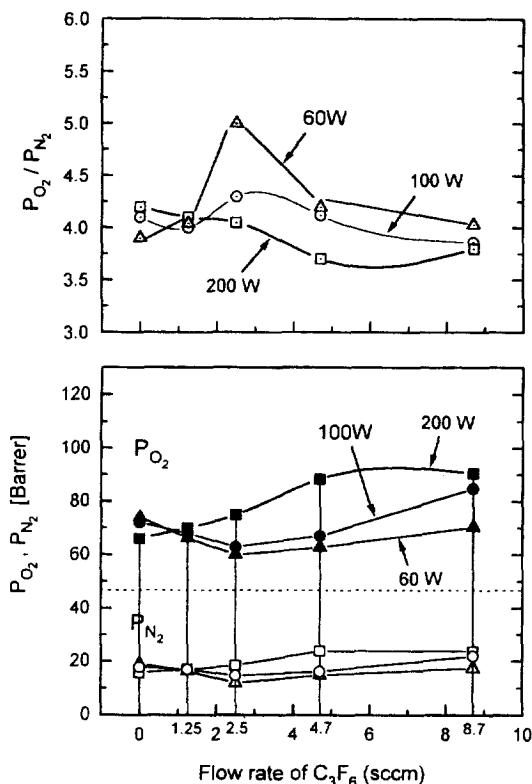


Fig. 11. Effects of discharge power and flow rate on permeability and selectivity in C_3F_6 plasma(initial pressure: 0.12 torr, treatment time: 10 min).

플라즈마 발생에는 일정 전력에서 적정 유량이 되어야 하며 유량에 따라 기체의 플라즈마 상태도 상이할 것으로 생각된다. 단량체의 유속과 전력에 따른 투과계수와 선택도의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. 일관성 있는 관계는 볼 수 없으나 전력 60 W에서 가장 큰 변화를 볼 수 있으며 유속 2.5 sccm에서 최고의 선택도 $P_{O_2}/P_{N_2} = 5.0$ 을 나타냈다.

4. 결 론

제조한 6FDA-Tempolymer polyimide 막을 Ar, CF_4 , C_3F_6 플라즈마로 처리하여 기체투과특성을 측정하여 다음 결과를 얻었다.

Ar 플라즈마로 폴리이미드 막을 처리하면 표면이 가교되면서 탄소의 일부가 용삭되고 불소는 재배치되어 투과계수는 감소하고 선택도는 증가하여 초기 압력 0.12 torr, 방전전력 100 W, Ar 유속 4.7 sccm, 처리시간 10 min에서 산소투과계수 67 barrer에 산소/질소 선택도 4.2를 얻을 수 있었다. CF_4 의 경우에는 Ar의 경우와 비슷하였으나 CF_4 의 일부도 용삭되는 것으로 생각되었으며 선택도의 증가는 Ar의 경우보다 낮았다.

C_3F_6 플라즈마의 경우는 표면분석에서 C_3F_6 의 일부가 표면결합하고, 일부는 중합하여 표면을 덮기 때문에 C-C 결합피크는 없어지고 탄소-불소 결합피크가 고루 증가하였으며, 100 W 이상의 높은 전력에서는 불소의 일부가 용삭되어 CF_2 의 강도가 가장 크게 나타나는 것으로 생각되었다. 이 플라즈마 공정에서 영향인자들을 고려한 결과 초기 압력 0.12 torr, 방전전력 60 W, 단량체 유속 2.5 sccm, 처리시간 10 min로 하였을 때 산소투과계수 50 barrer에 최고의 산소/질소 선택도 5.0에 도달할 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학재단의 핵심전문연구(과제번호 951-1103-035-1) 지원과 '92년도 인하대학교 연구지원으로 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Okamoto, K. and Kita, H.: 高分子加工, **41**(1), 16(1992).
- Nam, S. J.: “제3회 한국막학회 심포지움, 분리막 연구의 최신동향”, 한국막학회, 23(1995).
- Matsuyama, H., Teramoto, M. and Hirai, K.: *J. Memb. Sci.*, **99**, 139(1995).
- Matsuyama, H., Shiraishi, T. and Teramoto, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1665(1994).
- Lin, X., Chen, J. and Xu, J.: *J. Memb. Sci.*, **90**, 81(1994).
- Okamoto, K., Tanaka, K. and Kita, H.: *Polym. Preprints Jpn.*, **39**, 2077(1990).
- Wilson, D., Slenzenberger, H. D. and Hergenrother, P. M.: “Polyimides”, Blackie, USA, Chapman Hall, New York(1990).
- Yasuda, H.: “Plasma Polymerization”, Academic Press, New York (1985).
- Chang, F. Y., Shen, M. and Bell, A. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2915(1973).
- Kramer, P. W., Yeh, Y. S. and Yasuda, H.: *J. Memb. Sci.*, **86**, 1(1989).
- Kwakami, M., Yamashita, Y., Iwamoto, M. and Kogawa: *J. Memb. Sci.*, **19**, 249(1984).
- Nakagawa, T.: “人工膜の性能評価法”, 日本膜学会, 喜多見書房, 東京, 59(1981).
- Pryde, C. A.: *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 711 (1989).
- Chen, R., Gorelik, V. and Silverstein, M. S.: *J. Polym. Sci.*, **56**, 615(1995).
- Inagaki, N. and Katsuoka, H.: *J. Memb. Sci.*, **34**, 297(1987).
- Roux, J. D. L., Paul, D. R., Arendt, M. F., Yuan, Y. and Cabasso, I.: *J. Memb. Sci.*, **90**, 37(1994).