

## 설폰화된 6FDA계 폴리이미드 막을 이용한 기체투과특성

윤석원\* · 이병성 · 이보성 · 정성일 · 임지원<sup>†</sup>

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과, \*전력연구원, 녹색성장연구소

(2009년 9월 5일 접수, 2009년 9월 17일 수정, 2009년 9월 20일 채택)

### Gas Permeation Properties of Sulfonated 6FDA-based Polyimide Membranes

Seok Won Yoon\*, Byung Seong Lee, Bo Sung Lee, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim<sup>†</sup>

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, 461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

\*Korea Electric Power Research Institute, Green Growth Laboratory, 65 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received September 5, 2009, Revised September 17, 2009, Accepted September 20, 2009)

**요약:** 본 연구는 polyimide (PI)막에 2,2'-bis(3,4-carboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)과 4,4'-diaminodiphenylmethane (DAM)을 이용하여 폴리이미드 막을 중합반응을 통해 합성하였고, 합성된 PI막을 5분에서 20분까지 설폰화 반응을 통해 막에 설폰산기를 도입하였다. 개질된 막에 대한 기체 투과도와 분리요인을 단일 기체인 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>에 대해 조사하였다. 설폰화 반응을 진행한 모든 범위의 시간에서 bulky한 그룹의 -SO<sub>3</sub>H의 도입으로 인하여 확산도와 용해도는 모두 감소되었다. 설폰화 반응 시간이 20분 경과하였을 때, N<sub>2</sub> 가스의 확산도와 용해도는 각각 21%와 26%까지 감소하였다. 결과적으로 설폰화 반응이 20분이 지났을 때 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 분리 효율은 증가하는 것을 알 수 있었다.

**Abstract:** Polyimides synthesized by using 2,2'-bis(3,4-carboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA) and 4,4'-diaminodiphenylmethane (DAM) were sulfonated according to reaction times, 5 min to 20 min. And the resulting polyimide membranes were investigated in terms of permeability and separation factor for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> gases. The introduction of bulky group, -SO<sub>3</sub>H, leads to the decreases of both diffusivities and solubilities for all the range of reaction times. At 20 min of sulfonation, the diffusivity and solubility of N<sub>2</sub> decrease up to 21% and 26%, respectively. Overall separation efficiencies for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> increase as the reaction time increases to 20 min.

**Keywords:** gas separation, sulfonation, 6FDA-DAM, polyimide

#### 1. 서론

1980년대 초에 산업에 기체 분리막을 사용하기 시작한 이래로 기체 분리막 시장은 급격하게 성장해 왔다 [1]. 분리막이란 2상 사이에서 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 기능을 갖는 고분자 재질의 계면이라고 정의할 수 있다. 기체를 분리하는 여러 가지 방법 중 분리막을 이용한 기체 분리는 막 층 내부에서의 기체 분자의 투과성 즉, 막에 대한 선택적인 가스 투과 원리에 의해 진행된다. 기체 혼합물이 막 표면에 접촉하였을

때 기체 성분은 막 속으로 용해, 확산하게 되는데 이때 각각의 기체 성분의 기체 투과 특성은 막 물질에 대해서로 다르게 나타난다[2]. 예를 들어 헬륨, 수증기 등은 쉽게 투과하는 기체 성분들이며 반면에 메탄, 질소 등은 매우 느리게 투과하는 기체 성분들이다. 이것이 공기 중의 산소와 질소 등을 막을 이용하여 분리할 수 있는 이유가 된다. 기체 분리에 대한 추진력은 막 양단에 가해지는 특정 기체 성분에 대한 분압차이다[3].

현재까지 세계적으로 사용화 및 문헌에 나와 있는 막 소재의 공기 중의 산소/질소 분리에 대한 특성을 Fig. 1에 나타내었다[4].

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jwrhim@hnu.kr)

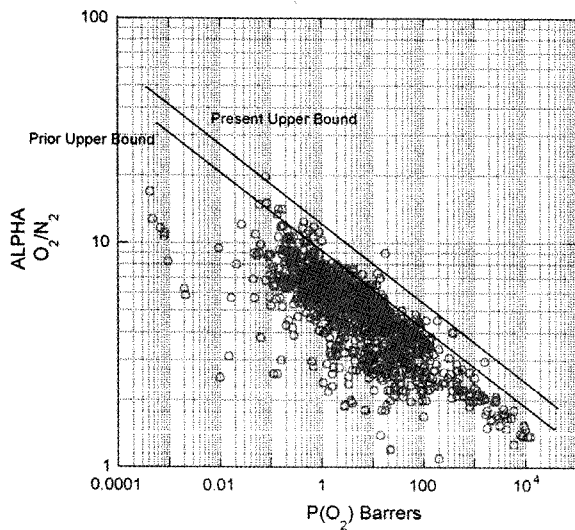


Fig. 1. Upper bound correlation for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation.

Fig. 1에서 보는바와 같이 모든 소재는 산소에 대한 투과도가 증가하면 선택도는 낮아지며, 반면에 선택도가 높아지면 투과도는 낮아지는 막분리 분야에서 아주 전형적인 분리 현상을 보여주고 있다. 어느 고분자 소재라도 어떤 변형이나 개질을 통하지 않고서는 이와 같은 특성을 쉽게 극복할 수 없다.

고분자 분리막을 이용한 기체 분리에 관한 연구는 지난 수십 년 동안 연구되어져 왔으며, 그 결과 기체 분리 막은 현재 합성가스로부터 수소의 분리 및 회수, 화력발전소 혹은 쓰레기 소각로 등에서 방출된 이산화탄소의 회수, 천연가스 정제과정, 유황산화물이나 질소 산화물의 제거, 휘발성 물질이 함유된 액체 혼합물의 분리, 석유화학공정 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 이용되어지고 있다[5]. 분리막을 이용한 분리공정에서 투과 속도와 전달 메커니즘은 구동력의 크기나 막과 투과성 분사이의 화학적 성질, 투과 물질의 크기나 형태 등에 의해 정해진다[6]. 기체 분리막으로 이용하기 위해서는 뛰어난 열적, 기계적 안정성을 갖는 고분자를 선택하는 것이 필요하며, 기체 분리막의 실용화를 위해 동시에 높은 투과도와 투과 선택도를 갖는 분리막을 제조하여야 한다. 이를 위하여 새로운 고분자 소재의 개발이나 분리공정의 개선, 그리고 고분자의 구조와 성능관계에 대한 연구 등이 요구된다. 이러한 분리를 위한 고분자 분리막들은 높은 기체 투과성과 투과선택성을 가져야 하고 복잡하고 가혹한 공정 환경에서도 그들 원래의 기체 분리 물성을 유지하는 것이 필요하다. 화학공정에 사용되는 고분자 소재로는 polydimethylsiloxane (PDMS),

poly(4-methyl-1-pentene) 등이 있다. 이러한 고분자들은 낮은 쇄간 인력으로 인해 유리전이온도가 낮기 때문에 낮은 온도에서 사용되지 않는다면 가교를 해야 하므로 특별한 가공조건이 필요하다. 반면로는 높은 사슬간 인력을 갖는 고분자의 경우, 유리전이온도가 높고 작은 기체투과특성을 나타낸다. 일반적인 기체 분리막 소재로는 초산 셀룰로우스계가 잘 알려져 있지만, 초산 셀룰로우스계 분리막은 내열성과 내약품성 등이 낮기 때문에 보통 고온과 고압, 장시간 사용 등과 같은 극한의 공정에서 사용되는 화학공정의 환경에 적합하지 않다.

새로운 고분자막 재료의 개발에 사용되는 폴리이미드 막은 우수한 열적 안정성과 기계적 특성, 그리고 기체에 대한 선택도가 높은 특성들로 인해 최근에 매우 큰 관심을 받고 있다[7-11]. 다수의 폴리이미드 멤브레인의 연구에서 6FDA-based 폴리이미드 멤브레인은 높은 기체 투과율을 나타냈기 때문에 매력적이고 유망한 막 소재로 판별되었다. 문헌들에서 보고된 것처럼 6FDA계 폴리이미드는 diamine 일부의 서로 다른 구조들과 그들의 기체투과 특성 사이의 관계들로부터 조사되어졌으며, 화학구조와 기체투과도와와의 관계는 화학구조를 체계적으로 변화 시키면서 많이 검토되어 왔다[12-14]. 일반적으로 폴리이미드는 강한 사슬간 인력을 가지고 유리전이온도가 높음에도 불구하고 분자구조적인 특이성에 따라 높은 기체투과특성을 갖는 것으로 보고되고 있다[15,16].

본 연구에서는 6FDA계 폴리이미드에 설폰화 반응을 통하여 설폰산기를 도입하였고, 설폰화된 6FDA계 폴리이미드의 기체 투과 특성을 알아보기 위해 단일기체를 사용하여 합성된 막의 기체투과특성을 조사하였다. 또한 설폰산기가 도입된 폴리이미드막의 열에 대한 안정성을 TGA를 사용하여 조사하였으며, 최종적으로 설폰화 반응시간에 따라 개질된 막의 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 투과 선택도를 향상 시키고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

설폰화된 폴리이미드의 합성에는 2,2'-bis(3,4-carboxylphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)과 4,4'-diaminodiphenylmethane (DAM)을 사용하였다. 6FDA와 DAM은 Aldrich chemical (Milwaukee, WI, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 중합 반응 전에, 모든 단량체

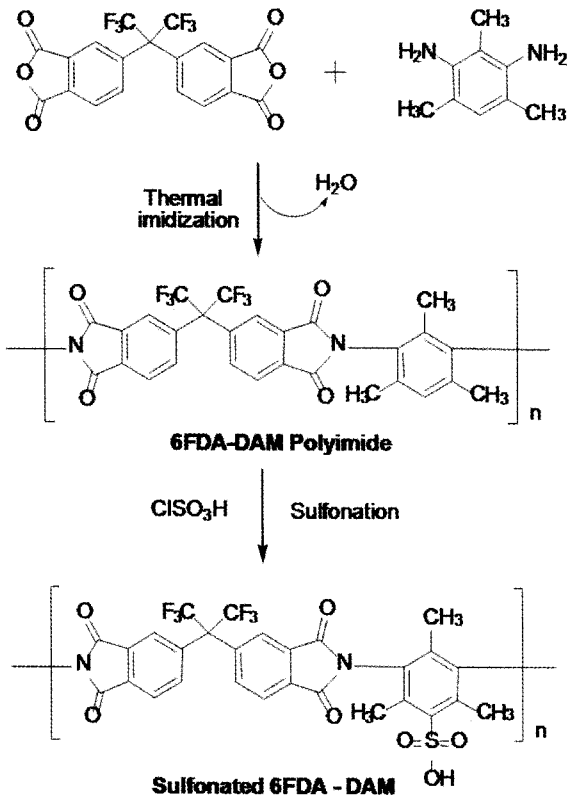


Fig. 2. Reaction mechanism of sulfonated polyimide.

는 감압 하에서 승화에 의해 정제한 후 사용하였다. 용매는 Aldrich사의 N-Methylpyrrolidinone (NMP)을 구입하여 분자체로 건조된 후 사용하였다. Carbon tetrachloride ( $CCl_4$ )와 chlorosulfonic acid ( $ClSO_3H$ )은 설폰화된 폴리이미드를 합성하기 위해 사용되었다.

2.2. 설폰화된 폴리이미드의 합성

이번 연구에서 폴리이미드를 설폰화하는 합성에는 두 가지 단계를 수행하였다. 첫 번째 단계에서는 DAM을 질소 대기 하에 NMP에 용해시킨 후, 정제된 6FDA를 DAM 용액에 조금씩 첨가하였다. 그 후, 혼합 반응은 점성이 있는 poly(amic acid) (PAA)용액을 만들기 위하여 질소대기 하에 상온에서 교반하였다. 제조된 PAA용액은 Gardner knife를 이용하여 유리에 도포한 다음 이미드화하기 위하여  $60^{\circ}C$ 에서 1시간,  $150^{\circ}C$ 에서 1시간,  $200^{\circ}C$ 에서 1시간,  $250^{\circ}C$ 에서 30분 동안 강제 순환 오븐에서 건조시켜 Sample PI 막을 제조하였다.

두 번째 단계에서는 위에 제조한 두께  $15\sim 20\ \mu m$ 의 폴리이미드 막을 투과 셀의 면적인  $13.8\ cm^2$ 로 절단하여  $CCl_4$ 에 점진적으로 첨가한 후,  $ClSO_3H$ 의 양을  $CCl_4$

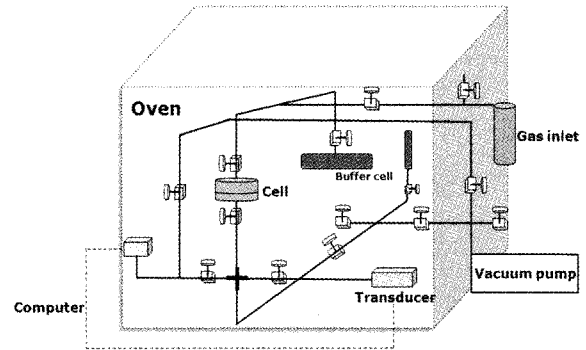


Fig. 3. Gas permeation apparatus used in this study.

용액에 더해 주면서 교반하여 폴리이미드에 설폰산기를 도입하였다. 설폰화된 6FDA계 폴리이미드의 반응모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.3. TGA (Thermogravimetric Analysis)

열분석은 TA Instrument 2950 열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer)로 측정하였다.

시료는 20 mg 정도 사용하였으며 공기 중 실온에서  $800^{\circ}C$ 까지  $10^{\circ}C/min$  속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

2.4. 기체투과 실험

설폰화된 6FDA 폴리이미드 막의 기체 투과 특성은 단일 기체 투과를 통해 확인하였으며 투과도를 측정하기 위해 시간 지연법 기체투과 장치를 이용하였다[17,18].

본 실험에서 사용한 기체투과 장치는 제작하여 사용하였으며, 투과도 장치의 개요도는 Fig. 3에 나타내었다.

투과도와 선택도를 측정하기 위하여 막 면적이  $13.8\ cm^2$ 의 시료막을 준비하여 투과 셀 사이에 고정시킨 후 셀의 상부와 하부를 24시간 이상 진공펌프를 가동하여 진공( $10^{-5}$  Torr 이하) 상태를 확인 후 실험하였다. 모든 밸브를 닫은 후에 진공펌프의 가동을 중지하고 투과시킬 기체( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ )를 투과 셀의 바로 상부까지  $760\ mmHg$  (1기압)이 되도록 충전시킨다. 그 이후에, 투과 셀 상부의 밸브를 열어주면 투과 셀의 상부와 하부의 압력차로 투과가 진행된다. 막을 통과한 기체의 양을 측정하기 위해서 압력 transducer와 디지털신호 조절 시스템은 MKS사의 baratron type 146을 사용하였다. transducer에서 나온 신호들은 RS 232 port를 통해 컴퓨터로 입력되는 interfacing communication기법을 이용하였다.

일반적으로 얻어지는 data를 Fig. 4에 나타내었다. 대

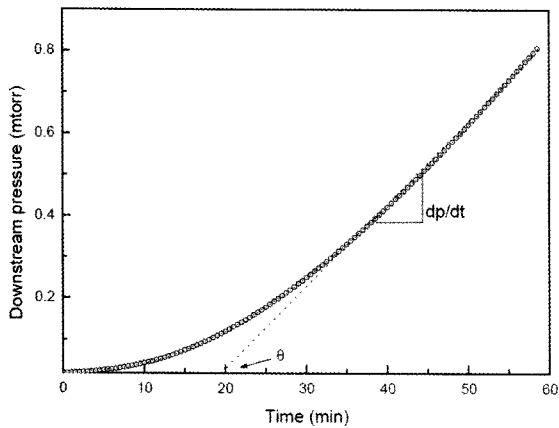


Fig. 4. General results obtained from closed-volume permeation experiments.

부분의 경우에 투과곡선은 일정한 시간이 지나면 직선에 접근한다. 대부분의 유용한 전달 파라미터는 이 곡선의 점근선(직선)의 기울기(정상상태의 투과비율) 및 시간 축에 대한 점근선의 절편값(Time-lag,  $\theta$ )으로부터 얻어진다.

시간에 따른 하부(downstream) 압력변화 그래프의 기울기는 다음의 식 (1)로부터 산출되었다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left( \frac{VT_0L}{P_0T\Delta PA} \right) \quad (1)$$

여기서, 투과도 P (Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )는 다음과 같다. 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율(dp/dt), 하부의 볼륨(V,  $\text{cm}^3$ ), 막 두께(L, cm), 공급된 기체의 압력과 투과 축의 압력차( $\Delta P$ , cmHg), 측정온도(T, K), 막의 유효단면적(A,  $\text{cm}^2$ ), 표준압력( $P_0$ )과 온도( $T_0$ )로써 각각 나타내어진다. A와 B 성분에 대한 이상적인 분리 계수( $\alpha A/B = PA/PB$ )는 각 성분의 투과도 비로써 정의된다. 모든 실험은 25°C에서 수행하였으며, 투과 결과의 오차는 3% 이내로 실험하였다. 투과 셀은 millipore사의 평판형 기체투과 셀을 사용하였으며, 투과 셀의 단면은 Fig. 5에 나타내었다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1. 설폰화된 6FDA계 폴리이미드의 열적 안정성

Fig. 6는 폴리이미드와 설폰화된 6FDA계 폴리이미드의 열적 안정성을 나타낸다. 설폰화된 폴리이미드의 무게 손실은 300~350°C의 온도범위에서 대략 5%의 무게 손실을 보였으며, 500°C 이후에 급격한 무게 손실을 나타내고 있다. 첫 번째 무게 손실은 막 내에 존재하는 수분의 증발과 함께 설폰산기(-SO<sub>3</sub>H) 결합의 파괴로 나타났으며, 500°C 이후의 2차 무게 손실은 설폰화된 6FDA계 폴리이미드 막의 주 사슬의 분해로 인한 것으로 사료된다[19].

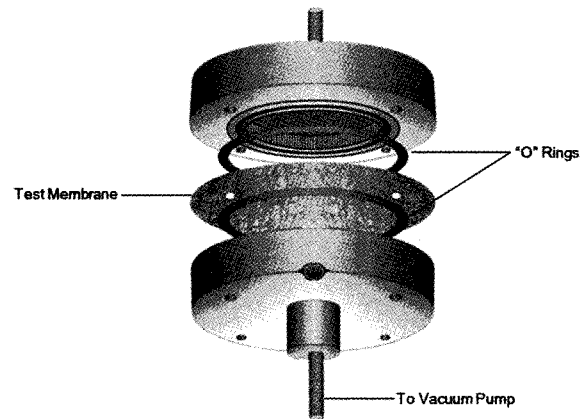


Fig. 5. The sectional view of permeation cell used in this study.

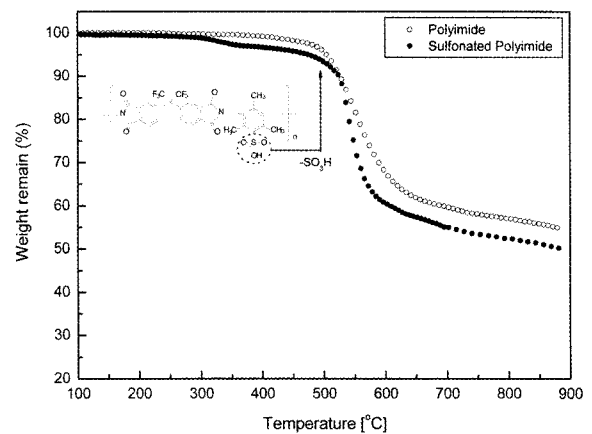


Fig. 6. TGA curves of sulfonated 6FDA-based polyimide and non-sulfonated polyimide.

이러한 결과는 기존의 폴리이미드 뛰어난 열적 안정성과 비교하여 크게 뒤떨어지지 않음을 나타내며, 설폰산기가 도입된 6FDA계 폴리이미드 막이 고온의 작동 환경에서도 열에 대한 안정성이 뛰어나다는 것을 나타낸다.

#### 3.2. 기체투과 실험

설폰화 반응시간에 따른 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 기체에 대한 투과도와 질소기체에 대한 선택도를 Fig. 7에 나타내었으

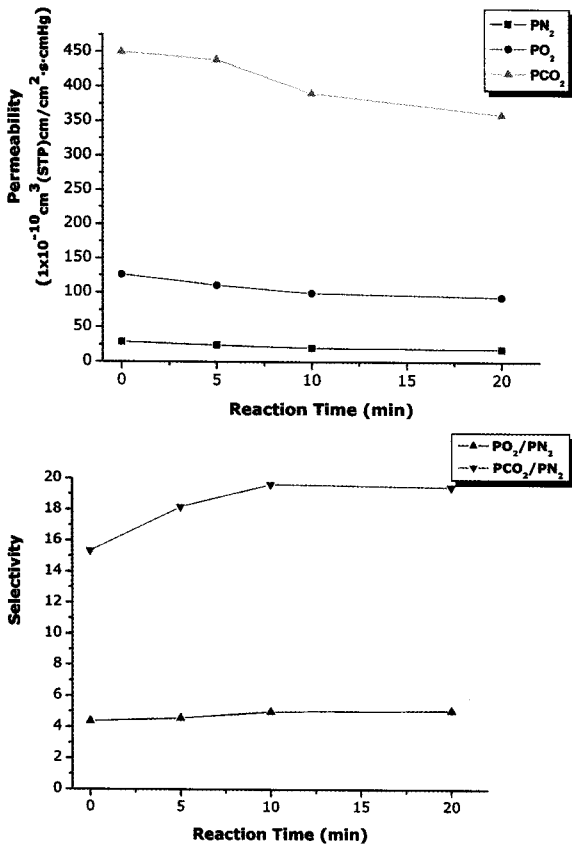


Fig. 7. Effect of reaction times on permeabilities and selectivities for polyimide membranes.

며, 확산도와 확산선택도를 Fig. 8에, 용해도와 용해선택도를 Fig. 9에 나타내었다. 설폰화된 폴리이미드막과 폴리이미드 막에 대하여 이산화탄소, 산소 그리고 질소를 투과하여 확산도와 용해도를 측정된 결과 N<sub>2</sub> 기체에 대한 확산도는 설폰화 반응을 하지 않았을 때의 확산도 11.21 ( $1 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s)에서 설폰화 반응이 20분이 경과하였을 때의 확산도인 8.82 ( $1 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s) 까지 약 21%의 감소를 나타내었으며, O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 역시 각각 14%와 9%의 확산도의 감소를 나타내었다. 마찬가지로 N<sub>2</sub> 기체에 대한 용해도는 설폰화 반응을 하지 않았을 때의 용해도 26.47 ( $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>·cmHg)에서 설폰화 반응이 20분 진행되었을 때의 용해도인 19.61 ( $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>·cmHg)까지 26%의 감소를 나타내었으며, O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 역시 각각 13%와 12%의 용해도의 감소를 나타내었다.

감소된 확산도와 용해도의 결과들로 인하여 막의 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 기체에 대한 투과도는 설폰화 반응이 20분 동안 경과됨에 따라 각각 36%, 26%, 20%의 감소를 확인

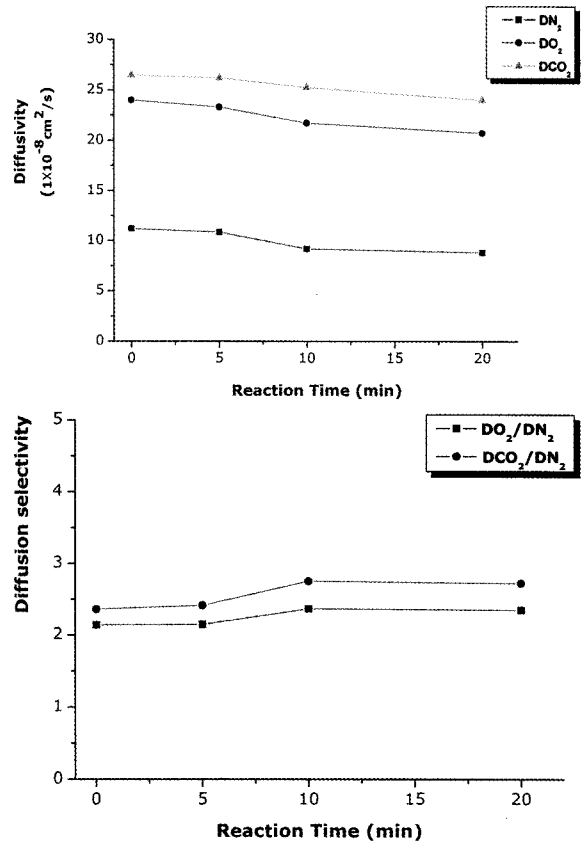


Fig. 8. Effect of reaction times on diffusion coefficients and diffusion selectivities for polyimide membranes.

할 수 있었다.

반면에 확산선택도와 용해선택도는 설폰화 시간이 지남에 따라 모두 증가하였다. 설폰화 반응전의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 확산선택도는 2.36에서 20분의 설폰화 반응시간 후의 확산선택도는 2.72로 15%가 증가하였으며, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 확산선택도는 10%의 증가를 나타내었다. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>에 대한 용해선택도는 각각 18%와 17%의 증가를 나타내었다. 설폰산기가 도입된 폴리이미드 막의 투과도는 정전기적인 가교와 자유부피의 감소로 야기된 고분자 사슬 간의 결합 때문에 폴리이미드 막의 투과도보다 더 낮았다. 이러한 결과들로 인하여 설폰화 반응시간이 20분일 때 막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도는 15.62에서 19.46으로 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도 4.39에서 5.08로 각각 25%와 16%의 증가를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 6FDA계 폴리이미드(polyimide)막을

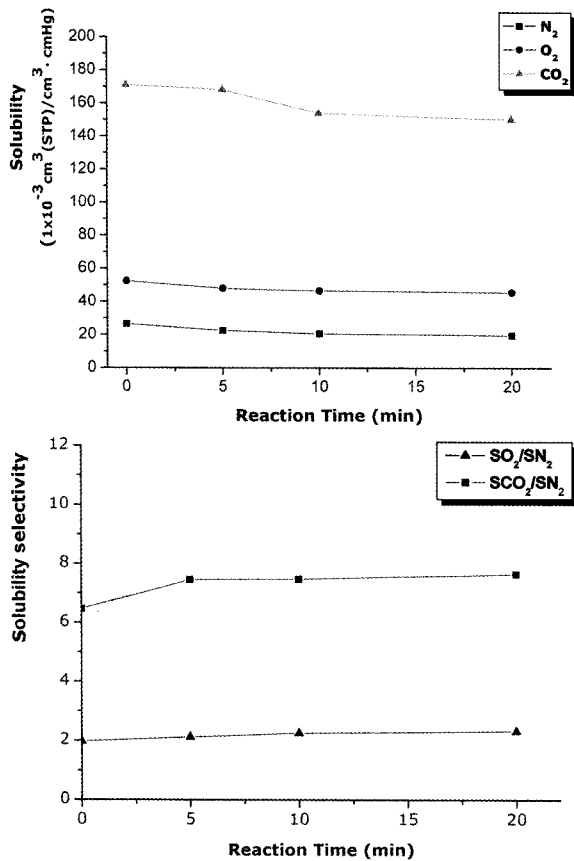


Fig. 9. Effect of reaction times on solubility coefficients and solubility selectivities for polyimide membranes.

설폰화 반응을 통하여 반응시간에 따른 기체 투과거동을 관찰하였다. 또한 막에 도입된 술폰산기의 영향으로 폴리이미드막의 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 투과 선택도 특성을 향상 시키고자 하였다.

설폰화된 6FDA계 폴리이미드의 열적 안정성을 기존의 폴리이미드와 비교하기 위하여 TGA로 확인한 결과 설폰산기가 도입된 막은 300°C 부근에서 약 5%의 무게 손실을 나타내었으며, 2차 손실은 500°C에서 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 열적 안정성 결과는 기체 분리막이 요구하는 고온의 공정 환경에 적합이 가능하다는 것을 나타낸다.

설폰화된 6FDA계 폴리이미드 막의 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>에 대한 기체 투과 실험에서 설폰화 시간이 20분이 지났을 때 기체의 투과도는 각각 26%, 36%, 20%로 모두 낮아졌으며, 반대로 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도는 15.62에서 19.46으로 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 선택도는 4.39에서 5.08로 각각 25%와 16%로 증가하였다. 기체의 투과도는 확산도와 용해도에 의해 결정되기 때문에 실험한 모든 기체에 대한 확

산도와 용해도를 확인한 결과 기체의 확산도와 용해도는 설폰화 반응시간이 지남에 따라 모두 낮아졌으며, 반대로 확산선택도와 용해선택도는 증가하는 것을 확인 하였다. 이러한 결과는 bulky한 설폰산기 그룹의 도입이 막내의 자유부피(free volume)를 감소시키는 결과로 이어져 고분자 사슬간의 상호작용의 결과로 이어지는 것을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 논문은 에너지기술평가원(KETEP)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", McGraw-Hill Co., New Work, 287 (2000).
2. J. H. Kim, S. K. Hong, and S. J. Park, "Predictive Thermodynamic Model for Gas Permeability of Gas Separation Membrane", *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 6, 619 (2007).
3. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers (1991).
4. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
5. Y. G. Park and Y. M. Lee, "Reviews on Gas Separation Membrane Process", *Membrane Journal*, **6(2)**, 59 (1996).
6. W. J. Schell, "Commercial applications for gas permeation membrane systems", *J. Membr. Sci.*, **22**, 217 (1985).
7. S. A. Stern, "Polymers for Gas Separations: The Next Decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
8. M. Langsam and W. F. Burgoyne, "Effect of diamine monomer structure on the gas permeability of polyimides. I. Bridged diamines", *J. Polym. Sci.*, **31**, 9091 (1993).
9. H. Y. Ha, S. W. Nam, and S. A. Hong, "Fabrication and Application of Inorganic Membranes", *Membrane Journal*, **9(2)**, 63 (1999).
10. C. Fuhrman, M. Nutt, K. Vichtovonga, and M. R. Coleman, "Effect of thermal hysteresis on the gas

- permeation properties of 6FDA-based polyimides”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1174 (2004).
11. K. Tanaka, Y. Osada, H. Kita, and K. I. Okamoto, “Gas permeability and perm-selectivity of polyimides with large aromatic rings”, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1907 (1995).
  12. T. H. Kim, W. J. Koros, C. R. Husk, and K. C. O’Brien, “Relationship Between Gas Separation. Properties and Chemical Structures in a Series of Aromatic Polyamides”, *J. Membr. Sci.*, **37**, 45 (1988).
  13. S. A. Sreem, Y. Mi, and M. Yamamoto, “Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures”, *J. Polymer Sci., Pt B*, **27**, 1887 (1989).
  14. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, and K. Okamoto, “Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and nonfluorinated polyimides”, *Polymer* **33**, 585 (1992).
  15. A. Shimazu, T. Miyazaki, T. Matsushita, M. Maeda, and K. Ikeda, “Relationships Between Chemical Structures and Solubility, Diffusivity, and Permselectivity of 1,3-Butadiene and n-Butane in 6FDA-Based Polyimides”, *J. Polymer Sci., Pt B*, **37**, 2941 (1999).
  16. S. H. Yeom, Y. S. Chung, W. T. Lee, S. I. Kim, and J. H. Kim, “Preparation and Gas Permeation Properties of Polyimide-Silica Hybrid Membranes”, *Membrane Journal*, **11(3)**, 116 (2001).
  17. Y. B. Lee, H. B. Park, J. K. Shim, and Y. M. Lee, “Synthesis and Characterization of Polyamide-imide-Branched Siloxane and Its Gas-Separation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 965 (1999).
  18. R. M. Barrer, “Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers”, *Trans Faraday Soc.*, **35**, 628 (1939).
  19. W. Jang, D. Kim, S. Choi, YG Shul, and H. Han, “Synthesis and characterization of sulfonated polyimides containing aliphatic linkages in the main chain”, *Polym. Int.*, **55**, 1236 (2006).