

PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막에 의한 수소/질소 혼합기체 분리

조 성 혜* · 이 현 경* · 강 태 범†

상명대학교 화학과, *상명대학교 공업화학과
(2003년 11월 14일 접수, 2003년 12월 2일 채택)

Separation of H₂/N₂ Gas Mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI Composite Membranes

Sung-Hye Cho*, Hyun-Kyung Lee*, and Tae-Bum Kang†

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

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

(Received November 14, 2003, Accepted December 2, 2003)

요 약: PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막을 제조하고, 막의 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, GPC, SEM을 사용하여 조사하였다. 제조된 PTMSP의 수평균분자량 (\bar{M}_n)은 477,920 이었고, 중량평균분자량 (\bar{M}_w)은 673,329이었고, 유리전이 온도 (T_g)는 224°C이었다. 제조된 고분자 복합막들에 의한 H₂/N₂ 혼합기체분리는 25°C에서 압력의 변화에 따라 조사되었다. PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막들의 수소에 대한 분리인자 (α , β , $\bar{\beta}$)값은 투과셀의 압력이 증가하면 증가하였다. PTMSP-PEI 복합막의 수소에 대한 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 ΔP 30psi 와 25°C에서 2.28, 1.17, 1.96이었고, PDMS-PEI 복합막의 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 3.70, 1.53, 2.42 이었다.

Abstract: Polymer membranes such as poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-polyetherimide (PTMSP-PEI) and poly(dimethylsiloxane)-polyetherimide (PDMS-PEI) composite membrane were prepared by solution casting method. To investigate the characteristics of these membranes, the analytical methods such as FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, GPC, and SEM have been utilized. The number-average (\bar{M}_n) and weight-average (\bar{M}_w) molecular weight of PTMSP were 477,920 and 673,329 respectively. The glass transition temperature (T_g) of PTMSP was 224°C. The separation of the gas mixture (H₂/N₂) through the composite membranes were studied as a function of pressure. The separation factor (α , β , $\bar{\beta}$) of the composite membranes used in this work increased as the pressure of permeation cell increased. The real separation factor (α), head separation factor (β), and tail separation factor ($\bar{\beta}$) of PTMSP-PEI composite membrane were 2.28, 1.17, and 1.96 respectively at ΔP 30psi and 25°C. α , β , and $\bar{\beta}$ of PDMS-PEI composite membrane were 3.70, 1.53, and 2.42 respectively at ΔP 30psi and 25°C.

Keywords: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-polyetherimide, poly(dimethylsiloxane)-polyetherimide, composite membrane, gas mixture, separation factor

1. 서 론

수소는 최근 대체에너지로서 주목받고 있으며 친환경 에너지원으로서도 그 이용가치를 높이 인정받고 있다. 수소는 수증기 개질법, 부분산화법, 접촉개질부생 수소법, 코크스부생수소법 등에 의해서 제조되기도 하는데 그 순도가 낮기 때문에 정제하여 고순도의 수소를

제조할 필요가 있으며 또한 암모니아 합성공장이나 석유화학공장 등의 여러 공정단계에서 수소가 폐기체로 소모되고 있으므로 이를 회수하여 재사용 할 필요가 있다. 혼합기체들로부터 수소를 분리하는 공정으로는 PSA(pressure swing adsorption)공정, 저온공정, 막분리공정 등이 있다. 이들 중 막분리 공정은 다른 공정들에 비하여 단순하고 작동이 간편하며 설치 공간이 작다는 장점이 있다. 지금까지 보고된 막분리법에 의한 수소분리에 대한 연구보고를 보면 금속막으로 팔라

† 주저자(e-mail : kangtb@sangmyung.ac.kr)

뮌막[1], Pd-Ag 합금막[2], LaNi₅ 막[3], TiO₂/SiO₂ 막[4] 등에 대한 연구가 있으나 기체의 투과도가 낮고 막에 균열이 생기기 쉬워서 실용화에 문제가 있다. 한편 다공성 무기막으로는 유리 및 알루미늄나막 등이 사용되고 있으나 선택성이 낮은 단점을 가지고 있다[5,6].

최근 혼합기체 중 수소분리를 목적으로 수소에 대한 투과도와 선택도를 높이기 위하여 다공성 지지체에 SiO₂를 dip-coating하거나[7] 증착시키는 방법[8], polysiloxane 같은 silicon계 고분자 물질을 코팅하고 열분해하여 수소분리막을 제조하기도 하고[9-11] sol-gel 법에 의해서 TEOS로부터 고순도 다공성 실리카막을 제조하기도 한다[12].

실리콘계 고분자물질인 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)는 규소를 함유하는 2치환 폴리아세틸렌으로 무정형의 유리상 고분자로 알려져 있다. PTMSP는 공기 안정도와 열적 안정도가 양호하고 solution casting 법에 의한 얇은 막의 제조가 가능하며 기체에 대한 투과도가 우수하여 기체분리막의 새로운 소재로서 연구되고 있다[13-18]. Langsam 과 Robeson은 PTMSP막을 플루오르화시켜 산소에 대한 선택도를 향상시켰다고 보고하였다[19].

그리고 고무상 고분자인 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)도 투과도가 높으며 기체의 선택성이 양호하여 기체분리에 사용되고 있다[20-22]. Matsuyama 등은 PDMS막을 플라즈마 처리하여 CO₂ 기체의 투과 선택도를 연구하였다[23]. 그리고 polyetherimide(PEI)는 물리화학적 성질이 우수한 열가소성 수지로서 분리막의 소재로 널리 사용되고 있다[24-27]. 그러나 지금까지 PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막에 의해서 수소/질소 혼합기체를 분리하기 위한 체계적인 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 유리상 고분자인 PTMSP와 고무상 고분자인 PDMS를 선택층으로 하고 여기에 열적, 기계적 안정성이 우수한 PEI를 지지층으로 하여 PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막을 제조하여 막의 특성을 조사하고 그리고 수소/질소 혼합기체 분리 압력을 달리하였을 때 이 막들의 수소에 대한 분리인자 (α , β , $\bar{\beta}$) 값의 변화를 조사하여 H₂/N₂ 혼합기체 분리를 위한 기초자료를 조사하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

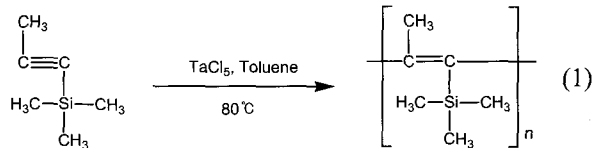
2.1. 고분자 복합막의 제조

2.1.1. 시약

PTMSP를 합성하기 위한 출발물질인 1-(trimethylsilyl)-1-propyne (TMSP)와 촉매로 사용된 TaCl₅, 용매로 사용된 톨루엔, 복합막의 지지체인 PEI를 용해시키는데 사용된 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)는 미국 Aldrich 사제 특급품을 사용하였다. 그리고 PDMS막을 제조하기 위해서 사용된 RTV silicone rubber(KE-1402)는 일본 Shin-Etsu Chemical사제의 것을 사용하였고, 메탄올과 아세톤은 독일 Merck사제 HPLC급을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 2차 증류한 후 초순수기를 통과시킨 17.5 M Ω cm 이상의 것을 사용하였다.

2.1.2. PTMSP 합성

PTMSP는 반응식(1)과 같이 합성되었다. 즉, TaCl₅ 0.358 g(358 mg, 1 mmol)을 80°C의 톨루엔 50 mL에 넣어 진한 노란색이 될 때까지 용해시킨 다음 이 혼합용액에 TMSP 8.85 mL(6.7 g, 60 mmol)를 급속히 첨가하여 짙은 갈색의 점성물질을 얻었다. 그리고 이것을 과량의 톨루엔에 용해시켜 24 시간 동안 교반한 다음 과량의 메탄올에 수 차례 침적시켜 PTMSP를 얻었다.



2.1.3. PTMSP-PEI 복합막의 제조

PEI를 NMP에 넣어 50°C 진공오븐에서 72 시간 동안 완전 용해시킨 것을 부직포위에 200 μ m로 캐스팅하고 30 초 후에 증류수에 침지시켜 1 시간이 지나서 증류수를 교환한 후 24 시간 방치한 다음 60°C의 진공오븐에서 24 시간 건조시켰다. 건조된 PEI막을 톨루엔에 1 시간 정도 침지시켜 막을 충분히 팽윤시킨 후 3 wt% PTMSP 톨루엔 용액을 팽윤된 PEI 막 위에 300 μ m로 캐스팅한 것을 40°C의 진공오븐에서 항량이 될 때까지 건조시켜 PTMSP-PEI 복합막을 제조하였다.

2.1.4. PDMS-PEI 복합막의 제조

RTV 실리콘 고무와 경화제를 일정비율(9 : 1)로 균

일하게 혼합한 후 이 혼합물을 톨루엔에 용해시켜 제조된 3 wt% 고분자 용액을 PEI 지지막위에 300 μm로 캐스팅하고 40°C의 진공오븐에서 항량이 될 때 까지 건조시켜 PDMS-PEI막을 제조하였다.

2.1.5. 분석 및 측정

PTMSP의 IR spectrum은 미국 Mattson사 model 5000 FT-IR에 3 wt% PTMSP 톨루엔 용액을 300 μm로 캐스팅하여 만들어진 필름을 부착하여 파수 1800 cm⁻¹~400 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다.

PTMSP의 ¹H-NMR spectrum은 독일 Bruker사 model 250 M NMR을 이용하여 화학이동 (δ) 0 ppm~10 ppm 범위에서 측정하였다.

PTMSP의 유리전이온도 (T_g)는 미국 Perkin Elmer사 DSC7을 이용하여 50°C~300°C 온도범위에서 승온속도 10°C/min로 하여 측정하였으며 또 열중량분석은 프랑스 Setram사 model TGA92를 이용하여 25°C~600°C 온도범위에서 승온속도 50°C/min, 압력 760 mmHg로 하여 아르곤 분위기하에서 중량 변화를 측정하였다.

막의 단면구조는 일본 Hitachi사 model S-4200 SEM을 이용하여 가속전압 15 kV, 배율 (14.3~4.5)×10² 배로 하여 관찰하였다.

PTMSP의 수평균분자량과 중량평균분자량은 미국 Waters사 model 440 GPC로 측정하였다.

2.2. 수소/질소 혼합기체 분리

2.2.1. 혼합기체 분리

수소/질소 혼합기체 분리 장치는 기보[12]의 것을 사용하였으며 고분자 복합막은 지름 50 mm, 두께 145 μm로 만들어 투과셀내에 에폭시수지로 부착하였다. 그리고 검량선 작성과 혼합기체 제조를 위해 사용된 수소와 질소의 순도는 각각 99.999%였으며, 혼합기체 분리에 사용된 혼합기체중 수소의 mol%는 39.0 mol%이었다. 혼합기체 분리실험은 분리장치내의 공기를 제거하기 위해서 고압부 쪽은 혼합기체를 24 시간 이상 흘려 보내어 제거한 다음 고압부의 압력을 실험 압력으로 조절하였다. 그리고 저압부 쪽은 공기를 제거하기 위해 진공펌프로 5회 이상 기체를 제거한 다음 정상상태에서 처음 10회 (1 L/1회) 포집한 기체는 버리고 마지막 5회 포집한 것을 GC에 의해 분석하였다. 그리고 방출기체는 투과기체를 포집할 때와 같은 시간대에 기체를 5회 이상 포집하여 분석하였다.

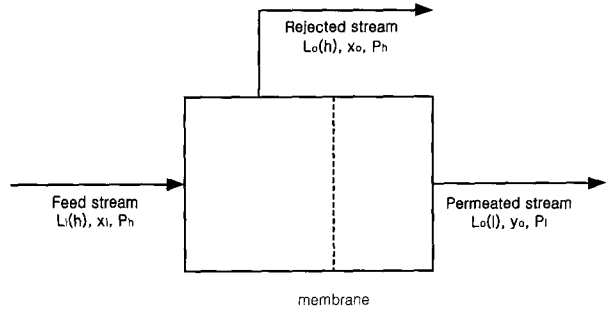


Fig. 1. Permeation cell.

2.2.2. 분리인자 계산

기체 분리 과정상 기본 단위인 단은 막에 의해서 Figure 1에서 보는 바와 같이 두 개 부분으로 나뉘어진다. 첨자 i는 입구, 첨자 o는 출구를 나타내고 첨자 h는 고압 쪽을, 첨자 l은 저압 쪽을 나타낸다. 그리고 공급기체 중 잘 투과하는 성분 A의 몰 분율은 X_i^A로 표시된다. 성분 A와 B를 함유하는 이 성분 기체 혼합물이 고압부 압력 P_h에서 몰흐름 속도 L_i(h)로 단의 한 부분에 들어간다.

결과적으로 압력 차이와 막의 조성에 따라 A성분이 풍부한 투과기체와 A성분이 고갈된 방출 기체로 분리된다. 단을 떠나는 기체의 몰흐름 속도는 각각 L_o(l), L_o(h)이고 그에 상응하는 몰 분율이 각각 y_o^A와 x_o^A이다.

투과셀의 전반적인 특성을 나타내는 real separation factor (α)는 (2)식에 의해서 구하였다.

$$\alpha = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} \tag{2}$$

또한 투과셀의 분리 특성을 조사하는데 중요한 인자로 사용되는 head separation factor(β)와 tail separation factor($\bar{\beta}$)는 (3)식과 (4)식에 의해서 구하였다.

$$\beta = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} \tag{3}$$

$$\bar{\beta} = \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \tag{4}$$

α, β, $\bar{\beta}$ 의 관계는 (5)식과 같다.

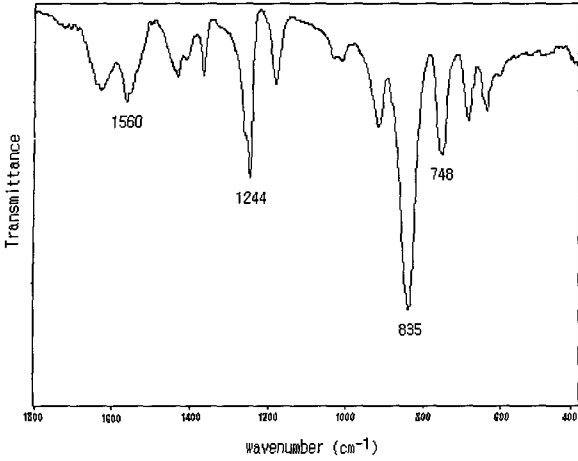


Fig. 2. FT-IR spectrum of PTMSP.

$$\alpha = \beta \cdot \bar{\beta} \quad (5)$$

이는 기체 분리의 가능성 및 선택도를 좌우하는 중요한 인자이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 특성

3.1.1. 적외선 분광분석

Figure 2는 PTMSP의 IR spectrum을 나타낸 것이다. Figure 2에서 보면 파수 1560 cm⁻¹에서 C=C 신축진동에 기인한 흡수띠가 나타나 있고, 파수 1244 cm⁻¹에서 SiC-H 신축진동에 기인한 흡수띠가 나타나고 있다. 그리고 파수 835 cm⁻¹과 748 cm⁻¹에서 C-Si 신축진동에 기인한 흡수띠들이 나타나고 있다. 이러한 결과는 Masuda등[14]의 분석결과와도 잘 일치하고 있어 합성된 시료는 PTMSP임을 확인할 수 있었다.

3.1.2. ¹H-NMR 분석

PTMSP의 ¹H-NMR spectrum 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면 PTMSP의 ¹H-NMR spectrum은 0.2 ppm 부근에서 -Si(CH₃)₃의 양성자 피이크가 나타나고 -C-CH₃의 양성자 피이크는 1.9 ppm에서 나타나고 있어 3.1.1의 적외선 분광분석결과와 ¹H-NMR spectrum 분석결과는 제조된 시료가 PTMSP임을 증명하여 주고 있다.

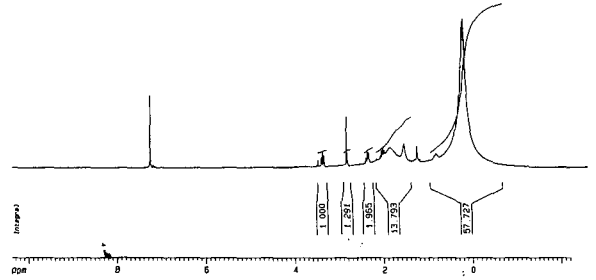


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of PTMSP.

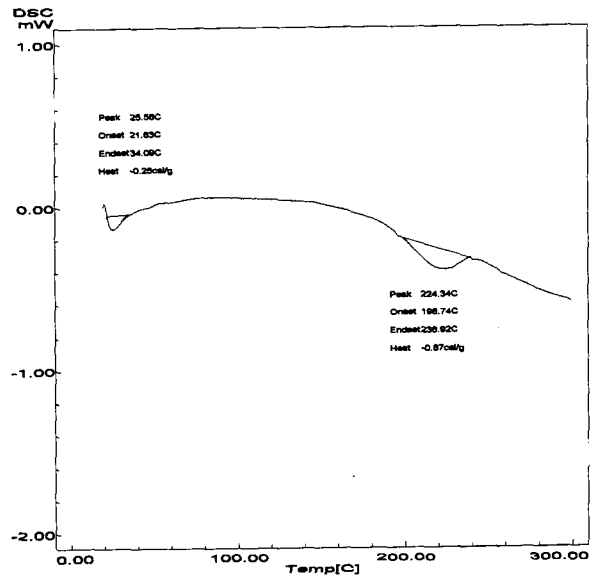


Fig. 4. DSC thermogram of PTMSP.

3.1.3. 시차주사열량계 및 열중량 분석

PTMSP에 대한 시차주사열량계 (DSC) 실험과 열중량 분석 (TGA) 결과를 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. Figure 4에서 보면 PTMSP의 유리전이온도 (T_g)는 224°C 근처에서 나타나고 β-dispersion은 25°C 부근에서 나타나고 있다.

그리고 Figure 5의 TGA 곡선을 보면 325°C 부근에서 감량이 일어나기 시작하여 370°C~400°C 온도범위 내에 급격한 감량이 일어나고 425°C에서 감량이 완결되는 현상을 나타내고 있다.

3.1.4. Gel Permeation Chromatography (GPC)에 의한 분자량 분포측정

GPC에 의해 측정된 합성 PTMSP의 수평균분자량

Table 1. Pressure Effect on Separation of H₂/N₂ Gas Mixture Through PTMSP-PEI Membrane at 25°C

ΔP (psi)	Feed stream		Permeated stream		Rejected stream		α	β	$\bar{\beta}$
	$x_i^{H_2}$	$x_i^{N_2}$	$y_o^{H_2}$	$y_o^{N_2}$	$x_o^{H_2}$	$x_o^{N_2}$			
30	0.390	0.610	0.427	0.573	0.246	0.754	2.28	1.17	1.96
20	0.390	0.610	0.420	0.580	0.272	0.728	1.93	1.13	1.71
10	0.390	0.610	0.412	0.588	0.294	0.706	1.68	1.10	1.54
5	0.390	0.610	0.404	0.596	0.311	0.689	1.50	1.06	1.42

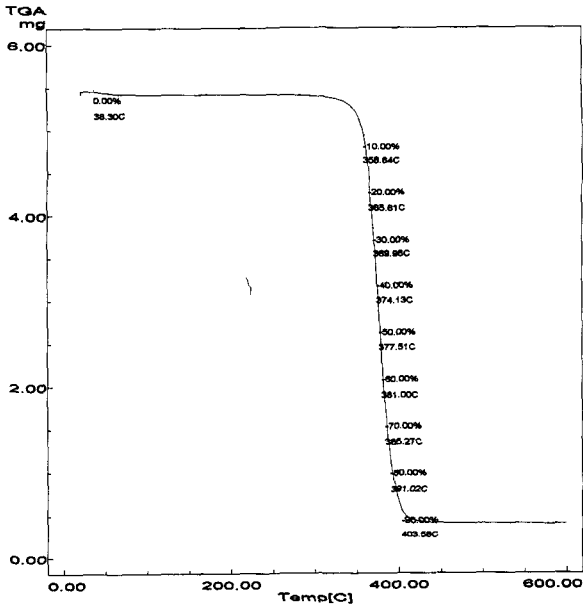


Fig. 5. TGA curve of PTMSP.

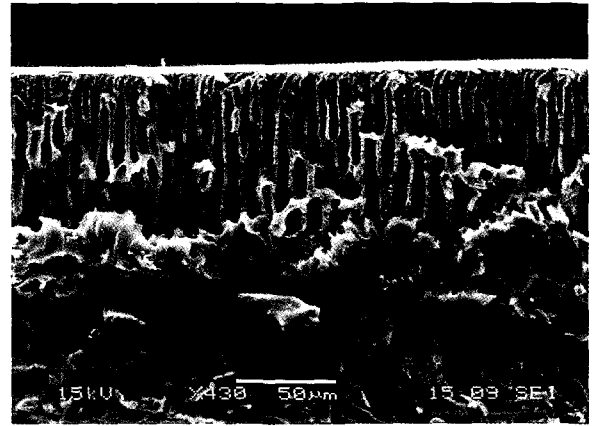


Fig. 7. SEM photograph of PDMS-PEI composite membrane.

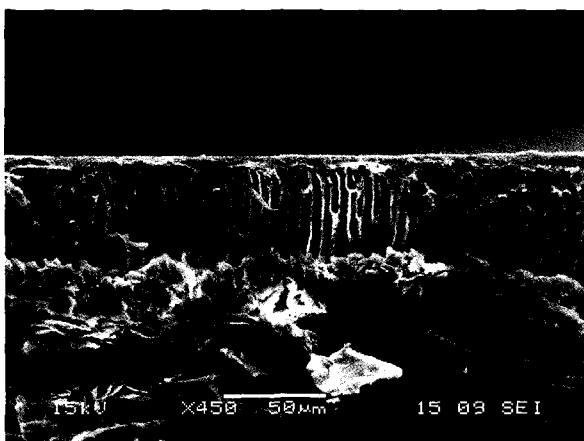


Fig. 6. SEM photograph of PTMSP-PEI composite membrane.

(\bar{M}_n)은 477,920이었고, 중량평균분자량 (\bar{M}_w)은 673,329이었으며, 분산도 (\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.872이었다.

3.1.5. 주사전자현미경 관찰

Figure 6과 Figure 7은 PTMSP-PEI 복합막과 PDMS-PEI 복합막의 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. Figure 6과 Figure 7을 보면 선택층인 PTMSP와 PDMS는 모두 다 비다공성의 균질치밀막 구조를 보이고 있으며 선택층의 두께는 각각 11 μm, 14 μm로 관찰되었다. 그리고 지지층인 PEI는 무수한 finger-like pore를 보이고 있으며 막 전체의 두께는 대략 145 μm였다.

3.2. 수소/질소 혼합 기체분리

3.2.1. PTMSP-PEI 복합막

PTMSP-PEI 복합막에 의한 기체분리실험 결과를 Table 1과 Figure 8~9에 나타내었다.

Figure 8을 보면 ΔP 값이 증가하면 투과기체 중의 수소의 몰분율은 증가하고, 방출기체 중의 수소의 몰분율은 감소하는 현상을 나타내고 있다.

Figure 9는 (2), (3), (4)식에 의해서 계산된 real separation factor (α), head separation factor (β), tail separation factor ($\bar{\beta}$)를 ΔP 에 대하여 도시한 것이다. ΔP 가 증가하면 α 값은 1.50 에서 2.28 로 증가하고 있으며, β 값은 1.06 에서 1.17, $\bar{\beta}$ 값은 1.42 에서 1.96으

Table 2. Pressure Effect on Separation of H₂/N₂ Gas Mixture Through PDMS-PEI Membrane at 25°C

ΔP (psi)	Feed stream		Permeated stream		Rejected stream		α	β	$\bar{\beta}$
	$x_i^{H_2}$	$x_i^{N_2}$	$y_o^{H_2}$	$y_o^{N_2}$	$x_o^{H_2}$	$x_o^{N_2}$			
30	0.390	0.610	0.495	0.505	0.209	0.791	3.70	1.53	2.42
20	0.390	0.610	0.480	0.520	0.211	0.789	3.45	1.44	2.40
10	0.390	0.610	0.464	0.536	0.234	0.766	2.84	1.36	2.09
5	0.390	0.610	0.410	0.590	0.295	0.705	1.66	1.09	1.53

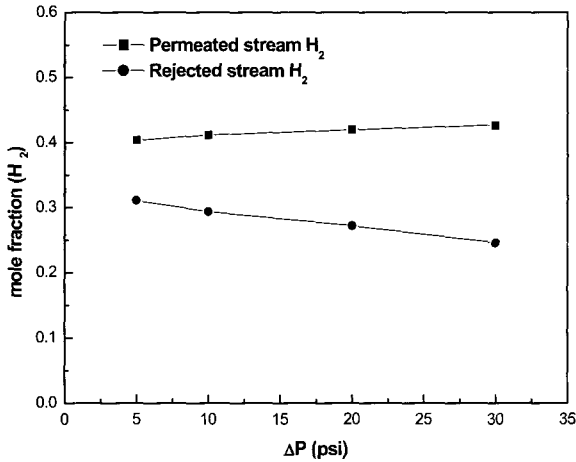


Fig. 8. Pressure dependence of the mole fraction of hydrogen for the PTMSP-PEI membrane at 25°C.

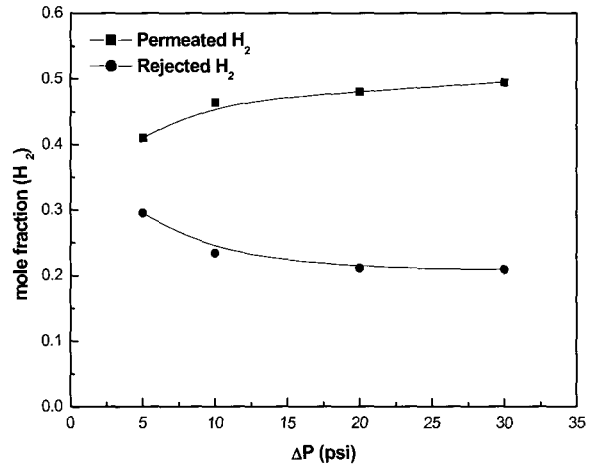


Fig. 10. Pressure dependence of the mole fraction of hydrogen for the PDMS-PEI membrane at 25°C.

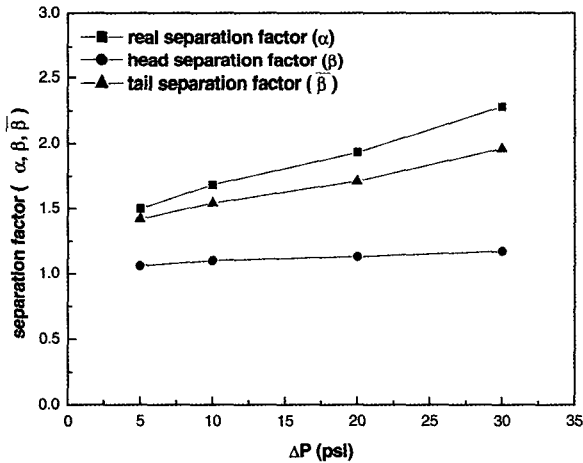


Fig. 9. Pressure effect of the separation factor (α , β , $\bar{\beta}$) for the PTMSP-PEI membrane at 25°C.

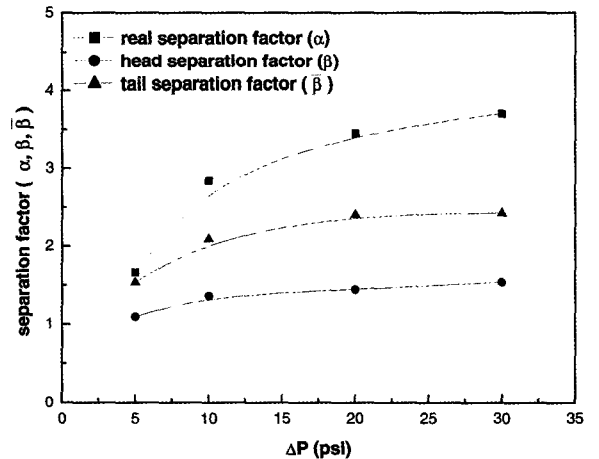


Fig. 11. Pressure effect of the separation factor (α , β , $\bar{\beta}$) for the PDMS-PEI membrane at 25°C.

로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이들의 분리분자 값을 비교하여 보면 ΔP 가 증가하면서 α , β , $\bar{\beta}$ 값의 크기는 $\alpha > \bar{\beta} > \beta$ 순으로 나타나고 있다. 이와 같은 실험결과를 미루어 볼 때 PTMSP-PEI 막에 의해서

25°C에서 수소-질소 혼합기체로부터 수소를 분리하는 경우 저압부와 고압부의 압력차 (ΔP) 값이 증가하면 PTMSP-PEI 복합막의 수소에 대한 선택성은 선형적으로 증가하는 것으로 생각된다.

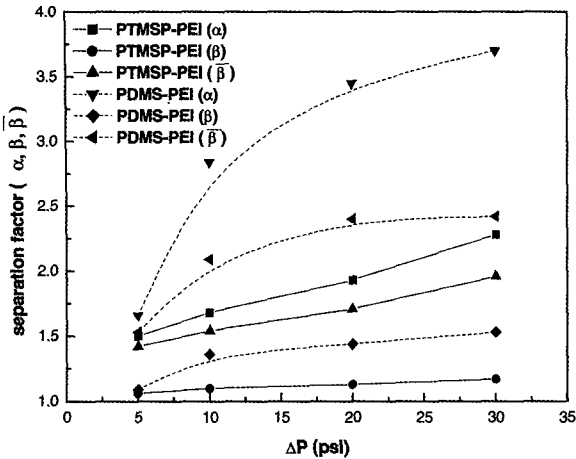


Fig. 12. Pressure versus separation factor (α , β , $\bar{\beta}$) for the PTMSP-PEI and PDMS-PEI membranes at 25°C.

4.2.2. PDMS-PEI 복합막

PDMS-PEI 복합막에 의한 기체분리 실험결과를 Table 2와 Figure 10~11에 나타내었다.

Figure 10을 보면 ΔP 값이 증가하면 투과기체 중 수소의 몰분율은 증가하고, 방출기체 중의 수소의 몰분율은 감소하는 현상을 나타내고 있는데 이는 PTMSP-PEI 복합막의 경우와 같은 현상을 나타내고 있다.

Figure 11은 real separation factor (α), head separation factor (β), tail separation factor ($\bar{\beta}$)를 ΔP 에 대하여 도식한 것이다. ΔP 가 증가하면 α 값은 1.66에서 3.70으로, β 값은 1.09에서 1.53, $\bar{\beta}$ 값은 1.53에서 2.42로 곡선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이들 분리인자 α , β , $\bar{\beta}$ 값의 크기는 $\alpha > \bar{\beta} > \beta$ 순으로 나타나고 있다.

Figure 12은 PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막의 수소에 대한 선택성을 비교하기 위해 α , β , $\bar{\beta}$ 값을 ΔP 에 대해 도식한 것이다. ΔP 가 증가하면서 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 PDMS-PEI 막의 경우는 곡선적으로 증가하고 PTMSP-PEI 복합막의 경우는 직선적인 증가를 나타내고 있다. 그리고 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 PTMSP-PEI 막의 경우보다 PDMS-PEI 막의 경우 더 큰 값을 나타내고 있어 (2), (3), (4)식과 관련하여 위 내용을 미루어 볼 때 H_2/N_2 혼합기체중의 H_2 에 대한 선택성은 PDMS가 PTMSP보다 더 큰 것으로 생각된다.

4. 결론

PTMSP와 PDMS를 선택층으로 하고 PEI를 지지층

으로 하는 복합막을 제조하여 25°C에서 ΔP 값을 변화시켜가면서 수소-질소 혼합기체를 분리하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) FT-IR과 1H -NMR에 의해 확인된 합성 PTMSP는 GPC에 의하면 수평균분자량(\bar{M}_n)이 477,920이고, 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 673,329였으며, 분산도($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$)는 1.872이었다. 그리고 DSC와 TGA에 의하면 유리전이온도(T_g)는 224°C 이고 열화온도는 350°C 근처에서 나타나는 열적안정성이 높은 유리상 고분자이었다.

(2) SEM 관찰에 의하면 제조된 PTMSP-PEI와 PDMS-PEI 복합막은 선택층의 두께가 각각 약 11 μm , 14 μm 인 비다공성 균질치밀막이었으며 지지층인 PEI는 finger-like pore 구조였으며 막 전체의 두께는 모두 약 145 μm 이었다.

(3) 25°C에서 수소/질소 혼합기체 분리에 의하면 ΔP 값이 증가하면 수소에 대한 PTMSP-PEI 복합막의 α , β , $\bar{\beta}$ 의 값은 직선적으로 증가하고, PDMS-PEI 복합막의 α , β , $\bar{\beta}$ 의 값은 곡선적으로 증가하였으며 기체에 대한 투과도는 PTMSP-PEI 막이 우수하였고, 수소에 대한 선택성은 PDMS-PEI 복합막이 우수하였다.

(4) 25°C, ΔP 30psi에서 수소에 대한 PTMSP-PEI 복합막의 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 각각 2.28, 1.17, 1.96이었고, PDMS-PEI 복합막의 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 3.70, 1.53, 2.42이었다.

참고 문헌

1. R. Govind and D. Atnoor, Development of a composite palladium membrane for selective hydrogen separation at high temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 591 (1991).
2. S. Uemiya, N. Sato., H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube, *J. Membrane Sci.*, **56**, 303 (1991).
3. G. Adachi, H. Nagai, and J. Shiokawa, LaNi₅ film for hydrogen separation, *J. Less-Common Metals*, **97**, L9 (1984).
4. S. W. Nam, H. Y. Ha, S. P. Yoon, and J. H. Han, Hydrogen-permeable TiO₂/SiO₂ membrane formed by chemical vapor deposition, *Korean Membrane*

- Journal*, **3**(1), 69 (2001).
5. S. T. Hwang, and K. Kammermeyer, Surface diffusion in microporous medea, *Can. J. Chem. Eng.*, **44**(2), 82 (1966).
 6. Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, and H. Inoue, Separation of gases by means of a porous glass membrane at high temperatures, *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 650 (1984).
 7. N. Naito, K. Nakahira, Y. Fukuda, H. Mori, and J. Tsubaki, Process condition on the preparation of supported microporous SiO₂ membranes by sol-gel modification techniques, *J. Membrane Sci.*, **129**, 263 (1997).
 8. S. W. Nam, H. Y. Ha, and S. A. Hong, Synthesis of H₂-Permselective silica films by chemical vapor deposition, *J. Membrane Sci.*, **2**(1), 21 (1992).
 9. D. Li, D. R. Seok, and S. T. Hwang, Gas permeability of high-temperature-resistant silicone polymer-vycor glass membrane, *J. Membrane Sci.*, **37**, 267 (1988).
 10. D. Li and S. T. Hwang, Gas separation by silicone based inorganic membrane at high temperature, *J. Membrane Sci.*, **66**, 119 (1992).
 11. A. B. Shelekhim, E. J. Grosogeat, and S. T. Hwang, Gas separation properties of a new polymer/ceramic composite membrane, *J. Membrane Sci.*, **66**, 129 (1992).
 12. T. B. Kang, H. K. Lee, and Y. T. Lee, Preparation of microporous silica membrane from TEOS-H₂O system and separation of H₂-N₂ gas mixture, *Membrane Journal*, **10**(2), 55 (2000).
 13. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, 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).
 14. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, Polymerization of 1-(trimethylsilyl)-1-propyne by halides of niobium(V) and tantalum(V) and polymer properties, *Macromolecules*, **18**, 841 (1985).
 15. H. Shimomura, K. Nakanishi, H. Odani, M. Kurata, T. Masuda, and T. Higashimura, Permeation of gases in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], *Kobunshi Ronbunshu*, **43**(11), 747 (1986).
 16. T. Masuda, Y. Iguchi, B. Z. Tang, and T. Higashimura, Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes, *Polymer*, **29**, 2041 (1988).
 17. V. V. Teplyakov, D. Roizard, E. Favre, and V.S. Khotimsky, Investigations on the peculiar permeation properties of volatile organic compounds and permanent gases through PTMSP, *J. Membrane Sci.*, **220**, 165 (2003).
 18. T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, and B. D. Freeman, Mixed-gas permeation of components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures, *J. Membrane Sci.*, **191**, 85 (2001).
 19. 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).
 20. Fubing Peng, Jiaqi Liu, and Juntai Li, Analysis of the gas transport performance through PDMS/PS composite membranes using the resistances-in-series model, *J. Membrane Sci.*, **222**, 225 (2003).
 21. K. S. Houston, D. H. Weinkauff, and F. F. Stewart, Gas transport characteristics of plasma treated poly(dimethylsiloxane) and polyphosphazene membrane materials, *J. Membrane Sci.*, **205**, 103 (2002).
 22. M. J. Kim and K. H. Youm, Preparation of zeolite-filled PDMS Membranes and It's properties for organic vapor separation, *Korean Membrane Journal*, **2**(1) 48 (2000).
 23. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Hirai, Effect of plasma treatment on CO₂ permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane, *J. Membrane. Sci.*, **99**, 139 (1995).
 24. R. Y. M. Huang and X. Feng, Studies on solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes, *J. Appli. Poly. Sci.*, **57**, 613 (1995).

25. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation, *J. Membrane Sci.*, **138**, 193 (1998).
26. D. G. Jurn, Y. I. Park, and K. H. Lee, Gas permeation characteristics of surface-modified polyetherimide membranes, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 34 (2000).
27. J. W. Rhim, J. R. Kim, and C. S. Lee, Gas-transport properties through various cations exchanged sulfonated poly(ether imide) membranes, *Korean Membrane Journal*, **3**(1), 51 (2001).