

폴리이미드-실리카 하이브리드막의 제조와 기체투과특성

염승호·정용수·이우태·김선일*·김진환[†]

전남대학교 화학공학과, *조선대학교 화학공학과
(2001년 3월 21일 접수, 2001년 7월 5일 채택)

Preparation and Gas Permeation Properties of Polyimide-Silica Hybrid Membranes

Seung-Ho Yeom · Yong-Soo Chung · Woo-Tae Lee · Sun-Il Kim* · Jin-Hwan Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received March 21, 2001, Accepted July 5, 2001)

요약 : Polyimide-silica 하이브리드막을 제조하고 silica 함량이 막의 구조적 특성과 기체의 투과특성에 미치는 영향을 연구하였다. 하이브리드막은 N,N'-dimethyl acetamide(DMAc) 용매 속에서 1,2,4,5-benzenetetracarboxylicdianhydride (PMDA)와 4,4'-diaminodiphenyl oxide(ODA) 및 tetraethoxysilane(TEOS)를 출발물질로 하여 졸-겔 공정으로 제조하였다. 제조한 막은 FT-IR, EDX, TGA 및 SEM에 의하여 구조적 특성을 분석하고, 25°C에서 N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 및 CH_4 기체에 대한 투과 특성을 조사하였다. 하이브리드막은 높은 열적 안정성을 나타내었으며, polyimide matrix에 silica입자가 균일하게 분포되어 있었고 silica함량이 증가할수록 silica입자의 크기가 증가하였다. 기체의 투과도계수는 silica함량이 증가할수록 증가하였으나, 확산계수는 silica함량에 무관하게 거의 일정하였다. 따라서 하이브리드막에 의한 투과도계수의 증가는 용해도계수가 증가하기 때문으로 생각되었다. 이들 기체에 대한 투과도계수가 증가함에도 불구하고, H_2/N_2 , H_2/O_2 와 H_2/CO_2 의 선택도가 증가하였다.

Abstract : Polyimide-silica hybrid membranes were prepared and the effect of silica content on the structural properties and the gas transport properties was studied. The hybrid membranes were obtained by the sol-gel process starting from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride(PMDA), 4,4'-diamino-diphenyl oxide(ODA) and tetraethoxysilane(TEOS) in N,N'-dimethylacetamide (DMAc) solvent. The structural characterizations of the membrane were performed by FT-IR, EDX, TGA and SEM. The gas permeation experiments with N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 and CH_4 were carried out at the temperature of 25°C and in the range of pressure from 3atm to 7atm. The hybrid membranes showed higher thermal stability than PI membranes. The silica particles were uniformly embedded in the polyimide matrix and the size of silica particles increased with increasing silica content. The permeability coefficients of N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 and CH_4 increased with increasing silica content but the diffusion coefficients were nearly similar for the pure polyimide regardless of silica content. Thus the increase in permeability coefficients might appear to be a result of a solubility enhancement. In spite of the permeability enhancement, an increase in the selectivities of H_2/N_2 , H_2/O_2 and H_2/CO_2 was observed.

1. 서론

21세기에 인류의 최대 당면 과제가 될 환경·에너지

지 문제의 심각성과 함께 대표적인 환경 관련 산업이자 장치·에너지 집약 산업인 화학산업에서도 신개념의 환경친화적, 에너지 저소비형 화학공정에 대한 요

구가 고조되고 있다. 화학공정은 크게 반응공정과 분리정제공정으로 구성되며, 70~80% 이상의 장치비 및 에너지, 운전비가 분리정제공정에서 소요되고 있다. 분리막 기술은 재래의 분리기술에 대한 에너지 절약 요구와 부합하여 20세기 후반들어 소재기술의 발달과 함께 그 응용분야를 급속히 넓혀가고 있으며, 증류, 흡수, 흡착 등 기존의 분리정제공정의 많은 부분을 대체할 유망한 기술로 자리 매김하고 있다.

최근 20여년 동안 고분자막을 사용하는 기체분리공정의 개발에 관하여 관심이 높아지고 있으며, 특히 투과도와 선택도를 향상시키기 위하여 고분자 막의 구조적 특성과 화학적 특성을 변형시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지의 연구는 고분자의 화학적 원자단, 사슬 그리고 자유부피의 변형에 근거를 두고 있으며, segment의 이동도, 충전 상태 및 사슬간의 상호작용이 고분자를 통한 기체의 전달에 근본적으로 중요하다는 것이 입증되었다[1].

고분자의 기계적 성질을 증진시키기 위하여 실리카, 알루미늄 그리고 다른 많은 충전물들을 고분자 구조물에 첨가하였다. 그러나 이러한 입자의 충전물들이 고분자의 기계적 특성뿐만 아니라 투명성이나, 전도성 및 투과성 등에 영향을 미친다는 것이 밝혀졌으며, 최근에는 졸-겔 공정에 의해서 고분자 구조물 내에 마이크로 또는 나노 크기의 미세입자가 도입된 유기/무기 고분자 하이브리드가 주목을 받고 있다[2-5]. 최근의 문헌에 의하면 poly(vinyl acetate)(PVA)[6], poly(tetramethylene oxide)(PTMO)[7], poly(methyl methacrylate) (PMMA)[8], poly(dimethyl siloxane) (PDMS) [9] 및 polyimide(PI)[10-12] 등 많은 유기 고분자가 하이브리드의 제조에 사용되고 있다.

Polyimide는 유리상 고분자로서 높은 기계적 강도, 고온에서 우수한 내열성, 화학적 용매에 대한 안정성을 가지고 있어 전자산업 분야 중 반도체 코팅 물질로 널리 쓰이고 있다. 또한 다른 많은 유리상 고분자에 비하여 기체의 투과도와 선택도가 높기 때문에 가장 광범위하게 연구되고 있는 고분자 중의 하나이다. 졸-겔법으로 제조한 polyimide-silica 복합재료는 polyimide의 망상구조에 silica입자가 분산되어 있으며 silica의 함량과 가수분해비를 변화시켜 미세구조를 조절할 수 있는 것으로 알려져 있다[5].

본 연구에서는 N,N-dimethylacetamide(DMAc)를 용매로 사용하여 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride (pyromellitic dianhydride, PMDA)와 4,4'-di amino diphenyl oxide(4,4'-oxydianiline, ODA)를 상온에서 반응시켜 polyamic acid (PAA)를 제조하고 tetraethylorthosilicate (TEOS)와 촉매로 HCl을 첨가하여 하이브리드막을 제

조하였다. TEOS는 첨가량을 달리하여 silica함량을 변화시켰으며 silica함량이 막의 구조와 기체투과특성에 미치는 영향을 연구하였다. 제조한 막은 FT-IR, TGA 및 SEM등으로 화학결합, 열적 성질 및 결정구조를 확인하고 25℃에서 N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 , 및 CH_4 등의 기체투과특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

방향족 polyimide는 여러 가지 출발물질로부터 다양한 합성경로를 이용하여 제조할 수 있다. 전통적인 방법은 polyamic acid(PAA)를 형성하기 위하여 실온에서 diamine과 tetracarboxylic acid dianhydride의 축중합에서 시작하였다. 생성된 PAA는 amic acid group의 고리화 반응에 의해서 물분자가 제거되고 polyimide로 전환된다. 방향족 polyimide는 일반적으로 유기 용매에 불용성이고 용융도 되지 않기 때문에 PAA 단계에서 원하는 형태(막과 코팅 같은)로 성형한 다음 열처리 에 의해서 polyimide로 전환한다.

본 연구에서는 열안정성과 화학적 안정성이 우수하기 때문에 DMAc안에 PMDA와 ODA로부터 제조한 poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)구조를 가진 막을 선택하였다. ODA(97%), PMDA(97%), 무수 DMAc 및 TEOS는 Aldrich사 제품을 사용하였다.

2.2. 막의 제조

Polyimide(PI)막은 ODA와 PMDA를 출발물질로 하여 제조하였다. 실온에서 100ml 삼구플라스크에 ODA와 DMAc를 넣고 질소 분위기에서 1시간 동안 교반하였다. 여기에 DMAc와 화학 양론적 양의 PMDA를 첨가하여 다시 18시간 동안 교반하여 용액을 제조하였다. 그 결과 DMAc안에 polyamic acid 전구체(17wt%)가 생성된다(노랑색 용액). 제조된 PAA용액을 유리판에 casting하여 막을 제조하였다. 막은 60℃에서 6시간 동안 건조한 다음, 100℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 대기압에서 건조된 막을 진공건조기에서 100~250℃까지 3℃/min로 승온시키고 250℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 천천히 냉각시킨 후 증류수에 넣어 유리판에서 막을 분리하였다.

Polyimide-silica(PIS) 하이브리드막의 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다. Polyimide막의 제조에서와 같은 방법으로 polyamic acid 용액을 제조한 다음 TEOS와 H_2O 및 HCl(촉매)를 넣어 2시간 동안 교반하였다. 이 용액을 유리판 위에 casting하여 막을 제조하고 polyimide 막의 제조와 같은 방법으로 건조시켜 막을 제조하였

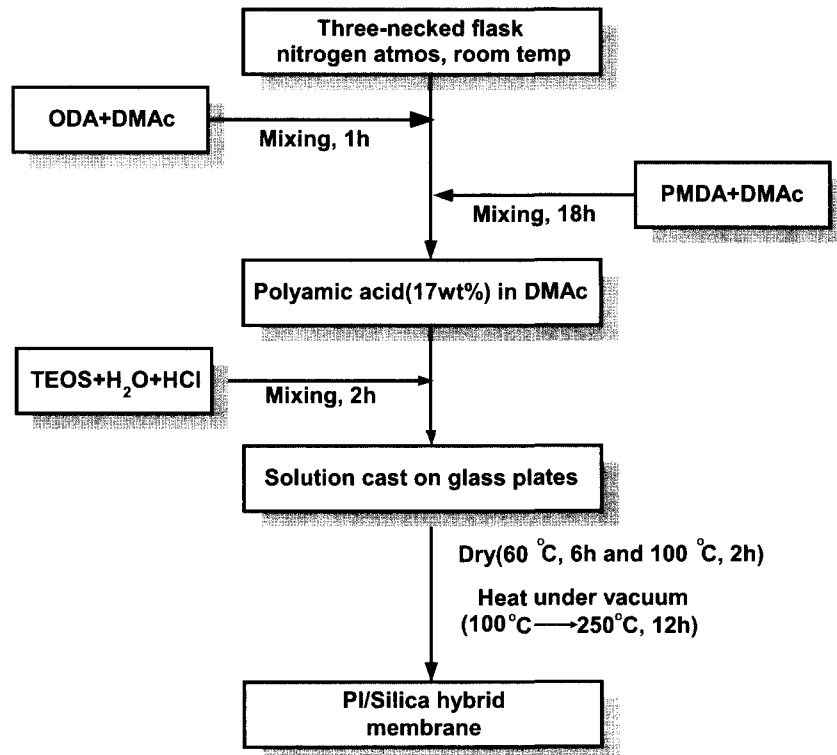


Fig. 1. The scheme for preparation of polyimide/silica hybrid membrane.

다. 가수분해 비(hydrolysis ratio, $h=H_2O/TEOS$)는 TEOS 한 분자를 가수분해하는데 필요한 물의 양이 양론적 양과 같게 하였다($h=4$). Silica 함량을 변화시키기 위하여 polyamic acid 용액에 TEOS 분율을 다르게 첨가하였다. 제조된 막의 두께는 20~30 μm 이었다.

2.3. 막의 특성분석

제조한 막은 Scanning electron micrographs(SEM), Energy-dispersive x-ray analysis(EDX), Thermogravimetric analysis(TGA), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)에 의하여 물리 화학적 특성을 분석하여 비교하였다. SEM은 JEOL사의 JSM-5400을 사용하였으며, TGA는 Universal V2.6D TA 장치를 사용하였다. FTIR은 Nicolet 520 P spectrometer를 사용하였다.

2.4. 기체투과실험

투과도계수는 공급측과 투과측의 압력차이를 일정하게 유지하면서 투과측에서 시간에 따라 투과된 기체의 부피를 측정하여 구하였다. 투과된 기체의 부피는 투과측에 설치된 모세관 내에서 액주의 이동거리를 측정하여 구하였다. 단위시간당 투과된 기체의 부

피를 Q 라 하면 투과도계수, P 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{\delta}{\Delta p} \cdot \frac{Q}{A} \cdot \frac{273.15}{T} \quad (1)$$

여기에서 A 는 막의 투과면적, δ 는 막의 두께, Δp 는 투과측과 공급측 사이의 압력차, T 는 절대온도를 나타낸다.

2.5. 수차 실험

25°C에서 막에 의한 기체의 수차실험을 행하여 확산계수를 구하였다. 수차실험은 Cahn RG Electrobalance가 설치된 중량식 흡착실험장치로 행하였으며 수차실험에서 얻어진 수차속도곡선을 이용하여 half-time 법으로 확산계수를 구하였다. 두께가 δ 인 평판막의 양면으로 수차가 일어날 경우 평형수차량을 M_∞ , 임의의 시간에서 수차량을 M_t 라 하면 $M_t/M_\infty=0.5$ 에 대응한 half-time $T_{1/2}$ 으로부터 확산계수를 다음 식으로 구할 수 있다[13].

$$D = 0.04919 \frac{\delta^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

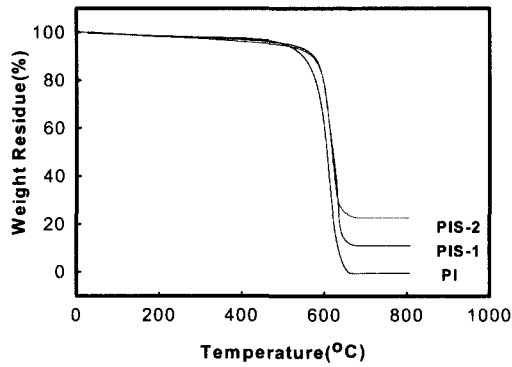


Fig. 2. TG curves at a heating rate of 10°C/min in air.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 구조적 특성

제조한 막을 10°C/min의 승온속도로 가열하면서 TGA로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 100°C 이하에서는 중량 감소가 거의 나타나지 않은 것을 알 수 있으며, 이 결과로부터 막 내에 물이나 에탄올 같은 용매가 잔류하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한 PI막보다 실리카가 함유된 PIS막의 분해온도가 더 높게 나타났다. 일반적으로 유기물질에 무기성분을 도입하면 열적 안정성이 증가하여 분해온도가 증가하는 것으로 알려져 있다[14]. 제조한 막의 실리카 함량을 구하여 Table 1에 정리하였다. Oven test 결과는 900°C에서 4시간 처리하여 잔류물의 양으로부터 구하였으며, 이론적인 함량은 다음 식에 의하여 계산하였다.

Silica content(wt%) =

$$\frac{TEOS(mol) \times SiO_2(MW)}{TEOS(mol) \times SiO_2(MW) + PAA(mol) \times PI(unit MW)} \times 100 \quad (3)$$

실제 실리카 함량은 TGA분석 결과와 oven test결과가 잘 일치하였으며 이론적인 함량보다는 작은 값을 나타내었다.

Table 2는 PIS-2막을 제조할 때 촉매사용여부에 따른 실리카함량에 관하여 나타낸 것이다. 촉매는 TEOS 1몰당 HCl 0.05몰을 사용하였다. 촉매를 사용할 경우 2시간이면 PAA와 TEOS의 반응이 거의 완결되어 실리카함량이 이론값에 근접하였다. 그러나 촉매를 사용하지 않을 경우에는 8시간 동안 반응하여도 이론적인 함량에 크게 미치지 못하였다. 이러한 결과로부터 TEOS는 반응 속도가 느리기 때문에 촉매를 첨가하여 반응시간을 단축할 수 있었다.

Fig. 3은 PI막과 PIS-2막의 FT-IR스펙트럼이다. Imide group의 흡수 band는 1775, 1722, 1377, 1119와 721 cm⁻¹ 근처에서 관찰되었다. Amide carbonyl의 흡수 특성인 1650 cm⁻¹에서는 피크가 나타나지 않았다. 이는 이미드화 반응이 거의 완결되었다는 것을 의미한다. 또한 TEOS의 가수분해 생성물의 흡수 band도 관찰 할 수 있었다. O-H 결합은 3480 cm⁻¹, Si-OH 결합은 882 cm⁻¹ 그리고 Si-O-Si 결합은 1100과 823 cm⁻¹에서 스펙트럼이 나타났다[12,15].

Fig. 4의 SEM사진은 polyimide막과 polyimide-silica 하이브리드막의 단면을 나타낸 것이다. a)의 PI 막 단면은 균질의 치밀한 막으로 보인다. 그러나 b)와 c)의 polyimide-silica 하이브리드막은 polyimide 구조

Table 1. Thermal analysis of polyimide-silica hybrid membranes

Membrane	H ₂ O/TEOS	TEOS/PAA	T _d * °C	Silica content(wt%)		
				Theoretical	TGA	Oven test
PI	-	0	549	-	-	-
PIS-1	4	1	575	14	11	12
PIS-2	4	2	570	24	23	22

*T_d : 10% decomposition temperature.

Table 2. Effect of catalyst on silica content(TEOS/PAA = 2)

Catalyst	With catalyst		Without catalyst		
	Reaction time (hour)	T _d (°C)	Reaction time (hour)	T _d (°C)	Silica content (wt%)
	2	2	4	6	8
Silica content* (wt%)	21.7	11.9	12.1	13.5	14.0

*Oven test(900°C, 4hr)

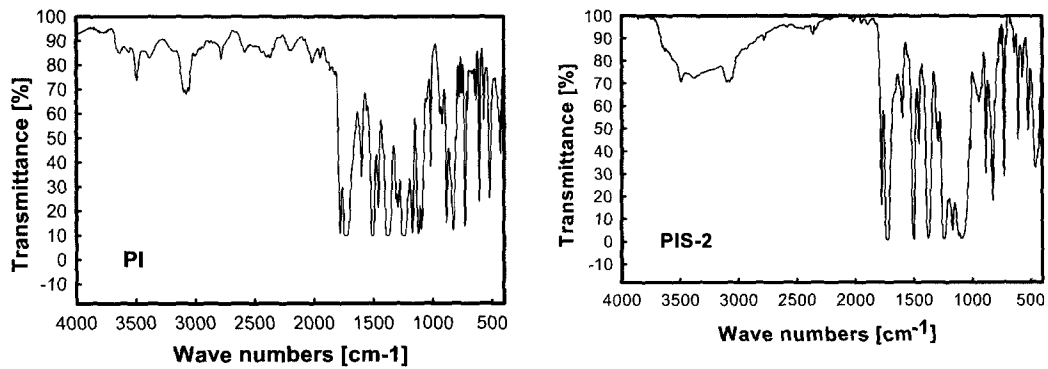


Fig. 3. FT-IR spectra of polyimide and polyimide/ silica.

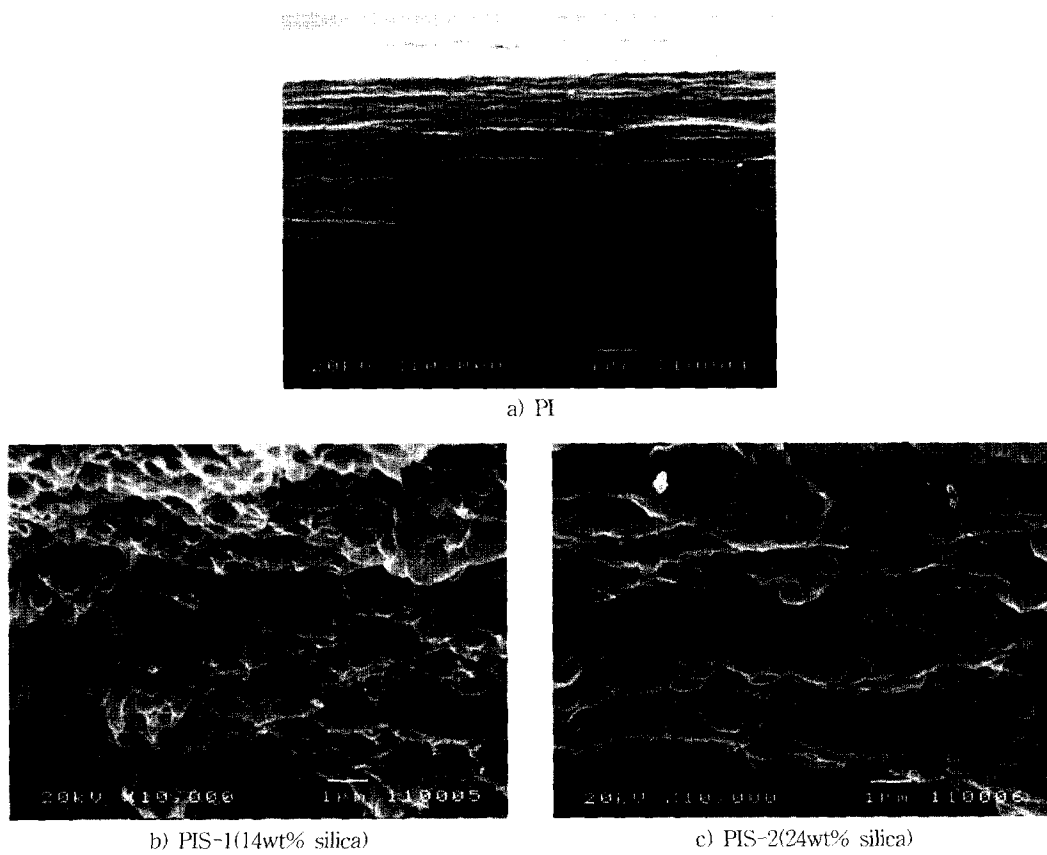


Fig. 4. SEM micrographs of cross sections of polyimide and polyimide-silica hybrid membranes.

물에 silica입자가 구 형태로 분산되어 있는 것으로 나타났다. 이론적인 silica 함량이 14 wt%인 PIS-1막은 silica 입자의 크기가 $1\ \mu\text{m}$ 이하이나, 이론적 silica 함량이 24 wt%인 PIS-2막에서는 silica 입자의 크기가 $2\ \mu\text{m}$ 정도이었다. 이와 같이 silica 함량이 증가할수록

silica 입자의 크기가 커지는 것을 관찰할 수 있었다. Silica 입자의 크기는 가수분해비에 의해서도 영향을 받는 것으로 보고되어 있다[14]. 이들 입자는 EDX분석을 통하여 silica성분이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. Joly 등[1]은 tetramethoxysilane(TMOS)을 첨

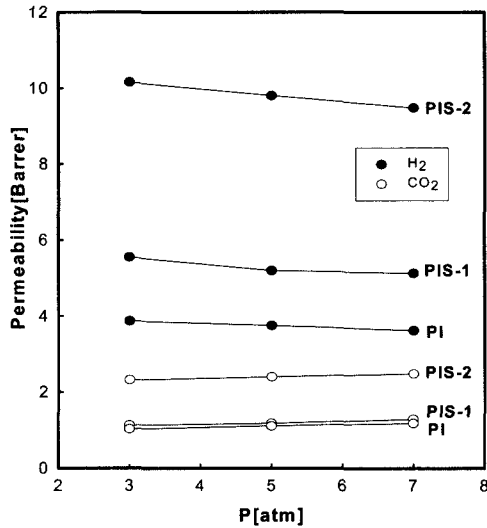


Fig. 5. Permeability coefficients of H₂ as a function of pressure at 25°C.

가하여 제조한 polyimide-silica 하이브리드막의 단면에는 2 μm와 50~120 nm의 두 가지 다른 크기의 silica입자가 분산되어 있는 것을 관찰하였다고 보고하였으나 본 연구에서 제조한 막의 SEM사진에서는 작은 입자는 관찰되지 않았다.

3.2. 기체 투과특성

25°C에서 N₂, O₂, CO₂, H₂ 및 CH₄에 대한 기체투과 실험을 행하였다. 공급측과 투과측의 압력차는 3. atm, 5 atm 그리고 7 atm으로 변화시켰다. Fig. 5에는 압력 차에 따른 H₂와 CO₂의 투과도계수를 나타낸 것이다.

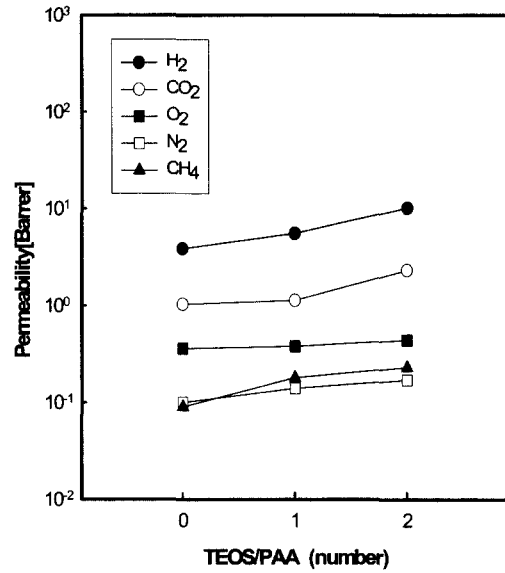


Fig. 6. Effect of TEOS/PAA mol ratio on the permeability coefficient(3atm and 25°C).

Fig. 5에서 보는 바와 같이 투과도 계수는 압력에 거의 무관하게 일정함을 알 수 있으며 다른 기체들도 같은 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향은 고분자막을 통한 기체의 투과에서 일반적으로 관찰되는 현상이다. 또한 H₂나 CO₂ 모두 silica함량이 증가할수록 투과도계수가 증가함을 알 수 있다. Fig. 6은 TEOS/PAA몰비(silica 함량)가 투과도계수에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 다른 기체의 투과도계수도 silica 함량이 증가할수록 증가하였다. Table 3과 Table 4에는 각 기체들의 평균 투과도계수와 선택도를 정리하였다. PI

Table 3. Permeability coefficients at 25°C

Membrane	Permeability(Barrer)				
	P(N ₂)	P(CH ₄)	P(O ₂)	P(CO ₂)	P(H ₂)
PI	0.10	0.09	0.36	1.03	3.87
PIS-1	0.14	0.18	0.38	1.23	5.55
PIS-2	0.17	0.23	0.44	2.12	10.16

Table 4. Permselectivities at 25°C

Membrane	Selectivity, α						
	H ₂ /N ₂	H ₂ /O ₂	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI	38.7	10.8	3.8	43	10.3	3.6	11.4
PIS-1	39.6	14.6	4.5	30.8	8.8	2.7	6.8
PIS-2	59.8	23.1	4.8	44.1	12.5	2.6	9.2

Table 5. Diffusion coefficients at 25°C

Membrane	Thickness [μM]	Diffusion coefficient, [$10^{14} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$]				
		CH_4	N_2	O_2	CO_2	H_2
PI	43	1.5	5.6	5.8	15.2	120.1
PIS-1	43	1.7	4.2	5.6	16.0	123.0
PIS-2	36	1.9	4.1	5.4	16.4	144.6

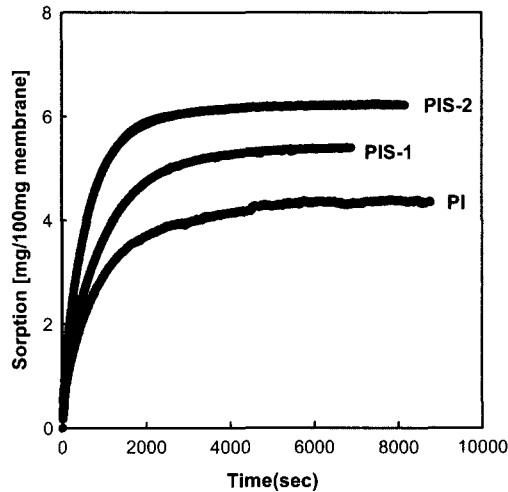


Fig. 7. Sorption rate curves of CO_2 at 10 cmHg and 25°C.

막에 비하여 PIS-2막의 투과도계수가 N_2 는 1.7배, CH_4 와 H_2 는 2.6배, O_2 는 1.2배, CO_2 는 2.3배 증가하였다. 이와 같이 기체의 투과도계수가 증가함에도 불구하고 H_2/N_2 , H_2/O_2 와 H_2/CO_2 의 선택도가 1.2~2.1배 증가하였으며, O_2/N_2 의 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다.

25°C에서 수축속도 곡선을 구하여 half-time법으로 계산한 확산계수를 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보면 silica 함량에 따라 CH_4 와 CO_2 및 H_2 는 확산계수가 다소 증가한 반면 N_2 와 O_2 는 미세하게 감소하였다. 따라서 silica 함량이 확산계수에 미치는 영향은 대단히 적으며 투과도계수의 증가는 주로 수축량의 증가에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 10 cmHg에서 CO_2 의 흡착속도곡선을 구하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 silica 함량이 증가할수록 평형수축량이 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 수축량의 증가는 silica입자와 고분자사이의 계면상에 생성된 미세공극의 영향으로 생각할 수 있다. 반면에 확산계수의 변화가 적은 것은 계면상의 공극이 확산계수를 증가시키는 효과와 silica입자가 확산경로

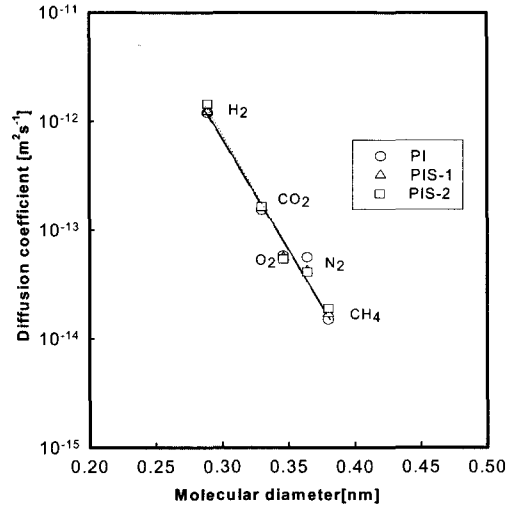


Fig. 8. Dependence of diffusion coefficients of gases on kinetic diameters of their molecules.

를 방해하는 효과가 서로 상쇄되기 때문으로 생각된다. Joly 등[2]에 의하면 고분자 구조물에 silica 입자를 도입하면 입자와 고분자 사이에 계면상(interphase)이 생성되어 구조물의 morphology에 영향을 미치게 되고 따라서 기체 전달에도 영향을 미친다고 보고되어 있다. 일반적으로 고분자와 입자사이의 상호작용이 약할 경우에는 계면상에 공극이 생성되어 기체의 투과도계수가 증가하게 된다.

Fig. 8은 기체 분자의 kinetic 직경과 확산계수의 관계를 나타낸 것이다. 기체 분자의 kinetic 직경은 $\text{H}_2(2.89\text{\AA})$, $\text{O}_2(3.46\text{\AA})$, $\text{N}_2(3.64\text{\AA})$, $\text{CO}_2(3.3\text{\AA})$ 및 $\text{CH}_4(3.8\text{\AA})$ 를 사용하였다[16]. 분자크기가 작을수록 확산계수가 증가하였으며 반대수 좌표에서 거의 직선적인 관계가 성립하였다.

4. 결론

PMDA와 ODA 및 TEOS를 출발물질로 하여 졸-겔

공정으로 polyimide-silica 하이브리드막을 제조하고 그 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PI/silica 하이브리드막의 미세구조는 polyimide 구조물에 silica입자가 분산되어 있는 2상 구조이었으며 silica 입자의 크기는 silica함량이 증가할수록 증가하였다.

(2) PI/silica 하이브리드막은 높은 열적 안정성을 나타내었다.

(3) 기체의 투과도계수는 silica함량이 증가할수록 증가하였으나, silica 함량이 확산계수에 미치는 영향은 거의 무시할 수 있었다.

(4) 투과도계수가 증가함에도 불구하고 H_2/N_2 , H_2/O_2 와 H_2/CO_2 의 선택도는 증가하였으며 O_2/N_2 의 선택도는 감소하였다.

감 사

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 지원과제(98-005-E00144) 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, *J. Membrane Sci.*, **130**, 63 (1997).
2. C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcar, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
3. M. Spinu, A. Brennan, J. Rancourt, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **175**, 179 (1990).
4. M. Nandi, J. A. Conklin, L. Salvati Jr., and A. Sen, *Chem. Mater.*, **3**, 201 (1991).
5. S. Wang, Z. Ahmad, and J. E. Mark, *Macromolecular Reports.*, **A31**, 411 (1994).
6. B. M. Novak, D. Auerbach, and C. Verrier, *Chem. Mater.*, **6**, 282(1994).
7. A. B. Brennan and G. L. Wilkes, *Polymer*, **32**, 733 (1991).
8. G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283 (1984).
9. H. H. Huang, B. Orlor, and G. L. Wilkes, *Macromolecules*, **20**, 1322 (1987).
10. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Mater. Chem.*, **2**(7), 679 (1992).
11. M. Nandi, J. A. Conklin, L. Salvati Jr., and Y. Sen, *Chem. Mater.*, **2**, 772 (1990).
12. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polymer Journal.*, **24**(1), 107 (1992).
13. R. M. Felder, *J. Membrane. Sci.*, **3**, 15 (1978).
14. S. Goizet, J.-C. Schrotter, M. Smaïhi, and A. Deratani, *New J. Chem.*, **21**, 461 (1997).
15. Y. Chen and J. O. Iroh, *Chem. Mater.*, **11**, 1218 (1999).
16. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, Inc., 1974.