

배기가스로부터 이산화탄소 분리를 위한 SB 이중 블록공중합체/폴리페닐렌 옥사이드 블렌드 기체분리막

정유선 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2008년 8월 9일 접수, 2008년 9월 12일 수정, 2008년 9월 16일 채택)

Gas Separation Membranes Prepared from Polystyrene-block-Polybutadiene/Poly(phenylene oxide) Blends for Carbon Dioxide Separation from a Flue Gas

You Sun Jung and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received August 9, 2008; Revised September 12, 2008; Accepted September 16, 2008)

초록: 배기가스에 포함된 이산화탄소를 분리하기 위해 polystyrene-block-polybutadiene (SB) 이중 블록 공중합체와 폴리페닐렌 옥사이드 (PPO) 블렌드로부터 기체 분리막을 제조하였다. SB/PPO 블렌드에서 폴리스티렌 블록과 PPO는 실험 범위내에서 단상의 블렌드를 형성하였다. SB/PPO 블렌드에서 PPO 함량이 증가하여 40~50 wt% 범위에서 폴리부타디엔 블록은 연속상에서 불연속상으로 폴리스티렌 블록과 PPO로 구성된 상은 불연속상에서 연속상으로 전이가 나타났다. 전이가 관찰되는 블렌드 조성에서 급격한 기체 투과도 감소와 선택도 증가가 관찰되었다. 또 블렌드가 50 wt% 이상의 PPO를 포함할 경우 기계적 강도가 확보되어 실험한 최대 압력인 약 10 기압까지 변형없이 우수한 투과도와 선택도를 갖는 기체 분리막 제조가 가능하였다.

Abstract: To separate carbon dioxide from a flue gas, membranes for gas separation was fabricated from polystyrene-*b*-polybutadiene (SB) diblock copolymer blends with poly(phenylene oxide), PPO. SB diblock copolymer formed miscible blends with PPO in the experimental range (lower than or equal to 70 wt% PPO). When the blend contained PPO whose composition is in the range of 40–50 wt%, the discontinuous phase of polybutadiene block in SB diblock copolymer, was changed to discrete phase, while polystyrene blocks containing PPO was changed to the continuous phase. A sudden decrease of the gas permeability and a sudden increase of the gas selectivity was observed at these blend compositions. A gas separation membranes having excellent mechanical properties and exhibiting advantages in gas permeability and selectivity could be fabricated from blends containing more than 50 wt% PPO.

Keywords: polystyrene-block-polybutadiene, poly(phenylene oxide), blend, gas separation membrane, carbon dioxide separation.

서 론

산업 활동의 영향으로 지구상의 이산화탄소 농도가 점차 증가하는 추세에 있어 지구 온난화 현상이 심화될 것으로 전망되고 있다.¹⁻⁷ 온실 가스중 이산화탄소의 기여도는 약 50% 이상을 차지하고 있어 이의 처리에 대한 관심이 집중되고 있다. 특히 중화학 공업이 발전한 우리나라의 산업 구조상 화석 연료의 의존도가 높아 이산화탄소의 배출에 관한 규제가 시작되면 우리나라의 산업 활동이 크게 위축될 수 있어 온실가스에 대한 심각성이 고조되고 있다. 산업 발전을 지속적으로 유지하기 위해서는 대체 에너지 개발과 배출 가스로부터 이산화탄소를 분리/회수 기술을 개발하는 적극적인 대응이 절실히 요구되

고 있다.

현재 이산화탄소를 분리/회수하는 기술로 흡착법, 흡수법 등이 개발되어 암모니아 합성, 석유화학 공업, 천연가스의 정제 등에 활용되고 있지만 불완전한 실정이다.²⁻⁷ 현재 개발된 기술은 다양한 발생원으로부터 배출되는 온도, 압력, 농도 등이 서로 다른 가스를 처리하는데 한계를 나타내고 있다. 가스압과 이산화탄소의 농도가 낮은 배기가스에 주로 적용되고 흡착법은 에너지 과다 소비, 흡수제 부식 문제 등이 있고 흡착법은 흡착제의 순환 시간 문제 고온에서의 성능 저하 등의 문제가 있다. 분리막을 이용하여 이산화탄소를 처리하는 기술은 기존의 흡수, 흡착법에 비해 에너지 소모량과 설비 투자비가 극히 적어 경제적인 기술일 뿐만 아니라 여타의 공정과도 복합할 수 있는 공정으로 여러 측면에 장점을 갖고 있다.⁶ 그러나, 분리막 이용 기술은 이산화탄소의 대량 배출원에는 아직 적용되지 않고 있는데 이는 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckkim@cau.ac.kr

직 배기가스로부터 효과적으로 이산화탄소를 분리할 수 있는 분리막이 개발되지 않고 있기 때문이다.

기체 분리를 위한 고분자 막이 상용화되기 위해서는 혼합 기체에 대하여 높은 투과도와 선택도가 동시에 요구될 뿐만 아니라, 비교적 높은 압력에서도 견딜 수 있는 기계적 강도가 요구된다. 일반적으로 유리상태의 고분자 막은 높은 선택도를 나타내는 반면 투과도에 문제점을 보이고, 고무 상태의 고분자 막은 이와 반대로 높은 투과도를 나타내는 반면 선택도가 떨어지는 결점, 즉 trade-off 경향을 나타낸다.⁸⁻¹² 이와 같이 서로 상반된 장점과 단점을 갖고 있는 고분자 소재들을 블렌드 하면 각 소재가 갖고 있는 장점을 하나의 소재에 포함시킬 수 있어 용도에 적합한 새로운 소재를 개발할 수 있다. 일반적으로 두 상을 형성하는 유리상의 고분자에 고무상의 고분자를 블렌드할 때, 유리상태의 고분자가 연속상을, 고무상의 고분자를 분산상을 형성하는 블렌드로 제조하여 기체 분리막 소재로 주로 사용하고 있다. 유리상태의 고분자가 연속상을 형성하는 고분자 블렌드는 기계적 성질이 유리상태의 고분자와 유사하여 기체 분리막이 사용되는 압력 범위에서 변형 없이 견딜 수 있는 반면 고무상의 고분자가 연속상을 형성하는 블렌드는 기계적 특성이 고무상 고분자와 유사하여 사용 압력 하에서 변형이 생기기 때문이다. 기체 분리막에 투과도에 직접적으로 영향을 미치는 확산도는 블렌드 구성 성분의 부피 분율과 도메인의 morphology에 의해 크게 좌우된다. 특히, 기체 분리막에 있어서 유리상의 고분자보다 기체 투과도가 높은 고무상의 연결(connectivity or percolation) 여부가 기체 투과 특성을 결정하는 중요한 요인이 된다.

연소 후의 배기가스는 주로 이산화탄소와 질소를 포함하고 있어 배기가스에서 이산화탄소 분리, 회수를 위해서는 높은 기체 투과도와 질소에 대해 이산화탄소 선택도가 높은 기체 분리막이 필요하다. 또 연소를 위해 공급되는 공기에서 질소에 대해 산소 선택도가 높은 기체 분리막 처리를 통해 산소 농도를 높이면 연소 효율을 높일 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 이들 기체에 대해 높은 투과도를 갖는 동시에 선택도가 우수한 기체 분리막을 제조하는 연구를 수행하였다. Polystyrene-block-polybutadiene(이하 SB) 이중 블록 공중합체는 상온에서 유리상의 폴리스티렌 블록과 고무상의 폴리부타디엔 블록으로 구성되어 있고, 상업적으로 널리 이용되는 SB 이중 블록 공중합체에서는 주로 고무상이 연속상으로 유리상이 구형 혹은 실린더 형태로 도메인을 형성하고 있다. 고무상인 폴리부타디엔은 사슬 유연성과 큰 자유 부피로 인해 높은 기체 투과도를 갖고 있지만 낮은 기계적 강도와 선택도로 인해 기체 분리막으로 부적합하다. 반면에 유리상의 폴리스티렌은 기체 투과도는 낮은 반면 선택도가 높은 특성을 갖고 있다.⁸ 이들 고분자가 블록 형태로 결합된 SB 이중 블록 공중합체에서 각 성분들의 함량비를 적절히 조절하여 유리상의 고분자가 연속상을 이루면 적절한 기체 투과도, 선택도, 기계적 강도를 모두 갖춘 기체 분리막을 제조할 수 있다. SB 이중 블록 공중합체에서 각 성분들의 함량비를 조절하는 방법 대신 폴리스티렌 블록과 단상을 이룰 수 있는 고분자와 블렌드하면 유리상이 연속상을 이루는 기체 분리막을 제조할 수 있을 것으로 사료된다. 이에 따라 본 연구에서는 SB 이중 블록 공중합체의 폴리스티렌 블록과 전 온도 범위에서 단상을 형성하는 poly(phenylene oxide), (이하 PPO)를 SB 이중 블록 공중합체 블렌드하여 기체 분리막을 제조하고 이를 배기가스로부터 이산화탄소 분리 및 산소 부화용 기체 분리막으로 응용 가능성을 실험하였다.

실 험

재료. 수평균 분자량과 중량 평균 분자량이 각각 22600 g/mole, 34000 g/mole인 PPO는 General Electric Co.에서 공급되었다. SB 블록 공중합체와 용매로 사용된 클로로포름은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 구입한 SB 블록 공중합체의 중량 평균 분자량은 150000 g/mole이며 스티렌 블록의 무게 분율이 0.3이다. 기체 분리막의 기체 투과 실험에는 질소, 산소, 이산화탄소가 사용되었으며, 모든 기체는 동아가스(주)로부터 순도 99.99%의 제품을 구입하여 사용하였으며, 수분 및 오일 제거관(모델 : RGF 12-400, Labclear Inc.)을 통과시켜 정제 후 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. 기체 분리막은 SB 이중 블록 공중합체와 PPO를 조성비에 따라 혼합하고, 용매인 클로로포름에 5 wt%의 고분자를 24시간 동안 완전히 녹였다. 수평이 맞추어진 평판 유리 위에 준비된 고분자 용액으로 도포한 후 알루미늄 호일로 덮어 핀홀을 통해 30 °C에서 천천히 용매를 증발시켜 대부분의 용매를 제거하였다. 잔류 용매를 완전히 제거하기 위해 80 °C 진공 오븐에서 48시간 동안 건조시켜 분리막을 제조하였다. 이렇게 제조된 기체 분리막의 평균 두께는 약 50 μm였다.

다양한 조성에서 제조된 PPO와 SB 이중 블록 공중합체 블렌드에서, PPO와 SB 이중 블록 공중합체내의 스티렌 블록과의 상거동을 관찰하기 위해 시차열분석기(differential scanning calorimeter, model : TA 210, TA Instrument,)를 이용해 20 °C/min 속도로 승온시키면서 블렌드의 유리전이온도를 측정하였다. 다양한 조성에서 제조된 SB 이중 블록 공중합체와 PPO 블렌드로부터 제조된 분리막의 단면 morphology는 투과전자현미경(transmission electron microscope, model : 100CX, JEOL)을 이용하여 관찰하였다. SB 이중 블록 공중합체의 부타디엔 이중 결합을 오스뮴 테트라옥사이드(OsO₄) 증기로 약 24시간 동안 염색한 후 마이크로토포를 통해 투과전자현미경용 시편을 준비하였다.

기체 투과도 측정 장치는 그 방법에 따라 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 정적법(constant volume method)으로 기체 투과도를 측정하는 장치를 이용하였다. 이 방법에서 장치는 분리막을 경계로 한 쪽(업스트림, upstream)은 기체로 일정 압력을 유지하도록 하고 다른 쪽(아랫면, downstream)은 진공상태에서 일정한 부피를 유지하도록 설계되어 있다. 기체 투과 실험 시작 직전에 분리막 아랫면 쪽을 진공상태로 만들어 막 내부에 녹아있는 잔류가스를 제거한 후 분리막 위쪽 면에 투과 기체를 도입하면 시간에 따라 분리막 아랫면 쪽의 압력이 증가하게 되고, 증가되는 압력의 변화율을 측정하여 투과도를 산출하였다. 이 방법은 실험 방법이 비교적 간단하고 분리막의 투과성질 중 중요한 확산도 및 용해도를 동시에 실험으로 측정할 수 있는 장점이 있다.⁸⁻¹¹ 투과도 측정에서는 정밀한 데이터를 얻기 위해 정확한 온도의 유지와 높은 정밀도의 압력 측정 장치가 필수적이다. 이에 따라 온도는 편차 ±0.1 °C 이하로 35 °C를 유지하였고, 정밀 압력 측정 장치로 해상도는 0.00001 torr인 High Accuracy Pressure Transducer(model : Absolute type 690A, MKS Baratron Co.)를 사용하였다. 특별한 언급이 없는 모든 기체 투과도 실험은 1기압 하에서 수행되었다.

결과 및 토론

블렌드의 상거동과 모폴로지 변화. 기체 분리를 위한 고분자 막이 상용화되기 위해서는 혼합 기체에 대하여 높은 투과도와 선택도가 동시에 요구될 뿐만 아니라, 비교적 높은 압력에서도 견딜 수 있는 기계적 강도가 요구된다. 실험에 사용된 SB 이중 블록 공중합체의 경우 스티렌 블록은 실린더 형태를, 부타디엔 블록은 연속상을 이룬다고 알려져 있다.¹³⁻¹⁵ 고무상의 고분자가 연속상을 형성하는 경우 작동 압력 하에서 변형이 나타나기 때문에 기체 분리막으로 부적절하다. 기계적 특성 보강을 위해서는 유리상태의 고분자가 연속상을, 기체 투과도 측면에서 고무상의 고분자가 도메인을 형성하더라도 서로 연결되거나 실린더 형태를 갖는 것이 유리하다. SB 이중 블록 공중합체의 구조를 변화시키기 위해서 스티렌 블록과 단상을 이루는 PPO와 블렌드하여 기체 분리막을 제조하였다. 폴리스티렌 역시 폴리스티렌 블록과 단상을 이루지만, 이전의 연구 결과에 의하면 PPO가 폴리스티렌에 비해 우수한 기체 투과특성과 선택도를 갖고 있다고 알려져 있어 본 연구에서는 PPO를 선택하여 실험을 수행하였다.⁸

다양한 조성에서 SB 이중 블록 공중합체와 PPO의 블렌드를 제조하여 SB 이중 블록 공중합체 내의 폴리스티렌 블록과 PPO간의 단상의 형성 여부를 유리전이온도 거동을 분석하여 확인하였다. Figure 1에 나타난 것과 같이 폴리스티렌 블록과 PPO는 실험 조성 범위 내 (PPO 함량 : 70 wt% 이하)에서는 하나의 유리전이온도를 갖는 단상의 블렌드를 형성하였다. Figure 2에 블렌드에서 PPO 함량이 증가함에 따라 나타나는 모폴로지 변화를 나타내었다. Figure 2(a)에 나타난 것과 같이 SB 이중 블록 공중합체에서 스티렌 블록은 실린더 혹은 구 형태의 도메인을, 부타디엔 블록은 연속상을 형성하고 있다. 블렌드 내의 PPO 함량을 증가시켜 SB/PPO=80/20 조성의

블렌드에서는 첨가된 PPO가 스티렌 블록과 공존하여, 실린더 형태 혹은 라멜라 형태를 형성하여 부타디엔 블록과 함께 연속상을 이루기 시작하는 것을 관찰할 수 있었다(Figure 2(b)). 블렌드의 PPO 함량을 40 wt%로 증가시키면 라멜라 형태가 파괴된 무질서한 형태로 구조가 변화되는 것을 관찰할 수 있었다(Figure 2(c)). 블렌드의 PPO 함량을 60 wt%로 증가시킬 경우 고무상의 부타디엔 블록이 실린더 혹은 구형의 도메인을 형성하고 스티렌과 PPO가 공존하는 상이 연속상을 이루는 것을 관찰할 수 있었다(Figure 2(d)). 열분석 결과와 투과 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과에 의하면 SB/PPO 블렌드에서 SB 이중 블록 공중합체의 스티렌 블록과 PPO는 단상의 블렌드를 형성하고, 블렌드에서 PPO 함량을 증가시키에 따라 불연속상인 스티렌 블록은 PPO를 포함함에 따라 연속상으로

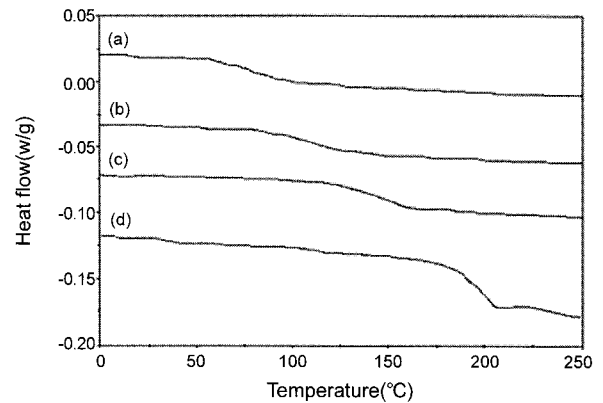


Figure 1. DSC thermograms of SB diblock copolymer, PPO, and SB/PPO blends. (a) SB diblock copolymer, (b) SB/PPO=20/80, (c) SB/PPO=50/50, and (d) PPO.

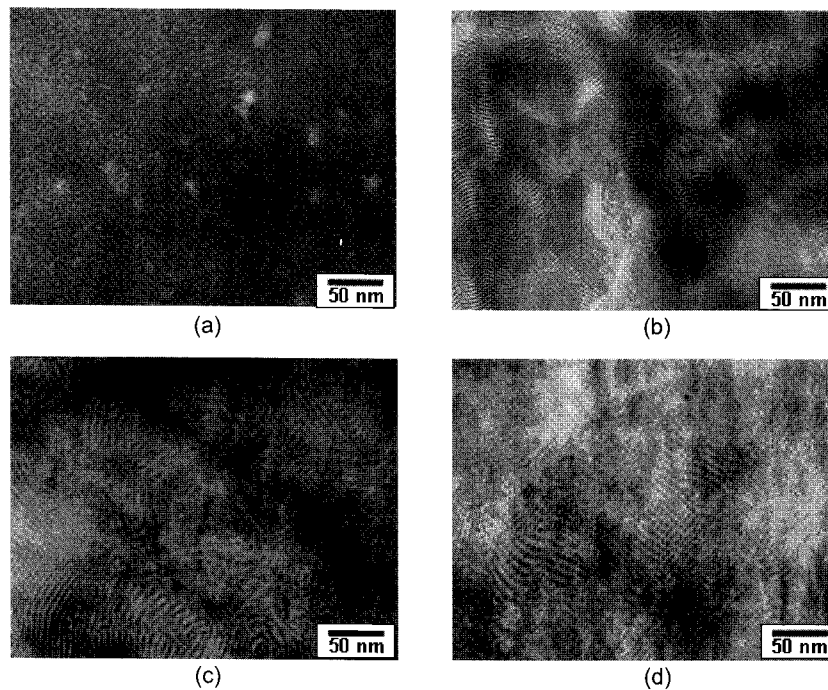


Figure 2. Optical micrographs of SB diblock copolymer and SB/PPO blends observed with TEM. (a) SB diblock copolymer, (b) SB/PPO=80/20, (c) SB/PPO=60/40, and (d) SB/PPO=40/60.

연속상인 부타디엔 블록이 불연속상으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

블렌드의 기체투과 특성. SB 이종 블록 공중합체의 기체투과도 특성은 주로 고무상이면서 동시에 연속상을 이루는 부타디엔 블록에 의해 결정된다. Figures 3과 4에 나타낸 것과 같이 SB 이종 블록 공중합체로부터 제조된 기체 분리막은 이산화탄소, 산소, 질소에 대해 높은 투과 특성을 나타내었다. 참고로 실험 온도에서 유리상의 고분자인 폴리스티렌은 이산화탄소, 산소, 질소에 대해 각각 14.5, 1.2, 0.22[단위 : $\times 10^{10}$ { cm^3 (STP) cm/cm^2 sec cmHg} = barrer]의 투과도 계수를 PPO는 이산화탄소, 산소, 질소에 대해 각각 75, 14.0, 3.1[단위: barrer]의 투과도 계수를 갖고 있다.^{8,16,17} Figures 3과 4에 나타낸 것과 SB/PPO 블렌드에서 PPO의 함량이 증가하면 기체 투과도는 점차 감소하기 시작하고, 블렌드 내의 PPO 함량이 40~50 wt% 사이에서 실험한 모든 기체에 대해 투과도가 급격히 감소하였다. PPO 함량 50 wt% 이상에서도 투과도는 감소하지만 PPO 함량에 따른 기체 투과도 변화율은 가장 작았다. 실험을 통해 관찰한 기체 투과 특성과 블렌드의 미세 구조 관찰 결과를 종합하면 SB/PPO 블렌드에서 PPO 함량 40 wt% 이하에서는 고무상인 부타디엔 블

록이 연속상을 형성하지만 PPO 함량이 40~50 wt%일때 부타디엔 블록은 불연속상으로 PPO와 스티렌 블록이 연속상으로 전환되는 변화가 나타나고 이에 따라 기체 투과도도 급격히 감소한다. 블렌드의 PPO 함량이 50 wt% 이상으로 증가하면 블렌드의 기체 투과 특성은 연속상이면서 실험 온도에서 유리 상태인 PPO와 스티렌 블록으로 구성된 상에 의해 좌우되어 투과도의 변화가 감소하게 된다.

Figure 5에는 이산화탄소와 질소의 투과도 계수 비를 나타내는 이산화탄소/질소 선택도를 Figure 6에는 산소와 질소의 투과도 계수 비인 산소/질소 선택도를 나타내었다. SB 이종 블록공중합체의 이산화탄소/질소 선택도와 산소/질소 선택도는 각각 16과 2.8을 나타내었는데, 이는 유리상의 고분자인 폴리스티렌(이산화탄소/질소 선택도=20.5, 산소/질소 선택도=5.5)과 PPO(이산화탄소/질소 선택도=24.2, 산소/질소 선택도=4.6)의 선택도에 비해 낮다.^{8,16} SB/PPO 블렌드에서 PPO 함량이 증가하여 40 wt%까지는 비슷한 선택도를 유지하다가 이상의 PPO 함량에서는 선택도가 급격히 증가한다. 이 결과 역시 SB/PPO 블렌드에서 PPO 함량이 40~50 wt%일때 PPO와 스티렌 블록으로 구성된 상이 연속상으로 전이된다는 것을

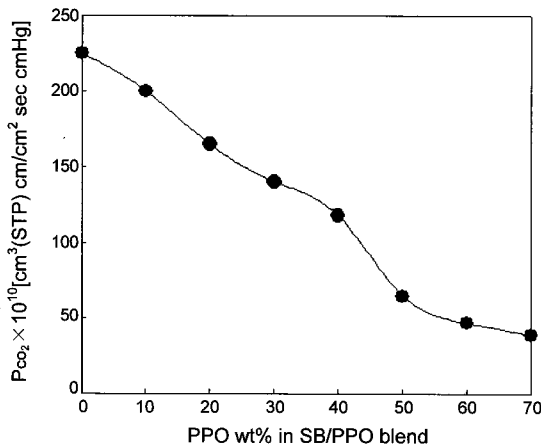


Figure 3. Changes in the carbon dioxide permeability coefficients as a function of PPO content in SB/PPO blend.

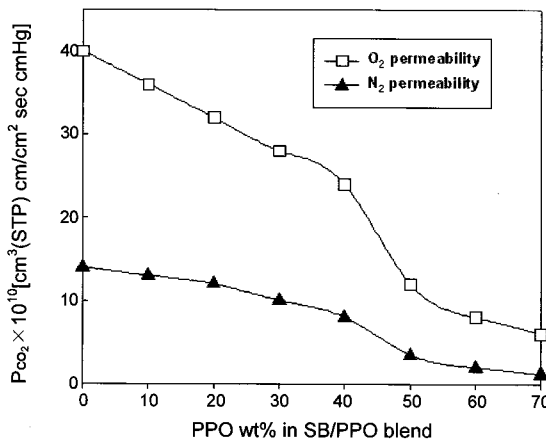


Figure 4. Changes in the permeability coefficients of the oxygen and nitrogen as a function of PPO content in SB/PPO blend.

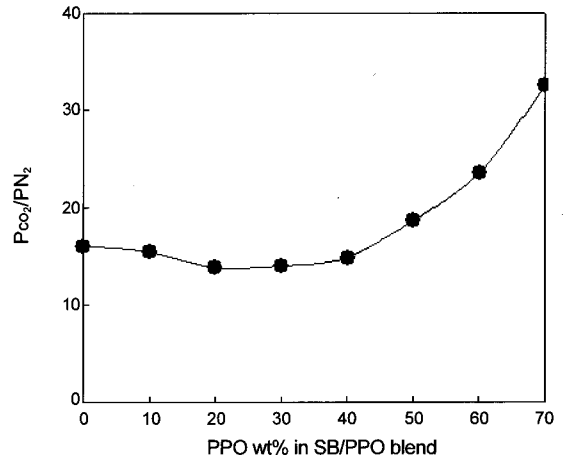


Figure 5. Changes in the carbon dioxide/nitrogen selectivity with PPO content in SB/PPO blend.

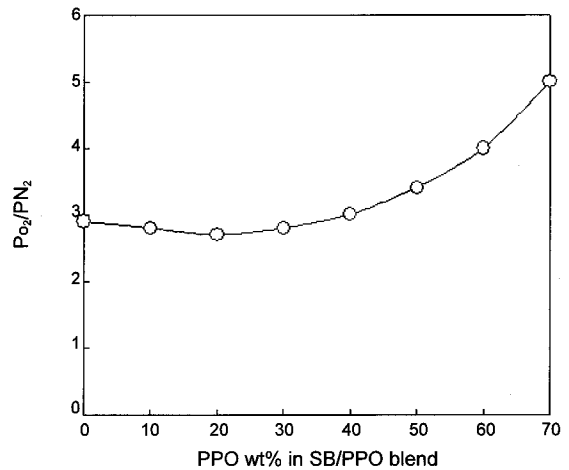


Figure 6. Changes in the oxygen/nitrogen selectivity with PPO content in SB/PPO blend.

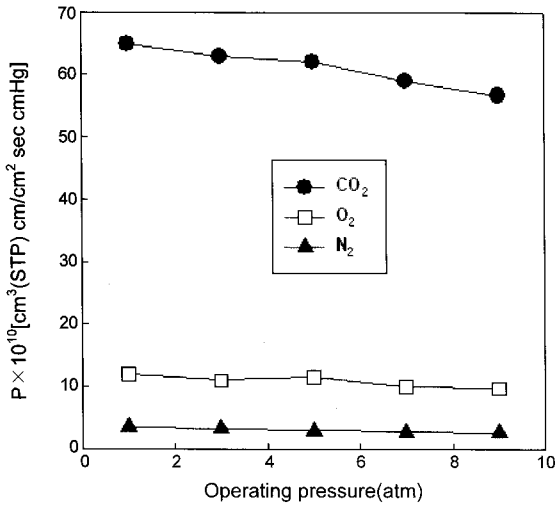


Figure 7. Changes in the permeability coefficient as a function of operating pressure. Note that membranes were prepared by using SB/PPO=50/50 blend.

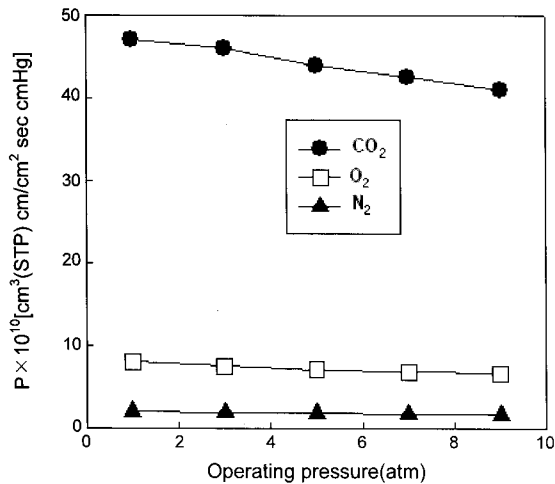


Figure 8. Changes in the permeability coefficient as a function of operating pressure. Note that membranes were prepared by using SB/PPO=60/40 blend.

나타내고 있다.

Figures 7과 8에는 SB/PPO=50/50, SB/PPO=60/40 블렌드로부터 제조된 기체 분리막의 압력 변화에 따른 기체 투과도 변화를 나타내었다. 일반적인 기체 투과 특성을 나타내는 Dual sorption model에서^{8,11} 설명하는 것과 같이 압력이 증가함에 따라 기체 투과 계수가 점차 감소하는 경향을 나타내는 반면 이산화탄소/질소 선택도는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. SB/PPO 블렌드가 50 wt% 이상 PPO 포함한 경우, 실험한 최대 압력인 약 10 기압까지 변형없이 기체 분리막으로 사용이 가능하였다. 결과적으로 SB 이종 블록 공중합체를 PPO와 블렌드하여 제조한 기체 분리막은 배기가스에 포함된 이산화탄소와 질소에 대해 높은 투과도와 선택도를 갖고 있고 또 기계적 강도가 확보되어 고압에서도 사용이 가능하였다.

결론

배기가스에 포함된 이산화탄소 분리와 공기로부터 산소 부화를 위해 SB 이종 블록 공중합체와 폴리페닐렌 옥사이드(PPO) 블렌드로부터 기체 분리막을 제조하고 블렌드의 상거동, 미세 구조변화, 기체 투과 및 분리 특성을 실험하였다. SB/PPO 블렌드에서 PPO는 SB 이종 블록 공중합체의 폴리스티렌 블록과 전 조성에서 단상의 블렌드를 형성함을 확인하였다. 주사전자현미경을 이용해 미세 구조 변화를 관찰한 결과 블렌드에 포함된 PPO는 SB 이종 블록 공중합체의 폴리스티렌 블록에 포함되며, PPO 함량이 40~50 wt%일때 폴리부타디엔 블록은 불연속상으로 폴리스티렌 블록과 PPO로 구성된 상은 연속상으로 전이되었다. 블렌드에서 PPO 함량이 증가함에 따라 기체 투과도는 점차 감소하였고 상전이가 관찰되는 블렌드 조성 (PPO 함량 : 40~50 wt%)에서 급격한 기체 투과도 감소와 선택도 증가가 관찰되었다. 블렌드가 50 wt% 이상의 PPO를 포함할 경우 기체 투과도 감소는 크지않은 반면 선택도는 지속적으로 증가하였다. 또, 블렌드가 50 wt% 이상의 PPO를 포함할 경우 기계적 강도가 확보되어 실험한 최대 압력인 약 10 기압까지 변형없고 우수한 투과도와 선택도를 갖는 기체 분리막의 제조가 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 중앙대학교 학술연구비에(2007) 의해 연구되었음.

참고 문헌

1. H. Herzog, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 148 (2001).
2. C. M. White, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **53**, 645 (2003).
3. O. Davidson and B. Metz, "Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", in *International Panel on Climate Change*, Geneva, Switzerland, 2005.
4. J. Davison and K. Thambimuthu, "Technologies for Capture of Carbon Dioxide", in *Proceedings of the Seventh Greenhouse Gas Technology Conference*, Vancouver, Canada, International Energy Association (IEA), Greenhouse Gas R&D Programme, 2004.
5. D. Aaron and C. Tsouris, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 321 (2005).
6. E. Favre, *J. Membrane Sci.*, **294**, 50 (2007).
7. S. P. Kaldis, G. Skrodas, and G. P. Sakellariopoulos, *Fuel Process. Technol.*, **85**, 337 (2004).
8. D. R. Paul and Y. P. Yampolskii, *Polymeric gas separation membranes*, D. R. Paul and Y. P. Yampolskii, Editors, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA, Chap. 1 and 2 (2000).
9. L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62**, 165 (1991).
10. L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **320**, 390 (2008).
11. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Part B*, **14**, 675 (1976).
12. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Netherlands, Chapter 7 (1996).
13. D. Kinning, K. Winey, and E. Thomas, *Macromolecules*, **21**, 3502 (1983).
14. P. Cheng, C. Berney, and R. Cohen, *Macromolecules*, **21**, 3442 (1988).
15. J. M. Hwang, K. H. Lee, and D. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **21**, 745 (1997).
16. G. Morel and D. R. Paul, *J. Membrane Sci.*, **10**, 273 (1982).
17. Y. C. Moon and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 690 (1999).