

고분자막의 화학구조와 기체투과 특성

남 세 종

인하대학교 화학공학과
(1994년 7월 27일 접수)

Chemical Structure and Gas Permeability of Polymer Membrane

Se-Jong Nam

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received July 27, 1994)

1. 서 론

고분자에 의한 기체분리는 막의 기능층을 박막화하는 기술의 발달로 저항층을 극소화할 수 있게 되었고, 중공사막 제조, 모듈제조기술의 발달로 단위용적당 투과면적을 극대화할 수 있게 되어 몇 분야에는 실용화되고 있으나 더 널리 이용하기 위하여는 분리투과능이 획기적으로 개선된 고분자막 재료를 개발하여야 한다. 따라서 분리능을 나타내는 고분자층을 기체가 투과하는 기구를 밝히고 고분자의 화학구조가 막형성 미세구조와 기체투과 특성에 어떤 영향을 끼치는지 밝히는 것은 기체분리용 고분자막의 소재를 개발하는데 중요하다고 생각한다.

막소재 고분자와 기체와의 작용이 투과특성을 지배하며, 이 기체-고분자 작용은 고분자의 분자구조에 의하여 결정되는 극성, 수소결합, 결합에너지, 밀도, 고분자主鎖유연성, 主鎖간의 거리, 側鎖基의 운동성과 결정화도등 많은 인자들에 의하여 정해진다. 이들 인자들은 복합되어 기체투과에 작용하기 때문에 고분자 구조와 투과특성에 관한 관계가 완벽하게 정량적으로 밝혀지지 않고, 고분자막 미세구조를 나타내는 물성과 투과특성을 상관시키려는 시도가 이루어지고 있다[1-6]. 한편 최근까지 막재료의 화학구조를 변화시켜 기체분리 투과특성을 개선하려는 연구를 몇 가

지 유형으로 나누어 볼 수 있다.

Si함유 고분자계와 같이 기체 투과계수가 큰 고분자를 찾아서 투과분리계수를 증가시키고 기계적 강도와 물리화학적 특성을 개선하려는 연구, polycarbonate 혹은 polyimide계와 같이 기체 투과분리계수가 크고 기계적, 물리화학적 특성이 좋은 고분자의 투과계수를 증가시키려는 연구, 특수기체와 선택적으로 결합하는 물질을 고분자에 고정하여 선택성을 극대화하려는 연구들로 나눌 수 있다. 그러나 현재로서는 이들의 연구 결과들로부터는 투과특성과 고분자의 화학구조 사이의 관계를 정성적으로 고찰할 수밖에 없다.

2. 이 론

비다공성 막을 통한 기체의 투과는 기체가 한쪽 막 표면에 수착(sorption)된 다음 막내를 확산하여 다른 쪽면에서 탈착(desorption)되어 일어나며 기체 투과 속도는 Fick의 법칙에 따른다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

여기서 D는 막내 기체의 확산속도 [cm^2/sec]이고, C는 막내 기체의 수착농도 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polymer})$]이고, x 는 확산방향으로의 거리 [cm]이다. 기체의 막

투과성을 나타내는 막의 투과계수(permeability)는 다음과 같이 정의된다.

$$P = \frac{J}{(p_h - p_l) / \delta} \quad (2)$$

여기서 P는 정상상태 투과계수로 $cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$ 의 단위를 가지며 $1 \times 10^{-10} cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$ 를 1 barrer이라 한다. δ 는 막의 두께 [cm], p_h, p_l 는 고압, 저압측 계면에서의 투과기체의 압력 [cmHg]이다.

일정온도에서 고분자막에 있는 투과기체의 농도는 용해도와 압력에 의하여 결정되며 고분자내 기체농도 C와 평형에 있는 기체압력 p 사이의 관계는 일반적으로 $C = S(C)p$ 로 표시된다. 여기서 S(C)는 용해도 지수(Solubility coefficient)d이다.

한편 투과계수 P는 다음과 같이 확산계수와 용해도계수의 곱으로 표시된다.

$$P = \bar{D} \cdot \bar{S} \quad (3)$$

여기서 \bar{D} 와 \bar{S} 는 평균확산계수와 평균용해도계수로 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{D} = \left[\int_{C_1}^{C_h} D(C) dC \right] / (C_h - C_1) = \int_0^{C_h} D(C) \frac{dC}{C_h} \quad (4)$$

$$\bar{S} = (C_h - C_1) / (p_h - p_l) \quad (5)$$

여기서 C_h 와 C_1 는 막의 양측계면의 투과기체의 압력과 평형을 이루고 있는 계면의 막측농도이다. 또한, $D(C), C$ 는 막내의 국소확산계수와 농도이다.

분리계수(separation factor) α_{AB} 는 막의 내외 농도 분율에 의하여 다음 Eq.(6)와 같이 표시되고, 투과계수의 비를 이상분리계수(ideal separation factor) α_{AB}^* 라 하여 투과선택성을 나타내며 다음과 같이 표시된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \quad (6)$$

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} \cdot \frac{\bar{S}_A}{\bar{S}_B} \quad (7)$$

여기서 \bar{D}_A / \bar{D}_B 는 확산선택도(diffusivity selectivity), \bar{S}_A / \bar{S}_B 는 용해선택도(solubility selectivity)라 한다.

기체의 수착(sorption)농도는 고분자가 고무상일

경우 접촉하고 있는 기체의 분압에 비례하여 Henry 법칙에 따른다. 그러나 기체분리막으로 사용되는 유리상 고분자(glassy polymer)에 수착되는 전체 기체의 농도 C는 고분자 밀집부위(densified regions)에 용해흡수(absorption)된 농도 C_D 와 고분자 미세공극(microvoid; packing defects or Langmuir sorption sites)에 흡착(adsorption)되는 농도(C_H)의 합으로 표시된다. 앞의 용해흡수는 Henry 법칙을 따르고, 뒤의 흡착은 Langmuir형의 흡착으로 표시되며 이를 二元收着說(dual-mode sorption theory)이라 하여 다음 식으로 표시된다.

$$C = C_D + C_H = k_D P + \frac{C'_H b P}{1 + b P} \quad (8)$$

여기서 k_D 는 Henry 정수 [$cm^3(STP) / (cm^3(\text{polymer}) \cdot cmHg)$] b 는 Langmuir hole affinity constant(Langmuir sorption sites에 대한 투과 기체의 친화성을 나타내는 정수) [$cmHg^{-1}$]이고, C_H 는 Langmuir의 sorption capacity constant(용량정수 혹은 孔飽化定數) [$cm^3(STP) / cm^3 - (\text{polymer})$]이다. 따라서 Henry 법칙에 의하여 흡수된 기체농도와 Langmuir 흡착에 의한 기체농도에 각각 Fick의 법칙을 적용하면

$$J = -D_D \frac{\partial C_D}{\partial x} - D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (9)$$

이 되고 투과계수는 이 식에 식 (8)의 관계를 대입 적분하여 식 (2)와 비교하면 다음 식으로 표시된다[7].

$$P = k_D D_D \left[1 + \frac{FK}{(1 + b p_h)(1 + b p_l)} \right] \quad (10)$$

여기서, D_D, D_H 는 각각 Henry 법칙에 따라 흡수된 기체와 Langmuir mode로 흡착된 기체의 확산계수이며, $K = C'_H b / k_D, F = D_H / D_D$ 이다.

투과막 내의 총괄 상당확산계수 D_{eff} 를 다음과 같이 정의하고

$$J = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

식 (8)의 관계를 대입하면

$$J = D_{eff} k_D \left[1 + \frac{K}{(1 + b p_h)(1 + b p_l)} \right] \frac{(p_h - p_l)}{\delta} \quad (12)$$

이다. 따라서 투과계수 P는

$$P = D_{eff} k_D \left[1 + \frac{K}{(1 + b p_h)(1 + b p_l)} \right] \quad (13)$$

이것 평균 확산계수 \bar{D} 와 평균 용해도 계수 \bar{S} 는 다음과 같다.

$$D_{eff} = \bar{D} = D_b \left[\frac{1 + KF/(1 + b p_h)(1 + b p_l)}{1 + K/(1 + b p_h)(1 + b p_l)} \right] \quad (14)$$

$$\bar{S} = k_D \left[1 + \frac{K}{(1 + b p_h)(1 + b p_l)} \right] \quad (15)$$

이상으로 고분자막의 기체투과에 관계되는 투과식에 대하여 살펴 보았다.

다음에는 고분자막의 기체투과계수에 대한 고분자 미세구조와 관계되는 고분자 물성과 기체투과 특성의 상관관계를 살펴 보려 한다.

식 (8)에서 Henry 법칙 용해도계수 k_D 는 Michals[8] 등에 의하면 기체의 Lennard-Jones force constant $\epsilon/k(^{\circ}K)$ 와 Flory-Huggins의 정리에 의하여 정의된 고분자-기체작용정수 χ 에 의하여 다음과 같이 상관된다[4].

$$k_D = \exp\left(\frac{-1 - \chi + 0.00255 \epsilon/k}{V}\right) \quad (16)$$

여기서 V 는 투과기체가 고분자 중에 존재할 때 몰 용적이며, χ 는 용해도 정수 δ 로부터 다음과 같이 구해진다.

$$\chi = (\delta_p - \delta_g)^2 / RT \quad (17)$$

여기서 δ_p 와 δ_g 는 고분자와 투과기체의 용해지수(solubility parameter)이다.

유리상 고분자에 있어서 C'_H 는 Koros & Paul[9]에 의하여 未弛緩容積(unrelaxed volume) 즉 온도 T 에서 유리상 고분자의 비용적 V_g 와 평형에 있는 액상 비용적 V_l 의 차 즉 $(V_g - V_l)$ 에 의하여 다음과 같이 상관된다.

$$C'_H = \frac{(V_g - V_l)}{V_g} - \frac{22414}{V} \quad (18)$$

여기서 V 는 이완용적에 흡수된 기체의 몰용적이다. (18) 식의 관계는 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 고분자의 유리상(glassy state)과 액상(고무상)에서 용적 열팽창계수와 유리전이온도에 의하여 다음 식으로 표시된다.

$$C'_H = \frac{(dV/dT)_l - (dV/dT)_g}{V_g} (T_g - T) - \frac{22414}{V} \quad (19)$$

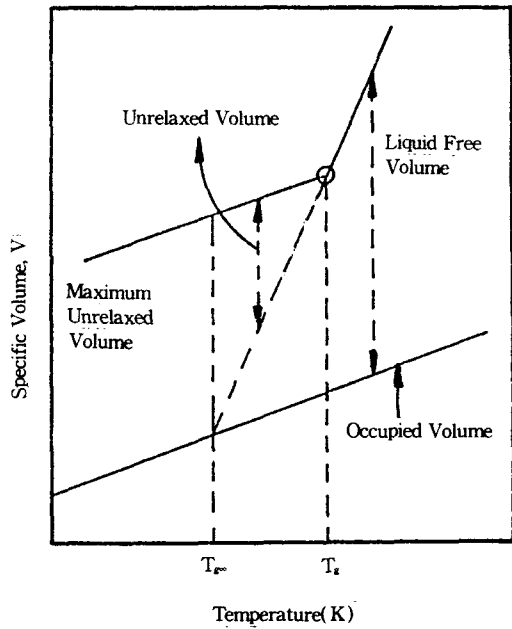


Fig. 1. Schematic of volumetric behavior illustrating the proposal of liquid free volume at $T_{g\infty}$.

이 식에서 $(dV/dT)_l$ 은 고분자의 고무상일 때 팽창계수이고, $(dV/dT)_g$ 는 유리상일 때 팽창계수이다.

한편 Van't Hoff에 따르면 k_D 와 b 는 다음 관계가 성립한다[10].

$$k_D = k_{D0} \exp(-\Delta H_{k_D}/RT) \quad (20)$$

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_b/RT) \quad (21)$$

여기서 ΔH_{k_D} 는 기체가 기체상으로 있을 때와 고분자에 용해상태일 때 엔탈피 차이이고 ΔH_b 는 기체상으로 있을 때와 Langmuir 흡착상태로 있을 때 엔탈피 차이이다.

유리상 고분자 내를 통과하는 기체의 확산계수는 Fujita 등의 고무상 고분자 내 기체 확산에 적용하기 위하여 제안한 자유 용적 모델[11]을 적용하여 다음과 같은 상관식을 제안하고 있다[12, 13]. 즉

$$\bar{D} = A_d RT \exp(-B_d/V_F) \quad (22)$$

여기서 R 은 기체상수, T 는 절대온도, V_F 는 比自由容積(specific free volume)이고, A_d , B_d 는 이동하는 기체분자의 크기와 형태에 의하여 결정되는 정수이다. V_F 는 온도 T 에서 측정된 고분자 비용 V 와 절대영도

에서 고분자의 비용 V_0 의 차 즉 $V_F = V - V_0$ 이며 V_0 는 Van der Waals volume V_w 의 1.3배($V_0 = 1.3V_w$)이며, V_w 는 Bondi의 원자단기여법(group contribution)으로 구한다[15].

투과계수 P 는 D 와 S 의 곱으로 구할 수 있으나 이상에서와 같이 D 와 S 의 추정치 정확하게 될 수 없다. 한편 많은 연구를 종합하면 화학구조에 따른 P 의 값이 10^6 배 변화할 때 S 는 10 배 정도의 변화만이 있기 때문에[14] 화학구조에 따른 P 의 변화는 D 의 변화에 지배되는 것으로 볼 수 있으므로 (3), (22) 식으로부터 P 는

$$P = A \cdot \exp(-B/V_F) \tag{23}$$

로 나타내기도 한다. 또한 식 (22)와 식 (23)으로부터 확산선택도와 투과선택도는 다음과 같이 표시될 수 있다[20].

$$D_1/D_2 = (A_{d1}/A_{d2}) \exp-[(B_{d1}-B_{d2})/V_F] \tag{24}$$

$$\alpha^* = P_1/P_2 = (A_1/A_2) \exp-[(B_1-B_2)/V_F] \tag{25}$$

3. 고 찰

이상으로 고분자막에 있어서 기체의 투과계수를 결정하는 고분자에 대한 기체의 용해도계수와 확산계수를 지배하는 고분자의 물성과 기체-고분자의 작용인자 등의 상관관계를 살펴 보았다. 그러나 고분자의 물성이나 구조식으로부터 기체의 용해도계수와 확산계수를 만족할 만큼 추정하기는 어렵고 문헌에 나타난 부분적이고 제한된 고분자에 대한 상관관계를 살펴 보고자 한다.

3. 1. 용해도계수의 상관

식 (9)에서 보는 바와 같이 용해도계수의 추정은 Henry 정수 k_D 와 Langmuir 수착용량정수 C'_H 와 Langmuir hole affinity constant b 를 각각 추정하는지 S 를 직접 추정하는 것으로 분류된다. Henry 법칙 용해도계수 k_D 는 식 (16)에 의하여 고분자 기체의 상호작용인자 χ 와 관계되며 χ 는 식 (17)에 의하여 고분자, 기체의 용해지수로부터 결정된다. 이들 두 식으로부터 $\ln k_D$ 와 $(\delta_D - \delta_R)^2$ 는 직선관계가 성립한다.

문헌 [5]에서 얻을 수 있는 k_D 값에 대한 $(\delta_D - \delta_R)^2$ 를 작도하면 Fig. 2와 같이 직선관계가 성립하였으나 다른 고분자들은 편차가 심하였다. 여기서 δ_D 는

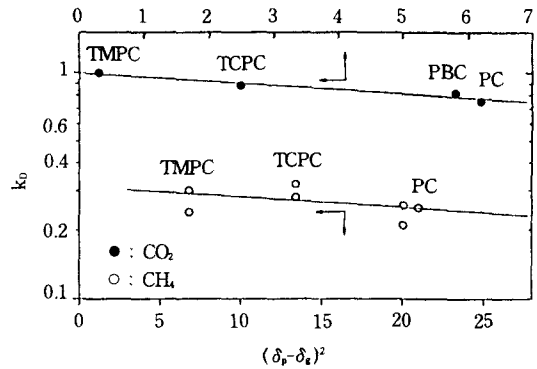


Fig. 2. Plot of k_D at 35°C versus $(\delta_D - \delta_R)^2$ [4].

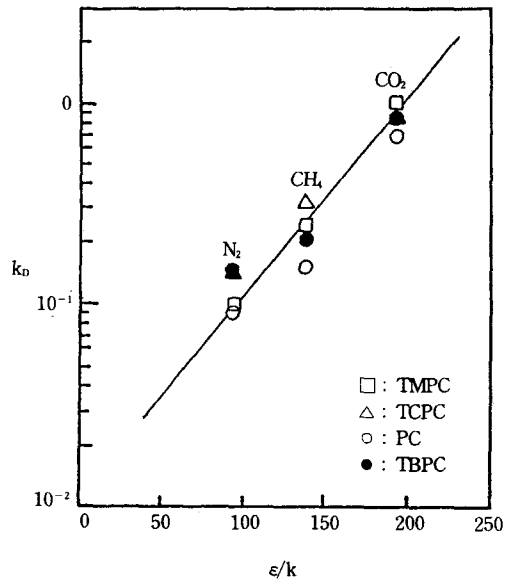


Fig. 3. Plot of k_D at 35°C and atm versus ϵ/k (Lennard-Jones force constant)[4].

Fedors가 제안한 원자단기여법에 의한 Cohesive energy값으로부터 계산하였으며[15], δ_R 는 Hildebrand가 제시한 값을 사용하였다[16]. 또한 k_D 와 Lennard-Jones constant ϵ/k 과의 관계를 보면 Fig. 3과 같이 직선관계가 성립함을 볼 수 있다[5].

Langmuir 용량계수 C'_H 는 Koros & Paul[6]에 의하면 고분자의 미이완용적에 관계되며 이는 유리전이온도와 측정온도와의 차에 비례하며 문헌[6, 13]에 발표된 것을 소개하면 Fig. 4와 같다. 여기서 C'_H 는 T_g 증가에 따라 거의 비례하여 증가함을 확인할 수 있다. 그러나 이상의 상관관계에서 볼 수 있는 바와

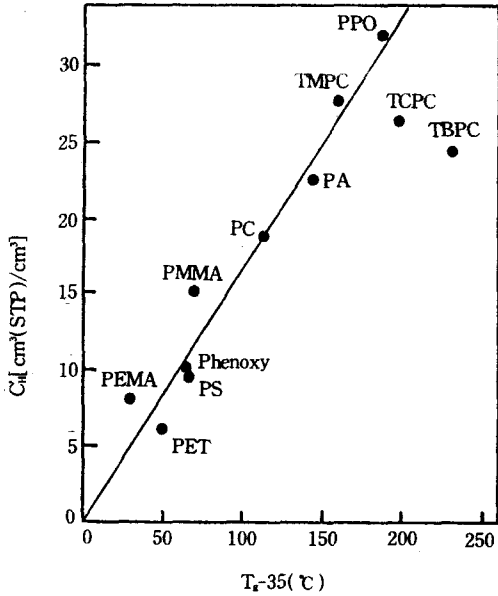


Fig. 4. Correlation of measured C'_H versus T_g-35 for various polymers[4].

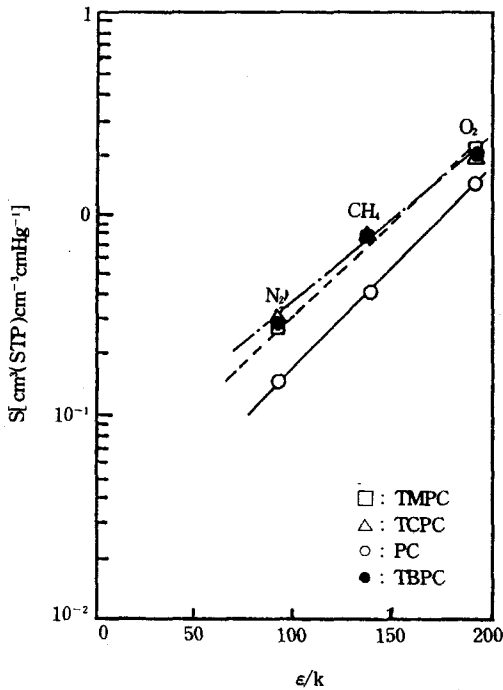


Fig. 5. Plot of S at 35°C and 20 atm versus ϵ/k (Lennard-Jones force constant)[4].

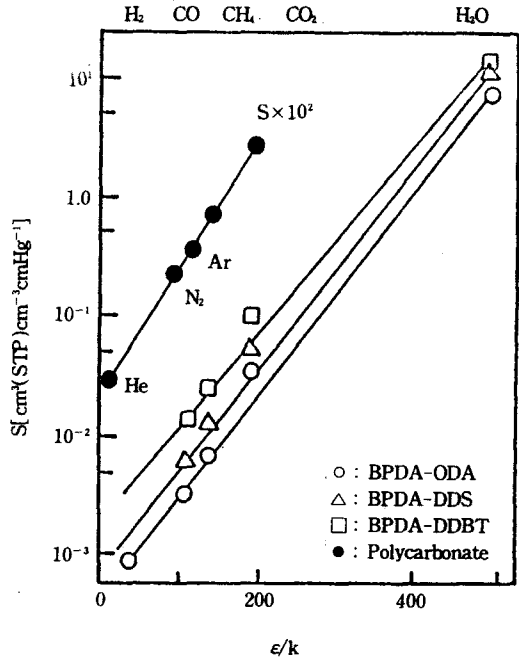


Fig. 6. Relation between S and ϵ/k for BPDA-based polyimides and polycarbonate at 35°C and 10 atm [12].

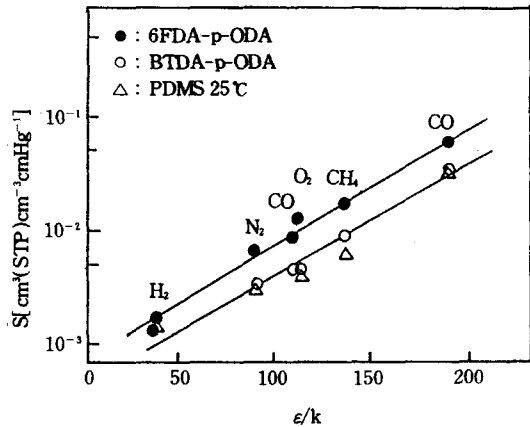


Fig. 7. Plot of S at 35°C and 10 atm versus ϵ/k (Lennard-Jones force constant)[19].

같이 k_D , C'_H 으로부터 정확한 용해도 계수를 추정할 수 없으며 차라리 $\ln S$ 를 직접 Lennard-Jones force constant ϵ/k 와 상관시킨 연구들을 많이 볼 수 있다. 이를 몇 개 예를 들면 Fig. 5~7[4, 12, 19]과 같으며 $\ln S$ 와 T_g 사이의 관계는 Fig. 8[20]에서 볼 수 있는

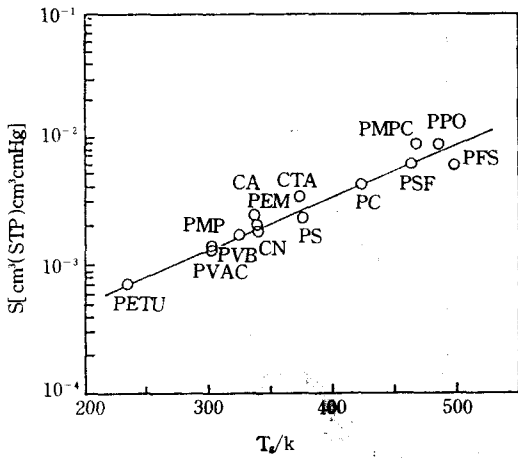


Fig. 8. Relationship between solubility coefficients of O_2 at $25^\circ C$ and glass transition temperatures of polymers[20].

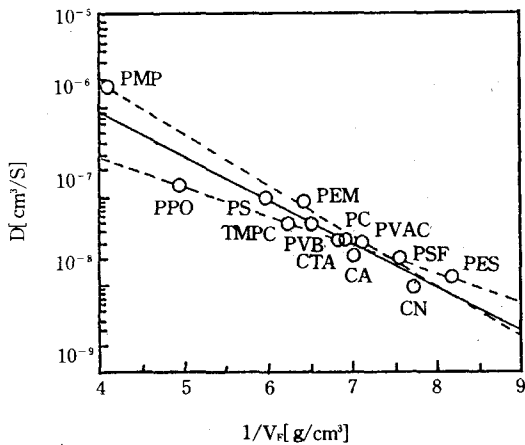


Fig. 9. Correlation of diffusion coefficients of O_2 with the specific free volume of polymers at $25^\circ C$ [20].

바와 같이 오히려 직선관계가 양호하며 용해도계수 예측에 제일 좋은 상관이라 할 수 있다.

3.2. 확산계수 상관

고분자막 중 기체의 확산계수는 식 (22)에 의하여 $\ln \bar{D}$ 는 비자유용적 V_f 에 역비례하고 Fig. 9, 10과 같다. 문헌에 따라서[12, 19] 비자유용적분율(fraction of free volume) $(V - V_0)/V$ 의 역수와 상관시키고 있

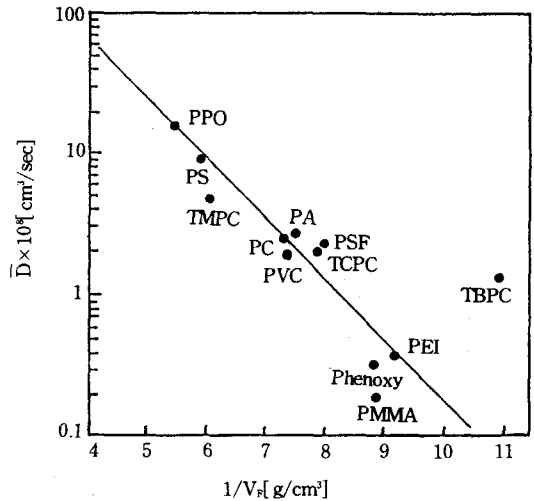


Fig. 10. Correlation of average CO_2 coefficients at 10 atm and $35^\circ C$ with specific free volume for various polymers[4].

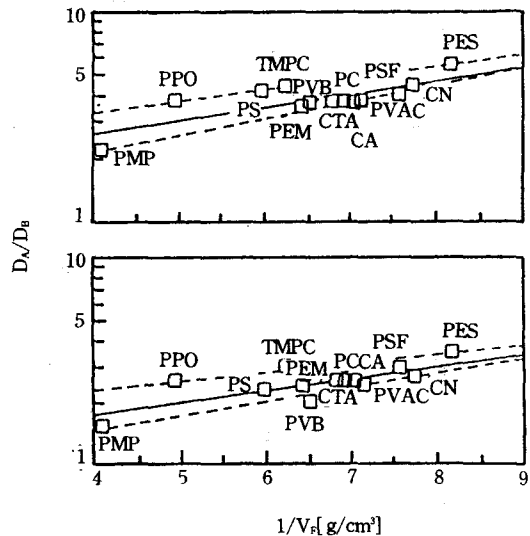
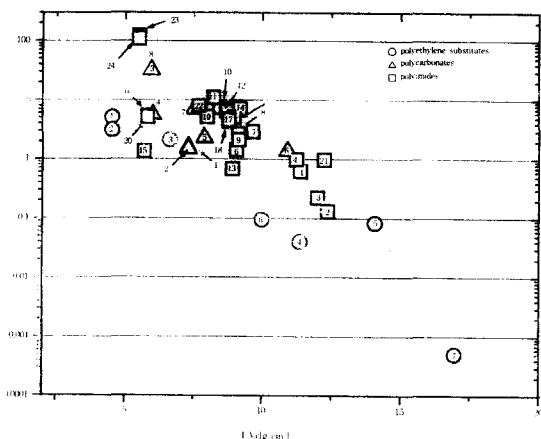


Fig. 11. Correlation of diffusivity ratios of O_2/Ar and O_2/N_2 with the specific free volume of polymers at $25^\circ C$ [20].

으나 어느 방법이나 편차가 심하게 나타나고 있다. 또한 Hwang 등[20]이 식 (24)에 따라 $\ln D_1/D_2$ 와 $1/(V - V_0)$ 를 상관시킨 것을 전제하면 Fig. 11과 같다. 이들로부터 비자유용적의 증가에 따라 확산계수는 크게 증가하고 확산선택도는 서서히 감소하는 것을 알 수 있다.



- Polyethylene substitutes**
1. PE
 2. PP
 3. PIB
 4. PVF
 5. PVdF
 6. PVC
 7. PVdC
- Polycarbonates**
1. PC(at 2atm)
 2. PC(at 1atm)
 3. TMPC(at 2atm)
 4. PMPC(at 1atm)
 5. TCPC
 6. TBPC
 7. MFPC
 8. TMHF-PC
- Polyimides**
1. PMDA-ODA
 2. PMDA-3'ODA
 3. PMDA-4'ODA
 4. PMDA-MDA
 5. PMDA-IPDA
 6. PMDA-3BDAF
 7. PMDA-4BDAF
 8. 6FDA-mPDA
 9. 6FDA-pPDA
 10. 6FDA-2, 4TDA
 11. 6FDA-2, 6TDA
 12. 6FDA-2, 4TDA
 13. 6FDA-3, 3'ODA
 14. 6FDA-4, 4'ODA
 15. 6FDA-3APPF
 16. 6FDA-4APPF
 17. 6FDA-ODA (at 2atm)
 18. 6FDA-MDA
 19. 6FDA-1PDA
 20. 6FDA-DAF
 21. 6FDA-TADPO (polyamide)
 22. 6FDA-TADPO (pynolone)
 23. 6FDA-pTeMPD
 24. 6FDA-mTMPD

Fig. 12. The relationship between O₂ permeability and specific free volume of the polymers at 35°C.

3. 3. 투과계수의 추정

식 (3), (10), (16)~(19)에 의하면 투과계수 P는 고분자와 기체의 용해지수 ($\delta_p - \delta_g$), 유리전이온도 T_g 와 비자유용적 V_f 에 의존한다. 그러나 이들을 간단히 상관시켜서 투과계수를 구할 수 없다. 따라서 단순히 투과계수에 기여도가 가장 큰 비자유용적과의 상관식식 (23)에 의하여 상관관계를 고찰하고 있다[24].

그런데 Paul 등[24]에 의하면 투과계수 P는 비자유용적 ($V - V_0$)보다는 비자유용적분율 $(V - V_0)/V$ 에 의하여 더 양호하게 상관시킬 수 있음을 보여주고 있다.

다음에 문헌에 발표된 투과계수와 비자유용적 관계를 Fig. 12에 소개하였다. 여기서 V_f 는 원자단기여법

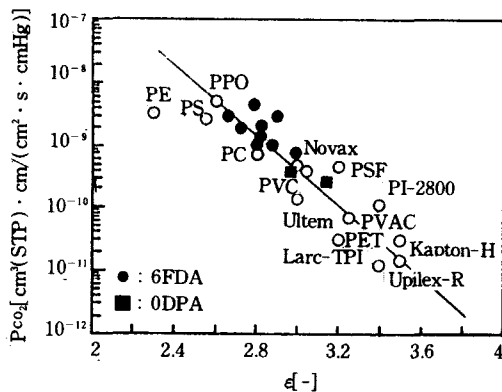


Fig. 13. The relationship between CO₂ permeability and dielectric constant for the polyimides [5].

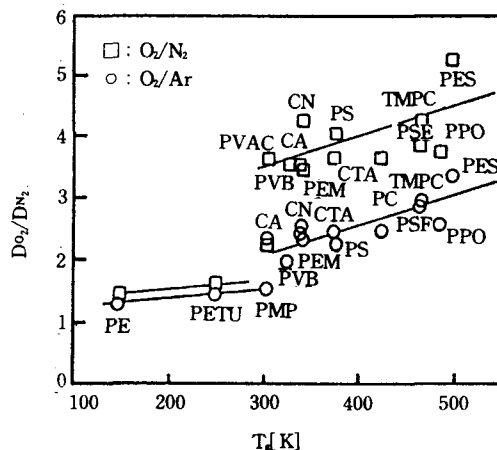


Fig. 14. Relation between solubility coefficients of O₂ at 25°C and glass transition temperatures of polymers[20].

[15]에 의하여 계산하였다. 예상되는 바와 같이 많은 분산을 보이고 있다. 최근에 Matsumoto[5] 등에 의하면 Fig. 13에서와 같이 P는 유전상수 ϵ 에 의하여 더 잘 상관시킬 수 있음을 보여주고 있다.

3. 4. 분리계수의 상관

확산선택도 D_A/D_B 는 Fig. 11, 14와 같이 V_f 와 T_g 의 증가에 따라 대체로 증가함을 볼 수 있다. 또한 이상분리계수 $\alpha^* = P_A/P_B$ 는 Fig. 15와 같이 막고분자의 용해도지수의 증가에 따라 증가하며 Fig. 16과 같

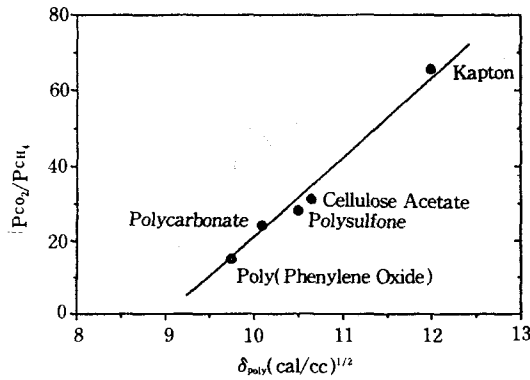


Fig. 15. Correlation between the solubility parameter of several glassy polymer and the ideal separation factors for the CO₂/CH₄ system calculated using the pure component permeabilities at 35°C for 20atm upstream pressure of each component [64].

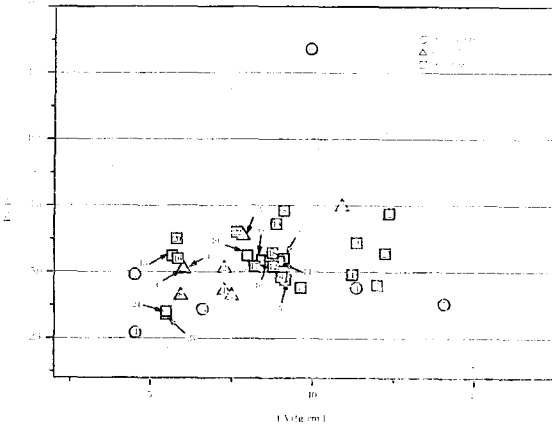


Fig. 16. The relationship between α^* ideal separation factor and specific free volume of the polymers.

Polyethylene substitutes
 1. PE 2. PP 3. PIB 4. PVF 5. PVdF 6. PVC 7. PVdC

Polycarbonates
 1. PC(at 2atm) 2. PC(at 1atm) 3. TMPC(at 2atm)
 4. PMPC(at 1atm) 5. TCPC 6. TBPC 7. HFPC 8. TMHF-PC

Polyimides
 1. PMDA-ODA, 2. PMDA-3'ODA, 3. PMDA-4, 4'ODA
 4. PMDA-MDA, 5. PMDA-1PDA, 6. PMDA-3BDAF
 7. PMDA-4BDAF, 8. 6FDA-mPDA, 9. 6FDA-pPDA
 10. 6FDA-2, 4TDA, 11. 6FDA-2, 6TDA, 12. 6FDA-2, 4TDA
 13. 6FDA-3, 3'ODA, 14. 6FDA-4, 4'ODA, 15. 6FDA-3APPF
 16. 6FDA-4APPF, 17. 6FDA-ODA(at 2atm) 18. 6FDA-MDA
 19. 6FDA-1PDA, 20. 6FDA-DAF, 21. 6FDA-TADPO(polyamide)
 22. 6FDA-TADPO(pynolone), 23. 6FDA-pTeMPD
 24. 6FDA-mTMPD

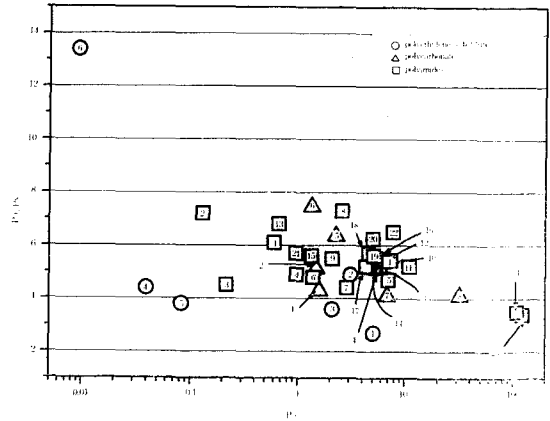


Fig. 17. Plot of P_{O_2}/P_{N_2} versus P_{O_2} at 35°C.

Polyethylene substitutes
 1. PE 2. PP 3. PIB 4. PVF 5. PVdF 6. PVC 7. PVdC

Polycarbonates
 1. PC(at 2atm) 2. PC(at 1atm) 3. TMPC(at 2atm)
 4. PMPC(at 1atm) 5. TCPC 6. TBPC 7. HFPC 8. TMHF-PC

Polyimides
 1. PMDA-ODA, 2. PMDA-3'ODA, 3. PMDA-4, 4'ODA
 4. PMDA-MDA, 5. PMDA-1PDA, 6. PMDA-3BDAF
 7. PMDA-4BDAF, 8. 6FDA-mPDA, 9. 6FDA-pPDA
 10. 6FDA-2, 4TDA, 11. 6FDA-2, 6TDA, 12. 6FDA-2, 4TDA
 13. 6FDA-3, 3'ODA, 14. 6FDA-4, 4'ODA, 15. 6FDA-3APPF
 16. 6FDA-4APPF, 17. 6FDA-ODA(at 2atm) 18. 6FDA-MDA
 19. 6FDA-1PDA, 20. 6FDA-DAF, 21. 6FDA-TADPO(polyamide)
 22. 6FDA-TADPO(pynolone), 23. 6FDA-pTeMPD
 24. 6FDA-mTMPD

Fig. 17. Plot of P_{O_2}/P_{N_2} versus P_{O_2} at 35°C.

이 V_F 증가에 따라 대체로 감소함을 볼 수 있다. 또한 P_A/P_B 와 P_A 관계는 막의 투과특성을 비교하는데 잘 이용되며 Fig. 17과 같이 P_A 증가에 따라 분리계수는 감소함을 볼 수 있다. 이상의 관계들은 편차가 대단히 심하기 때문에 정확한 투과특성을 추산할 수 없으며 다만 경향만을 예측할 수 있을 뿐이다.

3.5. 화학구조식에 따른 정성적 고찰

고분자막 소재개발의 목표는 큰 투과계수와 큰 투과선택도를 동시에 구비하는 소재고분자 개발에 있다. 유리상 고분자 내 기체의 투과성은 주로 기체 확산에 의하여 지배되며 기체확산을 지배하는 인자는 고분자 내 충전밀도, 자유용적의 크기와 분포, 고분자쇄 국소운동성, 측쇄의 크기와 운동성 등이다. 고분자구조에 있어서 고분자쇄가 강직성(rigid, stiff)일수록 쇠간 충전(interchain packing)을 방해하여 자유용적은 크게 된다. 그리고 주쇄의 유연한 결합(mo-

bile linkage) 즉 회전운동성(interchain rotational mobility or intersegmental motion)이 있으면 국소 운동성(local mobility)이 생겨서 기체가 확산할 수 있는 자유용적을 생성할 확률이 높아진다. 또한 측쇄의 부피가 크면 주쇄 간격을 크게 하여 자유용적을 증가시키며 측쇄가 운동성이 클수록 투과속도는 증가한다. 그러나 측쇄가 주쇄 간격을 넓혀주고 주쇄국소운동성을 제어하면 투과성도 증가하고 선택성도 증가한다. 주쇄의 운동성과 강직성을 비교하여 보면 대체로 회전운동을 할 수 있고 운동성이 큰 주쇄로부터 회전성이 없고 굳고 강직한 순서로 배열하면 대체로 다음과 같다[21]. Rotational flexible(-Si-O-)→(-C-C-)→(-C=C-C-)→(-O-)→(=N-)→(heterocyclic, Aromatic)→(-C=C-)→(-P=N-)rotational rigid과 같으며 주쇄에 헥테로고리와 벤젠고리가 도입되면 유연성은 감소하나 화학적 열안정성은 증가하고 산소, 질소가 주쇄의 탄소 사이에 도입되면 유연성의 증가현상을 보인다. 측쇄 -H는 쇠 간거리와 쇠간상호작용을 최소로 하며, -C₆H₅는 회전자유도를 감소시키지만 쇠 간격은 증가시키는 것으로 알려졌다.

다음에 고분자막 소재로 검토되고 있는 고분자를 몇 가지 유형으로 나누어 고찰하고자 한다.

A) poly(dimethyl siloxane)은 $\{Si(CH_3)_2-O\}_n$ 의 구조를 가지고 있어서 주쇄 -Si-O-의 회전에너지가 거의 0이고, 측쇄 -CH₃는 불활성이고 큰 간격을 만들어 주기 때문에 큰 투과계수(300~900 barrer)를 나타낸다. 그러나 투과선택성이 낮고, 기계적 물리적 특성이 떨어지기 때문에 이를 개선하려는 많은 연구가 이루어졌다[22, 25]. 이들을 Table 1-A에 소개하였다. 측쇄(R₂)에 있어서 탄소수가 증가하면 투과계수는 감소하고 투과선택도는 증가하였다. 특히 phenyl기 도입으로 선택성은 크게 증가하였으며 주쇄에 phenyl기를 도입하였을 때도 같은 효과가 나타났다.

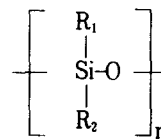
B) Polyacetylene계 막은 poly[1-trimethylsilyl]-1-propyne(PTMSP)가 P_{O₂}≃3000~6000 barrer이라는 큰 투과계수를 나타내는 것이 발견되면서 acetylene 유도체가 적극적으로 검토되게 되었다. PTMSP는 $\{-(CH_3)_3C=C(Si(CH_3)_3)-\}_n$ 의 구조식을 가지며 대단히 강직하고 운동성이 없는 주쇄 -C=C-의 결합과 측쇄에 불활성인 -CH₃와 특히 -Si(CH₃)₃를 갖고 있기 때문에 주쇄간의 평균거리를 멀게 하고 -Si의 높은 운동성 때문에 기체투과계수를 크게 하는 것으로 생각하고 있다[26]. 그러나 PTMSP는 투과선

택도가 낮고 불안정하며 기계, 물리적 성질이 나쁘기 때문에 개질하려는 노력으로 많은 치환화합물들이 연구되었다. 이를 Table 1-B에 소개하였다[22, 27-30]. Table에서 보면 치환화합물들은 PTMSP보다 투과계수는 크게 떨어지고 투과선택성은 증가하였다. 또한 혼화, 공중합 혹은 불소화에 의하여 투과선택도를 크게 향상시킬 수 있었음을 보여주고 있다[31-33].

C) polycarbonate는 기계적 강도와 내열성(120℃~140℃)이 우수하며 비교적 투과선택성이 양호하기 때문에 기체분리막으로 검토되고, 투과계수를 향상시키려는 연구가 이루어졌다. Table 1의 C를 보면 주쇄 phenyl ring의 연결고리에 -CF₃기를, phenyl ring에는 -CH₃를 치환한 Tetramethylhexafluorobisphenol-A-polycarbonate(TMHF-PC)는 투과분리계수는 별로 감소하지 않고 투과계수를 크게 증가시킬 수 있음을 보여주고 있다[32].

Table 1. Gas Permeability and Separation Factor of the Polymers

A) Silicone polymers



Side chain modification of siloxane

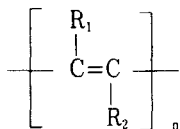
No.	R ₁	R ₂	P _{O₂} (barrer) (25°C, 100psi)	P _{O₂} /P _{N₂}	Ref.
1	Me	Me	933	2.0	22
2	Me	Et	312	2.3	"
3	Me	Pr	381	2.2	"
4	Me	Oc	190	2.3	"
5	Me	Ph	32	3.1	"

Backbone modification

No.	Polymer	P _{O₂} (barrer) (25°C, 100psi)	P _{O₂} /P _{N₂}	Ref.
6	$\{Me_2SiCH_2\}_n$	101	2.3	22
7	$\{Me_2Si(CH_2)_6SiMe_2-O\}_n$	265	2.3	"
8	$\{Me_2Si(CH_2)_8SiMe_2-O\}_n$	237	2.6	"
9	$\{Me_2Si(m-PhSiMe_2-O)\}_n$	74	2.6	"
10	$\{Me_2Si(p-PhSiMe_2-O)\}_n$	11	3.3~4.1	"

Table 1. (Continued)

B) Substituted polyacetylene



No.		R ₁	R ₂	Po ₂ (Barrer) (25°C, 100psi)	Po ₂ /PN ₂	Ref.
11	PTMSP	Me	SiMe ₃	3000~6000	1.7	26
12		Me	GeMe ₃	1800	1.5	61
13		ph	C ₆ H ₄ -m-SiMe ₃	1200	2.0	54
14		ph	C ₆ H ₄ -p-SiMe ₃	1100	2.1	54
15		Me	SiEt ₃	860	2.0	62
16		H	C ₆ H ₄ -2, 4, 5(CF ₃) ₃	780	2.1	27
17		Me	SiMe ₂ Et	500	2.2	63
18		H	C ₆ H ₃ -2, 4(SiMe ₃) ₂	473	2.6	28
19		H	C ₆ H ₃ -2, 5(CF ₃) ₂	450	2.3	26
20		H	t-Bu	130	3.0	27
21		Me	SiMe ₂ -n-Pr	100	2.8	63
22		Me	S-n-Bu	79	4.4	57
23		H	C ₆ H ₄ -o-SiMe ₃	78	3.3	26
24		Me	SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₃	75	3.6	"
25		Me	SiMe ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	50	3.6	"
26		Me	S-n-C ₈ H ₁₇	50	2.6	57
27		Cl	n-C ₈ H ₁₇	47	2.9	26
28		Me	S-n-C ₁₀ H ₂₁	46	2.9	57
29		Me	C ₆ H ₄ -m-SiMe ₃	40	3.1	60
30		Me	S-n-C ₆ H ₁₃	38	2.7	57
31		Me	n-C ₇ H ₁₅	35	2.5	26
32		Cl	n-Bu	35	3.5	26
33		Me	n-C ₅ H ₁₁	34	2.5	64
34		Cl	n-C ₆ H ₁₃	32	2.9	26
35		Me	S-Et	30	3.3	57
36		H	CH(n-C ₅ H ₁₁)SiMe ₃	27	3.1	26
37		H	CH(n-C ₇ H ₁₅)SiMe ₃	27	3.0	58
38		H	C ₆ H ₄ -o-CF ₃	25	3.4	26
39		H	CH(n-C ₃ H ₇)SiMe ₂ n-C ₆ H ₁₃	19	3.0	"
40		Me	SiMe ₂ -n-C ₆ H ₁₃	18	4.2	"
41		ph	n-C ₆ H ₁₃	14	2.5	"
42		Et	Ph	12	2.7	"
43		H	CH(n-C ₃ H ₇)SiMe ₂ ph	9.5	3.8	"
44		H	C ₆ H ₄ -o-Me	8.1	2.7	"
45		Me	Ph	6.3	2.9	"
46		Cl	Ph	5.1	5.1	"
47			[CH ₂ CH(SiMe ₃)] _n	44	4.0	55

Table 1. (Continued)

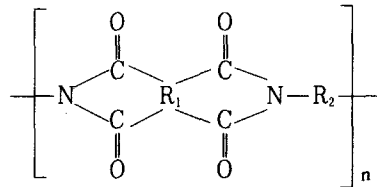
Polyacetylene modification

No.	Type	Polymer	Po ₂	Po ₂ /PN ₂	Ref.
48	Blend	PTMSP+PVTMS	500	4	30a
49	Florination	PTMSP+F	1960	4.75	30
50	UV incorporation	PTMSP+HFBM	1390	5.4	31

C) Substituted polycarbonates

No.	Polymer	Polymer Structure		Po ₂ (25°C, 100psi)	Po ₂ /PN ₂	Ref.
		Y	X			
51	PC	Me	H	1.6	4.3	4, 4a
52	TMPC	Me	Me	5.6	5.1	4
53	TCPC	Me	Cl	2.29	6.36	4
54	TBPC	Me	Br	1.36	7.47	4
55	HFPC	CF ₃	H	6.9	4.1	4a
56	TMHF-PC	CF ₃	Me	32	4.1	4a

D) Polyimides



No.	Polyimide	R ₁	R ₂	Po ₂	Po ₂ /PN ₂	Ref.
57	PMDA-m-ODA			0.13	7.2	49
58	-m, p'-ODA	"		0.31	6.8	19
59	-p-ODA	"		0.83	5.7	3
60	-3APPF	"		1.4	4.8	49
61	-4APPF	"		5.0	5.3	49
62	-ATPPF	"		7.06	4.7	52

Table 1. (Continued)

No.	Polyimide	R ₁	R ₂	Po ₂	Po ₂ /PN ₂	Ref.
63	BPDA-p-ODA			0.19	6.3	52
64	-4APPF	"		1.54	6.3	52
65	-ATPPF	"		3.11	5.5	52
66	-m-TMPD	"		34.7	4.1	19
67	BTDA-p-ODA	"		0.19	8.1	52
68	-4APPF			1.14	5.9	52
69	-ATPPF	"		2.17	5.9	52
70	-4APF	"		2.5	5.6	19
71	-m-TMPD	"		8.16	5.3	53
72	6FDA-m-ODA			0.68	6.8	49
73	6FDA-3APPF	"		1.35	5.6	49
74	-3APF	"		1.8	6.9	50
75	-APAP	"		2.89	6.1	19
76	-m-PDA	"		3.01	6.7	51
77	-PPDoeP	"		3.51	3.16	54a
78	-p-PDA	"		4.22	5.3	49

Table 1. (Continued)

No.	Polyimide	R ₁	R ₂	Po ₂	Po ₂ /PN ₂	Ref.
79	-4APPF			5.13	5.2	49
80	-3,5DBTF	"		6.43	5.5	51
81	-ATPPF	"		6.5	5.0	52
82	-2,4DAT	"		7.44	5.7	51
83	-IPDA	"		7.53	5.6	3
84	-TADPO	"		7.9	6.5	
85	-2,6DAT	"		11.0	5.2	51
86	-p-PMPD	"		13.4	5.0	
87	-4APF	"		14.2	4.6	50
88	-m-TMPD	"		109	3.5	19
89	p-TeMPD	"		122	3.4	19

D) polyimide계는 기계적 강도와 고온에 대한 내열성(155~180℃)이 우수하고 화학적으로 안정하며 높은 기체투과선택성 때문에 기체분리막으로 큰 관심을 모으고 있으며 투과계수를 높이려는 많은 연구가 이루어졌다[19, 26, 33-41]. 지금까지 중요 연구결과를 Table 1의 D에 발췌하여 놓았다. 이들을 비교하면 대체로 polyimide를 이루고 있는 dianhydride의 주쇄는 OPDA < BTDA < BPDA < DSDA < TCDA < PMDA < 6FDA 순으로, 그리고 diamine은 mm'DABP < pp'DABP < ODA < DADPS < pp'MDA < DDS < IPDA < 4APF 순으로 투과계수가 증가한다. 측쇄는 phenyl

ring에 -CH₃ 혹은 -CF₃를 도입하면 역시 투과계수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 지금까지 보고된 polyimide 중에서 6FDA-P-TeMPD가 제일 큰 투과계수 122 barrer를 나타내나 투과선택성은 3.4까지 떨어지는 것을 볼 수 있다.

E) 최근에 산소와 선택적으로 가역결합할 수 있는 금속착체(담체)를 막을 형성하는 고분자(투과성이 큰 고분자)에 고정된 막으로 산소를 선택적으로 분리하려는 연구가 많이 이루어지고 있다. 그 예를 들면 산소담체 cobalt-porphyrin 혹은 cobalt Schiff base를 막소재 고분자에 고정하여 높은 산소투과선택성을 나타내는

분리막을 얻을 수 있음을 보고하고 있다[42-47, 56]. 최근 Nishide 등[48]에 의하면 Co Porphyrin 고정막 poly(lauryl methacrylate-co-vinylimidazol(LIm)에 의하여 우수한 투과선택성을 얻을 수 있음($P_{O_2}=50$ barrer에 $P_{O_2}/P_{N_2}=14$)을 보고 하고 있다. 그러나 압력증가에 따라 투과계수가 감소하고 온도에 따라 투과선택성이 변하는 등의 문제점이 있다.

4. 맺음말

이상으로 막소재 고분자의 여러 가지 물리적 특성과 기체투과계수와와의 상관관계식에 대하여, 그리고 고분자의 화학구조 즉 주쇄의 구조와 측쇄 치환이 투과특성에 어떻게 영향을 끼치는지에 대한 정성적 고찰을 하였다. 그러나 이런 것들로부터 고분자막의 기체투과특성을 정확히 예측하기는 어려우며 다만 이 모든 것을 종합하여 대략 예측할 수밖에 없다. 기체분리막소재 고분자 개발에 있어서 대체로 투과계수와 투과선택도는 상반관계에 있으므로 투과계수와 투과선택도를 동시에 획기적으로 증대시킨 막을 개발하기는 어려움이 있으리라 생각한다. 그러나 지금까지 연구결과를 참고로하여 분리하고자 하는 기체중에 맞도록 투과계수가 큰 고분자계를 변화시켜 투과선택성을 높이거나 선택성이 큰 고분자계를 변화시켜 투과계수를 높여서 적정 분리능을 갖는 막을 개발하여 실용화를 넓힐 수 있을 것으로 기대되며, 특히 불소화나 광가교에 의한 막의 개질은 주목할만하다. 또한 분리하고자 하는 혼합기체의 크기가 비슷한 경우에는 단순히 확산속도차에 의하여 분리특성을 향상시키기에는 한계가 있으므로 용해도의 차를 이용하는 수밖에 없으므로, 특정기체와 친화성이 있는 고분자의 막 혹은 특정기체와 선택적으로 결합하는 담체를 투과성이 큰 고분자에 고정된 막 등으로 선택성과 투과성을 최대로 겸비시키고자 하는 연구도 기대할만하다.

이상의 연구를 위하여 고분자의 자유용적의 분율과 분포, 주쇄 측쇄의 국소운동성의 정확한 정량적 해석이 병행되어야 하겠으며, 고도의 분리, 고온 분리, 난분리성 유기혼합물의 증기투과분리 등 고성능막을 개발하여 실용분야를 넓혀야 할 것으로 기대하고 있다.

감 사

저자는 이 총설의 데이터 정리와 도표 작성을 하는

데 많은 시간과 노력을 경주하여 준 대학원생 이종규, 박훈, 김태욱 군에게 깊이 감사하는 바이다.

참고문헌

1. K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *Polymer J.*, **21**, 127(1989).
2. K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, *J. Membrane Sci.*, **35**, 217(1988).
3. T. K. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O'Brien, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1767(1987).
4. N. Muruganandam, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1999(1987).
- 4a. M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **46**, 93(1989).
5. K. Matsumoto, P. Xu, and T. Nishikimi, *J. Membrane Sci.*, **81**, 15(1993).
6. K. Matsumoto and P. Xu, *J. Membrane Sci.*, **81**, 23(1993).
7. K. Okamoto, K. Tanaka, O. Yokoshi and H. Kita, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27**, 643(1989).
8. A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 393(1961).
9. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **16**, 1947(1978).
10. H. Hachisuka, Y. Tsujita, A. Takizawa and T. Kinoshita, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **29**, 11(1991).
11. H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 1(1961).
12. K. Tanaka, H. Kita and K. Okamoto, *J. Membrane Sci.*, **47**, 203(1989).
13. K. I. Okamoto, K. Tanaka and H. Kita, *J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27**, 1221(1989).
14. 清水剛夫, 新しい機能膜, pp. 35(1984) 講談社.
15. Van Krevelen, "Properties of Polymers," 3d. Ed. (1990) Elsevier.
16. J. H. Hildebrand and R. L. Scatt, "The Solubility of Nonelectrolytes," 3d. Ed.(1964) Dover Publication, Inc. New York.
17. E. Sada, H. Kumazawa, H. Yakushiji, Y. Bamba,

- K. Sakata, and S. T. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 433(1993).
18. K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27**, 1221(1989).
 19. 岡本健一, 喜多英敏, 高分子加工, **41**, 16(1992).
 20. K. Haraya and S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **71**, 13(1992).
 21. K. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," p. 22(1991).
 22. S. A. Stern, V. M. Shah, and B. J. Hardy, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1263(1987).
 23. T. Masuda and E. Isobe, T. Higashimura and K. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473(1983).
 24. J. S. Mchattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, *J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys.*, **29**, 731(1991).
 25. V. M. Shau, B. J. Hardy, and S. A. Stern, *J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys.*, **24**, 2033(1986).
 26. T. Masuda, Y. Iguchi, B. Tang, and T. Higashimura, *Polymer*, **29**, 2041(1988).
 27. Y. Hayakawa, M. Nishida, T. Aoki, and H. Muramatsu, *J. Polymer Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 873(1992).
 28. T. Aoki, H. Nakahara, Y. Hayakawa, M. Kokai, and E. Oikawa, *J. Polymer Sci. part A: Polym. Chem.*, **32**, 849(1994).
 29. N. Tushima, "Polymers for Gas Separation," VCH, 1992.
 30. M. Langsam, H. Anand, and E. J. Karwaki, *Gas Separation & Purification*, **2**, 163(1988).
 - 30a. 仲川勤, 高分子, **37**, 11, 832(1988).
 31. G. Chen, H. J. Griesser, and A. W. H. Mau, *J. Membrane Sci.*, **82**, 99(1993).
 32. M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **48**, 93(1989).
 33. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, and K. Okamoto, *Polymer*, **33**, 585(1992).
 34. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121(1986).
 35. T. Masuda, E. Isobe, T. Hamano, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **25**, 1353(1987).
 36. Air Products and Chemicals, Inc., U. S. Patent 4, 759(1988).
 37. T. Masuda, T. Matsumoto, T. Yoshimura, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **23**, 4902(1990).
 38. K. Tanaka, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605(1988).
 39. K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8548(1991).
 40. K. Tsuchihara, T. Oshita, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polym. J.*, **23**, 1273(1991).
 41. T. Higashimura, T. Masuda, and M. Okada, *Polym. Bull.*, **10**, 114(1983).
 42. H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **19**, 444(1986).
 43. H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **20**, 417(1987).
 44. E. Tsuchida, H. Nishide, M. Ohyanagi, and H. Kawakami, *Macromolecules*, **20**, 1907(1987).
 45. E. Tsuchida, H. Nishide, M. Ohyanagi, and O. Okada, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6461(1988).
 46. M. Ohyanagi, H. Nishide, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **21**, 1590(1988).
 47. H. Nishide, H. Kawakami, T. Suzuki, Y. Azechi, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **21**, 2910(1988).
 48. H. Nishide, H. Kawakami, T. Suzuki, Y. Azechi, Y. Soejima, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **24**, 6306(1991).
 49. S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, and A. K. St. Clair, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27**, 1887(1989).
 50. M. R. Coleman and W. J. Koros, *J. Membrane Sci.*, **50**, 285(1990).
 51. H. Yamamoto, S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, and A. K. St. Clair, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **28**, 2291(1990).
 52. K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, 纖維學會誌, **48**, 541(1990).
 53. 喜多英敏, 化學工學シンポジウムシリーズ, **14**, 70(1987).
 54. K. Tsuchihara, T. Masuda, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 5816(1992).
 55. N. A. Plate, S. G. Durgarjan, V. S. Khotimskii, V. V. Teplyakav, and Y. P. Yampolskii, *J. Mem-*

- brane Sci.*, **52**, 289(1990).
56. B. M. Hohnson, R. W. Baker, S. L. Matron, K. L. Smith, L. G. Roman, M. F. Tuttle, and H. K. Londale, *J. Membrane Sci.*, **31**, 31(1987).
 57. T. Masuda, T. Matsumoto, T. Yoshimura, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **43**, 4902(1990).
 58. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121(1986).
 59. K. Tsuchihara, T. Oshita, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polym. J.*, **23**, 1273(1991).
 60. Air Products and Chemicals, Inc., U. S. Patent, 4, 759(1988).
 61. T. Masuda, E. Isobe, T. Hamano, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **25**, 1353(1987).
 62. K. Tanaka, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605 (1985).
 63. T. Higashimura, T. Masuda, and M. Okada, *Polym. Bull.*, **10**, 114(1983).
 64. D. R. Lloyd, "Material Science of Synthetic Membranes," p. 32, American Chem. Soc. Washington, D. C.(1985).