

플라즈마 처리에 의한 폴리메틸펜텐 막의 CO₂/N₂ 혼합가스의 투과특성

전성우·곽현·배성렬[†]

한양대학교 화학공학과
(2003년 4월 14일 접수, 2003년 6월 3일 채택)

Permeation Characteristics of CO₂/N₂ Mixture Gases through Plasma Treated Poly(methylpentene) Membrane

Sung-Woo Jeon, Hyun Kwak, and Seong-Youl Bae[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Kyunggido 425-791, Korea

(Received April 14, 2003, Accepted June 3, 2003)

요약: 폴리메틸펜텐 막(polymethylpentene membrane, PMP)을 Ar, NH₃ 플라즈마로 표면 처리하고, 처리 전후의 투과도와 선택도의 변화를 관찰하였다. Ar 플라즈마로 처리하였을 때 O/C의 비율이 증가하며 친수성기 (OH, COOH, C=O)의 도입이 확인되었고 NH₃ 플라즈마로 처리하였을 때 아민, 아미노기가 도입되었다. 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐막에서 CO₂의 투과도와 N₂에 대한 선택도 γ (Actual Separation Factor)의 최적조건은 Ar 플라즈마 처리 (30 W-6 min)의 경우 각각 182 Barrer [$10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]와 6.17이며, NH₃ 플라즈마 처리 (30 W-8 min)의 경우 각각 144 Barrer [$10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]와 6.13을 얻었다.

Abstract: The surfaces of poly (methylpentene)(PMP) were modified by Ar and NH₃ plasma treatment, and their effects on permeation characteristics were investigated. The mole ratio of O/C in the surface was increased with Ar plasma treatment and consequently the surface became hydrophilic because of the possible formation of -OH, -COOH and C=O. The surface treated by NH₃ plasma also became hydrophilic due to the formation of amine and/or amide groups. The CO₂ permeability and its actual selectivity over N₂ were 182 barrer and 6.17 for the optimum condition of Ar-30W-6min, while 144 Barrer and 6.13 for that of NH₃-30 W-8 min.

Keywords: polymethylpentene, plasma treatment, permeation, selectivity

1. 서론

에너지와 환경문제를 동시에 해결하는 데 기여할 수 있는 방법 중 하나인 분리막을 이용한 분리공정이 새로운 공정으로 많은 기대를 모으고 있다. 분리막 공정의 특징은 무엇보다도 공정이 단순하고 에너지 절약형이라는 것이다. 이 때문에 상업화 된 지 짧은 역사에도 불구하고 현재 많이 응용되고 있을 뿐만 아니라 기술적으로 발전될 가능성이 무한하기 때문에 응용폭이 더욱 확대되고 있다[1]. 여러 가지 분리막공정 중에서

기체분리막 공정은 분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 혼합기체 중의 막과 친화성이 좋은 특정 기체분자가 압력차를 추진력으로 한 막을 선택적으로 투과하여 막 반대편의 저압상으로 보내는 현상을 이용한 공정이다. 기체분리막이 실제공정에 이용되기 위해서는 높은 투과도 (permeability)와 선택도 (selectivity)가 동시에 요구된다. polysulfone, polycarbonate, cellulose acetate와 같은 대부분의 상용고분자막들은 유리상 고분자 (glassy polymer)로서 이들은 기계적 강도가 크고 높은 선택도를 나타내지만 투과도는 그리 크지 못하다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 비대칭막(asymmetric membrane)이나 복합막(composite membrane)에 대한

[†]주저자(e-mail : bae5272@hanyang.ac.kr)

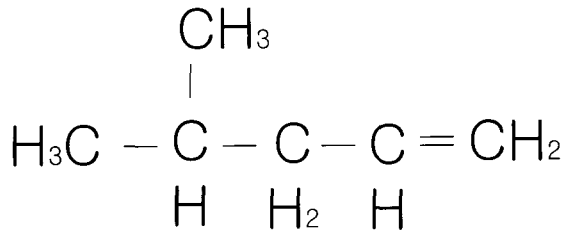


Fig. 1. Structure of polyemethylpentene (X-44B) membrane.

연구가 활발히 진행되어 왔다[2].

플라즈마 기술은 전기적 방전상태에서 막 표면을 개질하거나, 표면에 새로운 고분자를 중합하는 저온 플라즈마 법이 응용되고 있다[3]. 플라즈마를 이용한 표면개질의 산업적 응용분야에서 고분자 소재분야의 적용은 표면에너지가 낮고, 반응성도 거의 없는 재료들의 표면에너지와 반응성을 높이기 위한 방법으로 플라즈마 처리 등의 기술이 연구되고 있으며, 플라즈마 처리는 원래 소재의 성질에 변화없이 표면에 극성기를 도입시켜 친수성 개질을 유도함으로써 접착성을 향상시킨다[4].

이러한 플라즈마 처리법은 저온 건식방법으로 반응이 얇은 표면층에 국한되어 균일하게 일어나므로 처리하고자 하는 대상물질의 벌크 (bulk) 물성에 영향을 주지 않으며, 처리된 표면을 안정하게 만들 수 있다. 또한 저압에서 처리할 수 있어 표면처리의 폭이 넓은 장점이 있다. 플라즈마 처리 공정에서 일어나는 고분자 재료의 친수성 표면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 표면과 반응하게 되고 이에 대한 결과로서 카보닐 (carbonyl), 카복실 (carboxyl), 하이드록실(hydroxyl), 알데하이드 (aldehyde), 아민 (amine) 등의 기능성 그룹이 고분자 표면에 생성되게 하는 것이다[5,6].

본 연구에서는 폴리메틸펜텐 막을 Ar (비활성 가스) 과 NH₃ (반응성 가스)로 저온 플라즈마 처리하여 막의 표면변화를 조사하여 보고자 하였다. 또한 저온 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐 막에 대하여 플라즈마 처리 조건에 따른 혼합가스 (CO₂/N₂ = 30/70 vol%)의 투과도와 선택도의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시료

실험에서 사용된 폴리메틸펜텐 막은 일본 미쯔이사의 X-44B (융점 = 240°C, 두께 = 50 μm, Mitsui, Ja-

pan)을 사용하였으며, 구조는 Fig. 1와 같다.

막은 저온 플라즈마 처리 하기 전에 초음파 세척기 (REST-16HT)를 사용하여 증류수로 10 min간 세척하여 진공상태에서 건조하여 사용하였다. 플라즈마 처리 가스로 Ar (99.999%)와 NH₃ (99.999%)를 사용하였고, 투과실험은 혼합가스 (CO₂/N₂ = 30/70 vol%)를 사용하였다.

2.2. 플라즈마 처리 실험

본 실험에 사용된 장치 및 방법에 대한 자세한 내용은 참고문헌[7]을 참조하기 바란다.

2.3. 표면분석

플라즈마 처리 후 표면의 화학적 구조 변화를 관찰하기 위해 ATR (Attenuated Total Reflectance)방법으로 FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, Bio-RAD FTS6000)을 이용하여 분석하였다. ATR의 분석은 플라즈마 처리 후 1~2 h 이내에 행하였으며, 시료는 분석 전까지 진공건조기내에 실리카겔과 함께 보관하였다. 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐 막 표면의 접촉각 (Contact angle, Krüss G-10)은 실온에서 측정하였다. 플라즈마 처리 후 폴리메틸펜텐 막 표면의 지형도와 거칠기의 변화 및 일정 면적내의 미립자 수를 관찰하기 위해 AFM (Atomic Force Microscopy, PSI Cp Type)을 사용하여 분석하였으며, ESCA (Electron Spectroscopy of Chemical Analysis) 분석은 PHI (Physical Electronics) 의 PHI 5700을 이용하였으며 X-ray source로는 Al (15kV)가 이용되었다. Pm 및 Pm (Max)은 3×10⁻¹⁰ torr이었으며, take off angle 45°, 23.5eV와 350 W 조건에서 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐막의 원소, 상태분석을 하였다.

2.4. 기체투과실험

기체 투과실험은 Stern 등이 설계한 장치와 유사하게 설계·제작하여 수행하였으며, variable volume method에 의해 측정되었다[8]. 또한 기체 투과 실험에 대한 자세한 내용은 참고문헌[7]을 참조하기 바란다.

투과실험은 7 atm, 50°C 조건에서 정상상태가 된 후에 실시하였으며, 플라즈마 처리로 얻어진 최적조건 (Ar-30W, NH₃-30W)에서 습윤포화기 (saturator)를 설치하여 건조막과 습윤막의 투과특성을 비교 분석하였다. 그리고 최적조건(Ar-30 W-6 min, NH₃-30 W-8 min)

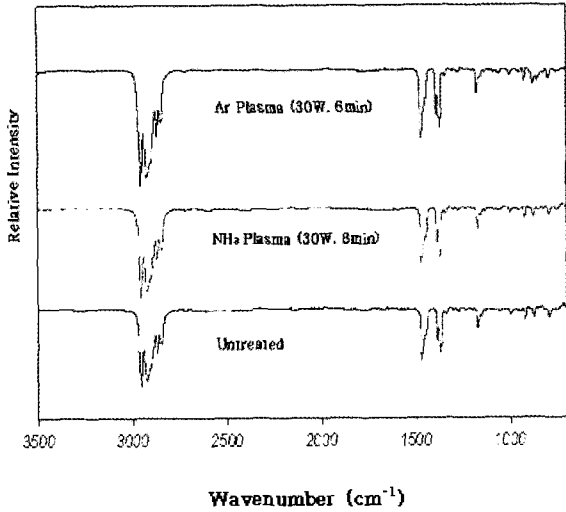


Fig. 2. FT-IR ATR spectra of plasma treated PMP membrane.

에서 투과실험의 온도조건을 변화시킨 실험을 함께 병행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 처리에 의한 표면분석

혼합가스의 기체투과 거동을 확인하여 최적의 조건으로 관찰된 30 W, 6 min의 Ar 플라즈마 처리와 30 W, 8 min의 NH₃ 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐 막을 비교하기 위해 표면분석을 시행하였다.

Fig. 2은 Ar과 NH₃의 두 가지 기체에 의한 플라즈마 처리 전후의 FT-IR ATR의 분석을 통한 스펙트럼 결과이다. 먼저 2954 cm⁻¹에서 CH₃ - Asymmetric stretching와 2922 cm⁻¹에서 CH₂ - Asymmetric stretching를 확인할 수 있으며, 2869 cm⁻¹에서 CH₂ - Symmetric stretching와 2847 cm⁻¹에서 CH₃ - Symmetric stretching를 확인할 수 있었다. 그리고 1463 cm⁻¹에서 CH₂ - Bending과 1382와 1366 cm⁻¹에서 CH₃ - Bending를 확인할 수 있었다. 이 세 가지의 피크를 겹쳤을 때 약간의 강도 (intensity) 차이를 보일 뿐 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 따라서 플라즈마 처리가 폴리메틸펜텐 막의 벌크 특성에는 별다른 영향을 주지 않았다고 할 수 있다.

물과 고분자 사이의 내부 반응은 물의 극성성질로 인해 생성된 driving force에 의해 고분자 표면이 개질된다. Fig. 3는 플라즈마 처리로 도입된 친수성기에 의한 흡수성의 변화를 나타내었다. Ar 플라즈마로 처리

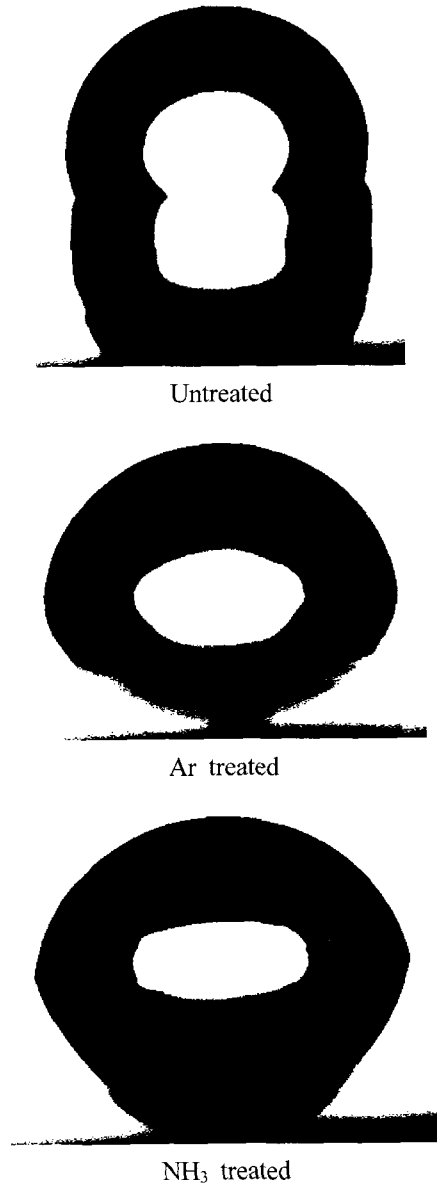


Fig. 3. Contact angle images of plasma modified PMP membrane.

할 경우 친수성기인 히드록시기 (OH), 카르복시기 (COOH), 카르보닐기(O=H)가 생성됨으로써 contact angle 값이 감소하여 흡수성이 향상되었다. NH₃ 플라즈마로 처리할 경우에도 아미노기, 아민기의 도입으로 인하여 contact angle 값이 감소하여 흡수성이 향상되었다. 또한 Ar 플라즈마로 처리 시 NH₃ 플라즈마 보다 더 많은 친수성이 도입되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐막의 ESCA 스펙트럼을 wide scan으로 나타낸 것이다. 플라즈마

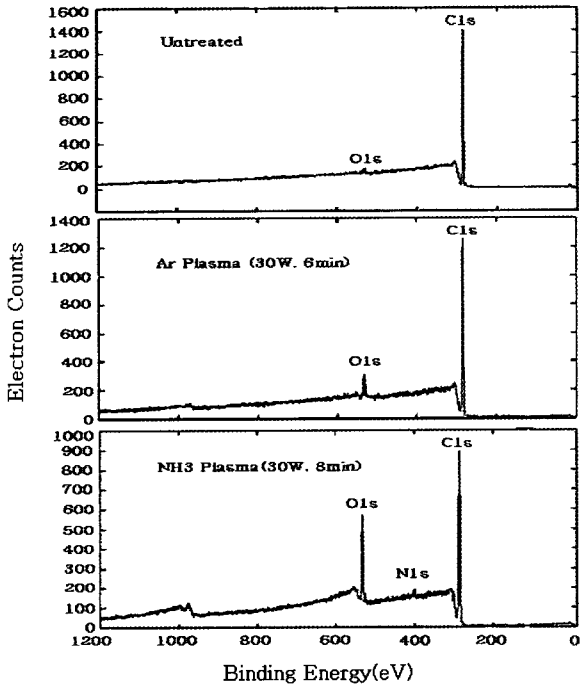


Fig. 4. ESCA survey scan of PMP membranes.

Table 1. Contact Angle

Treatment gas	Contact angle (°)
Untreated	107.18
Ar	83.72
NH ₃	79.71

처리 전의 막에 대한 피크를 볼 때 294eV의 C1s 피크는 1500의 electron count를 보이고, 541eV의 O1s 피크는 190의 electron count를 나타낸 것을 볼 수 있다. 이와 비교하여 Ar 플라즈마 처리를 하였을 때는 C1s 피크의 electron count는 1300으로 감소하고 O1s 피크의 electron count는 350으로 증가하였다. 이는 카르보닐기의 증가로 인한 결과로 소수성의 막 표면을 친수성의 성질로 변화시켰다고 할 수 있다. NH₃ 플라즈마 처리하였을 때도 마찬가지로 C1s의 electron count는 감소하고 O1s의 electron count는 증가하였다. 더불어 402eV에서 나타난 N1s 피크의 electron count가 250으로 관찰되었다. 이것은 아민 또는 아미노기의 생성을 의미하는 것으로 Ar 플라즈마 처리와 같이 친수성기의 도입을 확인하였다. 이 결과는 접촉각의 측정결과와 연관됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 처리 전과 Ar 플라즈마 처리와 NH₃ 플라즈마 처리에 의해 얻어진 AFM 이미지를 나타내었다.

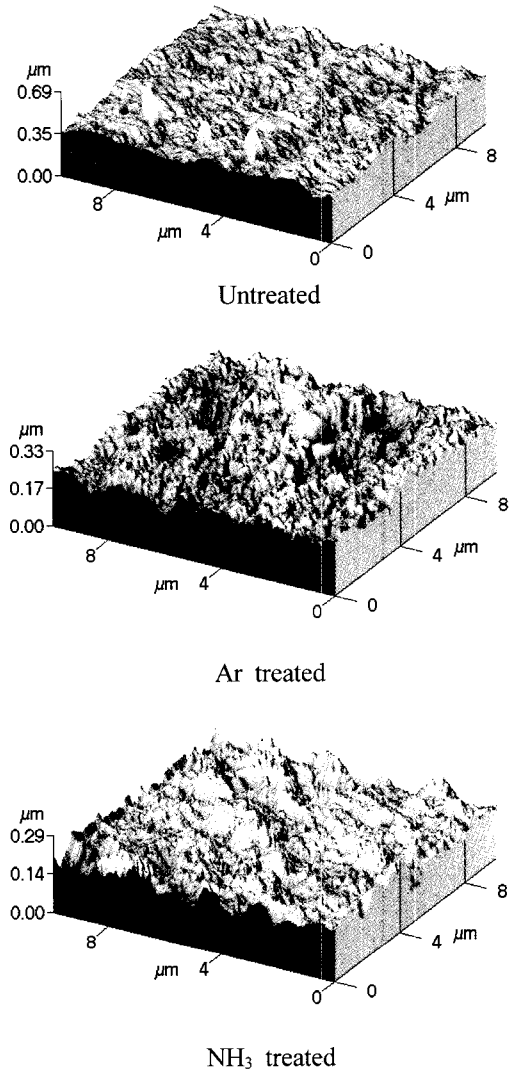


Fig. 5. Atomic force micrographs of PMP membranes.

Table 2. AFM Measurements

Treatment gas	RMS roughness (Å)	Particle height
Untreated	244	191
Ar	289	228
NH ₃	285	222

Table 2에서는 표면의 평균 거칠기를 RMS (Root Mean Square)로 나타내었고, 미립자의 평균 높이를 정리해 놓았다. 플라즈마 처리에 의한 폴리메틸펜텐 막의 표면은 처리 전과 비교하여 차이를 볼 수 있다. 시각적 이미지에서의 처리 기체에 따른 차이를 확실하게 확인할 수는 없으나, Table. 2에서 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐 막의 표면은 Ar 플라즈마 처리의 경우, 일

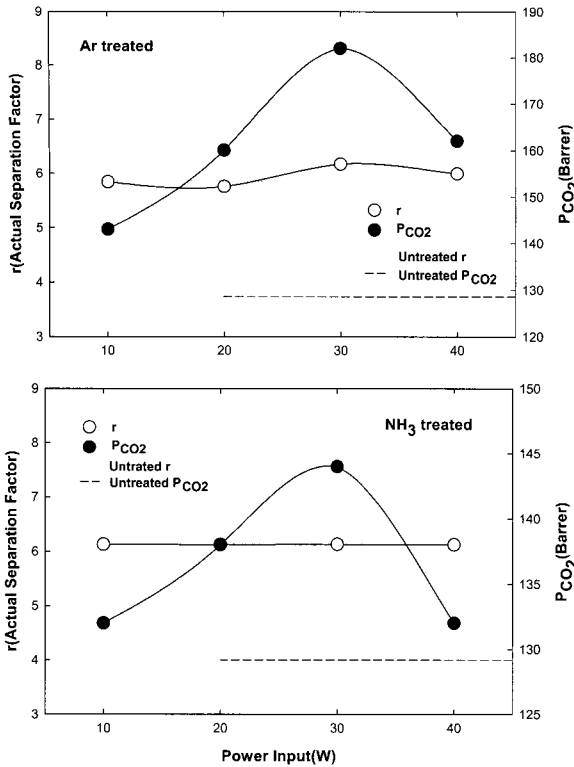


Fig. 6. Effects of plasma power on the permeability for CO₂ and actual separation factor of Ar, NH₃ plasma treated PMP membrane.

정 면적에서 거칠기 (Å)가 244에서 289로 증가하였고, 미립자의 높이 (Å)는 191에서 228로 증가하였다. NH₃ 플라즈마 처리의 경우에서도 역시 일정 면적에서 거칠기 (Å)는 244에서 285으로 증가하였고, 미립자의 높이 (Å)는 191에서 222로 증가하였다.

또한 이러한 거칠기의 증가는 접촉각이 감소하는 결과를 초래하며, 이는 결국 흡수성의 향상을 나타낸다.

3.2. 플라즈마 처리된 막의 혼합기체 투과거동

3.2.1. 플라즈마 처리기체와 출력세기에 따른 영향

일반적으로 출력세기의 증가는 플라즈마 내의 밀도와 전기적 에너지를 증가시킨다. 더욱이 플라즈마 내의 전자, 이온 그리고 가스 분자와 같은 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌은 활성종의 수를 증가시키고, 반응성 높은 입자들을 활동적이게 하여 이에 대한 결과로 고분자 표면과의 반응속도를 증가시킨다[9].

출력세기는 플라즈마의 형성과 유지에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서, 일반적으로 출력세기가 증가하면 플라즈마 상태에 있는 주입기체에 높은 준위의 에너지

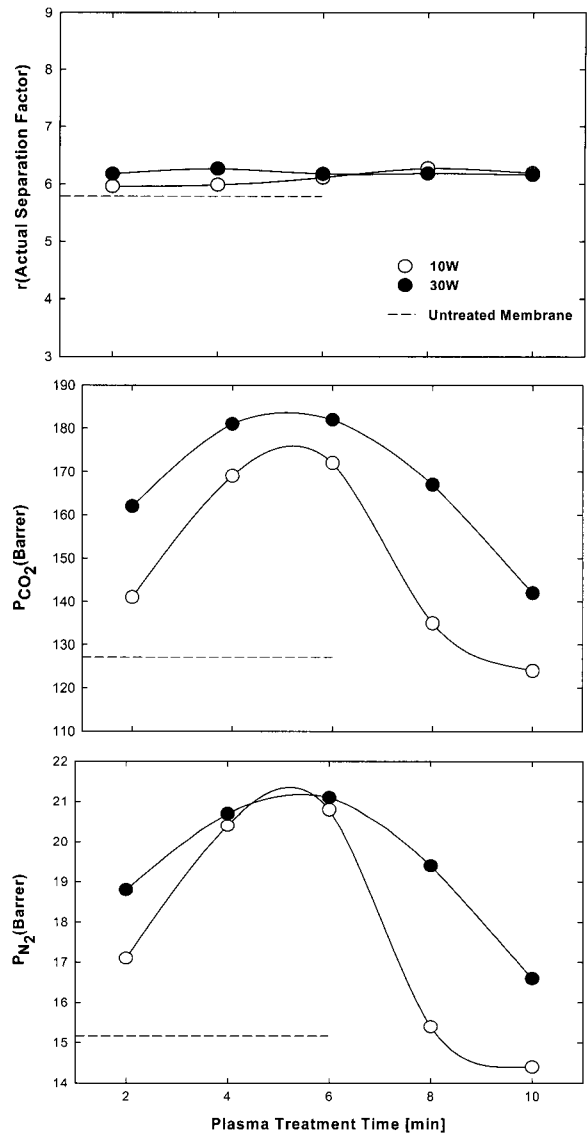


Fig. 7. Effect of plasma treatment time and power input on permeability for CO₂, N₂ and actual separation factor in Ar plasma treated PMP membrane.

를 공급함으로써 플라즈마 밀도가 증가하고, 흥분상 조각들로 분해된 투입기체의 전자, 이온 및 가스 분자들의 충돌 (bombardment) 빈도가 증가하여 처리 소재에 대하여 더 큰 영향을 미치게 된다.

Fig. 7은 기체유량 30 mL/min, 반응기 압력 0.1 mbar 인 플라즈마 처리에서 각각의 기체에 대하여 최적 조건의 시간 (Ar 6 min, NH₃ 8 min)에 따른 혼합기체의 투과도와 선택도를 나타낸 것이다. 투과도와 선택도의 계산은 폴리이미드 막 (polyimide) 실험과 동일하게 계산하였다[7]. Ar, NH₃ 플라즈마로 폴리메틸펜텐 막을

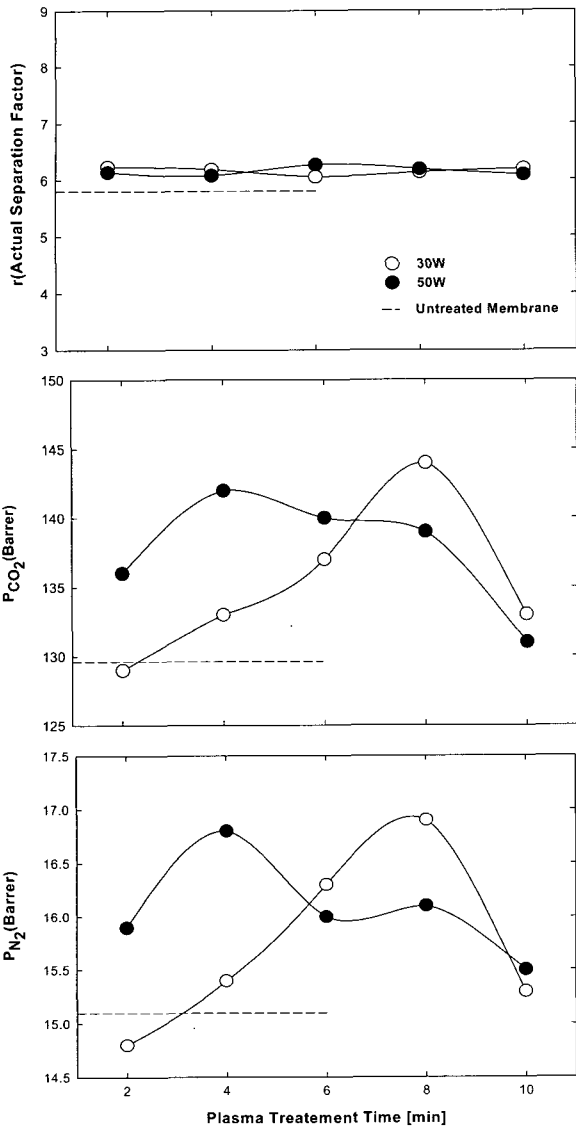


Fig. 8. Effect of plasma treatment time and power input on permeability for CO₂, N₂ and actual separation factor in NH₃ plasma treated PMP membrane.

처리하였을 경우, 출력세기가 증가할수록 선택도는 거의 변화가 없었으나 출력세기가 증가할수록 투과도는 증가하다가 30 W에 이르러서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 출력세기의 증가 때문에 충돌빈도를 높이기 때문에 막 표면에 균열 (crack)을 일으켜 투과도에 안 좋은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.2.2. 플라즈마 처리시간에 따른 영향

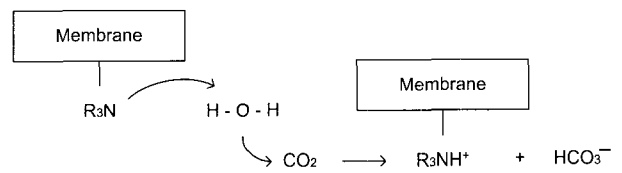
Fig. 7은 Ar 플라즈마 처리된 막에 대해 처리시간과 출력세기에 따른 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타

낸 것이다. v는 처리전과 비교하여 조금의 증가하는 경향은 있었지만 큰 변화는 없었다. 하지만 투과도는 처리시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 6 min 이후에 감소하는 경향이 나타났다. 이는 처리시간이 길어짐으로 해서 식각 (etching) 효과로 인한 것으로 판단된다. P_{CO₂}와 P_{N₂}의 그래프를 보았을 때는 10 W의 경우 30 W보다 처리 전과 비교하여 P_{CO₂}, P_{N₂}의 증가가 더 큼을 알수있다. 따라서 폴리메틸펜텐 막을 Ar 플라즈마 처리할 경우 높은 출력세기 (50 W)로 짧은 처리시간(4. 6 min) 안에서 최적의 조건을 찾아야 한다.

Fig. 8은 NH₃ 플라즈마 처리된 막에 대해 처리시간과 출력세기에 따른 투과도와 선택도에 대한 영향을 나타낸 것이다. v의 경우 Ar 플라즈마 처리 때와 마찬가지로 처리 전과 비교하여 조금 증가하는 경향은 있었지만 큰 변화는 없었다. 하지만 투과도는 처리시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 8 min 이후에 감소하는 경향이 나타났다. P_{CO₂}와 P_{N₂}의 그래프를 보았을 때 P_{CO₂}의 경우 30 W, 8 min 과 50 W, 4 min로 처리한 경우가 높게 나타내었고, P_{N₂}의 경우 30 W, 8 min과 50 W, 4 min로 처리한 경우에 높게 나타났다. 폴리메틸펜텐 막을 NH₃ 플라즈마 처리할 경우는 Ar 플라즈마 처리와는 다르게 낮은 출력세기 (30 W)와 긴 처리시간 안 (8 min)에서 최적의 조건을 찾아야 한다.

3.2.3. 건조막과 습윤막의 비교

Fig. 9과 10은 Ar 플라즈마와 NH₃ 플라즈마 처리에 따른 건조막과 습윤막 상태에서 각각의 v와 P_{CO₂}를 나타낸 것이다. 두 경우 모두 습윤막 상태일 때 선택도와 투과도가 높게 나온 것을 알 수 있다. 이는 분리막이 물에 의해 포화될 때 건조막 상태와 비교하여 선택도와 CO₂의 투과도가 향상되었음을 알 수 있다. Contact angle 측정결과에서도 예상되었던 플라즈마 처리에 의한 막 표면의 친수성기의 증가로 인한 선택도 및 투과도의 증가는 아래와 같은 이유에 기인한다고 할 수 있다. 막 하부로 도입되는 CO₂는 HCO₃⁻의 형태로 전이되며 막에 도입된 아민 그룹 등의 친수성기가 아래와 같은 메커니즘에 의해 내부반응을 일으킨다.



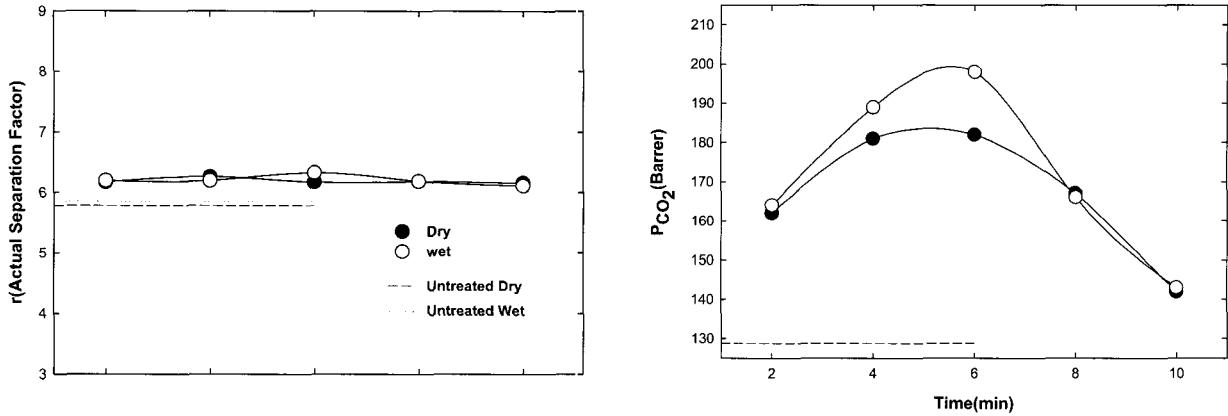


Fig. 9. Effect of plasma treated time of permeabilities and actual separation factor in Ar plasma treated in 10 W power input wet and dry PMP membrane.

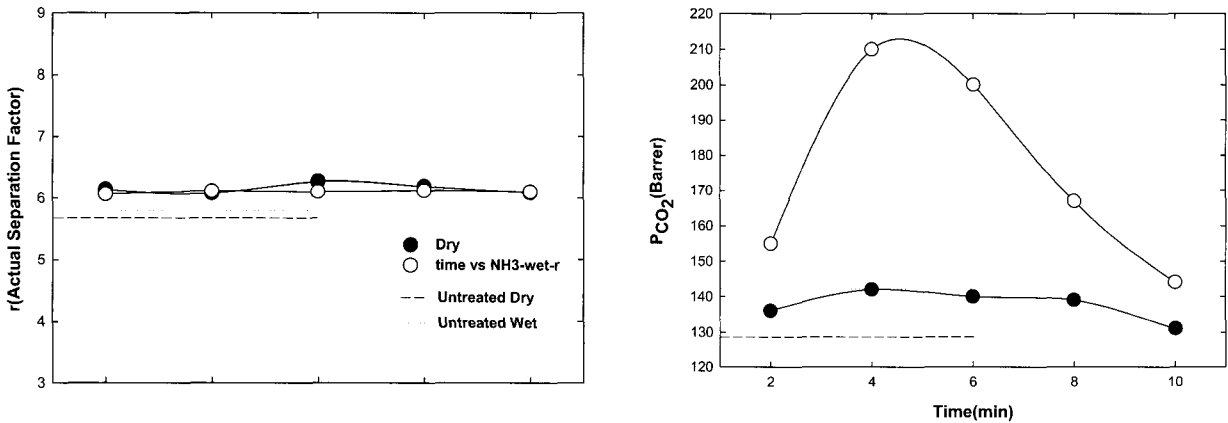


Fig. 10. Effect of plasma treatment time on permeabilities and actual separation factor in NH₃ plasma treated in 50 W power input wet and dry PMP membrane.

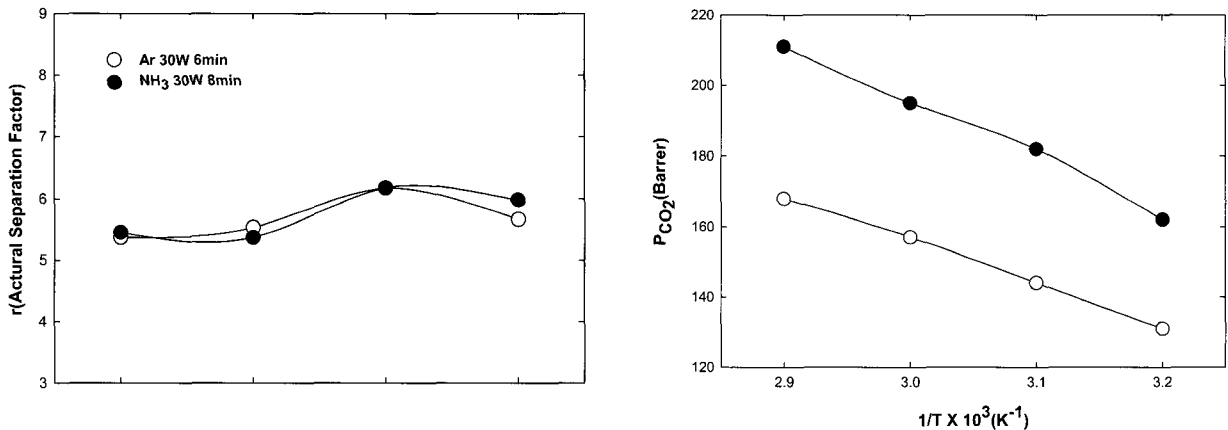


Fig. 11. Effects of temperature on the CO₂ permeability and actual separation factor in Ar, NH₃ plasma treated membranes.

3.2.4. 투과온도에 따른 영향

분리막을 통한 기체투과에서 가장 큰 영향을 미치는 조건은 투과온도라 할 수 있다. 이는 화학포텐셜 구배 (chemical potential gradient)를 구동력으로 갖는 비다공성 막에서의 투과기작은 막 내부의 에너지 차이에

의한 자유부피 (free volume)에 의해 온도의 함수로 나타내어지는 용해-확산 메커니즘의 관계식으로 설명되기 때문이다.

Fig. 11는 Ar 플라즈마와 NH₃ 플라즈마로 처리된 폴리메틸펜텐 막의 투과 선택도 실험시 반응온도에 따

른 v 와 P_{CO_2} 의 변화를 나타낸 것이다.

v 와 P_{CO_2} 는 온도가 상승함에 따라 선택도의 변화는 거의 없고 P_{CO_2} 는 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 CO_2 의 확산계수가 온도가 늘어남에 따라 증가하고, 또한 상대적으로 N_2 에 비해 CO_2 의 온도의존성이 크다는 것을 나타낸다. 따라서 공정 조업상에서 고분자 기체 분리막의 내열성 범위 내에서의 온도조건을 변화시킨다면 투과도와 선택도에서 만족할 만한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서는 플라즈마 처리된 폴리메틸펜텐 막을 이용하여 혼합기체 ($CO_2/N_2 = 30/70$ vol%)의 투과 실험을 행하였으며, 플라즈마 처리 전후의 표면 변화와 투과 선택 특성에 따른 플라즈마 처리의 효과를 관찰하였다.

플라즈마 처리 후의 FT-IR ATR 분석 결과 폴리메틸펜텐의 스펙트럼과 별다른 차이를 나타내지 않음으로써 플라즈마 처리의 효과가 표면에만 국한되며, 플라즈마 처리 후 접촉각을 측정하여 친수성기의 도입이 플라즈마 처리 전과 비교하여 증가된 결과를 관찰할 수 있었다. 플라즈마의 표면 처리 후 표면의 원소, 상태 등을 확인하기 위한 ESCA 분석에서 Ar 플라즈마로 처리하였을 때 표면에 극성을 띠는 O/C의 비율이 증가하여 친수성기의 도입이 확인되었고, NH_3 플라즈마로 처리하였을 때 아민, 아미노기의 도입이 확인되었다. 또한 플라즈마 처리 후 폴리메틸펜텐 막 표면의 물리적 성질을 알아보기 위한 AFM 분석 결과 Ar, NH_3 플라즈마 처리 후 표면의 거칠기가 모두 증가하였다는 사실을 확인할 수 있었다.

플라즈마 처리 후 막의 표면의 변화는 플라즈마 처리기체로 선택된 두 종류의 비활성 기체인 Ar와 활성 기체인 NH_3 플라즈마처리에 의한 표면에서의 cross-linking, Etching 효과와 관련이 있으며, 결국 이들의 경쟁적인 관계에 의하여 막의 기체 투과도와 선택도에 직, 간접적인 영향을 준다고 할 수 있다.

CO_2 의 투과도와 선택도에 대한 최적조건은 Ar 플라

즈마의 경우에는 30 W-6 min와 10 W-8 min이며 NH_3 플라즈마의 경우에는 30 W-8 min와 50 W-6 min의 결과를 얻었다. 이 조건에서 투과도와 선택도는 Ar 플라즈마의 경우 30 W-6 min에서 각각 182 Barrer [$10^{-10} cm^3$ (STP) $cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$]와 6.17이며, NH_3 플라즈마의 경우 30 W-8 min에서 144 Barrer [$10^{-10} cm^3$ (STP) $cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$]와 6.13을 얻었다.

사 용 기 호

- v Actual separation factor for CO_2 relative to N_2 defined as P_{CO_2}/P_{N_2}
 α Ideal separation factor for CO_2 relative to N_2 defined as P_{CO_2}/P_{N_2}
 Barrer = $10^{-10} [cm^3(STP)cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg]$

참 고 문 헌

1. S. S. Kim and LG chem <Polymer Technology>, **38**, 30 (1997).
2. The membrane society of Korea, "Gas separation", Membrane separation, Free Academy, **291**, 309, 310 (1996).
3. Inagaki, N., S. Tasaka, and H. Kawai, *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2001 (1995).
4. Nihlstrand, A., T. Hjertberg, and K. Johansson, *J. Polymer*, **38**, 1557 (1997).
5. Borisov, S., V. S. Khotimsky, A. I. Rebrov, S. V. Rykov, D. I. Slovetzsk, and Y. M. Pashunin, *J. Mem. Sci.*, **125**, 319 (1997).
6. Kawagami, M., Y. Yamashita, M. Iwamoto, and S. Kagawa, *J. Mem. Sci.*, **55**, 131 (1991).
7. N, S. Ho, R. D. Sun, H. J. Park, and S. Y. Bae, *Membrane Journal*, Vol. 11, No. 1, **40**, 41 (2001).
8. Yasuda, H., *J. Macromol. Sci-Chem.*, A10(3), **383** (1976).
9. I. H. Coopers and K. J. Plosceanu, and T. Pop, *Polymer Degradation and Stability*, **61**, 65 (1998).