

## 폴리실록산이미드 막의 제조와 투과증발특성

장 연 희 · 김 정 훈 · 이 수 복<sup>†</sup> · 이 희 우\*

한국화학연구소 화학기술연구부, \*서강대학교 화학공학과  
(1999년 7월 23일 접수, 1999년 9월 14일 채택)

### The Preparation of Polysiloxaneimide Membranes and their Pervaporation Properties

Yeon-Hee Chang, Jeong-Hoon Kim, Soo-Bok Lee<sup>†</sup>, and Hee-Woo Rhee\*

Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

(Received July 23, 1999; accepted September 14, 1999)

요약: 세 가지 종류의 방향족 다이안하이드라이드(6FDA, BTDA, PMDA)와 polydimethylsiloxane(SIDA, 평균 분자량 800)을 단독 다이아민으로 하여 축중합반응에 의하여 폴리실록산이미드(PSI) 막을 제조하였다. 이들은 모두 실록산을 30~40 wt % 함유하고 있는 고무상의 고분자로서 낮은 밀도, 높은 비자유부피, 그리고 낮은 표면에너지를 가지고 있었다. 제조된 PSI막을 0.05 wt %의 4가지 혼합용매(ethyl acetate, methylene chloride, trichloroethylene, toluene)에 대해 투과증발 특성을 알아본 결과 이들은 유기용매의 소수성 경향이 증가할수록 높은 선택도와 투과도를 보였다.

**Abstract:** Three polysiloxaneimide(PSI) as membrane material were prepared by polycondensation of three aromatic dianhydrides(6FDA, BTDA, PMDA) with one siloxane-containing diamine(SIDA, aver. MW. 800). The PSIs were rubbery polymers containing 30~40 wt % of flexible siloxane chains and exhibited low density, high fractional free volume and low surface energy. They were used for pervaporation experiments with 0.05 wt % of four organic aqueous solutions containing ethyl acetate, methylene chloride, trichloroethylene, and toluene, respectively. With increasing hydrophobicity of organic solvents, both pervaporation selectivity and permeation flux increase.

**Keywords:** polysiloxaneimide, organics, pervaporation, surface energy, fractional free volume

### 1. 서 론

여러 가지 유기화합물이 지하수와 음용수 등에 존재하여 심각한 환경문제와 경제적 문제를 일으키고 있다. 이를 해결하기 위한 노력으로 투과증발법은 증류, 흡착, 추출과 같은 재래식 분리 공정과 달리 상변화가 수반되지 않고 에너지 소비가 작아 고효율의 분리 기술로 지지도를 높여가고 있다[1,2]. 이 공정에서는 분리대상인 물/유기용매와 막소재와의 선택적인 용해와 확산현상에 의해 분리가 이루어지므로 막소재 개발이 중요하다. 최근에는 이를 위해 공중합체, 블랜드, 가교 구조나 극성기 도입 등의 방법으로 화학 구조를 변화시킴으로서 고기능성 소재를 개발하는 연구가 진행되고 있다[3,4]. 이 중 실록산계 고분자막은 소수성이고 친유기성이며 사슬의 유동성이 우수하기 때문에 물 속의 유기용매에 대하여 높은 선택도와 투과도를 보인다. 그러나, 실록산계 고분자는 대체로 기계적 강도가 약하여 박막형성이 어려운 단점을 가지고 있으므로 이를 보완하기 위해 기계적 강도가 우수한 폴리이미드와 공중합 시킨 연구가 많이 되고 있다[5-9]. 이에 따라 실록산다이아민/방향족 다이아민의 비를 달리하거나 실록산다이아민의 분자량의 변화를 달리하여 실록산-이미드 블록 또는 그래프트 공중합체를 제조하는 방법을 사용하고 있다. 이러한 연구에 따르면 실록산 그룹의 비율이 낮아지면 유기용매의 선택성에서 물의 선택성으로 바뀌는

percolation point가 관찰되며 이것은 실록산 그룹의 비율이 높을수록 물속의 유기용매의 제거에 유리하다는 것을 보여준다[10-12]. 그러나 지금까지의 연구 결과를 살펴 보면 실록산 그룹의 비율이 가장 높아 가장 우수한 투과증발특성을 보일 것으로 기대되는 폴리실록산이미드 단중합체를 이용한 투과증발법에 관한 연구는 이루어지지 않았다.

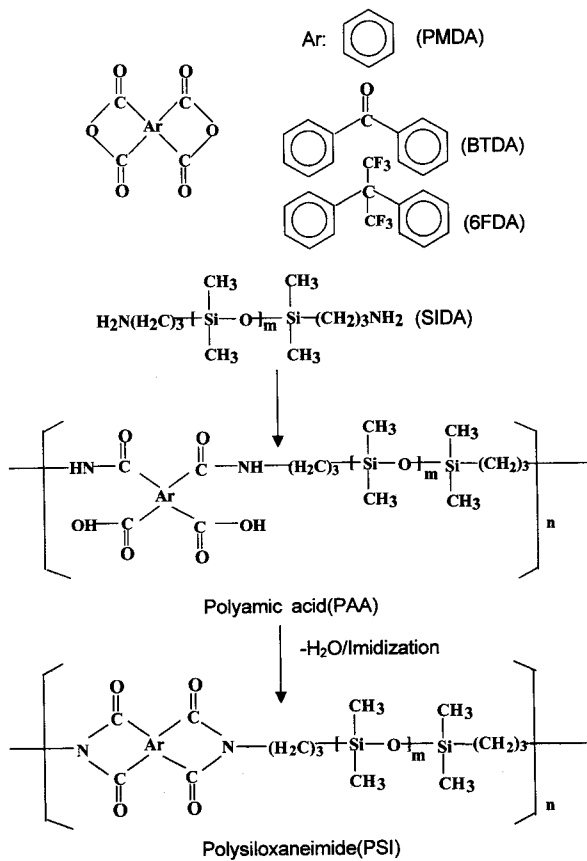
본 연구에서는 3가지 방향족 다이안하이드라이드(6FDA, BTDA, PMDA)와 평균분자량이 800인 실록산다이아민(SIDA)을 단독으로 사용하여 실록산 그룹을 고분자의 주쇄에 도입한 단일중합체인 폴리실록산이미드(PSI) 필름을 제조하였다. 그리고 다이안하이드라이드 종류와 유기용매의 성질에 따른 3가지 PSI 막의 물리적인 성질과 투과증발특성을 알아보았다. 이를 통하여 제조된 PSI가 물속의 소수성 유기용매 분리를 위한 고분자 분리막으로서의 사용 가능성을 알아보았다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시 약

폴리실록산이미드(PSI)의 중합용매로 무수 tetrahydrofuran (THF, Aldrich Chemical Co.)와 무수 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 평균 분자량 800인 polydimethylsiloxane(SIDA, Shinetsu Co.)은 단독 다이아민으로 사용되었다. 그리고 pyromellitic dianhydride(PMDA, Aldrich Chemical Co.)와 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: suboklee@pado.kriect.re.kr)



Scheme 1. Chemical structure of monomers and synthetic route of polysiloxaneimides.

(BTDA, Aldrich Chemical Co.)는 acetic anhydride로 정제한 후 사용하였으며 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA, Hoechst Co.)는 150 °C의 고진공에서 24시간 건조한 후 사용하였다.

2.2. 폴리실록산이미드의 합성과 막의 제조

질소 주입기, 온도 제어기, 환류 냉각기가 장착된 100 mL의 둥근 플라스크에 SIDA를 15 mL의 THF에 녹여 넣은 다음 동일한 당량의 6FDA, BTDA, PMDA를 각각 첨가하였다. 이 때 두 반응 모노머의 함량은 15 wt %이고 THF:NMP = 1:1 (wt %)이 되도록 NMP를 주입하였다. 이 용액을 15시간 교반하면 점도가 높은 폴리amic산 용액이 제조된다. 그 다음 190 °C로 온도를 올리고 NMP를 10 mL 더 첨가하여 12시간 교반하였다. 얻어진 PSI 용액을 homogenizer의 도움을 받아 물속에서 침전시킨 뒤 메탄올 세척을 거쳐 진공 오븐에서 건조하였다. 이를 THF에 10 wt %로 녹여 테프론판에 casting한 후 서서히 건조하여 150 μm 두께의 3가지 종류의 PSI 막을 제조하였다. Scheme 1에 실험에 사용한 반응물의 화학구조와 중합과정을 나타내었다.

2.3. 폴리실록산이미드의 구조확인 및 물성평가

Tetramethylsilane(TMS)를 내부표준으로 한 <sup>1</sup>H-NMR(Bruker DRX300)과 ATR/IR(Bio-Rad, Digilab Division, Model FTS-80)을 이용하여 이미드화를 확인하였다. 고유점도는 고분자의 농도를 0.5 g/dL로 하여 THF에 녹인 후 30 °C에서 Cannon-Fenske viscometer를 사용하여 측정하고 다음 식으로부터 구하였다.

$$\eta_{int} = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{C}$$

유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 DSC(Dupont, Model 910)로 측정하였고 열분해온도와 폴리amic에시드에서 물이 빠져나가면서 증량감소를 보이는 이미드화 지점의 온도(T<sub>i</sub>)는 TGA system(Perkin Elmer TGA 2)을 통해 알아보았다. 이들은 모두 질소 분위기 하에서 승온 속도를 10 °C/min로 하여 측정되었다. 제조된 필름의 사슬간의 거리를 의미하는 d-spacing을 알아보기 위하여 X-ray diffractometer(Model D/MAX III B Rigaku)를 이용하였고 밀도는 미세저울을 이용하여 Buoyancy 방법으로 측정하였다. 무게를 알고 있는 고분자 샘플을 물에 침적시킬 때 부력으로 인해 발생하는 무게의 감소를 측정하여 다음의 식으로부터 구하였다.

$$\rho = [W(a) \times \rho(f)] / [W(a) - W(f)]$$

여기에서 ρ(f)는 물의 밀도, W(a)는 공기중에서의 고분자의 무게이며, W(f)는 물 속에서의 고분자의 무게이다. 비자유부피분율(fractional free volume; FFV)은 van Krevelen 또는 Bondi의 원자단기여법에 의해 계산된 van der Waals 부피(V<sub>w</sub>)를 계산하여 다음의 식으로부터 구하였다[13].

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

여기에서 V는 고분자의 비용적부피이고 V<sub>0</sub>는 점유된 부피로서 V<sub>0</sub> = 1.3 V<sub>w</sub>이다. 표면에너지는 표면에너지를 이미 알고 있는 물과 methyleneiodide(Aldrich Chemical Co.)의 필름에 대한 접촉각을 Rame-Hart goniometer(Erma Model G-1)를 이용하여 구한 다음 이를 아래의 Young-Wu식에 적용하였다. Dispersive component, γ<sub>s</sub><sup>d</sup>와 polar component, γ<sub>s</sub><sup>p</sup>를 각각 구한 후 이들의 합으로부터 고분자 필름의 표면에너지를 얻었다[14].

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p}$$

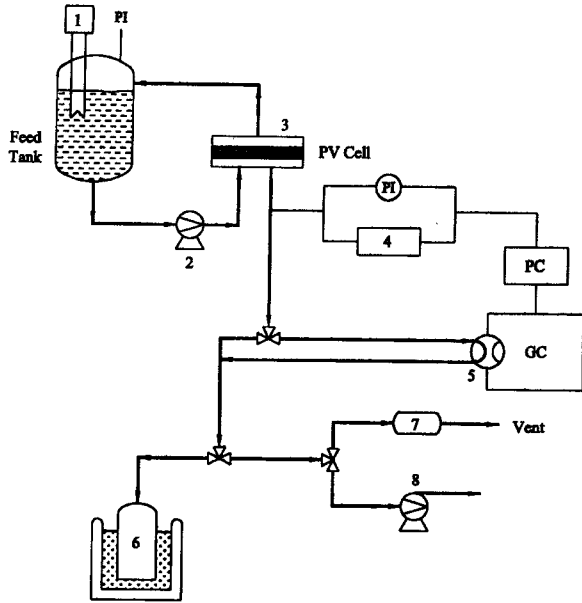
2.4. 폴리실록산이미드의 투과증발특성평가

물속의 유기용매 대한 PSI의 투과증발특성을 알아보기 위하여 TCD, Porapak R 컬럼과 전자식 샘플인젝터가 부착되어 있는 gas chromatograph(GC, 영인 600D)를 이용하여 분석하였다. 이번 실험에 사용된 자동화된 투과증발장치를 Figure 1에 나타내었다. 유기용매는 0.05 wt %의 수용액을 사용하였다. Ethyl acetate(EA), methylene dichloride(MC), trichloroethylene(TCE), toluene(TOL)을 사용하였으며 혼합용액의 양은 3 L이고 유효 막면적은 13.85 cm<sup>2</sup>이었다. 2~4시간 후에 투과압력이 정상상태에 도달하면 액체 질소가 장착된 유리트랩에 의해 투과된 증기를 응축시켜 무게를 측정하고 농도를 분석하였다. 전체 투과량, J는 다음과 같이 계산되었다.

$$J(\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}) = Q / (A \times T)$$

여기에서 Q(kg)는 정상상태에 도달한 이후의 실험시간 T(hr)사이에 유효 막면적 A(m<sup>2</sup>)을 통과한 투과액의 양이다. 투과증발에 의한 선택도, α<sub>p/w</sub>는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_{p/w} = \frac{Y_o / Y_w}{X_o / X_w}$$



**Figure 1.** Schemataic diagram of pervaporation apparatus.  
 PI : pressure indicator      PC : personal computer  
 GC : gas chromatograph    1 : temperature indicating controller  
 2 : feed pump                    3 : membrane cell  
 4 : mass flow meter          5 : auto sampling valve  
 6 : cold trap                    7 : vent to atmosphere  
 8 : vacuum pump

여기에서  $Y_o$ 와  $Y_w$ 는 투과층의 유기용매와 물의 무게분율이고  $X_o$ 와  $X_w$ 는 공급층의 무게분율이다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 폴리실록산이미드의 합성**

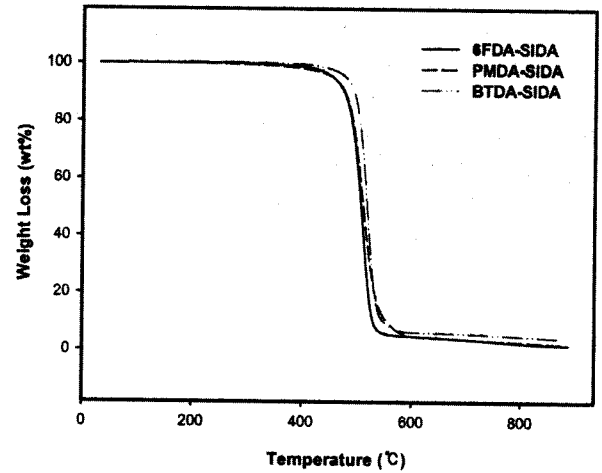
PSI의 이미드화와 특성파크를 알아보기 위하여 ATR/IR 분석을 하였다.  $1780\text{ cm}^{-1}$ 와  $1718\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 band는 각각 이미드링의 symmetric, asymmetric C=O 그룹에 의한 것이고  $1396\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수 band는 이미드링의 C-N stretching에 의한 것이다. 그리고  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  그룹은  $1250\text{ cm}^{-1}$ 에서,  $-(\text{Si}-\text{O})_n$ 의 실록산 그룹은  $1015\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났다.  $1650\text{ cm}^{-1}$ 와  $1545\text{ cm}^{-1}$ 에서 폴리아미드 사드의 아마이드 흡수 band가 발견되지 않았는데 이는 이미드화가 거의 100% 진행되었음을 의미하는 것이다. 제조된 PSI의 이미드화와 합성 구조를 확인하기 위하여 0~15 ppm 범위에서  $^1\text{H-NMR}$  분석을 하였다. 여기에서도 아마이드 그룹이 나타날 수 있는 10~14 ppm 범위에서 어떤 피크도 발견되지 않았는데 이 또한 이미드화가 거의 진행되었음을 입증하는 것이다.

**3.2. 폴리실록산이미드의 물성**

3가지 종류의 PSI의 고유점도와 열적인 성질을 Table 1에 나타내었다. 이들은 모두 투과증발용 막으로 충분히 사용 가능한 0.65 dL/g 이상의 높은 고유점도를 가지고 있으며 매우 유연한 고무상 고분자의 특성을 보였다. 이들의 유리전이온도( $T_g$ )는 상온이하에서 두개의 값을 가지는데 실록산 그룹에 관계되는  $T_g$ 가  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 나타나고 이미드링의 반복단위에 의한 값이  $-10\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타났다. PSI는 단일중합체이지만 유연한 실록산 그룹과 단단한 이미드링의 intermolecular segregation에 의한 physical network의 형성으로 열경화성 탄성체와 비슷한 양상을 보이는 것으로 여겨진

**Table 1.** Intrinsic Viscosity, Glass Transition Temperature and Imidization Temperature of Polysiloxaneimides

Monomer pair	$[\eta]$ (dL/g)	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )		$T_i$ ( $^\circ\text{C}$ )
		$T_g^1$	$T_g^2$	
6FDA-SIDA	0.82	-118	-5.40	185.13
BTDA-SIDA	0.69	-115	13.15	182.00
PMDA-SIDA	0.65	-110	-3.75	178.87



**Figure 2.** TGA thermogram of polysiloxaneimides.

**Table 2.** Surface energy of Polysiloxaneimides

Monomer pair	Siloxane content (wt %)	Contact angle (deg)		Surface energy (dyne/cm)		
		Water	Methylene Iodide	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma^t$
6FDA-SIDA	30.78	114.5	70.0	18.05	0.04	18.09
BTDA-SIDA	34.24	105.5	70.5	22.18	0.43	22.61
PMDA-SIDA	37.87	115.7	71.8	16.44	0.06	16.50

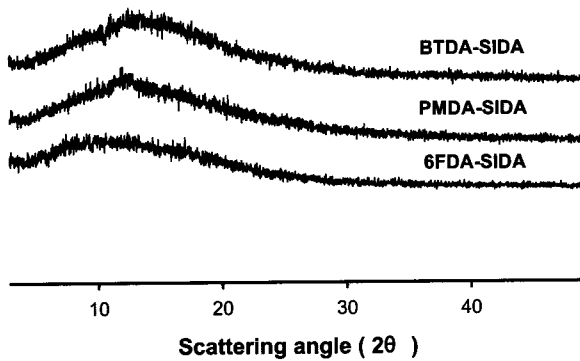
다[15]. 제조된 PSI 필름의 TGA thermogram을 Figure 2에 나타내었다. 열분해 온도는  $320\sim 390\text{ }^\circ\text{C}$ 로 높은 열적 안정성을 보였고 이미드화 온도 영역( $T_i$ )은  $180\text{ }^\circ\text{C}$  부근이었다.

PSI의 표면에너지에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 전체 표면에너지는 상당히 낮은 값을 보였는데 이는 소수성이면서도 낮은 표면에너지를 갖고 있는 실록산 그룹이 30~40 wt % 함유되었기 때문이다. 표면에너지는  $\text{BTDA-SIDA} > \text{6FDA-SIDA} > \text{PMDA-SIDA}$ 의 순으로 감소하였다. BTDA-SIDA의 경우 극성인 C=O 그룹 때문에 가장 높은 값을 보였고 6FDA-SIDA는 상대적으로 실록산 함유비가 낮지만 소수성 경향을 가지고 있는 isopropylidene을 포함하고 있어 BTDA-SIDA보다 낮은 값을 보였다. PMDA-SIDA의 경우는 다른 종류의 PSI에 비하여 반복단위 당 극성인 이미드링이 많음에도 불구하고 표면에너지가 낮은 실록산 그룹의 함유율이 가장 높아 낮은 표면에너지 값을 보였다.

Table 3에 제조된 PSI의 밀도와 비자유부피에 관한 결과를 나타내었다. 실록산 그룹의 유연한 사슬 유동성은 유리상 고분자에 비하여 아주 낮은 밀도를 가지게 한다. 밀도는  $6\text{FDA-SIDA} >$

**Table 3.** Density and Fractional Free Volume of Polysiloxane-imides

Monomer pair	Molecular weight of repeating unit (Dalton)	Density ( $\rho$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	Fractional free volume (FFV)
6FDA-SIDA	1208.21	1.093	0.190
BTDA-SIDA	1086.20	1.062	0.168
PMDA-SIDA	982.09	1.041	0.174



**Figure 3.** The wide-angle X-ray diffractograms of polysiloxane-imides.

BTDA-SIDA > PMDA-SIDA의 순으로 감소하였다. 6FDA-SIDA의 경우 유연한 실록산 그룹의 함유비가 상대적으로 가장 낮고, 또한 무거운 불소를 9.43 wt % 포함하고 있어 높은 밀도 값을 보였다. 비자유부피는 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 감소하였는데, 이 중 6FDA-SIDA는 불소함유량의 질량으로 밀도에서 PMDA-SIDA보다 다소 높은 값을 가지지만 30.78 wt %의 실록산 함유량과 9.43 wt %의 bulky한 isopropylidene 그룹 때문에 표면에너지가 낮아지고 따라서 응집력도 낮아지므로 가장 높은 비자유부피 값을 가지게 되었다고 본다. 그 다음으로 이미드링과 C=O 그룹의 반복단위에 의해 chain packing이 잘 되는 PMDA-SIDA, BTDA-SIDA는 6FDA-SIDA 보다 조금 낮은 비자유부피 값을 보였다.

그리고 3가지 종류의 PSI의 XRD측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. 이들은 전체적으로 높은 d-spacing을 가지는 고무상 고분자의 특성을 보였다. 이는 위의 비자유부피의 결과와 일치하여 d-spacing은 6FDA-SIDA > PMDA-SIDA > BTDA-SIDA 순으로 감소하였다.

**3.3. 폴리실록산이미드의 투과증발특성**

30 °C에서 4가지 유기용매에 대하여 투과증발실험을 한 결과를 Table 4에 나타내었다. 유기용매는 EA에서 TOL으로 갈수록 물에

대한 용해도가 작아지고 소수성 경향이 증가하는 순으로 나열하였다. 16~23 dyne/cm의 낮은 표면에너지를 가지고 있는 PSI막은 TOL으로 갈수록 용매와의 친화력은 증가하고 그 결과 막의 가스화로 인한 사슬의 유동성이 더욱 커지므로 유기용매의 확산저항은 줄어들게 된다. 또, PSI의 높은 비자유부피와 d-spacing은 유기용매에 대하여 확산저항을 적게 하므로 높은 선택도와 함께 높은 투과도를 동시에 가지게 한다. 그러므로 유기용매의 소수성 경향이 증가할수록 높은 투과속도와 선택도를 보였다. 이들은 0.05 wt %의 TCE용액에 대하여 6FDA-SIDA, BTDA-SIDA, PMDA-SIDA의 순으로 5400, 5000, 5900의 선택도와 0.037, 0.027, 0.035 kg/m<sup>2</sup>hr의 투과도를 각각 보였고 0.05 wt %의 TOL에 대하여 8900, 5300, 9200의 선택도와 0.047, 0.031, 0.041 kg/m<sup>2</sup>hr의 투과도를 보였다. 이미 발표된 문헌에 따르면 가교된 PDMS(50 μm)는 0.01 wt %의 TCE용액(25 °C)에 대하여 496의 선택도와 0.062 kg/m<sup>2</sup>hr의 투과도, 0.02 wt %의 용액에서는 402의 선택도와 0.065 kg/m<sup>2</sup>hr의 투과도를 가지며 PDMS(100 μm)는 0.01 wt %의 TOL용액(22 °C)에 대하여 278의 선택도를 가진다고 보고되었다[16-18]. 이를 제조된 PSI 막과 비교하여 보면 이러한 결과는 상업화된 가교 PDMS 막에 근접하는 우수한 결과라고 볼 수 있다. 따라서 제조된 PSI 막은 물속의 소수성 유기용매 분리에 적합한 투과증발 재료로서 높은 가능성을 가지고 있다고 여겨진다.

**4. 결 론**

3가지 종류의 방향족 다이안하이드라이드인 6FDA, BTDA, PMDA와 평균분자량이 800인 실록산다이아민, SIDA를 단독으로 사용하여 유기용매 내에서 이미드화 반응을 수행하는 one-pot system을 이용하여 폴리실록산이미드(PSI) 막을 제조하고 이들의 물성을 고찰하였다. 이들은 반복 단위당 30~40 wt %의 실록산을 함유하고 있으며 6FDA-SIDA의 경우 9.43 wt %의 불소를 함유하고 있었다. 또한 상온 이하의 낮은 T<sub>g</sub>를 가지면서도 모두 0.65 dL/g 이상의 고유점도와 320~390 °C에 해당하는 열분해 온도를 보여 높은 분자량과 열적 안정성을 보였다. 제조된 PSI 필름은 다이안하이드라이드에 따른 구조적 특성에 따라 모두 낮은 밀도, 높은 비자유부피와 높은 d-spacing을 가지는 고무상 고분자의 특성을 보였고 16~23 dyne/cm의 낮은 표면에너지를 가져 유기용매의 소수성 경향이 증가할수록 높은 친화성을 보였다. 제조된 PSI 막은 유연한 사슬 유동성과 낮은 표면에너지로 인해 소수성 유기용매에 대하여 낮은 확산저항과 높은 친화성을 가지므로 투과증발법에 의한 물속의 소수성 유기용매의 분리에 뛰어난 투과특성을 보였다.

**참 고 문 헌**

1. D. M. Powell, *Chem. Eng. Prog.*, May, 33 (1994).
2. M. Venkatesh, *Chem. Eng. Prog.*, May, 33 (1997).

**Table 4.** Pervaporation Properties of Polysiloxaneimide Membranes 150 μm Thick for 0.05 wt % of Aqueous Organic Solutions at 30 °C

Organics	Molar volume (cm <sup>3</sup> /mol)	Solubility in water (wt %)	6FDA-SIDA		BTDA-SIDA		PMDA-SIDA	
			$\alpha_{o/w}^p$	$J$ (kg/m <sup>2</sup> hr)	$\alpha_{o/w}^p$	$J$ (kg/m <sup>2</sup> hr)	$\alpha_{o/w}^p$	$J$ (kg/m <sup>2</sup> hr)
Ethyl acetate	98.5	8.24	165	0.008	164	0.005	173	0.007
Methylene chloride	63.9	2.00	2875	0.024	2719	0.017	2899	0.022
Trichloroethylene	90.2	0.11	5447	0.037	4983	0.027	5948	0.035
Toluene	106.8	0.067	8935	0.047	5289	0.031	9169	0.041

3. C. L. Zhu, C. W. Yuang, J. R. Fried, and D. B. Greenberg, *Env. Prog.*, **2**, 132 (1983).
4. S. I. Semenova, in "Polyimide Membranes-Application, Fabrication, and Properties," Ed. H. Ohya, p. 83, Kodansha and Gordon & Breach Publishers, Tokyo, (1996).
5. K. L. Mittal, Ed., "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Application," Vol. 1 & 2, Plenum Press, New York, (1984).
6. J. H. Lupinski and P. P. Policastro, *Polymer News*, **15**, 71 (1990).
7. C. A. Arnold, J. D. Summers, and J. E. McGrath, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1413 (1989).
8. G. N. Babu, in "Polyimides: Synthesis, Characterization and Application," Ed. K. L. Mittal, p. 51, Plenum Press, New York, (1984).
9. C. A. Arnold, D. Chen, B. E. McGrath, and J. E. McGrath, *Proc. Polym. Mat'l. Sci. Eng.*, **59**, 934 (1988).
10. N. Furukawa, Y. Yamada, and Y. Kimura, *High Perform. Polym.*, **8**, 617 (1996).
11. A. Berger, in "Polyimides: Synthesis, Characterization and Application," Ed. K. L. Mittal, p. 67, Plenum Press, New York, (1984).
12. Y. Nagase, S. Mori, M. Egawa, and K. Matsui, *Makromol. Chem.*, **191**, 2413 (1990).
13. D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers," Ch. 4, p. 189, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, the Netherlands, (1990).
14. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces," Ch. 10, p. 379, A Wiley-Interscience Publication, New York, (1990).
15. B. Chowdhury, in "Polyimides: Synthesis, Characterization and Application," Ed. K. L. Mittal, p. 401, Plenum Press, New York, (1984).
16. K. W. Boddeker and G. Bengtson, "Selective Pervaporation of Organics from Water in Pervaporation Membrane Separation Process," Ed. R. Y. M. Huang, p. 437, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1991).
17. H. H. Nijhuis, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2227 (1993).
18. E. Favre, P. Schaezel, Q. T. Nguyen, R. Clement, and J. Ne'el, *J. Membr. Sci.*, **92**, 169 (1994).