

## 액정폴리아릴술폰의 합성 및 기체 선택투과 특성

조 병 옥<sup>†</sup> · 최 재 곤\* · 김 준 섭\* · 최 수 경

조선대학교 생체의용화학공학과, \*응용화학소재공학과

(2005년 3월 16일 접수, 2005년 4월 18일 수정 및 채택)

### Synthesis and Selective Gas Permeability of Liquid Crystalline Poly(allyl sulfone) Networks

Byung-wook Jo<sup>†</sup>, Jae-Kon Choi\*, Joon-Seop Kim\*, Soo-Kyung Choi

Dept. of Chemical Engineering, \*Dept. of Polymer Science & Engineering,

Chosun University, Gwang-Ju 501-759, Korea

(Received March 16, 2005, Revised & Accepted April 18, 2005)

**요 약 :** 주사슬에 SO<sub>2</sub>를 포함하고 곁사슬에는 메소젠기를 유연격자에 연결시킨 액정 poly(allylsulfone) network를 합성하여 이들의 기체 투과도 및 선택투과 특성을 조사하였다. 곁사슬에 메톡시를 갖는 단량체 I은 한 개의 알릴단위를 갖고, 단량체 II는 양쪽 말단에 두개의 알릴 단위를 가져 network 형성을 제어할 수 있도록 구성되었다. 가교밀도의 증가는 고분자 network 내의 분자운동을 제한 시키며 단량체 II 함량이 5% 이하인 경우는 segment의 운동이 충분히 펼쳐질 수 있어 등방상으로의 상전이가 일어날수 있다. Poly(II-5 01/I-OCH<sub>3</sub> 99)의 기체 투과도는 산소(O<sub>2</sub>)의 경우 2.58 barrer 인데 비하여, 수소(H<sub>2</sub>)의 경우는 18.4 barrer로서, 선택 투과도  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)가 7에 가까우며, 또 선택 투과도  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 23.9로서 가장 높은 값을 가짐을 관찰하였다. 가교도가 10%로 증가된 poly(II-5 10/I-OCH<sub>3</sub> 90)의 경우 선택 투과도  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 36.8로서 가교도 증가에 따르는 선택투과도의 증가를 보여주었다.

**ABSTRACT :** Liquid crystalline poly(allylsulfone) networks having SO<sub>2</sub> in a main chain and mesogens in a side chain were synthesized and their gas permeability and permselectivity were determined. The monomer II having two allyl groups on the each end group was able to form polymer networks by polymerization reaction, while the monomer I having only one allyl group was not. Molecular motion of the poly(allylsulfone) networks were retarded with increasing the cross-linking density, and the segmental motion of networks was developed enough to show isotropic phase transition. Gas permeabilities of poly(II-5 01/I-OCH<sub>3</sub> 99) were 2.58 barrer for O<sub>2</sub> and 18.4 barrer for H<sub>2</sub>. It means that hydrogen gas are 7 times more permeable than oxygen. Its permselectivities were high as 23.9 for  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). The permselectivity was increased with increasing the cross-linking density. For example,  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) was 36.8 in poly(II-5 10/I-OCH<sub>3</sub> 90), which was shown to be the highest value among these poly(allylsulfone) networks.

*Keywords :* selective gas permeability, poly(allylsulfone) networks, permselectivity

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : bwjo@chosun.ac.kr)

I. 서 론

폴리 술폰은 습기, 수증기에 대한 hydrolytic stability가 높고, 기체투과특성을 가지고 있어 한외 여과막, 역삼투막으로 응용되고 있다. 특히 인체 적합성을 가지고 있어, 인공 심장내 막 재료 등의 의공학 응용에 널리 사용되고 있다. 이와 함께 탄화수소연료의 대전 방지제로 사용되고, 전자기 재료, 식품 포장재등으로도 사용되고 있다.<sup>1</sup>

기체 분리를 위한 고분자 막에 대한 수많은 연구가 수행되어 왔으나 이중 극히 소수의 경우만이 실용화 되고 있다. 아직 성공적인 실용화에는 몇 가지 문제점들이 있으나 천연가스에서 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O를 분리하는 방법, 수소화 공정, 탈황공정에서의 수소의 재활용, 산소 부화막, 헬륨의 회수, 배기 가스에서 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>의 분리등에서 막 분리 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>2-7</sup> Graham의 용해-확산 메커니즘 모델에 의하면 기체가 비 다공성 막을 통과해 나가는 메커니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다. 먼저 기체는 막 재료 내에 용해되어 들어가고, 녹아 들어간 기체 입자는 고분자 막 내로 확산 되게 된다. 다음으로 확산된 기체가 막을 통과해 방출되는 과정을 거치게 된다. 잘 알려진 Fick의 제1법칙에 의하면

$$J_x = \frac{C_{i0} - C_{iL}}{d} = \frac{P_{i0} - P_{iL}}{d} \quad (1)$$

$J_x$ : 단위시간동안 단위면적의 막을 통과하는 기체 x의 량

$P_{i0}$ : 투과 전 압력

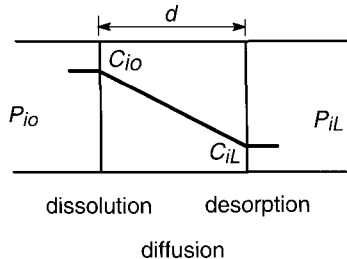


Figure 1. Solution-diffusion theory in separation membrane.

$P_{iL}$ : 투과후 압력

$C_{i0}$ : 투과전 농도

$C_{iL}$ : 투과후 농도

$d$ : 막의 두께

기체투과의 경우 비례상수  $P_x$ 를 투과계수(permeability coefficient)라 하고,

로 쓸 수 있으며 단위는 Barrer를 사용한다.

$$P_x [\text{Barrer}] = 10^{-10} \frac{V[\text{cm}^3(\text{STP})] \cdot d(\text{cm})}{A(\text{cm}^2) \cdot t(\text{sec}) \cdot \Delta P(\text{torr})} \quad (2)$$

여기서

$V$ : STP로 환산한 투과 기체부피

$A$ : 막 면적

$t$ : 투과시간

또 투과 계수는 용해도 지수( $S_x$ )와 확산 계수( $D_x$ )의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$P_x = S_x \cdot D_x \quad (3)$$

기체  $x$ 와  $y$ 의 혼합기체에 대한 막 재료의 분리계수( $\alpha$ )는 기체 투과계수의 비로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{P_x}{P_y} \quad (4)$$

이상적인 분리계수는 각 기체의 투과계수를 독자적으로 측정하여 이들의 비를 구하면 되지만 실제 기체의 경우는 혼합기체의 분압차를 투과면의 전후에서 측정하여 정한다. 그러나, 만일 측정 기체가 고분자 막 재료와 상호작용이 있어 재료의 강성이 약해지게 되면 특정 기체의 투과계수에 영향을 미치게 되며, 이는 혼합물 중의 다른 기체에도 영향을 주게 되는데 일반적으로 기체분리계수를 현저히 낮추게 된다. 따라서 실험실에서의 측정은 거의 이상적 분리계수를 측정하는 방법에 따라 수행하였다.

본 연구에서는 주사슬에 SO<sub>2</sub>를, 결사슬에는 메소젠을 도입한 액정 poly(allyl sulfone) networks를 합성하여 이들의 구조-성질 관계를 알아보고 기체

투과 특성을 이해 하려고 하였다. 즉, 메소겐을 결사슬에 가지면서 유연격자로 연결 지었으며, 주사슬은 알릴과 SO<sub>2</sub>가 연결되어 결사슬의 메소겐이 self-alignment를 쉽게 되도록 설계하였으며, 모노알릴 단량체I와 디알릴 단량체II간의 공중합을 유도하였다. 따라서 적당한 정도의 가교를 통한 LC thermoset을 도출 하였으며 이들의 액정특성, 온도에 따른 상안정성(phase stability)등을 검토하고 이들의 기체투과 및 선택성을 알아 보았다.

## II. 실험

### 1. 단량체의 구조와 중합체의 합성

#### 1.1 단량체의 구조

단량체는 N. Arnold 등의 합성방법으로 합성하였

다.<sup>8</sup> 결사슬에 메톡시를 갖는 단량체I-OCH<sub>3</sub>[4-methoxyphenyl 4-(10-undecenoyloxy)benzoate]는 한쪽 말단에는 알릴단위를 갖고, 단량체II-5[1, 5 bis(undecenoyl-4-phenoxy)carbonyl-4-phenoxy] pentane]은 양쪽 말단에 두개의 알릴 단위를 갖는 구조이다.(Figure 2) 이는 두 단량체의 공중합으로 network 형성을 쉽게 제어할 수 있도록 하였다.

### 1.2 중합체의 합성

이들 두 가지 단량체와 SO<sub>2</sub>의 공중합에 의하여 Figure 2와 같이 poly(allylsulfone)중합체가 얻어졌다. 이때 공중합의 조건은 chloroform 용매에 단량체인 I-OCH<sub>3</sub>와 II-5의 포화용액을 만든 후 SO<sub>2</sub>기체를 공급하였고, 개시제로 *t*-butylhydroperoxide/chloroform를 사용하였다. 개시제는 반응물의 1 wt%를

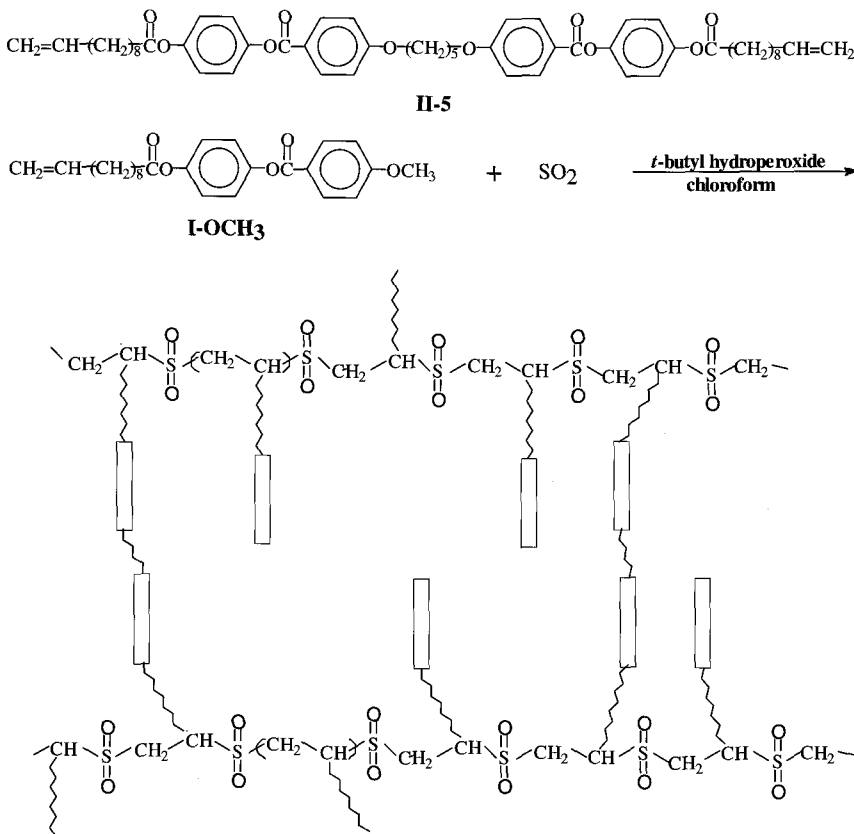


Figure 2. Polymerization of poly(allylsulfone) networks.

사용하였고, 레독스반응을 유도한 것으로 -20 °C 에서 공중합이 비교적 높은 수득율로 아주 짧은 시간 안에 일어남을 알 수 있었다.<sup>8</sup>

2. 분석기기

단량체와 중합체의 구조 확인을 위하여 FT-IR Spectrometer(KBr, Bruker IFS85) FT-NMR Spectrometer(CDCl<sub>3</sub>, JEOL JNM-LA300)를 사용하였고, 중합체 내의 반복단위의 비(SO<sub>2</sub>/allyl)를 알아보기 위해 Elemental Analyzer(CE instruments, EA1110)를 사용하였다. 또 이들의 액정성은 Hot Stage(Linkam THMS 600)가 연결된 편광 현미경(Cross Polarizing Microscope(POM), Zeiss Co.)으로 관찰하였다. 단량체와 중합체의 열적 특성은 DSC, TGA(TA DSC 2010, TGA2050)를 사용하였다. 이때 측정온도 구간은 0~175 °C, 승온속도를 10 °C/min으로 하여 측정하였다. 기체투과 및 선택성을 알아보기 위해서 Figure 3의 구조를 갖는 Gas Permeation Analyzer(BS Chem. GPA-2001)를 사용하여 결과를 얻었다.

3. 투과막의 제조

Poly(II-5 /I-OCH<sub>3</sub>)들을 THF에 녹여서 5~10 wt% 에 함량의 용액을 제조하여, 여과한 후에 유리판에 부어 실온에서 12시간 이상 건조한 후 다시 진공하에서 12시간 이상 건조하였다.

4. 투과도 측정

투과도 측정을 위해 이용한 GPA2001<sup>9,10</sup>은 연속 흐름법에 의한 측정 장치로, 막을 통해 투과된 막 하부의 투과물을 연속적으로 외부로 흘러보내면서 이때 발생한 흐름을 시간에 따라 감지하여 비정상 상태에서의 투과 transient를 측정하는 장치이다. 이 기체투과 측정 장치는 크게 3부분으로, 기체 및 증기 공급 시스템, 멤브레인 셀, 투과특성 측정 시스템으로 이루어져 있다.(Figure 3) 투과특성 측정 시스템은 막하부의 압력측정기, 질량흐름 측정기(mass flow meter, MFM)로 이루어져 있어 막 하부의 압력을 측정하여, 투과 시간에 따른 투과 압력의 그래프를 얻었다. 이 데이터로부터 기체 투과속도, 확산계수, 투과도 등을 계산하였다.

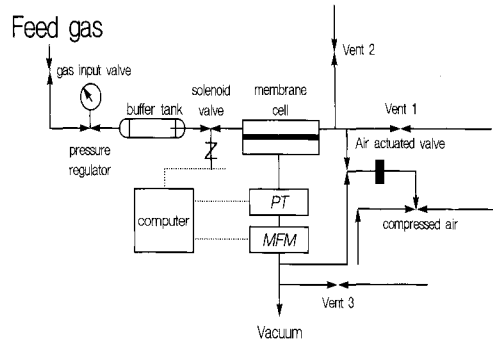


Figure 3. A schematic representation of permeation apparatus(GPA2001).<sup>9</sup>

III. 결과 및 고찰

1. 단량체와 중합체의 확인

1.1 단량체의 구조 및 특성

단량체의 구조는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR로 확인하였다.

단량체I(I-OCH<sub>3</sub>)

IR data(cm<sup>-1</sup>); Allyl C=C 1640, ester C=O 1760 ~1735, aromatic C-H 3080, aliphatic C-H 2840.

NMR data(ppm); 8.0~6.8(aromatic 4H), 5.1~4.8(CH<sub>2</sub>=CH, 3H), 2.65~1.36 (undecenoyl 16H), 3.83(-OCH<sub>3</sub> 3H)

Table 1. General Properties and Monomers and Poly(allylsulfone)s

	LC Properties <sup>a</sup>	T <sub>i</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	η <sub>inh</sub> <sup>b</sup>	Repeat Unit <sup>c</sup> (SO <sub>2</sub> /allyl)
I-OCH <sub>3</sub>	g44n70i				
II-5	g115s146i				
Poly(II-5)	-	-	-	-	0.78
Poly(II-5 10/I-OCH <sub>3</sub> 90)	-	-	-	-	0.95
Poly(II-5 05/I-OCH <sub>3</sub> 95)	-	180	1.3	0.20	0.97
Poly(II-5 01/I-OCH <sub>3</sub> 99)	g110n165i	165	7.5	0.23	0.96
Poly(I-OCH <sub>3</sub> )	g46n132i	143	10.0	0.23	0.99

a: data from POM, DSC thermograms. g, n, and s stand for glassy, nematic, and smectic phase.

b: inherent viscosities of polymers were measured at room temperature at 0.1g/dl of THF.

c: calculated by EA data

단량체II(II-5)

IR data(cm<sup>-1</sup>); Aromatic C-H 3071, aliphatic C-H 2952~2935, ester C=O 1715, ether C-O-C 1202.

NMR data(ppm); 8.18~6.96 (aromatic 16H), 5.78~5.97(CH<sub>2</sub>=CH, 3H)

그리고 단량체의 열적 특성 및 액정성 등은 Table 1에 나타내었다.

1.2 중합체의 합성 및 특성.

중합체의 구조는 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR로 확인하였고, 단량체와 비교하여 알릴 이중결합 피크가 사라짐으로 중합체가 합성 되었음을 확인하였다. Poly(II-5 10I-OCH<sub>3</sub> 90)의 경우 중합체의 일부분이 용매(CDCl<sub>3</sub>)에 팽윤된 상태를 보였고, NMR 데이터는 얻지 못했다.

IR-Data(cm<sup>-1</sup>); Ester C=O 1760~1735, Aromatic C-H 3080, Aliphatic C-H 2840, \*Allyl CH<sub>2</sub>=CH stretching 1668(II-5), 1640(I-OCH<sub>3</sub>)가 사라짐을 확인하였고, O=S=O stretching 1198, Ar-O-CH<sub>3</sub> 1228등이 나타남으로 중합체가 합성되었음을 알 수 있었다.(Figure 4)

NMR data(ppm); 5.1~4.8 (CH<sub>2</sub>=CH-, 2H), 5.78~5.97 (CH<sub>2</sub>=CH-, 1H) 피크들이 사라짐을 확인하였다(Figure 5)

중합체내 반복단위(SO<sub>2</sub>/allyl)의 비는 원소분석(EA) 데이터에서 S(황)의 %값으로부터 계산된 값이며, 중합체의 열적 특성 및 액정성 등 일반적인 특성은 Table 1과 Figure 6에 나타내었다.

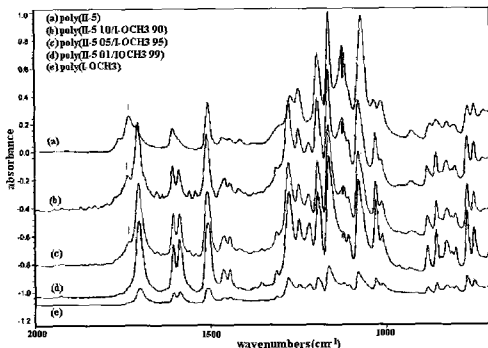


Figure 4. FT-IR spectra of poly(allylsulfone)s having II-5 and I-OCH<sub>3</sub>.(KBr)

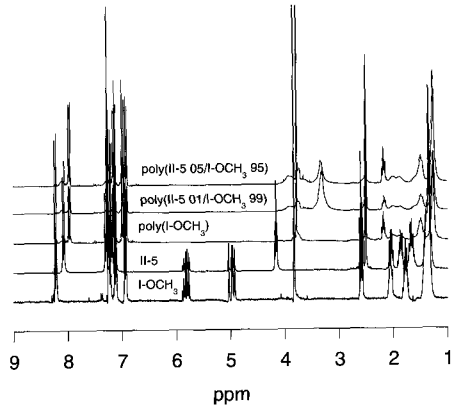


Figure 5. <sup>1</sup>H-NMR spectra of allyl monomers and poly(allylsulfone)s.(CDCl<sub>3</sub>)

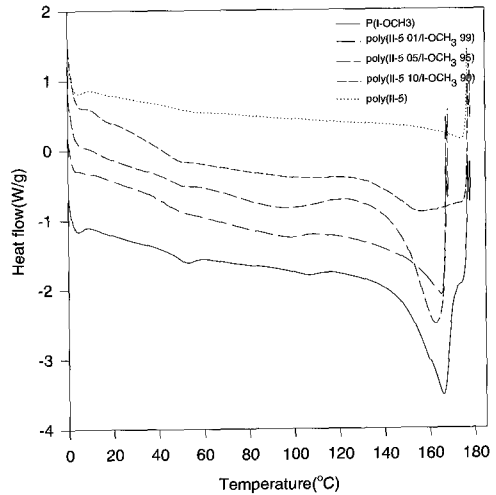


Figure 6. DSC thermograms of poly(allylsulfone)s.

2. 중합체의 기체투과도와 선택투과도

투과막 재료의 분자구조가 충전밀도(packing density)를 크게 할 수 있는 형태이면 고분자 사슬의 쌓임이 촘촘하여 자유부피가 그만큼 줄게 된다. 전술한 바와 같이 기체의 투과는 흡수-확산-방출의 3단계로 진행되는데 자유부피가 줄게 되면 그만큼 흡수도 어렵고 확산통로의 확보도 어렵게 된다. Table 2에 poly(II-5/I-OCH<sub>3</sub>)의 기체투과도를 가교도에 따라 나타내었다. O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 공히 가교도에 따라 기체투과도는 일반적으로 증가하는

양상을 보여준다. 이 중 수소의 투과도가 제일 높고 다음이 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 순서로 낮아진다. 실제로 이들 기체분자의 속도론적 직경은 H<sub>2</sub> 2.89 Å, CO<sub>2</sub> 3.3 Å, O<sub>2</sub> 3.46 Å, N<sub>2</sub> 3.64 Å 로 알려져 있다.<sup>11</sup>

위의 기체분자 투과도가 이들의 속도론적 직경의 순으로 달라지는 것을 볼 수 있다. 그러나 수소의 경우 poly(II-5 01/I-OCH<sub>3</sub> 99)에서 18.4 barrer로 산소의 2.58 barrer에 비하면 무려 7배나 큰 값으로 나타나 분자의 크기만으로 설명하기에는 무리한 점이 있다. 또 흥미로운 것은 가교밀도가 증가함에 따라 투과도가 증가한다는 사실이다. 낮은 범위의 가교도를 갖는 중합체에서 가교밀도가 증가하는 경우 어떤 특정의 모폴로지를 갖는 액정 메소겐들의 집합을 생각할 수 있고, 따라서 집합사이의 자유부피를 통한 일정크기의 통로(channel)생성을 가정할 수 있다. 비록 직접적으로 이를 증명할 수는 없지만 기체투과도의 차이는 이러한 가능성을 암시해 주고 있다.

선택투과도( $\alpha$ )는 앞에서 기술한 바와 같이 각 기체의 투과계수의 비이다. Table 3에 poly(II-5/I-OCH<sub>3</sub>)의 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>에 대한 상대적인 선택투과도를 나타내었다.

**Table 2. Permeability Coefficients of the Poly(allylsulfone)s(Barrer)**

Polymer Comp. (II-5/I-OCH <sub>3</sub> )	P(O <sub>2</sub> )	P(CO <sub>2</sub> )	P(N <sub>2</sub> )	P(H <sub>2</sub> )
0/100	2.45	8.45	0.69	16.5
1/99	2.58	10.76	0.60	18.4
5/95	2.85	11.08	0.71	25.1
10/90	3.10	12.35	0.75	27.6

$$\text{Barrer} = 10^{-10} \cdot \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{torr})$$

**Table 3. Permselectivities of the Poly(allylsulfone)s**

Polymer Comp. (II-5/I-OCH <sub>3</sub> )	$\alpha$ (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	$\alpha$ (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )	$\alpha$ (H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )
0/100	3.5	23.9	12.2	2.0	3.4	6.7
1/99	4.3	30.6	17.9	1.7	4.2	7.1
5/95	4.0	35.4	14.2	2.3	3.9	8.8
10/90	4.1	36.8	16.5	2.2	4.0	8.9

$\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)의 경우 순수한 단독중합체 poly(I-OCH<sub>3</sub>)에서 23.9로서 높은 값을 보이고 있으며 이 값은 가교도 증가에 따라 높아져서 poly(II-5 10/I-OCH<sub>3</sub> 90)의 경우 36.8로 최고치에 달한다. 그러나  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>)의 경우 가교도에 따라 2~2.2사이의 값을 보여 주어 사실상 별다른 변화를 볼 수 없다.  $\alpha$ (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>),  $\alpha$ (CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)의 경우도 3.5~4.1로서  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>)와 비슷한 거동을 보인다.  $\alpha$ (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)는 12.2~16.5로서  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)에 버금가는 선택도를 보였으며  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) 이들의 중간정도 값을 나타내었다. H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>쌍의 경우 기체분자의 속도론적 직경크기의 차이가 제일 커서  $\Delta d=0.75 \text{ \AA}$ 으로서 H<sub>2</sub>의 선택투과도가 크게 나타난다. 각 기체상의  $\Delta d$ 값은  $\Delta d(\text{H}_2/\text{CO}_2)=0.41 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d(\text{O}_2/\text{N}_2)=0.18 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d(\text{CO}_2/\text{O}_2)=0.16 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d(\text{CO}_2/\text{N}_2)=0.34 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d(\text{H}_2/\text{O}_2)=0.57 \text{ \AA}$ 으로  $\Delta d(\text{H}_2/\text{O}_2)$ 가 두 번째로 크다. 일반적으로는 선택투과도가  $\Delta d$ 에 의존하는 경향을 보여주지만 poly(II-5/I-OCH<sub>3</sub>)의 가교도 10/90에서 실제 측정된 값(Table 3)을 보면  $\alpha$ (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가 16.5로서  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)의 8.9보다 두 배 정도 크다.

이와 같은 현상은 우선 가교에 의하여 만들어진 중합체 network의 frame속에서 내부의 메소겐들에 의한 배열로 필요한 자유부피가 형성되고 이들이 상호간에 통로를 만들어 기체의 확산을 돕는 것으로 이해된다. 또한 CO<sub>2</sub>의 속도론적 직경에 잘 어울리는 통로와 상호작용이 다른 기체에 우선하여 적용되는 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

1. 합성된 poly(I-OCH<sub>3</sub>)와 poly(II-5 01/I-OCH<sub>3</sub> 99)는 넓은 온도 범위(110~165, 46~132)에서 액정상을 보였다.

2. Poly(II-5 01/I-OCH<sub>3</sub> 99)의 기체 투과도는 산소의 경우 2.58 barrer 인데 비하여, 수소의 경우는 18.4 barrer로서, 선택 투과도  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)가 7에 가까우며, 또 선택 투과도  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 23.9로서 가장 높은 값을 가졌다.

3. 가교도가 10%로 증가된 poly(II-5 10/I-OCH<sub>3</sub> 90)의 경우 선택 투과도  $\alpha$ (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 36.8로서 가교도 증가에 따르는 선택투과도의 증가를 보여주었다.

## 참고 문헌

1. A. H. Fawcett, "Olefin-sulfur Dioxide copolymers", *Encyclopedia of polymer science and Engineering*, ed. by J. Kroschwitz, 2nd ed., p.10 John Wiley & Sons, New York, 1987.
2. W. J. Koros and G. K. Fleming, "Membrane-based gas separation", *J. Membr. Sci.* **83**, 1 (1993).
3. I. Cabasso, "Membranes", *Encyclopedia of polymer Science and Engineering* **9**, 2nd ed., p.509, Wiley, New York, 1988.
4. H. Strahmann, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", **A16, VCH**, p.187, Weinheim, 1992.
5. S. A. Stern, "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
6. R. E. Kesting and A. K. Frizsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, Wiley, New York, 1993.
7. Boca Raton, "Polymeric Gas Separation Membranes", ed. by D. Paul and Y. Yampolskii, CRC Press, FL, 1994.
8. Dietrich Braun, Rolf-Peter Herr, Norbert Arnold, "Liquid crystalline polysulfones, I Copolymers of 1-alkenes with sulfur dioxide" *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **8**, 359 (1987).
9. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, "Precise on-line measurement of permeation transients through dense polymeric membranes using a new permeation apparatus", *Membrane Journal*, **8(2)**, 86 (1998).
10. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, "Permeation apparatus for on-line measurement of the permeation characteristics through dense polymeric membranes", *J. Membr. Sci.* **161**, 55 (1999).
11. Gerhard Maier, "Gas Separation with polymer Membranes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **37(21)**, 2960 (1998).