

연료전지 응용을 위한 다공성막에 가교된 PVA/PSSA-MA/THS-PSA의 함침을 통한 고내구성 이온교환막의 제조 및 특성 연구

김 일 형 · 김 성 표 · 이 학 민 · 박 찬 중 · 임 지 원 · 정 성 일[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과
(2011년 8월 22일 접수, 2011년 9월 29일 수정, 2011년 9월 29일 채택)

Preparation and Characterization of the Impregnation to Porous Membranes with PVA/PSSA-MA/THS-PSA for Fuel Cell Applications

Il Hyoung Kim, Sung Pyo Kim, Hak Min Lee, Chan Jong Park, Ji Won Rhim, and Seong Ihl Cheong[†]

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam
University, Daejeon 305-811, Korea

(Received August 22, 2011, Revised September 29, 2011, Accepted September 29, 2011)

요 약: 본 연구는 고내구성을 가진 고분자 전해질 막을 제조하는 것으로 연료전지에 적용하기 위하여 poly(vinyl alcohol)를 주쇄부로 하여 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)와 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)를 polyethylene막에 함침시켜 막을 제조하였다. 제조된 막을 함수율, 접촉각, FT-IR, 수소이온전도도, 탄성계수 등의 측정을 통해 친수성 고분자가 함침된 막의 특성평가를 실시하였다. FT-IR 분석과 접촉각 측정을 통해 PE막에 함침된 막에서 친수성기의 유무를 확인하였다. 수소이온전도도를 측정된 결과 30% THS-PSA의 막이 55°C에서 1.27×10^{-1} S/cm의 값을 나타내어 우수한 수소이온전도도를 나타내었으며, 탄성계수의 측정을 통해 polyethylene막에 비하여 THS-PSA가 함침된 막의 기계적 강도가 15%까지는 최대 7배까지 향상되어 막의 내구성이 향상되었음을 확인하였다.

Abstract: This study deals with the preparation of polymeric electrolyte membranes having high durability for the application of fuel cells. The membranes under investigation were prepared the impregnation to porous polyethylene membranes with poly(vinyl alcohol)(PVA), poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), and (PSSA-MA)3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA). To characterize the resulting membranes, the water contents, the contact angles, FT-IR, the proton conductivity and the modulus were measured. The proton conductivity of 30% content of THS-PSA at 55°C gave excellent 1.27×10^{-1} S/cm and the mechanical strength was improved 7 times higher up to the THS-PSA content 15%, as a result, the durability was elevated extensively.

Keywords: poly(vinyl alcohol), poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid, ion exchange membrane, impregnation

1. 서 론

연료전지(Fuel Cell)는 수소와 산소의 반응으로 전기 에너지를 만들고 부산물로 물을 발생시키는 1차 전지이다. 그리고 반응과정 중에 오염물질을 전혀 배출시키지 않기 때문에 대기오염에 의한 지구온난화를 방지할 수 있고 화석연료로 대체가 가능한 새로운 에너지원으로

큰 주목을 받고 있다[1]. 최근에 노트북, 컴퓨터, 스마트폰과 같은 휴대용 전자기기의 개발과 보급이 급격히 확대되고, 휴대전화, PDA 등의 기존 휴대기기 또한 고객의 요구에 의한 변화에 따라 직접화, 다기능화됨에 따라 휴대용 전자기기로의 적용이 용이하고 높은 전류밀도를 나타낼 수 있는 직접메탄올 연료전지(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)에 대한 관심이 급증되고 있다.

[†]교신저자(e-mail: suho@hnu.kr)

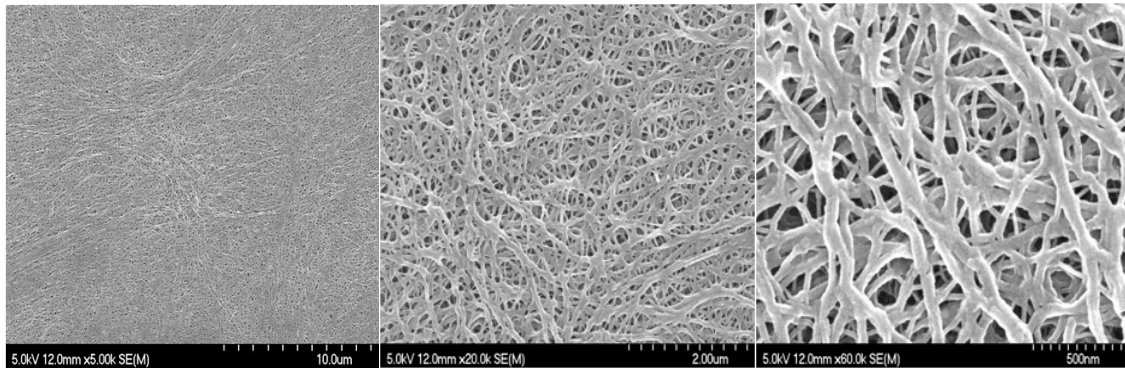


Fig. 1. 다공성 PE막의 표면 사진.

DMFC는 전해질로써 이온 전도성 고분자 막을 사용하는 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)의 일종으로, 이러한 연료전지 시스템의 경우 전해질 막으로 사용되는 수소 이온 교환막(PEM: Proton Exchange Membrane)이 시스템의 일차적인 성능 및 효율을 결정한다[2-4]. 이러한 이온교환막이 처음 상용화된 시기는 1972년 DuPont사에서 극단적인 반응조건하에 장시간의 수명을 나타내는 불소계 이온교환수지막인 Nafion을 발표하여 NaCl 전해용이나 연료전지용의 격막으로 사용되어 왔다[5].

Nafion은 불소계 고분자로서 열적 화학적 안정성이 뛰어나며 수소이온전도도(Hydrogen Ion Conductivity)가 우수하기 때문에 연료로 수소를 사용하는 고분자 전해질 연료전지의 막으로 사용되어 왔다[6]. 하지만, 이 막을 DMFC에 이용할 경우에 메탄올이 연료전지의 음극(anode)에서 전해질에 투과되어 양극(cathode)으로 이동하게 되어 양쪽극의 전위가 감소하며 연료전지의 전압손실이 발생되어 진다. 이를 메탄올의 crossover 현상이라 한다[7,8]. 이러한 문제를 해결하기 위해 Pivovar와 Cussler등은 투과증발 막 분리공정에서 메탄올 저항체로서 잘 알려진 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)을 이용한 전해질 막을 연구하였다.

PVA는 우수한 기계적 물성과 인체적합성으로 인해 생체고분자로서의 응용도가 다양한 물질이며 친수성과 화학적 안정성이 높고 막 제조가 용이하며 grafting, 가교 등과 같이 개질이 용이해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있다[9]. 따라서, 고분자의 화학적 개질 또는 술폰화된 단량체로부터의 고분자 중합 및 술폰화제를 이용한 후처리를 통한 이온기가 도입된 고분자 전해질 막의 개발이 시도되고 있다.

본 연구에서는 막 공정에서 친수성 재료로써 많이 사용되고 친환경적이며, 다른 기체에 대해서는 벽의 역할을 잘 하는 것으로 알려진 폴리비닐알코올을 선택하였다[10,11]. 여기에 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)를 첨가하여 단량체에 존재하는 다수의 hydroxyl과 sulfonic acid group을 이용하여 막의 전기·물리화학적 성능을 향상시키고자 하였다. PVA-silica, polyamide-silica와 같은 organic-inorganic hybrid막의 경우 inorganic material이 organic matrix로 침투함으로써 열처리 과정 중에 빠르고, 심한 축소현상을 일으켜 원하는 구조와는 다른 구조가 형성되는 결과를 나타낸다. 그래서 이러한 현상을 억제하기 위해 가교제로 PSSA_MA를 사용하여 막이 열로부터 안정한 구조를 얻을 수 있게 해주었다. 또한 PSSA_MA의 $-SO_3H$ group의 친수성 성질에 의한 수증기 투과성능 향상을 위해 첨가하였다[12,13].

2. 실험

2.1. 실험 재료

주쇄부를 이루는 고분자(base polymer)는 완전히 가수화된 PVA (>99%, 평균분자량 89,000~98,000 g/mol)와 $-SO_3H$, $-COOH$ 그룹으로 인하여 가교와 친수성기 공여체(donor) 역할을 하는 PSSA-MA (sodium salt, styrene (Sty)-sulfonic acid : maleic acid = 3 : 1, 평균분자량 20,000 g/mol)는 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, USA)에서 그리고 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)는 평균분자량이 202.36으로서 GELEST사로부터 구매하여 정제과정 없이 사용하였다. 사용되어진 다공성 평막은 EXXON Chemical-TONEN

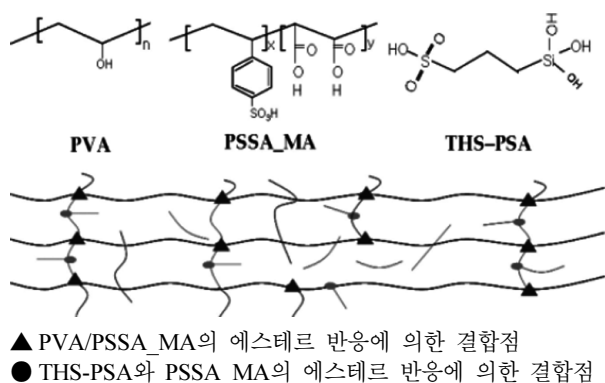


Fig. 2. Postulated chemical structure of PVA/PSSA_MA/THS-PSA membrane.

사의 polyethylene 막을(PE, 기공도 51%, Gurley unit 100~300 sec/100 cc air) 이용하였고, 초순수는 YOU-IN INSTRUMENT의 AquaMAX™를 사용하여 제조된 탈이온된 증류수를 이용하였다. Fig. 1은 Polyethylene (PE)의 표면을 scanning electron microscope (SEM) 으로 관찰한 것이고, SEM 사진에서 보여지는 것과 같이 스펀지 구조의 형태로 되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

2.2. 막의 제조(Membrane Preparation)

완전히 가수화된 폴리비닐알코올은 dimethyl sulf-oxide로 6시간 동안 90°C에서 교반하여 10 wt.%의 용액을 만들었으며, PSSA_MA는 $-SO_3R$ 기가 $-SO_3H$ 또는 $-SO_3Na$ 형태도 존재하므로 완전한 $-SO_3H$ 기 형태로 치환하기 위해서 H_2SO_4 를 당량비로 첨가하였고, 초순수로 상온에 교반하여 10 wt.%의 PSSA_MA 수용액을 제조하였다. 제조된 PVA와 PSSA_Ma 두 용액을 9 : 1의 비율로 충분히 혼합한 후 PVA에 대해 THS-PSA를 무게비로 5%부터 30%까지 5% 간격의 비율로 혼합한 후 PE 다공성 막에 함침시켜 30°C에서 하루 동안 건조한 후 130°C에서 한 시간을 열 가교하여 실험을 진행하였다.

Fig. 2에서는 막의 구조를 모식화하여 나타낸 것으로 PVA와 PSSA-MA, THS-PSA와 PSSA-MA는 모두 에스테르화반응을 통해 결합하게 된다[14].

2.3. FT-IR (Fourier Transform-infrared Spectrometry)

제조된 막들이 갖고 있는 PVA와 PSSA_MA, THS-PSA 막의 작용기의 존재 유무를 확인하기 위해 FT-IR을 이

용하였다. 측정 장치는 S-3000N (Hitachi, Japan)을 사용하였다.

2.4. 함수율(Water Content)

제조된 막의 수분흡수 능력을 조사하기 위해 막을 50°C에서 24시간 동안 증류수에 넣고 유지시킨 후 젖은 막의 무게와 건조된 막의 무게의 변화를 함수율 W 측정하였다. 산술식에 사용된 dry의 첨자는 완전 건조된 상태를 말하고 wet의 첨자는 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$W = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (2)$$

2.5. 접촉각(Contact Angle)

접촉각은 제조된 막의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위한 실험으로써, 실험은 NRL C. A. GONIMETER (Ramehart, Inc., USA)를 이용하여 실험하였다. 막을 일정한 크기로 자른 후 25°C의 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 상온에서 막을 고정된 후 1 μL의 증류수를 막 표면에 떨어뜨림으로써 막이 물방울과 이루는 각을 측정하였다. 각 시료 당 실험오차 범위 내에 있는 결과를 10회 이상 측정하여 평균하였다.

2.6. 탄성률(Elastic Modulus)

막의 기계적 물성을 확인하기 위한 실험이다. 실험은 Llody사의 Universal testing machine (UTM)을 사용하였고, dumbbell형 시편을 만들고 고무 표면의 Jig를 사용하여 100 N의 load cell로 5 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다.

2.7. 수소이온전도도(Hydrogen Ion Conductivity)

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정 장치를 Fig. 3과 같이 제작하였고, 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 담가놓은 후 측정용액인 1 M NaOH 수용액에 24시간 이상 침적시켰다. 실험에 사용할 막을 Fig. 3에 보이는 셀 중앙에 위치시킨 후 양쪽 입구를 통해 1 M NaOH 수용액으로 채워준 뒤 항온수조에서 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)으로 제작하여 사용하였고 주파수 1,000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (Reactance

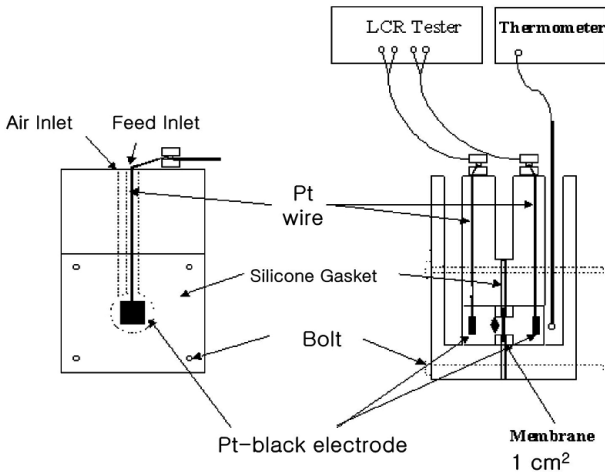


Fig 3. Schematic diagram of ion conductivity measurement apparatus.

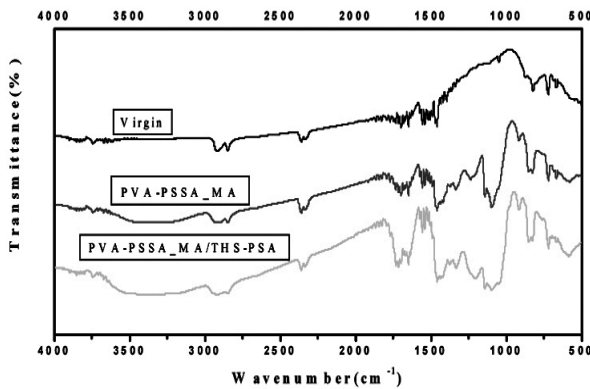


Fig. 4. FT-IR spectra of PVA/PSSA_MA/THS-PSA.

Capacitor Resistor tester, Hioki model 3522)로 전기저항을 측정하였다(R_2). 다음은 막을 꺼낸 후 1 M NaOH 수용액의 저항을 측정하였다(R_1). 막의 전기저항 R은 $R_2 - R_1$ 으로부터 구하였고, 구한 막의 저항 값을 식 (1)을 이용하여 수소이온전도도 K값을 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{1}{R \cdot S} \quad (1)$$

여기에서 K는 이온전도도(S/cm), ρ 는 비저항이며, l 은 전극 사이의 거리(1 cm), R은 막의 전기저항(Ω)이며, S는 막의 유효단면적(cm^2)을 나타낸다.

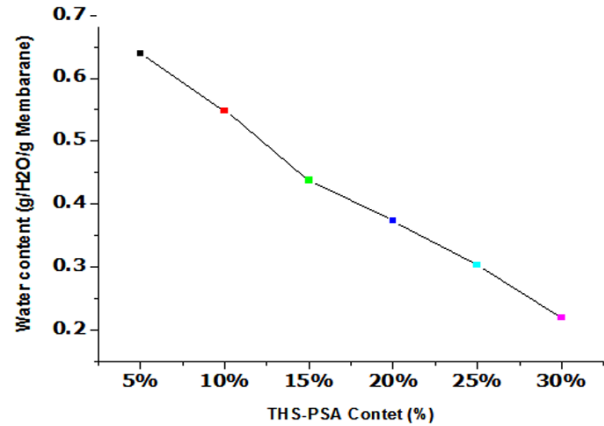


Fig. 5. Swelling of PVA/PSSA_MA/THS-PSA.

3. 결과 및 토의

3.1. FT-IR (Fourier Transform-infrared Spectrometry)

다음의 Fig. 4는 함침된 막의 반응 전/후의 FT-IR 결과를 나타내었다. 일반적인 IR 스펙트럼에서 카르보닐기의 파장은 $1,600 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며 -OH의 특성피크는 $3,200 \sim 3,500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. Fig. 4에 나타난 PVA/PSSA_MA에 대한 FT-IR 스펙트럼을 보면 $1,038 \text{ cm}^{-1}$ 에서 PSSA의 $-SO_3^-$ 의 특성 피크가 잘 나타났으며, $1,234 \text{ cm}^{-1}$ 에서는 PVA의 -OH기와 maleic acid의 -COOH 사이의 가교된 -C-O-C-의 결합 특성 피크가 나타났다. 또한 $1,718 \text{ cm}^{-1}$ 에서는 PSSA_MA의 카르복실 그룹을 확인 할 수 있었으며, $3,500 \text{ cm}^{-1}$ 에서는 -O-H 결합을 확인 할 수 있었다. 또한, THS-PSA를 첨가함에 따라 각 특성피크의 intensity가 sharp하게 증가되어지는 것을 확인할 수 있었으며, $2,968 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H strong & sharp bonding이 나타났고, 특히 $1,096 \text{ cm}^{-1}$ 에서 술폰기($-SO_3$)의 변화가 첨가량에 따라 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

3.2. 함수율(Water Content)

일반적으로 고분자 내의 물의 상태는 free water, freezing water, non-freezing water로 구분 할 수 있다[15]. 물은 고분자에 의해 흡수될 때 물 분자는 고분자사슬의 극성결합과 이온그룹과 우선 결합된다. 그래서 bound water의 양은 고분자의 극성과 이온의 양에 의존한다. Freezing water는 고분자와의 약한 상호작용 때문에 상

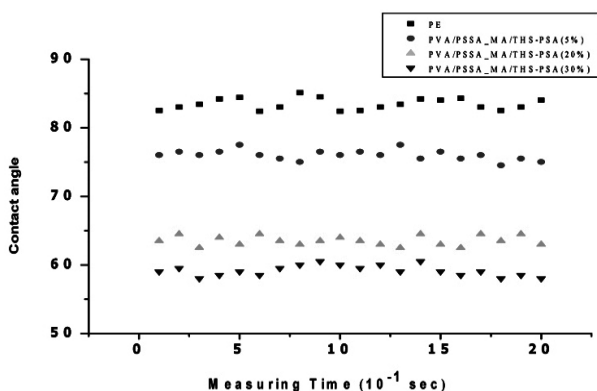


Fig. 6. Contact angle of PVA/PSS_MA/THS-PSA.

Table 1. The Elastic Modulus of PVA/PSSA_MA/THS-PSA

THS-PSA contents (%)	Elastic-Modulus (Mpa)
-	151
5%	415
10%	576
15%	1,027
20%	906
25%	846
30%	283

변이 온도가 0°C보다 낮은 물로 정의 된다[16]. Non-Freezing water는 고분자사슬과 직접 결합하여 가장 안전한 상태이다. Fig. 5의 그래프를 보게 되면 함수율은 0.64~0.22의 범위의 값을 가졌다. THS-PSA의 함량이 증가함에 따라 5%에서는 0.6, 15%는 0.44이고 30%에서는 0.22로 점차 THS-PSA가 높아짐에 따라 함수율은 점차 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.3. 접촉각(Contact Angle)

PVA/PSSA_MA막의 THS-PSA 함량에 따른 접촉각을 Fig. 6에 나타내었다. THS-PSA의 함량이 증가할수록 막 표면의 소수성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 THS-PSA내의 Si기와 에스테르 반응에 따른 것으로 사료된다. THS-PSA의 함량이 증가함에 따라 초기의 83°으로부터 56.5°로 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이로부터 막을 통한 메탄올 등의 crossover 현상을 억제할 수 있으리라 예상된다.

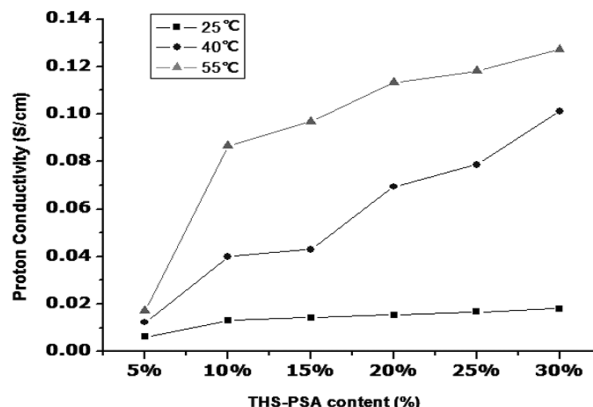


Fig. 7. Proton conductivity of PVA/PSS_MA/THS-PSA.

3.4. 탄성률(Elastic Modulus)

다음의 Table 1은 PVA/PSSA_MA/THS-PSA막의 탄성률을 측정된 결과를 나타내고 있다. 함침되지 않은 PE막의 modulus는 151.3 Mpa이며, THS-PSA의 함량이 5%에서 15%까지는 점차 증가하여 1027 Mpa의 탄성률 값이 나왔다. 그러나 THS-PSA의 함량이 20%부터는 점차 감소하여 THS-PSA 함량이 30%에서는 최종적으로 283.5 Mpa의 결과 값을 얻을 수 있었다. 이는 함량이 5~15%까지는 THS-PSA와 PSSA-MA와의 반응으로 인하여 막의 강도가 처음 값보다 6배 이상 향상되었으나, 이후부터 반응의 진척도가 지나치면서 막이 brittle해지는 경향을 나타내기 시작하면서 함량이 30%에서는 지나치게 brittle해지는 경향을 보이고 있다고 사료되어진다. 이 결과를 통하여 THS-PSA의 함량은 15 및 20%가 최적이라고 할 수 있어 THS-PSA의 첨가를 통하여 내구성을 크게 향상됨을 알 수 있었다.

3.5. 수소이온전도도(Hydrogen Ion Conductivity)

제조된 막의 수소이온전도도는 1 M NaOH를 전해질 용액으로 측정하였으며, Fig. 7에 측정 온도 25, 40, 55°C에서 PVA/PSSA_MA막의 수소이온전도도를 THS-PSA 함량에 따라 나타내었다. THS-PSA의 함량이 증가할수록 수소이온전도도가 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 5%일 때 6.16×10^{-3} S/cm의 값은, 15%일 때는 1.42×10^{-2} S/cm로 증가하였고 30%에서는 1.81×10^{-2} S/cm로 증가함을 볼 수 있었다. 또한 온도가 증가할수록 수소이온전도도가 증가하는 경향을 보여주고 있는데 40°C에서 THS-PSA 30%일 때에 8.92×10^{-2} S/cm을 나타내고 있고, 또한 55°C에서 30%일 때는 1.27×10^{-1} S/cm

의 높은 수소이온전도도의 증가를 나타내고 있다. 이는 THS-PSA의 첨가에 따른 것으로 사료된다.

4. 결 론

연료전지에 적용하기 위한 고분자 전해질 막을 제조하기 위하여 PVA에 가교제로 PSSA_MA를 사용하였고, PVA에 대한 THS-PSA를 5%에서 30%까지 각각 첨가 및 제조하였다. 그리고 기공도가 50%인 PE 다공성 막에 함침을 통해 막을 제조하여 전기·물리/화학적 특성에 관한 실험을 수행하였다. PE막에 함침시키는 이유는 PSSA_MA와 PVA/THS-PSA를 PE막 없이 캐스팅했을 시 막이 brittle 해져서 막 제조가 어렵다. 하지만 PE막에 캐스팅을 하게 되면 PE막 자체에 있는 포화 속으로 제조한 용액이 들어가게 되어 막의 brittle해지는 것을 막을 수 있다. FT-IR 측정결과 PVA의 -OH피크와 PSSA_MA의 특성피크인 $-SO_3^-$ 의 특성피크를 확인하였으며 $1,096\text{ cm}^{-1}$ 에서 술폰기($-SO_3^-$)의 변화가 크게 나타남을 확인하였다. 특히 $1,700\text{ cm}^{-1}$ 에서 $C=O$ ($O-R$)₂와 $1,206\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O (ester group) 피크에서 PVA와 PSSA_MA 그리고 THS-PSA의 에스테르화반응(esterification)에 의한 결합을 이루고 있음을 확인하였다. 함수율은 THS-PSA가 증가함에 따라 0.64에서 0.22로 점차 감소되었다. 이는 에스테르 반응에 의한 막을 통한 물 분자의 이동을 제한하고 자유체적의 감소로 인해 갖는 높은 치수안정성을 확인하였다. 접촉각은 THS-PSA가 증가함에 따라 87° 에서 56° 로 PE막에 함침된 막에서의 친수성을 확인하였다. Modulus 측정결과 THS-PSA가 15%까지는 기계적강도가 최대 85.3%로 향상되어 내구성 향상을 확인할 수 있었다. 수소이온전도도는 측정된 결과 55°C 에서 THS-PSA 30%가 $1.27 \times 10^{-1}\text{ S/cm}$ 의 높은 수소이온전도도의 증가를 나타내었다.

감 사

본 논문은 2011년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel cell systems

Explained", 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd., Vol. 93, p. 285 (2003).

2. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cell", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
3. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC", *J. Power Sources*, **106**, 206 (2002).
4. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of Membrane Materials for Direct Methanol Fuel Cell", *Membrane Journal*, **10**, 103 (2000).
5. M. P. Hogarth and G. A. Hard, "Direct Methanol Fuel Cell", *Platinum Met. Rev.*, **40**(4), 150 (1996).
6. V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", *J. Membr. Sci.*, **232**, 31 (2004).
7. J. Lin, H. Wang, S. Cheng, and K. Chan, "Nafion-polyfurfuryl alcohol nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **246**, 95 (2005).
8. Z. Q. Ma, P. Cheng, and T. S. Zhao, "A Palladium-alloy deposited Nafion membrane for direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **215**, 327 (2005).
9. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee, and C. N. Jeong, "Properties of electro-responsive poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus", *J. App. Polym. Sci.*, **73**, 1675 (1999).
10. H. I. Cho, M. Y. Seo, D. H. Kim, I. C. Pack, S. Y. Nam, and J. W. Seo, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture Using PVA/PSSA_MA Ion Exchange Membrane", *Membrane Journal*, **16**(3), 203 (2006).
11. Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, and H. Hongfei, "The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of poly-NIPPA and hydrophilic polymers", *Radiation*

- Physics and Chemistry*, **58**, 397 (2000).
12. R. Guo, C. Hu, F. Pan, H. Wu, and Z. Jiang, "PVA-GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution", *J. Membr. Sci.*, **281**, 454 (2006).
 13. T. I. Yun, M. Y. Seo, H. I. Cho, S. Y. Ha, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, "Performance Investigating of water Vapor Permeation using PVA/PSSA_MA Membranes", *Membrane Journal*, **16(2)**, 153 (2006).
 14. L. Ketan, Vora A, G. Buckton, and D. Claphamb, "The use of dynamic vapour sorption and near infra-red spectroscopy (DVS-NIR) to study the crystal transitions of theophylline and the report of a new solid-state transition", *J. Pharm. Sci.*, **22**, 97 (2004).
 15. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry, *Textile Res. J.*, **51**, 607 (1981).
 16. A. Higuchi and T. Iijima, "DSC investigation of the states of water in poly(vinyl alcohol) membranes", *Polymer*, **26**, 1207 (1985).