

PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막을 통한 이산화탄소와 메탄의 기체투과특성

김 현 준†

경기대학교 화학공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산94-6
(2010년 11월 22일 접수, 2010년 12월 18일 채택)

Gas Permeation Properties of Carbon Dioxide and Methane for PEBAX™/TEOS Hybrid Membranes

Hyunjoon Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University,
94-6, Yiui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi 443-760, Korea
(Received 22 November 2010; accepted 18 December 2010)

요 약

Poly(ether-block-amide)(PEBA, PEBAX™)는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TCU)로서 hard-rigid amide block과 soft-flexible ether block으로 구성되어 있으며, 분자량과 두 block간의 구성비에 따라 여러 종류가 있다. PEBAX™는 분리막소재로 이용할 경우, PEBAX™의 hard amide block은 우수한 기계적 특성과 선택도를, 그리고 soft ether block은 높은 투과도를 제공할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 2종류의 PEBAX™를 사용하여 기체분리막을 제조하고, 종류에 따른 이산화탄소와 메탄의 투과특성 변화를 연구하였다. 또한 순수 PEBAX™ 분리막의 투과특성을 향상시키기 위해 무기전구체로서 TEOS(tetraethoxysilane)를 사용하여 PEBAX™/TEOS 하이브리드막을 제조하고, 그 투과특성을 순수 PEBAX™ 분리막의 결과와 비교하였다. 순수 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 분리막의 투과도 측정 결과, ether block의 비율이 상대적으로 높은 PEBAX™-2533 분리막의 투과도 계수가 보다 높은 투과도 계수값을 가졌다. 이는 PEBAX™-2533의 경우, 상대적으로 높은 ether block 함량 때문에 고분자 사슬의 유연성이 보다 크기 때문으로 볼 수 있다. PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막의 투과특성을 순수 PEBAX™ 분리막의 결과와 비교할 때, 하이브리드 분리막의 기체 투과도 계수가 보다 높음을 알 수 있다. 이는 TEOS의 축합반응으로 생성된 silica domain에 의해 결정성이 감소하고 또한 이산화탄소와 silanol group과의 친화도(affinity) 증가에 따른 용해도가 증가하기 때문으로 볼 수 있다. 하이브리드 분리막의 투과도 계수 증가에도 불구하고 이상분리인자는 거의 비슷하거나 약간 감소하였음을 알 수 있다. 이는 이산화탄소와 silanol group의 친화도 증가로 인한 용해선택도의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다.

Abstract – Poly(ether-block-amide)(PEBA, PEBAX™) resin is a thermoplastic elastomer combining linear chains of hard-rigid polyamide block interspaced soft-flexible polyether block. It was believed that the hard polyamide block provides the mechanical strength and permeation selectivity, whereas gas transport occurs primarily through the soft polyether block. The objective of this work was to investigate the gas permeation properties of carbon dioxide and methane for PEBAX™-1657 membrane and compare with those obtained for other grade of PEBAX™, PEBAX™-2533. And the organic/inorganic hybrid membranes were prepared using PEBAX™ and TEOS(tetraethoxysilane) by sol-gel process, and gas permeation properties were studied. PEBAX™-2533 membrane exhibited higher gas permeability coefficients than PEBAX™-1657 membrane. This was explained by the increase of chain mobility. The permeability coefficients for PEBAX™/TEOS hybrid membranes were higher than pure PEBAX™ membranes. This results were explained by the reduction of crystallinity of polyamide block by the introduction of TEOS. Ideal separation factor of hybrid membranes does not change much. This might be due to the increase of solubility selectivity.

Key words: PEBAX™, TEOS, Gas Permeation, Membrane, Sol-Gel

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkim68@kyonggi.ac.kr

‡ 이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

막분리를 이용한 기체 분리 공정은 CO₂와 CH₄의 분리 및 농축, 공기중의 O₂와 N₂의 분리에 주로 이용되어 왔으며, 이외에도 폐가스로부터 H₂의 회수, 여러 탄화수소의 분리, 그리고 SO₂, NO_x 및 H₂S 등의 분리-제거에도 활용하기 위한 연구가 꾸준히 진행 중이다. 이러한 막분리 공정의 응용분야 중 본 연구는 바이오가스(biogas) 농축장치에 사용되는 분리막 소재에 이용될 수 있다. 바이오가스는 유기성폐기물의 혐기성소화에 의해 발생하는 가스로서 최근 국가의 신성장동력과 관련된 신재생에너지 부문에서 매우 큰 주목을 받고 있다. 바이오가스의 주성분은 메탄과 이산화탄소로서 약 50% 이상의 메탄을 함유하고 있으며, 그 발생원이 오폐수 처리장, 쓰레기 매립지, 축산 농가 등 매우 다양하므로 이를 여러 에너지원으로 사용하려는 노력이 세계적으로 이루어지고 있다. 현재까지 알려진 바이오가스의 에너지원으로서의 활용은 중질가스로서의 직접 열이용, 수분 및 미량의 유해성분을 제거한 후의 발전, 그리고 메탄 농축과정을 거친 후 자동차 연료로의 사용, 연료전지에의 이용 등을 들 수 있다. 바이오가스의 발생은 대부분 쓰레기매립장과 오폐수 처리장을 중심으로 이루어지고 있으며, 국내에서도 직접연료와 전기발전 자원화시설은 전국의 쓰레기 매립지를 중심으로 운영되고 있다. 그러나 국내의 중소형 매립지의 상당수가 안정화 대책이 없는 비위생 매립지이며, 1990년대 이후에 건설된 광역 위생 매립지 시설 또한 아직까지는 연소발열량 저하의 문제로 발생량의 일부만이 활용되고 있는 실정이다. 따라서 바이오가스의 효과적 활용방안을 찾고 그 이용을 촉진시키기 위해서는 메탄가스의 회수율 증가와 더불어 효율적인 메탄 농축기술 개발이 매우 중요하다[1-4].

유/무기 하이브리드막(organic/inorganic hybrid membrane)은 막 분리 공정에 요구되는 내열성, 내화학적, 그리고 친수성 등의 여러 화학적-물리적 특성들을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 치환기에 의해 사슬의 운동성(chain mobility), 자유부피(free volume), 사슬간의 상호작용(interchain interaction) 등을 조절하여 확산도(diffusivity)와 용해도(solubility)를 조절함으로써 투과도와 투과선택도간의 상반된 경향을 해결할 수 있다고 알려져 있다[5-7]. 유/무기 하이브리드 소재는 주로 sol-gel법에 의해 제조된다. 특히 무기 전구체(inorganic precursor)뿐만 아니라 유기물을 반응물로 첨가하여 반응시킴으로써 유기물과 무기물의 중간 성격을 갖는 유/무기 복합재료를 손쉽게 제조할 수 있으며, 반응과정 중 액상의 sol 상태를 거치게 되므로 성형이 용이하고, 따라서 그 응용범위도 다양하다[8-10].

유/무기 하이브리드 소재는 각 성분의 결합종류와 제조방법에 따라 크게 Class I과 Class II 타입으로 나눌 수 있다. Fig. 1에 두 타입의 유/무기 하이브리드 소재의 개략적인 구조를 나타내었다.

Class I은 무기물이 유기물 네트워크에 분산된 형태로서 alkoxide 가수분해물, 또는 inorganic filler를 고분자와 단순히 섞어서 제조하는 방법이다. 유/무기 구성물 사이의 결합은 공유결합이 아닌 수소결합이나 이온결합과 같은 2차 결합에 의해 이루어진다. Class I 타입의 하이브리드 소재를 제조하는데 있어서는 지금까지 poly(vinyl alcohol), poly(vinyl acetate), polymethylmethacrylate, polycarbonate, 그리고 polyoxazoline 등과 같이 inorganic domain과 2차결합을 할 수 있는 functional group을 가진 고분자가 주로 사용되어 왔다. Class I 하이브리드 소재는 그 제조방법이 비교적 용이하나, 고분자의 종류가 제한적이고 유기물을 고르게 분산시키는데 어려움이 있다. 최근

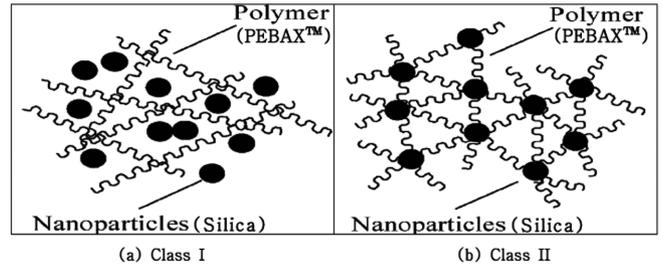


Fig. 1. Illustration of different types of polymer/inorganic hybrid membranes. (a) Class I: Polymer and inorganic phases connected by secondary bonds and (b) Class II: Polymer and inorganic phases connected by covalent bonds.

많이 연구되어지고 있는 polymer/nanoparticle mixed-matrix membranes (MMMs)도 class I 하이브리드 소재에 해당한다고 볼 수 있다[11]. 반면 class II의 하이브리드 소재는 공유결합에 의해 유/무기 구성 물질들이 결합되어 있으므로 이상적인 유/무기 하이브리드라 할 수 있으며, 유기그룹들의 길이, 강도, 치환의 형태, 그리고 작용기를 다양하게 할 수 있으므로, 다공성, 내열성, 광학적 특성, 소수성, 그리고 절연성 등의 물성 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 각각의 유기와 무기재료를 분자수준에서 분산시킬 수 있다. Class II 타입 소재의 합성방법으로 널리 이용되는 sol-gel법은 상온에서 반응이 가능하고 물질의 조성 변화가 용이하여 원하는 물성을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점과 실용적 응용성을 가지고 있다.

Sol-gel 공정에 사용되는 전구체로 가장 많이 사용하는 물질은 metal alkoxide[$M(OR)_x$, $M=Si, Ti, Zr, Al$ and $OR=alkoxy\ group, OC_nH_{2n+1}$]로서, 용액 내에서 이 metal alkoxide가 가수분해와 축합반응을 거쳐 올리고머 형태의 sol이 생성된 후 3차원 망상구조의 gel이 형성된다. 여러 metal alkoxide가 sol-gel반응에 사용 가능하나, 실제로 가장 많이 사용되고 있는 metal alkoxide는 TEOS(tetraethoxysilane), TMOS(tetramethoxysilane)와 같은 silicon alkoxide로서, 이는 silicon alkoxide가 다른 metal alkoxide에 비해 가수분해와 축합반응이 비교적 느리므로 반응을 조절하기 용이하기 때문이다[12].

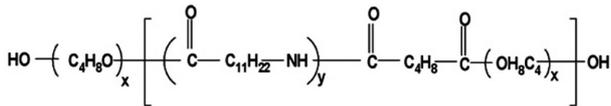
Poly(ether-block-amide)(PEBA, PEBAX™)는 프랑스의 Atochem사에서 제조된 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPU)로서 hard-rigid polyamide segment와 soft-flexible polyether segment로 구성되어 있다. PEBAX™는 amide block의 우수한 기계적 특성과 ether block의 유연성을 동시에 구현할 수 있다는 장점으로 전기분야, 자동차분야, 정밀부품, 스포츠 용품 등에 최근 사용이 활발한 소재이다[13-15]. 이를 분리막 소재로 이용할 경우, PEBAX™의 hard amide block은 우수한 기계적 특성과 선택도를, 그리고 soft ether block은 높은 투과도를 제공할 수 있을 것으로 보이며, 특히 ether group이 이산화탄소의 투과도를 촉진시킨다는 선행 연구 결과[16]를 고려할 때, 기체 분리막 소재의 고분자로 활용되기에 적절하다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 2가지 종류의 PEBAX™를 사용하여 기체 분리막을 제조하고 기체투과특성을 측정하여 고분자의 구조와 투과 특성과의 상관관계를 조사하고자 한다. 또한 Class II 타입의 PEBAX™/TEOS 하이브리드 소재의 분리막을 제조하고 무기전구체인 TEOS의 첨가량에 따른 하이브리드 분리막의 기체투과특성을 측정 후, 그 결과를 순수 PEBAX™ 분리막의 결과와 비교하여 무기전구체 도입이 기체투과특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

Poly(ether-block-amide)(PEBA, PEBAX™)[Atochem Inc.]는 ether block과 amide block의 비에 따라 여러 가지 종류가 있으며, 본 연구에서는 PEBAX™-1657(ether block 60%)과 PEBAX™-2533(ether block 80%)를 사용하였다. 다음의 구조식은 PEBAX™의 일반적인 화학적 구조를 나타낸다.



하이브리드 분리막의 무기전구체로 사용된 TEOS(tetraethoxysilane)[Sigma Co., 98%], 그리고 분리막 제조시 용매로 사용된 ethanol, n-propanol, n-butanol은 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 분리막의 지지체로는 다공성 poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 필름 [Millipore Co.]을 사용하였다.

2-2. 분리막 제조

순수한 PEBAX™-1657 분리막은 PEBAX™-1657 고분자를 70 wt% ethanol과 30 wt% 물의 혼합용매에 녹인 10 wt%의 고분자 용액을 PVDF 지지체에 캐스팅한 후, 40 °C 진공오븐에서 24시간, 그리고 대기 중에서 48시간 건조하여 제조하였다. PEBAX™-2533 분리막은 PEBAX™-2533(10 wt%)을 70 wt% propanol과 30 wt% butanol의 혼합용매에 녹인 후, PEBAX™-1657 분리막의 제조조건과 동일하게 건조하여 제조하였다. PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막은 PEBAX™ 고분자 용액에 TEOS를 섞은 후 가수분해용 증류수와 촉합촉매로 0.1 M HCl 수용액을 첨가하고 빠르게 교반시켜 제조한 하이브리드 솔(hybrid sol)을 PVDF 지지체 위에 캐스팅하여 제조하였다. 하이브리드 솔 제조시 PEBAX™: TEOS의 함량비는 9:1과 8:2로 하였으며, 증류수의 몰비는 화학양론비인 4로 하였다. Sol-gel 반응 조건 및 막건조 조건은 Kim과 Lee[17]의 연구결과를 참고하였다.

2-3. 기체 투과도 측정

제조된 분리막의 기체 투과특성을 조사하기 위해 본 연구실에서 제작한 Fig. 2의 투과도 측정장치를 이용하여 기체투과도를 측정하였다. 먼저 분리막을 투과 셀에 설치하고 기체공급부와 투과부를 진공 상태로 만들어 준다. 그 후 압력 조절기와 압력센서를 이용하여 공급부의 압력을 1기압으로 일정하게 유지시킨 후 밸브를 열어 기체를 투과셀로 공급한다. 기체는 투과 셀에 장착되어 있는 분리막을 통과하여 진공의 투과부로 나오며, 시간에 따른 투과부의 압력증가를 압력센서로부터 측정한다. 이때 기체 투과도 계수(permeability coefficient)는 시간에 따른 압력증가율이 일정하게 되는 정상상태에

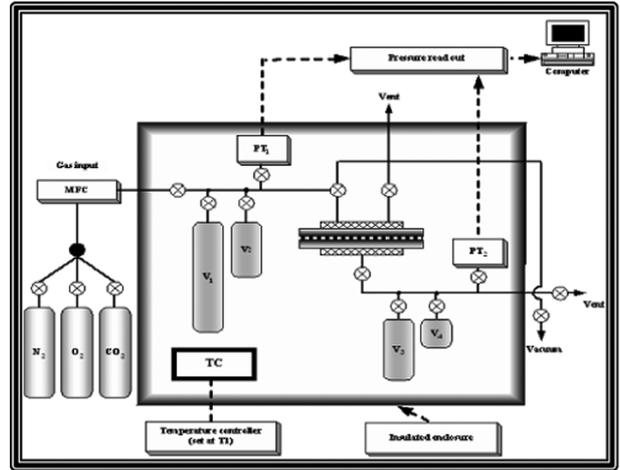


Fig. 2. The schematic diagram of gas permeation apparatus.

도달한 후 시간-압력 곡선의 기울기로부터 아래의 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$P = \frac{22,414 L V \Delta p}{RT A p_1 \Delta t} \quad (1)$$

여기서 V[cm³]는 투과부의 부피, A[cm²]는 막의 투과면적, p₁[cmHg]은 공급부 압력, T[K]는 온도, R은 기체상수, 그리고 Δp/Δt는 투과부의 압력변화 속도를 나타낸다. 투과도 측정 장치는 항온장치에 넣어 온도를 30 °C로 일정하게 유지하였다. 투과도 계수, P는 GPU단위를 사용하였으며, 1 GPU는 10⁻⁶cm³(STP)/cm² · sec · cmHg이다.

이상분리인자는 다음의 식(2)와 같이 순수기체 투과도 계수의 비로 정의되며, 확산선택도(diffusivity selectivity)와 용해선택도(solubility selectivity)의 곱으로 나타낼 수 있다. 확산선택도는 분리막이 기체의 크기와 모양을 구별할 수 있는 매체로서의 기능을 수행할 수 있는가에 기초한 것으로, 사슬의 운동성이나 사슬간의 충전(packings) 등에 의하여 변화하며, 용해선택도는 기체의 응축성과 기체와 분리막간의 상호작용 등에 의해 결정된다.

$$\alpha^*_{ij}(\text{ideal}) = \frac{P_i}{P_j} = \left[\frac{D_i}{D_j} \right] \left[\frac{S_i}{S_j} \right] \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

순수기체의 투과도 측정 실험을 통해 계산된 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 분리막의 기체 투과도 계수 결과를 Table 1에 나타내었다. PEBAX™는 hard amide block과 soft ether block으로 이루어진 공중합체로서 두 block의 상대적 비율에 따라 여러 가지 종류가 있다. 본 연구에 사용된 PEBAX™는 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533으로서 polyether block의 함량이 각각 60%와 80%이다. Table

Table 1. The permeability coefficient of CO₂ and CH₄ for pure PEBAX™, membranes

Membrane	Polyether content(%)	Permeability coefficient[GPU] ^a		Ideal separation factor[-]
		CO ₂	CH ₄	
PEBAX™-1657	60	5.2	0.32	16.3
PEBAX™-2533	80	6.4	0.48	13.3

^a1 GPU=10⁻⁶cm³(STP)/cm²·sec·cmHg

1의 투과도 결과에서 볼 수 있듯이 polyether block의 비율이 상대적으로 높은 PEBAX™-2533 분리막이 보다 높은 투과도 계수값을 가졌다. 이는 PEBAX™-2533의 경우, 상대적으로 높은 polyether block 함량 때문에 고분자 사슬의 유연성이 보다 크기 때문으로 볼 수 있다. 일반적으로 고분자 블렌드 또는 공중합체에서 사슬의 유연성을 증가시키는 그룹들이 많을수록 사슬의 운동성이 증가하여 기체가 투과할 수 있는 자유부피가 증가하고 따라서 기체투과도 계수가 증가한다고 알려져 있다[18]. 또한 ether group과 이산화탄소와의 친화도(affinity)가 높기 때문에 해석할 수 있다. 이산화탄소와 ether group을 비롯한 polar group간의 친화도에 따른 투과도 증가는 여러 문헌에서 보고된 바 있다[16,19,20]. 반면 Table 1에서 이상분리인자는 PEBAX™-1657 분리막이 보다 높은 값을 가짐을 알 수 있었으며, 기체의 투과도 계수와 이상분리인자간의 전형적인 상반된 경향(trade-off)을 보여준다. 앞에서 언급한 바와 마찬가지로 ether group이 이산화탄소의 투과도를 촉진시킨다고 알려져 있으므로 본 연구에서 PEBAX™-2533 분리막을 통한 이산화탄소의 투과도 계수와 이상분리인자를 동시에 향상시킬 수 있을 것이라 기대하였으나, polyether block의 함량의 차이가 크지 않고, 사슬 운동성 증가에 의한 확산선택도의 감소 효과가 보다 크기 때문으로 볼 수 있다.

본 연구에서 제조한 복합막의 경우, 실험한 PEBAX™: TEOS 함량비에서 투명하고 결함이 없는 코팅층을 얻었다. 이는 TEOS의 가수분해로 얻어진 silanol group과 PEBAX™의 amide group간의 수소결합 때문으로 볼 수 있다. Table 2는 PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막의 기체투과도 계수와 이상분리인자를 나타낸다.

Table 2에서 보듯이 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 모두 TEOS와 하이브리드 분리막을 형성할 때 순수 PEBAX™ 분리막에 기체 투과도 계수가 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 무기전구체 도입시, 축합반응에 의한 가교밀도 증가로 기체의 투과도는 감소하고, 이상분리인자가 증가한다고 보고한 결과가 상당수이나, 본 연구에서는 오히려 기체 투과도 계수가 증가하였다. 이는 TEOS의 축합반응으로 생성된 silica domain에 의해 amide block의 결정성이 감소하였기 때문으로 볼 수 있다. Kim과 Lee[17]는 PEBAX™-silica 하이브리드 분리막의 wide angle X-ray diffraction(WAXD) 특성 조사 연구에서 silica content가 증가할수록 결정성이 감소한다고 보고한 바 있다. 또한 이산화탄소와 silanol group과의 친화도 증가에 따른 용해도 증가에도 기인한다고 볼 수 있다. Joly 등[21]은 TEOS를 비롯한 silicon alkoxide로부터 제조된 분리막에서 silanol group과 극성기체와의 친화도 증가를 보고한 바 있다. 친화도 증가 효과는

Table 2의 이상분리인자 결과에서도 확인할 수 있다. Table 1의 순수 PEBAX™ 분리막의 투과도 결과와 비교할 때, PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막의 이산화탄소와 메탄의 투과도 계수가 증가한 반면 이상분리인자는 거의 비슷하거나 약간 감소하였음을 알 수 있다. 이는 이산화탄소와 silanol group의 친화도 증가로 인한 용해선택도의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다. 이상분리인자는 확산선택도와 용해선택도의 곱으로 나타낼 수 있으며, 본 PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막의 경우, 결정성 영역의 감소로 인해 확산선택도는 감소하지만 용해선택도가 그만큼 증가하였기 때문으로 해석할 수 있다. TEOS 함량에 따른 투과도 계수 변화는 TEOS 함량이 큰 PEBAX™/TEOS 분리막의 투과도 계수가 약간 높은 값을 가졌다. 이러한 결과 또한 앞에서 서술한 바와 같이 결정성 감소와 이산화탄소와의 친화도 영향으로 볼 수 있으나, TEOS 함량 변화의 영향을 보다 명확하게 하기 위해서는 TEOS의 양을 보다 다양하게 변화시켜 연구할 필요성이 있다고 판단된다. PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 하이브리드막의 투과특성을 서로 비교하면 순수 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 분리막의 투과특성 경향과 같은 경향을 보였다.

4. 결 론

순수 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 분리막, 그리고, sol-gel 반응을 통해 제조한 PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막의 이산화탄소와 메탄의 투과특성을 측정하였다. 순수 PEBAX™-1657과 PEBAX™-2533 분리막의 투과도 측정 결과, polyether block의 비율이 상대적으로 높은 PEBAX™-2533 분리막의 투과도 계수가 보다 높은 값을 가졌다. 이는 PEBAX™-2533의 경우, 상대적으로 높은 polyether block 함량 때문에 고분자 사슬의 유연성이 보다 크기 때문에 사슬의 운동성이 증가하고, 따라서 기체가 투과할 수 있는 자유부피가 증가하였기 때문으로 볼 수 있다. 이상분리인자는 PEBAX™-1657 분리막이 보다 높은 값을 가졌다. PEBAX™/TEOS 하이브리드 분리막의 투과특성을 순수 PEBAX™ 분리막의 결과와 비교할 때, 하이브리드 분리막의 기체 투과도 계수가 보다 높음을 알 수 있다. 이는 TEOS의 축합반응으로 생성된 silica domain에 의해 결정성이 감소하고 또한 이산화탄소와 silanol group과의 친화도 증가에 따른 용해도 계수가 증가하기 때문으로 볼 수 있다. 하이브리드 분리막의 투과도 계수 증가에도 불구하고 이상분리인자는 거의 비슷하거나 약간 감소하였음을 알 수 있다. 이는 이산화탄소와 silanol group의 친화도 증가로 인한 용해선택도의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다.

감 사

본 연구는 2009학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었습니다. 지금까지 제가 연구와 교육 활동을 계속할 수 있도록 지도와 조언을 아끼지 않으신 고려대학교 화공생명 공학과 홍석인 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- Hao, J., Rice, P. A. and Stern, S. A., "Upgrading Low-Quality Natural Gas with H₂S- and CO₂- Selective Polymer Membranes,

Table 2. The permeability coefficient of CO₂ and CH₄ for PEBAX™/TEOS hybrid membranes

Membrane	Permeability coefficient[GPU] ^a		Ideal separation factor[-]
	CO ₂	CH ₄	
PEBAX™-1657	5.2	0.32	16.3
PEBAX™-1657(90)/TEOS(10)	6.3	0.39	16.1
PEBAX™-1657(80)/TEOS(20)	6.5	0.41	15.7
PEBAX™-2533	6.4	0.48	13.3
PEBAX™-2533(90)/TEOS(10)	7.1	0.53	13.4
PEBAX™-2533(80)/TEOS(20)	8.1	0.62	13.0

^a1 GPU=10⁻⁶cm³(STP)/cm²·sec·cmHg

- Part II," *J. Membr. Sci.*, **320**, 108-122(2008).
2. Koros, W. J. and Fleming, G. K., "Membrane-Based Gas Separation," *J. Membr. Sci.*, **83**, 1-80(1993).
 3. Bhide, B. D. and Stern, S. A., "Membrane Processes for the Removal of Acid Gases From Natural Gas I," *J. Membr. Sci.*, **81**, 209-237(1993).
 4. Bhide, B. D. and Stern, S. A., "Membrane Processes for the Removal of Acid Gases From Natural Gas II," *J. Membr. Sci.*, **81**, 239-252(1993).
 5. Li, D. and Hwang, S. T., "Gas Separation by Silicon Based Inorganic Membrane at High Temperature," *J. Membr. Sci.*, **66**, 119-127(1992).
 6. Shelekhin, A. B., Grosogeat, E. J. and Hwang, S. T., "Gas Separation Properties of a New Polymer/Inorganic Composite Membrane," *J. Membr. Sci.*, **66**, 129-141(1992).
 7. Yoshida, I. V. P., Sforca, M. L. and Nunes, S. P., "Organic-Inorganic Membranes Prepared from Polyether Diamine and Epoxy Silane," *J. Membr. Sci.*, **159**, 197-207(1999).
 8. Haas, K., Amberg-Schwab, S. and Rose, K., "Functionalized Coating Materials Based on Inorganic-Organic Polymers," *Thin Solid films*, **351**, 198-203(1998).
 9. Mackenzie, J. D. and Bescher, E. P., "Physical Properties of Sol-Gel Coatings," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 23-29(2000).
 10. Cong, H., Radosz, M., Towler, B. F. and Shen, Y., "Polymer-Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation," *Separation and Purification Technol.*, **55**, 281-291(2007).
 11. Chung, T., Jiang, L. Y., Li, Y. and Kulprathipanja, S., "Mixed Matrix Membranes(MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation," *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483-807(2007).
 12. Itawa, M., Adachi, T., Tomidokoro, M., Ohta, M. and Kobayashi, T., "Hybrid Sol-Gel Membranes of Polyacrylonitrile-Tetraethoxysilane Composites for Gas Permselectivity," *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1752-1759(2003).
 13. Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B. and Aminabhavi, T. M., "Development of Crosslinked Poly(ether-block-amide) Membrane for CO₂/CH₄ Separation," *Colloids and Surfaces A*, **297**, 267-274(2007).
 14. Bondar, V., Freeman, B. D. and Pinnau, I., "Gas Transport Properties of Poly(ether-*b*-amide) Segmented Block Copolymers," *J. Polym. Sci. (Part B: Polym. Phys.)*, **38**, 2051-2062(2000).
 15. Car, A., Stropnik, C., Yave, W. and Peinemann, K., "Pebax/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation: Performance with Mixed Gases," *Separation and Purification Technol.*, **62**, 110-117(2008).
 16. Kim, H., Lim, C. and Hong, S., "Gas Permeation Properties of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Prepared from Hydroxyl-Terminated Polyether and 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**, 213-221(2005).
 17. Kim, H. H. and Lee, Y. M., "Gas Permeation Properties of Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) - Silica Hybrid Membranes," *J. Membr. Sci.*, **193**, 209-225(2001).
 18. Kim, H. and Hong, S., "Gas Permeabilities of Polysulfones Substituted with Bromo and Trimethylsilyl Groups," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 122-127(2000).
 19. Kim, K., Park, S., So, W., Ahn, D. and Moon, S., "CO₂ Separation Performances of Composite Membranes of 6FDA-Based Polyimides with a Polar Group," *J. Membr. Sci.*, **211**, 41-49(2003).
 20. Tamaki, R., Chujo, Y., Kuraoka, K. and Yazawa, T., "Application of Organic-Inorganic Polymer Hybrids as Selective Gas Permeation Membranes," *J. Mater. Chem.*, **9**, 1741-1746(1999).
 21. Joly, C., Goizet, S., Schrotter, J. C., Snachez, J. and Escoubes, M., "Sol-Gel PolyimideSilica Composite Membrane: Gas Transport Properties," *J. Membr. Sci.*, **130**, 63-74(1997).