

PEBAX 3533과 PEG의 혼합막에 대한 기체투과 연구

김 광 배* · 조 은 혜* · 정 성 일* · 이 형 근** · 임 지 원*[†]

*한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과

**한국에너지기술연구원

(2013년 4월 12일 접수, 2013년 4월 22일 수정, 2013년 4월 22일 채택)

Gas Separation Study of PEBAX 3533 and PEG Blended Membranes

Kwang Bae Kim*, Eun Hye Cho*, Seong Ihl Cheong*, Hyung Keun Lee**, and Ji Won Rhim*[†]

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

**Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received April 12, 2013, Revised April 22, 2013, Accepted April 22, 2013)

요 약: 본 연구에서는 Poly (ether block amides)(PEBAX) 3533을 이용하여 N₂, O₂, CH₄, CO₂, SO₂에 대하여 투과도를 측정하였다. 투과선택도를 향상시키기 위하여 분자량 400의 Poly (ethylene glycol) (PEG)를 PEBAX 대비 20%, 40%, 50% 첨가하여 막을 제조한 후 N₂, O₂, CH₄, CO₂, SO₂ 순으로 투과도 및 순수 기체에 대하여 확산도 및 용해도를 각각의 막에 대하여 Time-lag법을 이용하여 측정하였다. 예상한 바와 같이 PEG 함량의 증가에 따라 순수 기체에 대한 투과도는 증가하였으며, 이상선택도의 경우 PEBAX 3533이 지니는 값과 큰 차이를 나타내지 않았으며 PEG 함량 증가에 따라 투과도의 증가는 각 기체의 PEG에 대한 용해도 증가때문인 것으로 밝혀졌으며 이에 대해서 본문에서 자세히 설명하고자 한다.

Abstract: In order to increase the permeabilities of N₂, O₂, CH₄, CO₂, SO₂, Poly (ether block amides) (PEBAX) 3533 and its blended membranes with Poly (ethylene glycol) (PEG) of molecular weight 400 were prepared. The contents of PEG400 were 20%, 40%, and 50% and this membranes were characterized in terms of permeability for N₂, O₂, CH₄, CO₂, SO₂ gases and also diffusivity and solubility as well by using the time-lag gas separation apparatus. As expected, the permeabilities increased as the contents of PEG400 increased. For the ideal selectivity, there is no big difference in values of between PEBAX 3533 and PEBAX/PEG400 membranes. The increase of permeabilities is due to the increases of solubilities of gases in question and this will be explained in more detail.

Keywords: Poly (ether block amides) 3533, Poly (ethylene glycol), gas separation, permeability, ideal separation factor, SO₂

1. 서 론

1970년대 이후 폐수처리, 화학약품, 석유화학, 제약, 생명공학 및 기타 여러 분야에서 더 효과적인 분리 및 정제에 대한 요구가 증가되었고, 1980년대 초부터 막을 이용한 분리기술의 응용분야가 급속히 발전하게 되었다[1,2]. 일반적인 화학 공정에서는 기체를 적절하게 혼합하여 사용할 때는 순수하게 정제된 기체가 2종 또는

그 이상이 혼합된 기체보다 유용하게 이용된다[3-5]. 분리 막이란 2상 사이에서 물질의 이동을 선택적으로 제한하는 기능을 갖는 고분자 재질의 계면이라고 정의할 수 있다. 분리 막에서 기체를 분리하는 여러 가지 방법 중 분리 막을 이용한 기체 분리는 막 층 내부에서의 기체분자의 투과성 즉, 막에 대한 선택적인 기체 투과 원리에 의해 진행된다. 분리 막을 통한 특정 기체의 확산특성은 분리 막의 물리 화학적 특성과 투과되는 기체의 특성에 좌우된다. 또한 분리 막과 투과되는 기체의 결합력, 막에 대한 기체의 흡수도 또는 용해도에 의해 결정된다[6,7].

[†]교신저자(e-mail: jwrhim@gmail.com)

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. 이러한 분리를 위한 고분자막들은 높은 기체 투과성과 투과 선택성을 가져야하고 복잡하고 가혹한 환경에서도 그들 원래의 기체 분리 물성을 유지해야 한다[8]. 분리 막 제조 시 사용되는 고분자로는 polyimide, polysulfone, polyethersulfone (PES), cellulose acetate 등의 유리상 고분자와 실리콘 등의 고무 상 고분자가 사용되는데 일반적으로 고무 상 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[9]. Poly(ether-block-amide)는 프랑스의 Atochem사에서 제조된 열가소성 탄성체로서 hard-rigid polyamideblock의 우수한 기계적 특성과 ether block의 유연성을 동시에 구현할 수 있다는 장점으로 전기 분야, 자동차분야, 정밀부품, 스포츠 용품 등에 최근 사용이 활발한 소재이다[10,11].

이를 분리 막 소재로 이용할 경우, PEBAX의 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[12]를 고려할 때, 기체 분리 막 소재의 고분자로 활용되기에 적절하다고 판단된다 [13]. 따라서 본 연구에서는 PEBAX 3533을 사용하여 기체분리 막을 제조하고 기체 분리 막의 특성에 따른 투과도와 선택도에 대해서 중점적으로 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Poly(ether-block-amide)는 etherblock과 amide block의 비에 따라 여러 가지 종류가 있으며, 본 연구에서는 PEBAX 3533을 사용하였다. 분리 막 제조 시 용매로 사용된 1-propanol (JUNSEI, 99.5%), 1-butanol (JUNSEI, 99%)은 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 막 제조

PEBAX 3533 고분자를 70 wt%의 1-propanol과 30 wt%의 1-butanol의 혼합용매에 녹여 3 wt%의 용액을

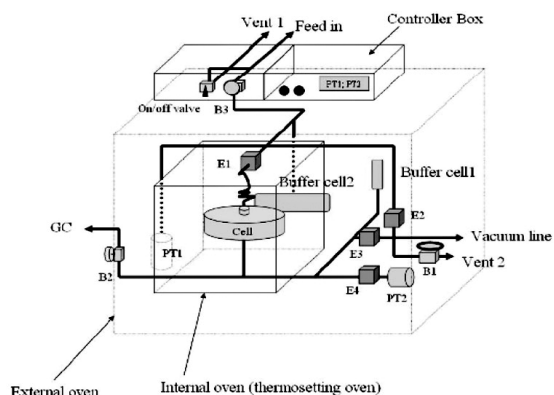


Fig. 1. Apparatus of gas permeation process.

제조하였다. 이에 분자량이 400인 PEG (Poly ethylene glycol) (PEG400)을 PEBAX 3533 함량 대비 20, 40, 50%를 첨가하였다. 혼합용액은 약 48시간 이상을 교반시켰으며, 유리판에 casting하여 60°C 진공오븐에서 3시간 이상 건조하여 제조하였다.

2.3. FT-IR 및 기체투과도 측정

제조된 PEBAX 3533에 PEG를 첨가한 막의 작용기의 존재 유무를 확인하기 위해 NICOLETIS 10장치를 이용하여 FT-IR을 측정하였다.

제조된 분리 막의 기체투과도를 측정하기 위해 사용된 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 하부에 진공펌프를 연결하여 준비한 분리 막을 투과 셀 사이에 고정시킨 후 투과 셀을 중심으로 하여 투과 셀의 상부와 하부를 24시간 이상 진공펌프를 가동하여 진공(10^{-5} Torr 이하) 상태를 확인한 후 모든 밸브를 닫은 후에 진공펌프의 가동을 중지하고 투과시킬 기체(N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 , SO_2)를 투과 셀의 바로 상부까지 760 mmHg (1기압)이 되도록 충전시킨다. 그 이후에, 투과 셀 상부의 밸브를 열어주면 투과 셀의 상부와 하부의 압력차로 투과가 진행된다. 또한 기체 투과장치에는 항온장치를 설치하여 기체와 분리 막의 일정한 온도(25°C)를 유지시켜 주었다. 일반적으로 얻어지는 실험값을 Fig. 2에 나타내었다.

시간에 따른 하부(downstream) 압력변화 그래프의 기울기는 다음의 식(1)로부터 산출되었다.

여기서, 투과도 P ($\text{Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)는 다음과 같다. 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율(dp/dt), 하부의 볼륨(V , cm^3), 막 두께(L , cm), 공급된 기체의 압력과 투과 측의 압력차(ΔP , cmHg), 측정온도(T , K), 막의 유효단면적(A , cm^2), 표준압력(P_0)과

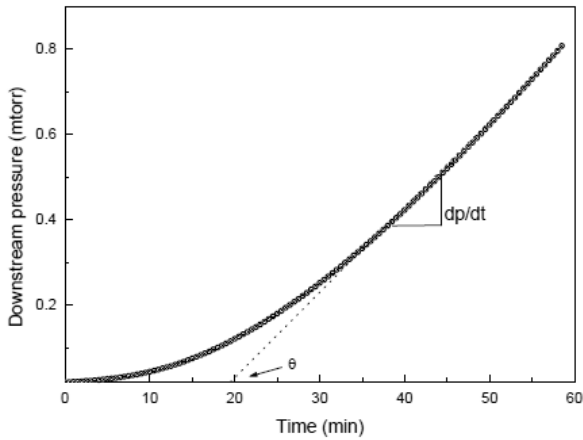


Fig. 2. General results obtained from closed-volume permeation experiments.

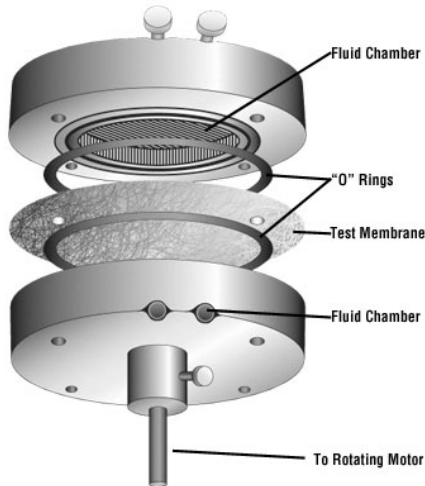


Fig. 3. The sectional view of permeation cell used in this study.

온도(T_0)로써 각각 나타내어진다. A와 B 성분에 대한 이상적인 분리 계수($\alpha A/B = P_A/P_B$)는 각 성분의 투과도 비로써 정의된다. 투과 셀은 평판 형 기체투과 셀을 사용하였으며, 투과 셀의 단면은 Fig. 3에 나타내었다[14].

3. 결과 및 토의

3.1. FT-IR

PEBAX 3533과 PEG 400에 혼합된 PEG 함량 변화에 따른 FT-IR 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PEBAX 3533에 대한 IR스펙트럼에서 1,150~1,300 cm^{-1} 영역에서의 peak들은 C-O결합에서 나타나는 peak들인데, PEG 함량이 증가할수록 C-O기에 의한 peak들이 증가하

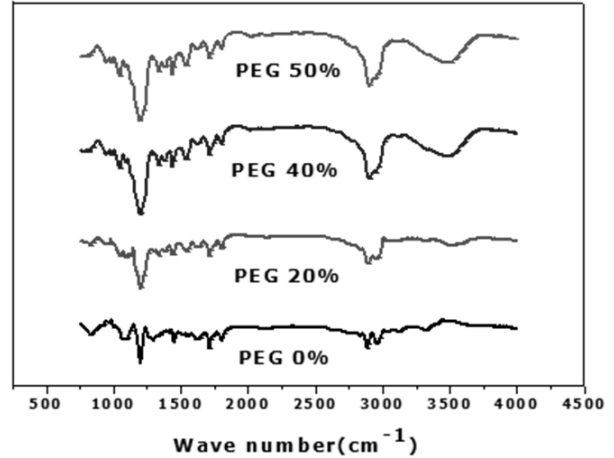


Fig. 4. FT-IR spectra of PEBAX 3533 and PEG blended membranes.

는 경향을 보였다. 마찬가지로 2,850~3,000 cm^{-1} 영역은 C-H기에 의한 peak들인데, PEG 함량이 증가할수록 C-H 결합에 의한 peak들이 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2. 기체투과실험

Fig. 5는 제조된 PEBAX 3533/PEG 400 막의 PEG 함량에 따른 기체투과실험을 수행한 결과이다. 기체 투과도는 $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{CH}_4 < \text{CO}_2 < \text{SO}_2$ 순으로 증가하였으며, PEG400의 함량이 20~50%로 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Table 1은 실험결과에 대한 상세한 수치를 나타내고 있는데, 문헌치[15]와 본 연구의 결과를 비교했을 때 비압축성 기체인 N_2 나 O_2 등에 대해서는 문헌치와 비슷하나 압축성 기체인 CO_2 와 SO_2 에 대해서는 각각 문헌치 값인 132, 1,000 barrer 보다 82.6, 2,987.5 barrer 값으로 많은 차이를 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다. PEG400을 첨가하는 경우 비압축성 기체인 N_2 와 O_2 , 그리고 압축성 기체인 CO_2 , CH_4 , SO_2 에 대해서 모두 어느 정도 비슷한 비율로 증가하는 경향을 보이고 있어 이는 PEBAX 3533과 PEG400의 혼합막이 소재 자체의 투과 특성을 그대로 반영하는 결과로 사료된다. 즉, PEG400이 가해지는 만큼 PEG400에 대한 투과도 증가분이 그대로 반영되는 ‘Additive rule’[16]이 적용되어지는 현상이다. Fig. 6은 측정되어진 각 기체를 관심 있는 pair로 묶어 이에 대한 이상선택도를 나타내고 있다. O_2/N_2 , SO_2/CO_2 등은 선택도가 PEG400의 함량에 따라 약간 감소하는 경향을 보여주고 있는 반면에 CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 의 경우는 대체적으로 증가하

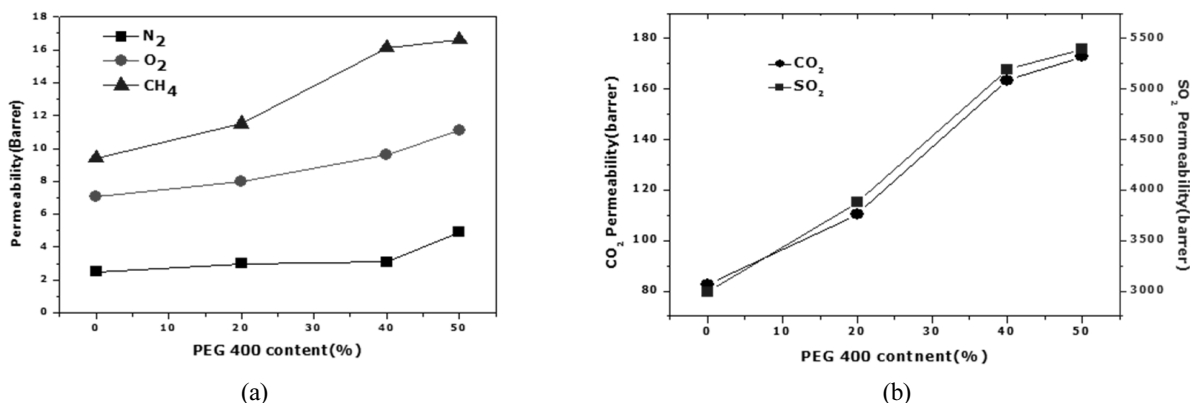


Fig. 5. Effect of PEG400 content in PEBAX3533 and PEG400 blended membranes on permeabilities of various pure gases.

Table 1. Pure Gas Permeability of PEBAX 3533 and PEG400 Blended Membranes

	PEG Content (wt, %)	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	SO ₂
PEBAX3533 [15]	-	2.0	7.0	-	132.0	1,000.0
PEBAX3533 (in this study)	-	2.5	7.1	9.4	82.6	2,987.5
PEG	20	3.0	8.0	11.5	110.4	3,878.7
PEG	40	3.9	9.6	16.1	163.4	5,190.1
PEG	50	4.9	11.1	16.6	172.9	5,400.2

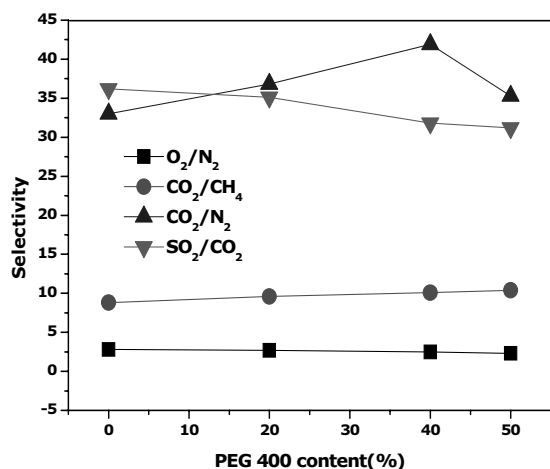


Fig. 6. Effect of PEG400 content in PEBAX 3533 and PEG400 blended membranes on ideal selectivity for various pair gases.

는 경향을 보여주고 있다. PEG400이 50% 첨가되었을 때 CO₂는 초기 값인 132 barrer로부터 172 barrer 까지 증가하는 값을 보여주고 있으며 또한 SO₂는 1,000 barrer로부터 5배가 넘는 5,400 barrer를 나타내고 있다. 또한 이상선택도는 CO₂의 경우 35~40 정도의 값을 보여

주고 있어 PEBAX 자체 소재의 선택도가 지니는 값을 그대로 유지하고 있어 막의 내구성만 있다면 CO₂와 SO₂를 동시에 제거하는 공정에 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

Table 3에는 PEG400의 함량에 따른 기체 확산도 값을 나타내고 있는데 각각의 기체에 대하여 증가 및 감소하는 추세가 어느 정도 뚜렷한 경향을 보여주고 있다. 대체적으로 비압축성기체인 O₂와 N₂에 대해서는 감소하는 경향을 반면에 압축성 기체인 CH₄, CO₂, SO₂에 대해서는 증가하는 경향을 보여주고 있는데 이는 PEG 400의 소재 특성 때문인 것으로 사료된다. 즉, 압축성 기체들인 CH₄, CO₂, SO₂에 대하여 다음의 Table 5에서도 나타나 있지만 용해도가 크기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 확산도는 $D = D_0 e^{\alpha C}$ 로 알려져 있는데 확산도는 용해도의 함수가 되어 용해도가 커질수록 확산도 또한 커지게 되어 압축성기체들의 확산도가 증가하게 된 이유가 된다. 그러나 비압축성 기체인 N₂와 O₂의 경우에서도 Table 5에서 보듯이 용해도가 증가하기는 하나 용해도 자체가 너무 작아 이의 영향이 거의 미치지 않는 것으로 사료된다.

Table 4는 확산선택도 값을 기체분리 분야에서 관심

Table 2. Ideal Selectivity of PEBAX 3533 and PEG400 Blended Membranes

	PEG Content (wt, %)	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	SO ₂ /CO ₂
PEBAX 3533	-	2.8	8.8	33.0	36.2
PEG	20	2.7	9.6	36.8	35.1
PEG	40	2.5	10.1	41.9	31.8
PEG	50	2.3	10.4	35.3	31.2

Table 3. Diffusivity of PEBAX 3533 and PEG400 Blended Membranes for Various Gases

	PEG Content (wt, %)	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	SO ₂
PEBAX 3533	-	6.94E-07	3.53E-07	2.96E-07	7.66E-07	6.12E-07
PEG	20	6.12E-07	3.27E-07	2.96E-07	7.42E-07	7.22E-07
PEG	40	5.09E-07	3.12E-07	3.86E-07	7.71E-07	7.97E-07
PEG	50	4.05E-07	3.05E-07	4.40E-07	8.48E-07	8.73E-07

Table 4. Diffusivity Selectivity of PEBAX 3533 and PEG400 Blended Membranes for Various Gases

	PEG Content (wt, %)	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	SO ₂ /CO ₂
PEBAX 3533	-	0.51	2.59	1.10	0.80
PEG	20	0.53	2.51	1.21	0.97
PEG	40	0.61	2.0	1.51	1.03
PEG	50	0.75	1.93	2.09	1.03

Table 5. Solubility of PEBAX 3533 and PEG400 Blended Membranes for Various Gases

	PEG Content (wt, %)	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	SO ₂
PEBAX 3533	-	0.00036	0.0020	0.0032	0.0108	0.4882
PEG	20	0.00049	0.0025	0.0039	0.0149	0.5369
PEG	40	0.00055	0.0031	0.0041	0.0212	0.6512
PEG	50	0.00121	0.0035	0.0045	0.0259	0.6988

Table 6. Solubility selectivity of PEBAX 3533 and PEG400 blended membranes for various gases

	PEG Content (wt, %)	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	SO ₂ /CO ₂
PEBAX 3533	-	5.6	3.4	30.0	45.2
PEG	20	5.0	3.8	30.3	36.1
PEG	40	5.6	5.1	38.5	30.7
PEG	50	2.9	5.8	21.4	27.0

있는 기체의 pair에 대해 나타내고 있는데 PEG400 함량에 따라 대체적으로 1~2의 값들을 보여주고 있어 확산도로 인한 분리에 대한 영향은 용해도, 확산도에

비해 적다고 여겨진다.

Table 5는 기체 용해도를 나타내고 있는데 앞서도 언급했지만 비압축성기체에 대해서는 용해도가 PEG400의

함량에 따라 증가하는 경향을 보여주기는 하지만 용해도 값 자체가 너무 낮아 이에 대한 영향이 크지 않을 것으로 여겨진다. 또한 압축성 기체에 대해서도 증가하고 있는데 PEBAX 3533 소재 자체에 대한 이들 기체의 용해도가 크며 PEG400이 첨가됨에 따라 용해도가 점점 더 커져 이들 기체의 투과도에 큰 영향을 미치게 되어 투과도가 매우 큰 것으로 사료된다. 이 중에서도 $\text{CH}_4 < \text{CO}_2 < \text{SO}_2$ 의 순으로 급격히 증가하는데 특히 SO_2 의 경우는 타 기체에 비해 몇 백배 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이는 SO_2 기체의 산성 성질과 PEBAX 3533 내의 아마이드기 내의 $-\text{NH}$ 와의 작용력 때문인 것으로 사료되며 PEG400이 첨가됨에 따라 용해도가 증가하는 것 또한 PEG 내의 $-\text{OH}$ 기와의 작용력으로 인하여 증가하는 것으로 사료된다.

Table 6은 관심 있는 기체 pair에 대한 용해선택도를 나타내고 있는 Table 4의 확산선택도에서 대개 1~2의 값을 나타낸 반면에 용해선택도는 작게는 3으로부터 크게는 45까지 폭넓은 결과를 보여주고 있다. 주목할만한 pair는 CO_2/N_2 그리고 SO_2/CO_2 인데 모두 화석연료를 사용하는 화력발전소, 제철소 등지의 연소가스 등을 분리하는데 적용이 가능하리라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 선택적 분리특성을 향상시키기 위해 PEBAX 3533에 PEG400을 다양한 비율로 첨가하여 혼합막을 제조하였으며, 25°C의 일정 온도와 1 bar의 일정 압력에서 N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 , SO_2 기체에 대한 투과도와 용해도, 확산도 등을 측정하였다.

1) 제조된 PEBAX 3533/PEG 혼합막의 작용기의 존재 유무를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하였다. PEBAX 3533에 대한 IR스펙트럼에서 1,150~1,300 cm^{-1} C-O 결합과 2,850~3,000 cm^{-1} C-H기에 의한 peak들이 PEG 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

2) PEBAX 3533 막의 투과도는 $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{CH}_4 < \text{CO}_2 < \text{SO}_2$ 순으로 증가하였고, PEG400의 함량이 20~50%로 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

3) O_2/N_2 , SO_2/CO_2 의 이상선택도는 PEG400의 함량에 따라 약간 감소하는 경향을 보여주고 있는 반면에 CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 의 경우는 대체적으로 증가하는 경향을 보였다.

4) PEG400의 함량에 따른 기체 확산도는 대체적으로 비압축성 기체인 O_2 와 N_2 에 대해서는 감소하는 경향을 나타내는 반면에 압축성 기체인 CH_4 , CO_2 , SO_2 는 용해도가 크기 때문에 증가하는 경향을 보였다.

5) PEG 함량에 따라 기체용해도가 $\text{CH}_4 < \text{CO}_2 < \text{SO}_2$ 의 순으로 증가하는데, SO_2 의 경우 기체의 산성 성질과 PEBAX 3533의 아마이드기의 작용력으로 인하여 다른 기체들에 비해 몇 백배 이상 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지기술개발사업 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 2011T100100197).

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/PSSAMA 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. J. H. Kim, S. K. Hong, and S. J. Park, "Predictive Thermodynamic Model for Gas Permeability of Gas Separation Membrane", *Korean Chem. Eng. Res.*,

- 45, 6, 619 (2007).
7. W. J. Schell, "Commercial applications for gas permeation membrane systems", *J. Membr. Sci.*, **22**, 217 (1985).
 8. Y. G. Park and Y. M. Lee, "Reviews on Gas Separation Membrane Process", *Membrane Journal*, **6**, 59 (1996).
 9. S. Sridhar, R. Suryamurali, B. Smitha, and T. M. Aminabhavi, "Development of Crosslinked Poly (ether-block-amide) Membrane for CO₂/CH₄ Separation," *Colloids and Surfaces A*, **297**, 267-274 (2007).
 10. V. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "as Transport Properties of Poly(ether-b-amide) Segmented Block Copolymers", *J. Polym. Sci. (Part B: Polym. Phys.)*, **38**, 2051-2062 (2000).
 11. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K. Peinemann, "Pebax/PolyethyleneGlycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation: Performance with Mixed Gases", *Separation and Purification Technol.*, **62**, 110-117 (2008).
 12. H. Kim, C. Lim, and S. Hong, "As Permeation Properties of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Prepared from Hydroxyl-Terminated Polyether and 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**, 13-221 (2005).
 13. H. Kim, and S. Hong, "as Permeabilities of Polysulfones Substituted with Bromo and Trimethylsilyl Groups", *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 122-127 (2000).
 14. B. S. Lee, T. Y. Kim, D. H. Kim, B. S. Lee, S. W. Yoon, H. S. Im, and J. W. Rhim "Gas Permeation Properties of Brominated Polysulfone Membranes", *Membrane Journal*, **19**, 150-156 (2009).
 15. J. H. Kim, S. Y. Ha, Y. M. Lee., "Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer", *Membrane Journal*, **190**, 179-193 (2001).
 16. K. V. Yuen and L. S. Katafygiotis., "An efficient simulation method for reliability analysis of linear dynamical systems using simple additive rules of probability", *Probabilistic Engineering Mechanics*, **20**, 109-114 (2005).