멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 23 No. 1 February, 2013, 54-60

CO_2 분리를 위한 PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 제조

한 나·이 현 경†

상명대학교 공업화학과
(2013년 1월 8일 접수, 2013년 2월 24일 수정, 2013년 2월 25일 채택)

Preparation of PEGDA/PETEDA Dendrimer Membranes for CO_2 Separation

Na Han and Hyunkyung Lee†

Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea
(Received January 8, 2013, Revised February 24, 2013, Accepted February 25, 2013)

요 약: PEGDA/PETEDA dendrimer 막은 PEGDA에 5～15 wt%의 PETEDA dendrimer를 첨가하고 UV를 조사하여 제조하였다. 제조된 막의 특성은 FT-IR, ^{1}H-NMR 그리고 DSC를 통해 분석하였다. PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 유리전이온도(T_g)는 PETEDA dendrimer의 함량이 증가할수록 감소하였다. CH_4에 대한 CO_2 투과 특성은 PETEDA dendrimer의 함량과 압력을 변화시키며 조사하였다. 10 wt%의 PETEDA dendrimer를 포함하는 막의 투과도는 162.2 barrer였으나 CO_2/CH_4 이상분리 인자는 31.8로 가장 높게 나타났다.

Abstract: PEGDA/PETEDA dendrimer composite membranes was prepared by UV photopolymerizing of poly ethylene glycol diacrylate (PEGDA) containing 5～15 wt% pentaerythrityl tetraethylenediamine (PETEDA) dendrimer. The prepared composite membrane was characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR and DSC. The glass transition temperature (T_g) of PEGDA/PETEDA dendrimer composite decreased with the increment of PETEDA dendrimer content. The CO_2 separation properties over CH_4 were investigated by changing the PETEDA dendrimer content and pressure. The composite membrane containing 10 wt% PETEDA dendrimer exhibited on excellent CO_2/CH_4 ideal selectivity of 31.8 and a CO_2 permeability of 162.2 barrer.

Keywords: *CO_2 separation, natural gas purification, carrier, dendrimer, composite membrane, PETEDA dendrimer*

1. 서 론

일반적으로 CO_2 분리막은 CCS (carbon capture & storage)의 포집 기술과 바이오 가스(biogas) 또는 천연가스(natural gas) 분리 정제 기술에 응용되고 있다[1-5]. CCS 기술은 배출원으로부터 CO_2를 포집하는 포집 기술과 이를 해양 또는 땅속에 저장하는 저장 기술로 구분되며, 비용면에서 포집 기술의 비용이 전체 비용의 약 70～80%를 차지하고 있다. 때문에 포집기술의 비용 절감이 전체적인 CCS 의 비용 절감을 가져올 수 있다[6]. 현재 CCS 기술의 포집 기술로는 흡수법(absorption), 흡착법(adsorption), 심냉법(cryogenics), 막분리법(membrane) 등이 있는데 이 중 흡수법과 흡착법이 크게 상용화되고 있는 기술들로 기본적으로 고에너지, 고비용을 필요로 한다. 앞선 기술들과는 달리 막분리 공정은 환경친화적인 저에너지 공정으로 고순도 및 고회수율이 가능하며 설치비용 및 운전비용이 저렴하고 중, 소규모 회수에도 용이하게 쓰일 수 있는 장점이 있다.

LNG 가운데 탄화수소(hydrocarbon)의 대부분은 CH_4이며 그 밖에 C_2H_6, C_3H_8 등이 함유되어 있고, 이외에 미량의 CO_2, O_2, N_2를 함유하고 있다. 이러한 천연가스 내에서 CO_2와 N_2는 천연가스의 발열량을 낮추는 역할을 하기 때문에 정제가 필요하다. 천연가스뿐만 아니라 대체연료로써 연구 개발되고 있는 바이오 가스 또한 그 안에서 CO_2 등 비활성 가스의 제거가 필요하다. 연료로 사용하기 위한 바이오 가스는 유기성 폐기물 병합처

†교신저자(e-mail: hklee@smu.ac.kr)

리로부터 생산된다. 이렇게 생성된 바이오 가스는 혐기성 공정(anaerobic digestion)의 효율에 따라 어느 정도 차이는 있지만 CH_4의 순도는 75% 미만이다. 또한 가스 내에서 CH_4 다음으로 가장 많은 비중을 차지하고 있는 CO_2는 높은 노킹(knocking) 저항성을 가지는 불연소 가스로 연소시에 발열량을 낮추는 효과를 내기 때문에 제거가 필요하다[7]. 또한 보일러, 발전기, 수송연료 등 다양한 분야에서 활용하기 위한 바이오 가스의 품질 조건을 맞추기 위해서도 CH_4로부터 CO_2의 분리는 불가피하다고 하겠다[8].

Kovvali 등의 연구에서는 CO_2 분리를 위해 친수성 PVDF [poly (vinylidene fluoride)]에 glycerol을 이용하여 막에 PAMAM (polyamidoamine) dendrimer를 고정시켜 높은 투과도와 투과 선택도를 가지는 새로운 액체 분리막(liquid membrane)을 소개하였다[9]. 이후 dendrimer를 이용한 다양한 액체 분리막의 연구가 발표되었다[10-12]. Takayuki[13]등과 Ikuo Taniguchi[14]등의 연구에서는 dendrimer를 액체막으로 사용했을 경우에 발생되는 운전상의 어려움과 dendrimer의 손실 등의 문제를 해결하기 위하여 PAMAM dendrimer를 중공사막(hollow fiber)에 코팅하거나, PEG (poly ethylene glycol)의 구조안에 PAMAM dendrimer를 고정시키는 방법으로 복합막(composite membrane)을 제조하여 CO_2/H_2의 분리능이 크게 증가함을 보여주었다. 한편 Wang 등은 지금까지 CO_2 분리막 연구에 많이 사용되었던 PAMAM dendrimer가 아닌 PETEDA (pentaerythrityl tetraethylenediamine) dendrimer를 이용하여 PETEDA-PVA/PES 복합막을 제조하고 CO_2 분리막으로써의 가능성을 제시하였다[16].

본 연구에서는 CO_2 분리막으로 가능성이 높은 PEGDA (polyethylene glycol diacrylate) 고분자 막의 분리성능을 향상시키기 위한 방법으로 PETEDA dendrimer를 선택하였다. 이산화탄소와 반응성이 좋은 아민기(amine group)를 가지(branch)로 가지는 PETEDA dendrimer를 PEGDA에 광중합하여 혼합하고 교차결합된 PEGDA/PETEDA dendrimer 막을 제조하였으며 막의 특성을 분석하고 CO_2와 CH_4의 투과 성질을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

PETEDA dendrimer 합성에 사용된 ethylenediamine (99% 순도), pentaerythrityl tetrabromide (96% 순도), soudium hydroxide, pyridin (≥ 99% 순도), 그리고 고분자 poly ethylene glycol diacryate (average Mn 700)와 개시제 HCPK (1-hydroxycychohexyl phenyl ketone, 99%)는 Sigma Aldrich사에서 구입한 시약을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 대한사이언티픽(Korea)사의 증류장치(water distillation system)을 이용한 2차 증류수를 사용하였다.

2.2. PETEDA dendrimer의 합성

Pentaerythrityl tetrabromide (4.684 g, 12.08 mmol)와 ethylenediamne (61.12 g, 1018.6 mmol)을 Ar 분위기하에서 60시간 동안 145°C에서 반응시켰다. 반응물을 냉각시킨 후에 과량의 ethylenediamine을 제거하고 알칼리성의 잔여 오일성분을 침전시키기 위해 NaOH용액 (NaOH 4 g in H_2O 10 mL)을 혼합하였다. 혼합물로부터 pyridine을 사용하여 생성물을 추출해 내었다. Pyridine을 vacuum distillation을 사용해 제거하고 생성물을 진공오븐에서 48시간 동안 70°C에서 건조시켜서 PETEDA dendrimer를 얻을 수 있었다[16,17].

2.3. PEGDA/PETEDA dendrimer 막 제조

Ethanol에 용해시킨 PETEDA dendrimer를 PEGDA 기준으로 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%와 HCPK (PEGDA 대 HCPK의 비율 100 : 1)를 혼합하여 용액을 제조하였다. 용액을 두 개의 유리판 사이에 도포하여 UV light (312 nm, 450 kW)를 이용하여 광중합(photopolymerization) 시켰다. 이렇게 만들어진 막의 내부에 미처 고정되지 못한 겔 상태의 dendrimer와 반응이 되지 않은 PEGDA를 제거하기 위하여 증류수를 하루에 한 번씩 교체하며, 5일 동안 담근 후에 건조기 안에서 실온 상태로 3일 동안 건조시켜서 막을 제조하였다[20]. 15 wt% 이상의 PETEDA dendrimer를 첨가하였을 경우에는 광중합에 의한 안정된 형태의 막을 얻을 수 없었다.

2.4. PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 분석

PETEDA dendrimer의 구조를 확인하기 위하여 ^{1}H-NMR (Hydrogen nuclear magnetic resonance, 300 NHz, VARIAN)과 FT-IR (Fouier transform Infrared spectroscopy, JASCO FR-IR 4100)을 사용하였다. 막 내부의 PETEDA dendrimer 함량에 따른 T_g의 변화를 DSC (Differential Scanning Calorimeter, Seiko Exstar 6000)를 통해 확인하였다.

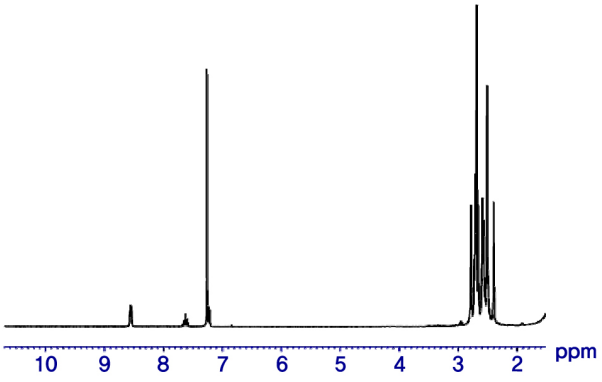


Fig. 1. H-NMR of PETEDA dendrimer.

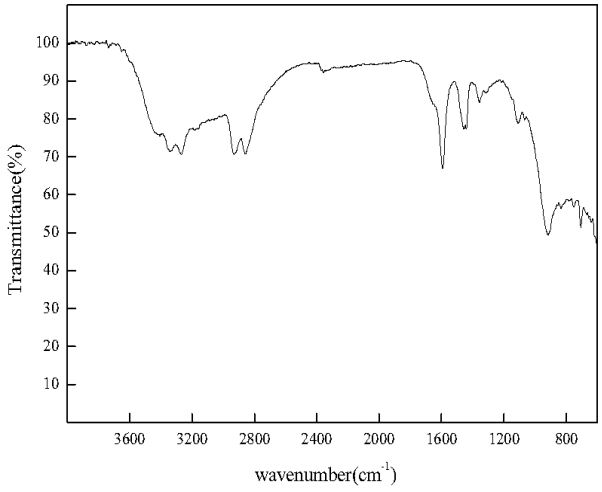


Fig. 2. FT-IR spectrum of PETEDA dendrimer.

2.5. 기체 투과 실험

기체 투과 실험에 사용한 CO_2 99.995%와, CH_4 99.95%는 성강가스사의 가스를 사용하였다. GPA는 GPA Korea의 GPA-2001 모델을 사용하였다. 가스 투과 실험은 실온 상태, 압력은 3~9 atm 조건에서 진행하였다. 가스 투과막의 면적과 두께는 14.7 cm^2, 200~250 μm이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 특성

Fig. 1은 PETEDA dendrimer의 ^{1}H-NMR 분석 결과이다. 2.44~2.87 ppm에서 PETEDA dendrimer 구조 내의 아민기에 결합해 있는 수소 위치를 확인하였으며 Fig. 2에 나타난 FT-IR 분석 결과에 의하면 3,433cm^{-1}에서 N-H 결합에 의한 신축진동을, 1,637cm^{-1}에서 이차

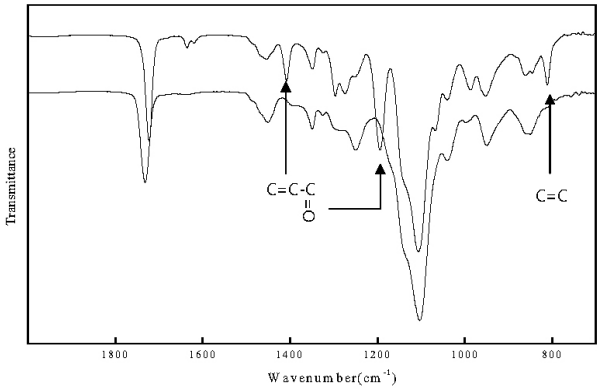


Fig. 3. FT-IR spectra of PEGDA and cross-linked PEGDA.

Table 1. Glass Transition Temperature (T_g) of PEGDA/PETEDA Dendrimer Composite Membranes

Membranes	Glass transition temperature (°C)
PEGDA	-40.0
PEGDA / 5 wt% PETEDA	-42.7
PEGDA / 10 wt% PETEDA	-44.2
PEGDA / 15 wt% PETEDA	-49.7

아민에 의한 굽힘진동을 확인하였으며, 1,107cm^{-1}에서 C-N 결합에 의한 신축진동 피크를 확인할 수 있었다[16].

Fig. 3은 PEGDA의 광중합 전 후, 결합의 변화를 확인한 FT-IR 분석 결과이다. 812, 1,190, 1,410 cm^{-1}에서 보여졌던 acrylate 피크는 광중합 후에 나타나지 않고 있다.

Table 1은 막 내부의 PETEDA dendrimer 함량 변화에 따른 막의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 측정한 결과이다. 순수한 PEGDA의 T_g 값은 -40°C였으며, PETEDA dendrimer의 함유량이 증가할수록 T_g 값은 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 PETEDA dendrimer가 교차 결합된 PEGDA 고분자 구조에 안정적으로 고정되었으며, 막의 성질에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3.2. 가스 투과 성질

3.2.1. 압력 변화에 따른 기체 투과도

정상 상태에서 고분자 분리막을 통한 기체의 투과도 P는 식(1)과 같이 나타내어진다.

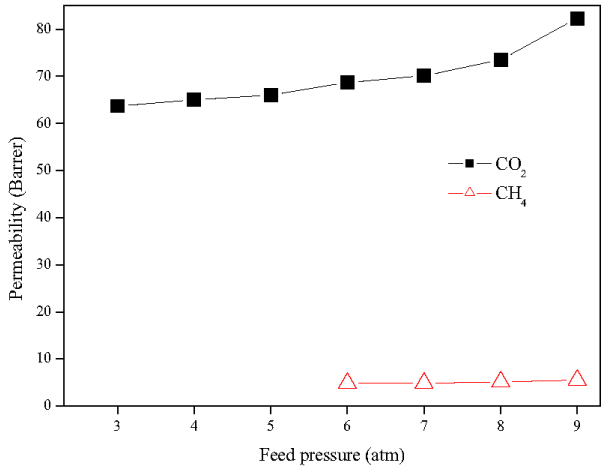
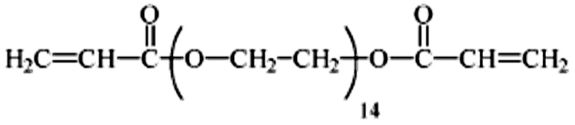
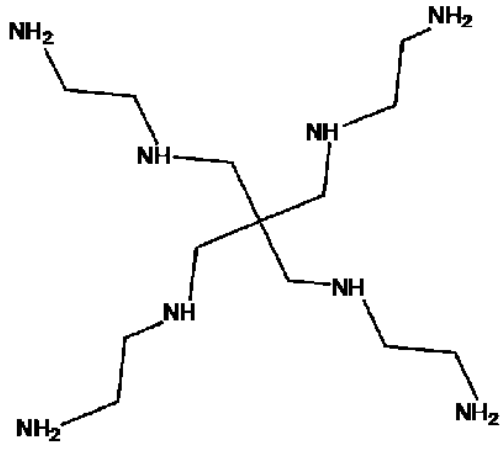


Fig. 4. Effect of pressure on CO_2 and CH_4 permeability in PEGDA membrane.



PEGDA



PETEDA

Fig. 5. Chemical structures of PEGDA and PETEDA dendrimer.

$$P = \frac{f_s \ell}{\triangle p} \quad (1)$$

ℓ (thickness, cm)은 분리막의 두께, f_s는 정상 상태에서의 투과속도(cm^3(STP)/cm^2 s), $\triangle p$는 막 상부와 하부간의 압력차, 투과도 P의 단위는 Barrer [10^{-10}(cm^3(STP) $cm/cm^2 s \cdot cmHg$)]로 표현한다.

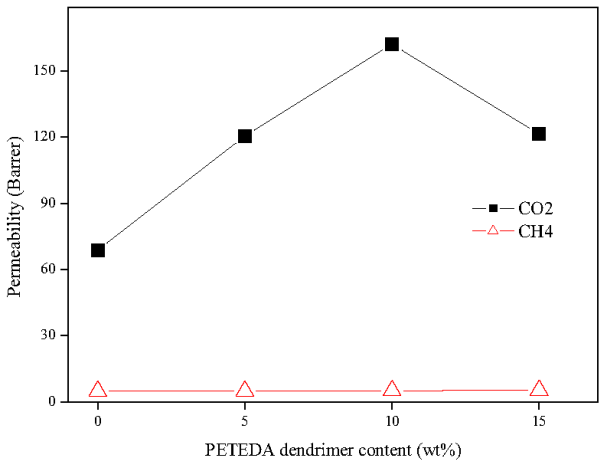


Fig. 6. Effect of PEGDA/PETEDA dendrimer composite composition on CO_2 and CH_4 permeability at 6 atm.

Fig. 4는 PEGDA 단일막에서의 압력 변화에 따른 CO_2와 CH_4 투과도 변화를 나타낸 것이다. CO_2의 투과도는 압력이 높아짐에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 3기압에서 63.7 barrer를 나타낸 단일막은 압력이 높아질수록 투과도 상승을 보이며 9기압에서는 82.3 barrer까지 상승하였다. CO_2에 대한 높은 투과도는 Fig. 5에서와 같이 PEGDA 내의 극성 에테르 결합과 CO_2 간의 높은 친화력 영향때문인 것으로 알려져 있다[18]. 하지만 CO_2와 달리 CH_4의 투과도는 저기압에서는 투과량이 적어 일정한 투과도 값을 얻기가 어려웠고 투과도는 크게 압력의 영향을 받지 않았다.

3.2.2. PETEDA dendrimer의 함량 변화에 따른 기체 투과도

PETEDA dendrimer의 함량 변화에 따른 투과도는 6기압에서 측정하여 비교하였다. Fig. 6은 PETEDA dendrimer의 함량 변화에 따른 PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 CO_2와 CH_4의 기체투과도를 나타낸 것이다. PETEDA dendrimer가 5 wt% 첨가되었을 때, 두 기체의 투과도는 모두 증가하였다. CO_2의 경우 PEGDA 단일 막보다 75% 상승한 120.4 Barrer였으나, CH_4는 9% 상승한 4.8 barrer를 나타내었다. 그리고 PETEDA dendrimer가 10 wt% 첨가되었을 때, CO_2의 투과도는 162.2 Barrer로 크게 증가하였으나 CH_4의 투과도는 거의 변화를 보이지 않았다. 하지만 PETEDA dendrimer가 15 wt% 첨가된 막의 경우 CO_2의 투과도는 다시 감소하는 경향을 보였으

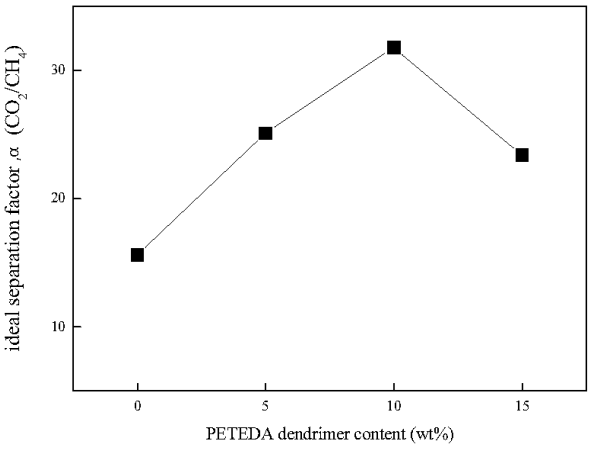


Fig. 7. Effect of PEGDA/PETEDA dendrimer composite composition on CO_2/CH_4 ideal separation factor (α) at 6 atm.

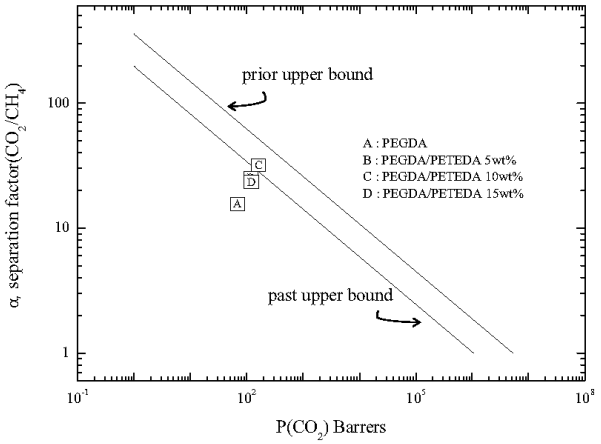


Fig. 8. Relationship between CO_2/CH_4 ideal separation factor (α) and CO_2 permeability. The upper bound lines come from Robeson's paper[21,22].

며, CH_4의 투과도는 이전과 크게 증감 없이 나타났다. 투과도가 감소하는 이유는 dendrimer의 함량이 증가하면서 PEGDA 고분자 내의 자유부피 감소로 인한 투과도 감소가 용해도 증가 효과보다 더 크게 영향을 준 것으로 생각된다. 전체적으로 PEGDA에 PETEDA dendrimer를 소량만 첨가하여도 CO_2의 투과도는 급격하게 증가하였으며, 반면에 CH_4의 투과도에 미치는 영향은 미비하다는 것을 알 수 있다. 이는 PEGDA의 구조 안에 고정된 PETEDA dendrimer가 CO_2를 운송하기 위한 carrier로써 CO_2에 반응성이 좋은 일차아민과 이차아민을 가지고 있으며, 식(2) 그리고 식(3)과 같은 반응을 함으로써 CO_2의 운송을 촉진하는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다[16].

$$CO_2 + 2RNH_2 \Leftrightarrow RHNCOO^- + RNH_3^+ \quad (2)$$

$$CO_2 + 2R_2NH \Leftrightarrow R_2NCOO^- + R_2NH_2^+ \quad (3)$$

이러한 결과는 이전 PAMAM dendrimer를 사용하여 CO_2의 투과도를 높이고자 했던 Ikuo Taniguchi의 연구[14]와도 같은 경향을 보이고 있으며, 분리막의 T_g의 감소가 분리막 내의 Free volume 증가에 영향을 미쳐 결과적으로 투과도의 향상을 야기시킴을 알 수 있었다[20].

3.2.3. 이상분리 인자(ideal separation factor, α)

PEGDA/PETEDA denrimer 막의 dendrimer 함량에 따른 CO_2/CH_4 이상분리 인자(α)를 Fig. 7에 나타내었다. 이상분리 인자(α)는 다음 식(4)에 의하여 계산된다.

$$\alpha = \frac{P_a}{P_b} \quad (4)$$

P_a와 P_b는 각각 단일 기체 a와 b의 투과도를 나타내는 것으로 이상분리 인자는 b기체에 대한 a기체의 선택도를 나타낸다. PEGDA 단일막의 CO_2/CH_4 선택도는 15.6으로 다른 연구에서 보고된 poly (ethylene oxide)계 고분자와 비슷한 값을 보이고 있다[15]. PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 경우 α값은 dendrimer 함량 10wt%까지 급속한 증가를 보이고 있다. PEGDA/PETEDA dendrimer 10 wt% 막의 경우 α값은 31.8로 PEGDA 단일막에 비하여 약 104% 증가하였다. PETEDA dendrimer 15 wt% 경우 CO_2의 투과도 감소로 인하여 α값은 23.4로 다소 감소하였으나 여전히 PEGDA 단일막에 비하면 높은 값을 나타내고 있다.

Fig. 8는 CO_2/CH_4의 이상분리 인자와 CO_2 투과도 간의 양립관계(trade-off relationship)를 나타내었다[22]. 본 연구의 PEGDA/PETEDA dendrimer 막은 2008년에 보고된 prior upper bound[22]를 넘어설 수는 없었지만 PETEDA dendrimer가 10 wt%까지 상승하면서 upper bound에 수직한 방향으로 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 투과도가 증가함에도 선택도가 감소하지 않고 함께 증가하고 있음을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO_2에 대한 용해도가 우수한 PETEDA dendrimer를 합성하고 이를 PEGDA에 고정시킴으로써 CO_2에 대한 투과도와 선택도를 동시에 향상시킬 수 있는 막을 제조하였다. PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 CO_2와 CH_4 기체투과도에 대한 실험 결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) PEGDA 단일막의 경우 압력이 3∼9 atm으로 증가하면서 CO_2의 투과도는 지속적으로 증가하였으나 CH_4의 투과도에는 거의 변화가 나타나지 않았으며 이상분리인자 α값은 6 atm에서 14.3으로 나타났다.

2) PETEDA dendrimer의 함량이 증가하면서 막 내의 CO_2 투과도는 전체적으로 증가하는 경향을 보였으며 막 상부 압력 6 atm에서 소량의 dendrimer 첨가에도 투과도는 크게 상승하였다. PEGDA/PETEDA dendrimer 10 wt%에서는 162.2 Barrer로 가장 높게 나타났다. 반면에 CH_4의 투과도는 PETEDA dendrimer의 wt%에 따른 영향을 거의 받지 않은 것으로 나타났다.

3) CO_2/CH_4의 이상분리인자 α는 PEGDA 단일막보다 막에서 모두 증가하였으며 PEGDA/PETEDA dendrimer 10 wt%에서 α값은 31.8로 가장 높았다.

4) PETEDA dendrimer 함량이 10 wt%인 PEGDA/PETEDA dendrimer 막의 경우 고분자 막에서 일반적으로 보여지는 양립현상(trade-off relationship)이 나타나지 않으면서 투과도와 선택도가 모두 증가하였다.

감 사

본 연구는 2010년도 상명대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Suebsiri and M. Wilson, “A model of carbon capture and storage with demonstration of global warming potential and fossil fuel resource use efficiency”, *Energy Procedia*, **4**, 2465 (2001).
2. H. Kameyama, K. Yoshizaki, and I. Yasuda, “Carbon Capture and Recycle by Integration of CCS and Green Hydrogen”, *Energy Procedia*, **4**, 2669 (2011).
3. J. C. Stephens and S. Jiusto, “Assessing innoation in emerging energy technologies: Socia-technical dynamics of carbon capture and storage(CCS) and enhanced geothermal systems (EGS) in the USA”, *Energy Policy*, **38**, 2020 (2010).
4. H. J. Lee, M. W. Lee, H. K. Lee, H. S. Choi, and S. H. Lee, “Recovery of SF_6 gas from gaseous mixture (SF/N/O/CF) through polymeric membranes”, *Membrane Journal*, **21(1)**, 22 (2011).
5. K. S. Chae, S. P. Lee, S. W. Oon, and T. Matsuoka, “Trends of underground CO_2 storage technology for the large scale reduction of GHG”, *Tunnel & Undergroud Space*, **20(5)**, 309 (2010).
6. S. H. Choi, J. H. Kim, B. S. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, “CO recovery from LNG-fired flue gas using a multi-staged pilot-scale membrane plant”, *Membrane Journal*, **17(3)**, 197 (2007).
7. S. S. Kim, “ Applications and technical standards for biogas”, *Journal of Korra*, **18(3)**, 38 (2010).
8. T. H. Kim, J. C. Jeong, J. M. Park, and C. H. Woo, “A numerical analysis of direct contact membrane distillation for hollow fiber membrane”, *Membrane Journal*, **20(4)**, 267 (2010).
9. A. S. Kovvali and K. K. Kirkar, “Dendrimer liquid membranes : CO_2 separation from gas mixtures”, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2502 (2001).
10. S. Duan, F. A. Chowdhury, T. Kai, S. Kazama, and Y. Fujioka, “PAMAM dendrimer composite membrane for CO_2 separation: addition of hyaluronic acid in gutter layer and application of novel hydroxyl PAMAM dendrimer”, *Desalination*, **234**, 278 (2008).
11. S. Kuan, T. Kouketsu, S. Kazama, and K. Yamada, “Development of PAMAM dendrimer composite membranes for CO_2 separation”, *J. Membr. Sci.*, **283**, 2 (2006).
12. W. S. Jung and H. K. Lee, “Gas permeation characteristics of PTMSP/PMMH dendrimer composite membranes”, *Membrane Journal,* **18(3)**, 226 (2008).
13. T. Kouketsu, S. Duan, T. Kai, S. Kazama, and K. Yamada, “PAMAM dendrimer composite membrane for CO_2 separation: Formation of a chitosan

gutter layer", *J. Membr. Sci.*, **287**, 51 (2007).
14. I. Taniguchi, S. Duan, S. Kazama, and Y. Fujioka, "Facile fabrication of a novel high performance CO_2 separation membrane : Immobilization of poly (amidoamine) dendrimers in poly (ethylene glycol) networks", *J. Membr. Sci.*, **322**, 277 (2008).
15. H. Lin and B. D. Freeman, "Gas solubility diffusivity and permeability in poly (ethylene oxide)", *Journal of Membrane Science*, **239**, 105 (2004).
16. Z. Wang, M. Li, Y. Cai, J. Wang, and S. Wang, "Novel CO_2 selectively permeating membranes containing PETEDA dendrimer", *J. Membr. Sci.*, **290**, 250 (2007).
17. A. T. Phillip, "An octamine which functions as a bis-quadridentate ligand", *Aust. J. Chem*, **21**, 2301 (1968).
18. H. Lin and B. D. Freeman, "Gas and vapor solubility in cross-linked poly (ethylene Glycol Diacrylate)", *Macromolecules*, **38**, 8394 (2005).
19. H. Lin, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, and D. S. Kalika, "The effect of cross-linking on gas permeability in cross-linked poly (ethylene glycol diacrylate)", *Macromolecules*, **38**, 8381 (2005).
20. H. Lin, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, and D. S. Kalika, "Effect of copolymer composition, temperature, and carbon dioxide fugacity on pure-and mixed-gas permeability in poly (etylene glycol)-based materials : Free volume interpretation", *J. Membr. Sci.*, **291**, 131 (2007).
21. L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
22. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
23. 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 hydrid membranes", *Membrane Journal*, **15**, 165 (2005).
24. 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).
25. J. W. Park, D. H. Shim, 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).