

Polyamic Acid막의 Imide화가 산소, 질소투과에 미치는 영향

김 남 일* · 홍 치 선** · 조 한 석*** · 남 세 종

인하대학교 화학공학과

*(주)SKC 기술연구소

** (주)동진화성 기술연구소

*** (주)옥시 기술연구소

(1993년 3월 23일 접수, 1993년 6월 17일 채택)

Effects of Imidisation for Poly(Amic Acid) Films on Gas Transport

Namil Kim,* Chisun Hong,** Hansuk Cho,*** and Sejong Nam

Department of Chemical Engineering, Inha University,

253 Yonghyen-Dong, Incheon, Korea

*R & D Center, SKC,

**R & D Center, Dongjin Chem. Co.,

***R & D Center, Oxy Co.

(Received March 23, 1993, Accepted June 17, 1993)

요 약 : BTDA-BAPP, DSDA-BAPP, BTDA-4,4'-ODA의 폴리아믹산(PAA)으로 막을 주조하고 부분이미드화하여 산소와 질소의 투과특성을 조사하였다. 가열이미드화로 이미드화가 증가할수록 투과속도는 초기에 증가하여 최고점을 나타내고 감소하였다. 가열이미드화할 때 초기에는 PAA 수소결합의 소실로 기체투과가 증가하나 이미드화가 증가하면 치밀화로 인하여 기체투과 감소효과가 커지는 것으로 추정되었다. BTDA-BAPP, DSDA-BAPP, BTDA-4,4'-ODA는 각각 이미드화율 37%, 47%, 55% 일때 최고투과계수 8.3, 0.3, 0.8 barrer을 나타내었다. 그러나 투과선택도는 이미드화와 무관하게 거의 일정하였다.

Abstract: The polyamic acid (PAA) based on 3,3', 4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)-3,3', 4,4'-dipheylsulfonetetracarboxylic dianhydride(BAPP), 2,2-bis(4-[4-aminophenoxy]phenyl) propane(DSDA)-3,3', 4,4'-dipheylsulfonetetracarboxylic dianhydride(BAPP), and 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)-4,4'-oxydianiline(4,4'-ODA) was synthesised. The casted PAA films were partially imidised and the permeation properties of these PAA films for O₂ and N₂ were investigated according to the degree of imidisation. When the degree of imidisation was increased by curing, the permeabilities of the PAA films were increased for a while and then decreased. These results show that the increase of gas permeation by the disappearance of strong hydrogen bond is larger than the decrease of gas permeation by the dense effect. The decrease of hydrogen bond between molecular chains of PAA suddenly increases the vibration of the chain to make holes but the compaction in polymer chain gradually decreases the gas permeation. The largest values of permeability of BTDA-BAPP, DSDA-BAPP and BTDA-4,4'-ODA film was 8.3, 0.3 and

0.8 barrer respectively, and the imidisation content corresponding to the values of the largest permeability was 37, 47 and 55% each. But the permselectivities of the PAA films were not changed by the variation of the degree of imidisation.

1. 서 론

방향족 polyimide(PI)막은 기계적 강도, 화학적 특성이 우수하고 내열온도가 높으며 여러 혼합기체에 대한 투과선택도가 크며, 비교적 큰 투과계수를 가지고 있어서 기체분리막으로 주목을 받고 있다. 따라서 여러 가지 방향족 dianhydride와 diamine으로부터 PI막을 합성하여 기체분리막으로 검토되었고[1-4] 최근까지 PI의 화학적 구조와 기체투과특성의 관계를 밝히려는 많은 연구[5-24]가 진행되었다. 또한 PI막을 제조할 때 polyamic acid(PAA)의 주조와 열이미드화 과정에 따른 투과특성에 미치는 영향에 대한 연구[17, 21]도 진행되고 있다.

이 연구의 목적은 방향족 PAA막의 이미드화가 기체투과 특성에 미치는 영향을 밝히기 위하여 이루어졌다. 여기서 BTDA-BAPP, DSDA-BAPP와 BTDA-4,4'-ODA막에 있어서 이미드화를 변화시켰을 때 O_2 , N_2 에 대한 투과계수와 확산계수를 온도와 압력을 변화시키면서 측정하여 고찰하였다.

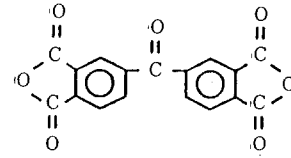
2. 실험

2.1. 시 약

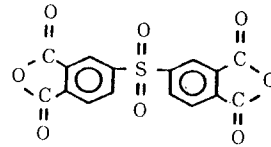
본 연구에 사용한 dianhydride BTDA, DSDA와 diamine BAPP, 4,4'-ODA는 CHRISKEV Co., Inc.의 시약제품을 정제하지 않고 70°C, 감압하에서 충분히 건조하여 사용하였으며 이들 단량체의 구조식은 Fig. 1과 같다. 용매 N,N-dimethyl acetamide(DMAc)는 Aldrich Chem. Co.의 제품으로 HPLC용을 사용하였다.

2.2. PAA의 합성

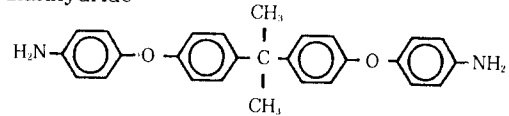
PI의 합성 방법은 여러 가지가 알려져 있으나 본 연구에서는 가장 일반적인 방법으로 알려져 있는 방법을 채택하였다[25]. 건조된 diamine 단량체를 질소분위기하에서 극성용매 DMAc에 완전 용해한 다음 건조된 dianhydride분말을 서서히 가하여 약 24시간 교반하여 PAA용액으로 합성한다. 이때 농도는 PAA의 질량농도는 15%가 되도록 하였다. 이 PAA용액에서 저분자물을 제거하기 위하여 비용매인 증류



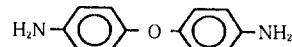
BTDA 3,3', 4,4' - benzophenone tetracarboxylic dianhydride



DSDA 3,3', 4,4' - diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride



BAPP 2,2-bis(4-[4-aminophenoxy]phenyl)propane



4,4'-ODA 4,4' - oxydianiline

Fig. 1. Monomers used in this study.

수중에 넣어 PAA를 침전시키고 여과 세척한 다음 40°C에서 진공건조하여 진공데시케이터에 보관하였다.

2.3. PAA막 주조와 부분 이미드화

PAA분말을 다시 25°C DMAc에 교반용해하여 8~10% 용액을 만들어 알루미늄테이프를 테두리를 두른 수평 유리판에 적당량을 일정하게 도포하고 60°C에서 5~6시간 건조하여 용매를 증발시켜 PAA막을 제조하였다.

이때 용액의 양을 조절하여 막의 두께는 20 μ 가 되도록 하였다. PAA막은 열이미드화할 때 붙어 있는 유리판과 열팽창의 차이 때문에 발생할 수 있는 막의 손상을 방지하기 위하여 PAA막 주조 유리판을 증류수에 담가서 PAA막을 떼내어 수분을 건조하여 보관하였다. 이렇게 제조된 PAA막의 부분 이미드화는 PAA막을 진공(<10⁻²mmHg)에서 150°C, 200°C, 250°C, 300°C에서 여러 가지 시간대로(1~5시간)

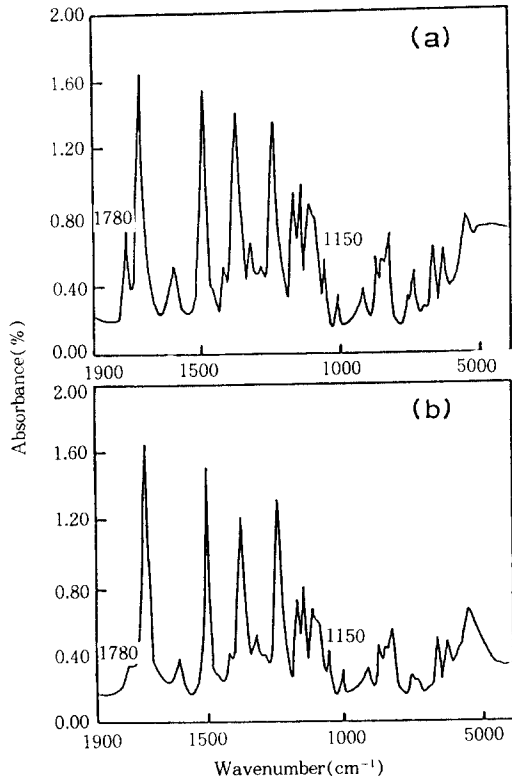


Fig. 2. IR spectra of DSDA-BAPP (a) polyimide, (b) polyamic acid.

가열하여 부분 이미드화된 각종 막을 제조하였다. 방향족 단량체 dianhydride와 diamine으로부터 PI가 생성되는 반응을 구조식으로 표시하면 Fig. 2와 같다. 부분적으로 이미드화된 PI막의 이미드함량의 결정 방법은 DSC(Differential Scanning Calorimetry), TGA(Thermogravimetric Analyzer), IR(Infrared Spectroscopy)방법이 있으나[26] 본 실험에서는 가장 일반적이고 편리한 IR에 의한 band ratio method [27, 28]를 취하였다. BTDA-BAPP와 BTDA-4,4'-ODA는 이미드 특성 피크로 1780cm⁻¹를 취하고 내부 표준 피크로서는 1015cm⁻¹를 취하였으며 BTDA-BAPP에 있어서는 내부표준피크로 sulfone 피크인 1150cm⁻¹을 취하였다. 그 예는 Fig. 3과 같다. 본 연구에 사용한 IR은 Perkin-Elmer사 제품을 사용하였다. 상이하게 이미드화된 PAA막의 비중은 25℃에서 벤젠-사염화탄소 혼합용액의 부상법으로 측정하였다. 각종 PI막의 유리전이온도 T_g는 3700 professional computer가 장착된 differential scanning

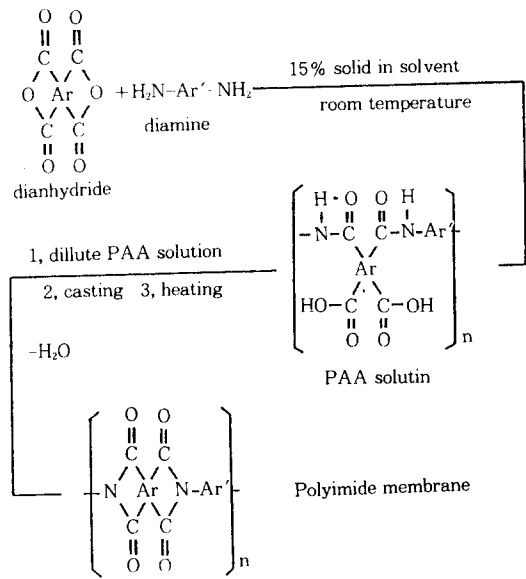


Fig. 3. The synthesis of aromatic polyimide.

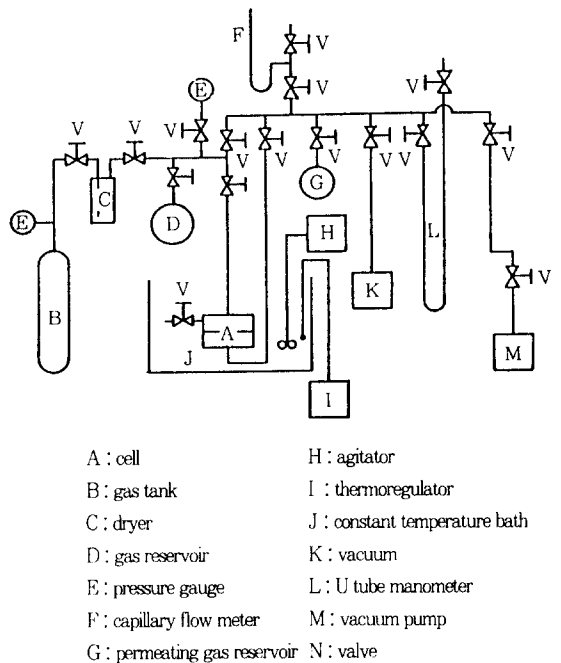


Fig. 4. Schematic diagram of the gas permeation apparatus.

calorimetry(DSC) [Perkin-Elmer DSC-7]을 사용하였으며 시료는 10~12mg을 취하였고 N₂기류하에서 승온온도 20℃/min으로 하여 측정하였다.

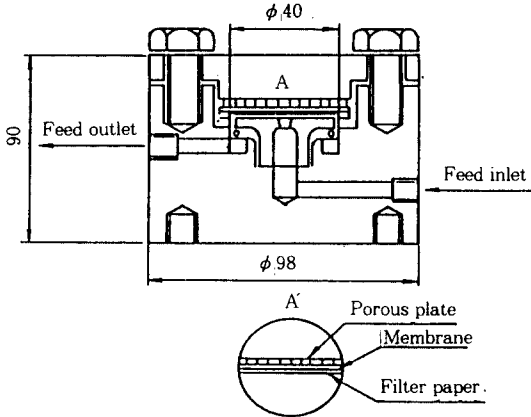


Fig. 5. Schematic diagram of permeable cell.

2. 4. 기체투과계수의 측정

투과계수는 다음의 식으로 정의된다.

$$P = \frac{J}{(p_h - p_l) / \delta} \quad (1)$$

여기에서 J 를 측정하기 위한 실험 장치는 Fig. 4의 개략도와 같다. 이 실험장치를 이용하여 정상 상태에서 투과 cell(Fig. 5)을 투과하여 나오는 기체를 모세관 유량계로 측정하여 다음 식으로 계산한다.

$$J = \frac{\pi d^2}{4A} \left[\frac{273.15 P_b}{76 T} \right] \left[\frac{dh}{dt} \right] \quad (2)$$

이 식을 (1)에 대입하면 투과계수 P 는

$$P = \frac{J \delta}{\Delta P} = \left[\frac{\pi d^2 h}{4} \right] \left[\frac{P_b}{76} \right] \left[\frac{273.15}{T} \right] \left[\frac{\delta}{A t \Delta P} \right] \quad (3)$$

로 계산될 수 있다.

측정 실험은 Fig. 4의 투과 cell에 측정하려는 막을 끼워 넣고 Fig. 4 장치에서 일정압력, 일정온도에서 투과되어 나오는 기체의 양을 모세관 유량계로 측정하였다. 즉, 시간 t 사이에 모세관 기포의 이동거리 h 를 측정하여 식 (3)에 대입하여 P 를 구한다.

2. 5. 확산계수의 측정

비정상상태에서 막내의 기체의 이동을 나타내는 Ficks의 제2확산법칙

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

의 해로부터 $t = \infty$ 에서 정상상태 기체투과용적 q 는

$$q = \frac{D C_1}{\delta} \left[t - \frac{\delta}{6D} \right] \quad (5)$$

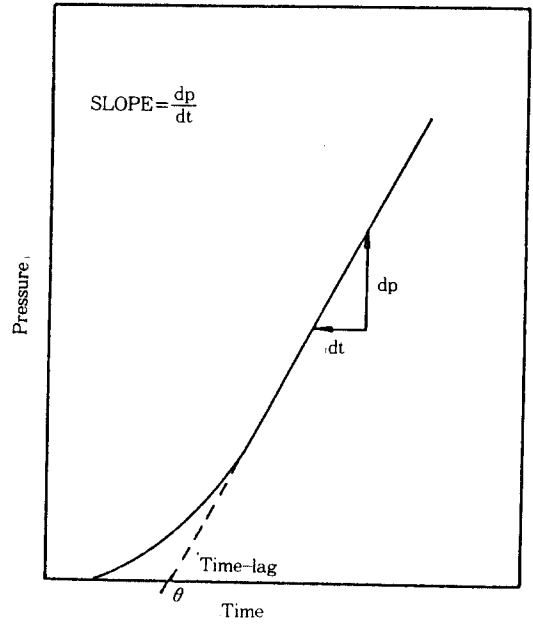


Fig. 6. A typical pressure v. s. time plot observed during gas permeation.

이며 q 는 투과 기체의 표준상태하의 용적으로 이는 저압측 투과기체 용기의 압력에 비례하므로 시간에 따른 저압 투과측용기의 압력관계 도표로부터 저압측 압력이 zero일때(즉, $q=0$) 시간을 구하면 이것이 시간지연(time lag) θ 이다. 이 관계를 Fig. 6에 표시하였다.

따라서 식 (5)에서 $q=0$ 으로하면 확산계수 D 는

$$D = \frac{\delta^2}{6\theta} \quad (6)$$

로 구할 수 있다[29]. 시간지연 θ 의 측정방법은 고진공법과 저진공법이 있으나 본 실험에서는 저진공법을 택하였다. Fig. 4에서 기체저장 용기로부터 투과 cell과 투과기체 용기에 이르는 전계통을 진공으로 하고 기체저장 용기에 일정압력으로 기체를 저장하였다가 투과 cell을 통하여 나오는 기체로 인한 압력 변화를 시간에 따라 측정하여 이것으로부터 Fig. 6를 작도하였으며 시간지연(θ)을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. PAA막의 이미드화

온도를 일정하게 하고 열이미드화(curing) 시간을

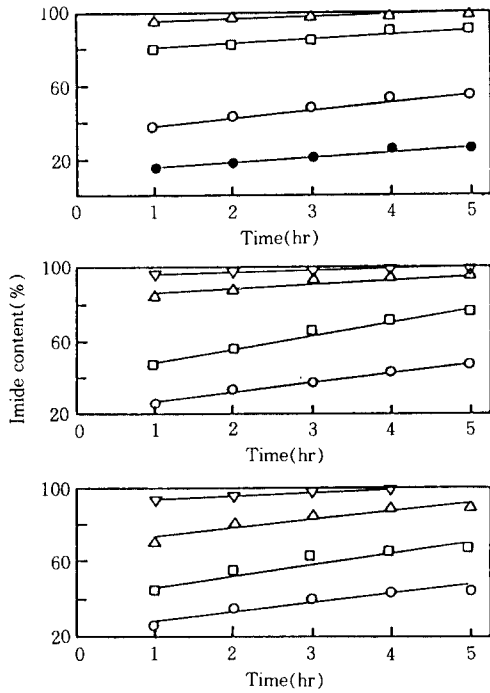


Fig. 7. The degree of imidisation of the PAA film as a function of curing temperature and time.
 (a): BTDA-BAPP, (b): DSDA-BAPP,
 (c): BTDA-4,4'-ODA
 (●: 100°C, ○: 150°C, □: 200°C, △: 250°C, ▽: 300°C).

변화하여 이미드화율(imide content)을 조사한 결과 Fig. 7과 같다. 200°C에서 1시간 가열한 결과에 의하면 BTDA-BAPP는 80%, DSDA-BAPP는 47%, 그리고 BTDA-4,4'-ODA는 46% 이미드화 되었다. 200°C에서 5시간 가열하면 BTDA-BAPP는 88%, DSDA-BAPP는 75%, BTDA-4,4'-ODA는 65% 이미드화 되었다. 이것으로 미루어 보아 이미드화가 되기 쉬운 순서는 BTDA-BAPP, DSDA-BAPP, BTDA-4,4'-ODA 순이고 사슬의 유연성이 커질수록 이미드화는 용이하게 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 3가지 모두 300°C에서 3.5시간 이상 curing하면 이미드화는 100%로 진행되었다.

3.2. 이미드화와 밀도

혼합용액부상법으로 이미드화와 밀도를 측정하여 Fig. 8과 같은 결과를 얻었다. 3가지 모두 밀도가 증가함을 볼 수 있었으며 BTDA-BAPP와 BTDA-4,4'

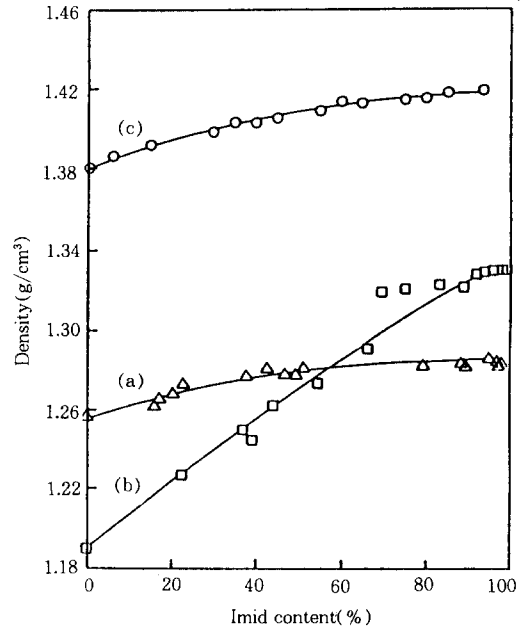


Fig. 8. Density of various imidised PAA films v.s. the degree of imidisation.
 (a): BTDA-BAPP, (b): DSDA-BAPP,
 (c): BTDA-4,4'-ODA

-ODA의 밀도 변화는 0.02~0.03 정도이나 DSDA-BAPP는 0.12의 변화를 볼 수 있었다. 이로써 이미드화 할 때 고분자쇄 간격이 밀접하여지는 것을 알 수 있으며, 특히 DSDA-BAPP가 가장 큰 분자간격의 고밀화가 일어나는 것을 알 수 있다.

3.3. 유리전이온도

DSC thermogram에 의하여 측정된 유리전이온도(T_g)는 BTDA-BAPP에 있어서 $T_g=258^\circ\text{C}$, DSDA-BAPP에 있어서 $T_g=262^\circ\text{C}$ 이고 BTDA-4,4'-ODA에 있어서 $T_g=279^\circ\text{C}$ 이었다. 이는 이미드함량의 증가에 따라 제일 큰 밀도변화를 보여 주었던 DSDA-BAPP가 가장 작은 T_g 값을 갖는 것을 알 수 있다.

3.4. 기체투과 측정

산소와 질소의 고압측 압력은 2 atm으로 하고 35°C에서 기체투과량을 측정하였다. 그 한 측정예를 시간에 따라 작도하면 Fig. 9와 같다. 여기서 기울기 dQ/dt 를 다음식

$$P = (1/A) [1/(p_0 - p_1)] (\delta) (dQ/dt) \quad (7)$$

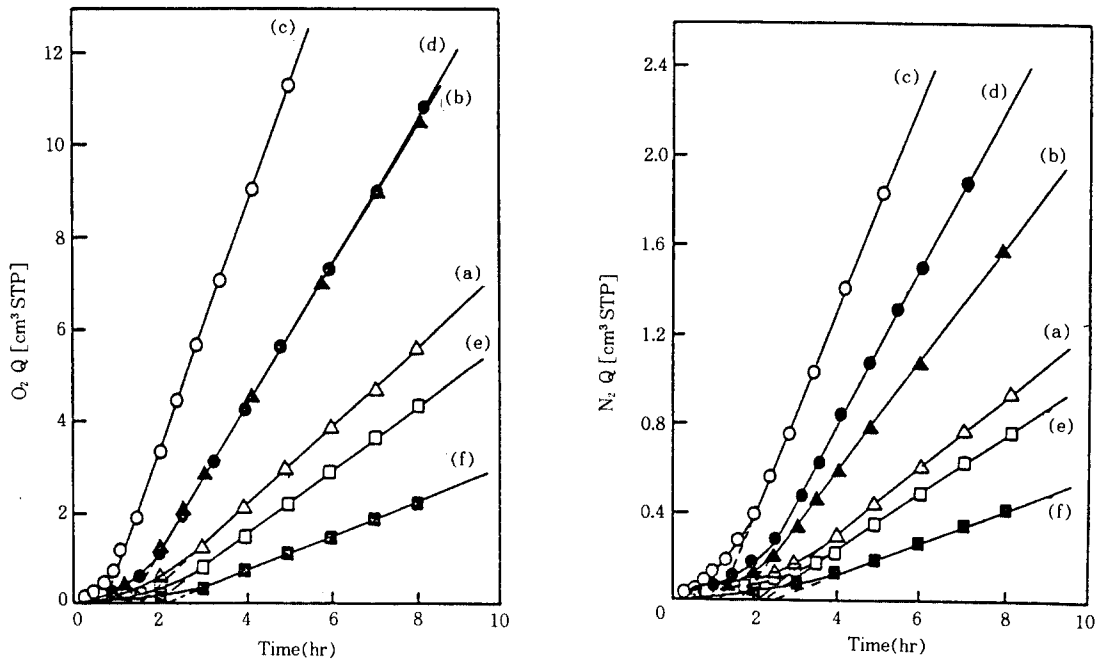


Fig. 9. An example of permeated gas volume v.s. time plot at 35°C and 2 atm. (a): PAA film, (b): 16% imide film, (c): 36.3% imide film, (d): 79.8% imide film, (e): 95% imide film, (f): PI film.

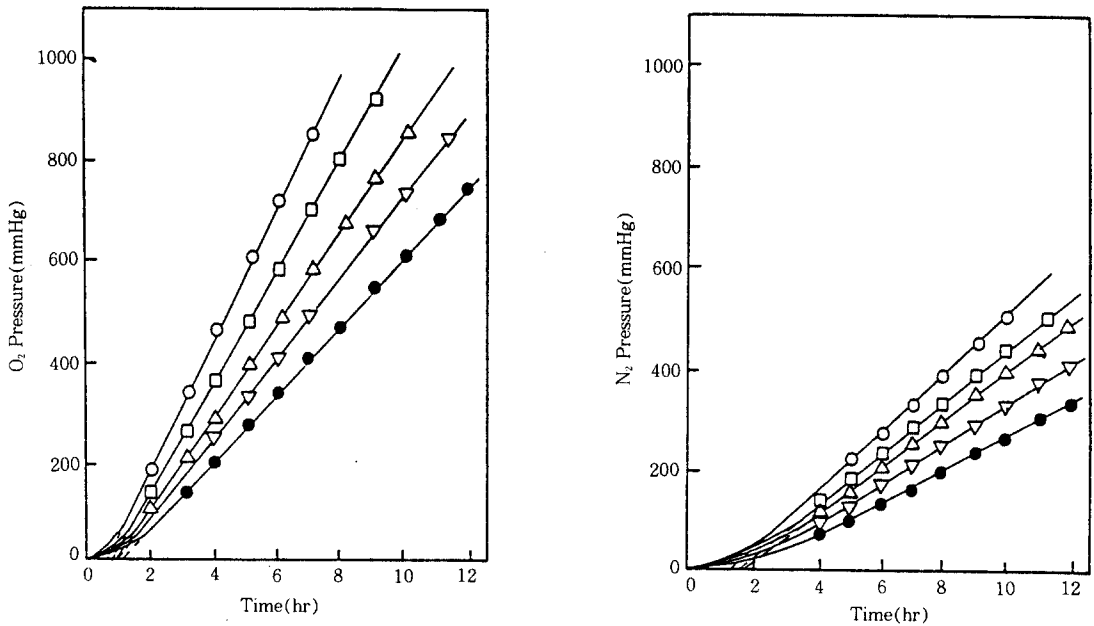


Fig. 10. A example of permeated gas pressure v.s. time plot for BTDA-4,4'-ODA film at 25°C and 2 atm. (imide content%: ○: 28.5, □: 35.7, △: 38.3, ▽: 42.5, ●: 43.3)

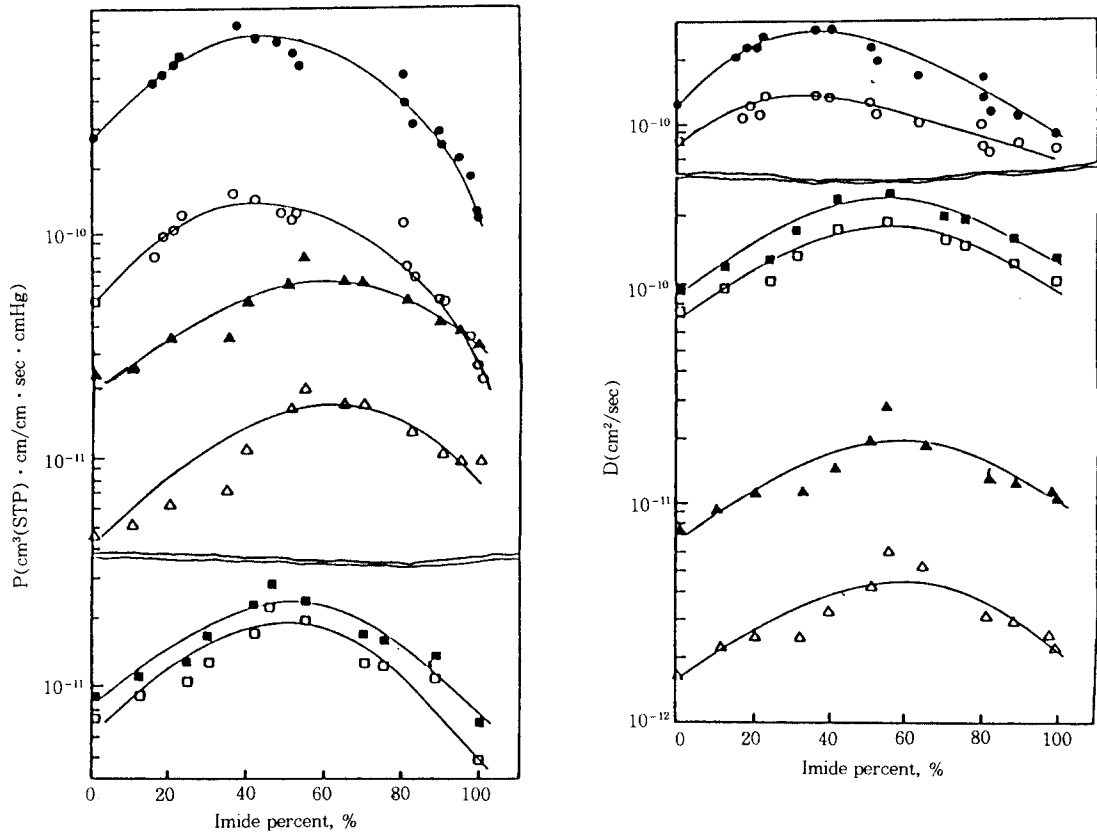


Fig. 11. Permeability coefficients of various imidised polyamic acid (PAA) film at 35°C, and 2 atm(upside pressure).

- O₂ ● N₂O ○ for BTDA-BAPP film.
- O₂ ▲ N₂O △ for BTDA-4,4'-ODA film.
- O₂ ■ N₂O □ for DSDA-BAPP film.

에 대입하여 평균투과계수를 구하였다. 물론 식 (3)에 의하여 구하고 평균하여도 같은 값을 얻을 수 있다. 또한 초기 저압측을 1×10^{-2} mmHg로하여 압력 변화를 측정된 경우를 Fig. 10과 같이 작도하고 기울기 dp/dt 를 구하여 식

$$P = (1/A)(273(V/76T))(1/p_h)(\delta)(dp/dt) \quad (8)$$

로 평균투과계수를 구하였다. Fig. 9와 Fig. 10으로부터 시간축과 만나는 점으로부터 시간지연 θ 를 구하였다. 이들 결과들을 일괄하여 Table 1에 나타내었다. 이들 결과로부터 세 고분자에 대하여 투과계수와 이미드화율과의 관계를 작도하면 Fig. 11과 같다. 이들 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 이미드화가 진행되면 투과계수와 확산계수는 증가하다가 다시 감소하

는 것을 볼 수 있다. 이 그림들로부터 투과계수 P 의 최고값을 나타내는 이미드화율과 P 의 값 그리고 폴리에미드의 P 값을 구하고 T_g 를 대비하면 Table 2와 같다.

PAA film을 이미드화하면 PAA의 화학구조

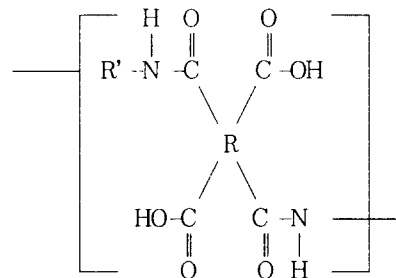


Table 1. Gas Permeation Time-lag and Diffusion Coefficient on Degree of Imidisation for BTDA-BAPP and BTDA-4,4'-ODA film

BTDA-BAPP(a)

imide(%)	time-lag θ (h)		$D \times 10^{10}$ (cm ² /sec)		dQ/dt (cm ³ STD/hr)	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
0	1.47	2.47	1.26	0.75	0.82	0.07
16	1.24	2.24	1.49	0.83	1.50	0.12
36.3	0.71	2.12	2.61	0.87	2.47	0.16
79.8	1.24	1.59	1.49	1.16	1.50	0.25
96.0	1.82	1.65	1.02	1.12	0.68	0.34
100	2.12	1.08	0.87	1.71	0.35	0.46

BTDA-4,4'-ODA(b)

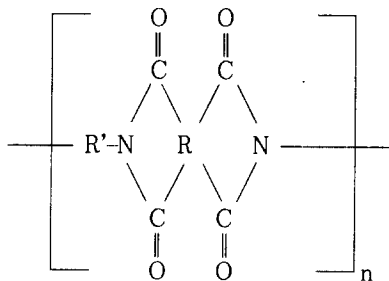
imide(%)	time-lag θ (h)		$D \times 10^{10}$ (cm ² /sec)		dP/dt (mmHg/hr)	
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂
28.5	0.66	2.04	2.81	0.91	125	63
35.7	0.850	1.63	2.18	1.14	115	53
38.5	0.94	1.76	1.97	1.05	90	45
42.5	0.97	1.78	1.91	1.04	85	40
43.3	1.23	1.92	1.51	0.96	65	34

Table 2. Maximum Permeability and PI Content

Polymer	imide (%)	P _{O₂max} barrer	P _{N₂max} barrer	T _g	P _{O₂} of PI barrer
BTDA-BAPP	37	8.3	1.5	258	1.2
BTDA-4,4'-ODA	55	0.8	0.165	279	0.47
DSDA-BAPP	57	0.3	0.26	262	0.07

*1 barrer = 1×10^{-10} cm³(STP)-cm/cm²-sec-cmHg

에 있어서 -OH가 다른 고분자측쇄의 -OH와 수소결합을 하게 될 것이며 가열 탈수하여 이미드화가 진행되면 폴리이미드



의 구조가 되면서 강한 수소결합이 없어서 고분자측쇄의 열 진동에 의한 고분자측쇄 공극의 생성을 용이하

게 한다고 생각된다. 한편 가열이미드화할 때 고밀도화하여 고분자가 치밀하여지기 때문에 밀도가 증가하나 이미드화 초기에는 수소결합의 감소효과가 더욱 크게 나타나는 것으로 볼 수 있다.

각 고분자를 화학구조식으로 비교하여 보면 BTDA-BAPP와 BTDA-4,4'-ODA에 있어서 전자의 아민단량체중에 있는 연결고리 -C(CH₃)₂-의 -CH₃가 불활성이기 때문에 다른 고분자측쇄의 접근을 막아서 공극을 형성하는 것으로 보아지며, BTDA-BAPP와 DSDA-BAPP를 비교하면 dianhydride 단량체 연결고리는 전자의 -CO-가 후자의 -SO₂-에 비하여 더 유연함을 알 수 있다. DSDA-BAPP는 다른 두 고분자에 비하여 밀도 증가가 제일 크고 T_g도 제일 낮아 기체흡수에 있어 Langmuir capacity content C_H가 적으리라는 것을 알 수 있다.

3. 5. 투과선택도

투과선택도는 $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$ 로 정의되는데, 세 가지 고분자 모두의 투과선택도는 이미드화물에는 관계 없음을 볼 수 있으며 DSDA-BAPP가 제일 적은 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

BTDA와 BAPP, BTDA와 4,4'-ODA, DSDA와 BAPP를 반응시켜 이미드화율이 상이한 여러 종류의 PAA 기체투과막을 만들어 산소와 질소의 투과특성을 측정하였다.

이미드화율이 증가할수록 투과계수는 증가하여 BTDA-BAPP 막에 있어서는 이미드화율 37%에서, BTDA-4,4'-ODA에 있어서는 이미드화율 55%에서, DSDA-BAPP에서는 이미드화율 47%에서 최고값을 나타내었다. 이는 가열 이미드화할 때 고분자측쇄 사이가 치밀해져 기체투과가 감소하는 것 보다, PAA의 화학구조에 있어서 고분자측쇄 사이에 카르복실산의 강력한 수소결합이 이미드화함에 따라 없어져서 기체투과가 용이하게 되는 효과가 크기 때문인 것으로 해석된다. 고이미드화에서는 수소결합이 없어지는 효과보다는 고밀도화로 인하여 투과성이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

이들 세 가지 막의 최고투과계수는 BTDA-BAPP는 P_{O₂}=8.3 Barrers이고 DSDA-BAPP는 P_{O₂}=0.30 Barrers이며, BTDA-4,4'-ODA는 P_{O₂}=0.80 Barrers

로 나타냈다.

BTDA와 DSDA를 비교하면 주쇄중의 연결고리 -CO-가 -SO₂-에 비하여 기체투과가 유연하며, BAPP와 4,4'-ODA를 비교하면 BAPP는 -C(CH₃)-로 ODA가 연결되어 있어서 비극성 -CH₃가 주쇄간격을 유지하여 기체확산 간극을 형성하는 것으로 추정된다.

세가지 PAA막이 이미드화율에 따라 산소, 질소의 투과계수는 변하나 투과선택도는 변화가 없었다.

감 사

본 연구는 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 학술조성비 지원에 의하여 이루어졌음을 감사하는 바이다.

Nomenclature

- A : area of membrane, cm²
 c : concentration, cm³/cm³
 D : diffusion coefficient, cm²/sec
 d : inside diameter, cm
 h : height of bubble transfer, cm
 J : gas flux, cm³/cm²-sec
 P : permeability, cm³-cm/cm²-sec-cmHg
 p_b : pressure of capillary measurement, cmHg
 p_h : pressure of high pressure side, cmHg
 p_l : pressure of low pressure side, cmHg
 $\Delta P = p_h - p_l$
 T : measurement temperature, °K
 V : low pressure side volume, cm³
 δ : thickness of membrane, cm
 Q : permeated gas volume, cm³
 α : permselectivity
 θ : time lag, sec

참고문헌

- H. Yamamoto, Y. Mi, and S. A. Stern, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, Vol. 28, 2291-2304(1990).
- J. K. Gillham and H. C. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 447(1973).
- C. E. Sroog, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **11**, 161(1976).
- F. P. McCandless, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **11**, 470(1972).
- D. G. Pye, H. H. Hoehn, and M. Panar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 287(1976).
- H. H. Hoehn, ACS Symp. Ser., **269**, 81(1985).
- A. Nakamura, *Kobunshi*, **35**, 1078(1986).
- K. Okamoto, K. Tanaka, O. Yokoshi, H. Kita, and A. Nakamura, Proceedings of the 1987 International Congress on Membranes and Membrane Processes, Tokyo, Japan, June 8-12, 1987, p. 542.
- A. Nakamura, Y. Kusuki, T. Harada, K. Nakagawa, and M. Kinouchi, *ibid.*, p. 564.
- T. Hakuta, K. Haraya, K. Obata, Y. Shindo, N. Itoh, and H. Yoshitome, *ibid.*, p. 564.
- K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta, And Yoshitome, *Maku*, **11**, 48(1986).
- G. F. Sykes and A. K. St. Clair, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3725(1986).
- K. C. O. Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 211(1987).
- R. A. Hayaes, U. S. Patent 4, 705, 540, November 10, 1987.
- R. A. Hayaes, U. S. patent 4, 717, 393, January 5, 1988.
- R. A. Hayaes, U. S. Patent 4, 717. 394, January 5, 1988.
- T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O. Brien, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1767(1987).
- K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, *J. Membrane. Sci.*, **35**, 217(1988).
- T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O'Brien, *J. Membrane. Sci.*, **34**, 45(1988).
- K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kuski, *Polym. J.*, **21**(2), 127(1989).
- S. A. Stern, Y. Mi. H. Yamamoto, and A. K. St. Clair, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **27**, 1987(1989).
- K. I. Okamoto, K. Tanaka, O. Yokoshi, and H. Kita, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **27**, 643(1989).
- K. I. Okamoto, K. Tanaka, O. Yokoshi, and H. Kita, and Y. Kuski, *J. Polym. Sci.: Part B:*

- Polym. Phys.*, **27**, 1221(1989).
24. K. I. Okamoto, K. Tanaka, and H. Kita, *Polym. Preprints(Japan)*, **38**, 758(1989).
25. T. Graham, *Philos. Mag.*, **32**, 401(1866).
26. H. Feuer, "The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups", Wiley Interscience, New York, **264**, (1969).
27. K. L. Mittal, "Polyimides", Vol. 1, Plenum Press, New York, **429**, (1984).
28. Chicago Society for Paint technology, "Infrared Spectroscopy: Its Use in the Coating Industry", Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, **52**, (1969).
29. T. Nakagawa, *Membrane(Japan)*, **6**, 3(1982).