

비 대칭 Polysulfone계(PS/PES/PPS)막 제조시 물리적 인자의 영향 및 기체투과 특성

Physical Properties and Permeation Characteristics of Polysulfone group(PS/PES/PPS) membrane for Gas Permeation

박 영 해*
Young-Hae Park*

<Abstract>

This paper was to investigate the preparation of polysulfone(PS), polyethersulfone(PES) and polyphenylsulfone(PPS) membrane. The thermal property of PPS was higher than that of others. From the result of SEM, the concentration of polymer was found to have a significant effect on the structure of membrane, and the structure of membrane made of PES is found to have regular micell form of asymmetry. Permeability and selectivity for oxygen and nitrogen gas in the air were analyzed by GC. Permeabilities of the membrane made of PES for oxygen and nitrogen in air, 1.5 and $0.7(\times 10^9[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{sec}\text{cmHg}])$, respectively was higher than that of others. and Selectivity of the membrane made of PPS for oxygen to nitrogen gas in air was 2.9.

Key words : Oxygen enrichment membrane, Polysulfone membrane

1. 서 론

고분자막을 이용한 기체 분리법은 1831년 Mitchell이 고무막을 통해 기체들이 서로 다른 속도로 투과된다고 발표한 이래 Graham은 고무막을 이용하여 공기중의 산소를 분리할 수

있음을 실험적으로 보여 주었다[1,2]. 또한 1977년 Monsanto사가 개발한 Prism Separator는 polysulfone 다공성막 중공사(hollow fiber)로 이루어졌는데 암모니아 합성, 석유화학공정에서 발생하는 폐가스 등에서 수소를 회수하는데 적

* 정희원, 영남이공대학 환경화학공학계열 교수, 工博
705-037 대구시 남구 대명3.7동 1737
E-mail : yhpark@ync.ac.kr

Prof., Division of Enviroment & Chem. Eng., Yeungnam
College of Science & Technology
(이 논문은 2000학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에
의한 것임)

용한 기체분리막 중 최초의 공업적 응용이었다. 최근 분리막을 이용한 산소와 질소의 분리는 그 유용성이 대두되면서 이에 대한 연구가 매우 기대되고 있다. 산소 부하공기는 호흡기 환자 치료등의 의료용으로, 또는 고온 연소로 등의 에너지효율을 향상시키는데 사용되며, 특히 비행기나 자동차 엔진의 연소 성능을 높이는데 응용되고 있다. 아울러 질소 부하공기는 음식물의 발효억제 및 저장연장 또는 반도체 산업에 응용된다[3-6].

막을 이용한 기체분리는 반 투과성 장벽 역할을 하는 고분자 막층내에서의 기체분자의 투과성 차이를 이용하여 기체분리를 행한다. 막을 이용한 기체의 투과(permeation)는 농도가 높은 막 한쪽면의 표면에 기체분자가 흡수 혹은 흡착된 다음, 농도차에 의해 막의 내부에서 기체분자가 확산되고 막의 반대쪽 면에서 기체가 탈착되면서 투과가 일어나게 된다. 따라서 고분자막을 통한 기체의 투과계수는 확산계수 및 용해도계수의 합수로 작용하며, 대부분의 고분자막은 한 기체의 선택도(selectivity)가 증가하면 다른 기체의 선택도도 증가하는 경향이 있다. 또한 대부분의 경우 선택도가 증가하면, 투과도는 감소하는 경향을 나타내기 때문에 투과도 및 선택도를 높이기 위해 비대칭막(asymmetric membrane) 및 막의 기능층을 박막화하는 기술이 많이 연구되고 있다. 최근 기체분리막의 재질로는 주로 polysulfone(psf)계를 비롯하여 polyamide계, celluloseacetate계를 사용하고 있으며, 특히 polysulfone(psf)계는 뛰어난 내유기용매성과 기계적특성이 좋기 때문에 막의 재질로 많이 연구하고 있는 실정이다[7-12].

따라서 본 연구는 물리화학적 특성과 기계적 강도가 좋은 폴리슬론계중 polysulfone, poly ethersulfone, polyphenylsulfone등의 고분자를 이용 기체분리막을 제막하여 막의 구조 및 물성을 관찰하였으며, 또한 막을 통한 공기중의 산소,질소기체에 대한 투과 및 선택특성을 조사하여 분리막의 분리 특성에 미치는 영향등을 검토하였다.

2. 제막 및 실험

2.1 막소재 및 제막

2.1.1 Polysulfone계(PS/PES/PPS) 막

본 실험의 Polysulfone계의 막을 제조하기 위하여 사용한 재료는 각각 Polysulfone(PS, Udel -1700), Polyethersulfone(PES, Radel A-200), 그리고 Polyphenylenesulfone(PPS, Radel R-5000)을 사용하여, 용매인 Dimethylformamide (DMF, Junsei Chemical Co.)에 5~20wt%로 용해(약 15~20시간 용해), 용액을 유리판 위에서 캐스팅하여, 일정 시간 동안 건식 상전환(Dry phase inversion)을 수행한 후 폴리슬론계를 겔화 매개체(gelation medium)인 물속에서 졸(sol)상태에서 겔(gel)상태로 되는 습식 상전환(wet phase inversion)에 의하여 지지막을 제조하였다.

복합막에 사용되는 폴리슬론계중 PS막의 기본 구조식은 아래 Fig. 1과 같으며, 수 평균 분자량은 29,000이다.

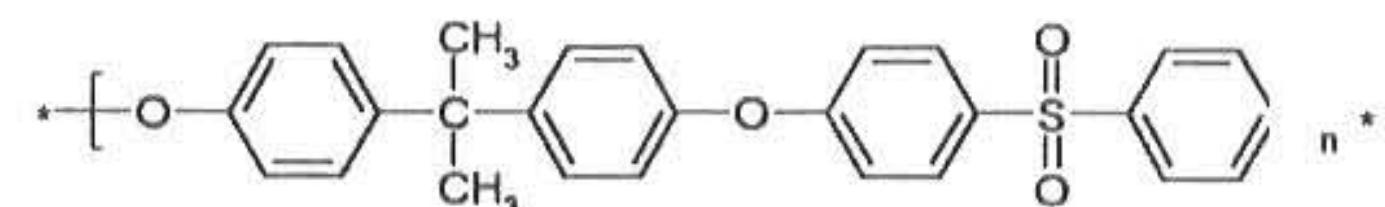


Fig. 1. Chemical structure of poly sulfone

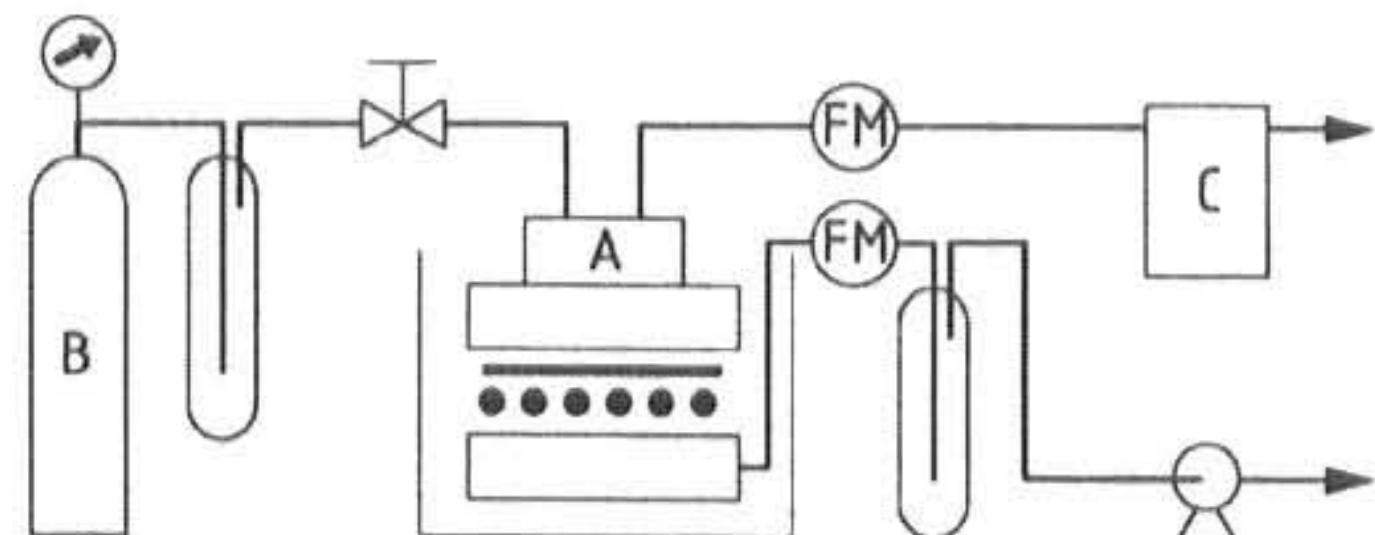
2.1.2 물성 시험

분리막의 열적특성은 PL사의 TGA-1500을 사용하여 표준시료인 인듐으로 온도와 열량을 보정한 다음 수행하였으며, 이때 시료의 무게는 6-10 mg의 범위로 하였고 질소 기류하에서 10 °C/min 으로 승온하여 막의 열적 특성을 조사하였다. 그리고 분리막의 기계적 특성은 Test Matrix사의 Micro 350을 사용하여 시편은 KS 규격 2호형으로 제작하여 사용하였으며, 10mm/min 의 속도로 하여 시험하였고, 10개의 시험편을 시험하여 평균을 취하였다.

2.2 투과성능 실험

기체 투과 실험 장치는 Fig. 2와 같다. 실험 장치 투과셀(A)에 막을 설치한 후 압력조절기(regulator)를 사용하여 정확한 압력을 조절하였다. 부화된 산소의 농도를 분석하기 위해 GC(Hewlett Packard 5890 Series II)를 사용하여 분석하였으며, 검출기는 TCD를 사용하였다. 컬럼(column)은 Molecular sieve 5 Å(cation

: calcium) 제오라이트를 사용하였고, 컬럼의 재원은 길이가 2m, 지름이 1/8 inch 의 컬럼 규격을 사용하였다.



A : Permeation cell B : Supply gas
C : Gas chromato graphy FM : Flow meter

Fig. 2. Schematic diagram of the gas permeation apparatus.

2.3 막구조 관찰

막의 단면구조는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM) Hitachi사의 S-4100을 사용하였으며, 시편을 백금 코팅하여 막의 일부를 폭 1.5mm, 길이 10mm 정도로 절단한 다음 두장의 cover glass 사이에 넣고 액체질소 내에서 약 3mm 정도로 절단하였다. 절단한 면은 에폭시(epoxy)를 사용하여 직경 2cm의 금속판 위에 수직으로 세워서 고정시킨 후, 절단된 막의 단면을 관찰하였다.

3. 기체투과 이론

3.1 기체 투과 기구(mechanism)

비다공성막을 통한 기체투과기구는 고압측의 막계면에서 기체분자가 용해되고 용해된 기체분자가 막속을 확산하여 저압측의 반대측 계면에서 탈리하여 전달되는 1866년 Thomas Graham이 제안한 “용해 확산 모델”을 이용하여 해석한다.

이 모델에서 막의 단위 면적당 투과속도는 Fick의 제1법칙으로 표현된다.

$$J = - D \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

여기서 D는 막내 기체의 확산속도 [cm²/sec]이고, C는 막내 기체의 수착농도 [cm²(STP)/cm³]

(polymer)]이며, X는 확산방향으로의 거리 [cm]이다.

막내부의 기체농도가 Henry의 법칙에 따른다고 가정하면 농도와 압력 사이에는 식(2)와 같은 선형관계가 성립한다.

$$C = S \cdot P \quad (2)$$

따라서 식(1)은 다음과 같이 적분될 수 있다.

$$J = \frac{1}{\delta} \int_{P_l}^{P_h} D \cdot S dP \quad (3)$$

여기서 δ는 막의 두께이고 P_h 와 P_l 는 막의 양쪽면과 기체가 접하는 경계면에서의 기체의 부분압력이다. 식(3)을 이용하면 기체의 평균투과도를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\bar{P} = \frac{1}{P_h - P_l} \int D \cdot S dP = \frac{J \delta}{P_h - P_l} \quad (4)$$

또 확산과 용해도 계수가 압력의 함수가 아니라면 식(3)은 다음과 같이 적분되며

$$J = \frac{S \cdot D \cdot (P_h - P_l)}{\delta} \quad (5)$$

식(4)의 평균투과도는 용해도 계수와 확산계수의 곱으로 표현된다.

$$\bar{P} = D \cdot S \quad (6)$$

이 식을 이성분 혼합기체로 표시하여 선택투과도를 구할 수 있다.

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\bar{P}_1 \cdot (P_{1h} - P_{1l})}{\bar{P}_2 \cdot (P_{2h} - P_{2l})} \quad (7)$$

임계점 이상의 대부분의 간단한 기체의 확산계수와 용해도 계수 그리고 평균투과도 계수에 대한 온도의 영향은 Arrhenius 관계식을 사용하여 설명한다.

$$D = D_0 \cdot \text{Exp} (-E_d / R \cdot T) \quad (8)$$

$$S = S_0 \cdot \text{Exp} (-E_s / R \cdot T) \quad (9)$$

$$\bar{P} = D_0 \cdot \text{Exp}(-E_p / R \cdot T) \quad (10)$$

$$(1-X_P)L_P = P_0^B \left(\frac{A}{\delta} \right) [P_H(1-X_R) - P_L(1-X_P)] \quad (13)$$

이상의 “용해 확산 모델”은 Van Amerogen에 의하여 처음으로 실험을 통하여 입증되었다. 그는 고무막에서 여러가지 기체에 대한 Henry의 상수 즉 용해도 계수를 측정하여 식(6)의 투과도 계수 및 확산 계수를 각각 구할 수 있다.

3.2 기체 막분리의 공학적 측면

혼합 기체중 성분 A의 성분 B에 대한 선택성은 대개 ideal separation factor α^* 로 표시된다. ideal separation factor는 순수기체 A와 B 각각의 투과계수의 비로 정의된다.

$$\alpha^* = \frac{p_0^A}{p_0^B} \quad (11)$$

Fig. 3은 고압부분의 기체가 모든 점에서의 조성이 일정하도록 신속하게 혼합되며 저압부분의 기체의 조성도 모든 점에서 일정하다고 가정한 완전혼합 가정하의 그림이다. 이 경우 2성분계의 성분 A와 성분 B의 투과율은 다음과 같이 표시된다.

$$X_P L_P = P_0^A \left(\frac{A}{\delta} \right) (P_H X_R - P_L X_P) \quad (12)$$

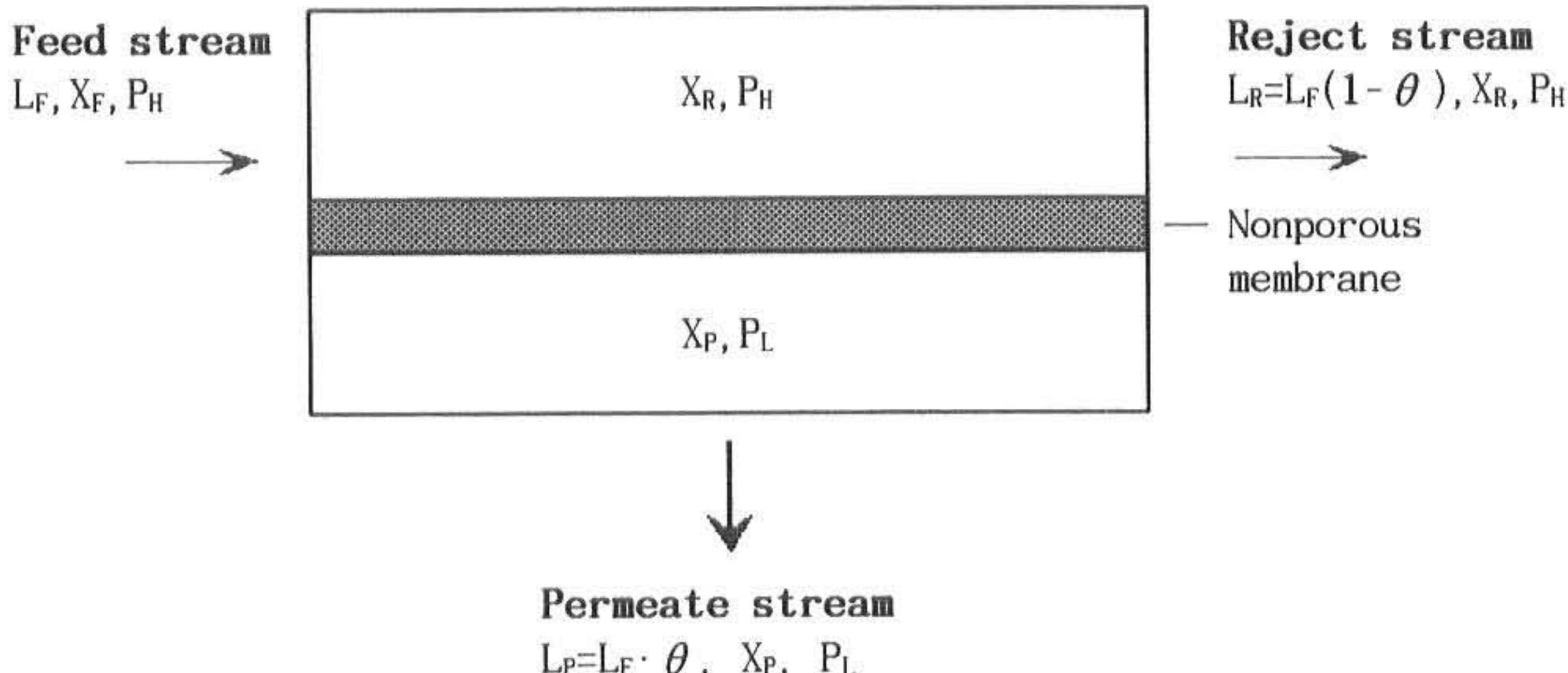


Fig. 3. Diagram of the single permeation stage with perfect mixing on the both sides of membrane

또 압력비(pressure ratio)는 $P_r = \frac{P_L}{P_H}$ 로 정의 되므로 식 (11), (12), (13)로부터 다음의 식이 얻어진다.

$$\frac{X_P}{1-X_P} = \alpha^* \frac{X_R - P_r X_P}{(1-X_R) - P_r(1-X_P)} \quad (14)$$

Stage cut θ 는 다음과 같이 정의되며

$$\theta = \frac{L_P}{L_F} = \frac{\text{flow rate of permeate stream}}{\text{flow rate of stream}} \quad (15)$$

Fig. 3에서 물질수지를 취하면 다음의 식이 얻어진다.

$$X_F = \theta \cdot X_P + (1 - \theta) X_R \quad (16)$$

한편 막분리공정에서 자주나오는 여러가지 separation factor 들에는 다음과 같은 것들이 있다.

overall separation factor, α_0

$$\alpha_0 = \frac{X_P/(1-X_P)}{X_R/(1-X_R)} \quad (17)$$

heads separation factor, β_1

$$\beta_1 = \frac{X_P/(1-X_P)}{X_F/(1-X_F)} \quad (18)$$

tails separation factor, β_2

$$\beta_2 = \frac{X_F/(1-X_F)}{X_R/(1-X_R)} \quad (19)$$

식 (13)와 (17)로부터 α_0 는 다음식으로 표시된다.

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{(\alpha^* - 1)}{2} - \frac{P_r(\alpha^* - 1)}{2} - \frac{1}{2X_R} \\ &\pm \left[\left(\frac{\alpha^* - 1}{2} \right)^2 + \frac{(\alpha^* - 1) - P_r((\alpha^*)^2 - 1)}{2X_R} + \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{P_r(\alpha^* - 1) + 1}{2X_R} \right)^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (20)$$

(단, positive root만 사용된다.)

식 (20)에서 알 수 있듯이 α_0 는 α^* 와 P_r , X_R 로 나타내어 지는데 P_r 의 값이 0에 접근하면 α_0 는 α^* 에 가까워진다.

$$\text{즉 } \lim_{P_r \rightarrow 0} \alpha_0 = \alpha^* \quad (21)$$

또한 Stage cut θ 의 값이 1이 되는 경우 식 (16)으로부터 $X_F = X_P$ 가 되어 식 (17)과 (19)에서 overall separation factor α_0 와 tails separation factor, β_2 는 같아지게 된다.

$$\text{즉 } \lim_{\theta \rightarrow 1} \beta_2 = \alpha_0 \quad (22)$$

그리고 식 (18)로부터

$$\lim_{\theta \rightarrow 1} \beta_1 = 1 \quad (23)$$

마찬가지로 Stage cut θ 의 값이 0이 되는 경우 식 (16)으로부터 $X_F = X_R$ 이 되어 식

(17)과 (18)에서 overall separation factor α_0 와 heads separation factor β_1 은 같아지게 된다.

$$\text{즉 } \lim_{\theta \rightarrow 0} \beta_1 = \alpha_0 \quad (24)$$

그리고 식(19)으로부터

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \beta_2 = 1 \quad (25)$$

이 된다.

4. 결과 및 고찰

4.1 폴리슬폰계의 물성

본 실험에 사용한 폴리슬폰계의 열안정성을 TGA로 관찰하여 그 결과를 Fig.4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 300 °C 이전에서 약 10 wt%의 무게감량이 있음을 보여주고 있는데, 이것은 필름을 제조할 때 사용한 용매의 잔류물이며 고분자 자체의 열분해등은 일어나지 않음을 알 수 있다. 또한 폴리슬폰(a)의 경우 480°C에서부터 고분자의 열분해가 일어남을 보여주고 있다. 그리고 폴리에테르슬폰(b)과 폴리페닐슬폰(c)의 경우는 약 500 °C에서 열분해가 일어남을 보여주고 있으며, 폴리페닐슬폰의 경우가 열안정성이 가장 높음을 알 수 있다. 그러나 대체로 고내열성 고분자임을 알 수 있으며, 약 600 °C에서 고분자의 열분해는 거의 완결됨을 보여주고 있다. 그 외의 열적 특성과 기계적 특성은 아래의 표1에 나타내었다.

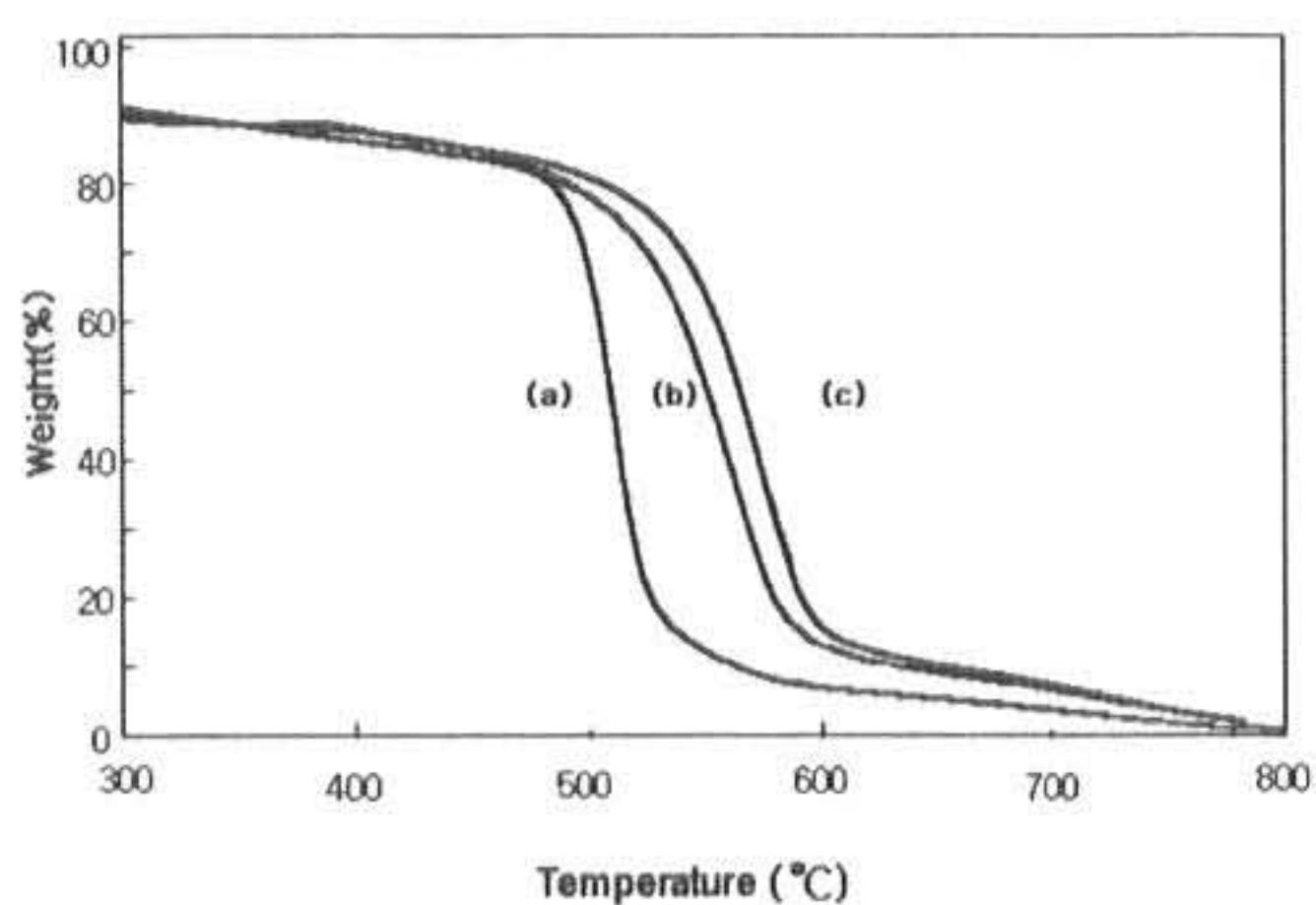


Fig. 4. TGA thermodiagram of PS(a), PES(b) and PPS(c)

Table 1. Properties of polysulfone

	Polysulfone	Polyethersulfone	Polyphenylsulfone
Specific Gravity	1.24	1.34	1.29
Water Absorption (at 24 h)	0.3 %	0.54 %	0.37 %
Melt Flow at 343°C	6.5 g/10min.	20 g/10min.	17 g/10min.
Tensile Strength	70.3 MPa	83.0 MPa	70.0 MPa
Tensile Modulus	2.48 GPa	2.60 GPa	2.30 GPa
Tensile Elongation at Break	50 - 100 %	6.5 %	7.2 %
Flexural Strength	106.2 MPa	111.0 MPa	91.0 MPa
Flexural Modulus	2.69 GPa	2.90 GPa	2.40 GPa
Heat Deflection Temperature at 1.8 MPa	174 °C	204 °C	207 °C
Coefficient of Thermal Expansion	5.6×10^{-5} mm/mm · °C	4.9×10^{-5} mm/mm · °C	5.6×10^{-5} mm/mm · °C

4.2 막의 단면 구조

가스분리과정은 비다공성막을 구성하는 고분자 쇄의 마이크론 정도의 간극에 의해 분리가 이루어지는데, 이막층의 기공의 크기 및 구조형태에 따라 각종 가스의 용해, 확산 속도가 다르기 때문에 이에 따라 가스의 분리가 이루어진다. 막의 투과성능에 있는 제막인자는 용매종류, 제막용액의 조성비, 첨가제, 용매증발시간등이 있다. 이러한 인자들은 상호간에 밀접한 관계가 있으며, 막의 성질에도 큰 영향을 미친다.

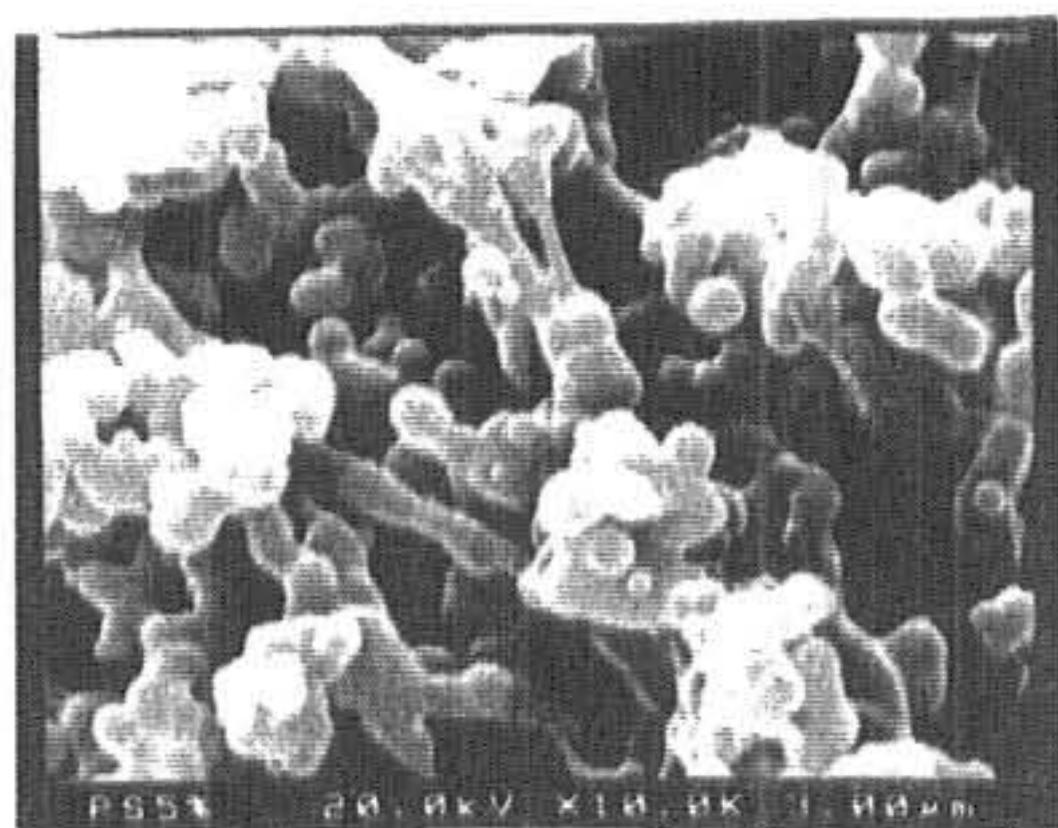
고분자 막 형성은 폴리슬폰계 고분자 용액을 1차 공기중에서 skin layer형성을 보여주고, 2차 비용매인 물과의 교환에 의해 세공층 형성이 나타나며, 이에 따라 비대칭막이 형성된다. Fig.5-7은 폴리슬폰계 재료에 용매의 농도에 따른 막의 단면을 전자현미경으로 관찰하여, 용매 농도에 미치는 영향을 관찰하였다. 전반적으로 폴리슬폰계의 고분자 막은 용매의 농도에 많은 영향을 보이고 있음을 알 수 있다. 즉, 폴리슬폰계의 농도가 5-20 wt% 까지 증가함에 따라 기공의 크기가 증가하며, 반면에 다공성 구조의 요인이 많이 보여주고 있다. 이것은 제막용액의 고분자 농도가 낮은 제막 용액은 폴리머 비율이 낮기 때문에 상분리를 거쳐 막이 응고되기

까지는 상대적으로 많은 시간이 소비되어 표면 층의 micell 구조들의 응집이 심해지기 때문이다. 그리고 폴리슬폰계의 종류에 의한 막의 기공 변화에는 큰 영향이 없으나, PES의 경우가 다른 재료에 비하여 다소 기공의 규칙성이 있음을 보여 주고 있다.

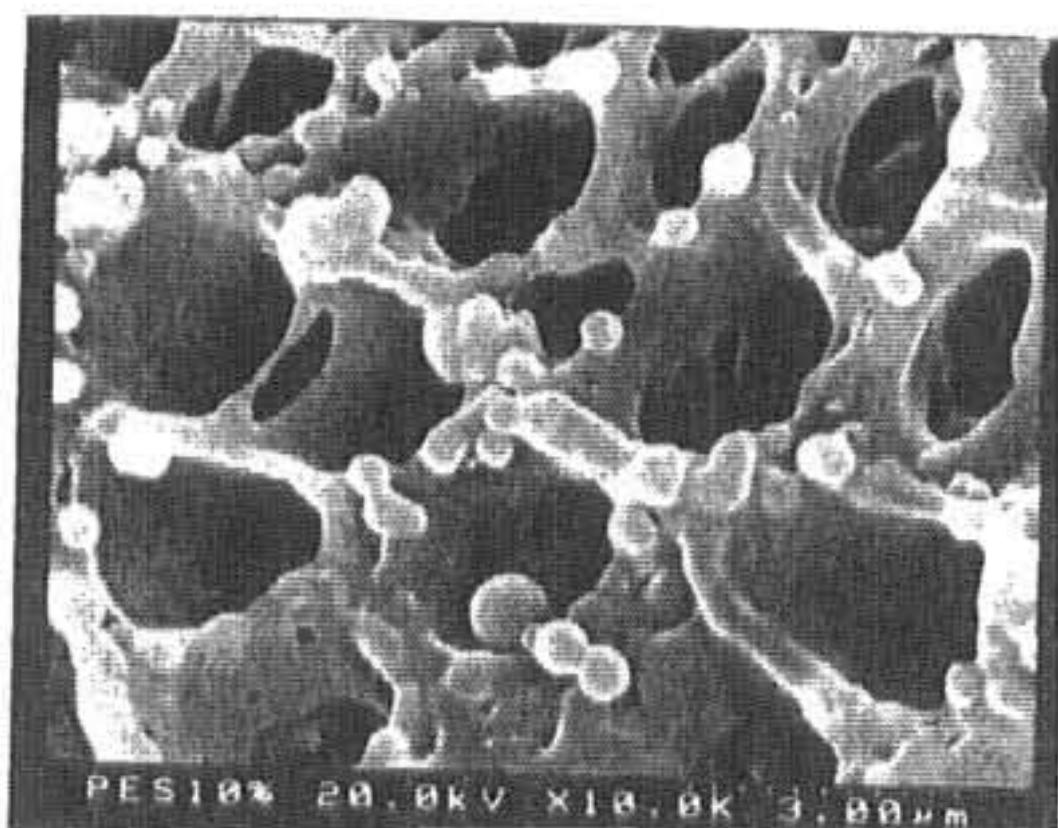
4.3 기체 분리 투과 및 선택 특성

Fig. 8과 Fig. 9는 폴리슬폰계 막의 산소와 질소기체 투과 및 선택특성을 실험한 결과를 나타내었다. Fig. 8은 폴리슬폰계 막에 대한 실험 결과로 압력 변화에 따른 산소의 투과도는 폴리슬폰, 폴리에테르슬폰 그리고 폴리페닐슬폰의 경우 각각 1.4, 1.5 그리고 $1.2(\times 10^9[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}])$ 를 나타내었다.

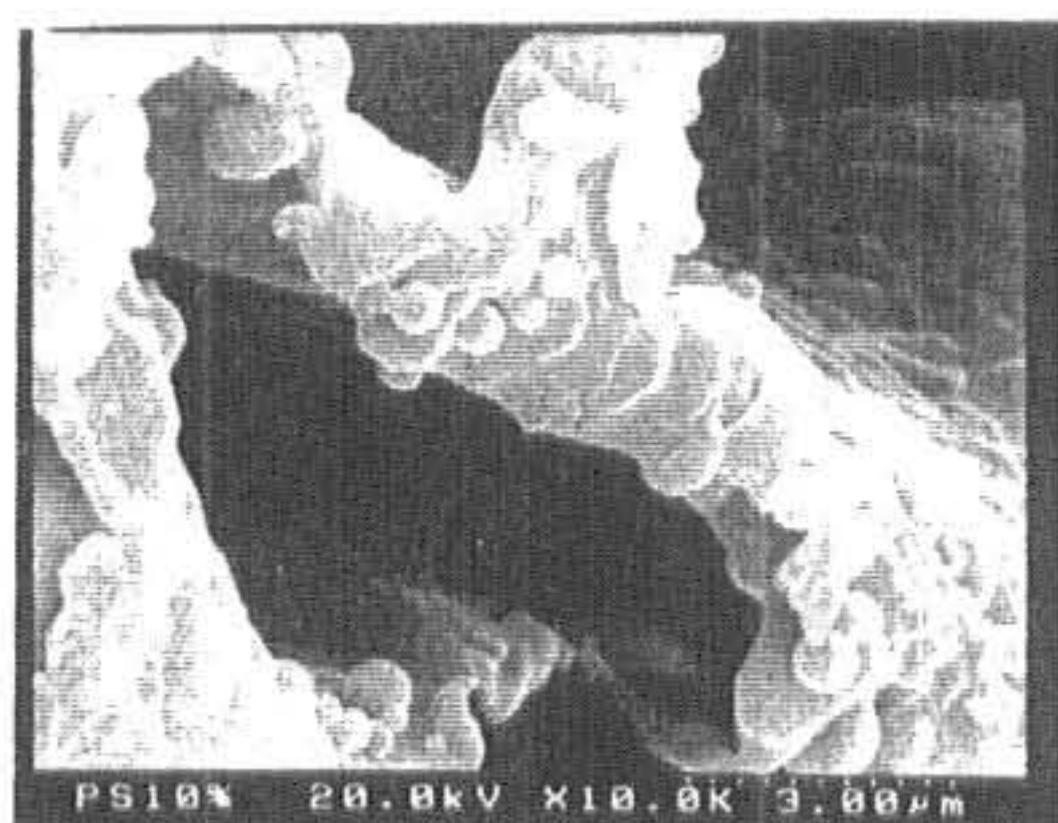
Fig. 9는 질소에 대한 투과도 실험 결과로 폴리슬폰, 폴리에테르슬폰 그리고 폴리페닐슬폰의 경우 각각 0.62, 0.70 그리고 $0.41(\times 10^9[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{sec cmHg}])$ 임을 알 수 있다. 이상의 결과에서 산소와 질소의 투과도 결과 PES의 경우가 우수함을 알 수 있는데 이것은 앞의 SEM의 결과에서 관찰된 바와 같이 PES의 경우 다른 재료에 비하여 기공의 규칙성이 우수하였기 때문으로 사료된다.



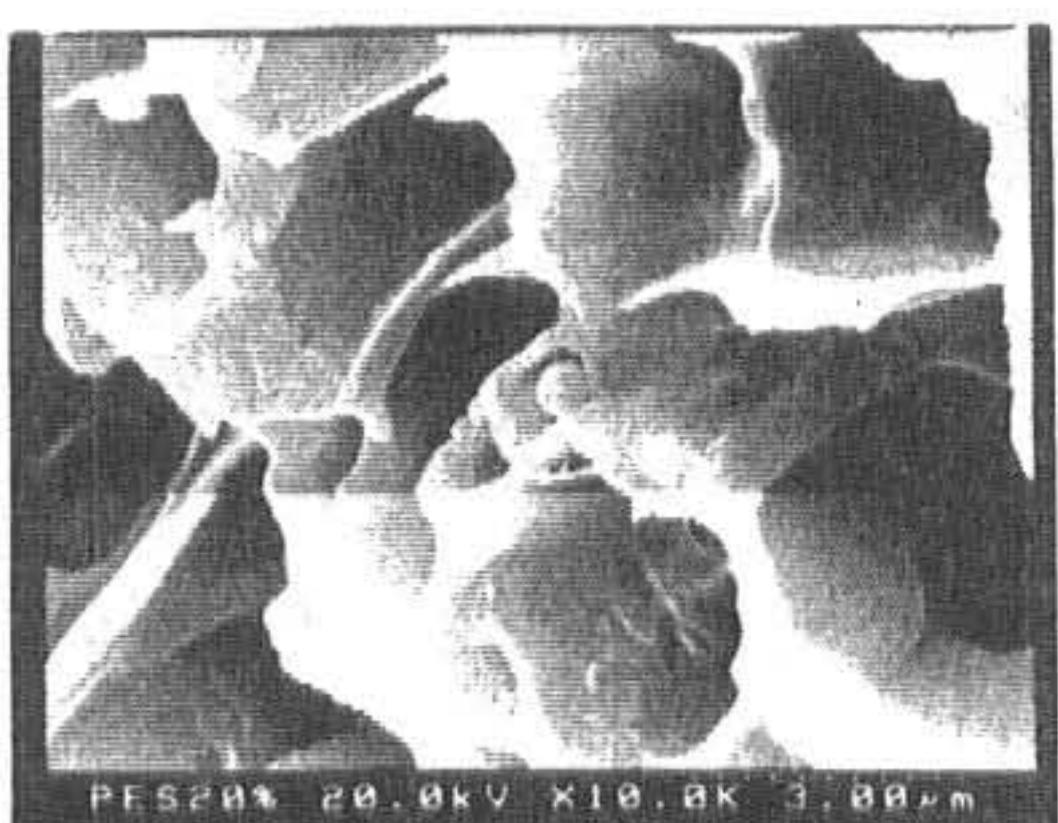
(a)



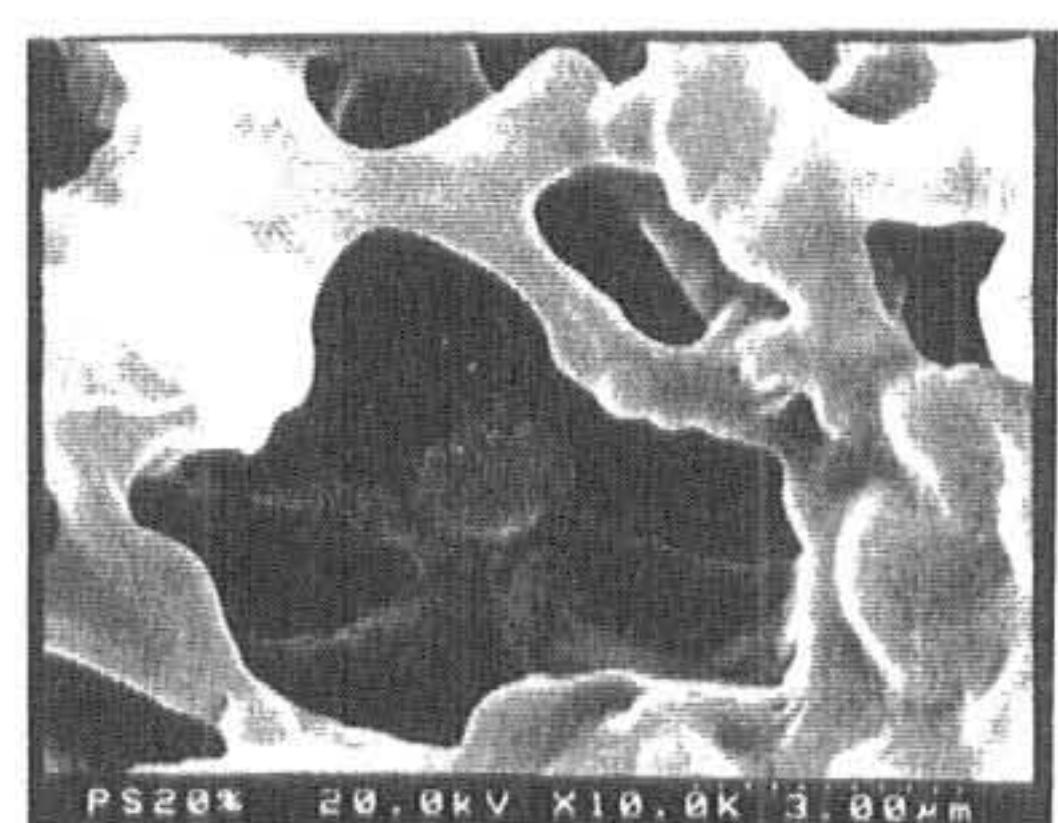
(b)



(b)

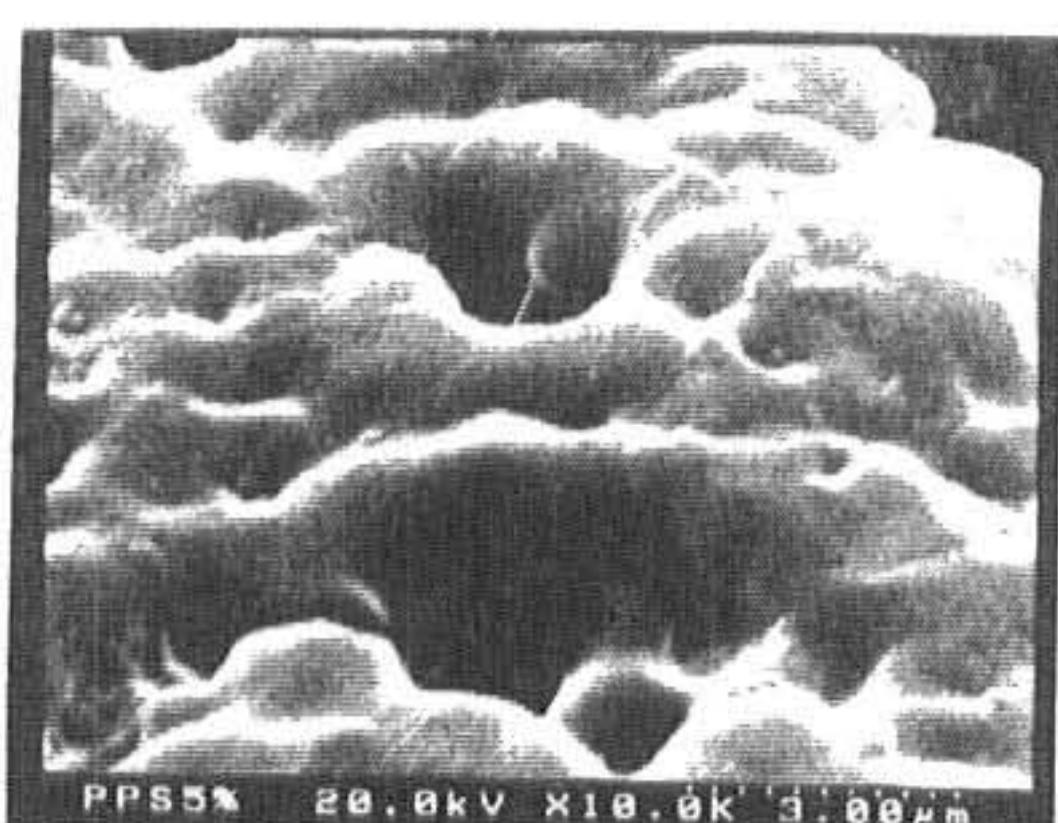


(c)

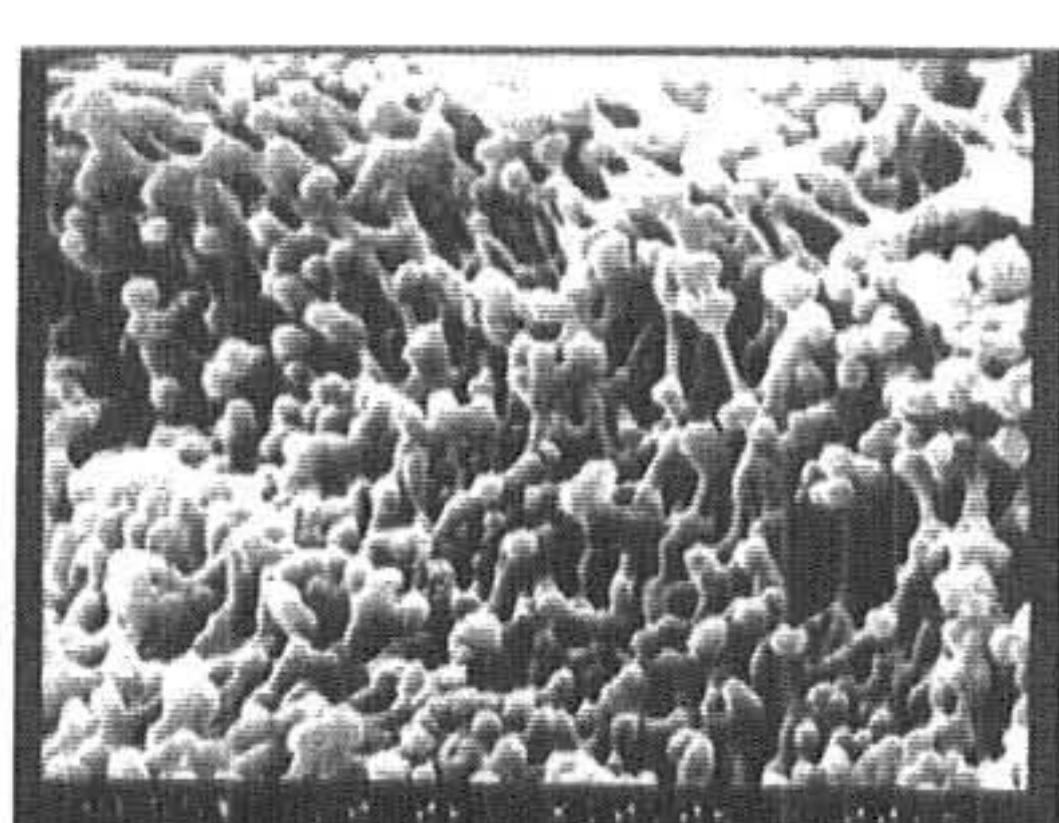


(c)

Fig. 5. SEM photographs of (a) PS 5wt%
(b) PS 10wt% and (c) PS 20wt%



(a)



(a)



(b)

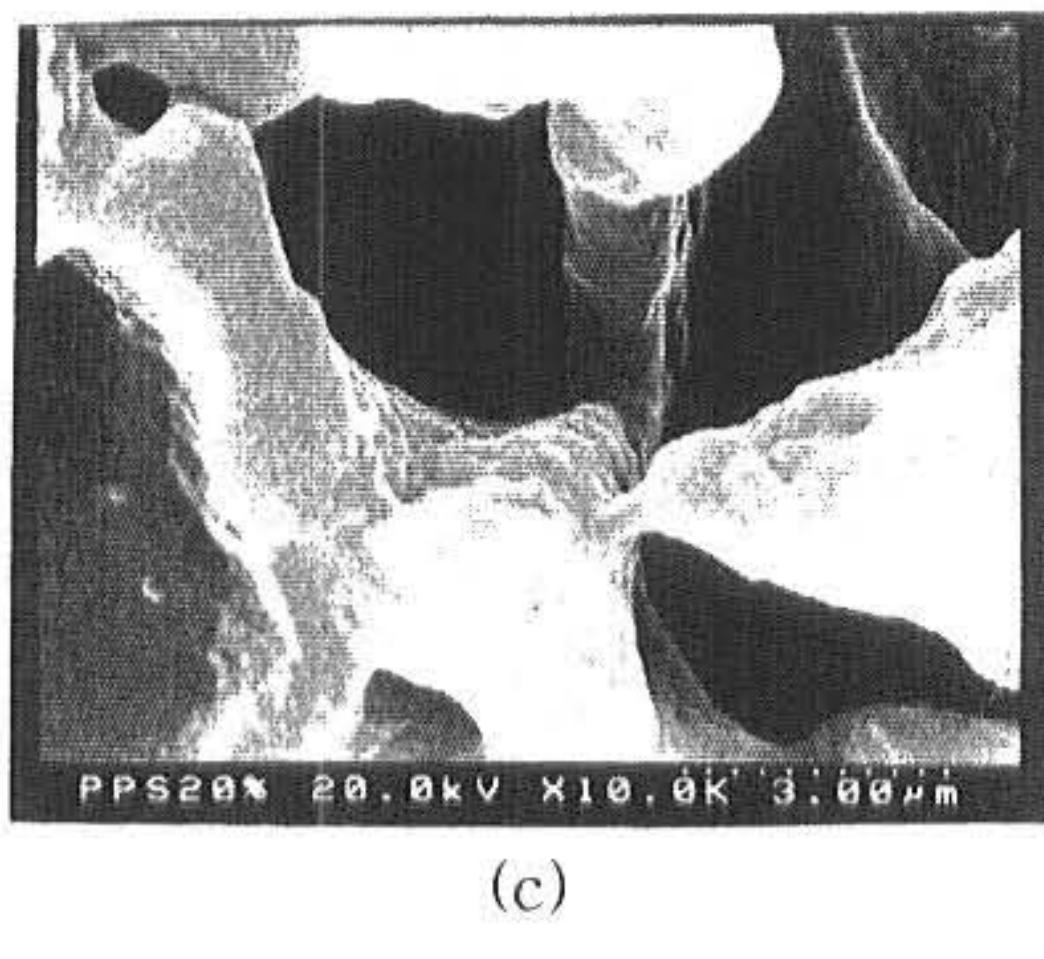


Fig. 7. SEM photographs of (a) PPS 5wt%
(b) PPS 10wt% and (c) PPS 20wt%

Fig.10은 선택도를 나타낸 그림으로 PS막이 약 2.6, PES막은 약 2.5 그리고 PPS막이 약 2.9의 선택 특성을 각각 나타내었다. 결과에서 보는 것과 같이 선택도는 PPS의 경우가 다른 재료에 비하여 높음을 보여주고 있으며, 일반적으로 막투과에 있어서 투과성과 선택성이 상반된다는 것과 본 실험의 결과와 일치하고 있음을 보여 주고 있다. 그러나 압력변화에 따른 투과도 및 선택도는 재료의 종류와 압력변화에 크게 영향을 받지 않았다.

5. 결 론

본 연구에서는 산소-질소 투과 특성에 관한 연구를 위해 고분자 PS, PES, PPS분리막을 제조하여 열분석을 통한 열안정성검토 와 SEM 전자현미경을 이용 막의 구조관찰 그리고 산소, 질소에 대한 투과 및 선택 특성에 관해 살펴보았다. 실험을 통하여 얻는 결과는 다음과 같다.

1) 열 안정성 측면 검토결과 대체로 480 °C 이상에서 열분해 되어 600 °C에서 열분해가 종결됨을 확인하였고, 다른 재료에 비하여 PPS의 경우가 열안정성이 우수하였다. 그리고 기계적 특성을 관찰한 결과 PES와 PPS의 경우가 PS보다 기계적 강도가 우수함을 보여주었다.

2) 막의 단면 구조를 SEM를 이용하여 관찰한 결과 지지체인 고분자의 농도에 의한 영향이 크며, 대체로 고분자의 농도가 증가함에 따라 micell의 크기가 증가함을 보였다. 그리고

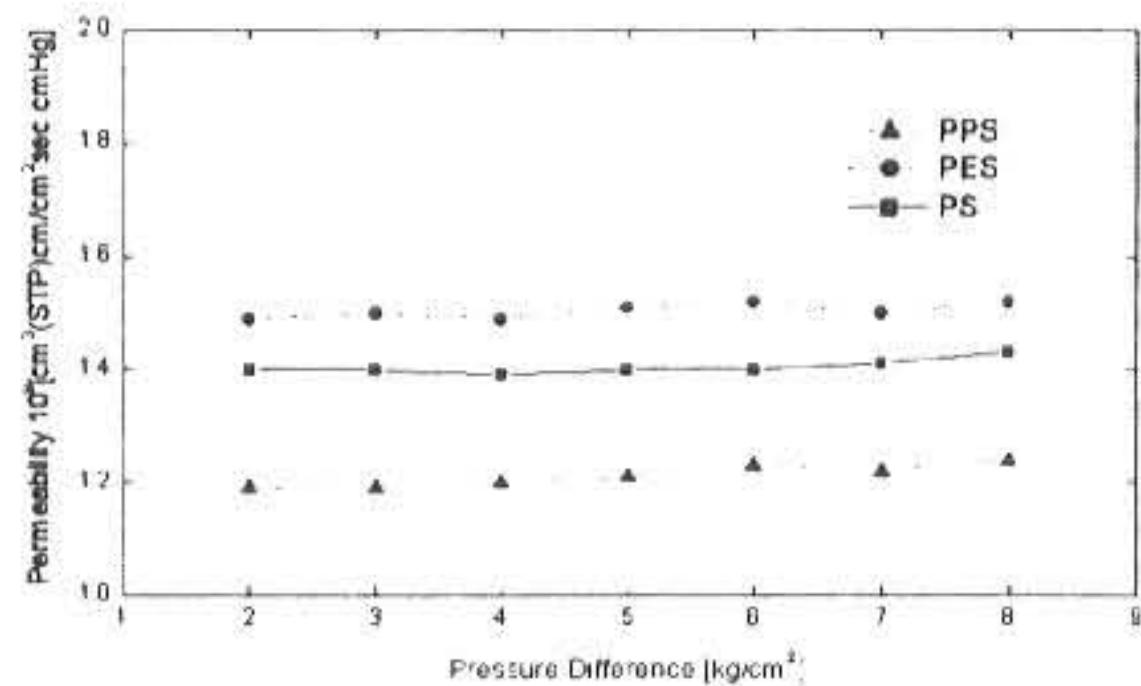


Fig. 8. Pressure difference dependence of the permeability of Oxygen for PS, PES, PPS membrane

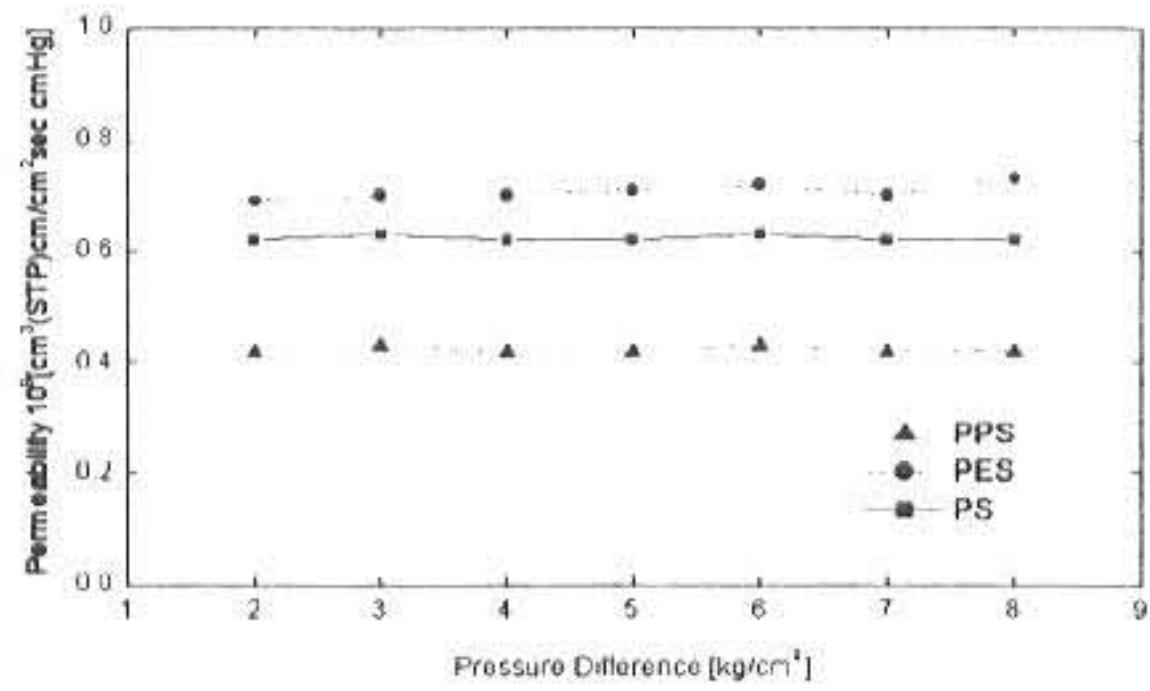


Fig. 9. Pressure difference dependence of the permeability of Nitrogen for PS, PES, PPS membrane

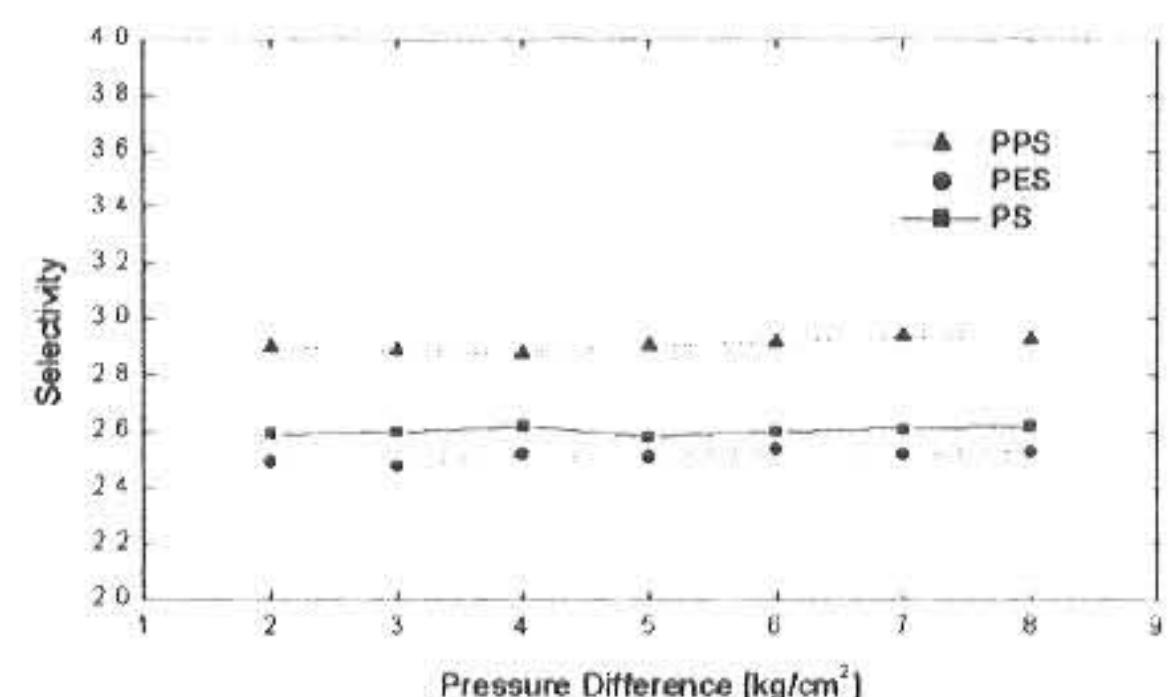


Fig. 10. Pressure difference dependence of the selectivity(O_2/N_2) for PS, PES, PPS membrane

다른 재료에 비하여 PES의 경우 기공의 규칙성이 우수함을 보여주었으며 대체로 비대칭 다공성 막이 형성됨을 알 수 있었다.

3) 제조된 막에 대하여 산소와 질소 투과특성 실험결과 복합막 PES의 경우가 다른 재료에 비하여 투과도는 증가하였고, 선택도는 다소 감소함을 보였다.

NOMENCLATURE

- A : Membrane area,(cm²)
C : Gas Concentration
D_i: Diffusion coefficient for species i
J_i: flux of species i
L : Flow rate,[cm³(STP)/sec]
P : Pressure,(kg/cm²)
 \bar{P} : Mean permeability coefficient,
[cm³(STP) cm/cm² sec cmHg]
P_d: Pressure difference,(P_d=P_H-P_L)
P_H: High pressure,(kg/cm²)
P_L: Low pressure,(kg/cm²)
P_r: Pressure ratio,(P_r=P_L/P_H)
P_o: Permeability coefficient,
[cm³(STP) cm/cm² sec cmHg]
P_o/ δ : Permeability, [cm³(STP)cm²sec/cmHg]
R : Universal gas constant,
1.987×10⁻³[Kcal/(g mole)(K)]
S : Solubility constant
S_o: Solubility coefficient,
[cm³(STP)/cm³ cmHg]
T : Absolute temperature,(K)
T_c : Critical temperature,(K)
v_f^{*}: Free volume fraction of the pure polymer
X : Mole fraction of the more permeable
component

Greek letters

- α_0 : Overall separation factor
 α^* : Ideal separation factor
 β : Isothermal compressibility
 β_1 : Heads separation factor
 β_2 : Tails separation factor
 γ : concentration coefficient
 δ : Membrane thickness,(cm)
 θ : Stage cut

Subscripts

- F : Feed stream
P : Permeate stream
R : Reject stream

참 고 문 헌

- 1) Mitchell, J. K. : *J. Roy. Inst.*, 2, 101(1831).
- 2) Graham, T. : *J. Sci.*, 101(1986).
- 3) Yun, K. S., Kim, J. H. and Tak, T. M. : Preparation and properties of C. A membranes for R. O., *J. Membrane* 3, pp. 117(1993).
- 4) Kim, J. Y., Lee, H. K. and Kim, S. C. : Liquid-Liquid Phase Separation during P. S membranes Preparation., *J. Chem. Eng.* 17, pp. 564(2000).
- 5) 코오롱 기술연구소 : "분리막 기술" 2(1990).
- 6) Maston, S. L., Lopez, J. and Quinn, J. A. : "Separation of Gases with Synthetic Membranes", *Chem. Eng. Sci.*, 38, 4 (1983).
- 7) Van Amerogen, G. J. : "The Permeability of Defferent Rubbers to Gases and Its Relation to Diffusivity and Solubility", *J. Appl. Physics*, 17(1946).
- 8) Van Amerogen, G. J. : "Solubility Diffusion and Permeation of Gases in Gutta-percha", *J. Polymer sci.*, 2(1947).
- 9) Van Amerogen, G.J. : "Influence of Structure of Elatomers on Their Permeability to Gases", *J. Polymer sci.*, 5(1950).
- 10) Stern, S. A. : Chpter 13 in "Industrial Processing with Membranes ", Lacey, R. E. and Loeb, S. Eds., N.Y(1972).
- 11) Hwang, S.T. and Kammermeyer, K. : "Membranes in Separation" Wiley-Intersic., N.Y(1975).
- 12) Kim, M. S., Lee, Y. T., Lee, D. J., Choi, Y. K. and Lee, S. B. : Synthesis of MMA-FA Polymeric Membrane and its Gas Permeation Properties, *J. Kor. Ins. of Chem. Eng.* 37, 5, pp. 628(1999).

(2001년 1월 26일 접수, 2001년 2월 24일 채택)