

지환족 다이안하이드라이드를 포함하는 용해성 폴리이미드의 기체투과특성

김 은 희*** · 박 채 영* · 김 정 훈***,†

*한국화학연구원 환경자원공정연구센터 자원분리회수그룹, **과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물학과
(2014년 2월 18일 접수, 2014년 3월 1일 수정, 2014년 3월 18일 채택)

Gas Transport Properties of Soluble Polyimides Containing Alicyclic Dianhydride

Eun Hee Kim***, Chae Young Park*, and Jeong-Hoon Kim***,†

*Resources Separation & Recovery Research Group (RSRRG), Environmental Resources and Process Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

**Green Chemistry and Environmental Biotechnology, University of Science and Technology, Daejeon 305-333, Korea

(Received February 18, 2014, Revised March 1, 2014, Accepted March 18, 2014)

요 약: 본 연구에서는 용해성 폴리이미드 합성을 위해 지환족(alicyclic) dianhydride 단량체인 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA)와 diamine으로는 4,4'-diaminodiphenylether (ODA), 1,4-phenylenediamine (*p*-PDA)를 사용하여 두 가지 폴리이미드를 제조한 후 그 특성을 고찰하고 기체투과특성을 알아보았다. 제조된 폴리이미드는 FT-IR을 통해 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였고 DSC를 통하여 열적 안정성을 알아보았다. 제조된 폴리이미드막의 CH₄와 CO₂에 대한 기체투과계수(P)와 이상 선택도는 time-lag 장비로 측정하였다. 그 결과, DOCDA-ODA, DOCDA-*p*-PDA의 경우 CO₂의 투과도는 각각 6.10, 0.74 barrer로 나타났고 CO₂/CH₄의 선택도는 67.03, 46.25의 결과를 나타내었다. 두 가지 폴리이미드 중 DOCDA-ODA의 경우 폴리이미드 재료의 특성인 우수한 투과도 및 선택도로 새로운 기체분리막으로서의 이용가능성을 나타내었다.

Abstract: In this work, soluble polyimides were synthesized and characterized from 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA) and two diamines such as 4,4'-diaminodiphenylether (ODA), 1,4-phenylenediamine (*p*-PDA). Their thermal properties were analyzed with differential scanning calorimeter (DSC). The gas permeability coefficients (*P*) and ideal selectivity for CH₄ and CO₂ of the prepared polyimide membranes were measured with a time-lag apparatus. DOCDA-ODA, DOCDA-*p*-PDA showed good permeability and selectivity; the permeabilities of CO₂ was 6.10, 0.74 barrers and the selectivity of CO₂/CH₄ were 67.03, 46.25, respectively. Therefore, DOCDA-ODA showed good possibility as gas separation membrane.

Keywords: polyimide, gas separation membrane, permeability, selectivity

1. 서 론

기체분리막은 분리막의 한쪽 면으로 기체가 접촉되어 막과의 친화성이 좋은 혼합기체 중의 특정 기체분자가 압력차를 추진력으로 하여 막 반대편의 저압상으로 막을 선택적으로 투과하는 현상을 이용하여 분리하는

막이다[1-4].

비다공성 고분자막을 통한 기체 투과특성은 막 재질의 분자간 간격, 강직성, 결정성의 구조적 성질 및 막의 형태 그리고 투과하는 기체의 특성뿐만 아니라 고분자와 기체간의 상호작용에 의해 영향을 받는다. 그러므로 적용하고자 하는 공정에 맞는 막소재의 선정이 매우 중요하다[4-7].

다양한 기체분리용 고분자재료들 중 폴리이미드는

† 교신저자(e-mail: jhoonkim@kriect.re.kr)

기계적 강도와 내열성, 내화학성이 좋으며 높은 선택성을 지니고 있어 분리막 소재로서 오랫동안 각광을 받아왔다[8-12]. 그러나 폴리이미드는 많은 물리적, 화학적 강점에도 불구하고 방향족 환을 주쇄에 가지고 있어 유기 용제에 대한 낮은 용해성으로 인하여 실제적인 비대칭구조의 기체분리막으로 적용하여 가공할 경우 불용성으로 인해 대량생산 등 막 제조에 많은 제약을 가지고 있어 이러한 단점을 극복하기 위한 새로운 용해성 폴리이미드에 관한 연구가 필요한 실정이다.

일반적으로, 고분자의 용해성은 화학적인 구조와 밀접하게 관련되어있다. 용해성과 가공성을 개선하기 위해 고분자 주쇄에 아미드, 에스테르, 에테르 결합과 같은 유연한 그룹을 도입하거나 별키한 곁가지 또는 지방족 고리 구조의 결합이 이루어진다. 특히, 고분자 주쇄에 비대칭 지방족 고리의 결합은 용해성과 가공성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[13-17].

이에 따라 용해성 폴리이미드를 보유한 소수의 외국의 대기업들이 자체 보유한 폴리이미드들을 대상으로 폴리이미드막을 개발하여 기체분리시장을 지배하고 있다. 예를 들면 일본의 Ube사의 경우 바이페닐계의 방향족 폴리이미드인 Uplex-R (BPDA-ODA) 소재[18]를 대상으로 기체분리용 중공사막을 상업화하였으며 미국의 대기업인 Air Products사, Praxair사 등도 2000년 이후 용해성 폴리이미드막을 최근에 자체적으로 개발하여 세계시장에 진출하고 있다. 최근 독일의 Evonic사는 P84 폴리이미드 소재[19]를 대상으로 메탄분리용 중공사막 및 다단막분리공정을 상업화하였으며 미국의 Air Liquide사는 미국의 Huntsman사의 용해성 폴리이미드인 Matrimide[20]를 대상으로 기체분리용 중공사막을 개발하여 바이오메탄, 천연가스 시장을 대상으로 상업적으로 시판하고 있다.

5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA)는 지방족 고리구조로 용해성 폴리이미드를 제조하는데 사용되어 왔다. DOCDA-폴리이미드는 다양한 용도로 적용되고 있으나 E.I. DUPONT사[21]의 연구결과를 제외하고는 기체분리막으로의 연구결과가 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 용해성 폴리이미드 합성을 위해 지환족(alicyclic) dianhydride 단량체인 DOCDA를 기반으로한 새로운 용해성 폴리이미드를 제조하였다. 당량 물의 DOCDA와 두 가지 diamine을 사용하여 열적, 화학적 이미드화를 통하여 폴리이미드를 제조한 후

FT-IR를 통하여 합성이 성공적으로 이루어진 것을 확인하였고 DSC를 통해 열적안정성을 분석하였으며 용해성, 고유점도 등 분리막의 물리화학적 특성을 고찰하고 CH₄과 CO₂에 대한 기체투과도 및 선택도 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

폴리이미드 제조에 사용되는 용매인 m-cresol[3-methylphenol (Kanto chemical)], DMF[dimethylformamide (Sigma-Aldrich)]를 제외한 대부분의 시약은 Tokyo Chemical Industry Co. Ltd에서 구입하였다. Dianhydride 단량체인 5-(2,5-dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride (DOCDA, 95+%)는 acetic anhydride로 재결정하여 사용하였고, diamine 단량체인 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA, 98+%)는 구입한 그대로 사용하였고 1,4-phenylenediamine (*p*-PDA, 97+%)은 methanol로 재결정하여 사용하였다.

2.2. 폴리이미드의 합성 및 구조분석

Alicyclic dianhydride인 DOCDA와 aromatic diamine인 ODA, *p*-PDA의 반응 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. Heavy-duty 유리플라스크에 mechanical stirrer, thermometer, condenser를 장착하고 여기에 m-cresol을 넣어 질소 분위기 하에서 당량 물의 DOCDA와 diamine을 넣어 단량체를 충분히 녹인다. 그 후 70~80°C에서 2시간, 200°C에서 18시간 교반시켜 고분자량의 폴리이미드 용액을 얻는다. 만들어진 폴리이미드 용액을 DMF로 희석시킨 후 methanol이 담긴 비커에 서서히 떨어뜨려 침전시킨 다음 다량의 methanol로 세척하였다. 세척이 끝난 폴리이미드 분말을 60°C에서 12시간 진공건조 시켰다. 건조된 폴리이미드를 DMF에 10 wt% 농도로 용해시킨 후 유리판 위에 캐스팅한 후 60°C 진공오븐에서 24시간, 130°C에서 12시간 건조시켜 평막을 제조하였다.

폴리이미드들의 합성이 성공적으로 이루어졌는지 확인하기 위해 FT-IR (fourier transform infrared spectroscopy)을 사용하였다. FT-IR은 Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR Spectrometer로 측정하였다.

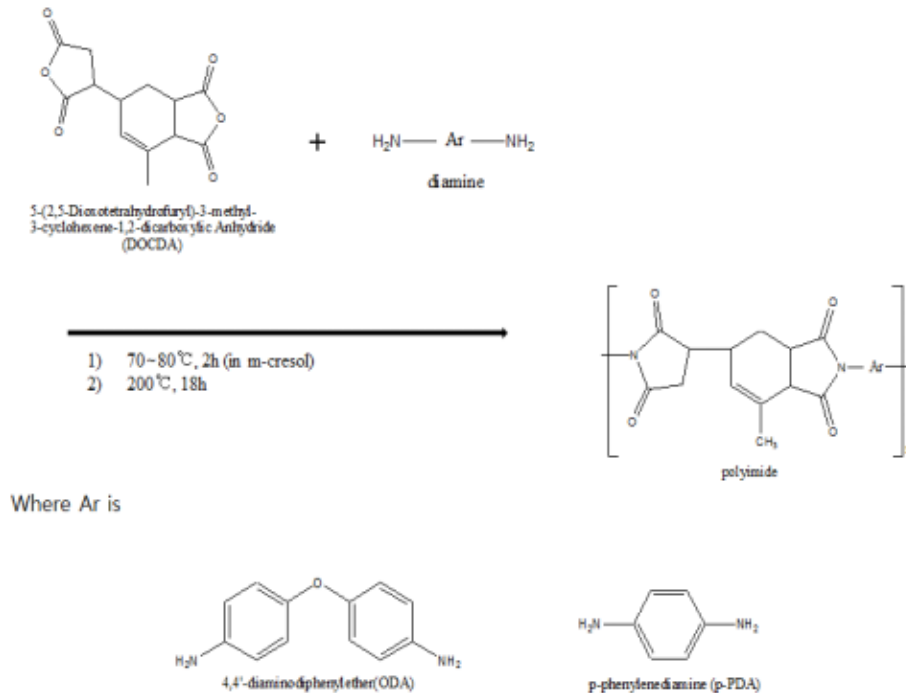


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of two polyimides.

2.3. 폴리이미드의 특성평가

2.3.1. 열분석(Thermal analysis)

폴리이미드 필름의 열적 성질을 알아보기 위하여 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC Q1000)를 사용하여 승온 속도 10 °C/min으로 하여 질소 분위기하에서 유리전이온도를 확인하였다.

2.3.2. 고유점도 측정(Intrinsic viscosity measurement)

고유점도는 폴리이미드의 농도를 0.5 g/dL로 하여 DMAc에 녹인 후 30°C에서 Cannon-Fenske viscometer를 사용하여 측정하고 다음 식으로부터 구하였다.

$$\eta = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

여기서 C는 0.5 g/dL이고 η_{sp} 와 η_r 은 각각 비점도와 상대점도이다.

2.3.3. 용해도 측정(Solubility measurement)

용해성 실험은 유기용매를 사용하여 5 wt% 폴리이미드 용액을 만든 후 상온에서 24시간 동안 교반하여 용

해성을 판별하였다. 실험에 사용된 유기용매는 Aldrich에서 구입하였으며, dimethyl acetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), DMF를 사용하였다.

2.4. 기체투과특성 평가

기체투과실험은 상부의 압력을 2000 torr로 하부의 압력을 2 torr로 하는 high vacuum time-lag 방법을 사용하여 측정하였다. 투과계수 P는 정상상태에서 downstream의 압력과 시간 곡선의 기울기로부터 유도된다. 장치 확산계수 D는 time-lag (ϑ)로부터 다음과 같은 식으로 결정된다.

$$D = L^2 / 6\vartheta$$

여기서 L은 막의 두께를 나타낸다.

장치 용해도계수 S는 다음의 식으로부터 P, D값을 이용하여 계산하였다.

$$S = P / D$$

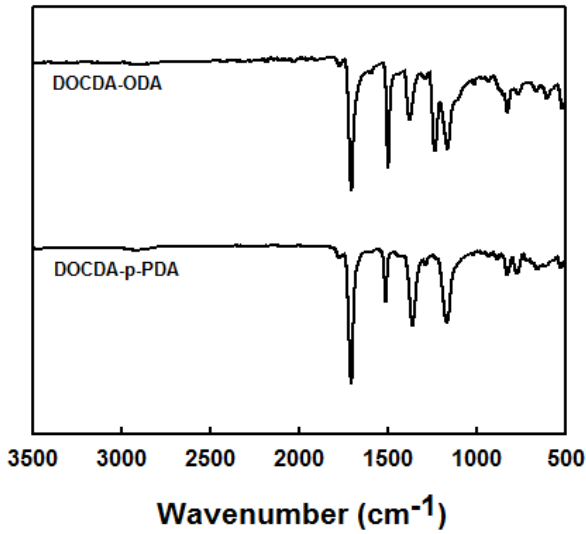


Fig. 2. FT-IR spectra of synthesized polyimides.

Table 1. Thermal Analysis of Polyimides

Polyimides	T _g (°C)
DOCDA-ODA	242
DOCDA- <i>p</i> -PDA	251

투과선택도(P_{CO2}/P_{CH4})는 확산선택도(D_{CO2}/D_{CH4})와 용해선택도(S_{CO2}/S_{CH4})로 구분할 수 있으며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{CO2/PCH4} = (D_{CO2/DCH4})(S_{CO2/SCH4})$$

기체 투과실험은 현재 합성한 폴리이미드막을 중심으로 실험을 하였으며, AIR RAIN사(Daejeon, Korea)에서 구입한 기체 투과장치를 이용하여 측정하였다. 공급압력은 2000 torr이며 진공상태에서 기체 투과 실험을 수행하였다. 사용된 폴리이미드막의 두께는 50~60 μm이며 막 면적은 15.89 cm²를 사용하였다. 온도는 25 °C에서 기체 투과 실험을 진행하였다. 막내에 잔존하는 수분 및 불순물을 완전히 제거하기 위해 충분한 시간동안 진공을 유지시켜 주었으며 안정화된 후 투과실험을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 폴리이미드의 합성 및 구조분석

당량 몰의 DOCDA와 diamine (ODA, *p*-PDA)을

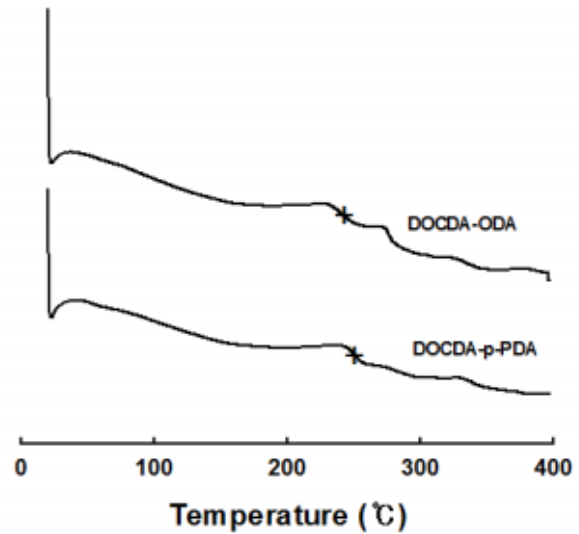


Fig. 3. DSC thermograms of synthesized polyimides.

70~80°C에서 2시간, 200°C에서 18시간 교반시켜 고분자량의 폴리이미드를 합성하였다. 폴리이미드 합성을 확인하기 위하여 FT-IR spectrometer을 측정하였다.

Fig. 2는 합성된 2가지 폴리이미드의 적외선 흡수과장을 나타낸 것이다. 반응의 1차 축합물인 PAA (poly amic acid)의 amide ketone peak 및 carboxylic acid의 broad peak 1698 cm⁻¹, O-H stretch 3200 cm⁻¹와 N-H stretch 3350 cm⁻¹는 관찰되지 않았으며[22] 1780과 1710 cm⁻¹에 비대칭(asymmetric) C=O stretch와 대칭(symmetric) C=O stretch peak가 보이고, 1380 cm⁻¹에서 C-N-C stretching peak가 나타남에 따라 폴리이미드가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

3.2. 폴리이미드의 물리화학적 특성

3.2.1. 열분석(Thermal analysis)

합성된 폴리이미드의 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC를 측정하였고 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 3는 합성된 폴리이미드의 DSC curve이다. 유리전이 온도(T_g)를 살펴보면 DOCDA-ODA는 242°C, DOCDA-*p*-PDA는 251°C로 높은 값을 보였다. 이는 구조의 유연성과 연관 지을 수 있는데, DOCDA-ODA의 경우 ODA의 ether(-O-)기로 인하여 비교적 유연한 구조로 다소 낮은 유리전이온도를 보이는 반면 *p*-PDA는 하나의 phenyl ring으로 이루어진 강직한 구조이기 때문에 유리전이온

Table 2. Intrinsic Viscosities of Polyimides and Commercial Gas Separation Membranes

Polymers	η_{int}
DOCDA-ODA	0.45
DOCDA- <i>p</i> -PDA	0.35
P84	0.43

Table 3. Solubility of Synthesized Polyimides and P84

Polymers	NMP	DMAc	DMF	DMSO
DOCDA-ODA	++	++	++	++
DOCDA- <i>p</i> -PDA	++	++	++	++
P84	++	++	++	+

도를 증가시킨 것으로 보여진다.

3.2.2. 고유점도 측정(Intrinsic viscosity measurement)

Table 2에 제조된 폴리이미드막과 상용화된 기체 분리막 고분자들의 고유점도를 나타내었다. 고분자의 농도를 0.5 g/dL로 하여 DMAc에 녹인 후 30°C에서 Cannon-Fenske viscometer를 사용하여 측정하였다. 그 결과 DOCDA-ODA의 점도는 상용화된 분리막 고분자들(P84)와 유사한 결과를 나타내는 것을 확인하였다.

3.2.3. 용해도 측정(Solubility measurement)

용해도 실험은 Table 3에 표시된 유기용제를 사용하였으며 24시간 동안 상온에서 교반하였고 그 결과를 나타내었다. 폴리이미드의 용해도 정도를 구분하기 위해서 완전히 용해되었을 때는 ++, 부분적으로 용해되었을 때는 +로 구분하였다. 이 결과로부터 제조된 폴리이미드는 상용화 P84 고분자와 비교하였을 때 유기용제에 대하여 좋은 용해성을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 회전 자유도를 가지는 지환족 결합기인 DOCDA에 의한 사슬의 유연성 때문이다. DOCDA와 같은 bulky group의 도입은 내부회전의 엔트로피 에너지를 감소시키며 따라서 close packing이 감소하게 된다. 그러므로 용매는 고분자를 쉽게 분산시키며 용해성을 증가시킨다[23].

Table 4. Gas Permeability and Ideal Selectivity of the Polyimide Membranes at 25°C

Monomer pair	Gas permeability (Barrer)		Selectivity (aA/B)
	P_{CO_2}	P_{CH_4}	P_{CO_2}/P_{CH_4}
DOCDA-ODA	6.10	0.091	67.0
DOCDA- <i>p</i> -PDA	0.74	0.016	46.3

3.3. 폴리이미드의 기체 투과 특성

순수기체 투과도 측정 실험의 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험은 25°C에서 상부 2000 torr, 하부 2 torr 압력으로 CH₄과 CO₂에 대한 기체투과계수(P)와 선택도(S)를 time-lag 장비로 측정하였다.

기체투과도 측정결과 DOCDA-ODA > DOCDA-*p*-PDA의 순으로 폴리이미드 재료의 특성인 우수한 투과도와 선택도를 나타내었다. DOCDA-ODA, DOCDA-*p*-PDA의 CO₂ 투과도는 각각 6.10, 0.74 barrer로 나타났고 CO₂/CH₄의 선택도는 67.03, 46.25로 나타내었다. 구조적으로 ODA의 경우 산소분자에 있는 비공유전자쌍에 의해 약간 꺾인 형태로 입체배열이 이루어지기 때문에 고분자 사슬의 유연성 및 운동성이 증가하고 이에 따라 기체가 투과할 수 있는 자유부피가 증가한 것으로 보이며, *p*-PDA의 경우 폴리이미드로 중합되었을 때 판상형에 가까운 형태로 입체배열이 이루어지기 때문에 고분자 사슬이 경직되어 기체가 투과할 수 있는 자유부피가 감소한 것으로 보인다. 따라서 DOCDA-ODA는 투과도가 높고, DOCDA-*p*-PDA는 투과도가 낮은 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

DOCDA-ODA의 투과도와 선택도를 독일의 Evonic의 상용화된 P84 폴리이미드와 비교하였고, Table 5에 상용화 고분자의 문헌 값과 실험실의 time-lag 장비로 측정되어진 투과도와 선택도 값을 나타내었다. 그 결과 DOCDA-ODA는 상용화 막으로 사용되는 P84 고분자 소재보다 매우 우수한 분리성능을 보였다. 따라서 DOCDA-ODA는 중공사막/모듈 제조에 사용되어 메탄 정제에 적용 가능할 것으로 보인다.

Table 5. Permeabilities and Selectivities of DOCDA-ODA and Commercial Gas Separation Membranes

Polymers	Gas permeability (Barrer)		Selectivity
	P _{CO2}	P _{CH4}	P _{CO2} /P _{CH4}
DOCDA-ODA	6.10	0.091	67.0
P84 ²⁴	1.37	0.028	49.0
Matrimid ²⁵	8.70	0.24	36.0
PSF ²⁶	7.53	0.39	19.4

4. 결 론

본 연구에서는 용해성 폴리이미드 합성을 위해 alicyclic dianhydride 단량체인 DOCDA와 diamine으로는 ODA, *p*-PDA를 사용하여 폴리이미드를 제조한 후 그 특성을 고찰하고 CO₂/CH₄ 투과특성을 알아보았다. DOCDA와 diamine을 넣어 70~80°C에서 2시간, 200°C에서 18시간 교반시켜 고분자량의 폴리이미드를 얻었고 FT-IR을 사용하여 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

합성된 폴리이미드의 특성을 분석한 결과 Tg는 242~251°C의 범위에서 열적 안정성을 나타냈다. 폴리이미드의 고유점도는 DOCDA-ODA > DOCDA-*p*-PDA 순으로 나타났으며, 여러 가지 유기용제를 이용하여 용해성 실험을 행한 결과 NMP, DMAc, DMF, DMSO 등의 극성 유기용제에 대해 좋은 용해성을 나타내었으며 이로 보아 비대칭구조의 분리막으로 가공할 경우 적합한 재료로 판단된다.

제조된 폴리이미드 소재들을 대상으로 CH₄과 CO₂의 기체투과도를 측정한 결과 DOCDA-ODA, DOCDA-*p*-PDA는 폴리이미드 재료의 특성인 우수한 투과도와 선택도를 보였다. DOCDA-ODA, DOCDA-*p*-PDA의 CO₂ 투과도는 각각 6.10, 0.74 barrer로 나타났고 CO₂/CH₄의 선택도는 67.03, 46.25로 나타내었다. DOCDA-ODA의 투과도와 선택도는 상용화 고분자들과 비교하였을 때 우수한 CO₂/CH₄ 분리 성능을 보였다. 따라서 합성된 새로운 폴리이미드 DOCDA-ODA는 높은 기체분리특성과 높은 내열성, 유기용매에 대한 용해성 등으로 향후 기존의 polysulfone, polyimide 등의 상업적인 소재들과 경쟁할 수 있는 새로운 기체분리막으로의 이용가능성을 보였다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업의 지원에서 지원받았습니다.

참 고 문 헌

1. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1991).
2. W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
3. D. R. Paul and Y. Yampol'skii, "Polymeric Gas separation Membranes", CRC Press, London (1990).
4. R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, "Polymeric Gas Separation Membranes", John Wiley & Sons., New York (1993).
5. S. A. Stern, "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, **94**, 1 (1994).
6. K. Haraya and S. T. Hwang, "Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **71**, 13 (1992).
7. W. M. Lee, "Selection of barrier materials from molecular structure", *epolym. Eng. sci.*, **20**, 65 (1980).
8. J. A. Moor and D. R. Robello, "Curable, thermally stable poly(enaminonitriles)", *Macromolecules*, **22**, 1084 (1989).
9. K. Matsumoto and P. Xu, "Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides", *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1961 (1993).

10. M. R. Coleman and W. J. Koros, "Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications", *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
11. H. Yamamoto, Y. Mi, S. A. Stern, and A. K. St. Clair, "Structure/permeability relationships of polyimide membranes. II", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **28**, 2291 (1990).
12. H. Y. Ha, S. W. Nam, and S. A. Hong, "Fabrication and Application of Inorganic Membranes", *Membrane Journal*, **9**, 63 (1993).
13. T. M. Moy and J. E. McGrath, "Synthesis of hydroxyl-containing polyimides derived from 4,6-diamino-resorcinol dihydrochloride and aromatic tetracarboxylic dianhydrides", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1903 (1994).
14. S. Itamura, M. Yamada, S. Tamura, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble polyimides with polyalicyclic structure. 1. Polyimides from bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2-exo,3-exo,5-exo,6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydrides", *Macromolecules*, **26**, 3490 (1993).
15. M. Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble Polyimides with Polyalicyclic Structure.3. Polyimides from (4arH,8acH)-Decahydro-1t,4t:5c,8c-dimethanonaphthalene-2t,3t,6c,7c-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride", *Macromolecules*, **27**, 1117 (1994).
16. M. Yamada, M. Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, "Soluble polyimides with polyalicyclic structure. 2. Polyimides from bicyclo[2.2.1]heptane-2-exo-3-exo- 5-exo-6-exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-dianhydride", *Macromolecules*, **26**, 4961 (1993).
17. N. Ariga, Jpn. KoKai Tokyo Koho 57-121035, 57-177050 (1982).
18. S. H. Hsiao, C. P. Yang, and C. K. Lin, "Syntheses and Properties of Polyimides based on Bis(p-amino-phenoxy)biphenyls", *J. Polym. Res.*, **2**, 1 (1995).
19. J. N. Barsema, G. C. Kapantaidakis, N. F. A. van der Vegt, G. H. Koops, and M. Wessling, "Preparation and characterization of highly selective dense and hollow fiber asymmetric membranes based on BTDA-TDI/MDI co-polyimide", *J. Membr. Sci.*, **216**, 195 (2003).
20. J. J. Krol, M. Boerrigter, and G. H. Koops, "Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments", *J. Membr. Sci.*, **184**, 275 (2001).
21. E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY, US, 6-142237 (1994).
22. C. Hulubei, E. Hamciuc, and M. Bruma, "New polyimides based on Epiclone", *Rev. Roum. Chim.*, **52**, 1063 (2007).
23. K. Xie, J. G. Liu, H. W. ZHOU, S. Y. Zhang, M. H. He, and S. Y. Yang, "Soluble fluoro-polyimides derived from 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethyl- phenoxy) benzene and dianhydrides", *Polymer*, **42**, 7267 (2001).
24. S. S. Hosseini and T. S. Chung, "Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification", *J. Membr. Sci.*, **328**, 174 (2009).
25. M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. Dai, F. Bilodeau, Y. S. Kang, K. J. Lee, J. Y. Jho, and J. O. Won, "Structural Characterization and Gas-Transport Properties of Brominated Matrimid Polyimide", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4193 (2002).
26. B. D. Reid, F. A. Ruiz-Trevino, I. H. Musselman, K. J. Balkus, and J. P. Ferraris, "Gas Permeability Properties of Polysulfone Membranes Containing the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41", *Chemistry of materials*, **13**, 2366 (2001).