

PTMSP-Silica-PEI 복합막에 의한 수소-질소 혼합기체 분리

최윤정·이현경[†]

상명대학교 공업화학과

(2004년 11월 18일 접수, 2004년 12월 20일 채택)

Separation of Hydrogen-Nitrogen Gas Mixture by PTMSP-Silica-PEI Composite Membranes

Youn-Jung Choi and Hyun-Kyung Lee[†]

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

(Received November 18, 2004, Accepted December 20, 2004)

요약: PTMSP-PEI 복합막과 PTMSP-Silica-PEI 복합막을 제조하고, 막의 특성을 FT-IR, GPC, SEM 등을 사용하여 조사하였다. PTMSP-Silica-PEI 복합막은 silica의 함량이 23~60 wt%로 증가하면서 입자의 크기는 점차 작아지고 입자의 분포는 균일하게 되었다. PTMSP-PEI 복합막과 PTMSP-Silica-PEI 복합막에 의한 H₂/N₂ 혼합기체분리는 25°C, ΔP 5 psi ~30 psi 범위에서 조사되었다. PTMSP-PEI 복합막과 PTMSP-Silica-PEI 복합막들의 수소에 대한 분리인자($\alpha, \beta, \bar{\beta}$) 값은 투과셀의 압력이 증가할수록 그리고 silica의 함량이 증가할수록 증가하였다. 25°C, ΔP 30 psi에서 PTMSP-PEI 복합막의 수소에 대한 $\alpha, \beta, \bar{\beta}$ 값은 2.28, 1.58, 1.44이고 silica 60 wt%인 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 수소에 대한 $\alpha, \beta, \bar{\beta}$ 값은 3.34, 1.95, 1.72 이었다.

Abstract: The poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) and silica-filled PTMSP membranes were prepared by casting from a toluene solution on porous polyetherimide (PEI). FT-IR spectrum, GPC and SEM pictures have been taken to characterize the membranes. The particle size of membrane decreases as silica content of the membrane increases from 23 to 60 wt%, and a uniform distribution of the silica is observed. The separation properties of the gas mixture (32 mol% H₂/68 mol% N₂) through the composite membranes were studied as a function of pressure and percentage of silica. Selectivity values of H₂/N₂ increased as the pressure of permeation cell and silica content of the membrane increased. The real separation factor(α), head separation factor(β), and tail separation factor($\bar{\beta}$) of PTMSP-PEI composite membrane were 2.28, 1.58, and 1.44 respectively at ΔP 30 psi and 25°C. $\alpha, \beta,$ and $\bar{\beta}$ of PTMSP-Silica-PEI composite membrane for 60 wt% silica were 3.34, 1.95, 1.72 at ΔP 30 psi and 25°C.

Keywords: poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-polyetherimide, gas mixture, gas separation, poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica-polyetherimide, separation factor

1. 서론

실리콘계 고분자 물질은 기능성 고분자로서 오랜 기간동안 연구되어왔다[1-2]. 이들 중에서도 PTMSP는 기체에 대한 투과도가 매우 높아서 기체 분리막의 소재로써 연구되고 있다[3-5]. 그러나 PTMSP막은 기체 투과 시간이 길어짐에 따라 물리적 노화가 생겨 기체 투과도가 감소하고 선택도가 낮아지는 단점을 가지고

있다[6-7].

실리카막은 열적 화학적으로 안정하며 수소에 대한 분리선택도가 우수한 다공성 무기막으로 알려져 있다 [8-11]. D. Lee 등은 화학증착법에 의하여 Vycor 유리 에 실리카를 증착하여 실리카막을 제조하여 기체투과 특성을 연구하였는데 873K에서 헬륨, 네온 그리고 수 소와 같은 작은 크기의 기체들은 이산화탄소, 일산화 탄소 그리고 메탄과 같은 큰 기체들보다 투과선택도가 약 10⁴ 배정도 크다고 보고 하였다[12]. C. Joly 등은 sol-gel 반응을 이용한 silica-polyimide 복합막을 제조

[†]주저자(e-mail : hklee@smu.ac.kr)

하고 이 막의 기체투과 특성을 고분자와 무기물 간의 상호작용에 의해 형성되는 복합막의 형태학적 측면에서 설명하였다[13]. S.Ulutan 등은 에탄올/물 혼합물에 대한 PTMSP-Silica 복합막의 에탄올에 대한 선택도가 실리카의 함량변화에 따라 어떻게 변하는지를 연구하였다[14].

본 연구에서는 열적 및 화학적으로 매우 안정하며 기계적 성질이 우수한 무정형 열가소성 고분자 소재인 PEI를 지지체로 하여 무정형 유리상 고분자인 PTMSP에 silica의 무게%를 0~60 wt%되게 혼합하여 다양한 PTMSP-Silica-PEI 복합막을 제조하고, 이들 복합막의 특성과 수소/질소 혼합기체에 대한 투과특성을 압력의 함수로서 연구하여 수소/질소 혼합기체 분리를 위한 최적의 조건을 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 막의 제조

2.1.1. 시약

PTMSP합성의 출발물질인 1-(trimethylsilyl)-1-propyne (TMSP)와 촉매로 사용된 TaCl₅, 용매로 사용된 toluene, 복합막의 지지체인 PEI (polyetherimide)를 용해시키는데 사용된 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 미국 Aldrich 사제 특급품을 사용하였다. 그리고 silica는 입자 직경이 평균 3 μm (Aldrich Co. U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 2차 증류한 후 초순수기를 통과시킨 17.5 MΩcm 이상의 것을 사용하였다.

2.1.2. PTMSP 합성 및 PTMSP-Silica-PEI 복합막 제조

PTMSP는 기보[15-16]의 방법으로 합성되었다. 합성된 PTMSP를 톨루엔에 용해시켜 제조한 2.0 wt% PTMSP 톨루엔 용액에 silica를 가하여 silica가 0~60 wt%인 PTMSP-Silica 혼합물을 제조하였다. PTMSP-Silica 복합막의 지지막으로는 PEI를 사용하였는데, PEI는 NMP에 용해시켜 부직포위에 200 μm로 캐스팅하고, 증류수에 침지시켜 건조한 것을 사용하였다. 건조된 PEI막을 톨루엔에 팽윤시킨 후 silica가 0~60 wt%인 PTMSP-Silica 혼합물을 팽윤된 PEI 막 위에 300 μm로 캐스팅하고 50°C의 진공오븐에서 함량이 될 때까지 건조시켜 PTMSP-Silica-PEI 복합막을 제조하였다.

2.1.3. 분석 및 측정

PTMSP-Silica 복합막의 IR spectrum은 미국 Mattson 사 model 5000 FT-IR을 사용하여 파수 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 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 분리는 기보[16]의 방법에 의해 이루어졌다. PTMSP-Silica-PEI 복합막의 지름은 50 mm이고 두께는 145 μm이었으며, 검량선 작성과 혼합기체 제조를 위해 사용된 수소와 질소의 순도는 각각 99.999%이고 혼합기체 분리에 사용된 혼합기체중 수소의 mol%는 32.0 mol%이었다.

2.2.2. 분리인자 계산

이성분 혼합기체의 분리 인자인 real separation factor(α)는 (2)식을 사용하여 구하였다[16].

$$\alpha = \frac{y_o^{H_2}}{1 - y_o^{H_2}} / \frac{x_o^{H_2}}{1 - x_o^{H_2}} \quad (2)$$

$y_o^{H_2}$ 는 투과된 혼합기체중 수소의 몰분율이고 $x_o^{H_2}$ 는 투과되지 못하고 방출된 혼합기체중 수소의 몰분율이다.

그리고 투과셀의 분리 특성 인자인 head separation factor(β)와 tail separation factor($\bar{\beta}$)는 (3)식과 (4)식에 의해서 구하였다.

$$\beta = \frac{y_o^{H_2}}{1 - y_o^{H_2}} / \frac{x_i^{H_2}}{1 - x_i^{H_2}} \quad (3)$$

$$\bar{\beta} = \frac{x_i^{H_2}}{1 - x_i^{H_2}} / \frac{x_o^{H_2}}{1 - x_o^{H_2}} \quad (4)$$

$x_i^{H_2}$ 는 공급되는 혼합기체중 수소기체의 몰분율이다.

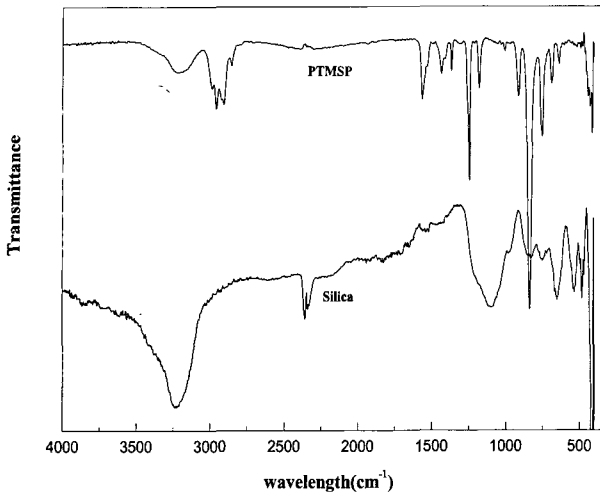


Fig. 1. FT-IR spectra of PTMSP and silica.

α , β , $\bar{\beta}$ 의 관계는 (5)식과 같다.

$$\alpha = \beta \cdot \bar{\beta} \tag{5}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 특성

3.1.1. 적외선 분광분석

Fig. 1은 PTMSP와 silica의 FT-IR spectrum 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 1을 보면 PTMSP내의 C=C 신축진동에 의한 흡수띠가 1560 cm⁻¹에서 나타나고 SiC-H 신축진동에 기인한 흡수띠가 1244 cm⁻¹에서 관찰되었으며, C-Si 신축진동에 기인한 흡수띠들은 835 cm⁻¹와 748 cm⁻¹에서 나타났다. 이러한 값들은 Masuda 등[15]의 분석 결과와도 잘 일치하고 있다.

그리고 Fig. 1에서 silica의 경우 3500~3000 cm⁻¹에서 H-O-H 신축진동에 기인한 흡수띠가 나타나고, Si-OH 신축진동에 기인한 흡수띠가 970~980 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었고[14] Si-O-Si 신축진동에 기인한 흡수띠는 1093 cm⁻¹에서 나타나고 있다[17].

Fig. 2는 PTMSP에 silica의 무게퍼센트(23~60 wt%)를 달리하여 제조된 PTMSP-Silica 복합막에 대한 IR spectrum의 분석결과이다. PTMSP에 silica 함량이 23 wt%에서 60 wt%로 증가함에 따라 PTMSP관련 흡수띠의 강도는 점차 감소하고 상대적으로 silica관련 흡수띠의 강도는 증가하는 현상을 보이고 있다.

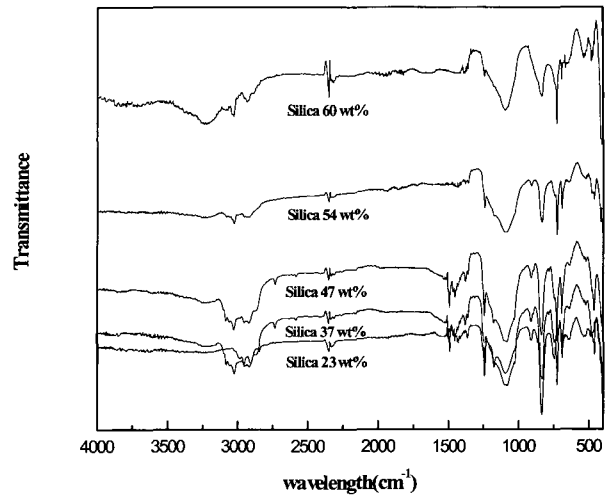


Fig. 2. FT-IR spectra of PTMSP-Silica composite membranes.

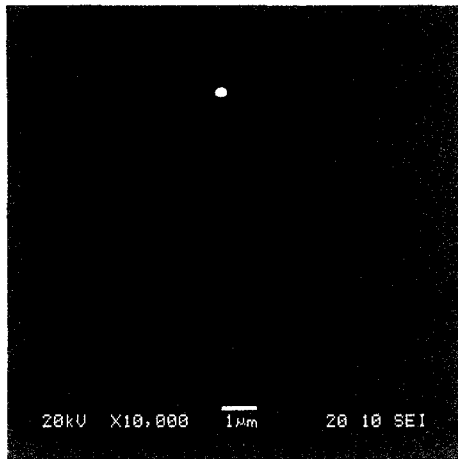
3.1.2. 주사전자현미경 관찰

Fig. 3은 PTMSP-PEI 복합막과 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 표면에 대한 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 silica의 함량이 23 wt%에서 60 wt%로 증가하면서 입자의 크기가 작고, 균일하게 분포하고 있음을 나타내고 있으며, 실리카 함량이 54~60 wt%일 때 입자크기는 대략 3~5 μm 정도이다.

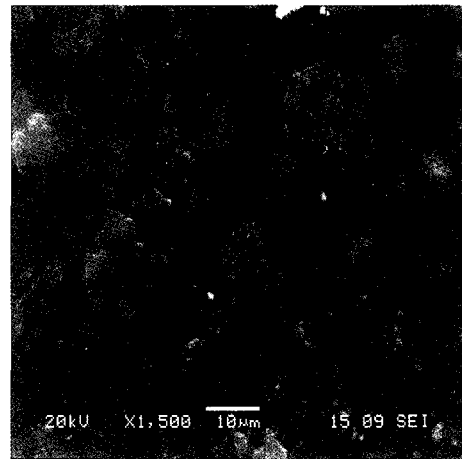
Fig. 4는 PTMSP-PEI 복합막과 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 단면에 대한 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. Fig. 4를 보면 선택층인 PTMSP-Silica 선택층의 두께는 대략 9~15 μm로 관찰되었다. 그리고 지지층인 PEI는 무수한 finger-like pore를 보이고 있으며 막 전체의 두께는 145 μm였다.

3.1.3. Gel Permeation Chromatography에 의한 분자량의 분포측정

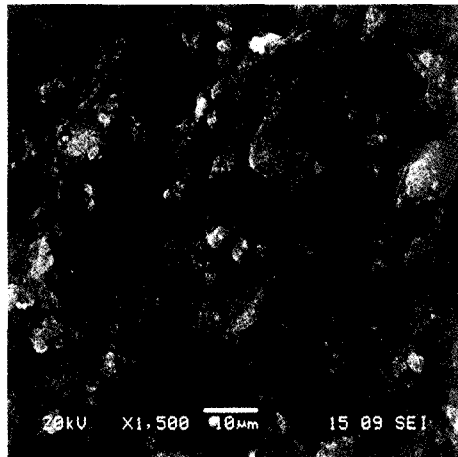
합성된 PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)를 Gel Permeation Chromatography (GPC)에 의해 측정하여 본 결과 PTMSP의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 477,920, 673,329이었으며, 분산도(\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.872이었다. 한편 Masuda 등[15]은 30~130°C 범위에서 합성한 PTMSP의 \bar{M}_w 값이 330,000~730,000의 범위였다고 보고하였는데 본 실험에서 합성된 PTMSP의 \bar{M}_w 값은 Masuda가 보고한 값의 범위 내에 있고 또 \bar{M}_w 값이 큰 값을 나타내고 있어 고분자량의 PTMSP가 합성된 것으로 판단된다.



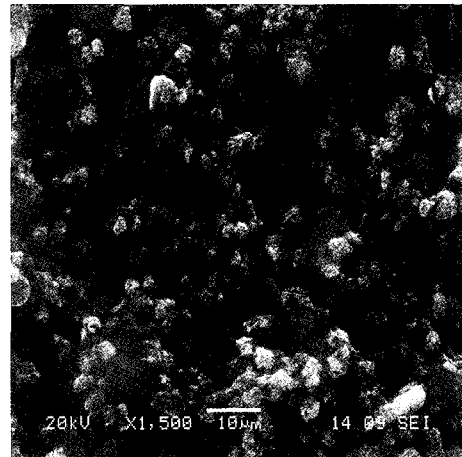
(a) PTMSP-PEI



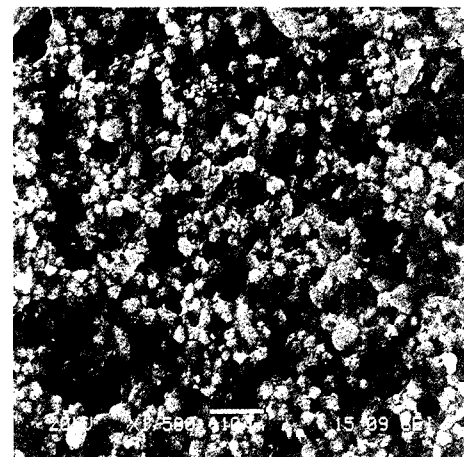
(b) PTMSP-Silica 23 wt%-PEI



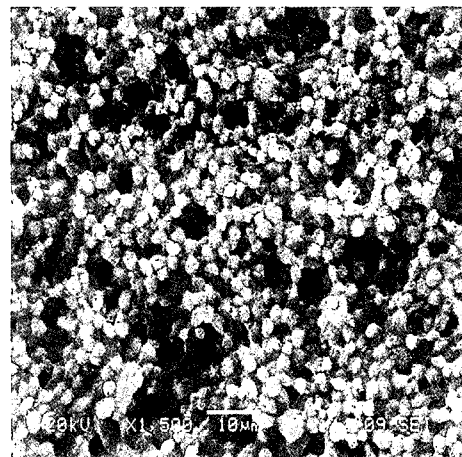
(c) PTMSP-Silica 37 wt%-PEI



(d) PTMSP-Silica 47 wt% -PEI

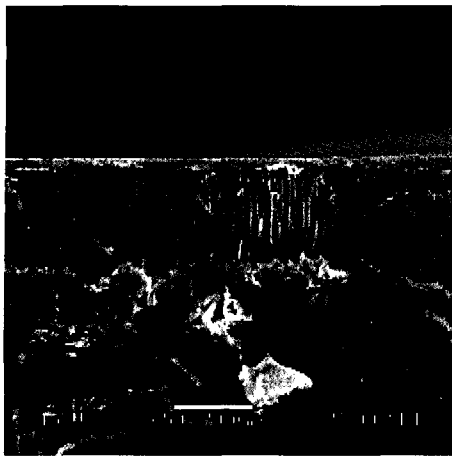


(e) PTMSP-Silica 54 wt% -PEI

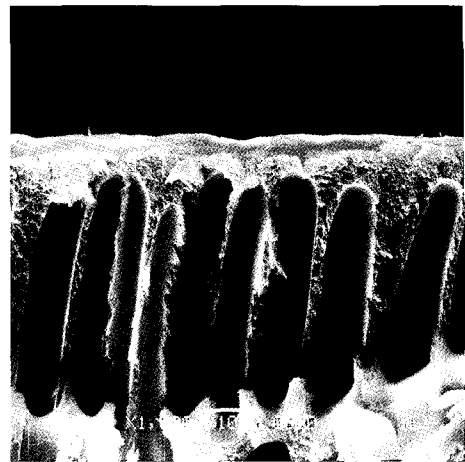


(f) PTMSP-Silica 60 wt%-PEI

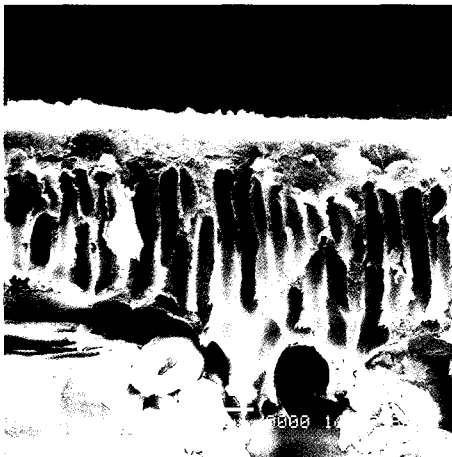
Fig. 3. SEM micrographs depicting a surface of PTMSP-Silica-PEI composite membranes.



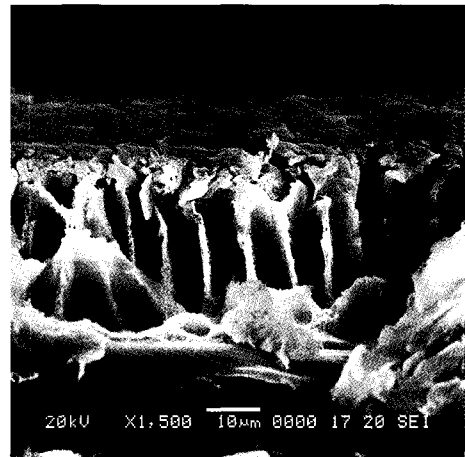
(a) PTMSP-PEI



(b) PTMSP-Silica 23 wt%-PEI



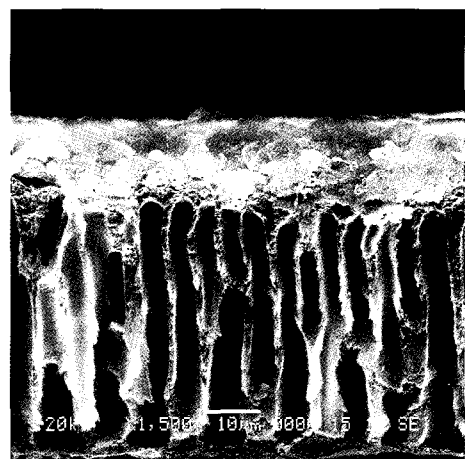
(c) PTMSP-Silica 37 wt%-PEI



(d) PTMSP-Silica 47 wt% -PEI



(e) PTMSP-Silica 54 wt% -PEI



(f) PTMSP-Silica 60 wt%-PEI

Fig. 4. SEM micrographs depicting a cross-section of PTMSP-Silica-PEI composite membranes.

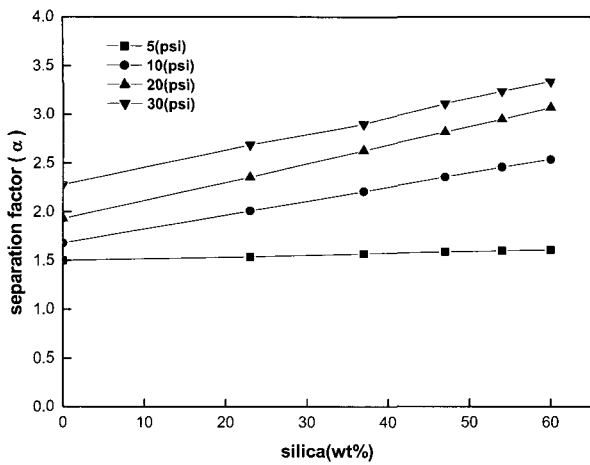


Fig. 5. Effect of silica loading on real separation factor (α) of H_2/N_2 for PTMSP-Silica-PEI composite membranes.

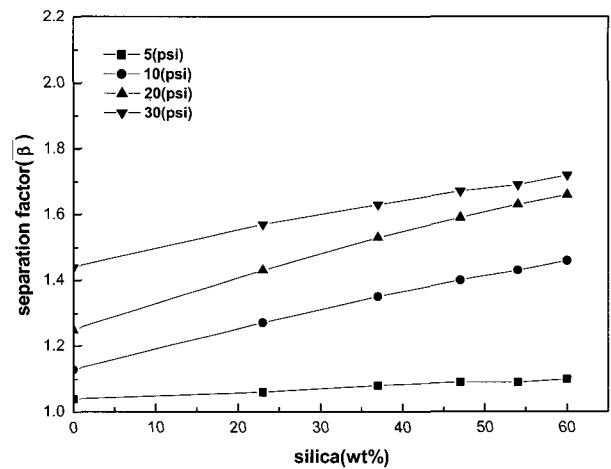


Fig. 7. Effect of silica loading on tail separation factor ($\bar{\beta}$) of H_2/N_2 for PTMSP-Silica-PEI composite membranes.

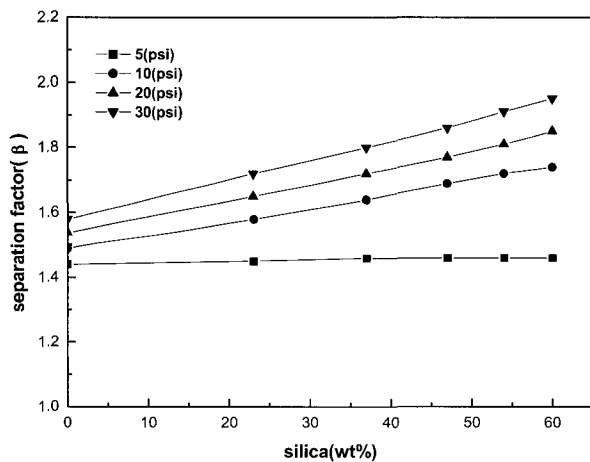


Fig. 6. Effect of silica loading on head separation factor (β) of H_2/N_2 for PTMSP-Silica-PEI composite membranes.

3.2. 수소-질소 혼합 기체분리

Fig. 5~7은 PTMSP에 대한 silica의 조성변화가 수소-질소 혼합기체의 분리특성에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 여러 가지 기체분리 압력차(ΔP)에서 silica wt%에 따른 분리인자(α , β , $\bar{\beta}$) 값의 변화를 도시한 것이다.

Fig. 5~7에서 보면 25°C에서 ΔP 가 5 psi에서 30 psi로 증가함에 따라 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 silica wt% 전 조성 범위에서 증가하는 현상을 나타내고 있다. 특히 ΔP 가 5 psi에서 10 psi로 증가하는 경우 분리인자 값의 증가 폭이 크게 나타나고 있으며, 10 psi에서 30 psi로 증가

하는 경우는 완만한 증가를 보이고 있다. 한편 일정 ΔP 에서 silica 조성변화에 따른 α , β , $\bar{\beta}$ 값의 변화를 보면, ΔP 5 psi인 경우는 거의 일정한 값을 나타내고 있고, ΔP 가 10 psi, 20 psi, 30 psi인 경우는 silica wt%가 증가함에 따라 α , β , $\bar{\beta}$ 값이 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 silica가 첨가되지 않은 silica wt% 0인 PTMSP-PEI 복합막보다는 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 경우가 α , β , $\bar{\beta}$ 값이 더 크고 기체분리압력 ΔP 값에 따라 더 큰 영향을 받는 현상을 나타내고 있다.

PTMSP 내에 silica의 함량이 증가함에 따라 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 수소에 대한 분리선택도가 증가하는 이유는 silica의 함량이 증가함에 따른 PTMSP와 silica 간의 상호작용에 의해서 미세구조가 형성되고 수소와 같은 작은 분자의 선택도를 증가시키는 것으로 생각되며[18], 또한 흡/탈착 속도의 차이와 미세공내의 기체의 표면 확산도의 차이에 기인한 것으로 생각된다[19].

4. 결론

기체에 대한 투과도가 우수한 PTMSP를 합성하고 수소의 선택도 향상을 위하여 PTMSP에 silica wt%를 0 wt%에서 60 wt%까지 변화시켜 PTMSP-Silica-PEI 복합막을 제조하고 25°C에서 ΔP 값을 달리하여 수소-질소 혼합기체를 분리하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) GPC 측정에 의하면 합성 PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 477,920이고, 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 673,329이며 분산도($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$)는 1.872 이었다.

2) SEM 관찰에 의하면 PTMSP-Silica-PEI 복합막은 silica의 함량이 23~60 wt%로 증가하면 입자의 크기는 점차 작아지고 입자의 분포는 균일하게 되었으며, 실리카 함량이 54~60 wt%일 때 입자의 크기는 대략 3~5 μm 이고, 막의 선택층인 PTMSP-Silica 층의 두께는 대략 9~15 μm 이었으며, 지지층인 PEI는 finger-like pore 형태이었다.

3) 수소/질소 혼합기체 분리에 의하면 ΔP 값이 증가하면 PTMSP-PEI 복합막과 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 수소에 대한 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 증가하였고, α , β , $\bar{\beta}$ 값은 PTMSP-PEI 복합막 보다는 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 경우가 더 컸다.

4) 25°C, ΔP 30 psi에서 PTMSP-PEI 복합막의 수소에 대한 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 2.28, 1.58, 1.44이고 silica 60 wt%인 PTMSP-Silica-PEI 복합막의 수소에 대한 α , β , $\bar{\beta}$ 값은 3.34, 1.95, 1.72 이었다.

감 사

이 논문은 상명대학교 자연과학 연구소의 지원에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

1. K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions", *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
2. T. Masuda, Y. Iguchi, B. Z. Tang, and T. Higashimura, "Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes", *Polymer*, **29**, 2041 (1988).
3. R. Srinivasan, S. R. Auvil, and P. M. Burbank, "Elucidating the mechanism(s) of gas transport in poly[1-(trimethylsilyl)propyne] (PTMSP) membranes", *J. Membrane Sci.*, **86**, 67 (1994).
4. 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).
5. A. Morisato, H. C. Shen, S. S. Sankar, B. D. Freeman, I. Pinnau, and C. G. Casillas, "Polymer characterization and gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), poly(1-phenyl-1-propyne)[PPP], and PTMSP/PPP blends", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2209 (1996).
6. 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).
7. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membrane Sci.*, **116**, 199 (1996).
8. 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).
9. R. M. de Vos and H. Verweij, "Improved performance of silica membranes for gas separation", *J. Membrane Sci.*, **143**, 37 (1998).
10. 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).
11. M. J. Kim and K. H. Youm, "Preparation of zeolite-filled PDMS Membranes and Its properties for organic vapor separation", *Korean Membrane Journal*, **2**(1), 48 (2000).
12. D. Lee and S. T. Oyama, "Gas permeation characteristics of hydrogen selective supported silica membrane", *J. Membrane Sci.*, **210**, 291 (2002).
13. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties", *J. Membrane Sci.*, **130**, 63 (1997).
14. S. Ulutan and T. Nakagawa, "Separability of ethanol and water mixtures through PTMSP-silica

- membranes in pervaporation”, *J. Mem. Sci.*, **143**, 275 (1998).
15. 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).
 16. S. H. Cho, H. K. Lee, and T. B. Kang, “Separation of H₂/N₂ gas mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI composite membranes”, *Membrane Journal*, **13**(4), 291 (2003).
 17. A. Chmel, E. K. Mazurina, and V. S. Shashkin, “Vibrational spectra and defect structure of silica prepared by non-organic sol-gel process”, *J. Non-cryst. Solids*, **122**, 285 (1990).
 18. M. G. Suer, N. Bas, and L. Yilmaz, “Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes”, *J. Membrane Sci.*, **91**, 77 (1994).
 19. T. M. Gur, “Permselectivity of zeolite filled poly-sulfone gas separation membranes”, *J. Membrane Sci.*, **93**, 283 (1994).