

플라즈마를 이용한 막접촉기용 막의 아민 용액에 대한 저항성 향상

최승학 · 오세종[†] · 조남준* · 구자경*

선문대학교 재료화학공학과

*한국과학기술교육대학교 응용화학공학과

(2002년 9월 10일 접수, 2002년 9월 27일 채택)

Enhancement in the Amine Resistance of Membranes for Membrane Contactors by Plasma Treatment

Seung-Hak Choi, Sae-Joong Oh[†], Nam-Joon Cho* and Ja-Kyung Koo*

Department of Chemical Engineering, Sun-Moon University, Asan 336-840, Korea

*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Chonan 330-860, Korea

(Received 10 September 2002; accepted 27 September 2002)

요 약

Celgard 및 Durapore 막을 플라즈마로 처리하여 막의 소수성 및 아민용액에 대한 저항성을 조사하였다. 플라즈마 기체(또는 증기)로는 CF₄, Hexafluorobenzene(HFP), Pentafluoropyridine(PFP) 그리고 Hexamethyldisiloxane(HMDS)를 사용하였다. 플라즈마로 처리시킨 막의 표면구조는 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 분석하였다. 플라즈마로 처리시킨 막의 물에 대한 접촉각은 플라즈마 기체의 종류에 따라 다른 특성을 나타내었다. Celgard와 Durapore 모두 HFB이나 PFP의 플라즈마로 처리하였을 경우에는 접촉각이 감소하였으나, CF₄ 또는 HMDS의 플라즈마로 처리하였을 경우에는 플라즈마로 처리하지 않은 경우보다 접촉각이 증가하였다. Monoethanolamine(MEA)용액에 대한 저항성은 Celgard의 경우에는 플라즈마로 처리하였을 경우가 순수한 Celgard보다 낮았으나, Durapore는 CF₄ 플라즈마로 처리하였을 경우 MEA에 대한 저항성이 증대되었다.

Abstract – Celgard and Durapore membranes were plasma-treated to enhance the hydrophobicity and durability to amine solution. The plasma gases or vapors used were CF₄, Hexafluorobenzene(HFP), Pentafluoropyridine(PFP) and Hexamethyldisiloxane(HMDS). The surface structure of plasma treated membranes was analyzed by FT-IR spectra. The contact angles of plasma treated Celgard and Durapore were dependent of the plasma gases used. CF₄ and HMDS plasma increased the contact angles of Celgard and Durapore, while HFB and PFP plasma decreased the contact angles. Durability to monoethanolamine(MEA) solution was enhanced for CF₄ plasma-treated Durapore, while the durability was not good for plasma-treated Celgard.

Key words: Plasma Treatment, Contact angle, Hydrophobicity, Resistance

1. 서 론

고분자의 표면성질을 변화시키기 위한 방법으로는 산이나 염기를 이용하는 화학적 처리[1, 2], 자외선이나 광조사법[3], 플라즈마 처리[4-8] 등이 사용되는데 이 중에서 플라즈마 처리는 고분자의 내부 성질은 그대로 유지시키면서 표면성질만을 변화시킬 수 있는 장점 때문에 많은 연구자들의 관심을 끌고 있다. 그런데, 지금까지의 고분자 표면처리에는 주로 친수성을 향상시키는데 목표를 두어 왔다. 그 이유는, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 고분자는 기계적 강도, 내열성, 전기절연성 등이 우수하여 각종 생활용품, 전자재료, 포장재료 등 여러 분야에 사용되고 있으나, 화학적으로 불활성이고 화학구조상 강한 결합을 유도하는 극성기가 존재하지 않기 때문에 접착성, 인쇄성 및 젖

음성 등이 불량한 특성을 나타낸다. 따라서 이러한 표면성질을 개선하기 위하여 고분자의 표면에 -CO, -OH, -COOH 등의 극성기를 도입하여 친수성 및 접착성을 증대시키는 연구가 많이 진행되어 왔다[7, 8].

반면에, 최근에 많이 이용되는 막접촉기(membrane contactor)를 이용한 기체흡수[9-14], 액-액 추출[15-18] 등의 공정에 사용되는 막은 주로 물이나 유기 용매와 접촉시켜 공정을 진행한다. 이 때 막은 오랜 시간 동안 액체와 접촉하게 되기 때문에 내구성(durability) 및 비젖음성(non-wetting)을 장기간 유지시키는 것이 대단히 중요하다. 그렇지 않을 경우 용액이 막의 기공에 흡수되게 되면 막의 기공이 막히게 되고 따라서 막을 통한 물질전달이 방해되어 막접촉기의 성능을 급격히 저하시키게 된다.

플라즈마란 보통 이온화기체를 말하는데 여기에는 보통 전기에너지에 의해 분자의 결합이 끊어질 때 생기는 이온, 라디칼, 활성분자, 중성분자, 양자(photon) 등을 모두 포함하여 플라즈마라 한다. 고분자의 표면을 질소, 산소, 수소 등의 불활성기체로 처리하면 표면에 활성기(functional radical)가 도입되거나 가교결합이 형성되어 고분자의 표면

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjoh@email.sunmoon.ac.kr

성질을 변화시키게 된다. 이와 같이 불활성기체의 플라즈마는 고분자의 표면성질은 변화시키지만 고분자의 표면에 박막을 형성하지는 않는다. 그러나 유기화합물의 플라즈마로 고분자의 표면을 처리하면 고분자표면이 유기물의 이온, 라디칼 등과 반응하면서 고분자의 표면에 박막을 증착시키게 되는데 이것을 플라즈마 중합(plasma polymerization)이라고 한다. 이 박막은 고분자의 barrier로서의 역할을 하기 때문에 여러 용도로 사용되고 있다[19, 20].

본 연구에서는 막접촉기에 많이 사용되는 Polypropylene(PP) 및 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 막의 표면을 여러 종류의 가스 및 유기화합물의 플라즈마로 처리하여 고분자 표면의 소수성 및 내구성을 증대시키고자 하였다. 고분자의 소수성은 물에 대한 접촉각(contact angle)을 측정하여 조사하였으며, 표면 처리된 고분자막은 SEM, FT-IR 등을 이용하여 표면형상 및 화학적 구조를 조사하였다. 또한 플라즈마로 처리시킨 막의 내구성을 조사하기 위하여 CO₂ 등의 산성기체에 대한 흡수제로 많이 사용되는 MEA 용액에 대한 저항성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험시료

본 연구를 수행하기 위하여 Celgard(Hoechst Celanese) 및 Durapore(Millipore Corp.)를 구입하여 사용하였다. Celgard는 다공성 PP로서 pore size는 0.05 μm , porosity는 38%이고, Durapore는 다공성 PVDF로서 pore size가 0.22 μm , porosity가 75%인 것을 사용하였다. 고분자막의 표면처리를 위하여 CF₄(Aldrich, 99%), HFB(Aldrich, 99%), PFP(Aldrich, 99%)와 HMDS(Aldrich, 99%)를 구입하여 전처리 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 플라즈마 처리실험

본 연구를 수행하기 위하여 라디오파를 이용한 플라즈마 시스템을 이용하여 고분자막의 표면처리를 수행하였다. 플라즈마 시스템은 크게 기체 공급부, 플라즈마 반응관, 진공장치의 세부분으로 나누어지며 개략적인 설계를 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마 반응관은 외경 38 mm, 길이 35 cm의 pyrex관으로 제작하였으며 관의 외부를 구리선으로 감아 전극으로 사용하였다.

기체(또는 증기)는 mass flow controller 혹은 needle valve를 통하여 반응관에 공급되며 플라즈마는 radiofrequency(RF) generator를 이용하여 생성시킨다. 플라즈마 반응은 저압(10 torr 이하)에서 진행하였으며 반응관내의 압력은 throttle valve를 이용하여 조절하였다.

플라즈마 처리를 위한 구체적인 실험방법은 먼저, 고분자 막을 일정한 크기(2×2 cm)로 자른 다음 반응관 내부에 막을 설치한다. 그리고 진공펌프를 이용하여 반응관 내의 압력을 10⁻² torr 이하로 3-4시간 유지시킨 다음, 기체(또는 증기)를 일정한 속도로 반응관에 공급하고 반응기 내의 모든 조건이 정상상태에 도달하면 일정시간 동안 플라즈마 반

응을 진행시켜 막의 표면에 가교결합을 형성시키거나 플라즈마 중합막을 코팅시켰다.

2-3. 접촉각(contact angle) 측정

플라즈마로 처리시킨 막 표면의 물에 대한 접촉각은 contact angle goniometer(Tantec Co, Model CAM-Micro)를 이용하여 측정하였다. 물은 상온의 증류수를 사용하였으며 goniometer에 부착된 주사기를 이용하여 고분자 표면에 증류수를 한 방울 떨어뜨리고 막의 표면과 물방울이 이루는 접촉각을 측정하였다.

2-4. FT-IR ATR 측정

플라즈마로 처리시킨 막 표면의 작용기의 변화를 조사하기 위하여 FT-IR(Biorad, FTS3000)을 사용하였으며, 다이아몬드 프리즘이 장착된 단반사 ATR(Attenuated Total Reflection, Golden gate)법을 이용하였다.

2-5. SEM 분석

플라즈마로 처리시킨 막의 표면형상을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 방향족 불소화합물(HFB, PFP)의 플라즈마 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 Oh 등[21]이 발표한 내용에서 발췌하여 Fig. 2에 나타내었다. 여기에서 PHFB 및 PPFP는 각각 HFB 및 PFP의 플라즈마 고분자를 나타낸다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 PHFB와 PPFP의 스펙트럼은 매우 유사한 특성을 나타내었다. 파장수 1,230 cm⁻¹(C-F)과 1,725 cm⁻¹(CF=CF₂)은 지방족 C-F stretching peak를 나타내며, 745 cm⁻¹에서 약한 C-F peak를 볼 수 있으며 1,530 cm⁻¹에서 방향족 C-F stretching peak를 볼 수 있다. 이것으로부터 HFB 및 PFP의 플라즈마 고분자는 방

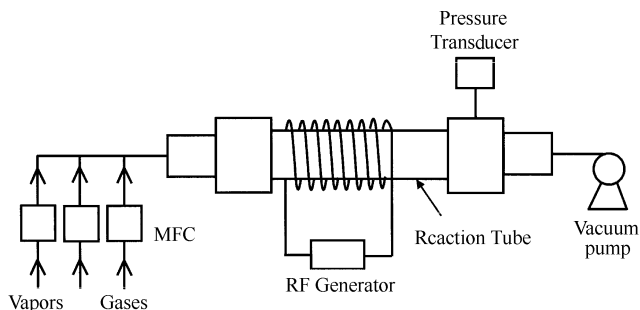


Fig. 1. Plasma treatment system.

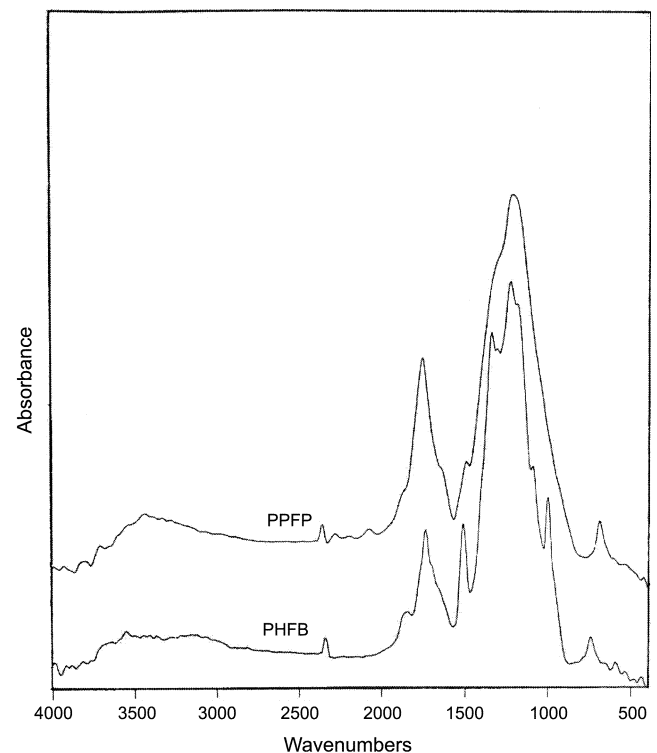


Fig. 2. FT-IR spectra of hexafluorobenzene(HFB) and pentafluoropyridine(PFP) plasma polymers.

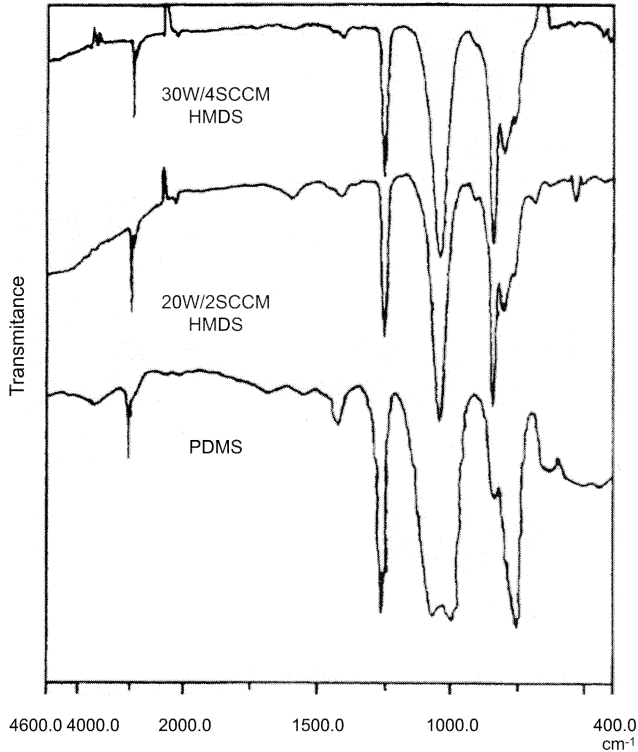


Fig. 3. FT-IR spectra of hexamethyldisiloxane(HMDS) plasma polymer.

향속 고리가 붕괴되어 지방족 구조와 방향족 구조를 모두 포함하고 있는 것을 알 수 있다. 파장수 1,000-1,400 cm^{-1} 사이의 다른 peak들은 고분자의 가교결합구조 때문에 peak의 크기가 줄어들거나 겹쳐지면서 넓은 범위의 파장수에 걸쳐서 불확실한 peak로 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 3은 실리콘 화합물인 HMDS(hexamethyldisiloxane) 플라즈마 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 상용고분자인 PDMS(polydimethylsiloxane)의 스펙트럼과 비교하여 나타낸 것이다[22]. 그림에서 HMDS 플라즈마 고분자의 IR 스펙트럼은 PDMS와 유사한 것을 볼 수 있다. 파장수 2,960 cm^{-1} 은 C-H stretching peak를 나타내고 1,260 cm^{-1} 은 C-H asymmetric deformation을 나타내며, 1,100-1,000 cm^{-1} 은 Si-O-Si 결합의 신축진동을 나타낸다. 위 결과로부터 HMDS 플라즈마 고분자는 PDMS와 유사한 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4 및 Fig. 5에는 각각 CF_4 플라즈마에 의한 Celgard 및 Durapore 표면의 관능기를 조사하기 위하여 FT-IR ATR 스펙트럼 분석결과를 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 (a)는 플라즈마 처리전의 스펙트럼을 나타내며, (b)와 (c)는 플라즈마 처리시간이 각각 1분 및 3분일 경우의 스펙트럼을 플라즈마로 처리전의 스펙트럼 (a)과의 차이(difference spectrum)로 나타낸 것이다. 일반적으로 CF_4 는 플라즈마 처리시 고분자 박막을 형성하지 않는다.

Fig. 4에서 파장수 2,918 cm^{-1} 주변의 봉우리들은 $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2$ 의 비대칭 또는 대칭 신축진동을 나타내며, 파장수 1,456 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ asymmetric deformation 및 $-\text{CH}_2$ 의 deformation 진동모드를, 1,375 cm^{-1} 는 $-\text{CH}_3$ symmetric deformation 진동모드를 나타낸다. CF_4 플라즈마로 1분간 처리 후 측정된 FT-IR 스펙트럼에서 처리 전의 스펙트럼을 뺀 Fig. 4(b)의 차이스펙트럼은 약 1,230 cm^{-1} 에 최대 흡광도를 보이며 1,000 cm^{-1} 에서 1,400 cm^{-1} 에 이르는 뚜렷한 넓은 봉우리를 보여준다. 플라즈마로 3분 처리 후의 차이스펙트럼 (c)에서는 이 흡수봉우리가 약간 더 증가하였다. 이 봉우리는 주로 $-\text{CF}_3$ 작용기의 C-F의 신축진동에 해당하는 것으로 Celgard의 표면이 불소화되었음을 보여주는 결과이다.

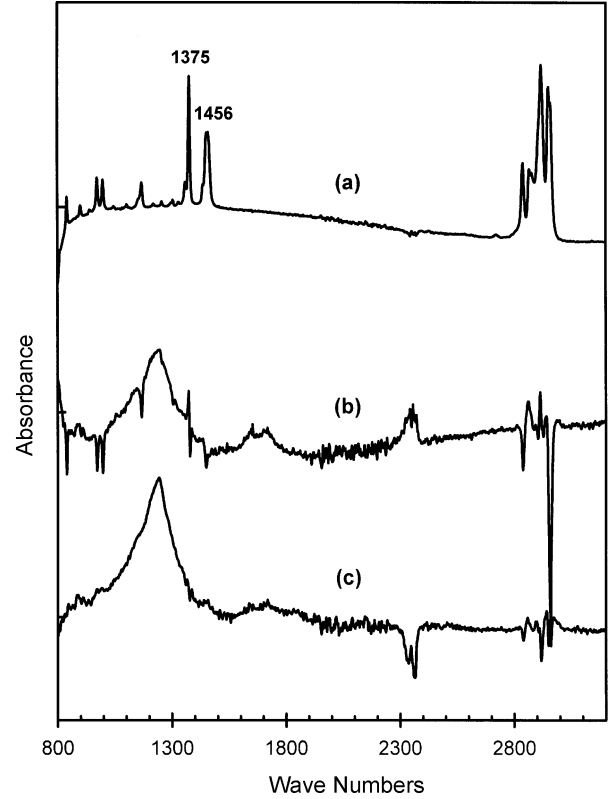


Fig. 4. FT-IR ATR spectra of Celgard.

(a) No plasma treatment, (b) 1 min. plasma treatment(difference spectrum), (c) 3 min. plasma treatment(difference spectrum)

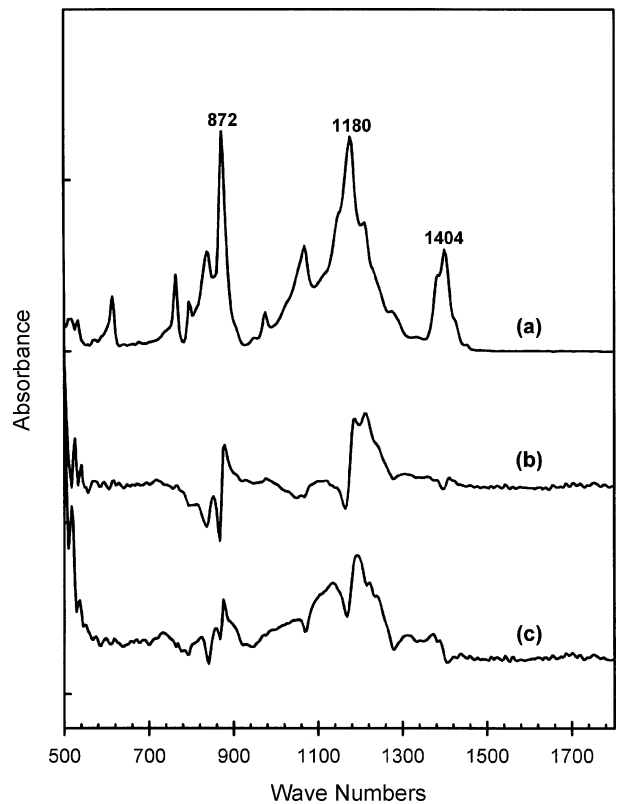
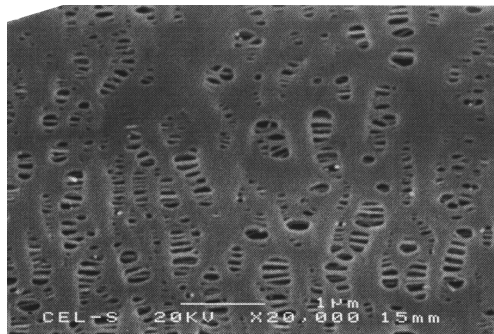


Fig. 5. FT-IR ATR spectra of Durapore.

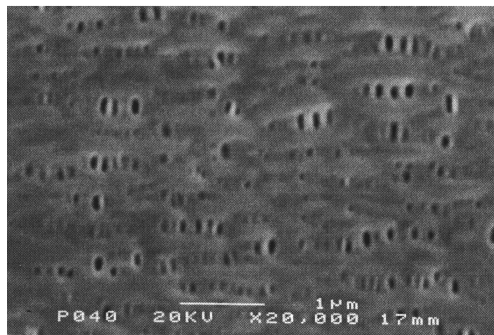
(a) No plasma treatment, (b) 1 min. plasma treatment (difference spectrum), (c) 3 min. plasma treatment (difference spectrum)

Fig. 5에서 파장수 872 cm^{-1} 와 $1,180\text{ cm}^{-1}$ 는 $-\text{CF}_2$ 작용기의 진동에 기인한 것이며, 특히 $1,180\text{ cm}^{-1}$ 에 중심을 둔 넓은 봉우리는 C-F 신축진동에 해당된다. 파장수 $1,404\text{ cm}^{-1}$ 에 있는 봉우리는 CH_2 deformation에 해당되는 것으로 생각된다. Fig. 5(b)의 차이스펙트럼에서 보듯이 CF_4 플라즈마로 1분 처리 후에 $-\text{CF}_2$ 의 C-F 신축진동에 해당하는 $1,180\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 뚜렷한 peak의 증가는 보이지 않으나 이보다 약간 높은 파수에서 흡수봉우리의 증가를 볼 수 있는데, 이것은 주로 $-\text{CF}_3$ 작용기의 C-F 신축진동 영역에 해당한다. 또한 플라즈마로 3분 처리 후 측정된 FT-IR 스펙트럼에서는 낮은 파장수에서도 봉우리가 증가하여 $1,000\text{ cm}^{-1}$ - $1,300\text{ cm}^{-1}$ 의 넓은 영역에서 봉우리 증가를 보여준다. 이러한 스펙트럼의 변화가 의미하는 것은 플라즈마 처리 초기에는 주로 Durapore의 $-\text{CH}_2$ 위치에 H 대신 CF_3 가 치환되는 것으로 생각되며 처리 시간이 길어짐에 따라 CF_3 가 가교결합을 형성하며 CF_2 로 변환되는 것으로 생각된다. Fig. 4와 비교해 볼 때 C-F 작용기의 흡수 띠가 두드러지게 증가하지 않는 것은 플라즈마에 의해 활성화된 CF_3 또는 F가 치환될 수 있는 $-\text{CH}_2$ 작용기가 Durapore에는 Celgard보다 상대적으로 적기 때문인 것으로 생각된다.

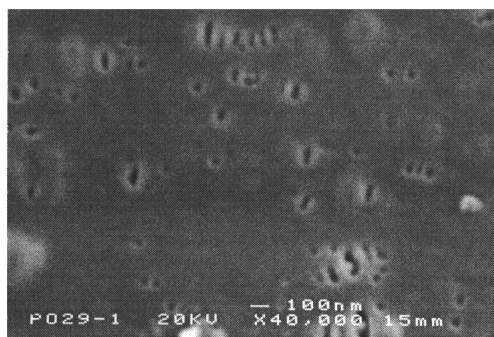
Fig. 6은 Celgard(pore size $0.025\text{ }\mu\text{m}$)막 위에 HMDS 플라즈마 고분



(a)



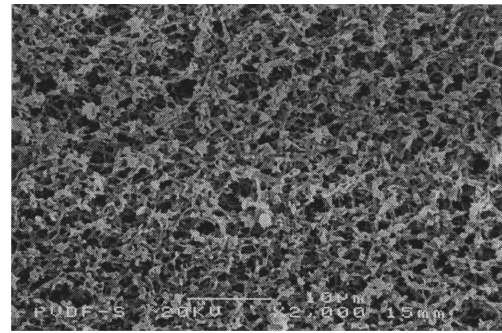
(b)



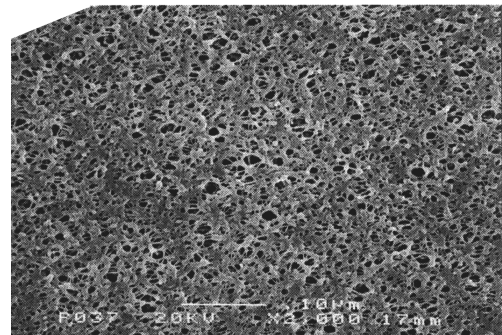
(c)

Fig. 6. SEM photographs of Celgard.

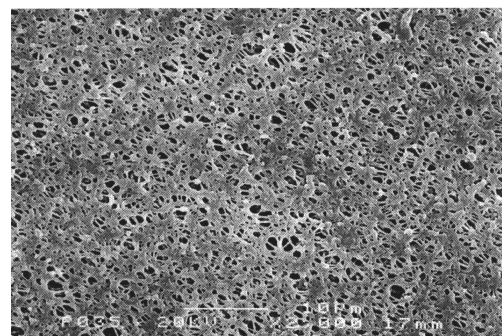
(a) Pure Celgard, (b) HMDS plasma(30 W, 2 SCCM, 10 min), (c) HMDS plasma(30 W, 2 SCCM, 15 min)



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM photographs of Durapore.

(a) Pure Durapore, (b) HMDS plasma(30 W, 2 SCCM, 5 min), (c) HMDS plasma(30 W, 2 SCCM, 15 min)

자를 코팅시켰을 경우의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 HMDS의 플라즈마로 Celgard 표면을 처리할 경우 처리시간이 증가할수록 기공(pore)의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 막의 표면에 HMDS의 플라즈마 고분자가 코팅되기 때문이다.

Fig. 7는 Durapore(pre size $0.22\text{ }\mu\text{m}$)위에 HMDS 플라즈마 고분자를 코팅시켰을 경우의 SEM 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에서와 같이 플라즈마 처리시간이 증가할수록 플라즈마 중합막이 형성되어 기공의 크기가 작아지는 것을 알 수 있는데, Durapore는 Celgard에 비하여 기공 크기가 10배 정도 크기 때문에 플라즈마 처리에 의한 기공 크기의 변화가 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 8은 여러 종류의 기체(또는 증기)를 이용하여 Celgard 표면에 플라즈마 처리를 수행한 다음, 막 표면의 물에 대한 접촉각(contact angle)을 측정하는 것이다. 여기서 처리시간이 0 일 때의 값은 플라즈마로 처리하지 않은 Celgard 표면의 접촉각을 나타낸다. 접촉각이란 고체의 표면에 물방울을 떨어뜨렸을 때 표면과 물방울이 이루는 각도를 말하는 것으로서, 고체표면이 친수성일수록 물방울이 잘 퍼져서 접촉각이 감소하고 표면이 소수성일수록 물방울이 퍼지지 않아서 접촉각이 증가하게 된다. Fig. 8에서 사용한 기체 중 CF_4 는 플라즈마 처리시 고분자를 형성하

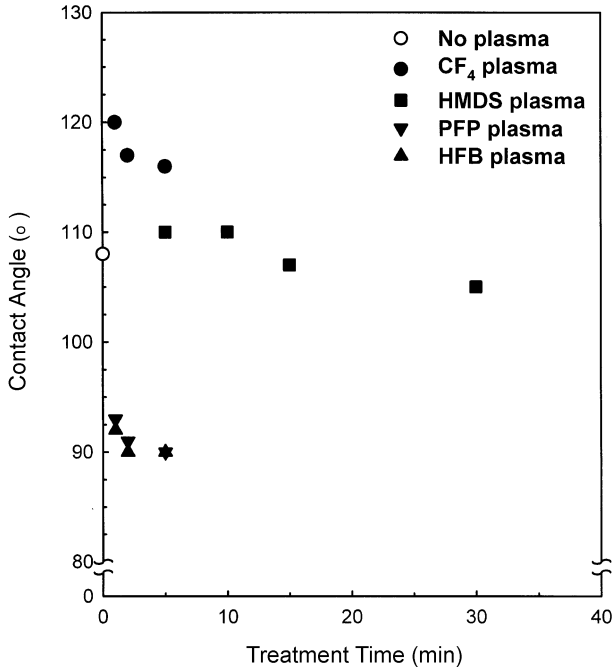


Fig. 8. Dependence of water contact angles of Celgard on the plasma treatment time.

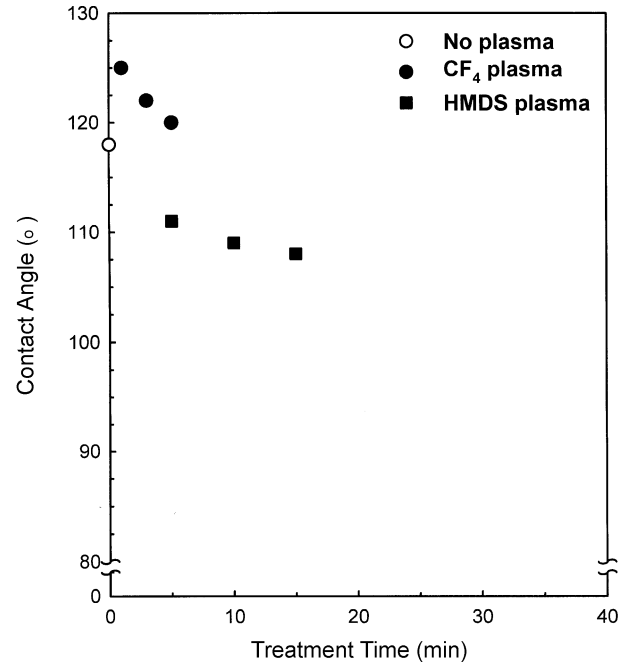


Fig. 9. Dependence of water contact angles of Durapore on the plasma treatment time.

지 않고 단지 막의 표면에 가교결합을 일으키는 역할을 하지만, HMDS, PFP 및 HFB는 모두 플라즈마 고분자를 형성하여 막의 표면에 코팅체를 형성하게 된다. 그림에서 보면 PFP 및 HFB의 플라즈마 처리는 Celgard의 접촉각을 감소시켰으나, HMDS와 CF₄의 플라즈마 처리는 Celgard의 접촉각을 증대시켰으며 처리시간이 길어질수록 접촉각이 약간 감소하였다.

Fig. 8에서 PFB, HFB 등의 방향족 불소화합물에 의하여 생성된 플라즈마 고분자는 방향족 고리가 파괴되면서 형성된 고분자 물질들이 완벽한 구조의 가교결합을 형성하지 못하고 부분적으로 고분자 고리에 활성 자리(active site)가 존재하기 때문으로 생각된다. 따라서 이러한 불안정한 구조는 대기 중에서 쉽게 수분과 반응하여 -OH기나 카르복실기를 형성하기 쉽기 때문에 물에 대한 접촉각이 감소하게 되는 것으로 생각된다.

CF₄는 안정한 기체로서 플라즈마 처리시 고분자물질을 생성시키지 않으며 CF₂, CF₃ 등의 라디칼이 막의 표면과 반응하여 막을 불소화시키고 가교결합을 만드는 것으로 알려져 있다. Fig. 8에서 CF₄를 이용하여 플라즈마 처리를 하였을 경우에 Celgard의 접촉각이 가장 크게 증가한 것은 막의 표면에 가교결합이 가장 잘 형성되기 때문으로 생각된다. 그리고 플라즈마 처리시간은 짧은 시간 내에 끝내는 것이 효과적이며, 플라즈마 처리시간이 길어질수록 막 표면의 가교결합이나 표면에 생성된 고분자 물질들이 플라즈마의 에너지에 의하여 파괴되기 때문에 접촉각이 감소하는 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 이후에는 플라즈마 처리시 막의 접촉각을 크게 감소시키는 HFB 및 PFP에 대한 연구는 제외시켰다.

Fig. 9는 Durapore의 표면을 플라즈마로 처리하였을 경우의 결과를 나타낸 것이다. Celgard에서와 같이 CF₄의 플라즈마로 처리하였을 경우에 Durapore의 접촉각이 증가하였으나, HMDS의 플라즈마로 처리하였을 경우에는 순수한 Durapore보다 접촉각이 감소하였다.

Fig. 10 과 Fig. 11은 CF₄ 또는 HMDS의 플라즈마로 처리시킨 막의 MEA용액에 대한 저항성을 조사한 것이다(단, CF₄ 및 HMDS의 플라즈마 처리시간은 각각 1분 및 5분이었다). 여기서는 플라즈마로 처리시킨 막을 20%의 MEA수용액에 담가 놓고 2-3일에 한번씩 꺼내서 건조시킨

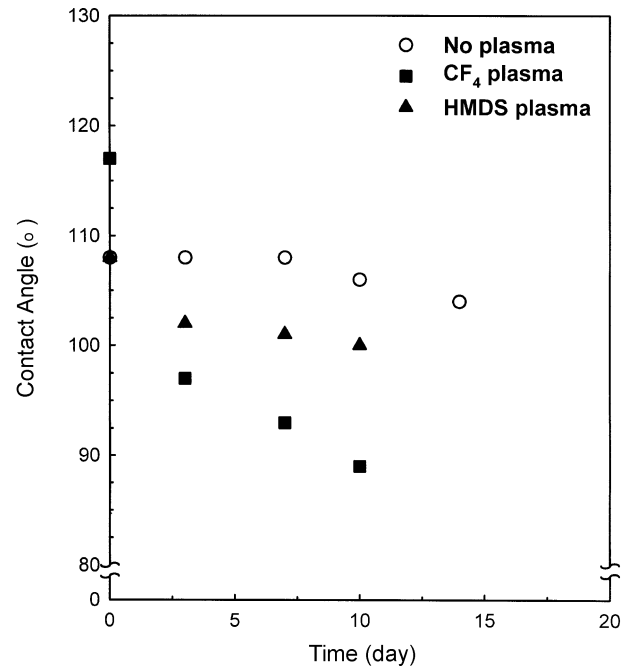


Fig. 10. Durability of plasma-treated Celgard(The polymer films were dipped into 20% MEA solution).

다음 접촉각을 측정할 것이다. Fig. 10에서 Celgard는 플라즈마로 처리시킨 시료 모두 순수한 Celgard 보다 MEA용액에 담가둔 시간이 길어질수록 접촉각이 작아지는 것을 볼 수 있다(소수성 감소). 이것은 플라즈마 처리에 의하여 Celgard의 표면에 생성된 가교구조가 완전하지 못하거나, 또는 고분자 사슬에 일부 결함이나 극성 작용기가 생성되어 MEA용액에 쉽게 침투되기 때문으로 생각되나, 이에 대해서는 좀 더 연구가 필요한 것으로 생각된다.

그러나, Fig. 11에서 Durapore는 CF₄의 플라즈마로 처리시킨 시료가

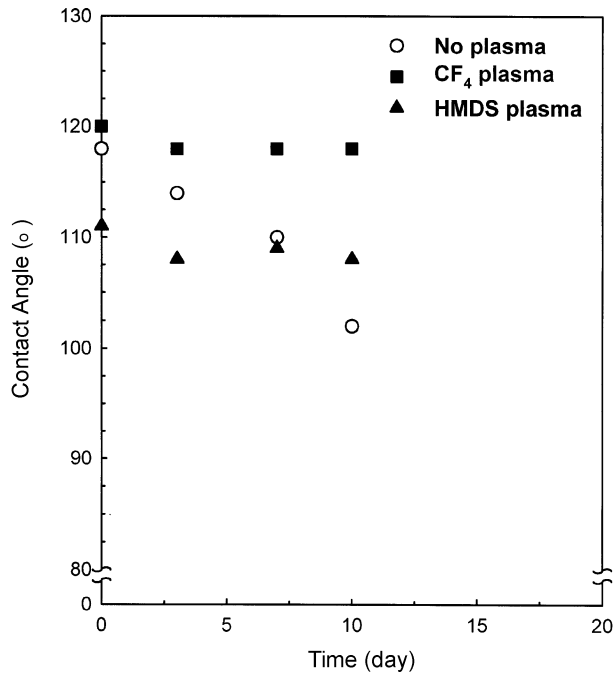


Fig. 11. Durability of plasma-treated Durapore(The polymer films were dipped into 20% MEA solution).

순수한 Durapore보다 MEA 용액에서의 저항성이 뛰어난 것을 알 수 있다. HMDS 플라즈마의 경우 CF₄보다 Durapore의 저항성을 감소시켰다. CF₄의 플라즈마 처리에 의한 Durapore의 견고한 구조는 MEA용액에서도 장기간 유지되며, 반면에 HMDS 플라즈마 고분자막은 MEA용액에서 견고성을 오랫동안 유지하지 못하는 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 Celgard의 경우는 플라즈마 처리를 이용할 경우 막의 내구성 증대에는 별로 효과적이지 못하지만, Durapore의 경우 CF₄의 플라즈마 처리에 의하여 내구성이 크게 증대됨을 알 수 있다.

4. 결 론

막접촉기용 막재질로 많이 사용되고 있는 PP와 PVDF의 표면성질을 향상시키기 위하여 플라즈마를 이용한 표면처리를 수행하였다. 플라즈마로 처리시킨 막의 소수성 및 내구성은 플라즈마 기체의 종류에 따라 큰 차이를 나타내었다. HFB나 PFF 등의 방향족 불소화합물의 플라즈마로 처리시킨 막은 플라즈마 처리시간에 관계없이 물에 대한 접촉각이 현저히 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이것은 코팅된 플라즈마막이 완벽한 가교구조를 이루지 못하기 때문으로 생각된다. 반면에 CF₄ HMDS의 플라즈마는 Celgard와 Durapore 모두 물에 대한 접촉각을 증가시켰다. 그리고 플라즈마로 처리시킨 Celgard의 MEA에 대한 저항성은 플라즈마로 처리하지 않은 Celgard 보다 좋지 않았으나, CF₄의 플라즈마로 처리시킨 Durapore의 MEA에 대한 저항성은 크게 향상되었다. 이것은 플라즈마로 처리한 Durapore의 견고한 구조가 MEA용액에서도 장기간 유지되기 때문으로 생각된다.

최근에 막접촉기에 사용되는 막은 PP뿐만 아니라 PVDF 중공사막도

많이 사용되고 있다.

특히 PVDF는 PP와 달리 비대칭성막을 만들 수 있기 때문에 플라즈마를 이용한 내구성의 문제 해결이 PVDF의 효과적 이용에 크게 이바지할 수 있을 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 2001년도 에너지관리공단의 에너지기술 학술진흥사업의 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, J. W., Yoon, H. G. and Suh, K. S.: *Polymer*, **22**, 321(1998).
2. Lee, K. W. and McCarthy, T. J.: *Macromolecules*, **21**, 309(1988).
3. Mehta, I. K., Kumar, S., Chauhan, G. S. and Misra, B. N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1171(1990).
4. Johannes, G. A., Terlingen, J. G., Gerrilsen H. F., Hoffman, A. S. and Feijen, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 969(1995).
5. Tatoulian, M., Arefikhonsari, F., Mabilierouger, I., Amouroux, J., Gheorgiu, M. and Bouchier D.: *J. Adhesion Sci.*, **9**, 923(1995).
6. Collaud, M., Nowak, S., Kuttel, O. M., Groning, P. and Schlapbach, L.: *Appl. Surf. Sci.*, **72**, 19(1993).
7. Wittenbeck, P. and Wokaun, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 187(1993).
8. Hollaender, A., Behnish, J. and Zimmermann, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1857(1993).
9. Lee, Y. T., Noble, R. D., Yeom, B. Y., Park, Y. I. and Lee, K. H.: *J. Membr. Sci.*, **194**, 57(2001).
10. Yeon, S. H., Seo, B. K., Park, Y. I. and Lee, K. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 709(2001).
11. Chun, M. S. and Lee, K. H.: *Sep. Sci. and Tech.*, **32**, 2445(1997).
12. Rangwala, H. A.: *J. Membr. Sci.*, **112**, 229(1996).
13. Yeom, B. Y., Kim, M. S., Lee, Y. T., Park, Y. I. and Lee, K. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 720(1998).
14. Ghosh, A. C., Borthakur, S. and Dutta, N. N.: *J. Membr. Sci.*, **96**, 183(1994).
15. Peretti, S. W., Tompkins, C. J., Goodall, J. L. and Michaels, A. S.: *J. Membr. Sci.*, **195**, 193(2001).
16. Gawronski, R. and Wrzesinska, B.: *J. Membr. Sci.*, **168**, 213(2000).
17. Lee, J. C., Jeong, J. K., Park, J. T., Youn, I. J. and Chung, H. S.: *Sep. Sci. and Tech.*, **34**, 1689(1999).
18. Stevanovic, S. M., Mitrovic, M. V. and Korenman, Y. I.: *Sep. Sci. and Tech.*, **34**, 651(1999).
19. Boenig, H. V.: "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology," Technomic Publishing Co. Inc(1988).
20. Yasuda, H.: "Plasma Polymerization," Academic Press(1985).
21. Oh, S. J., Zeng, Y., Koo, J. K. and Zurawsky, W. P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1277(1995).
22. Sohn, W. I., Ryu, D. H., Koo, J. K. and Oh, S. J.: *J. Membr. Sci.*, **175**, 163(2000).