

## PDMS-NaZeolite 막에 의한 수소-질소 분리에 관한 연구

하 정 임 · 강 태 범<sup>†</sup>

상명대학교 화학과

(2010년 2월 13일 접수, 2010년 3월 8일 수정, 2010년 3월 15일 채택)

### Separation of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by PDMS-NaZeolite Composite Membranes

Jung Im Ha and Tae Beom Kang<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received February 13, 2010, Revised March 8, 2010, Accepted March 15, 2010)

요 약: 소수성 고무상 고분자 PDMS에 NaZeolite 함량을 1~40 wt%로 달리하여 PDMS-NaZeolite 복합막을 제조하였다. 그리고 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, SEM에 의해서 막의 특성을 조사하였다. 복합막의 NaZeolite 함량 변화에 따라 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도와 선택도를 조사하였다. PDMS 단일막은 기체투과 압력이 증가하면 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도와 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가 증가하였다. PDMS-NaZeolite 복합막의 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 투과도는 NaZeolite 함량 0~10 wt%까지는 증가하고 그 이후부터는 감소하였고, 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 0~2 wt%까지는 감소하고 그 이상에서는 증가하였다. PDMS-NaZeolite 복합막은 H<sub>2</sub> 투과도가 증가하면 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 0~2 wt%와 10~40 wt% NaZeolite 함량 범위에서는 감소하고, 2~10 wt% NaZeolite 함량 범위에서는 증가하였다.

**Abstract:** The PDMS-NaZeolite composite membranes were prepared by adding 1~40 wt% NaZeolite to PDMS. In order to investigate the characteristics of these membranes, we used the analytical methods such as FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, and SEM. The permselectivity of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases through the composite membranes was studied as a function of NaZeolite contents. The permeability and selectivity (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) of PDMS membrane increased as the gas permeation pressure increased. The permeability of the PDMS-NaZeolite composite membranes increased when 1~10 wt% NaZeolite was added, and then decreased at higher wt% as NaZeolite content increased. The selectivity (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) of PDMS-NaZeolite composite membranes decreased when 1~2 wt% NaZeolite was added, and then increased as NaZeolite content increased. As the H<sub>2</sub> permeability increased, the selectivity (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) of PDMS-NaZeolite composite membranes decreased at 0~2 wt% and 10~40 wt% NaZeolite contents, increased at 2~10 wt% NaZeolite content.

**Keywords:** PDMS, NaZeolite, composite membrane, H<sub>2</sub> permeability, selectivity (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

### 1. 서 론

최근 고분자막의 투과도와 선택도를 향상시키기 위하여 고분자-무기복합막에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

일반적으로 단일 막은 기체투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 경향이 있는데 고분자-무기복합막은 이러한 단점을 상당부분 개선시킬 수 있는 장점이 있다.

고분자-무기 복합막에 대한 연구를 보면 고분자 내에

제올라이트나 실리케이트 등의 입자를 첨가시키거나 또는 졸-겔 방법에 의해 고분자나 나노 복합막을 제조한 보고들이 있다[1-14].

M · Jia 등은 실리콘 고무에 실리케이트를 첨가하면 작은 기체분자(O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>)의 투과도와 선택도는 감소한다고 보고하였다[15].

C · Joly 등은 졸-겔 방법에 의해서 낮은 자유부피를 갖는 유리상 고분자 나노복합막을 제조하고 막의 기체 투과도와 선택도에 대해 보고하였다[16,17].

S · P · Nunes 등은 졸-겔 방법에 의해 제조된 고무상

<sup>†</sup>주저자(e-mail: kangtb@smu.ac.kr)

고분자의 복합막은 실리콘막의 팽윤도의 감소로 인해 butane/methane 선택도가 증가한다고 보고하였다[18].

새로운 고분자막 재료의 개발에 주로 사용되는 폴리 아미드, 폴리 아세틸렌, 폴리 카보네이트, 폴리 설펜 등의 소수성 유리상 고분자들은 기체의 선택도가 높고 기계적 특성은 우수하나 투과도가 매우 낮다.

그러나 1980년대에 들어와서 실리콘을 포함한 양쪽으로 치환된 폴리 아세틸렌이 매우 높은 기체 투과성을 보임에 따라 양쪽으로 치환된 폴리 아세틸렌에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

폴리 아세틸렌 유도체들 중 하나인 PTMSP[poly(1-trimethylsilyl-1-propyl)]의 산소투과계수는 투과성이 뛰어난 고무상 고분자인 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]보다 약 10배나 커서 이상적인 기체투과 재료이다[19,20].

그러나 PTMSP막은 기체투과성은 매우 우수하지만 선택도가 낮고 시간이 경과함에 따라 투과 특성이 감소하는 단점을 지니고 있다[21,22]. 유리상 고분자인 PTMSP와 고무상 고분자인 PDMS를 혼합하면 자유부피가 조절되어 기체투과도를 안정시킬 수 있고, PTMSP를 PDMS로 개질시키면 PTMSP의 물리적 노화를 방지하거나 늦출 수 있다.

PDMS는 낮은 유리전이온도, 낮은 표면에너지, 높은 가수투과성, 열적안정성, UV 및 산화안정성, 생체적합성, 탄성거동, 윤활성 등의 성질을 가지고 있다[23,24]. 그러나 기계적 강도가 낮아 얇은 막 제조에 어려움이 있다.

PDMS의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 General Electric 사는 PDMS와 polycarbonate의 공중합체를 합성하였고[25], Peter 등은 PDMS에 tetraethylorthosilicate를 졸-겔 방식으로 주입하여 기계적 강도를 증가시켰다[26]. Clarizia 등은 PDMS에 실리카이트를 주입하여 투과실험을 한 결과 분자 크기가 작은 물질의 투과도는 증가하고 분자크기가 큰물질의 투과도는 감소하였다고 보고하였다[27].

Dotremont 등은 소수성 고분자인 PDMS의 선택도 향상을 위해 소수성을 가지며 다공성구조를 갖는 실리카이트를 PDMS와 함께 사용하여 분리특성을 향상시킬 수 있다고 하였다[28].

Zeolite는 고분자에 비해 화학적, 열적, 기계적으로 우수하기 때문에 최근 국내에서 PDMS에 zeolite를 첨가하여 막을 제조하고 이막을 이용하여 CO<sub>2</sub> gas/acetic acid 증기 혼합물을 분리한 연구 보고가 있다[29]. 그리고 zeolite 막을 이용해서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>를 분리하거나[30], isopropyl

alcohol/물 혼합물을 분리한 연구 보고도 있다[31,32].

본 연구는 소수성 고무상 고분자인 PDMS의 물리화학적 특성, 기체의 선택성 그리고 투과성을 향상시키기 위하여 PDMS에 NaZeolite를 1~40 wt%까지 첨가하여 PDMS-NaZeolite 복합막을 제조하고 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, SEM, 등에 의해 막의 특성을 조사하였다. 그리고 제조된 막에 의해 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>에 대한 PDMS-NaZeolite 복합막의 기체투과특성을 조사 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

PDMS-NaZeolite 막을 제조하기 위해서 사용된 PDMS는 Dow Corning 사제(U.S.A) Sylgard 184를 사용하였다. 이 제품은 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 siloxane oligomers와 활성수소기를 가지고 있는 siloxane cross-linkers에 Pt가 첨가된 경화제로 구성되어 있다.

NaZeolite와 n-Hexane은 Aldrich 사제(U.S.A) 특급품을 사용하였다. 그리고 기체투과 실험에 사용된 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>는 순도 99.999%의 (주)동진가스(한국)의 것을 사용하였다.

### 2.2. PDMS-NaZeolite 복합막의 제조

PDMS에 NaZeolite를 가하여 복합막을 제조하는 과정에서 일어나는 PDMS의 화학반응은 경화제의 활성화수소 말단이 siloxane oligomers의 비닐그룹을 공격하는 hydrosilylation 반응(-Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si)에 의해 일어난다. 이 반응을 원활히 진행하고 NaZeolite를 균일하게 혼합하기 위해서 다음과 같은 과정에 의해서 복합막을 제조하였다. PDMS에 NaZeolite 함량이 1 wt%, 2 wt%, 4 wt%, 6 wt%, 10 wt%, 14 wt%, 22 wt%, 30 wt%, 40 wt%가 되도록 가하고, n-Haxane을 10 mL 넣은 후 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그리고 경화제를 넣고 1시간 동안 교반한 다음 유리판 위에 교반한 용액을 부은 후 Film Casting Knife로 casting 하고 60°C의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켰다. 다음에 건조된 복합막을 증류수에 담겨 유리판으로부터 떼어내고 40°C의 진공 건조기에서 24시간 동안 함량이 될 때까지 건조시켜 복합막을 제조하였다.

### 2.3. 기체투과실험

기체투과 실험 장치는 Fig. 1과 같다.

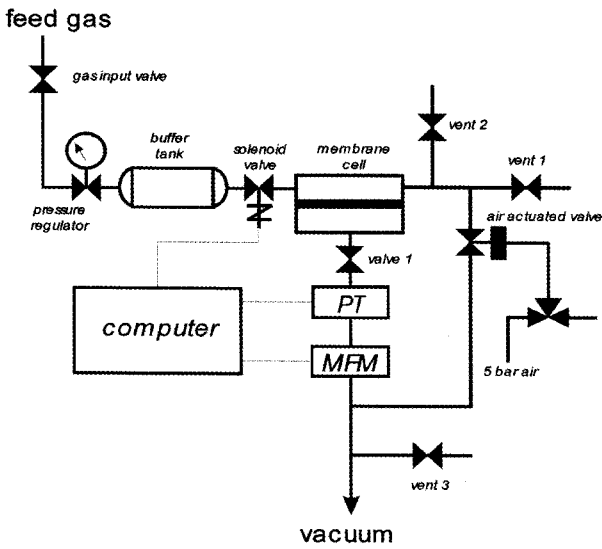


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

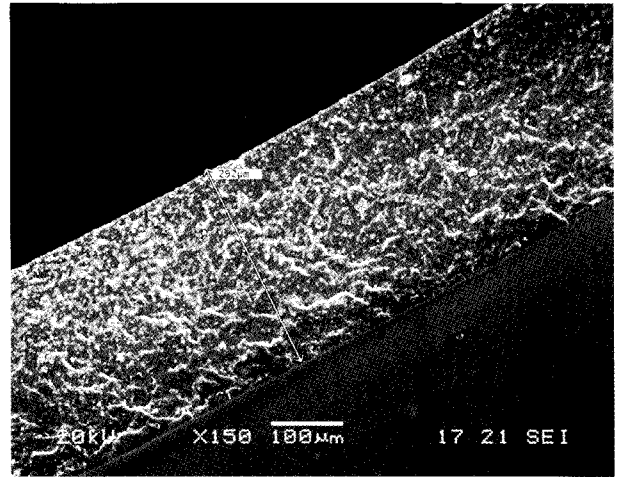


Fig. 2. SEM micrographs of cross section of PDMS-NaZeolite membrane.

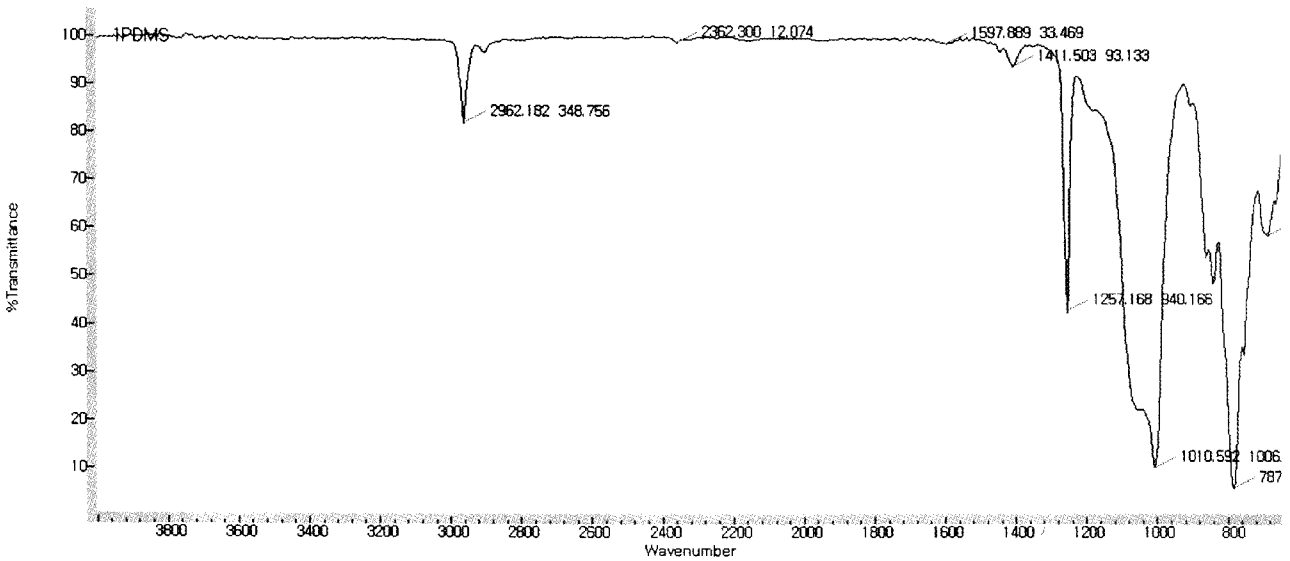


Fig. 3. FT-IR spectrum of PDMS.

이 장치는 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정 장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과 측정은 연속 흐름 법을 사용하였다. 사용된 MFM (mass flow meter)은 1000 SCCM의 용량을 가지고 있으며, 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다.

유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm<sup>2</sup> 이고, 지름은 4.9 cm이다. 기체투과 실험은 4 kg/cm<sup>2</sup>, 30°C 조건에서 행하였다. 그리고 사용된 복합막의 두께는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 292 µm이었다.

#### 2.4. 분석 및 측정

PDMS-NaZeolite 복합막의 단면은 일본 Hitachi사 Model S-4200 SEM을 사용하여 가속전압 20 kv, 배율 1000배로 하여 관찰하였다. PDMS의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 독일 Bruker사 Model 250M NMR을 이용하여 화학이동(δ) 0~10 ppm 범위에서 측정하였다.

PDMS의 IR spectrum은 미국 Mattson사 Model 5000을 사용하여 파수 4,000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였다.

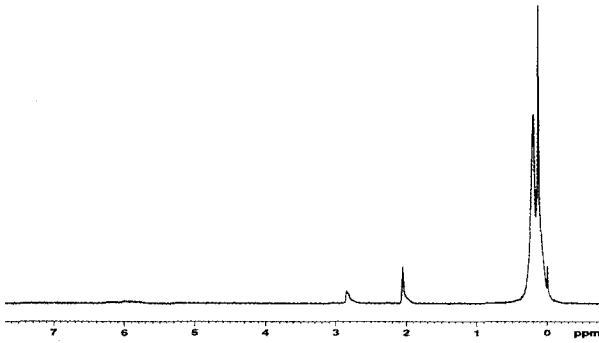


Fig. 4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PDMS.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 막의 특성

Fig. 3은 PDMS의 IR-spectrum을 나타낸 것이다.

Fig. 3을 보면 C-H stretching에 기인한 흡수 band가  $2,962\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나고 있다. 그리고 Si-C stretching에 기인한 흡수 band는  $1,257\text{ cm}^{-1}$ ,  $787\text{ cm}^{-1}$  부근에서, Si-O-Si stretching에 기인한 흡수 band는  $1,010\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나고 있다.

Fig. 4는 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 PDMS oligomers의 <sup>1</sup>H NMR spectrum을 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 보면  $\delta=0.13\text{ ppm}$ 에서  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 에 기인한 peak가 나타나고 있다. 그리고  $0.20\text{ ppm}$ 에서  $-\text{O}-\text{SiCH}_3-\text{O}-$ 에 기인한 peak가 나타나고 있고,  $2.85\text{ ppm}$ 에서 비닐그룹에 기인한 peak가 나타나고 있다.

Fig. 3의 FT-IR spectrum과 Fig. 4의 <sup>1</sup>H-NMR Spectrum을 통하여 사용한 시료가 PDMS임을 확인하였다.

Fig. 5는 PDMS-NaYzeolite 복합막의 단면을 SEM 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 5(a)는 NaYzeolite가 0 wt%인 PDMS 단일막의 단면을 SEM 촬영한 것이다. (a)에서 보는 바와 같이 PDMS막은 복합막들에 비해 단면이 비다공성 균질 치밀함을 보이고 있다. 그리고 Fig. 5(b)에서 (j)까지의 SEM사진을 보면 NaYzeolite 입자가 뭉쳐서  $1\sim 1.6\text{ }\mu\text{m}$  크기의 입자로 PDMS 내에 분산되어 있고, NaYzeolite 함량이 증가함에 따라 입자의 밀도가 높아짐을 보이고 있다. 그리고 NaYzeolite 입자주변에 공동이 형성되어 있는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 복합막을 건조하거나 액체질소로 냉각하는 경우 PDMS와 NaYzeolite 계면의 접착력이 좋지 않아 수축하는 과정에서 생긴 것으로 생각된다. 이와 같은 문제들은 유기사슬을 갖는

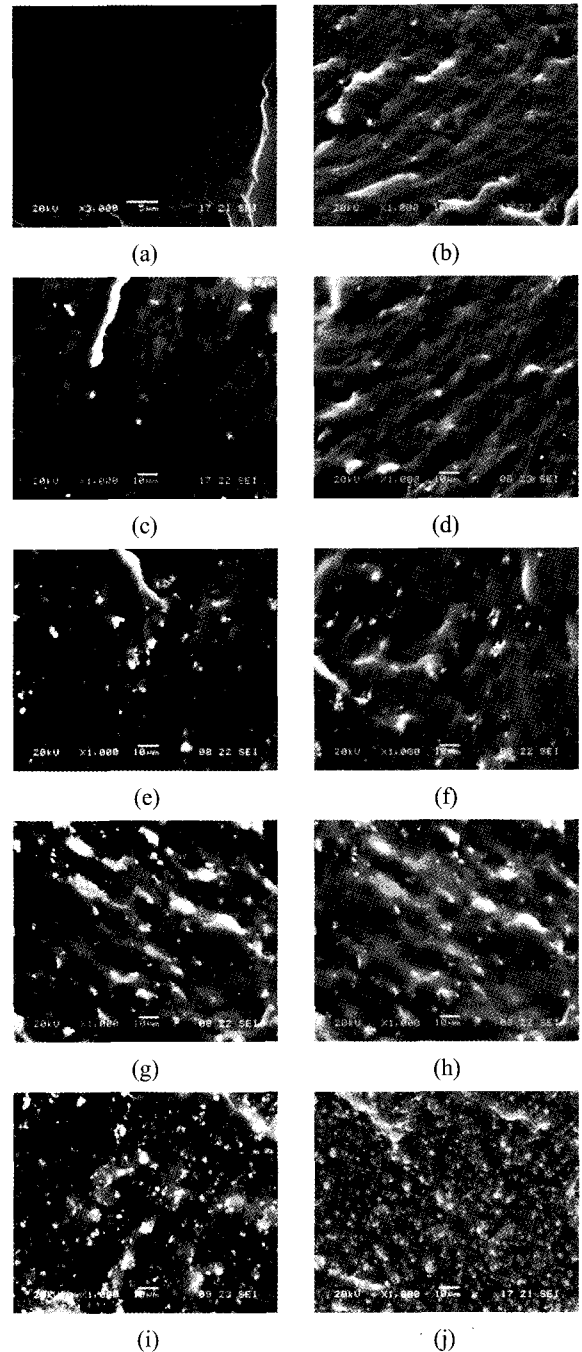


Fig. 5. SEM micrographs of cross section of PDMS-NaYzeolite membranes. (a) 0 wt% (b) 1 wt% (c) 2 wt% (d) 4 wt% (e) 6wt% (f) 10 wt% (g) 14 wt% (h) 22 wt% (i) 30 wt% (j) 40 wt%.

계면 활성제 n-cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)와 같은 것으로 NaYzeolite의 표면을 개질하면 계면접착력을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다[33]. 이와 같은 내용들을 미루어 볼 때 PDMS 단일막과 PDMS-Na-

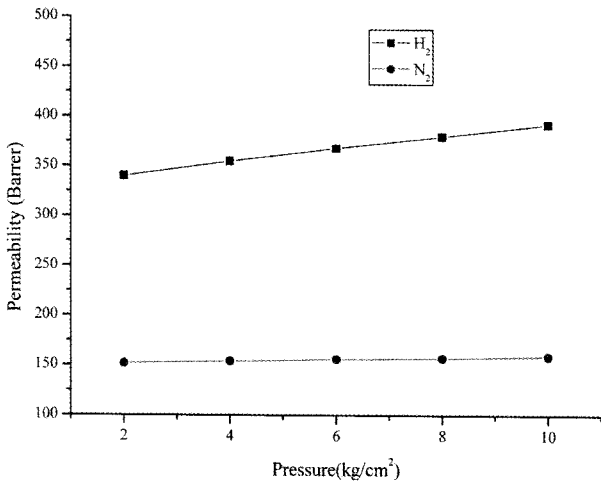


Fig. 6. Effect of pressure on the permeability of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in PDMS membrane at 30°C.

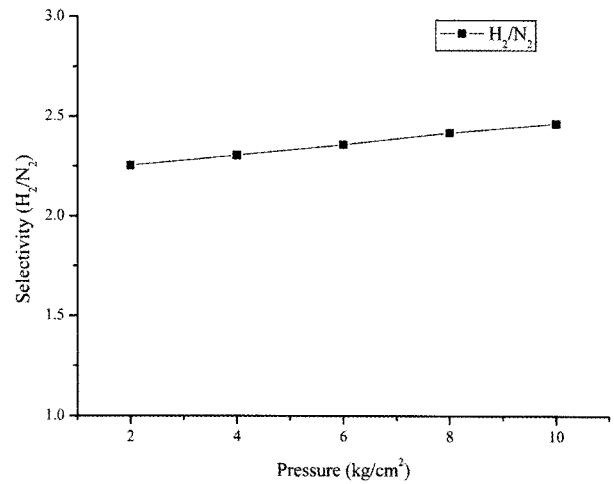


Fig. 7. Effect of pressure on selectivity (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) in PDMS membrane at 30°C.

Zeolite 복합막의 기체투과 메커니즘은 다를 것으로 생각된다.

### 3.2. 기체투과

#### 3.2.1. PDMS 막의 기체투과

Fig. 6과 Fig. 7은 압력 변화에 대한 PDMS막의 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도와 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 보면 압력이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도가 증가하고, N<sub>2</sub>에 비해 H<sub>2</sub>의 투과도가 더 크게 증가하는 현상을 나타내고 있다. 압력이 증가함에 따라 투과도가 증가하는 이유는 PDMS의 주쇄 -Si-O-의 회전 에너지가 거의 영으로 회전이 용이하고 측쇄 -CH<sub>3</sub>가 불활성이며 용적이 커서 쇠 간격이 넓기 때문에 압력이 증가하면 기체 투과량이 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 7을 보면 압력이 증가함에 따라 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 투과압력이 증가함에 따라 PDMS 고분자에 N<sub>2</sub>보다는 H<sub>2</sub>의 용해 확산 속도가 높기 때문인 것으로 생각된다.

#### 3.2.2. PDMS-NaYzeolite 복합막의 기체투과

Fig. 8은 PDMS-NaYzeolite 복합막의 NaYzeolite 함량에 따른 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도를 나타낸 것이다.

Fig. 8에서 보면 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 경우 모두 PDMS에 NaYzeolite 함량이 증가함에 따라 NaYzeolite 함량 10 wt%까지는 투과도가 증가하고 그 이후부터는 감소하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 NaYzeolite 함량이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 비슷한 경향을 나타내고 있긴 하나

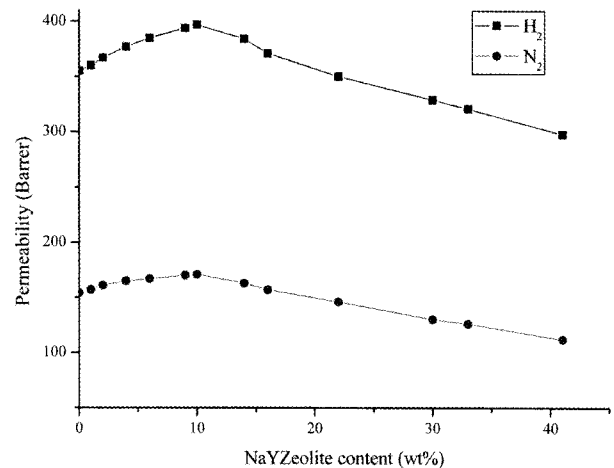


Fig. 8. Permeability of PDMS-NaYzeolite membrane as a function of NaYzeolite contents.

N<sub>2</sub>보다는 H<sub>2</sub>의 투과도가 상대적으로 높고 또 투과도 증가와 감소폭이 더 크게 나타나고 있다.

식 (1)에서 나타낸 Maxwell model[34,35]은 일반적으로 고분자에 무기물 입자가 도입되는 경우 기체 투과도는 순수한 고분자의 투과도 보다 낮고, 무기물 입자의 함량이 증가할수록 기체의 투과도는 감소함을 의미한다.

$$P = P_p \times \frac{1 - \Phi_f}{1 + \frac{\Phi_f}{2}} \quad (1)$$

- $P_p$  : 고분자의 투과도
- $\Phi_f$  : 충전제의 부피분율
- $P$  : 복합막의 투과도

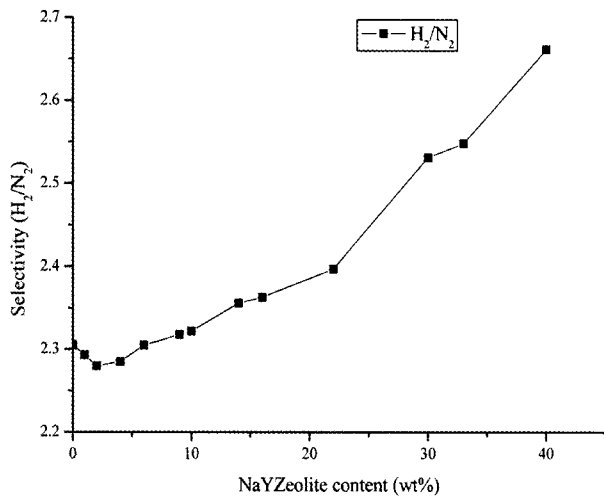


Fig. 9. Selectivity ( $H_2/N_2$ ) of PDMS-NaZeolite membrane as a function of NaZeolite contents.

본 실험의 결과는 NaZeolite 함량 10 wt% 이상에서는 Maxwell model과 비슷한 현상을 나타내고 있으나 0~10 wt% 범위에서는 Maxwell model과는 다른 현상을 나타내고 있다. 즉 0~10 wt% 범위에서 PDMS보다 PDMS-NaY zeolite 복합막의 투과도가 높은 것은 PDMS에 NaZeolite가 도입되면 Na Zeolite 입자가 PDMS의 구조를 변화시켜 자유부피가 증가하게 된것에 기인한 것으로 생각된다[13]. 그리고 PDMS에 NaZeolite 함량이 증가하면 NaZeolite 입자가 서로 응집되는 과정에서 PDMS와 NaZeolite 계면에 공동이 생기게 되므로 함량 증가에 따라 기체투과도가 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 NaZeolite 함량 10~40 wt% 범위에서 투과도가 감소하는 이유는 PDMS에 NaZeolite 함량 증가하면 PDMS의 자유부피분율이 감소하고 PDMS와 NaZeolite 간의 상호작용이 강하여 PDMS 사슬의 분절운동을 제한시키기 때문에 투과도가 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 PDMS에 NaZeolite 함량이 증가함에 따라  $N_2$ 에 대한  $H_2$ 의 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 9에서 보면 NaZeolite 함량이 증가함에 따라  $N_2$ 에 대한  $H_2$ 의 선택도는 0~2 wt% 범위에서는 감소하는 현상을 나타내고, 2~40 wt% 범위에서는 증가하는 현상을 나타내고 있다. 0~2 wt% 범위에서는 선택도 ( $H_2/N_2$ )가 감소하는 이유는 PDMS에 첨가된 NaZeolite 입자가 서로 응집되어 PDMS와 NaZeolite 계면에 공동이 생기고 공동의 숫자가 증가하여 기체의 투과도가 증가하긴 하나 공동 내에서  $H_2$ 와  $N_2$ 의 투과 확산 저항의 차이가 작은 것에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 2

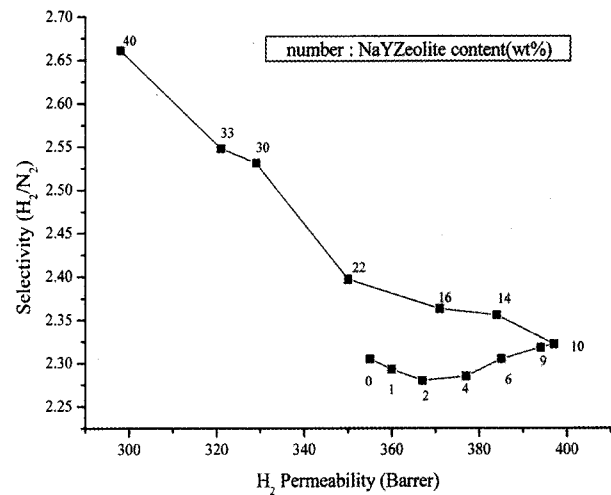


Fig. 10. Selectivity ( $H_2/N_2$ ) vs.  $H_2$  permeability for PDMS-NaZeolite membranes.

~40 wt% 범위에서 선택도( $H_2/N_2$ )가 증가하는 이유는 NaZeolite 함량이 증가하면 자유부피가 감소하고 PDMS 사슬의 분절운동의 감소로 기체투과도는 감소하게 되는데 이 과정에서  $N_2$  보다는  $H_2$ 의 용해 확산 속도가 상대적으로 큰 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 PDMS-NaZeolite막의 NaZeolite 함량에 따른  $H_2$ 의 투과도 대 선택도( $H_2/N_2$ )를 도시한 것이다.

Fig. 10에서 보면  $H_2$ 의 투과도가 증가하면 선택도 ( $H_2/N_2$ )는 NaZeolite 함량 0~2 wt% 범위와 10~40 wt% 범위에서는 감소하는 현상을 나타내고, 2~10 wt% 범위에서는 증가하는 현상을 나타내고 있다. 특히  $H_2$ 의 투과도 367~397 Barrer 범위에서 투과도가 증가하면 선택도( $H_2/N_2$ )는 NaZeolite 함량이 낮은 2~10 wt%에서는 증가하고, 10~16 wt% 범위에서는 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 같은 투과도 영역에서 상반된 결과가 나타난 이유는  $H_2$ 의 투과도가 증가함에 따라 2~10 wt% 범위에서는  $N_2$  보다  $H_2$ 의 용해 확산 속도가 증가하고 10~16 wt% 범위에서는  $H_2$ 의 용해 확산 속도가 상대적으로 점차 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 차이점은 Fig. 9에서 설명한 바와 같이 PDMS의 자유부피와 사슬의 분절운동 그리고 복합막의 공동생성과 관계가 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구는 소수성 고무상 고분자 PDMS에 NaZeolite 함량을 1~40 wt%로 달리하여 PDMS-NaZeolite 복합

막을 제조하고 제조된 복합막의 물리화학적 특성과 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 투과특성을 조사하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PDMS 단일막은 투과압력이 2~10 kg/cm<sup>2</sup>으로 증가하면 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도와 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 증가하였다.
- 2) PDMS-NaZeolite 복합막의 SEM 촬영결과 NaZeolite 입자는 1~1.6 μm 크기로 PDMS 내에 분산되어 있었고 NaZeolite 입자 부근에 공동이 관찰되었다.
- 3) PDMS-NaZeolite 복합막의 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과실험 결과에 의하면 NaZeolite 함량이 증가하면 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 0~10 wt%까지는 증가하고 그 이상에서는 감소하였다. 그리고 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 0~2 wt%까지는 감소하고 그 이상에서는 증가하였다.
- 4) PDMS-NaZeolite 복합막의 H<sub>2</sub> 투과도가 증가하면 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 NaZeolite 함량 2~10 wt% 범위에서는 증가하고, 0~2 wt%와 10~40 wt% 범위에서는 감소하였다.

## 감 사

이 논문은 상명대학교 2009년도 교내선발과제 연구비 지원에 의해서 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. P. Winberg, K. Desitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. F. J. Vankelecom, and F. H. J. Maurer, "Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)nanocomposites", *Macromolecules*, **38**, 3776 (2005).
2. D. Gomes, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites", *J. Membr. Sci.*, **246**, 13 (2005).
3. G. Philipp and H. Schmidt, "New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti- alkoxides by the sol-gel process", *J. Non-Crystalline Solids*, **63**, 283 (1984).
4. Y. Mizutani and S. Nago, "Microporous Polypropylene films containing ultrafine silica particles", *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1489 (1999).
5. M. Adachi, Y. Suzuki, N. Kashiwagi, T. Isobe, and M. Senna, "Preparation and properties of polymer micropheres dispersed in a silica gel film", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 617 (1998).
6. M. M. Collinson, "Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials", *TrAC*, **21**, 30 (2002).
7. J. H. Kim and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
8. H. B. Park, C. H. Jung, Y. K. Kim, S. Y. Nam, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imide siloxane): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases", *J. Membr. Sci.*, **235**, 87 (2004).
9. S. H. Zhong, C. F. Li, Q. Li, and X. F. Xioa, "Supported mesoporous SiO<sub>2</sub> membrane synthesized by sol-gel template technology", *Separation and Purification*, **32**, 17 (2003).
10. G. H. Hsiue, W. J. Kuo, Y. P. Huang, and R. J. Jeng, "Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO<sub>2</sub> nanocomposites", *Polymer*, **41**, 2813 (2000).
11. S. H. Zhong, C. F. Li, and X. F. Xiao, "Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports", *J. Membr. Sci.*, **199**, 53 (2002).
12. S. Ulutan and T. Nakagawa, "Separability of ethanol and water mixtures through PTMSP-silica membranes in pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **143**, 275 (1998).
13. K. D'Sitter, P. Winberg, J. D'Haen, C. Dotremont, R. Leysen, J. A. Martens, S. Mullens, F. H. J. Maurer, and I. F. J. Vankelecom, "Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics", *J. Membr. Sci.*, **278**, 83 (2006).
14. J. Comyn and F. de Buyl, "Mobility of water and alcohols in a silica reinforced siloxane network", *Euro. Polym. J.*, **37**, 2385 (2001).

15. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membrane in gas separation", *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
16. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane : gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
17. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid silica-polyimide composite membranes : gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **202**, 97 (2002).
18. S. P. Nunes, J. Schultz, and K. V. Peinemann, "Silicone membranes with silica nanoparticles", *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1139 (1996).
19. W. J. Koros, B. J. Story, S. M. Jordan, K. O'Brien, and G. R. Husk, "Material selection considerations for gas separation", *Polymer Engineering and Science*, **27(8)**, 603 (1987).
20. L. C. Witchey-Lakshmanan, H. B. Hopfenberg, and R. T. Chern, "Sorption and transport of organic vapors in poly[1-(trimethylsilyl)propyne]", *J. Membr. Sci.*, **48**, 321(1990).
21. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
22. M. Langsam and L. M. Robeson, "Substituted propyne polymers-Part II. Effects of aging on the gas permeability properties of poly[1-(trimethylsilyl)propyne] for gas separation membranes", *Polymer Eng. Sci.*, **29(1)**, 44 (1989).
23. D. P. Queiroz and M. N. D'Pinho, "Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes", *J. Polymer*, **46**, 2346 (2005).
24. B. D. Ratner, "Surface characterization of biomaterials by electron spectroscopy for chemical analysis", *Analysis of Biomedical Engineering*, **11**, 313 (1983).
25. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, "Ultrathin Silicone/Polycarbonate Membranes for Gas Separation Processes" *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
26. P. C. Lebaron and T. J. Pinnavaia, "Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer", *Chemistry and Materials*, **13**, 3760 (2001).
27. G. Clarizia, C. Algieri, and E. Drioli, "Filler polymer combination : a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane", *Polymer*, **45**, 5671 (2004).
28. C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, and C. Vandecasteele, "Sorption and diffusoin of chlorinated hydrocarbons in silicalite-filled PDMS membranes", *J. Membr. Sci.*, **104**, 109 (1995).
29. M. J. Kim and K. H. Youm, "Preparation of Zeolite-Filled PDMS Membranes and It's Properties for Organic Vapor Separation", *Korean Membrane J.*, **2(1)**, 48 (2000).
30. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, and S. H. Hyun, "Separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> with a NaY Zeolite Membrane under Various Permeation Test Conditions", *Korean Membrane J.*, **8(1)**, 21 (2006).
31. H. S. Choi, J. H. Kim, S. K. Lee, and H. H. Park, "Dehydration Characteristics of i-Propyl Alcohol Aqueous Solution through NaA Zeolite Membrane", *Membrane Journal*, **12(3)**, 158 (2002).
32. H. R. Lee, H. S. Ahn, I. J. Park, S. B. Lee, and Y. T. Lee, "Pervaporation of Aqueous iso-Propyl Alcohol Solution using NaAZeolite Membrane", *Membrane Journal*, **16(1)**, 25 (2006).
33. S. W. Hwang, Y. C. Chung, B. C. Chum, and S. J. Lee, "Gas permeability of polyethylene films containing zeolite powder", *Polymer (Korea)*, **28(5)**, 374 (2004).
34. C. Maxwell, "Treatise on Electricity and Magnetism", Oxford University Press, London (1873).
35. R. M. Barrer, "Diffusion and permeation in heterogeneous media", in : J. Crank, G. S. Park (Eds.), "Diffusion in Polymer", Academic Press, New York (1968).