

졸-겔법에 의한 PTMSP-Silica 복합막의 기체 투과 특성

윤성현·이현경[†]

상명대학교 공업화학과

(2014년 12월 12일 접수, 2014년 12월 29일 수정, 2014년 12월 29일 채택)

Gas Permeation Characteristics of PTMSP-Silica Composite Membranes Using Sol-Gel Process

Sung-Hyon Yoon and Hyun-Kyung Lee[†]

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

(Received December 12, 2014, Revised December 29, 2014, Accepted December 29, 2014)

요약: PTMSP[Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]에 TEOS (tetraethoxysilane), TMOS (tetramethoxysilane), MTMOS (methyltrimethoxysilane), 그리고 PTMOS (phenyltrimethoxysilane)의 함량을 0, 15, 20, 30 wt%로 달리하여 졸-겔법을 이용하여 PTMSP-silica 복합막을 제조하였다. PTMSP-silica 복합막의 알콕시실란 함량에 따른 H₂, N₂의 기체투과도와 N₂에 대한 H₂의 이상 선택도를 조사하였다. H₂와 N₂의 투과도는 알콕시실란 함량이 0~20 wt% 범위에서는 증가하다가 알콕시실란 함량이 20~30 wt% 범위에서는 감소하였다. N₂에 대한 H₂의 이상 선택도는 TEOS와 PTMOS의 함량이 0~15 wt% 범위에서는 감소하였으며, 15~30 wt% 범위에서는 다시 증가하였다. Robeson upper bound와 비교할 때, PTMSP-silica 복합막은 TEOS 함량이 30 wt%, MTMOS 함량이 20 wt% 그리고 PTMOS 함량이 30 wt%에서 투과도와 이상 선택도가 동시에 향상된 것으로 나타났다.

Abstract: PTMSP-silica composite membranes were prepared by addition of 0, 15, 20, and 30 wt% TEOS (tetraethoxysilane), TMOS (tetramethoxysilane), MTMOS (methyltrimethoxysilane), and PTMOS (phenyltrimethoxysilane) contents to PTMSP using sol-gel process. The gas permeability of the composite membranes for H₂, N₂ and ideal selectivity for H₂ over N₂ were investigated as a function of alkoxy silane content. The permeabilities for H₂ and N₂ increased in the range of alkoxy silane contents 0~20 wt%, however decrease the range of 20~30 wt%. The ideal selectivities for H₂ over N₂ decreased in the range of TEOS and PTMOS contents 0~15 wt%, but increased in the range of 15~30 wt%. When compared to the upper bound of Robeson, PTMSP-silica composite membranes with TEOS content of 30 wt%, MTMOS content of 20 wt% and PTMOS content of 30 wt% turned out to be a simultaneous improvement in ideal selectivity and permeability.

Keywords: PTMSP, silica, permeability, composite membrane, ideal selectivity

1. 서론

수소는 현재 인류가 당면하고 있는 환경문제 및 화석 연료의 고갈을 예상할 때 궁극적인 미래의 대체에너지 원료로 생각되고 있다. 화석연료의 사용은 NO_x, SO_x, 분진 등과 같은 대기오염물을 배출하여 환경을 오염시키고 있을 뿐만 아니라 이산화탄소의 배출 증가로 지구

온난화를 가속시키고 있다. 이에 비하여 수소는 다음과 같은 장점을 가지고 있어 미래의 에너지로 가장 적합한 것으로 판단되고 있다. 첫째, 수소는 연료로 사용할 경우에 연소 시 극소량의 NO_x 발생을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않으며, 직접 연소에 의한 연료로서 또는 연료전지 등의 연료로서 사용이 간편하다. 둘째, 수소는 고압가스나 액체 형태로 수송이 용이하며, 다양한 형태로 저장이 용이하다. 셋째, 수소는 무한정인 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 재순환이 가능하다. 넷

[†]Corresponding author(e-mail: hklee@smu.ac.kr)

재, 수소는 산업용 소재로부터 자동차, 연료전지 등 현재의 거의 모든 분야에 이용될 수 있다.

혼합기체들로부터 수소를 분리하는 방법으로는 크게 심냉법, 흡착법, 분리막법 등이 있다. 최근 분리막 기술은 짧은 역사에도 불구하고 경제성이나 효율성 측면에서 무한한 발전 가능성이 있어 상당한 관심을 받고 있다. 고분자 분리막을 이용한 막분리 공정은 상변화가 없고 에너지 소모가 적은 장점 때문에 공업용수 처리, 폐수 재활용 등의 수처리 분야, 식품공업의 분리농축, 화학공업의 분리, 정제, 산소분화 등의 기체분리에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다. 고분자막 중에서도 기체 분리막으로 널리 이용되는 폴리이미드계 막은 질소에 대한 수소 선택도가 우수한 것으로 보고되었으나 투과도가 낮다는 단점이 있다[1-3]. 반면에 poly[1-trimethylsilyl-1-propyne](PTMSP)를 포함하는 고분자 막의 경우 수소에 대한 투과도는 높지만 낮은 선택도를 나타내고 있다[4-5]. 이처럼 고분자막의 투과도와 선택도는 양립관계(trade-off-relationship)를 보이기 때문에 고유량과 고순도의 기체를 얻는데 한계가 있다는 단점을 가지고 있다. 따라서 높은 투과유량과 함께 일정수준 이상의 선택도가 절실히 요구된다. 이에 반해 무기막은 열적, 화학적 그리고 기계적 안정성이 좋으며, 수명이 길고, 세척과 재생이 용이하며, 미생물에 의한 손상이 없는 큰 장점이 있기 때문에 폐수처리, 식품가공, 석유화학 분리공정 등의 목적으로 연구가 이루어져 왔으며[6-7], 또한 기체분리를 위한 연구도 활발히 이루어지고 있어서 silica막이나 개질된 silica막 등은 수소에 대한 높은 선택도를 갖는다[8-11]. 한편 기체의 투과도와 선택도를 동시에 개선하기 위한 유기-무기 복합막 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 유기-무기 복합막은 silicon, PTMSP 고분자에 zeolite나 silica등의 입자를 첨가시키는 방법으로 제조하는데 수소, 질소 등의 작은 기체의 투과선택도가 증가하는 것으로 나타났다[12-15]. 또는 졸-겔 방법에 의해 제조하는 방법[16-24]으로 polyimide-silica[16-17,24], poly(amide-imide)-TiO₂[19], PTMSP-silica[20], PEBAx-silica[22] 복합막에서 기체의 투과도와 선택도가 개선되었다. 졸-겔 방법에 의해 제조된 유기-무기 복합막의 경우는 앞서 고분자에 무기입자를 넣어 제조하는 방법보다 고분자 내에서 입자들의 응집이 일어나거나 고분자와 무기입자 간의 계면 등에서 결합이 생기는 문제[25]를 상당부분 개선시키는 효과가 있다. 졸-겔 방법은 고분자 내에 나노크기의 입자 생성이

가능한데 고분자 내에 생성되는 무기 입자의 크기는 반응온도, 용매, 물과 알콕사이드의 비율[18], 촉매의 종류와 농도, 알콕사이드 전구체의 종류[17,20-21] 및 pH 등에 의해서 영향을 받는다[26].

본 연구에서는 졸-겔 방법에 의한 유기-무기 복합막으로 PTMSP와 silica 복합막을 선택하였다. PTMSP는 공기 안정도와 열적 안정도가 양호하고 높은 free-volume을 가지므로 수소에 대한 투과도가 우수하나, 선택도가 낮고, 장시간 사용 시 투과도의 감소를 나타내는 단점을 가지고 있다[4-5,27]. 이러한 단점을 개선시켜서 기계적, 열적 안정성을 증가시키고 선택도를 증가시키고자 PTMSP에 TEOS (tetraethoxysilane), TMOS (tetramethoxysilane), PTMOS (phenyltrimethoxysilane), MTMOS (methyltrimethoxysilane) 등의 다양한 알콕시실란을 이용하여 졸-겔 방법에 의해 PTMSP-silica 복합막을 제조하고 알콕시실란의 함량 변화에 따른 PTMSP-silica 복합막의 수소와 질소에 대한 투과 특성을 알아보았다.

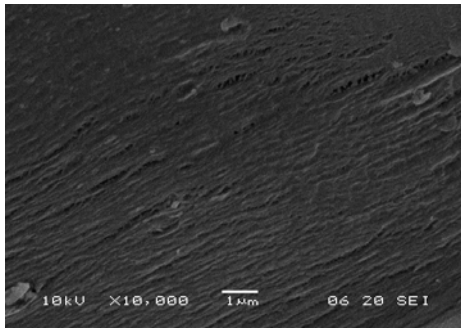
2. 실험

2.1. 시약

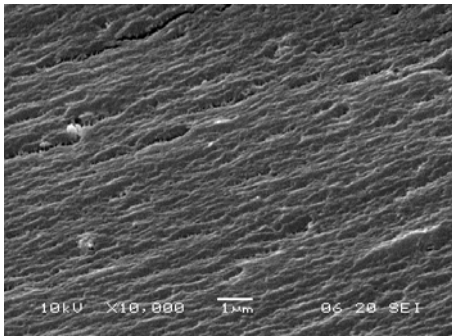
PTMSP는 Gelest계의 Lot:51-7401을 사용하였고 PTMSP-silica 합성에 사용된TEOS는 순도 99.999%, TMOS는 순도 99+%, PTMOS는 순도 97%, MTMOS는 순도 98%을 Aldrich제로 사용하였다. 용매로 사용된 THF (tetrahydrofuran), toluene, methanol, hydrochloric acid 은 Aldrich제의 HPLC급을 사용하였다. 물은 2차 증류한 후 초순수장치를 통과시켜 사용하였다. 기체투과실험에 사용되어진 H₂, N₂는 순도 99.9999%인 국산 (주)대성가스 제품을 사용하였다.

2.2. PTMSP-silica 합성 및 PTMSP-silica 복합막 제조

PTMSP-silica 합성은 졸-겔법에 의하여 제조하였다[26]. PTMSP를 THF에 용해시켜 2 wt% PTMSP 용액이 되도록 하였다. 여기에 고분자 무게를 기준으로 TEOS를 15, 30 wt%를 가하고, 물과 TEOS의 몰비가 4:1이 유지되도록 0.15M HCl 수용액을 가하였다. 혼합용액을 60°C에서 7시간 동안 격렬하게 교반하여 얻어지는 생성물을 methanol로 침적하고 여과하였다. 얻어진 합성물을 60°C의 진공오븐에서 24시간 건조시켜 시료로 사용하였다. TMOS, MTMOS, PTMOS에 대해서



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs of cross-section of (a) PTMSP (b) PTMSP-silica membrane at TEOS content of 15 wt%.

도 위와 같은 방법으로 제조하였다. 제조된 PTMSP-silica 복합물을 3 wt% 톨루엔에 용해시킨 다음 유리판에 캐스팅한 후 60°C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 PTMSP-silica 복합막을 제조하였다.

2.3. 기체투과 실험

기체투과도는 국산 비에스캡(주)의 기체투과분석기 GPA 2001을 사용하여 측정하였다. 투과실험에 사용된 H₂, N₂는 순도 99.9999%인 국산 대성가스(주)를 사용하였다. 유입된 기체가 투과하는 막의 면적은 14.7 cm²이고, 지름은 4.9 cm이다. 기체투과 실험은 122.5 kPa, 30°C 조건에서 행하였고, PTMSP 막과 각각의 PTMSP-silica 복합막의 두께는 대략 80~120 µm이었다. 이상 선택도 α_{i/j}는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \tag{1}$$

여기에서 P_i 와 P_j는 각각 기체 i와 기체 j의 투과도 값이다.

2.4. 분석 및 측정

PTMSP-silica 복합막의 단면 관찰은 일본 Hitachi사 Model S4200 SEM을 사용하였는데 시료들은 액체질소로 fracturing시켜 단면을 얻은 후 1.2 kV와 8~10 mA에서 3분 동안 금 코팅하여 배율 1.0 × 10⁴배로 관찰하였다. PTMSP의 수평균 분자량(\bar{M}_n)과 중량평균 분자량(\bar{M}_w)은 미국 Water사 Model 440 GPC에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PTMSP-silica 복합막의 특성

Fig. 1은 PTMSP 단일막과 PTMSP-silica 복합막의 단면에 대한 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보면 PTMSP는 SEM 사진에서 보는 바와 같이 비다공성 균질 치밀한 단면구조로 되어있음을 알 수 있다. 반면에 PTMSP에 silica가 도입된 PTMSP-silica 복합막의 SEM 사진은 PTMSP와 silica의 계면에 빈 공간이 생기면서 PTMSP 단일막의 치밀한 구조에서 복합막은 느슨한 구조로 변형되었음을 알 수 있다. PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)을 GPC에 의해 측정한 결과 PTMSP의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 420,000~580,000, 870,000~980,000이었으며 분산도는 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.90이었다.

3.2. PTMSP-silica 복합막의 기체투과도

Figs. 2~5는 PTMSP-silica 복합막에서 알콕시실란의 종류와 함량에 따른 H₂와 N₂에 대한 투과도 경향을 도시하였다. TEOS의 함량 30 wt%의 N₂에 대한 투과도를 제외하면 모든 PTMSP-silica 복합막의 투과도는 알콕시실란의 종류에 무관하게 PTMSP 단일막에 비해 증가하였다. 이것은 PTMSP와 같이 자유부피가 큰 고분자 내에 silica가 도입되면 메소세공(mesopore)이 증가하고 Knudsen transport 메커니즘이 일어나기에 충분한 자유부피가 만들어졌기 때문인 것으로 판단된다[15]. 한편 silica 함량에 따른 투과도 경향을 보면 PTMOS의 함량 20 wt%의 H₂에 대한 투과도를 제외하면, silica의 함량 15 wt%에서 투과도는 가장 높게 나타나고 있으며 15~30 wt%까지 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 자유부피가 큰 PTMSP에 silica의 함량이 15 wt%가 도입된 경우에는 복합막 내에 메소세공의 증가로 투과도가 증가하였지만 silica 함량이 15 wt% 이상으로 많아지면서 막 내의 tortuosity도 함께 증가하게 되어

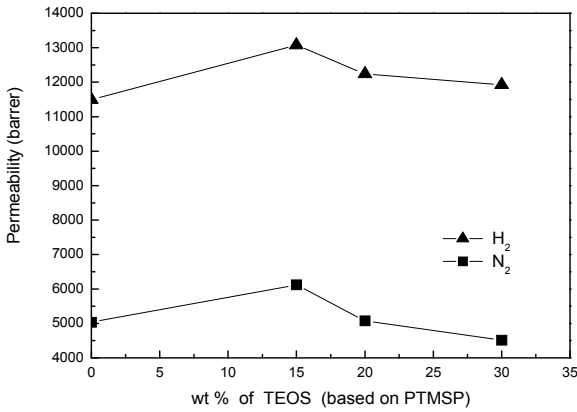


Fig. 2. Permeability of PTMSP-silica composite membrane as a function of TEOS contents.

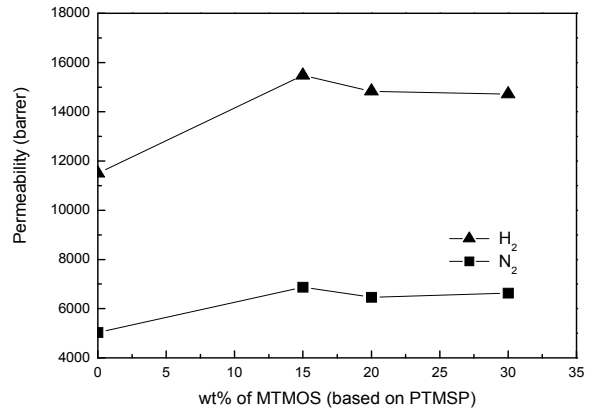


Fig. 4. Permeability of PTMSP-silica composite membrane as a function of MTMOS contents.

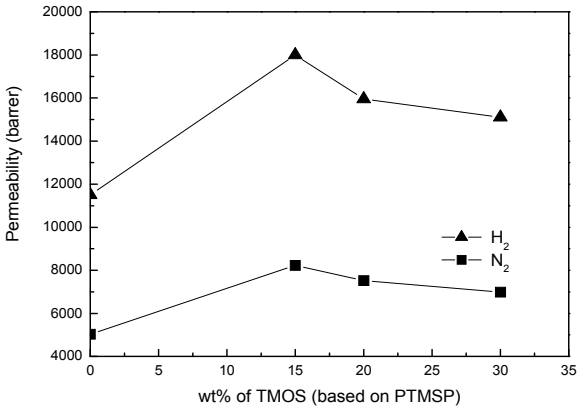


Fig. 3. Permeability of PTMSP-silica composite membrane as a function of TMOS contents.

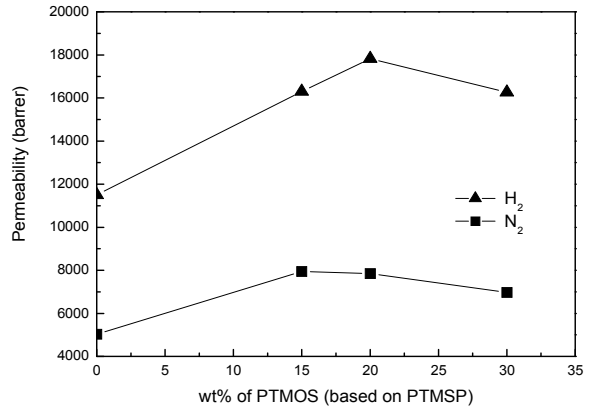


Fig. 5. Permeability of PTMSP-silica composite membrane as a function of PTMOS contents.

기체의 투과를 방해하는 것으로 생각된다. 고분자 내의 무기물 입자의 도입에 따른 기체투과성질은 Maxwell model을 따른다[29-30]. Maxwell model에 의한 기체의 투과도는 다음과 같다.

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

여기에서 P_p 는 고분자의 투과도이고, ϕ_f 는 충전제의 volume fraction이다. 식 (2)로부터 복합막 내 기체투과도 P 는 고분자 내로 무기 입자가 도입되면서 고분자의 구조를 변화시켜 기체의 투과도가 감소하게 된다 [30-31].

3.3. PTMSP-silica 복합막의 기체투과도에 따른 선택도

Figs. 6~9는 Robeson upper bound를 도시하고 PTMSP-silica 복합막의 H₂의 투과도에 대한 H₂/N₂ 이상 선택도와 비교하였다. Fig. 6에서 보면 PTMSP 단일막에 비하여 TEOS의 함량 15 wt%까지 투과도는 증가하지만 이상 선택도는 감소하였다. 하지만 TEOS의 함량 15~30 wt% 범위에서는 투과도가 서서히 감소하는 반면에 이상선택도는 증가하고 있다. 특히 TEOS의 함량 30 wt%에서는 투과도와 이상 선택도가 각각 11,500 barrer, 2.64로 PTMSP 단일막의 11,000 barrer, 2.29보다 증가하여 upper bound의 위쪽에 나타나고 있다. Fig. 7에서 보면 전체적으로 TMOS가 첨가되면서 투과도는 TEOS보다 증가하였으나 이상 선택도는 다소 감소하였다. 다만 TMOS 함량 15 wt%의 경우 투과도가 큰 폭으로 증가하여 투과도와 이상 선택도가 18,000 barrer,

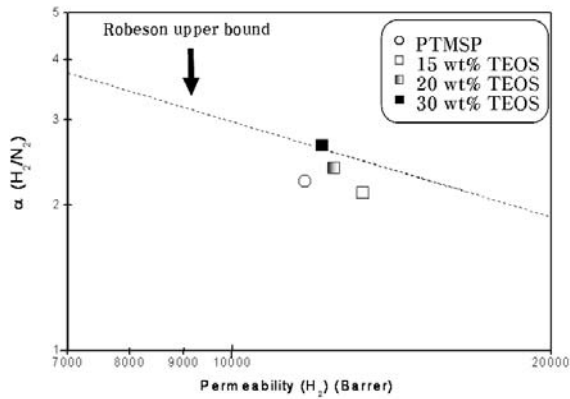


Fig. 6. Ideal selectivity vs H₂ permeability in PTMSP-silica composite membrane as a function of TEOS contents.

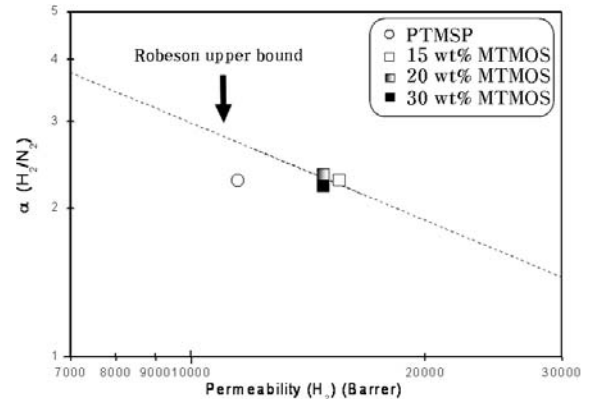


Fig. 8. Ideal selectivity vs H₂ permeability in PTMSP-silica composite membrane as a function of MTMOS contents.

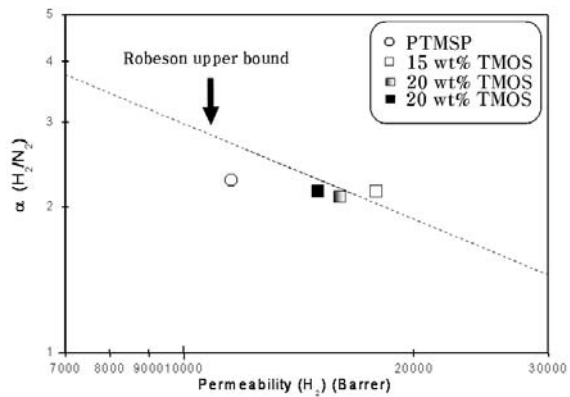


Fig. 7. Ideal selectivity vs H₂ permeability in PTMSP-silica composite membrane as a function of TMOS contents.

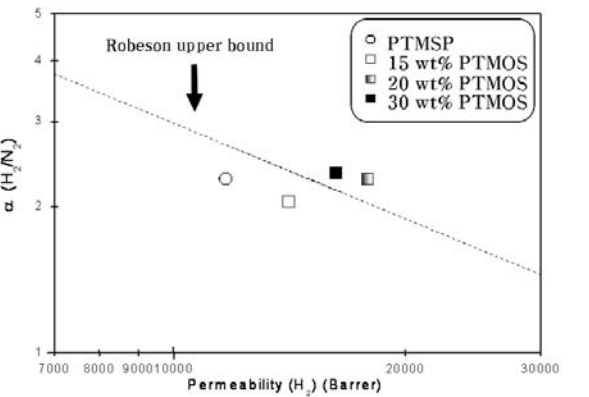


Fig. 9. Ideal selectivity vs H₂ permeability in PTMSP-silica composite membrane as a function of PTMOS contents.

2.19로 upper bound의 위쪽에 나타나고 있다. Fig. 8의 MTMOS의 경우에 PTMSP 단일막에 비하여 투과도는 증가하지만 MTMOS의 함량 변화에 따른 투과도 차이는 크지 않았으며 이상 선택도는 거의 변화를 보이지 않고 있다. MTMOS의 함량 15~20 wt% 범위에서는 이상 선택도와 투과도는 각각 15,500 barrer, 2.29와 15,000 barrer, 2.31로 증가하면서 upper bound의 위쪽에 나타나고 있다. PTMOS에서는 PTMOS의 함량이 증가하면서 복합막의 투과도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편 PTMOS의 함량 20~30 wt% 범위에서는 이상 선택도와 투과도가 각각 18,000 barrer, 2.27와 16,500 barrer, 2.33으로 증가하면서 upper bound의 위쪽에 나타나고 있다. Robeson upper bound의 위쪽에 분포하는 막은 선택도에 따른 기체의 투과도가 우수한 막이라 할 수 있다[33]. 따라서 본 연구에서는 TEOS 함량 30 wt%, TMOS 함량 15 wt%, MTMOS의 함량

15~20 wt% 그리고 PTMOS의 함량 20~30 wt%의 경우 Robeson upper bound의 위쪽에 분포하고 있어 H₂와 N₂의 분리막으로 향상된 성능을 보임을 알 수 있다. 특히 TEOS 함량 30 wt%, MTMOS의 함량 20 wt% 그리고 PTMOS의 함량 30 wt%의 경우 투과도과 이상 선택도가 동시에 향상되고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

PTMSP에 TEOS, TMOS, MTMOS, PTMOS 등의 알콕시실란의 종류를 달리하여 졸-겔법을 이용하여 PTMSP-silica 복합막을 제조할 수 있다. PTMSP-silica 복합막의 구조는 SEM 관찰 결과 PTMSP와 silica의 계면에 빈 공간이 생기면서 PTMSP 단일막의 치밀한 구조에서 느슨한 구조로 변형되었음을 확인하였다. PTMSP-silica 복합막에서 알콕시실란의 종류와 함량에 따른 H₂와 N₂

에 대한 투과도 측정 결과 복합막의 투과도는 알콕시실란의 종류에 무관하게 PTMSP 단일막에 비해 대체로 증가하였는데, 이것은 복합막 내의 PTMSP 고분자와 silica 입자 사이에 메소세공(mesopore)이 증가하면서 Knudsen transport이 일어나기에 충분한 자유부피가 만들어졌기 때문인 것으로 생각된다. 한편 silica 함량 변화에 따른 투과도는 silica의 함량 15 wt%까지 증가하다가 15~30 wt%까지 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. Robeson upper bound를 도시하고 PTMSP-silica 복합막의 H₂의 투과도에 대한 H₂/N₂ 이상 선택도와 비교한 결과 TEOS 함량 30 wt%, TMOS 함량 15 wt%, MTMOS의 함량 15~20 wt% 그리고 PTMOS의 함량 20~30 wt%의 경우 Robeson upper bound의 위쪽에 분포하고 있으며, TEOS 함량 30 wt%, MTMOS의 함량 20 wt% 그리고 PTMOS의 함량 30 wt%의 경우 투과도와 이상 선택도가 동시에 향상되었음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2012학년도 상명대학교 교내연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. G. Polotskaya, M. Goikhman, I. Podeshvo, V. Kudryavtsev, Z. Pientka, L. Brozova, and M. Bleha, "Gas transport properties of polybenzoxazinoneimides and their prepolymers", *Polym. J.*, **46**, 3730 (2005).
2. M. E. Rezac and B. Schoberl, "Transport and thermal properties of poly(ether imide)/acetylene-terminated monomer blends", *J. Membr. Sci.*, **156**, 211 (1999).
3. K. Tanaka, M. N. Islam, M. Kido, H. Kita, and K.-I. Okamoto, "Gas permeation and separation properties of sulfonated polyimide membranes", *Polym. J.*, **47**, 4370 (2006).
4. K. Nagai, A. Higuchi, and T. Nakagawa, "Gas permeability and stability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne-co-1-phenyl-1-propyne) membranes", *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*, **33**, 289 (1995).
5. T. Masuda and E. Isobe, "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).
6. E. O. Kim, "Appilcation of ceramic membrane", *Membrane Journal*, **3**, 1 (1993).
7. H. Y. Ha, S. W. Nam, and S. A. Hong, "Fabrication and application of inorganic membrane", *Membrane Journal*, **9**, 63 (1999).
8. H. Takaba, K. Mizukami, M. Kubo, A. Fahmi, and A. Miyamoto, "Permeation dynamics of small molecules through silica membranes: Molecular dynamics study", *AIChE. J.*, **44**, 1335 (1998).
9. A. K. Prabhu and S. T. Oyama, "Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases", *J. Membr. Sci.*, **176**, 233 (2000).
10. G. Xomeritakis, S. Naik, C. M. Braunbarth, and C. J. Cornelius, "Organic-templated silica membranes I. Gas and vapor transport properties", *J. Membr. Sci.*, **215**, 225 (2003).
11. H. B. Park, C. H. Jung, Y. K. Kim, S. Y. Nam, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imide siloxane): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases", *J. Membr. Sci.*, **235**, 87 (2004).
12. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membrane in gas separation", *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
13. Y. E. Jeong and S. L. Hong, "Gas Permeation Properties of LDH-Filled PTMSP Composite Membranes", *Membrane Journal*, **22**, 309(2012).
14. P. Winberg, K. Desitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. F. J. Vankelecom, and F. H. J. Maurer, "Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposites", *Macromolecules*, **38**, 3776 (2005).
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. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane : gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
 17. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **202**, 97 (2002).
 18. H. B. Park, J. K. Kim, S. Y. Nam, and Y. M. Lee, "Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties", *J. Membr. Sci.*, **220**, 59 (2003).
 19. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, "Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: fabrication and characterization", *J. Membr. Sci.*, **135**, 65 (1997).
 20. 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).
 21. G. Philipp and H. Schmidt, "New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti- alkoxides by the sol-gel process", *J. Non-Crystalline Solids*, **63**, 283 (1984).
 22. J. H. Kim and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
 23. S. H. Zhong, C. F. Li, Q. Li, and X. F. Xiao, "Supported mesoporous SiO₂ membrane synthesized by sol-gel template technology", *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 17 (2003).
 24. S. H. Zhong, C. F. Li, and X. F. Xiao, "Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports", *J. Membr. Sci.*, **199**, 53 (2002).
 25. M. Adachi, Y. Suzuki, N. Kashiwagi, T. Isobe, and M. Senna, "Preparation and properties of polymer microspheres dispersed in a silica gel film", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 617 (1998).
 26. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, San Diego (Chapter 3) (1990).
 27. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, "Polymerization of 1-(trimethylsilyl)-1-propyne by halies of niobium(V) and tantalum(V) and polymer properties", *Macromolecules*, **18**, 841 (1985).
 28. Y. S. Kang, E. M. Shin, B. S. Jung, and J. J. Kim, "Composite membranes of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(dimethylsiloxane) and their pervaporation properties for ethanol-ater mixture", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 317 (1994).
 29. C. Maxwell, "Treatise on Electricity and Magnetism", Oxford University Press, London (1873).
 30. R. M. Barrer, "Diffusion and permeation in heterogeneous media, in: J. Crank, G. S. Park (Eds.), Diffusion in Polymer", Academic Press, New York (1968).
 31. M. Knudsen, "The law of the molecular flow and viscosity of gases moving through tubes", *Ann. Phys.*, **28**, 75 (1909).
 32. D. W. Lee and S. T. Oyama, "Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane", *J. Membr. Sci.*, **210**, 291 (2002).
 33. L. M. Robeson, "Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).