

PTMSP/PMMH Dendrimer 복합막의 기체투과특성

정 원 숙 · 이 현 경[†]

상명대학교 화학과, 공업화학과[†]
(2008년 8월 22일 접수, 2008년 9월 24일 수정, 2008년 9월 25일 채택)

Gas Permeation Characteristics of PTMSP/PMMH Dendrimer Composite Membranes

Won-Sook Jung and Hyun-Kyung Lee[†]

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

[†]Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received August 22, 2008, Revised September 24, 2008, Accepted September 25, 2008)

요 약: PTMSP에 0~20 wt% PMMH dendrimer 나노입자를 가하여 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막을 제조하였다. 복합막의 기체 투과특성에 미치는 PMMH dendrimer의 영향을 조사하였다. H₂, N₂, CO₂, CH₄의 투과도는 PTMSP 내 PMMH dendrimer의 함량이 증가하면서 감소하였다. PTMSP/PMMH dendrimer 복합막에서 수소를 제외한 다른 기체들의 투과도 순서는 N₂ < CH₄ < CO₂이며, 이것은 기체의 임계온도의 순서 N₂ < CH₄ < CO₂와 일치하고 있다. N₂에 대한 기체의 선택도는 PTMSP 내의 PMMH dendrimer의 함량이 증가하면서 증가하였다. CO₂/N₂ 선택도는 5.6에서 16.9로 증가하였다.

Abstract: PTMSP/PMMH dendrimer composite membranes were made by dispersing 0~20 wt% (based on polymer content) PMMH dendrimer nanoparticles in the PTMSP casting solution. The effect of PMMH dendrimer on gas permeability characteristics of the composite membranes was investigated. The permeabilities of H₂, N₂, CO₂, and CH₄ decreased as the PMMH dendrimer content within PTMSP increased. The permeabilities of different gases except hydrogen in PTMSP/PMMH dendrimer membranes follow the order: N₂ < CH₄ < CO₂ which are consistent with the order of critical temperature (N₂ < CH₄ < CO₂). The selectivities of gases for N₂ increased as the PMMH dendrimer content within PTMSP increased. The CO₂/N₂ selectivity increased from 5.6 up to 16.9.

Keywords: PMMH dendrimer, composite membrane, PTMSP, permeability

1. 서 론

기체 및 액체용 분리막의 소재 개발을 위하여 순수한 고분자에 다른 고분자를 혼합하거나 유기 및 무기입자를 첨가하는 방법으로 고분자의 투과선택도를 향상시키려는 연구가 많은 관심을 받고 있으며 활발하게 진행되고 있다[1-3].

PTMSP ([poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)])는 trimethylsilyl기를 포함하는 양쪽으로 치환된 폴리아세틸렌으로서 기체에 대한 투과성이 가장 우수한 고분자로 알려져 있다[4]. PTMSP의 높은 투과성은 trimethylsilyl groups

의 크기와 유동성에 기인한 FFV (fractional free volume) 값이 크기 때문이며, PTMSP는 촉매, 용매, 반응 온도 등에 따라서 수평균 분자량(\bar{M}_w)이 $1 \times 10^5 \sim 15 \times 10^5$ 범위의 것들이 합성되고, 분자량에 따라서 기체 투과도가 크게 달라진다[5]. PTMSP는 투과유량은 매우 높지만 선택도가 낮고 투과 실험에서 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다[6,7]. 이러한 투과특성의 감소는 막의 물리적 노화에 의한 자유부피 감소에 기인[8]한 것으로 투과도 감소를 보완하기 위하여 다양한 방법으로 막을 개질시켜 투과특성을 지속적으로 유지하기 위한 연구가 보고 되었다[9-12]. 이들 방법 중에는 PTMSP의 공기안정도와 열적안정도가

[†]주저자(e-mail : hklee@smu.ac.kr)

양호한 것을 바탕으로 입자를 첨가하여 투과도를 조절하고자하는 연구가 이루어지고 있다. PTMSP에 무기입자를 첨가하였을 때 입자의 종류나 성질에 따라 기체의 투과도는 증가하거나 또는 감소하는 반대의 결과를 나타내고 있다. Gomes 등[13]은 PTMSP에 나노 실리카 입자를 첨가함에 따라 기체의 투과도가 증가하고 실리카 입자의 표면 성질에 따라 기체 투과선택도의 차이가 있음을 보고하였다. Merkel 등[14]은 나노 실리카 입자의 첨가에 따른 PTMSP의 기체 투과도 증가를 용해도의 영향이 아닌 확산의 증가로 인한 것으로 설명하였다. 또한 Sitter 등[15]은 막의 나노 실리카 입자의 함량이 증가하면서 막내의 기공의 크기가 커지게 되고 기체 투과도가 증가한다고 설명하였다. 하지만 Higuchi 등[16]은 플러렌(fullerene) 나노입자를 PTMSP에 첨가하였을 때 기체에 대한 투과도가 감소한다고 보고하였다. 이와 같이 고분자 내에 무기입자를 첨가하는 경우 고분자와 무기입자간의 상용성이 떨어져 막의 결합을 일으킬 수 있다는 문제점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 Qiu 등[17]은 PTMSP에 유기입자를 첨가하여 기체의 투과도변화와 PTMSP내 FFV의 조절 가능성을 입자의 함량변화에 대하여 설명하였다. 본 연구에서는 PTMSP와 상용성이 우수한 유기 나노입자로 덴드리머(dendrimer)를 선택하였다. 덴드리머는 중심(core)으로부터 바깥쪽으로 많은 곁가지가 규칙적인 구조를 이루고 있어서 가지 많은 나무의 형태를 지닌 고분자이다. 대개 분자구조의 최외곽은 곡면을 이루고 있으며, 화학적, 물리적 성질은 사슬말단기와 중심구조에 의해 영향을 받는데 최외곽의 작용기는 덴드리머의 표면성질 및 용해도 등에 결정적인 영향을 미친다[18]. 덴드리머는 높은 분자량을 가졌음에도 불구하고 저분자량의 유기 화합물과 같이 매우 우수한 용해성을 갖는다. 이러한 덴드리머는 그 크기와 형태의 조절이 가능할 뿐만 아니라 말단기에 다양한 기능기의 도입이 가능하여 촉매, 에너지 전달 시스템, 약물 전달, 센서 등에도 많이 응용된다. 덴드리머를 막분리 재료로 이용되기 시작한 것은 최근의 일이며, 그 효과가 매우 우수한 것으로 보고되고 있다. Kovvali 등[19]은 친수성 PVDF [poly(vinylidene fluoride)] 막에 PAMAM (polyamidoamine) dendrimer를 고정화시켜서 CO₂ 분리막으로서 높은 투과도와 투과선택도를 갖는 새로운 액체 막을 보고하였다. 이어서 Shao 등[20]은 DAB (diaminobutane) dendrimer의 세대(generation) 차이가 기체투과도에 미치는 영향을

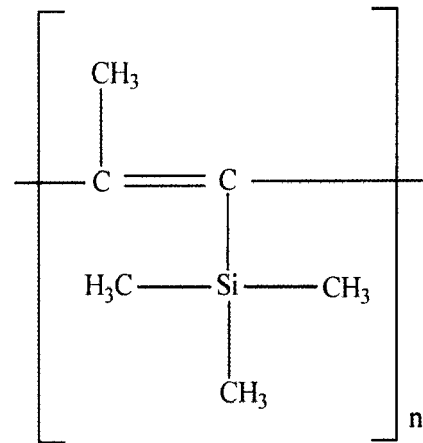


Fig. 1. Chemical structure of PTMSP.

설명하였다. Xiao 등[21]은 PAMAM을 cross-linking제로 사용하여 6-FDA-Durene polyimide 막을 수정(modify)한 결과 He/N₂, CO₂/CH₄의 선택도가 매우 증가했다고 설명하였다. 최근에 Wang 등[22]은 PETEDA (pentaerythritol tetraethylenediamine) dendrimer와 PVA [poly(vinyl alcohol)]를 혼합하여 선택층으로 하고 여기에 PES (polyethersulfone) 지지체를 사용하여 복합막을 제조하여 CO₂/CH₄의 투과선택도가 증가하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 소수성 유기 나노입자인 PMMH [phenoxymethyl(methylhydrazono)] dendrimer[23,24]를 PTMSP와 혼합하여 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막을 제조하였다. 막의 물리 화학적 특성은 GPC, SEM, XRD등을 사용하여 조사하였고 H₂, N₂, CO₂, CH₄ 기체 등을 사용하여 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막의 기체투과 특성을 조사 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

PTMSP [poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 독일 Gelest 사제를 사용하였다. Thiophosphory-PMMH[phenoxymethyl(methylhydrazono)]dendrimer (1.5-generation, 직경 3~6 nm)과 toluene은 미국 Aldrich사제 특급품을 사용하였다. 그리고 methanol과 acetone은 독일 Merck사제를 사용하였다. PTMSP와 PMMH dendrimer의 분자구조는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

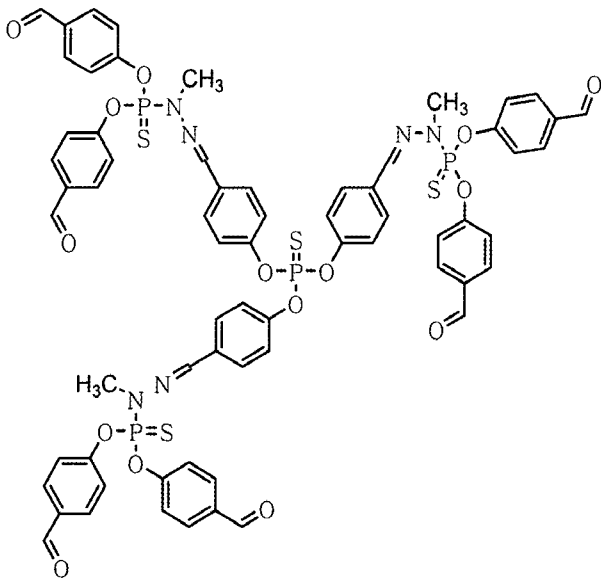


Fig. 2. Chemical structure of PMMH dendrimer.

2.2. PTMSP/PMMH dendrimer 복합막 제조

PTMSP를 톨루엔에 용해시켜 제조한 3 wt% PTMSP 용액에 고분자 무게를 기준으로 PMMH dendrimer를 5, 10, 20 wt%를 가하고 실온에서 48시간 동안 교반하여 얻어지는 혼합물을 Petri dish에 붓고, 30°C의 진공오븐에서 건조시켜 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막을 제조하였다. PTMSP 내 PMMH dendrimer 함량이 20 wt% 이상인 경우 두 성분 간의 혼화성이 떨어져서 제막시 상 분리가 일어났다.

2.3. 기체투과 측정

기체투과실험에 사용된 순수한 기체는 N₂, H₂, CO₂, CH₄ 순도 99.999%의 것을 사용하였다. 기체 투과막의 면적은 14.7 cm²이고, 지름은 5 cm이다. 기체투과 실험은 413.7 kPa, 30°C 조건에서 행하였고, PTMSP/PMMH dendrimer 복합막의 두께는 대략 30~45 μm이었다. 기체투과도 P 와 분리인자인 ideal separation factor α 는 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (1)$$

J_s 는 정상상태에서의 투과속도(cm³ (STP)/cm² s), l 은 막두께(cm), Δp 는 막 상부와 하부간의 압력차이고, 투과도는 barrer (10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/(cm² s cmHg)) 단위로 표현되어 진다.

$$\alpha = \frac{P_2}{P_1} \quad (2)$$

P_1, P_2 는 각각 기체성분 1과 2의 투과도이다.

2.4. 분석 및 측정

PTMSP에 대한 수평균분자량과 중량평균분자량은 Waters (미국)사 model 440 GPC에 의해 측정하였다. PTMSP/PMMH dendrimer 복합막의 표면과 단면구조는 Hitachi (일본)사 model S-4200을 이용하여 가속전압 1.5 kV, 배율 1.0 × 10⁴배로 하여 관찰하였다. XRD 분석은 Philips (네덜란드)사 xpert system (1.2 kW, 2θ, °5~°80)을 이용하여 측정하였고 기체투과 측정엔 비.에스.켄(주)(국산)의 기체투과장치 GPA2001로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 특성

GPC에 의한 분자량 분포측정 결과 PTMSP의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 420,000~580,000, 870,000~980,000 범위이었으며 poly-dispersity (\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.90이었다.

Fig. 3과 Fig. 4는 PTMSP 막과 PMMH dendrimer를 혼합한 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 표면과 단면에서 PMMH dendrimer의 함량이 증가할수록 입자의 크기는 작고 균일한 분포를 나타내었으며, 고분자의 구조가 치밀해지면서 점점 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다.

PTMSP/PMMH dendrimer 막에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 회절각 10° 부근에서 PTMSP의 피크가 나타나고 여기에 PMMH dendrimer 함량이 증가함에 따라서 피크 높이가 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 PMMH dendrimer 입자가 첨가되면서 PTMSP 분자 사슬의 배열을 방해하고 결과적으로 고분자 구조의 변화를 일으킨 것으로 생각된다[22]. 또한 이러한 결과는 PTMSP를 에탄올로 팽윤시켰을 때 나타나는 현상에서도 관찰된다고 보고되었다[25].

3.2. 복합막의 기체투과 특성

3.2.1. PMMH dendrimer 함량에 따른 기체투과도

Table 1은 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막의 PMMH dendrimer 함량에 따라 N₂, H₂, CO₂, CH₄ 기

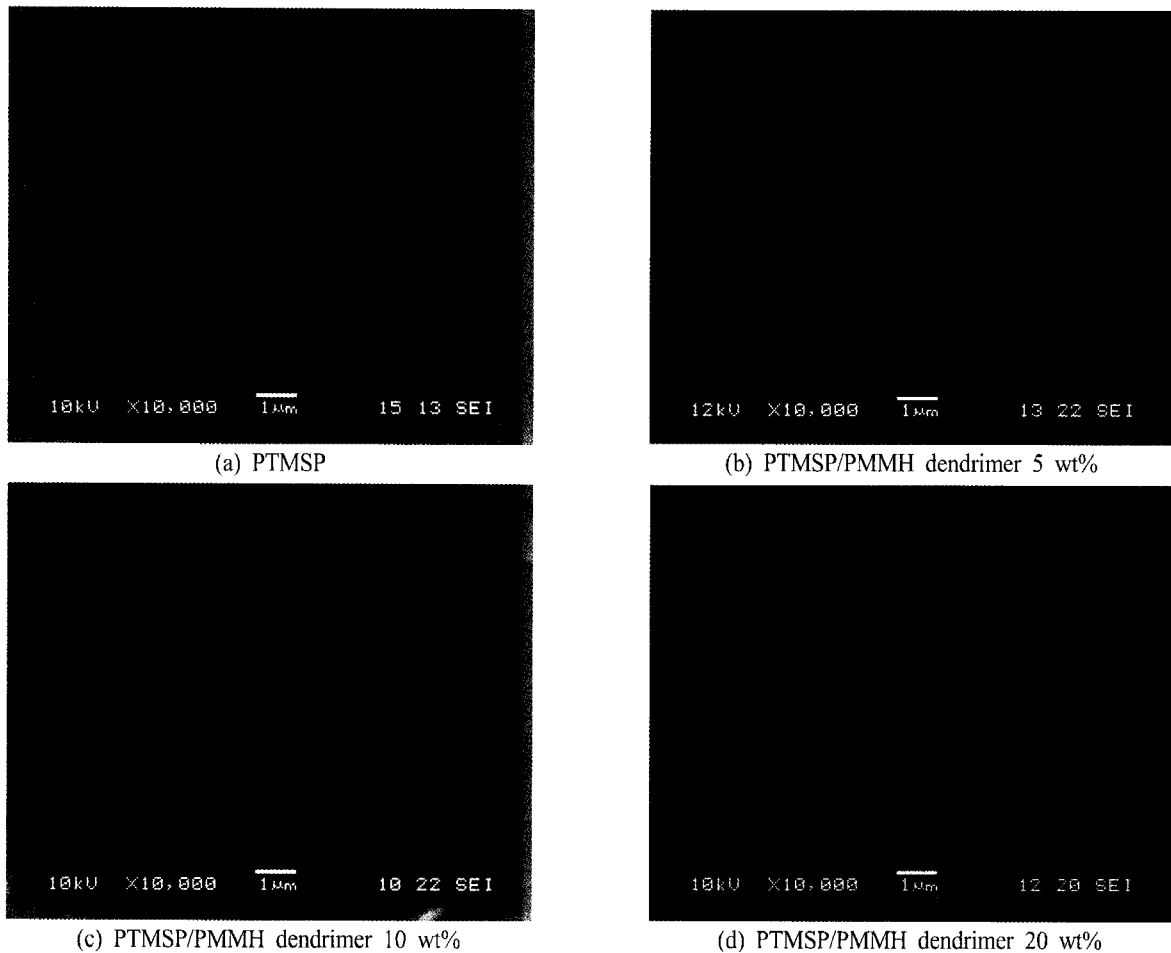


Fig. 3. SEM micrographs of surface of PTMSP/PMMH dendrimer membranes.

체들의 투과도 결과를 나타낸 것이다. PMMH dendrimer 5 wt%가 첨가된 경우 모든 기체들의 투과도는 순수한 PTMSP의 투과도와 비교하여 50% 이상의 투과도 감소를 보이고 있다. 그리고 20 wt%가 첨가되면 질소의 투과도는 95%까지 떨어지는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 PMMH dendrimer 함량에 따른 기체들의 투과도 감소와 Maxwell model과의 관계를 알아보기 위하여 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막의 투과도를 순수한 PTMSP의 투과도로 나눈 비값을 사용하여 도시하였다. Fig. 6에서 보면 전체적인 경향은 PMMH dendrimer의 함량이 증가할수록 투과도가 감소하는데, 이것은 Maxwell model로 설명되어지는 기체투과성질과 같은 경향을 보인다. 즉, Maxwell model에 의한 기체의 투과도는 다음과 같다.

$$P = P_p \times \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{\phi_f}{2}} \quad (3)$$

여기에서 P_p 는 고분자의 투과도이고, ϕ_f 는 충전제의 volume fraction이다. 식 (3)은 일반적으로 비다공성 입자가 도입된 고분자의 기체투과도는 순수한 고분자의 투과도보다 낮고, 비다공성 입자의 함량이 증가할수록 기체의 투과도는 감소함을 나타낸다[15]. 하지만 Maxwell model만으로 PMMH dendrimer의 소량 첨가에 따른 기체 투과도의 급격한 감소를 설명하기는 부족하다. PMMH dendrimer 0~5 wt% 구간에서는 입자의 함량이 증가하면서 기체의 투과도가 급격히 감소하는 것으로 나타나는데, 이는 PMMH dendrimer의 함량이 증가함에 따라 PTMSP의 FFV (fractional free volume)이 줄어들었기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은 Qui 등[17]이 발표한 연구 결과와도 잘 일치하고 있다.

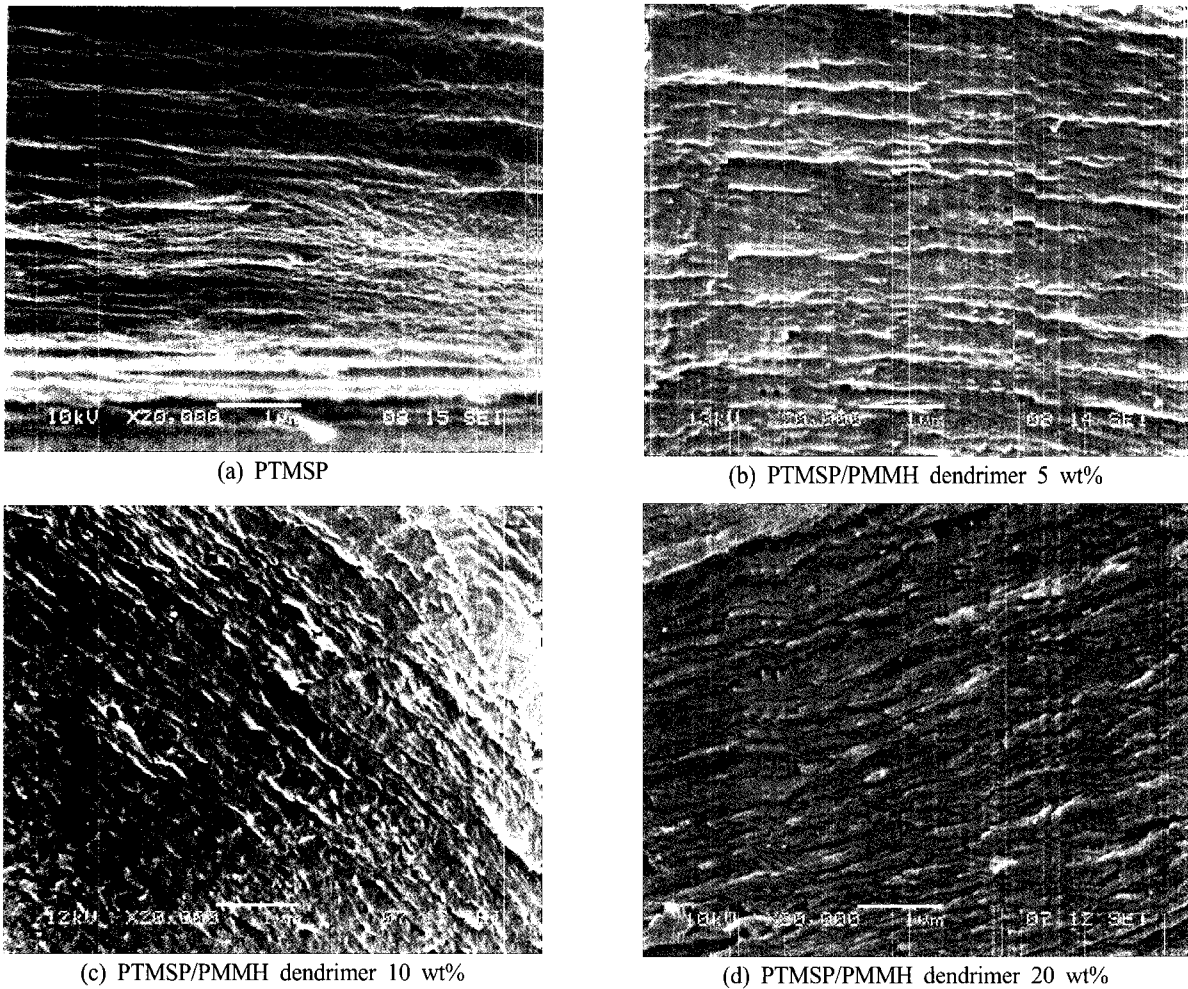


Fig. 4. SEM micrographs of cross section of PTMSP/PMMH dendrimer membranes.

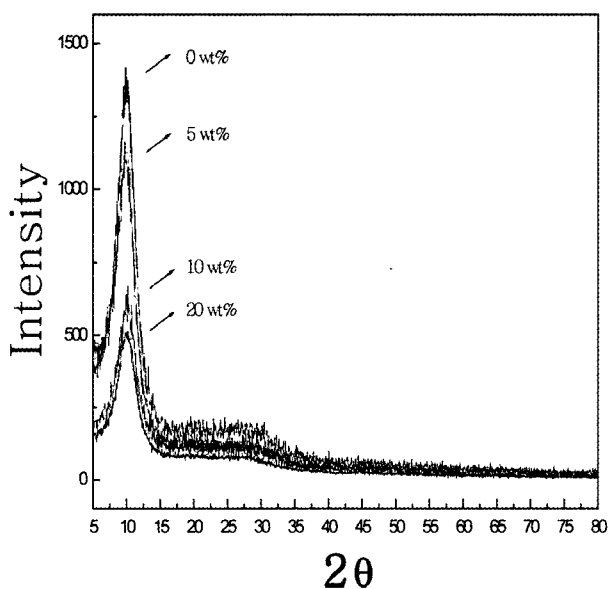


Fig. 5. XRD spectra of PTMSP/PMMH dendrimer polymers as a function of PMMH dendrimer contents.

이들은 PTMSP에 유기 나노 입자 TMSG (trimethylsilylglucose)를 소량 첨가하게 되면 고분자 사슬의 붕괴가 일어나지 않으면서 기체 투과도에 크게 영향을 주는 FFV를 먼저 채우기 때문에 기체 투과도가 크게 감소하게 되는 것으로 설명하였다. 한편 Fig. 6에서 기체의 투과도는 기체의 종류에 따라 다르게 나타나고 있다. 수소를 제외한 기체의 투과도는 $N_2 < CH_4 < CO_2$ 순으로 나타나는데 이것은 기체의 임계온도와 관련이 있는 것으로 생각된다. PTMSP에서 기체의 용해도는 기체의 임계온도가 증가할수록 증가하는 것으로 알려져 있다[14]. H_2 를 제외한 기체의 임계온도는 N_2 에서 CO_2 로 갈수록 커지고(N_2 : $-147.1^\circ C < CH_4$: $-82.2^\circ C < CO_2$: $31.3^\circ C$) 있어 PMMH dendrimer가 첨가되면서 기체의 투과도에 미치는 PTMSP/PMMH dendrimer 막의 용해도 효과가 커졌기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Gas Permeability of the PTMSP/PMMH Dendrimer Membranes

PMMH dendrimer content (wt%)	Permeability (barrer)			
	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂
0	22164	8993	9156	3969
5	10850	3368	3118	934
10	8064	2153	2514	505
20	3594	1137	1214	213

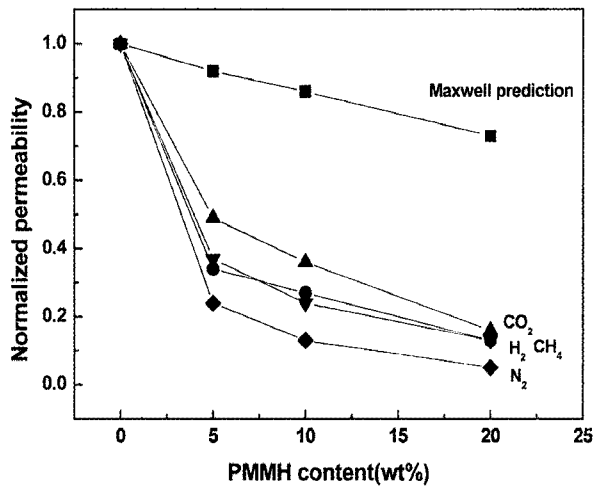


Fig. 6. Normalized gas permeability coefficients as a function of PMMH dendrimer contents.

3.2.2. PMMH Dendrimer 함량에 따른 기체 선택도

PTMSP/PMMH dendrimer 막의 PMMH dendrimer 함량에 따른 N₂에 대한 CO₂, H₂, CH₄의 선택도를 Fig. 7에 나타내었다. 전체적으로 PMMH dendrimer 함량이 증가하면서 gas/N₂ 선택도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 N₂에 대한 CO₂의 선택도증가는 다른 기체에서보다 더 높게 나타나고 있다. 순수한 PTMSP의 경우 CO₂/N₂ 값은 5.6에서 PMMH dendrimer 20 wt%가 첨가된 PTMSP 경우에는 16.9로 크게 증가하였다.

Fig. 8은 H₂의 투과도와 H₂/N₂ 선택도 간의 양립관계 (trade off relationship)를 PMMH dendrimer 함량에 따라 나타낸 것이다. PMMH dendrimer를 첨가한 PTMSP/PMMH dendrimer 막들은 모두 Robeson upper bound 아래에 위치하고 있다. 하지만 순수한 PTMSP 비하여 PMMH dendrimer를 첨가한 경우에 선택도가 모두 증가하였음을 알 수 있다. PMMH dendrimer 함량이 0 wt%에서 20 wt%로 증가하면서 선택도 값은 2.3에서 5.3으로 증가하였고 투과도 값은 8993 barrer에서 1137

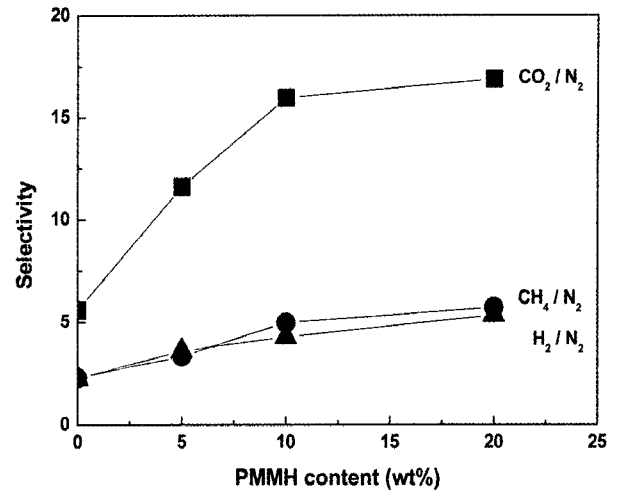


Fig. 7. Selectivity of various gases over nitrogen of the PTMSP/PMMH dendrimer membranes.

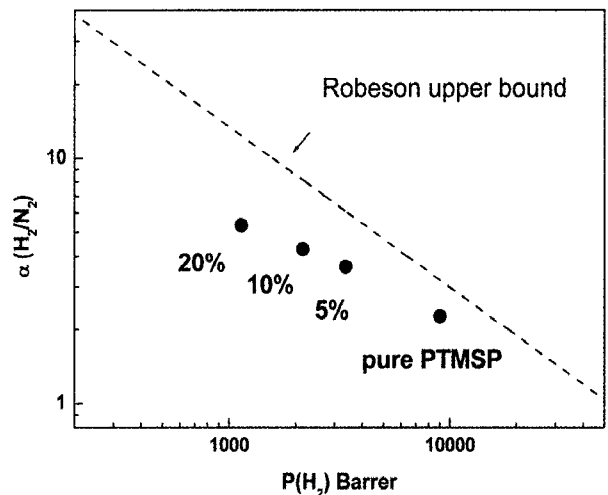


Fig. 8. Relationship between H₂/N₂ selectivity and H₂ permeability. The upper bound line comes from Robeson [26].

barrer로 감소하여 투과도와 선택도 간의 양립관계가 유지되고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 높은 FFV를 가지는 PTMSP에 유기 나노 입자인 PMMH dendrimer를 PTMSP 무게를 기준으로 0, 5, 10, 20 wt%가 되도록 첨가하여 PTMSP/PMMH dendrimer 복합막을 제조하고, 막의 기체투과 특성을 조사하였다. PTMSP에 PMMH dendrimer 함량이 증가함에 따라 N₂, H₂, CH₄, CO₂ 기체에 대한 투과도는 모두 감소하였다. 특히 0~5 wt% 구간에서의 투과도 경

향은 Maxwell 모델에서 예측되는 결과와 큰 편차를 보이는데 이 구간에서의 급격한 투과도 감소는 PMMH dendrimer가 첨가되면서 PTMSP의 FFV (fractional free volume)의 감소에 기인한 것으로 생각된다. PTMSP/PMMH dendrimer 복합막에서 수소를 제외한 기체의 투과도는 $N_2 < CH_4 < CO_2$ 순으로 나타나는데 이것은 기체의 임계온도 순서와 일치하고 있다. PTMSP에 PMMH dendrimer 함량이 증가함에 따라 N_2 에 대한 H_2 , CH_4 , CO_2 기체의 선택도는 증가하고 있다. N_2 에 대한 CO_2 선택도의 경우 PTMSP/PMMH dendrimer 0 wt% 막에서 5.5이고, PTMSP/PMMH dendrimer 20 wt% 막에서 16.9로 약 3.1배 높은 증가를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability", *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
5. K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions", *Prog. Polym., Sci.*, **26**, 721 (2001).
6. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
7. M. Langsam and L. M. Robeson, "Substituted propyne polymers-Part II. Effects of aging on the gas permeability properties of poly[1-(trimethylsilyl)propyne] for gas separation membranes", *Polymer Eng. Sci.*, **29**(1), 44 (1989).
8. M. Yoshikawa, M. Kishida, M. Tanigaki, and W. Eguchi, "Novel liquid membrane transport system for tryptophan", *J. Membr. Sci.*, **47**, 53 (1989).
9. K. Nagai, A. Higuchi, and T. Nakagawa, "Bromination and Gas Permeability of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1207 (1994).
10. L. Starannikova, V. Khodzhaeva, and Y. Yampolskii, "Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability", *J. Membr. Sci.*, **244**, 183 (2004).
11. K. Nagai and T. Nakagawa, "Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts", *J. Membr. Sci.*, **105**, 261 (1995).
12. Y. Nagase, T. Ueda, K. Matsui, and M. Uchikura, "Chemical Modification of Poly(substituted-acetylene). I. Synthesis and Gas Permeability of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/Poly(dimethylsiloxane) Graft Copolymer", *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, **29**, 171 (1991).
13. D. Gomes, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]-silica nanocomposites", *J. Membr. Sci.*, **246**, 13 (2005).
14. T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin, and A. J. Hill, "Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *Macromolecules*, **36**, 6844 (2003).
15. K. D. Sitter, P. Winberg, J. D'Haen, C. Dotremont, R. Leysen, J. A. Martens, S. Mullens, F. H. J. Maurer, and I. F. J. Vankelecom, "Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics", *J. Membr. Sci.*, **278**, 83

- (2006).
16. A. Higuchi, T. Yomoya, T. Imizu, K. Mizoguchi, Z. He, I. Pinnau, K. Nagai, and D. Freeman, "Gas Permeation of fullerene-dispersed poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes", *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, **38**, 1749 (2000).
 17. J. Qui, J. M. Zheng, and K. V. Peinemann, "Gas transport properties in a novel poly(trimethylsilyl-propyne) composite membrane with nanosized organic filler trimethylsilylglucose", *Macromolecules*, **39**, 4093 (2006).
 18. A. M. Caminade, R. Laurent, and J. P. Majoral, "Characterization of dendrimers", *Adv. Drug delivery Reviews*, **57**, 2130 (2005).
 19. A. S. Kovvali and K. K. Sirkar, "Carbon dioxide separation with novel solvents as liquid membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2287 (2002).
 20. L. Shao, T. S. Chung, S. H. Goh, and K. P. Pramoda, "Transport properties of cross-linked polyimide membranes induced by different generations of diaminobutane (DAB) dendrimers", *J. Membr. Sci.*, **238**, 153 (2004).
 21. Y. Xiao, T. S. Chung, and M. L. Chng, "Surface characterization, modification chemistry, and separation performance of polyimide and polyamido-amine dendrimer composite films", *Langmuir*, **20**, 8230 (2004).
 22. Z. Wang, M. Li, Y. Cai, J. Wang, and S. Wang, "Novel CO₂ selectively permeating membranes containing PETEDA dendrimer" *J. Membr. Sci.*, **290**, 250 (2007).
 23. N. launay, A. M. Caminade, R. Lahana, and J. P. Majoral, "A general synthetic strategy for neutral phosphorus-containing dendrimers" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1589 (1994).
 24. M. Slany, M. Bardaji, M. J. Casanove, A. M. caminade, J. P. Majoral, and B. chaudret, "Dendrimer surface chemistry. Facile route to polyphosphines and their gold complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9764 (1995).
 25. A. V. Volkov, D. F. Stamatials, V. S. Khotimsky, V. V. Volkov, M. Wessling, and N. A. Plate, "Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) as a solvent resistance nanofiltration membrane material", *J. Membr. Sci.*, **281**, 351 (2006).
 26. L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).