

기체 분리용 고분자 분리막의 분자동역학 연구

박 치 훈 · 김 득 주* · 남 상 용*[†]

경남과학기술대학교(GNTECH) 에너지공학과, *경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원
(2014년 10월 22일 접수, 2014년 10월 23일 수정, 2014년 10월 24일 채택)

Molecular Dynamics (MD) Study of Polymeric Membranes for Gas Separation

Chi Hoon Park, Deuk Ju Kim*, and Sang Yong Nam*[†]

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH), Jinju
660-758, Korea

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National
University, Jinju 660-701, Korea

(Received October 22, 2014, Revised October 23, 2014, Accepted October 24, 2014)

요 약: 분자 동역학(Molecular dynamics; MD) 전산모사 기술은 대상이 되는 입자(일반적으로, 원자)의 위치와 속도를 계산하여, 원자 및 분자들의 다양한 구조 및 동적 특성을 분석하는 데에 있어서 매우 유용한 기술이다. 기체 분리막 연구에 있어서도 MD는 그동안 free volume 분석, conformation search 등과 같은 고분자 구조 분석 및 permeability, diffusivity와 같은 기체 투과 거동을 연구하는 데 널리 사용되어 왔다. 본 총설에서는 기체 분리막 분야에 MD를 적용하는 일반적인 방법론에 대하여 서술하고, 다양한 관련 연구들을 소개하고자 한다.

Abstract: Molecular dynamics (MD) computer simulation is a very useful tool to calculate the trajectory and velocity of particles (generally, atoms), and thus to analyze the various structures and kinetic properties of atoms and molecules. For gas separation membranes, MD has been widely used for structure analysis of polymers such as free volume analysis and conformation search, and for the study of gas transport behavior such as permeability and diffusivity. In this paper, general methodology how to apply MD on gas separation membranes will be described and various related researches will be introduced.

Keywords: molecular simulation, molecular dynamics (MD), polymeric membranes, gas separation membranes

1. 서 론

최근 들어 에너지 고갈 및 환경오염으로 인하여 친환경적이며 고효율성을 나타내는 대체고분자 에너지 자원 및 시스템의 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 분리막을 이용한 공정의 경우 타 공정에 비해 낮은 공정비용과, 높은 에너지 효율로 인하여 수처리용, 기체분리용, 에너지 소재용 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 특히 기체분리 시스템으로의 활용을 위해 다양한

소재에 대하여 최적의 성능을 가지는 고분자 소재 및 조성의 확보를 위해 전 세계적으로 활발한 연구를 진행하고 있다[1-3]. 고분자 분리막의 특성을 연구하는 데에 있어서 가장 어려운 점 중에 하나는, 많은 수의 원자들로 이루어져 있는 고분자 구조에 있어서, 각각의 원자들이 상대적으로 훨씬 거대한 전체 고분자의 성질에 미치는 영향을 개별적으로 분석해내기가 어렵다는 것이다. 물론, 다양한 분석 방법들의 발달은 이러한 구조-특성 간의 상관관계를 이전에 비하여 더욱 자세히 다룰 수 있는 환경을 제공하고 있으나[4,5] 여전히 대부분의 경우 분석 방법 자체에 내재된 제한범위 안에서 결과적

[†]Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr)

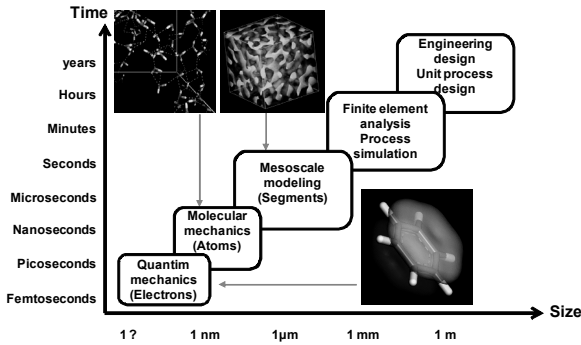


Fig. 1. Types of materials simulation.

이고 경험적인 결론을 도출하는 데에 그치고 있다. 따라서, 원자 및 분자 수준의 전산모사 기술은 화학구조와 그에 따른 특성들 간의 직접적인 연결고리를 파악하기 위한 매우 유용한 방법으로 널리 활용되고 있다[6]. 특히, 최근 들어 컴퓨터 기술 및 장비 성능이 급격히 발전함에 따라서, 전산모사에 사용되는 프로그램들도 같이 발전하여, 예전에는 불가능했던 시간 및 크기의 계산이 가능해졌고, 상대적으로 많은 원소를 포함하고 있는 고분자를 대상으로 한 전산모사 결과도 많이 발표되고 있다.

일반적으로 전산모사 기술은 모사 대상이 되는 계의 크기 및 시간에 따라서, Fig. 1과 같이 분류할 수 있다[7]. 이 중에서 고분자 분야에 주로 활용되고 있는 전산모사 기술은 1) 양자역학(QM; Quantum mechanics), 2) 분자동역학(MD; Molecular dynamics), 3) 메조스케일 모델링(Mesoscale modeling) 등이 있다. 이 중에서, QM은 양자역학 이론에 기반하여 전자를 그 모사 대상으로 하며, 따라서 계산 가능한 크기는 1000개 이내 원자로 이루어진 계 정도 밖에 되지 않으며, 계산 가능한 시간도 수 ps 정도 밖에 되지 않는다[8]. 따라서, 분자 사슬 하나만 해도 1000개 이상의 원자를 필요로 하는 고분자의 경우, 양자 역학은 고분자 구조 일부분만을 관심대상으로 하여, 반응 및 짧은 시간 범위 내에서 일어나는 구조 변화 등을 관찰하는 데 주로 활용되어지고 있다. MD의 경우는 주 모사 대상이 원자이며, Å에서 nm 사이의 크기를 가지는 대상을 ps에서 ns정도의 시간 동안 모사를 할 수 있다. 또한, 메조스케일 모델링은 원자의 집합체 혹은 분자의 집합체를 하나의 단위로 하여 전산모사를 수행하며, 따라서 원자단위의 세부적인 묘사는 불가능하게 되지만 전체 계산량이 획기적으로 줄어들기 때문에, MD보다도 훨씬 큰 mm 단위의 계

의 묘사가 가능해지며, 계산 시간도 초 단위까지도 묘사가 가능하게 된다. 본 총설에서는 이 중 MD에 초점을 맞추어, 그 특징과 어떻게 기체 분리용 고분자 분리막 관련 연구에 응용되어질 수 있는지 소개하는 시간을 갖고자 한다.

2. 분자동역학 전산모사의 기본개념

MD는 뉴턴의 운동방정식(식 1)에 기반하여, 각 원자의 위치를 수치 해석적인 계산 방법들을 이용하여 시간에 따라 결정하는 방법이다[9].

$$f_i = m_i a_i = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (1)$$

따라서, 초기 원자의 위치와 속도가 주어지면, 운동방정식을 통하여, 일정한 시간 t 이후의 해당 원자의 위치와 속도가 계산된다. 이러한 MD 프로그램은 일반적으로 원자를 최소단위 입자로 하고, 그 포텐셜 에너지를 기술하기 위하여 미리 정의된 force-field라는 파라미터를 활용하여 계산을 수행한다[10,11]. 일례로, 널리 사용되어지는 상용 force-field 중의 하나인 COMPASS의 경우, (식 2)를 통하여 bond stretching, angle deformation, bond-bond/bond-angle cross-coupling을 포함하는 valence 기여 부분과 쿨롬/반데르발스 상호작용을 포함하는 non-bond 부분으로 구성되어, 각 입자(원자)의 포텐셜 에너지를 계산하게 된다[11].

$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b [k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b-b_0)^4] \quad \text{bond} \\
 & + \sum_\theta [k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta-\theta_0)^4] \quad \text{angle} \\
 & + \sum_{b,b'} k_{b,b'}(b-b_0)(b'-b'_0) \quad \text{bond-bond} \\
 & + \sum_{b,\theta} k_{b,\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) \quad \text{bond-angle} \\
 & + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{coulombic} \\
 & + \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^o}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^o}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{vdW}
 \end{aligned} \quad (2)$$

따라서, 전자 간의 상호작용에 의하여 나타나게 되는,

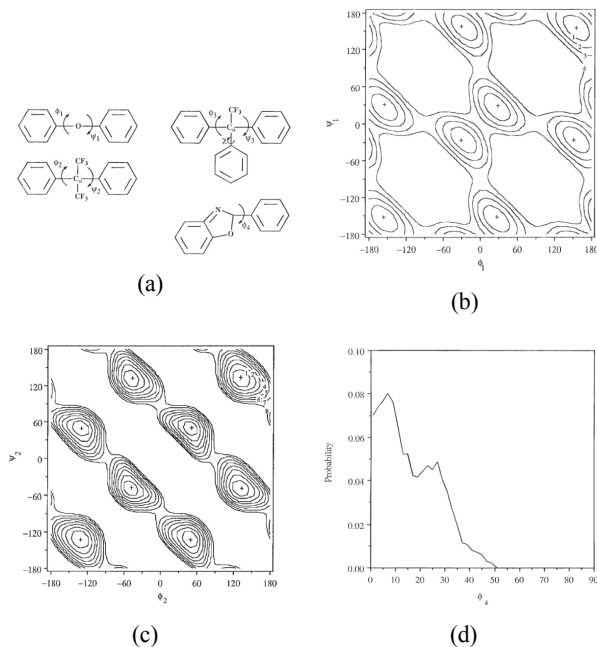


Fig. 2. (a) Definitions of torsional angles used in the conformational grid search analysis of 5F-PBO and 3F-PBO monomers. (b), (c) Potential energy contour map as a function of the rotations of the angles. (d) Actual probability distribution of dihedral rotations Φ_4 from the backbone of the amorphous 3F- and 5G-PBO[18]. (Reprinted with permission from[18]. Copyright 1996 American Chemical Society).

새로운 화학결합의 생성 및 소멸은 일반적인 MD에서는 표현할 수 없다. 또한, 앞서 언급했듯이, force-field가 미리 정의되어 있어야 하기 때문에, 원자나 원자간 결합에 해당하는 값이 없는 경우에는 여러 실험값이나 다른 시뮬레이션 값을 바탕으로 실험자가 직접 정의하거나 [12], 이 또한 할 수 없는 경우에는 계산 자체가 어렵게 되거나, 정확한 결과를 얻을 수 없게 된다. MD는 주로 시간의 변화에 따른 고분자의 구조 변화 분석 및 고분자 내에서의 기체 확산 분석 등에 널리 활용되고 있는데, 다음 장에서 대표적인 예를 통하여 실제 기체 분리막 연구에 어떻게 응용되고 있는지 소개하고자 한다.

3. 고분자 기체 분리막 분야에 있어서 MD의 활용

기체 분리막 분야의 경우, 다른 분리막 응용분야에 비해서 분자 모사 기술이 오래 전부터 사용되어 왔고 [9,13], 최근에도 매우 활발하게 활용되고 있는데, 여기에는 다음과 같은 이유가 있다. (i) 앞에서 언급하였듯

이, MD는 기본적으로 원자의 움직임을 계산하는 것이다. 따라서, 기체 분리막의 가장 중요한 특성인 기체 투과 거동(기체 분자의 움직임)을 직접적으로 모사할 수 있다. (ii) 기체의 투과 현상은 이온교환막의 수소이온 전달 메커니즘이나 수화 상태에서의 이온의 전달과 같은 복잡한 투과 메커니즘에 의존 하지 않기 때문에, 상대적으로 분자 전산 모사 기술을 적용하기가 용이하다. (iii) 마찬가지로, 실험 시 고려해야 할 변수들(ex : electronic field, solvent effect 등)이나 전달현상에 관여하는 분자의 수(ex : 수화상태에서의 다량의 물분자)가 상대적으로 적으므로, 시뮬레이션 자원(ex : cpu, 계산 시간 등)면에서 효율적이다. (iv) 기체 분리 분야의 경우, 다른 분리막 공정에 비해서 상용화 및 관련 공정이 일찍부터 발전을 하였다[14]. 따라서, 실험 연구자들의 다양한 연구 결과들이 많이 나와 있고, 각 연구자들 간의 실험 결과를 서로 비교하기에 용이한 상용 고분자나 이미 널리 알려진 고분자 구조를 많이 사용하여, 다양한 실험 자료들이 많이 축적되어 있다[15-17]. 기체 분리막 분야에 있어서 대표적인 MD 적용 분야들은 다음과 같다.

3.1. 고분자 구조 관찰

첫 번째 분야는 분리막을 구성하고 있는 고분자 재료의 화학구조에 대한 연구를 진행하는 것이다. 이를 통하여, 고분자의 주쇄 및 작용기 등의 화학적 구조가 최종 고분자의 특성에 어떤 식으로 영향을 미치는지 분석하며, 또한 polymerization에 대한 정보를 얻을 수도 있다. 이러한 전략은 초창기 고분자의 전산 모사 연구에서 주로 활용이 많이 되었는데, 이를 통하여 당시의 낮은 컴퓨터 성능에도 계산이 가능한 모노머나 repeat unit 등을 대상으로 연구가 진행되었다. 따라서, 엄밀히 말하자면, 이와 관련된 연구들은 분리막 전산 모사라기 보다는 고분자 전산 모사에 가깝다고 볼 수 있지만, 아래의 예시들에서 볼 수 있듯이, 기체 분리막의 성능에 중요한 영향을 미치는 화학구조 특징을 파악하는 데에 여전히 유용하다고 할 수 있다.

Fig. 2는 초기 전산 모사 연구 결과 중 하나로서, Polybenzoxazole(PBO)의 모노머들에 대한 conformation 조사를 하여 최종 고분자 주쇄의 conformation을 예측한 결과를 보여주고 있다[18]. Fig. 2(a)와 같은 다양한 PBO 모노머들의 포텐셜 에너지맵과 conformation에 따른 확률 밀도 그래프를 통하여, 최종 고분자의 구조를 예측하였으며, 특히 *p*-phenylene과 oxazole 구조의 copla-

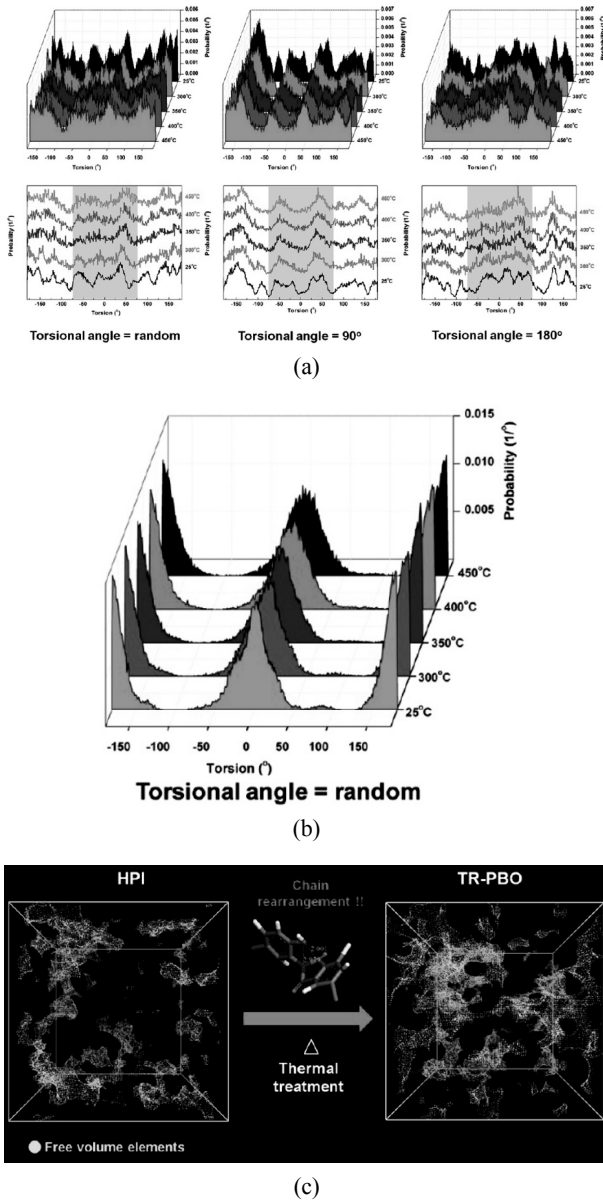


Fig. 3. Change in the torsion distribution of 3D models of (a) HPIs and (b) TR-PBOs during thermal treatment simulations. (c) Change in the free volume distribution before and after thermal treatment. (Reprinted with permission from[12]. Copyright 2012 American Chemical Society).

nar 구조를 설명하였다. 이러한 전산 모사 기술의 활용은 최근에도 여전히 활발하게 사용이 되고 있으며, 컴퓨터 계산 속도의 발전과 더불어 더 큰 고분자 구조를 활용하여, 더 실제 상황에 근접한 결과를 얻고 있다. 동일한 PBO구조를 활용하여 최근에 얻어진 MD 결과를 보면(Fig. 3), 전산 모사 기술이 어떻게 발전하였는지를

확인할 수 있다. 해당 연구는 PBO 중에서도 열처리를 통해서 전구체인 hydroxyl group-containing polyimide (HPI)로부터 얻어지는 thermally rearranged PBO (TR-PBO)를 모사한 것으로, 특히 열처리 과정 중에 일어나는 구조의 변화와 이러한 변화가 최종적으로 기체 투과 성능의 핵심인 free volume에 미치는 영향을 관찰하였다[12]. 따라서, MD를 통하여 열처리 과정을 모사하는 것이 필수이며, free volume과 같은 bulk property를 관찰하기 위해서는 단순한 모노머나 짧은 고분자 주쇄만으로는 정확한 결과를 얻을 수 없게 된다. 따라서, 바로 앞에서 설명한 바와 같이 Fig. 2의 연구가 이루어졌던 1996년 당시에는 거의 불가능하였던[18], 긴 시간의 열처리 온도 조건을 반영한 단계적 MD가 수행되었으며, conformation 조사도 단일 모노머가 아닌 긴 고분자 체인의 3D모델 내에 분포되어 있는 전체 repeat unit을 모두 조사하여 통계적으로 더욱 실험결과에 근접한 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 3 (a, b)). 그리고, 최종적으로 이러한 열처리 과정에서 일어나는 구조 변화를 통하여, TR-PBO 내부에 서로 연결된 free volume 구조가 형성되면서 더 많은 free volume 비율을 갖게 된다는 것을 설명하였다(Fig. 3(c)).

3.2. MD를 활용한 기체 투과 거동 분석

실질적인 의미에서, MD를 직접적으로 활용한 기체 분리막 연구 분야는 고분자 모델을 투과하여 나가는 기체 분자들의 움직임을 모사하고 이를 투과 성능과 연관 짓는 것이다. 물론, 단순히 투과도만을 측정하는 것으로는 큰 의미가 없고, 고분자 모델의 free volume, 기체 및 솔벤트 분자에 대한 친화도 등을 동시에 분석하여, 실험만으로는 부족할 수 있는 이론적인 부분을 제시하는 것을 주된 목적으로 하고 있다. 다음에 소개될 연구 내용을 통하여, 일반적인 기체 분리막 관련 MD 논문의 흐름을 살펴보고자 한다.

Fig. 4는 앞에서 언급했던, HPI 및 TR-PBO의 연구 내용을 기체 분리막 분야까지 확장한 내용으로[19], 전체 구성은 (i) solution-diffusion mechanism에 기반한 기체 투과도 MD 결과와 (ii) 앞에서 얻어진 permeability와 selectivity를 설명하기 위한 free volume morphology 분석 부분으로 크게 나누어진다. 이러한 구조는 기체 분리막 MD 분야의 일반적인 흐름으로써, 논문에 따라서 (i)과 (ii)의 순서가 바뀌는 경우도 많이 있지만, 전체적인 구성은 크게 바뀌지 않는다. Fig. 4(a)(b)

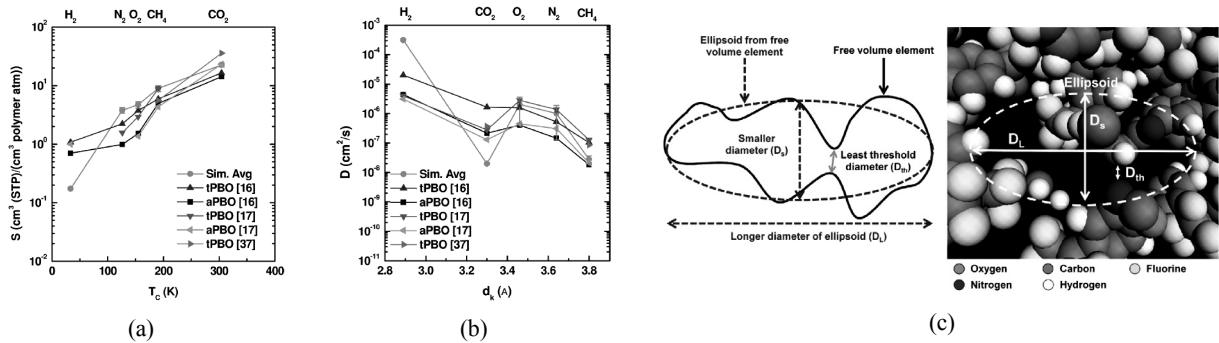


Fig. 4. Simulated and experimental (a) solubilities and (b) diffusivities of TR-PBO. (c) Schematic diagram of free volume shape analysis. (Reprinted with permission from [19]. Copyright 2014 American Chemical Society).

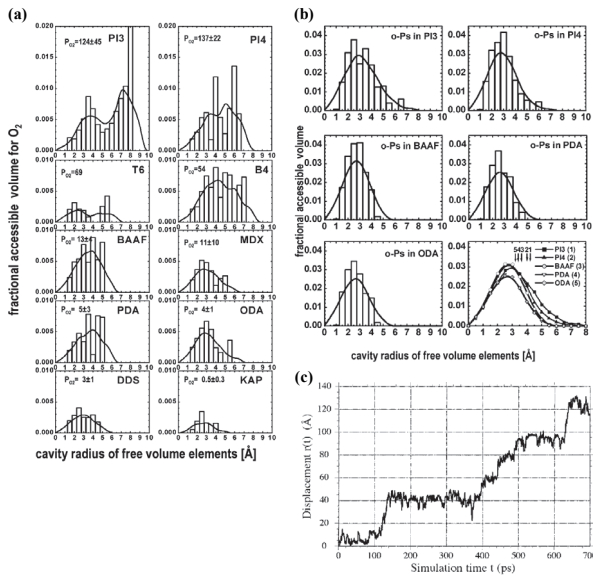


Fig. 5. Bar-graph size distribution of free-volume elements accessible for (a) O₂ calculated with the *V_connect* approach and (b) o-positronium probe with the *R_max* approach. (Reprinted with permission from [23]. Copyright 2014 American Chemical Society.) (c) Displacement *r(t)* of a penetrating hydrogen molecule from its origin in the polyimide model as a function of the simulation time *t*. (Reprinted with permission from [13]. Copyright 2000 Wiley-VCH Verlag GmbH).

는 grand canonical monte carlo (GCMC) 전산모사 방법을 통하여 얻어진 solubility와 MD를 통하여 얻어진 diffusivity 결과를 나타내고 있으며, solubility와 diffusivity를 곱함으로써 permeability를 계산할 수 있고, 각각의 selectivity도 계산할 수 있다. 이때, solubility를 얻기 위하여 사용된 GCMC는 MD와는 다른 종류의 전산모사 방법 중 하나이며, 원자 및 분자의 configuration

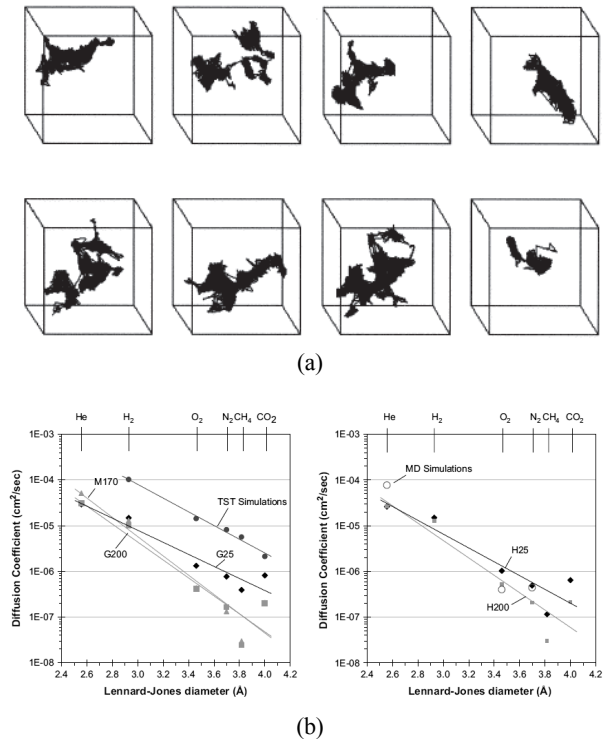


Fig. 6. (a) Hydrogen trajectories in the model PEEK-WC2. (Reprinted with permission from [24]. Copyright 2001 Elsevier.) (b) Diffusion coefficients of six gases in a solution-cast membrane, obtained with Galden HT 55 (left) and HFE 7100 (right) before (◆) and after (■) drying under vacuum. Comparison with a melt-pressed membrane, M 170 (▲), and with theoretical data from TST (●) and from MD simulations (○). (Reprinted with permission from [25]. Copyright 2007 Elsevier).

*r*을 운동방정식이 아닌 무작위적인 난수 발생을 통하여 생성 및 선택해 나가는 방법이다 [8,20]. Fig. 4(c)는 기체 투과 성능, 특히 selectivity를 해석하기 위하여 도

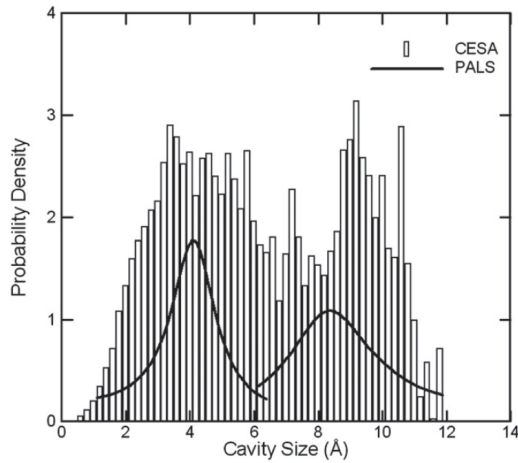
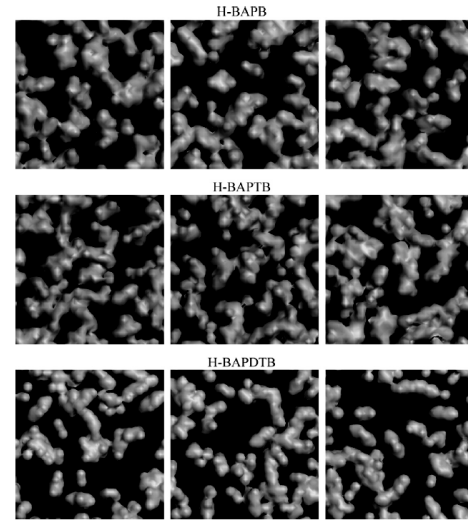


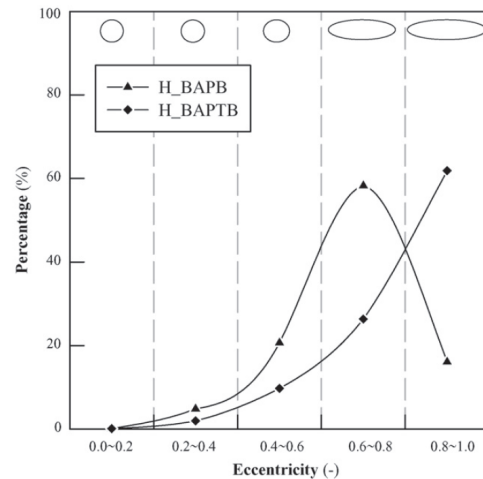
Fig. 7. The comparison of cavity size distributions from CESA and PALS result in TR (6FDA + HAB) at $T = 308$ K. (Reprinted with permission from[26]. Copyright 2011 Elsevier).

입한 free volume morphology 분석 방법에 대한 개요로써, 이를 통하여 HPI의 free volume의 모양이 특정 기체쌍의 selectivity에 있어 TR-PBO에 비하여 유리한 이론적 근거를 제시하였다.

이외에도 많은 연구 그룹에서 기체 분리막 MD 연구를 수행하고 있는데, Hofmann 그룹에서는 다양한 고분자 재료를 이용하여 solution-diffusion mechanism에 기반한 기체 분리막 관련 분자 전산 모사를 오래 전부터 진행하여 왔다[13,21,22]. 특히, 폴리이미드 관련하여 많은 연구를 진행하였으며, free volume을 구성하는 cavity의 사이즈와 connectivity를 정량화할 수 있는 Rmax & Vconnect 기술을 개발하여, 이러한 free volume morphology와 기체 투과 성능과의 상관관계를 연구하였다(Fig. 5) [13,23]. Tocci 그룹에서는 PEEK의 기체 투과에 관한 연구를 진행하였으며, 기체 분자가 고분자 모델 내에서 실제 확산해나가는 궤적을 비교하여 각 기체별 기체 투과 거동을 관찰하였다(Fig. 6(a)) [24]. 또한, 고분자 내의 잔여 solvent가 기체 투과에 미치는 연구 등 다양한 연구 결과를 발표하였다(Fig. 6(b)) [25]. Sanchez 그룹에서는 NVT (constant number of atoms, volume and temperature) Ensemble에 기반한 많은 연구를 진행하고 있는데, 독자적인 free volume cavity 분석 방법을 이용하여 PALS 실험을 통한 cavity 사이즈와 비교 분석하는 연구 결과를 발표해 오고 있다(Fig. 7) [26]. Tung 그룹에서도 다양한 시뮬레이션 논문을 발표해오고 있는데, 큰 규모의 분리막 센터라는 장점을 살려



(a)



(b)

Fig. 8. (a) Free volume cross-section images of the H_BAPB, H_BAPTb, and H_BAPDTb membranes. (b) The distribution of the free volume equivalent eccentricity in the H_BAPB and H_BAPTb membranes. (Reprinted with permission from[27]. Copyright 2010 Elsevier).

다양한 실험 결과를 바탕으로 image analysis 기술과 접속시켜 free volume의 모양과 투과 성능 간의 관계에 대해서 연구를 지속해 오고 있다(Fig. 8) [27-30].

4. 결 론

위에서 살펴본 바와 같이, MD를 활용한 기체 분리막의 전산모사 연구는 기체 투과 거동을 이해하는 데에 있어서 많은 도움을 줄 수 있으며, 프로그램적인 측면

에서 상대적으로 덜 복잡한 기체 분자를 다루기 때문에, 이미 많은 연구들이 진행되어 오고 있다. 또한, 최근에 등장한 고성능 기체 분리막 재료들의 경우, 높은 free volume을 가지고 있는 것으로 보고되고 있는데[5, 19,21,31-33], 이러한 다공성을 부여할 수 있는 고분자 구조에 대한 정보를 제공하는 데에 있어서, MD는 유용한 기법이 될 것이다. 다만, 아직 해결해야 될 문제들도 남아 있다. 우선, 컴퓨터 기술이 많이 발전했다고는 하나, 일반적인 연구자가 MD로 모사할 수 있는 크기는 아직 수 nm 크기, 수 ns 정도가 한계이다. 이는 단순히 컴퓨터 속도상의 문제가 아니라, 전산 모사 프로그램이 전제하고 있는 다양한 가정들이 어디까지 유효할 것이냐의 문제이므로, 근본적인 해결을 위해서는 프로그램 자체의 개선이 필요하나, 이는 분리막 연구자들의 연구 범위를 넘어서 버리게 된다. 또한, 기존의 classical MD의 경우 기본적으로 전체 원자의 개수는 계산 중에 변하지 않는다. 따라서, 구성 성분의 조성이나 농도가 변하는 경우나, 다양한 압력 조건, 혹은 특정한 driving force를 적용해야 할 경우 등에는 classical MD의 적용이 적절하지 못할 수도 있다. 그러나, 지속적인 프로그램의 개선 및 발전이 꾸준히 이루어져 있고, 정보/통신의 발달로 인하여 관련 정보들을 연구자들이 입수하기가 수월해 졌으며, non-equilibrium molecular dynamics (NEMD)[34]와 같은 다양한 MD 관련 기술들도 발전을 하고 있기 때문에, 앞으로도 MD 전산모사 기술은 기체 분리막 분야의 연구에 있어서 유용하고 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리연구개발센터의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2014M1A8A1049311).

Reference

1. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Research and Development Trends of Polyimide Based Material for Gas Separation", *Membrane Journal*, **23**, 393 (2013).
2. J. M. Lee, M. G. Lee, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization of Gas Permeation Properties of Polyimide Copolymer Membranes for OBIGGS", *Membrane Journal*, **24**, 325 (2014).
3. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Development and Application Trend of Bipolar Membrane for Electrodialysis", *Membrane Journal*, **23**, 319 (2013).
4. K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of Understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
5. H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B. D. Freeman, and D. J. Cookson, "Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions", *Science*, **318**, 254 (2007).
6. J. C. Jansen, M. MacChione, E. Tocci, L. De Lorenzo, Y. P. Yampolskii, O. Sanfirova, V. P. Shantarovich, D. Hofmann, and E. Drioli, "Comparative Study of Different Probing Techniques for the Analysis of the Free Volume Distribution in Amorphous Glassy Perfluoropolymers", *Macromolecules*, **42**, 7589 (2009).
7. F. Müller-Plathe, "Coarse-Graining in Polymer Simulation: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back", *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 754 (2002).
8. J. Huh and W. H. Jo, "Simulation of Self-assembled Structures in Macromolecular Systems: from Atomistic Model to Mesoscopic Model", *Polymer (Korea)*, **30**, 453 (2006).
9. J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten, "Scalable Molecular Dynamics with NAMD", *J. Comput. Chem.*, **26**, 1781 (2005).
10. H. Sun, "COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds", *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338 (1998).
11. J. Yang, Y. Ren, A. Tian, and H. Sun, "COMPASS Force Field for 14 Inorganic Molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO,

- CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂, in liquid phases”, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4951 (2000).
12. C. H. Park, E. Tocci, Y. M. Lee, and E. Drioli, “Thermal Treatment Effect on the Structure and Property Change between Hydroxy-Containing Polyimides (HPIs) and Thermally Rearranged Polybenzoxazole (TR-PBO)”, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12864 (2012).
 13. D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, C. Schepers, and M. Bohning, “Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials”, *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 293 (2000).
 14. S. H. Han and Y. M. Lee, “Membrane Engineering for the Treatment of Gases: Volume 1: Gas-Separation Problems with Membranes”, (Eds.), The Royal Society of Chemistry, p. 84-124 (2011).
 15. L. M. Robeson, B. D. Freeman, D. R. Paul, and B. W. Rowe, “An Empirical Correlation of Gas Permeability and Permselectivity in Polymers and Its Theoretical Basis”, *J. Membr. Sci.*, **341**, 178 (2009).
 16. L. M. Robeson, “Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes”, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
 17. L. M. Robeson, “The Upper Bound Revisited”, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
 18. V. J. Vasudevan and J. E. McGrath, “Atomistic Modeling of Amorphous Aromatic Polybenzoxazoles”, *Macromolecules*, **29**, 637 (1996).
 19. C. H. Park, E. Tocci, S. Kim, A. Kumar, Y. M. Lee, and E. Drioli, “A Simulation Study on OH-Containing Polyimide (HPI) and Thermally Rearranged Polybenzoxazoles (TR-PBO): Relationship between Gas Transport Properties and Free Volume Morphology”, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 2746 (2014).
 20. S. R. Jale, M. Bülow, F. R. Fitch, N. Perelman, and D. Shen, “Monte Carlo Simulation of Sorption Equilibria for Nitrogen and Oxygen on LiLSX Zeolite[†]”, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5272 (2000).
 21. M. Heuchel, D. Fritsch, P. M. Budd, N. B. McKeown, and D. Hofmann, “Atomistic Packing Model and Free Volume Distribution of a Polymer with Intrinsic Microporosity (PIM-1)”, *J. Membr. Sci.*, **318**, 84 (2008).
 22. D. Hofmann, M. Heuchel, Y. Yampolskii, V. Khotimskii, and V. Shantarovich, “Free Volume Distributions in Ultrahigh and Lower Free Volume Polymers: Comparison between Molecular Modeling and Positron Lifetime Studies”, *Macromolecules*, **35**, 2129 (2002).
 23. M. Heuchel, D. Hofmann, and P. Pullumbi, “Molecular Modeling of Small-Molecule Permeation in Polyimides and Its Correlation to Free-volume Distributions”, *Macromolecules*, **37**, 201 (2004).
 24. E. Tocci, D. Hofmann, D. Paul, N. Russo, and E. Drioli, “A Molecular Simulation Study on Gas Diffusion in a Dense Poly(ether-ether-ketone) Membrane”, *Polymer*, **42**, 521 (2001).
 25. M. Macchione, J. C. Jansen, G. De Luca, E. Tocci, M. Longeri, and E. Drioli, “Experimental Analysis and Simulation of the Gas Transport in Dense Hyflon[®] AD60X Membranes: Influence of Residual Solvent”, *Polymer*, **48**, 2619 (2007).
 26. Y. Jiang, F. T. Willmore, D. Sanders, Z. P. Smith, C. P. Ribeiro, C. M. Doherty, A. Thornton, A. J. Hill, B. D. Freeman, and I. C. Sanchez, “Cavity Size, Sorption and Transport Characteristics of Thermally Rearranged (TR) Polymers”, *Polymer*, **52**, 2244 (2011).
 27. K. S. Chang, Y. H. Huang, K. R. Lee, and K. L. Tung, “Free Volume and Polymeric Structure Analyses of Aromatic Polyamide Membranes: A Molecular Simulation and Experimental Study”, *J. Membr. Sci.*, **354**, 93 (2010).
 28. S. T. Kao, Y. H. Huang, K. S. Liao, W. S. Hung, K. S. Chang, M. De Guzman, S. H. Huang, D. M. Wang, K. L. Tung, K. R. Lee, and J. Y. Lai, “Applications of Positron Annihilation Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation to Aromatic Polyamide Pervaporation Membranes”, *J. Membr. Sci.*, **348**, 117 (2010).
 29. K. S. Chang, C. C. Hsiung, C. C. Lin, and K.-L.

- Tung, "Residual Solvent Effects on Free Volume and Performance of Fluorinated Polyimide Membranes: A Molecular Simulation Study", *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10159 (2009).
30. K. S. Chang, C. C. Tung, K. S. Wang, and K. L. Tung, "Free Volume Analysis and Gas Transport Mechanisms of Aromatic Polyimide Membranes: A Molecular Simulation Study", *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9821 (2009).
31. H. W. Kim and H. B. Park, "Gas Transport Behavior of Polydopamine-Coated Composite Membranes", *Membrane Journal*, **23**, 136 (2013).
32. J. I. Ha and T. B. Kang, "Separation of H₂ and N₂ Gases by PDMS-chitosan Composite Membranes", *Membrane Journal*, **23**, 418 (2013).
33. K. B. Kim, E. H. Cho, S. I. Cheong, H. K. Lee, and J. W. Rhim, "Gas Separation Study of PEBAX 3533 and PEG Blended Membranes", *Membrane Journal*, **23**, 144 (2013).
34. P. A. Artola, B. Rousseau, and G. Galliéro, "A New Model for Thermal Diffusion: Kinetic Approach", *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10963 (2008).