

브롬화된 Polysulfone막에 의한 기체 투과 특성에 관한 연구

이 보 성 · 김 태 영 · 김 대 훈 · 이 병 성 · 윤 석 원* · 임 현 수* · 임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과, *한국전력공사 전력연구원
(2009년 5월 22일 접수, 2009년 6월 21일 수정, 2009년 6월 22일 채택)

Gas Permeation Properties of Brominated Polysulfone Membranes

Bo Sung Lee, Tae Young Kim, Dae Hoon Kim, Byung Sung Lee, Seok Won Yoon*, Hyeon Soo Im*, and Ji Won Rhim[†]

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

*Korea Electric Power Reserch Institute, Daejeon 305-380, Korea

(Received May 22, 2009, Revised June 21, 2009, Accepted June 22, 2009)

요 약: Polysulfone막의 효율을 향상시키기 위하여 막에 브롬화 시킨 후 막의 구조 및 기체투과 특성에 대해 연구하였다. 막의 특성은 FT-IR, ¹H-NMR, TGA, Contact angle 등을 사용하여 조사하였고, 브롬화된 막의 기체투과 특성을 알아보기 위해 He, N₂, CO₂, O₂를 사용하였다. 브롬화된 Polysulfone막의 기체투과결과 브롬의 양이 증가할수록 투과도는 감소하고 투과 선택도는 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 그 중 질소는 불소화에 따라서 가장 큰 영향을 받아 투과도가 최고 36%까지 낮아지는 결과를 나타내었으며, 이산화탄소에 대한 질소의 투과선택도는 15% 이상의 매우 향상된 결과를 나타내었다.

Abstract: To improve the permselective efficiency of polysulfone membranes, the bromination was performed and then the resulting membranes were investigated in terms of membrane structures and gas transport characteristics. The brominated Polysulfone membranes were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, TGA, contact angle measurements, and gas permeation measurements were accomplished with He, N₂, CO₂ and O₂. In general, the permeation rates were reduced while the selectivities increased as the bromination progressed.

Keywords: polysulfone, bromination, gas transport properties

1. 서 론

1970년대 이후 폐수처리, 화학약품, 석유화학, 제약, 생명공학 및 기타 여러 분야에서 더 효과적인 분리 및 정제에 대한 요구가 증가됨에 따라, 막을 이용한 분리 기술의 응용분야는 최근 들어 급속히 발전하게 되었다 [1,2]. 일반적인 화학공정에서 적절한 조성으로 혼합하여 기체를 사용할 때는 순수하게 정제된 기체가 2종 또는 그 이상이 혼합된 기체보다 유용하게 이용된다. 또한 화학적으로 민감한 제품을 제조 시 충전 기체로서도

순수한 기체가 필수적으로 이용되는 등 최근 화학공정 기술의 발달에 따라 순수하게 분리 또는 정제된 각종 기체들이 제품 생산의 원료 및 공정상에서의 부 원료로서 많이 이용되고 있어 기체 분리에 대한 필요성이 증가되고 있다[3-5]. 정상상태의 조건으로 특정의 한 성분은 통과 시키는 반면 다른 성분의 전달을 제한함으로써 기체 혼합물을 분리할 수 있는 분리 막 장치는 증류나 용매 추출 등의 기존의 분리공정에 비해 에너지 소비가 적고, 장치의 소형화 및 소형화가 용이하며, 운전조작이 간편하고 운전조건의 변화에도 유연히 대응할 수 있다는 장점을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다 [6-8].

[†]주저자(e-mail : jwrhim@hnu.kr)

분리 막은 지난 20여 년 동안 많은 분야의 산업공장에 이용되어 왔으며 가장 많이 사용되고 있는 분리 막은 고분자 분리막이다. 그러나 최근에는 연료전지, 분리막 반응기, 및 고온 분리 공정으로 인하여 무기 분리막에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 주어진 분리 막을 통한 특정 가스의 확산특성은 분리 막의 물리화학적 특성과 투과되는 가스종의 특성에 좌우된다. 또한 분리막과 투과되는 가스의 결합력, 즉 분리 막에 대한 가스의 흡수도 혹은 용해도에 의존한다. 따라서 어떠한 재질로 분리 막을 제조하는가에 따라 분리 막 특성에 큰 차이를 나타낸다[9].

최근에는 투과 선택성 고분자를 이용한 기체 분리가 상업적으로도 응용되고 있다. 이러한 막을 이용한 분리 공정에서 투과속도와 전달 메커니즘은 구동력의 크기나 막과 투과성분사이의 화학적 성질, 투과 물질의 크기나 형태 등에 의해 정해진다. 분리 막의 성능은 투과를 촉진 또는 저하시키는 막의 투과조절 능력에 의해 정해지며, 이는 투과도를 보이며, 높은 투과도를 갖는 고분자는 낮은 투과선택도를 갖는다[10]. 기체 분리 막으로 이용하기 위해서는 뛰어난 열적, 기계적 안정성을 갖는 고분자를 선택하는 것이 필요하며, 기체 분리 막의 실용화를 위해 동시에 높은 투과도와 투과 선택도를 갖는 분리 막을 제조하여야 한다. 이를 위하여 새로운 막 재료의 개발이나 분리공정을 개선, 그리고 고분자의 구조와 성능관계에 대한 연구 등이 요구된다. 이러한 분리를 위한 고분자막들은 높은 기체 투과성과 투과선택성을 가져야하고 복잡하고 가혹한 환경에서도 그들 원래의 기체 분리 물성을 유지해야 한다.

분리 막 제조 시 사용되는 고분자로는 polyimide, polysulfone, polyethersulfone (PES), cellulose acetate 등의 유리상 고분자와 실리콘 등의 고무상 고분자가 사용되는데 일반적으로 고무상 고분자는 투과도는 크지만 선택도가 낮고 기계적 특성 및 내열성 등이 유리상 고분자보다 낮아 비대칭 막의 결점을 보완하거나 복합 막을 제조하는 경우에 사용된다. 유리상 고분자는 이산화탄소의 분리용 기체 분리 막 제조 연구에 많이 이용되고 있다[11-15]. 특히 polyimide 및 polysulfone계 고분자는 기계적 강도와 고온에 대한 내열성이 우수하고 화학적으로 안정하여, 막 형성이 좋고 높은 선택성을 가짐으로써 기체 분리 막으로 많이 이용되어지고 있다.

본 연구에서는 polysulfone (Psf)막의 기체 투과 특성과 선택성을 개선하려고 시도하였다. Psf막은 polysul-

fone (Psf)을 N,N-Dimethyl acetamide (DMAc)용액에 용해시킨 다음 유리판 위에 캐스팅 한 후 약 80°C의 오븐에 건조 후 물에 침적시켜 용매와 비 용매를 세정하여 제조하였다. 또한 막의 선택도는 개선하기 위하여 브롬을 고분자 캐스팅 용액 중에 농도별로 첨가하였다. 막의 투과 특성은 산소와 질소를 투과시켜 검토하였으며 구조는 SEM사진으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Polysulfone (Psf, Udel P-3500, Amico)은 60°C에서 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 브롬화제로는 Bromine (Br, 99% Junsei)를 사용하였다. 용매는 Chloroform (99% Junsei)와 1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.5% Aldrich)를 사용하였다. 그 외 시약으로 Methanol (MeOH, 99.85% Hayman), NaOH (97%, Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 막 제조 방법

2.2.1. 브롬화 폴리설폰 제조

2.2.1.1. BPSf 제조 방법

건조된 PSf 22 g을 용매인 GC 220 mL에 12시간 이상 교반하여 용해한다. 준비된 PSf용액에 브롬화제를 고분자의 단량체 몰 비에 대하여 0.6 (1.6 mL)~2.5 (7 mL)배까지 천천히 투여하여 24시간동안 반응을 시킨다. 브롬화 반응이 종결되면 MeOH 400 mL을 투여하여 교반 시킨 후 세척을 한다. 이 과정을 4~5회 반복하여 충분히 세척하여 미 반응물을 제거한다. 제조된 브롬화 BPSf은 40°C에서 24시간 이상 건조 후 진공 건조기에서 3일간 건조한다.

2.2.1.2. BPSf_1 제조방법

BPSf를 NMP와 함께 10% 용액으로 제조한다. 제조된 용액은 유리판 위에 Gardner Knife를 이용하여 casting한 후 thermostet oven을 이용하여 80°C에서 열을 가하였다. 막의 두께는 20~25 μm 의 막을 제조 하였다. 이후 Br과 물의 농도를 0.1 N의 농도와 HCl을 이용하여 pH 2의 용액을 만든다. 이 용액에 막을 담근 후 24시간 동안 반응 시킨다. 이렇게 제조된 브롬화 막을 BPSf_1이라 명하였다. PSf/BPSf/BPSf_1의 막 제조방법은 Fig. 1과 같다.

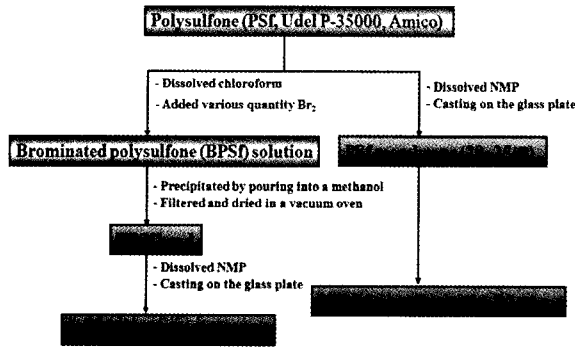


Fig. 1. Preparation of PSf/BPSf/BPSf_1 membrane.

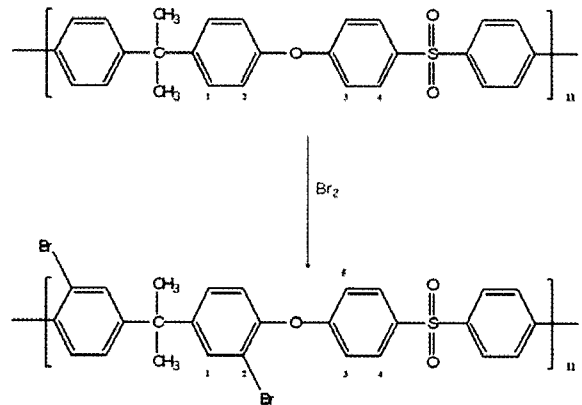


Fig. 2. The Chemical structure of BPSf.

2.3. PSf/ BPSf막의 기본 화학구조

막을 이루는 PSf의 기본 화학구조와 Br으로 치환하였을 때 아래 Fig. 2에 나타내었다. PSf에서 Br이 치환반응이 일어나는 장소는 bisphenol unit의 aryl ether 결합에 위치해 있다. 이 위치는 산소원자 덕분에 전자적으로 활동되기 때문에 화학반응이 가장 잘 일어나는 장소이다.

2.4. FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectrometry)

PSf막 및 PSf에 Br을 첨가한 막의 작용기의 존재 여부를 확인하기 위해 FT-IR을 이용하였다. 측정 장치는 S-3000N (Hitachi, Japan)을 사용하였다.

2.5. 1H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

합성된 단량체와 중합체 및 그 밖의 화합물의 구조분석을 위해서 1H-NMR분광법을 사용하였다. 1H-NMR 분광법은 Bruker AMX-300 MHz 분광계를 사용하여 측정하였다.

2.6. TGA (Thermogravimetric Analysis)

열분석은 TA Instrument 2950 열 중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer)로 측정하였다. 시료는 20 mg 정도 사용하였으며 공기 중 실온에서 800°C까지 10°C/min 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

2.7. 접촉각(Contact Angle)

브롬화된 BPSf막의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위하여 서로 다른 브롬의 농도로 만든 일정한 크기의 시료 막을 준비하여 25°C의 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 초순수의 증류수로 접촉각(Contact Angle)을 측정하였다. 실험에서는 브롬화

에 따른 막 표면의 물에 대한 젖음도(wettability)를 정접촉각(static contact angle) 측정법을 이용하여 확인하였다. 실험은 NRL C.A. GONIMETER (ramé-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였으며, 상온에서 막을 고정시킨 후 1 µL의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였고 이와 같은 실험을 5회 이상 반복하여 실험결과를 산출하였다.

2.8. 기체투과 실험

표면 브롬화된 막의 기체 투과 특성은 단일 기체 투과를 통하여 확인 하였으며 투과도를 측정하기 위하여 시간 지연법을 이용하여 확인 하였다. 기체 투과도 계수는 정상상태(steady-state)에 도달 하였을 때, 시간에 따른 하부(downstream) 압력변화 그래프의 기울기에 의하여 다음의 식 (1)로부터 산출되었다.

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

여기서, 투과도 P (Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/cm² · s · cmHg)는 다음과 같다. 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율(dp/dt), 하부의 볼륨(V, cm³), 막 두께(L, cm), 공급된 기체의 압력과 투과 측의 압력차(ΔP, cmHg), 측정온도(T, K), 막의 유효단면적(A, cm²), 표준압력(P₀)과 온도(T₀)로써 각각 나타내어진다. A와 B 성분에 대한 이상적인 분리 계수(α_{A/B} = P_A/P_B)는 각 성분의 투과도 비로써 정의된다.

Fig. 3은 본 실험에 사용된 기체투과장치의 개요도이다. 표면 브롬화된 막의 투과도와 선택도를 측정하기 위하여 지름 4 cm의 시료 막을 준비하여 투과 셀 사이

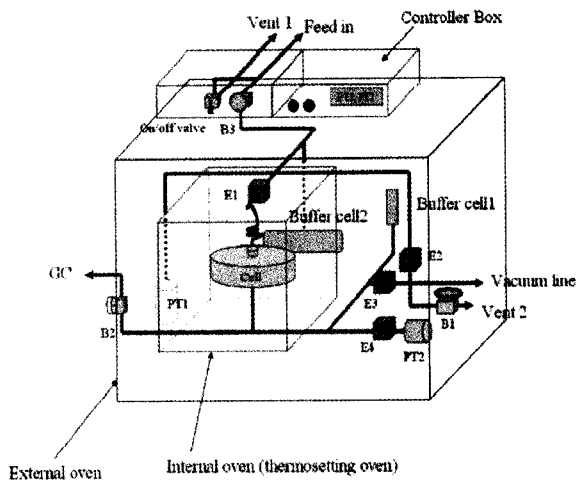


Fig. 3. Schematic diagram of membrane permeation apparatus.

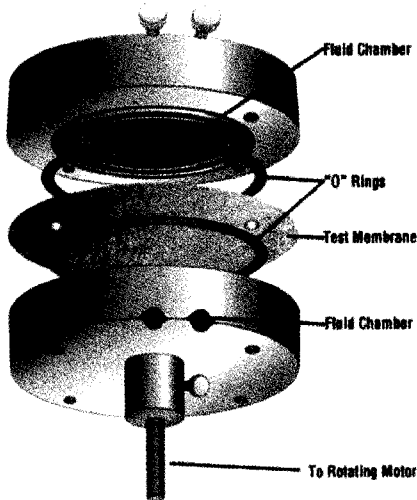


Fig. 4. The sectional view of permeation cell used in this study.

에 고정시킨 후 투과 셀을 중심으로 하여 셀의 상부와 하부를 24시간 이상 진공펌프를 가동하여 진공(10^{-5} Torr 이하) 상태를 확인 후 실험하였다. 모든 밸브를 닫은 후에 투과시킬 기체(He, N₂, O₂, CO₂)를 투과 셀의 바로 상부까지 760 mmHg(1기압)을 유지하고 투과 셀의 하부의 밸브를 열어주어 투과 셀 상부와 하부의 압력차를 통해 막을 통과한 기체의 양을 Controller Box에 연결된 컴퓨터를 이용하여 연속적으로 기록하여 확인하였다. 투과 셀의 단면은 Fig. 4에 나타내었다.

3. 실험 결과

3.1. FT-IR Spectra

Fig. 5는 PSf막 및 PSf에 Br을 첨가한 막에 대하여

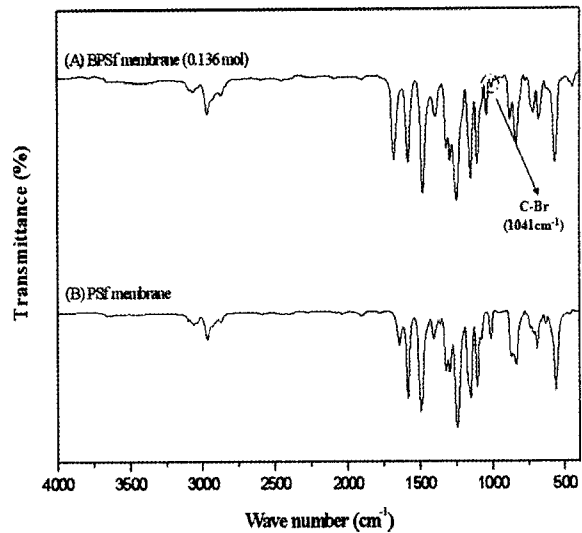


Fig. 5. FT-IR spectra of PSf/ BPSf membrane.

FT-IR을 측정된 그래프이다. 일반적인 IR 스펙트럼에서 $3,000 \sim 3,100 \text{ cm}^{-1}$ 영역 대에서의 peak들은 전형적인 Aromatic 화합물에서 나타나는 peak이고, $2,800 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 영역 대에서의 peak들은 C-H 지방족 화합물의 peak로 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. $1,300 \sim 1,375 \text{ cm}^{-1}$ 영역은 polysulfone의 S=O 결합의 전형적인 peak이며, $1,375 \sim 1,450 \text{ cm}^{-1}$ 영역은 CH₃ 결합을, $800 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서의 peak들은 Aromatic OOP (out-of plane)를 나타낸 것이다. 하지만 Br을 첨가한 BPSf 막에서 $1,041 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 PSf막과 다른 peak를 통해 C-Br의 작용기가 확인 되었다. FT-IR을 통해서 제조된 막의 bulk property와 작용기의 존재 여부를 확인 할 수 있었다.

3.2. 1H-NMR Spectra

Aromatic 영역의 PSf와 브롬화된 BPSf의 N.M.R spectra를 Fig. 6에 비교해 놓았다.

중합체의 bisphenol부분에서 변형장소는 PSf 더블렛 (붙임/겹의) H-3와 H-4 양성자에서 최소한의 변화를 나타내고 ortho 위치의 브롬 H-5 $\delta = 7.52$ 에서 나타나고 그리고 H-2에 메타 쌍이 되었다. $\delta = 7.16$ 에서 더블렛들 중 H-2 더블렛은 비 브롬화된 폴리머에서 ortho와 메타 커플링 되어서 나온다. 기본적인 분석과 N.M.R 스펙트럼은 보여준 구조를 가진 파생물과 지속적이며 다른 동위원소는 분명하지 않다. Radel PSf은 또한 이미 Udel과 같은 조건하에서 비 브롬화 되었다. 브롬은 또한 ether 결합에 대한 친전자성 사이트 ortho에서 bisphenol부분에서 대체됨을 볼 수 있다.

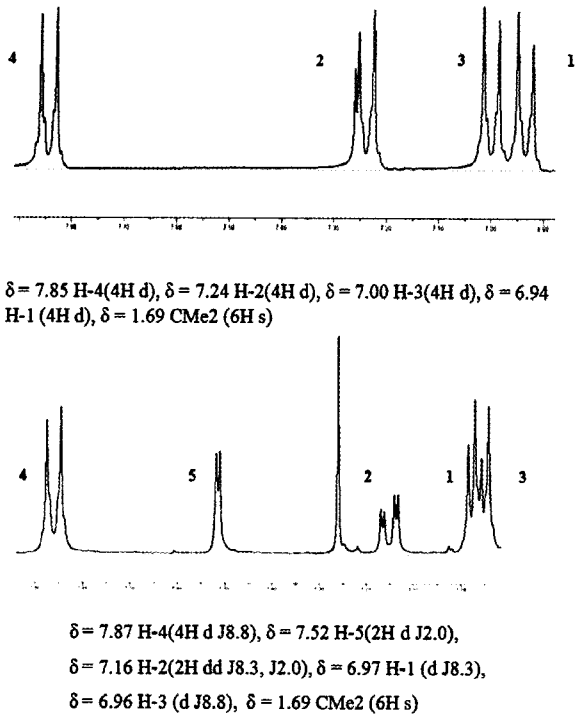


Fig. 6. Comparative 1H-NMR spectra of unsubstituted di-brominated and dideuterated PSf (aromatic region).

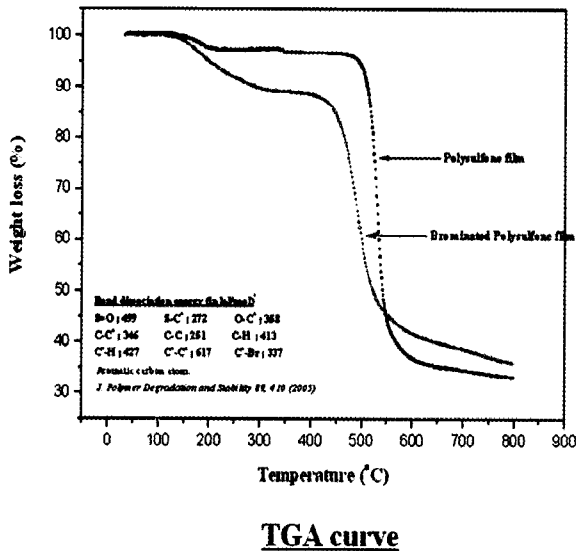


Fig. 7. Thermogravimetric curves of PSf and BPSf.

3.3. TGA Curve

Fig. 7에 PSf와 브롬화된 BPSf의 TGA 곡선을 나타내었다. PSf는 BPSf에 약 섭씨 470°C에서 비교해서 정확히 섭씨 400°C에서 분해의 발현이 있다. 폴리머 둘다 비슷하게 보여주지만 TGA 곡선을 분할하는데 오프셋 시킨다. 하지만 브롬의 초기 손실은 관찰되지 않는다. 이는 C-H의 결합이 깨어지는 온도는 427°C임에 반

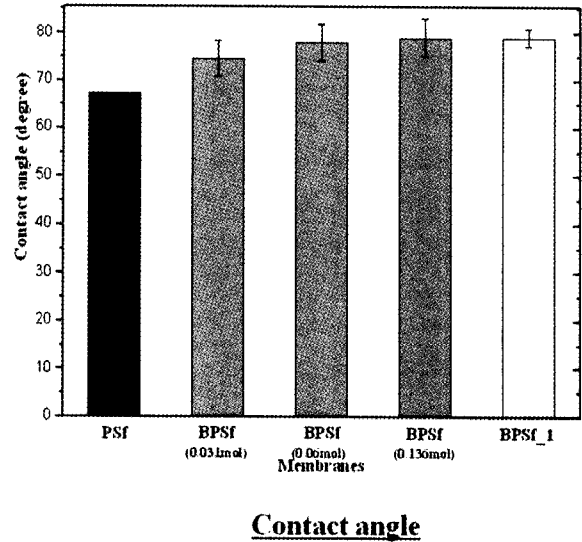


Fig. 8. Contact angle of PSf / BPSf membrane.

해 C-Br의 결합이 분해되는 온도는 337°C이기 때문이라 사료된다.

3.4. 접촉각 측정(Contact Angle Measurement)

브롬화 반응에서의 결과를 확인 할 수 있는 방법으로써 bulky한 브롬(Br)이 전자간의 큰 반발력을 일으켜 PSf와 반응이 종결된 후 막의 표면 에너지는 크게 증가하게 되고 결과적으로 물과의 극성이 커져 강한 표면장력을 나타내는 것을 이용하여 접촉각 측정 실험을 하였다. 접촉각을 통해 고분자 표면의 특성을 알 수 있는데 접촉각이 작을수록 고분자 친수성을 나타내고 접촉각이 클수록 소수성을 나타낸다.

접촉각 실험 결과 Fig. 8에서 나타나는 것과 같이 브롬의 양이 늘어날수록 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 막이 브롬화가 되었음을 알 수 있으며, 브롬 양에 따른 막의 브롬화정도가 증가하여 브롬의 양이 0.136 mol일 때, 접촉각이 최고 15% 증가하였으며, 이는 브롬의 양이 증가함에 따라 ether 결합에 대한 친전자성 사이트 ortho에서 bisphenol부분에서 Br로 치환됨에 따라 화학적으로 결합되어 소수성이 증가한 것으로 보인다.

3.5. 기체투과실험(Gas Permeation Measurement)

Polysulfone 막의 브롬을 통한 막의 치환반응 전/후의 실험결과를 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 브롬양이 증가하면 브롬화되지 않은 막에 비하여 상대적으로 투과도는 감소하고 투과선택도는 증가한다. 표의 브롬

Table 1. Selectivities and Permeabilities of PSf/BPSf Membranes

Membranes	Degree of bromination (%) ^a	Permeability (barrer)				Selectivity	
		He	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
Polysulfone	0	11.27	0.22	1.35	5.1	6.13	23.18
BPSf (0.031 mol)	14.3	11.32	0.21	1.35	4.91	6.43	23.38
BPSf (0.06 mol)	33	10.98	0.20	1.30	4.84	6.50	24.20
BPSf (0.136 mol)	100	10.42	0.14	1.02	3.81	7.28	27.21
BPSf_1	-	11.30	0.21	1.33	4.87	6.33	23.19

화 양에 따른 투과도 결과를 보면, 브롬양이 0.031 mol 일 경우 각 기체들의 투과도 감소는 산소(+0.4%), 질소 (4.5%), 이산화탄소(0%), 헬륨(3.7%)이고 0.06 mol의 경우 산소(25.9%), 질소(9.0%), 이산화탄소(3.7%), 헬륨 (5.0%)인 반면, 브롬 0.136 mol에서는 산소(7.5%), 질 소(36%), 이산화탄소(24%), 헬륨(25%)이고 막의 투과 도 감소도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 하지만 0.1 N pH 2의 브롬 용액에 함침 시켰을 때 막의 투과도와 투 과 선택도는 거의 변화가 없었다. 이는 브롬이 막 표면 에만 치환반응이 일어나 기체 투과에는 많은 영향을 주 지 못한 것으로 생각된다. 일정한 경향성으로 나타내기 때문에 막의 브롬도입양이 0.136 mol 되었을 때 막에 미치는 영향이 거의 일정해져 이와 같은 결과가 나온 것으로 생각되어진다. 또한 0.136 mol 이상의 브롬을 첨가 하였을 때 막이 brittle해져 더 이상 기체 분리 막 으로서 사용을 하지 못할 정도가 되어 막의 제조로서 최적의 양은 0.136 mol로 생각된다. 특히, 질소는 이번 실험에서 투과한 다른 막들에 비하여 막을 통한 투과가 가장 늦게 일어나는 기체이다. 그리고 불소화에 따라서 가장 큰 영향을 받아 투과도가 최고 36%까지 낮아지는 결과를 나타내었다. 각 산소, 헬륨, 이산화탄소의 투과 도를 질소의 투과도를 비교한 자료를 보면 막의 모든 기체가 질소에 대하여 투과선택도가 향상되었음을 확 인 할 수 있다. 특히 이산화탄소에 대한 질소의 투과선택 도는 15% 이상의 매우 향상된 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 Polysulfone막의 효율을 향상시키기 위하 여 막에 브롬을 주입하여 브롬화 하였다. 브롬화 시킨

후 물리적·화학적 특성의 변화를 브롬의 양에 따라 측 정하였다.

1) Polysulfone의 구조를 알아보기 위해 FT-IR spec- tra로 분석한 결과 aromatic 및 C-Br bulk property 유무 를 확인 할 수 있었지만, C-H 지방족 화합물의 정확한 확인은 어려웠다.

2) Polysulfone에 브롬 도입에 따른 분포 및 특성을 알아보기 위해 NMR spectra로 분석한 결과 bisphenol 위치의 브롬치환을 확인 할 수 있었다.

3) Polysulfone에 브롬 도입에 따른 열 변화 상태와 정성 및 정량 분석을 위해 TGA curve를 분석한 결과 브롬의 초기 분해는 알 수 없지만 400°C에서 발현하는 것을 알 수 있다.

4) 브롬의 양이 증가함에 따라 막에 존재하는 C-H결 합이 bulk한 C-Br로 치환됨에 따라 소수성이 증가하여 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있고 이러한 결과는 막 이 브롬화가 이루어졌음을 알 수 있다.

5) 기존의 Polysulfone막과 브롬의 양을 달리하여 주 입한 BPSf막의 기체투과결과 브롬의 양이 증가할수록 투과도는 감소하고 투과 선택도는 증가하는 결과를 얻 을 수 있었다.

6) 브롬의 양이 0.136 mol 이상이 되었을 경우 brittle 한 상태가 되어 분리 막으로서의 사용이 어려워진다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2009년도 한남대학교 학술연구조성비 지 원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Strathmann, "Membranes and membrane processes in biotechnology", *Trend in Biotechnol.*, **3**, 112 (1985).
2. H. K. Lonsdale, "The growth of membrane technology", *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982).
3. B. K. Park, S. H. Kong, S. Y. Lee, Y. J. Kim, and S. Y. Nam, "Organic/inorganic hybrid electrolytes for the application of direct methanol fuel cell (DMFC) preparation and properties of sulfonated SEBS (SSEBS)-clay hybrid membranes", *Membrane Journal*, **15**, 165 (2005).
4. H. I. Cho, M. Y. Seo, D. H. Kim, I. C. Park, S. Y. Nam, and J. W. Rhim "Pervaporation separation of water/ethanol mixture using PVA/PSSA-MA ion exchange membranes", *Membrane Journal*, **16**, 235 (2006).
5. J. W. Park, D. H. Shin, and Y. T. Lee, "The concentration of magnolia aroma model solution using pervaporation and preparation of PVDF/PDMS composite membranes", *Membrane Journal*, **17**, 14 (2007).
6. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Iwai, *J. Membr. Sci.*, **93**, 237 (1994).
7. M. Teramoto, K. Nakai, N. Ohnishi, Q. Huang, T. Watari, and H. Matsuyama, *J. Membr. Sci.*, **35**, 538 (1996).
8. H. Matsuyama, A. Terada, T. Nakagawa, Y. Kiramura, and M. Teramoto, *J. Membr. Sci.*, **163**, 221 (1999).
9. W. J. Schell, "Commercial applications for gas permeation membrane systems", *J. Membr. Sci.*, **22**, 217 (1985).
10. 김정훈, 임지원, 이수복, "온실기체 분리회수를 위한 막분리 기술 연구 동향", *Membrane Journal*, **12(3)**, 121 (2002).
11. Y. Hirayama, Y. Kase, N. Tanihara, Y. Sumiyama, Y. Kusuki, and K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **160**, 87 (1999).
12. G. T. Paulson, A. B. Clinch, and F. P. McCandless, *J. Membr. Sci.*, **14**, 129 (1983).
13. K. Tanaka, M. Okana, H. Toshino, H. Kita, and K.-I. Okamoto, H. Toshino, H. Kita, and K.-I. Okamoto, *J. Polym. Sci., Polym Phys.*, **30**, 907 (1992).
14. S. A. Stern, Y. MI, and H. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym Phys.*, **27**, 1887 (1989).
15. J. S. McHattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 2618 (1991).