

## 가스화 폴리카보네이트의 기체투과성

안정아·서원영·권오진·민경은†

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1993년 7월 16일 접수)

## Gas Transport Properties on Plasticized Polycarbonate

J. A. Ahn, W. Y. Seo, O. J. Kwon, and K. E. Min†

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received July 16, 1993)

**요약**: 특정 고분자물질은 저분자 희석제가 첨가됨에 따라 유리전이온도는 감소하는 반면, 기체투과성이나 기계적 성질이 증진되는 이른바 반가스화 현상이 관찰된다. 본 연구에서는 폴리카보네이트에 디-2-에틸헥실 프탈레이트(DOP) 및 트리크레실 포스페이트(TCP)를 각각 첨가하고, He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar 및 CO<sub>2</sub>에 대한 기체투과능을 조사하였다. 기체투과능은 일정량의 희석제가 첨가될때까지 감소하는 경향을 보였으며, 이러한 특성을 자유부피 변화에 따른 반가스화 현상과 관련지워 고찰하였다.

**Abstract**: The addition of low molecular weight diluents to a certain polymer causes changes in various properties of the polymer mixture associated with antiplasticization, i. e., reduction in glass transition temperature and increase in stiffness. In this study, the effect of diluent on gas permeation properties of polycarbonate(PC) was investigated. The gas permeability coefficients for He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> at 35°C near atmospheric pressure have been measured for the mixture of PC/di-2-ethylhexyl phthalate(DOP) and PC/tricresyl phosphate(TCP). The mobility for gas transport was found to decrease with diluent addition. This propensity was qualitatively correlated with antiplasticization attributed to the change of free volume.

### 서론

일반적으로 가스제가 첨가된 고분자물질은 분자사슬의 유연성이 증가되므로서 유리전이온도(Tg)가 저하되고 기계적 성질의 감소가 일어나지만, 때로 가스제가 첨가됨에 따라 Tg는 감소하는 반면 오히려 기계적성질이 증가하는 현상을 나타내는 경우가 있는데 이것을 반가스화(antiplasticization) 현상이라 한다.<sup>1-3</sup> 이러한 반가스화 효과는 첨가된 가스제 분자가 고분자 사슬의 분절운동을 방해하기 때문인 것으로 해석되며, 이 경우 첨가제는 통상 반가스제(antiplasticizer)라고 부른다. 최근 Maeda와 Paul은 폴리술폰(PSF)이나 폴리페닐렌옥사이드(PPO)에

트리크레실포스페이트(TCP), 디에틸헥실프탈레이트(DOP), 디클로로디페닐술폰(DDS)등의 희석제(diluent)를 가할때 약 20%까지는 반가스화 현상이 관찰된다고 보고한 바 있으며,<sup>1-3</sup> Sefcik 등은 PVC에 TCP를 첨가시킬때 반가스화 현상이 기체투과능에 미치는 영향을 조사하고, 이들 현상을 자유부피 개념으로써 설명한 바 있다.<sup>4</sup> 이러한 반가스화 효과는 특정한 화학구조를 갖는 고분자와 저분자 첨가제에 국한되는 것으로 생각하기도 했으나, 유리상(glassy) 고분자물질과 상용성을 갖는 첨가제들은 많은 경우 한계농도 이하에서는 반가스제(antiplasticizer)로서 작용하는 것으로 알려지고 있다.<sup>5,6</sup> 최근 들어 Cais등은 몇가지 페닐히드라존계 유기화합물을

함유하는 폴리카보네이트(PC)가 높은 내마모성과 반가소화 현상을 나타냄을 관찰하고 이를 부피변화에 의한 효과로 설명하였다.<sup>7</sup> 한편 Ngai는 고분자/가소제 혼합계에서의 반가소화 현상을 분자간 상호작용 개념으로 설명하였는데, 즉 고분자사슬과 가소제간에 상호작용이 비교적 강한 경우에는 고분자 주사슬의 운동이 제한을 받기 때문에 자유부피(free volume)를 감소시키는 역할을 하게되고, 반면 상호작용이 크지않은 경우 반가소화 효과가 나타나지 않는다고 지적하고 있다.<sup>8</sup>

한편 PC와 같은 무정형 유리상 고분자물질들의 기체투과성은 Koros등에 의하여 상세히 연구되어 왔으나,<sup>9</sup> 반가소화 현상을 보이는 PC/희석제 혼합물의 기체투과 거동에 관한 연구는 거의 연구보고된 바 없다. 본 실험에서는 PC에 DOP, TCP등의 저분자 희석제를 첨가하여 이들의 열적특성 및 기체투과성을 조사하고, 고분자 혼합물의 부피특성과 관련지워 고찰하였다.

## 실 험

**시약 및 투과막의 제조.** 본 연구에서 사용한 시약들의 제반 물성치 및 공급원에 대한 자료를 Table 1에 나타내었다. 용매로서는 정제하지 않은 1급의 디클로로메탄(DCM, Merck, Germany)과 테트라히드로푸란(THF, Aldrich Chemical, USA)을 각각 사용하였으며, 기체투과 실험에는 한국가스 및 유니온가스에서 제조한 초고순도의 기체들을 사용하였다.

**Table 1. Materials Used in This Study**

| Name                      | Abbreviation | Physical characteristics            | Source              |
|---------------------------|--------------|-------------------------------------|---------------------|
| Polycarbonate             | PC           | glassy, $T_g = 138^\circ\text{C}$   | G. E. Lexan         |
| Poly(methyl-methacrylate) | PMMA         | glassy, $T_g = 100.3^\circ\text{C}$ | Rohm&Haas Plexiglas |
| Di-2-ethylhexyl phthalate | DOP          | Liquid, $T_b = 384^\circ\text{C}$   | Aldrich             |
| Tricresyl phosphate       | TCP          | Liquid, $T_b = 265^\circ\text{C}$   | Merck               |

투과막은 고분자/저분자 혼합물 시료 1g에 대해 30 ml의 용매를 균일하게 혼합한 후 유리판상에서 주조하여 제조하였다. 용매로 THF를 사용할 때에는 용매유도 결정화 현상(solvent induced crystallization)<sup>10</sup>이 관찰되었으므로, 이 현상이 일어나지 않는 DCM을 용매로하여 제조한 투과막을 이용하여 기체 투과실험에 사용하였다.<sup>11</sup> 용액주조하여 제조된 투과막은 상온에서 24시간 이상 자연건조 시킨 다음 시료의  $T_g$ 보다  $10^\circ\text{C}$ 정도 높은 온도의 진공건조기에서 7일 이상 건조시켜 잔존하는 용매를 제거하고, 투과막의 제반특성을 조사하였다.

**열적특성.** 투과막의  $T_g$ 는 시차주사 열량계(DSC, Dupont 2000)를 사용하여 측정하였다. 시료는  $0^\circ\text{C}$ 에서  $280^\circ\text{C}$ 까지  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1차 가열한 후 냉각장치를 사용하여  $0^\circ\text{C}$ 로 급냉하였다. 그리고 2차 가열시 열용량변화( $\Delta C_p$ )의 접선을 선택하여 고분자 혼합물의  $T_g$ 로 택하였다.

**투과실험.** 헬륨, 수소, 산소, 질소, 알곤 및 탄산가스에 대한 기체투과능은 Fig. 1과 같은 투과셀을 사용하여 상압부근(2~3 기압) 및  $35^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다.<sup>12</sup> 기체투과 실험에 있어서 압력감지기(Baratron, MKS)를 통한 하류부의 압력은 IBM사의 AT급 개인용 컴퓨터로써 자동추적되도록 하였으며, 얻어진 모든 실험데이터는 Quattro Pro 3.0 software로써 처리하였다.

## 결과 및 고찰

**열적특성.** 고분자막에 있어서 기체의 투과는 주로 비결정 영역을 통하여 일어나는 것으로 알려져있다. 용액주조에 의한 PC 필름은 제조시의 용매종류나 휘발속도에 영향을 받아 용매유도 결정화 현상이 관찰되므로 세심한 주의가 필요하다. 본 실험에서는 DCM을 사용하여 투명한 필름을 얻었으며, 결정과 피에 의한 흡열 peak( $180\sim 210^\circ\text{C}$ )가 관찰되지 않음을 DSC로써 확인하였고 첨가제의 이행(migration) 흔적도 없었다.<sup>11</sup>

Fig. 2는 PC에 첨가한 희석제(DOP 및 TCP)의

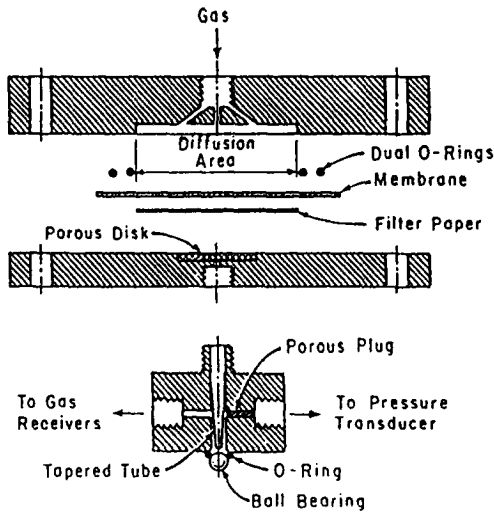


Fig. 1. Schematic diagram of permeation cell.

량을 각각 변화시켰을때 관찰된 투과막의  $T_g$ 를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 실선은 PC/DOP계에 대한 Fox의 이론식의 결과로서, 희석제가 첨가됨에 따라  $T_g$ 는 이론식을 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 실험범위내에서의 고분자/첨가제 혼합물은 서로 상용성을 보임을 의미한다.

**투과특성.** 균일상 고분자 막에 대한 기체의 투과능은 단일성분계, 다성분계를 막론하고 활성화상태이론(activated state theory)과 자유부피 이론(free volume theory)으로 설명되어 왔다.<sup>13</sup> 특히 Lee<sup>14</sup>는 자유부피 이론을 이용하여 고분자 막에 대한 기체의 투과거동을 (1)식과 같이 표현하였다.

$$P = A e^{-B/(V-V_0)} \quad (1)$$

A, B : 특정 기체에 대한 상수

V : 고분자의 고유부피(specific volume)

$V_0$  : 고분자 주쇄에 의해 점유된(occupied) 체적 상기식은 분자막의 기체투과 특성을 보다 용이하게 설명할 수 있으므로 기체투과성 연구에 많이 적용되어 왔다. 본 연구에서의 기체의 투과거동 역시 자유부피 이론으로 고찰하였다.

**기체종류에 따른 투과도 :** 기체는 투과막의 비결정성 영역을 통과하며, 고분자화합물의 비결정영역은

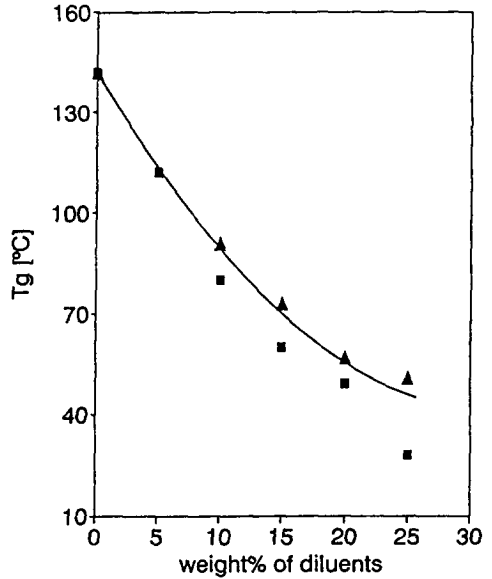


Fig. 2. Glass transition temperatures for PC/diluent mixtures : (■) PC/DOP, (▲) PC/TCP, and (--) Fox's relationship for PC/DOP.

온도가 증가함에 따라 고분자사슬간의 자유부피 (free volume)가 증가하므로 기체의 확산은 점차 용이하게 된다. 또한 용해도계수와 확산계수의 곱으로 표현되는 투과계수는 투과실험에 사용된 기체의 종류에 따라 서로 다르게 나타나므로 선택투과능 등의 개선효과를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 수소( $H_2$ ), 산소( $O_2$ ), 질소( $N_2$ ), 헬륨(He), 아르곤(Ar) 및 탄산가스( $CO_2$ )를 사용하여 상압부근( $5 \text{ Kg/cm}^2$  이하),  $35^\circ\text{C}$ 에서 실험하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 특정 투과막에 대한 각 기체에 대한 투과능은 운동반경(kinetic diameter)과 거의 반비례적인 관계를 보여주고 있다. 고분자 매질내를 확산하는 기체분자의 운동반경이 증가할수록 투과계수가 감소하는 경향은 투과계수가 확산계수와 용해계수의 곱으로 표현된다는 점을 감안하면 이것은 당연한 결과로 생각된다. 그러나 주목할 점은 고분자물질에 가스제가 첨가되면 고분자 사슬의 분절운동이 활발해지므로서  $T_g$ 가 감소하고 기체투과능은 증가할 것이 예측되나, Table 2에서와 같이 PC/희석제 혼합

**Table 2.** Permeability Coefficients for Gases in PC/diluent Mixtures

|        | P <sup>a</sup>      |                                  |                                  |                     |                                  |                                  |
|--------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|        | He <sup>2.6 b</sup> | H <sub>2</sub> <sup>2.89 b</sup> | CO <sub>2</sub> <sup>3.3 b</sup> | Ar <sup>3.4 b</sup> | O <sub>2</sub> <sup>3.46 b</sup> | N <sub>2</sub> <sup>3.64 b</sup> |
| PC     | 12.2                | 11.0                             | 6.3                              | 0.81                | 1.43                             | 0.28                             |
| PC/DOP |                     |                                  |                                  |                     |                                  |                                  |
| 5%     | 8.6                 | 8.02                             | 3.3                              | 0.38                | 0.82                             | 0.14                             |
| 10%    | 7.8                 | 7.38                             | 2.0                              | 0.26                | 0.62                             | 0.08                             |
| 15%    | 6.6                 | 5.49                             | 1.8                              | 0.25                | 0.48                             | 0.08                             |
| 20%    | 6.6                 | 5.88                             | 2.1                              | 0.29                | 0.55                             | 0.11                             |
| 25%    | 7.7                 | 7.12                             | 4.0                              | 0.57                | 0.88                             | 0.19                             |
| PC/TCP |                     |                                  |                                  |                     |                                  |                                  |
| 10%    | 7.1                 | 6.21                             | 1.8                              | 0.21                | 0.52                             | 0.066                            |
| 15%    | 5.5                 | 4.63                             | 1.2                              | 0.14                | 0.35                             | 0.045                            |
| 20%    | 4.5                 | 3.6                              | 1.0                              | 0.11                | 0.25                             | 0.041                            |
| 25%    | 4.4                 | 3.44                             | 1.0                              | 0.12                | 0.25                             | 0.040                            |

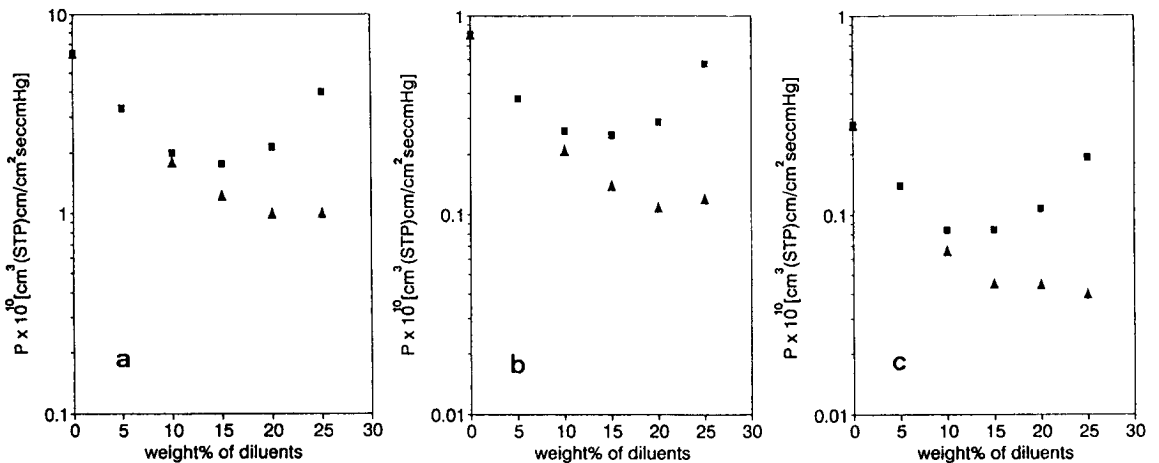
<sup>a</sup> 10<sup>-10</sup>[cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>sec cmHg]

<sup>b</sup> kinetic diameter[Å]

계에 대한 기체 투과능은 DOP의 함량이 증가함에 따라 감소하다가 20 wt% 첨가되면 다시 증가하는 경향을 보이며, TCP 혼합계의 경우에는 거의 일정한 값에 도달하거나 또는 기체에 따라 다시 증가하는 경향을 보인다는 것이다.

**반가소화 효과 :** 각 기체들의 투과능이 희석제의 종류에 따라 일정 농도까지는 감소하다가 다시 증가하거나 평형치에 도달하는 경향을 보다 명확히 나타

내기 위하여 몇가지 기체의 투과능 측정치를 희석제의 량과 관련지워 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 희석제로 DOP를 사용한 경우에는 15 wt%까지는 투과도가 감소하다가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 한편 TCP가 희석제로 사용된 경우에는 기체의 종류에 따라 조금씩 다르기는 하지만 투과능이 약 20wt%가 첨가될 때 까지 감소하다가 평형에 이르는 경향을 보여주고 있다. 이러한 현상은 한계농도 이하로



**Fig. 3.** Semilogarithmic plot of gas permeabilities at 35°C vs PC/diluents : Gas ; (a) CO<sub>2</sub>, (b) Ar, (c) N<sub>2</sub>(■) PC/DOP, (▲) PC/TCP.

**Table 3.** Permeability Coefficients for Gases in PMMA/DOP Mixture

|          | P <sup>a</sup> |                |                 |      |                |                | T <sub>g</sub><br>(°C) | V <sub>F</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|----------|----------------|----------------|-----------------|------|----------------|----------------|------------------------|--|
|          | He             | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | Ar   | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |                        |  |
| PMMA     | 7.62           | 4.04           | 0.34            | 0.03 | 0.09           | 0.01           | 100.3                  | 0.0877                                 |
| PMMA/DOP |                |                |                 |      |                |                |                        |  |
| 10%      | 7.78           | 4.82           | 0.63            | 0.10 | 0.24           | 0.02           | 62.3                   | 0.0932                                 |
| 20%      | 8.49           | 6.24           | 2.59            | 0.31 | 0.57           | 0.14           | 46.5                   | 0.0957                                 |

<sup>a</sup> 10<sup>-10</sup>[cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>sec cmHg]

첨가되는 경우 회석제가 특정기능기(이 경우에는 PC의 phenyl ring으로 생각됨)를 둘러싸 phenyl ring의 회전운동을 방해하여 투과도가 감소하고, 회석제가 일정량 이상 첨가되면 고분자 사슬들의 유동성이 점차 증가하고 이러한 사슬의 병진운동이 마침내 사슬내의 회전운동성의 제한효과를 증가하는 경우에는 다시 기체투과성이 증가하는 것으로 생각된다. 이것이 고분자/회석제 혼합계에서 공통적인 현상인지의 여부를 확인하기 위하여 PMMA/DOP 혼합물계에 대한 각 기체의 투과능과 T<sub>g</sub>를 조사하고 대표적인 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 PMMA/DOP계에 있어서 DOP 함량에 따른 T<sub>g</sub>변화는 PC/회석제의 경우에서와 같이 회석제가 첨가됨에 따라 감소하는 반면, 기체의 투과능은 DOP의 함량과 비례하여 증가하는 결과를 보였다. 이것은 DOP가 PMMA에 대해 가소제로서 작용한다는 것을 의미한다. 여기서 동일한 회석제가 고분자 물질에 따라 서로 다른 투과특성을 보이는 것은 고분자와 회석제간의 상호작용 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

**부피특성.** 투과막 재료의 부피특성을 확인하기 위하여 밀도구배관을 사용하여 밀도를 측정하고, 이것을 다시 환산하여 비용적(specific volume, V)을 결정하고 그 결과를 Table 4 및 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DOP가 회석제로 사용된 경우, 그 함량이 15 wt%까지는 비용적이 감소하였으며 함량이 20 wt%가 되면서 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 TCP를 사용한 경우는 혼합계의 TCP함량이 20 wt%를 기준으로 비용적이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은

**Table 4.** Volumetric Characteristics of PC/diluent Mixtures

|      | p <sup>a</sup><br>[g/cm <sup>3</sup> ] | V<br>[cm <sup>3</sup> /g] | V <sub>0</sub> <sup>b</sup><br>[cm <sup>3</sup> /g] | V <sub>F</sub><br>[cm <sup>3</sup> /g] |
|------|--|---------------------------|---|--|
| PC   | 1.1870                                 | 0.8424                    | 0.6942  | 0.1482                                 |
| DOP  |  |                           |   |  |
| 5%   | 1.1894                                 | 0.8408                    | 0.7002  | 0.1406                                 |
| 10%  | 1.2024                                 | 0.8317                    | 0.7062  | 0.1255                                 |
| 15%  | 1.2064                                 | 0.8289                    | 0.7121  | 0.1168                                 |
| 20%  | 1.1928                                 | 0.8384                    | 0.7181  | 0.1203                                 |
| 25%  | 1.1747                                 | 0.8513                    | 0.7241  | 0.1272                                 |
| 100% | 0.9810                                 | 1.0194                    | 0.8138  | 0.2056                                 |
| TCP  |  |                           |   |  |
| 10%  | 1.2005                                 | 0.8330                    | 0.6942  | 0.1388                                 |
| 15%  | 1.2012                                 | 0.8325                    | 0.6942  | 0.1383                                 |
| 20%  | 1.2015                                 | 0.8325                    | 0.6942  | 0.1381                                 |
| 25%  | 1.1949                                 | 0.8368                    | 0.6942  | 0.1426                                 |
| 100% | 1.1760                                 | 0.8503                    | 0.6944  | 0.1599                                 |

<sup>a</sup> Measured by Density column

<sup>b</sup> Calculated from the Bondi's method<sup>15</sup>

PC/회석제 혼합계내의 저분자 첨가제의 종류나 함량에 따라 자유부피가 달라짐을 의미하며, 그 원인은 회석제와 고분자와의 상호작용 차이에 의한 것으로 생각된다.

다성분계 균일상 고분자 물질의 경우, 총괄 점유부피(V<sub>0</sub>)는 각 구성성분 부피의 합이라고 가정할 때 (2)식으로 표기되며<sup>15</sup>

$$V_0 = (V_0)_d \cdot W + (V_0)_p \cdot (1 - W) \quad (2)$$

d : diluent, P : polymer

W : 중량분율

PC/회석제 혼합계에 있어서 회석제 함량에 따른

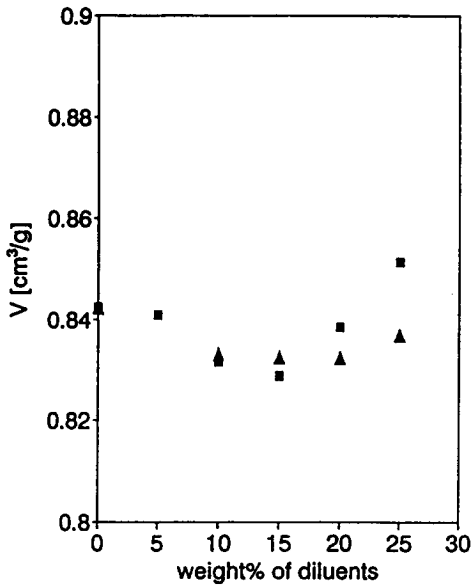


Fig. 4. Specific volumes for PC/diluent mixtures at 25 °C : (■) PC/DOP, (▲) PC/TCP.

자유부피  $V_F$ 를  $V$ 와  $V_0$ 의 차이로부터 구하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 의하면 희석제를 함유한 PC의 자유체적과 투과능은 거의 일치하는 결과를 보여주는데, 이는 DOP 또는 TCP가 PC에 한계량 이하로 첨가되었을 때는 자유부피를 감소시키므로써 투과기체의 확산을 방해하는 것을 의미한다. 또한 한계량 이상의 희석제가 첨가되는 경우 PC/DOP계에서는 자유부피가 증가되기 시작하므로써 기체투과성 역시 증가하게 되는 것으로 생각된다. 이상의 결과들은 DOP 또는 TCP등의 첨가제 분자는  $T_g$  이하에서도 주사슬의 기계적 운동이 활발한 PC에서의 벤젠고리와 강한 상호작용을 일으키므로써 반가소화 현상이 관찰된다는 Cais<sup>7</sup> 및 Ngai<sup>8</sup>등의 연구결과와 잘 일치한다.

한편 PMMA/DOP계에서는 PC/희석제계의 경우와는 달리, 첨가된 DOP가 가소제로만 작용하여 기체투과성의 증가만이 관찰되는 것은 희석제가 PMMA 사슬 자체의 얽힘(entanglement)을 방해하므로써 자유부피가 증가한다는 Ngai등의 연구결과로 설명할 수 있으며,<sup>8</sup> 저분자 희석제의 자유부피가 고분자물질의 자유부피보다 작을 때 반가소제로서의 효

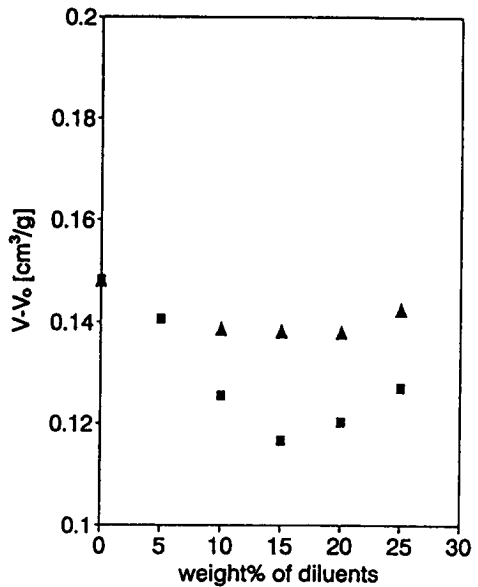


Fig. 5. Estimated specific free volumes for PC/diluent mixtures at 25°C : (■) PC/DOP, (▲) PC/TCP.

Table 5. Specific Free Volume of Materials

|                    | PC     | PMMA   | DOP <sup>a</sup> | TCP <sup>a</sup> |
|--------------------|--------|--------|------------------|------------------|
| cm <sup>3</sup> /g | 0.1482 | 0.0877 | 0.1399           | 0.1211           |

<sup>a</sup> ref. 3.

율이 크다는 Maeda<sup>2</sup>등의 연구결과로도 고찰할 수 있다. 즉 Table 5에 나타낸 바와같이 본 실험에 사용한 각 물질들의 자유체적을 살펴보면 희석제들의 자유부피는 PC보다는 작는데 반해 PMMA보다는 크다. 그러므로 PMMA/DOP 혼합계에서 DOP가 첨가됨에 따라 자유부피가 계속 증가하므로써 기체투과도 역시 계속 증가하는 것으로 생각된다. 한편 본 실험에서 PC/TCP계의 경우에는 기체투과성이 일정치에 도달하기는 하지만 다시 증가하는 현상을 명확하게 확인하지는 못하였다. PC에 25 wt% 이상의 TCP를 첨가하는 경우에는 불과 0.5 wt%가 추가되더라도 투과장치에 장비하였을 때 감압되지 않았으며, 이때 희석제의 이행현상이 육안으로도 관찰되었다. 따라서 PC/TCP계의 경우에는 희석제의 한계농도는 상용영역의 경계부근인 것으로 생각되며 여기서는 실험치의 경향으로 볼 때 다시 증가할 것으로 예측할 뿐이다. 한편 자유체적은 문헌에 따라 또는

환산방법에 따라 달라질 수 있으므로 이와 관련된 연구가 폭넓게 수행되어야 할 것이다.

감사의 글 : 본 연구의 일부는 한국과학재단의 지원(KSF-921-1000-018-2)으로 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Y. Maeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 957 (1987).
2. Y. Maeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 981 (1987).
3. Y. Maeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1005 (1987).
4. M. D. Sefcik, J. Schaefer, and F. L. May, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1005 (1987).
5. L. M. Robeson and J. A. Faucher, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **25**, 1005 (1987).
6. S. E. B. Petrie, R. S. Moore, and J. R. Flick, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4318 (1987).
7. R. E. Cais, M. Nozomi, M. Kawai, and Miyake, *Macromolecules*, **25**, 4588 (1992).
8. K. L. Ngai and R. W. Rendel, A. F. Yee, and D. J. Plazek, *Macromolecules*, **24**, 61 (1991).
9. W. J. Koros, A. H. Chan and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **2**, 165 (1977).
10. E. Beckman and R. S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1511 (1987).
11. J. S. Chiou, J. W. Barlow and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1459 (1987).
12. K. E. Min and W. Y. Seo, *Polymer(Korea)*, **16**, 443 (1992).
13. D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **18**, 75 (1984).
14. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65 (1980).
15. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **58**, 929 (1954).