

## 이미다졸-금속 이온 착체를 포함하는 고분자 LB막의 기체 투과성

김병주 · 이범중<sup>†</sup>

인제대학교 화학과

(1999년 9월 6일 접수)

### Gas Permeability of Polymeric LB Films Containing Imidazole-Metal Ion Complexes

Byoung Joo Kim and Burm-Jong Lee<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Inje University, Kyungnam 621-170, Korea

<sup>†</sup>e-mail: chembj@ijn.inje.ac.kr

(Received September 6, 1999)

**요약:** 이미다졸-금속 이온 구조를 갖는 고분자 Langmuir-Blodgett (LB)막과 이들의 캐스트막을 다공성막 필터 위에 제조하여 산소와 질소의 투과성을 비교 검토하였다. 양친성 고분자 폴리(N-(2-(4-이미다졸일)에틸)말레이미드-alt-1-옥타데센) (IM-O)은 폴리(무수말레인산-alt-1-옥타데센)과 히스타민의 반응으로 합성되었다. IM-O 단분자층은 철(III) 이온을 갖는 하층액 위에서 매우 안정하였다. LB막의 분자 구조는 FT-IR을 통하여 결정하였으며, LB막내에 존재하는 금속 이온의 농도는 XPS 측정으로 분석하였다. LB막의 균일성과 안정성을 SEM 관찰을 통하여 간접적으로 평가하였다. 본 LB막과 캐스트막의 기체 선택성은 산소보다 질소가 약간 높게 나타났으며, 두 기체에 대하여 모두 고투과성을 나타냈다.

**ABSTRACT:** The permeability of oxygen and nitrogen was investigated from the polymeric LB films containing imidazole-metal ion complexes and compared with its corresponding cast films on porous membrane filters. The amphiphilic polymer, poly(N-(2-(4-imidazolyl)ethyl)-maleimide-alt-1-octadecene) (IM-O), was synthesized by reaction of poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene) with histamine. The IM-O monolayer showed high stability on Fe(III) ion-containing subphase. The molecular structure in the LB films was investigated by means of FT-IR spectroscopy. The metal ion concentration incorporated into the LB films was determined by means of XPS measurements. The mechanical stability and uniformity of the LB films on porous substrates were indirectly evidenced by SEM observation. The LB and cast films showed more or less higher selectivity toward nitrogen, and high permeability was found to both the oxygen and nitrogen.

**Keywords:** monolayer, gas permeability, Langmuir-Blodgett (LB) films, selectivity, polymer-metal complex.

#### 서 론

기체 혼합물의 분리 및 정제는 주로 심냉액화법, 활성탄과 제올라이트 등을 사용한 흡착법 등으로 수행되고 있으나, 최근에는 기능성 고분자막에 의한 분

리법이 관심을 끌고 있다.<sup>1</sup> 분리막은 투과성뿐만 아니라 선택성 및 내구성을 가진 막 재료를 필요로 하는데, 유기고분자는 위의 특성에 맞도록 쉽게 설계하고 합성하는 것이 가능할 뿐만 아니라, 고분자-금속 착체를 통하여 금속의 기체 관련 특성을 도입하는 것이

가능하기 때문에 널리 이용되고 있다. 여기서, 고분자에 포함된 작용기가 고분자-금속 착체의 리간드로 이용되며, 이들 고분자-금속 착체가 미량의 특수한 기체와 선택적인 물리 및 화학적인 흡착을 하는 것이다. 따라서, 이들을 기체 분리막으로 사용할 때에는 유기고분자의 높은 투과성과 금속 착체의 흡착 및 탈착 능력이 기체 분리막의 성능을 좌우한다.

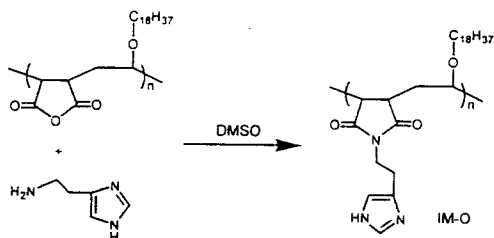
Langmuir-Blodgett (LB) 막을 기체 분리에 최초로 응용한 것은 Rose와 Quinn이었다.<sup>2</sup> 스테아레이트 LB막을 통해 기체들의 투과성이 막의 층수가 증가하면서 고밀도 폴리에틸렌의 투과성 정도로 현저히 감소하는 것을 보고하였다. 또한, 이산화탄소는 질소보다 큰 분자이지만, 10배정도 투과성이 좋았다. 이들 LB막의 기계적인 강도를 높여주기 위해, Ringsdorf 등은 디아세틸렌 LB막을 UV 중합시켰는데, 중합 전후의 메탄 투과성이 변화하지 않았으며, 기타 기체들에 대한 선택성이 거의 나타나지 않았다.<sup>3</sup> 양친성 고분자를 직접 수면위에 전개하여 이 단분자층으로부터 형성된 LB막을 기체 분리막으로 이용한 최초의 예가 Kunitake 등에 의해 보고되었다.<sup>4</sup> 이것은 플리스티렌술포네이트와 플루오르화 탄소 장쇄 4차 암모늄의 이온 착체를 통하여 질소와 산소의 분리 실험을 한 것이다. 이 경우에 산소가 질소보다 3.2배 투과성이 좋았다. 한편, 메타크릴레이트계 고분자를 이용한 경우에는 질소, 메탄, 이산화탄소의 순으로 투과율이 좋았는데, 이것은 전자현미경으로는 관찰이 안되는 micropore가 존재하기 때문이 아닌가 생각되었다. Miyashita 등은 폴리(N-도데실 3크릴아미드)를 LB법으로 알루미늄옥사이드 기판위에 입힌 후, 산소와 질소의 투과성을 검토하였다.<sup>5</sup> 이 경우도 산소의 투과성은 Kunitake 그룹의 예보다 나았으나, 산소에 대한 선택성은 낮았다. 또한, 러시아의 Yanusova 그룹에서는 디아세틸렌 LB막을 실리콘 고분자막에 제조하였다.<sup>6</sup> 이 경우 질소에 대한 산소의 투과도가 1.5배 향상되었으며, 헬륨은 1.2배 증가하였다. 한편, 본 연구실에서는 LB막의 주사전자현미경에 의한 직접 관찰과 질소의 투과도 측정을 통하여 LB막의 안정도 및 막의 표면 상태를 평가하는 것이 가능함을 보고한 바 있다.<sup>7</sup> 이와 같이, 분리막으로서의 LB막 연구가 몇몇 그룹에 의해 수행되었으나, 유기고분자 LB막의 화학 구조와 투과성, 금속 착체의 영향, 그리고

다공성 기판 위에서의 막의 상태에 따른 기체의 투과 특성을 이해하기에는 더 많은 연구가 필요한 상태이다.

본 연구에서는 이 LB막의 층 사이에 고분자-금속 착체 구조를 도입함으로써 고선택성 기체 분리막을 개발하고자 하였다. 본 고분자-금속 착체 LB막은 크게 두 가지 면에서 종래의 기체 분리막과 다른 특징을 갖는다. 첫째는 고분자-금속 착체를 분자 단위에서 이차원 배열시킴으로써 착체의 고농도화가 가능하다는 것이며, 둘째는 다층 구조이면서도 nm 단위의 얇은 막이라는 것이다. 일반적으로, 분리막의 두께를 얇게 하여 투과성을 제고시키다보면 분리능이 떨어지는데, 이것은 박막내의 분자들의 구조를 제어할 수 있다면 개선이 가능하리라 예상된다. 즉, 유기 박막의 기능성을 제고시키기 위해서는 화학 구조가 명확하고 고차 구조가 잘 제어된 박막을 필요로 한다. LB법은 다양한 기능을 갖는 박막을 분자 레벨에서 설계하는 것이 가능하다고 하는 점에서, 다른 유기 박막 제조 기술보다 유리하다고 할 수 있다.

## 실 험

시약 및 양친성 고분자 (IM-O)의 합성. 양친성 고분자의 합성을 위해 Aldrich Chemical Company, Inc.에서 구입한 poly(maleic anhydride-alt-1-octadecen), histamine을 정제하지 않고 사용하였다. 양친성 고분자 poly(N-(2-(4-imidazolyl)ethyl) maleimide-alt-1-octadecene) (IM-O)의 합성 과정을 Scheme 1에 나타냈다. IM-O의 합성은 poly(maleic anhydride-alt-1-octadecen)와 histamine을 1 : 5의 몰 비로 플라스크에 넣고, 여기에 용매로 DMSO를 첨가한다. 130 °C에서 24시간 동안 반응시



Scheme 1. Synthetic scheme of IM-O.

킨다. 이 반응혼합물을 증류수 1 L에 넣어 하루 정도를 교반시킨 후 침전물을 거른 다음 진공 오븐을 이용하여 건조하였다. 화합물은 연노란색의 고체였다. IM-O: FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2919, 2850 (C-H), 1650 (C=O), 1350 (C-N), 1469 (aromatic C=C);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , ppm) 0.87 (broad s, 3H), 1.15-1.28 (broad s, 30H), 2.58 (broad s, 2H), 2.75-2.85 (broad s, 3H), 3.62-3.75 (broad s, 4H), 6.78 (broad s, 1H), 7.64 (broad s, 1H).

**LB막 및 캐스트막의 제조.** NL-LB200-MWC (Nippon Laser and Electronics LAB, Moving Wall Method, trough size,  $80 \times 585$  mm)를 사용하여 분자 당 점유면적과 표면압력의 등온선을 얻었다. 클로로포름에 녹인 IM-O를 서로 다른 하층액에 전개시키고 10분간 방치한 후 이동 barrier로 압축하였다. 하층액 중의 금속 이온의 농도는  $5 \times 10^{-4}$  M을 사용하였다. 이때 하층액의 pH는 염화 철(III)의 경우 3.5, 염화 코발트의 경우 4.2를 나타냈다. 압축속도는 25 mm/min이었다. 단분자층의 누적은 수직 부착법으로 수행되었으며, 기판은 SEM 및 XPS 측정용으로 fluorocarbon membrane filter (FP-010, pore diameter,  $0.1 \mu\text{m}$ )를 사용하였다. 고체 기판에 누적할 때의 표면 압력은 25-30 mN/m이었다. LB막의 기체 투과도와 비교하기 위해 캐스트 막을 제조하였다. FP-010 위에 IM-O의 0.5% DMSO 용액에 금속 염(염화 철(III)과 염화 코발트(II))을 이미다졸기에 대해 1:0.5의 비율로 넣은 후 열처리하여 제조하였다.

**측정 기기.** 화합물의 구조결정을 위해 FT-IR spectrophotometer (SHIMADZU 8201PC와 BRUKER IFS66)와  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer (Varian 300 MHz)를 사용하였다. XPS 스펙트라는 V. G. Scientific XPS 기종을 사용하여 얻었고, X-ray 광원은 Mg K $\alpha$  선이었으며  $7.0 \times 10^{-10}$  Torr 이하의 진공에서 측정하였다. FP-010 위의 LB막의 안정성과 표면 형태의 관찰을 위해 주사 전자 현미경 (SEM; JSM 35CH)을 사용하였다. LB막의 기체 투과도는 경상대학교 고분자공학과에서 가지고 있는 기체 투과장치를 사용하여 측정하였다.

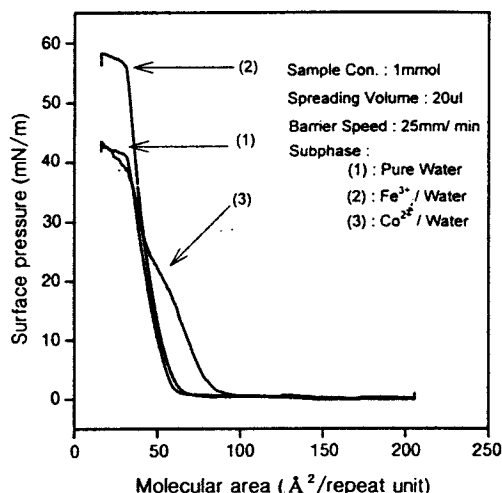


Figure 1. Surface pressure-area ( $\pi$ -A) isotherms of IM-O.

## 결과 및 고찰

**표면 압력-면적 ( $\pi$ -A) 등온선.** IM-O를 녹인 클로로포름 용액 (1 mm)을 염화 철(III) 또는 염화 코발트(II) 이온 수용액과 순수한 물위에 각각 전개시켰다. Figure 1은 서로 다른 하층액에서 얻은 IM-O의  $\pi$ -A 등온선이다. 전개 물질을 물위에 전개한 뒤 10분 경과 후에 barrier를 압축하였다. 이로써 얻어진  $\pi$ -A 등온선을 통해 IM-O는 하층액이 철 이온 수용액일 경우에는 표면 압력이 57 mN/m이 될 때까지 단분자층이 유지되는 높은 안정성을 보였으나, 코발트 이온 수용액과 순수한 물의 경우에는 표면 압력이 42 mN/m이 되자 단분자층이 붕괴되는 상대적으로 낮은 안정성을 나타내었다. IM-O의 친수기 부분인 이미다졸은 하층액 속에 포함된 금속 이온들과 결합하여 이미다졸-철, 이미다졸-코발트의 구조를 갖는 금속 착체를 형성함에 따라 서로 다른  $\pi$ -A 등온선을 가지게 되었는데, Figure 1에서 보듯이 IM-O의  $\pi$ -A 등온선에서 하층액을 철이온 수용액으로 사용했을 때가 나머지 두 가지의 하층액일 때보다 높은 단분자층 붕괴 압력을 나타내었다. 그 이유로는 전개물질의 작용기인 이미다졸기가 하층액 속의 철 이온과 상호작용하면서 단분자층의 안정도를 향상시킨 것으로 생각된다. 코발트 이온의 경우는 단분자층의 붕괴 압력

이 철 이온의 경우만큼 증가하지 않았으며, 순수한 물을 하층액으로 하는 경우와 유사한 붕괴 압력을 보였다. 다만, 코발트 이온의 경우에는 20 mN/m 이하의 낮은 표면 압력에서 단분자층이 약간 팽창하였다. 철 이온과 코발트 이온이 이미다졸기를 비롯한 IM-O 고분자의 친수부와 상호 작용하는 형태가 다른 것으로 판단되며, 이들 LB막의 FT-IR 스펙트라를 통한 분석 결과를 다음에 나타냈다.

LB막의 제조와 FT-IR에 의한 구조 확인. IM-O의 단분자층을 각기 다른 하층액으로부터 고체 기판에 누적하여 LB막을 형성하였다. 철 이온 수용액 또는 코발트 이온 수용액을 하층액으로 사용한 경우의 IM-O 단분자층 분자 구조를 LB막을 제조한 다음 FT-IR로 확인하였다. 투과 FT-IR 측정을 위해서  $\text{CaF}_2$  기판을 사용하였다. 얻어진 LB막은 모두 Y-형태로 누적되었다. 하층액의 종류에 상관없이 표면 압력은 25~30 mN/m을 유지하면서 누적하였고, 기판의 상승 및 하강 속도는 15~25 mm/min으로 하였다. 막의 누적비는 코발트 수용액에서는 0.7~0.8의 값으로 비교적 누적이 잘 되지 않았지만, 철 수용액과 순수한 물에서는 0.9~1.0의 값으로 매우 잘 누적되었다. 하층액의 종류에 따라 각각  $\text{CaF}_2$  기판 위에 20층씩 누적하였다.

순수한 물에서 누적한 것과  $\text{Fe}^{3+}$  수용액 및  $\text{Co}^{2+}$  수용액에서 누적한 것을 비교하여 Figure 2에 나타냈다. 다른 부분은 서로 유사한 밴드 형태를 보이지만, 코발트(II) 이온이 하층액에 존재하는 경우 얻어진 LB막의 FT-IR 스펙트럼에서 C=O 밴드가 철(III) 이온이 하층액에 존재하는 경우보다 장파장 이동되었음을 알 수 있다. 코발트(II) 이온이 철의 경우보다 C=O 그룹과 강한 착체를 형성한 것이 아닌가하는 추론이 가능한데, 이것은 코발트(II) 이온이 하층액에 존재하는 경우 Figure 1의 표면압력-면적 등온선에서 분자당 면적이 증가한 이유와 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, IM-O 고분자의 구조를 보면 양친성 구조로써 단분자층에서 C=O 그룹은 공기-물 계면 부근에 위치하는 반면, 이미다졸 그룹은 하층액 아래쪽에 위치할 것으로 판단된다. 여기서 코발트(II) 이온은 공기-물 계면에 위치한 C=O 그룹과 보다 강한 결합을 하고, 철(III) 이온은<sup>8</sup> 이미다졸 그룹과 보다 강한 결합을 하는 관계로 철(III)

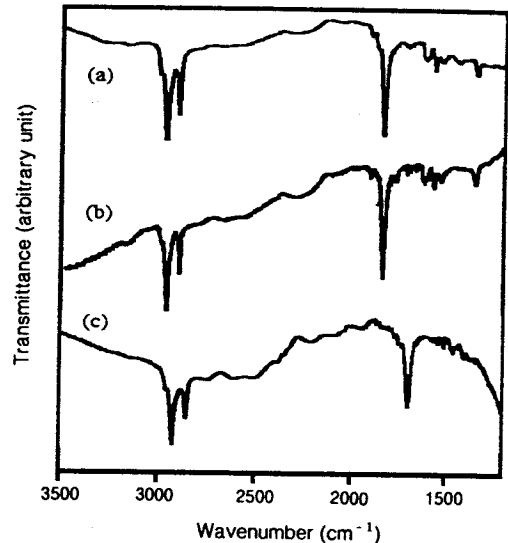
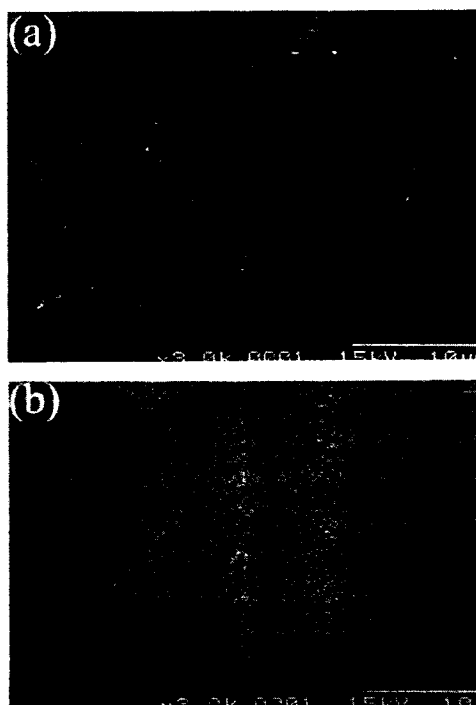


Figure 2. FT-IR spectra of IM-O LB films (20×2 layers) on calcium fluoride plate obtained from (a) pure water, (b) aq.  $\text{Fe}^{3+}$ , and (c) aq.  $\text{Co}^{2+}$  subphases.

이온이 존재할 때에는 등온선에서 분자당 면적의 증가가 거의 나타나지 않았던 것으로 생각할 수 있다. 하지만 철(III) 이온은 이미다졸기와 착체를 이루면서 친수부가 강화되어 단분자층의 안정도가 증가하여 붕괴 압력이 높아진 것으로 해석할 수 있다. 다만, 보다 구체적인 철 또는 코발트와 C=O 그룹 또는 이미다졸 그룹간의 배위 결합 형태 및 착체의 구조에 대해서 본 FT-IR 스펙트럼만을 통해 해석하기는 어렵다.

XPS 측정을 통하여 LB막내에 존재하는 철(III)과 코발트(II)의 농도를 측정하였다. Atomic sensitivity factor와 N 1s와 Fe 2p 및 Co 2p 피크의 상대 면적을 통하여 금속의 농도를 결정하였다. 철(III) 이온이 고분자의 반복단위 당 3.34개 존재하였으며, 코발트(II)는 2.25개 존재하였다. 이 수치는 금속 이온이 LB막내에 삽입되는 경로가 오로지 IM-O 고분자와 금속 이온간의 정전기적 또는 배위 결합에 의한 것만이 아님을 보여준다. IM-O 단분자층의 친수부에 수화된 형태의 이온이 결합 이온들과 함께 누적된 것으로 판단된다. 다만, 앞에서 언급한 바와 같이 표면압력-면적 등온선과 FT-IR 스펙트라의 결과로부터 철(III) 이온의 경우에는 이미다졸기와 코



**Figure 3.** Scanning electron micrographs of (a) 30 layer IM-O LB films on FP-010 membrane filters deposited from aq.  $\text{Fe}^{3+}$  subphase and (b) IM-O/ $\text{Fe}^{3+}$  cast film on FP-010 membrane.

발트(II) 이온의 경우에는 C=O 그룹과 보다 선택적인 결합을 통하여 LB막내로 이동된 것으로 판단된다.

SEM 촬영에 의한 LB막 및 캐스트막의 관찰. 단분자층의 기계적인 안정성을 평가하기 위해 단분자층을 다공성막인 FP-010에 누적하여 SEM으로 관찰하였다. Figure 3(a)는 각 하층액으로부터 누적된 IM-O LB막의 기체 투과실험 이전의 SEM 사진이다. 누적된 층의 수가 증가함에 따라 다공성막을 점차 덮어 안정한 LB막을 형성하게 되는 것을 알게 되었다. 특히 30층 이상 누적되었을 경우에는 FP-010이 완전히 덮여짐을 알 수 있었다. 기체 투과실험을 한 후의 LB막 상태를 알아보기 위해 역시 SEM 촬영을 해보았다. 그 결과 기체 투과 후에도 LB막이 붕괴되지 않고 이전과 같이 FP-010의 피복 상태가 완전하게 유지되고 있음을 확인하였다. 이로써 LB막이 기체 분리막으로서 사용이 가능한 정도의 물리적 안정도를

**Table 2.** The Gas Permeability of IM-O LB Films on FP-010 Filter and Cast Films

(unit:  $\text{cc cm sec}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mmHg}$ )

| film      | subphase or substance  | $\text{PO}_2$         | $\text{PN}_2$         | $\alpha$<br>( $\text{PO}_2/\text{PN}_2$ ) |
|-----------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------------|
| LB film   | pure water             | $0.63 \times 10^{-7}$ | $0.70 \times 10^{-7}$ | 0.90                                      |
|           | aq. $\text{Fe}^{3+}$   | $0.12 \times 10^{-6}$ | $0.14 \times 10^{-6}$ | 0.85                                      |
|           | aq. $\text{Co}^{2+}$   | $0.15 \times 10^{-7}$ | $0.19 \times 10^{-7}$ | 0.78                                      |
| cast film | IM-O                   | $0.33 \times 10^{-5}$ | $0.36 \times 10^{-5}$ | 0.93                                      |
|           | IM-O/ $\text{Fe}^{3+}$ | $0.68 \times 10^{-5}$ | $0.99 \times 10^{-5}$ | 0.69                                      |
|           | IM-O/ $\text{Co}^{2+}$ | $0.62 \times 10^{-5}$ | $0.70 \times 10^{-5}$ | 0.89                                      |

갖고 있음을 확인하였다.

FP-010 막을 주형으로 사용하여 IM-O 캐스트막을 만들었다. 이들 막의 안정성과 균일성을 알아보기 위해서 LB막에서와 마찬가지로 SEM 촬영을 하였다 (Figure 3(b)). 그런데 이 캐스트막은 열처리 이전과 이후의 SEM 사진이 큰 차이가 있었다. 열처리 이전의 막은 많은 핀 홀을 가지고 있는 것이 확인되었지만, 80 °C에서 5시간 열처리한 후의 막에서는 어떤 핀 홀도 확인되지 않았다. 이것으로 열처리를 통해 전개물질 고분자의 재배열이 진행되면서 핀 홀 결함을 덮는 것이 확인되었다.

LB막과 캐스트막의 기체 투과도 측정. 기체 투과도의 측정은  $\text{N}_2$ 와  $\text{O}_2$  두 기체에 대하여 감압법을 통해 수행하였다. 40층의 IM-O LB막을 제작하여 기체 투과실험에 사용하였다. LB막의 두께 및 면적은 일본자 층을 25 Å으로 하고 기판 중의 구멍의 분포는 65%로 하여 계산하였다.<sup>9</sup> 따라서, 본 실험에서 얻어진 투과도는 상대적인 비교를 위해서만 유효할 것이다. 캐스트막의 경우에는 직접 측정치를 사용하였다. LB막과 캐스트막의 기체 투과도 측정 결과를 Table 1에 정리하였다. 어느 경우에서나 질소의 투과도가 좋았다. 질소에 대한 산소의 투과도 비( $\alpha$ )를 보면 LB막에서는 0.78에서 0.90의 값을 보이고 있으며, 캐스트막에서는 0.69에서 0.93의 값을 보이고 있다. 캐스트막의 경우가 투과도가 더 크게 나타났다. LB막의 누적층 수를 달리하고 캐스트막의 두께도 달리하여 기체의 투과도를 측정하였을 경우에도 질소와 산소에 대한 선택성이 달라지지 않았다. 산소보다 질소의 투과도가 좋은 이유로 막에 전자현미경 상으로는 관찰이 어려운 결함이 존재하여 이곳을 통

한 투과가 진행됨으로써 기체 분자의 크기가 선택성에 영향을 주었거나, IM-O 고분자 및 고분자-금속 착체의 산소에 대해 흡착성이 탈착성 보다 강한 경우 등을 생각해 볼 수 있으나 현 단계에서는 분명하지 않다.

## 결 론

본 연구에서는 고분자-금속 착체 구조를 갖는 LB 막의 선택적 기체 투과성을 검토하였다. 양친성 고분자인 IM-O를 합성하여 철 및 코발트 금속이온 하층액 위에 전개하여, 공기-물 계면에서 고분자와 금속이온이 결합을 형성하도록 한 후 이들 단분자층을 다공성 기판에 누적하였다. 이 때 단분자층은 Y-형태로 LB 누적이 되었다. 또한 다공성막 (FP-010)의 피복 상태를 주사전자 현미경 (SEM)으로 관찰하였는데, 고분자들이 평균적으로 30층 이상이 누적되었을 때 다공성막의 구멍이 완전히 덮여지는 것을 확인하였다. 이렇게 피복 상태가 완전한 분리막을 사용하여 산소와 질소의 투과 속도를 측정하였다. 이와 더불어 캐스트막을 제조하여 LB법으로 제조한 막과의 차이점을 살펴보았다. 그 결과 LB막들의 기체 선택성은 산소보다 질소가 약간 높게 나타났으며, 또한 철 이온 하층액에서 제조된 LB막의 질소에 대한 투과성은 다른 경우보다 더 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 이들 고분자-금속 착체의 캐스트막에서도 질소에 대한 선택성은 변함이 없었으나, 투과도가 증가됨을 확인하였다. LB막과 캐스트막의 두께를 달리하여 기체의 투과도를 측정하였을 때에도 산소보다 질소의 투과도가 높게 나타났다.

본 논문을 통하여 단지 LB막을 사용한 기체의 투과성에 관한 예를 나타냈으며, LB막내에서 금속 착체가 어떠한 구조를 갖고 있고 이 착체가 기체 분자와 어떠한 상호 작용을 통하여 막을 통한 기체 분자의 이동에 관여하는 지에 관해서는 보다 구체적인 연구를 필요로 한다.

감사의 글: 기체 투과실험을 도와준 경상대 고분자 공학과의 권순기 교수에게 감사드리며, 이 논문은 1997년 교육부 학술연구조성비에 의하여 연구되었기에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. N. Toshima, "Polymers for Gas Separation", VCH, New York, 1992.
2. G. D. Rose and J. A. Quinn, *Science*, **159**, 636 (1968).
3. H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**(1), 113 (1988).
4. N. Higashi, T. Kunitake, and T. Kajiyama, *Polymer J.*, **19**, 289 (1987).
5. T. Miyashita, M. Konno, M. Matsuda, and S. Saito, *Macromolecules*, **23**, 3531 (1990).
6. A. V. Maximychev, V. D. Matyukhin, N. D. Stepina, and L. G. Yanusova, *Thin Solid Films*, **284**, 866 (1996).
7. J. H. Son, H. Jeong, and B.-J. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**(1), 93 (1994).
8. Y.-G. Kim, J.-H. Im, B.-J. Lee, and J.-H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337**, 269 (1999).
9. B.-J. Lee and T. Kunitake, *Langmuir*, **8**, 2223 (1992).