

PTMSP-silica-PEI 복합막에 의한 기체 분리에 관한 연구

홍 세 령 · 강 태 범[†]

상명대학교 화학과

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 6월 2일 채택)

Separation of Gas Based on PTMSP-silica-PEI Composites

Se-Lyung Hong and Tae-Bum Kang[†]

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

(Received May 2, 2006, Accepted June 2, 2006)

요 약: PTMSP-silica-PEI 복합막이 PTMSP에 TEOS를 가하여 졸-겔 방법에 의해 제조되었다. 복합막의 특성은 ¹H-NMR, FT-IR, TGA, XPS, SEM, GPC 등을 사용하여 조사하였고, 복합막의 기체투과 특성을 알아보기 위해 H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄를 사용하였다. PTMSP-silica-PEI 복합막의 기체 투과도는 TEOS의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. H₂와 CH₄는 15 wt% TEOS에서 PTMSP-PEI 복합막보다 투과도와 선택도가 모두 증가하였다. 한편 O₂와 CO₂는 선택도의 감소 없이 투과도가 증가하는 경향을 나타냈다.

Abstract: The PTMSP-silica-PEI composite membranes were synthesized from tetraethoxysilane (TEOS) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) by sol-gel process. The PTMSP-silica nanocomposite membranes were characterized by ¹H-NMR, FT-IR, TGA, XPS, SEM, GPC and gas permeation measurements were accomplished with H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄. The gases permeability increased with increasing TEOS content. Both the permeability and selectivity of H₂, CH₄ increased to 15 wt% TEOS. While the permeability of O₂, CO₂ increased without decrease of selectivity.

Keywords: PTMSP-silica-PEI, nanocomposite membrane, sol-gel, ideal separation factor

1. 서 론

기체에 대한 투과선택도의 향상을 위한 유기-무기 복합막 개발에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다[1-13]. 유기-무기 복합막의 장점은 기체 투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 단일막에서의 일반적인 투과특성을 상당부분 개선시키는 효과가 있다. 반면에 고분자내에서 입자들의 응집이 일어나거나 고분자와 무기입자간의 계면에서 void가 생기는 문제가 있다[6]. 유기-무기 복합막은 고분자에 zeolite나 silica 등의 입자를 첨가시키는 방법 또는 졸-겔 방법에 의하여 제조하는 것이 가능하다[1-13]. 높은 자유부피를 갖는 유리상 고분자에 비다공성 입자를 첨가시켜 제조한 유기-무기 복합막의 기체투과도는 증가하는 현상을 나타내

는데 이는 첨가제에 의해 고분자의 chain packing이 붕괴됨에 따라 자유부피가 증가하는 것에 기인하는 것이다[8-12]. 한편, 유기-무기 복합막을 졸-겔 방법에 의해서 제조하는 경우 복합막 내의 계면에서 생기는 void를 효과적으로 제어함으로써 선택도와 투과도가 모두 향상된다고 보고하였다[2,3].

고분자막 중에서 가장 높은 투과도를 보이는 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP)는 유리상 고분자로 지난 20년 동안 다양한 분야에서 분리막 소재로 연구되고 있다[14-20]. PTMSP는 고분자량의 합성이 가능하고 solution casting법에 의한 얇은 막의 제조가 용이하며 높은 유리전이온도(>250°C)를 가지고 있어 산업적으로 그 활용가치가 높을 것으로 기대되고 있다. PTMSP는 촉매, 용매, 반응온도 등에 따라서 수평균 분자량(\bar{M}_w)이 $1 \times 10^5 \sim 15 \times 10^5$ 범위로 달리 합성되어

[†]주저자(e-mail : kangtb@smu.ac.kr)

지고, 분자량에 따라서 기체투과도가 크게 달라진다 [14]. 또한 막의 제조방법과 PTMSP의 분자량에 따라서 2,600~21,000 barrer의 O₂에 대한 기체투과도가 얻어진다[21]. 본 연구에서 합성한 PTMSP를 이용하여 제조한 PTMSP-PEI 복합막의 경우 O₂에 대한 기체투과도가 23,000 barrer로 일반적으로 알려진 O₂의 투과도보다 높은 기체투과도를 보이고 있다. 하지만, PTMSP 막은 시간이 경과함에 따라서 투과성능이 감소하는 현상을 보인다[16,22]. 이러한 투과도 감소를 보완하기 위하여 PTMSP막을 다양한 방법으로 개질시키는 연구가 이루어지고 있다[23-26]. P. Winberg 등은 PTMSP에 silica nanoparticle를 첨가하여 기체의 운송과 구조적 성질간의 관계를 평가하였다[27]. 한편 D. Gomes 등은 PTMSP에 졸-겔 방법을 이용하여 유기-무기 복합막의 기체투과 특성을 보고하였다[21]. T. C. Merkel 등은 동일한 실험조건에서 PTMSP의 분자량 차이와 막의 제조과정에 따라 기체투과도가 크게 달라질 수 있다고 보고하였다[11]. 또한 K. Takada 등은 PTMSP의 분자량이 증가함에 따라 기체투과도가 증가한다고 하였다[28].

본 연구에서는 높은 기체 투과도를 가지는 고분자량의 PTMSP를 합성하고 여기에 tetraethoxysilane (TEOS)의 함량을 달리하여 첨가한 다음 졸-겔 방법에 의해서 PTMSP-silica를 제조하였다. 열적 화학적으로 안정하고 기계적 성질이 우수한 polyetherimide (PEI)를 지지체로 사용하고 그 위에 PTMSP-silica를 casting하여 PTMSP-silica-PEI 복합막을 제조하였다. 막의 특성을 조사하기 위하여 ¹H-NMR, FT-IR, TGA, XPS, SEM, GPC 등을 사용하였고, 막의 기체투과 특성을 알아보기 위하여 H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄를 사용하였다.

2. 실험

2.1. 막의 제조

2.1.1. 시약

PTMSP 합성의 출발물질인 1-(trimethylsilyl)-1-propyne (TMSP)와 촉매로 사용된 TaCl₅, 용매로 사용된 toluene와 tetrahydrofuran (THF), PEI를 용해시키는데 사용된 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 그리고 TEOS는 모두 미국 Aldrich사제 특급품을 사용하였다. 그리고 TMSP, TaCl₅, TEOS는 수분에 민감하기 때문에 시료조제는 아르곤 분위기의 glove box내에서 이루어

졌다.

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

PTMSP는 기보[29]의 방법으로 합성되었다. 합성된 PTMSP를 THF에 용해시켜 제조한 2.0 wt% PTMSP 용액에 고분자 무게를 기준으로 TEOS를 15 wt%, 30 wt%, 50 wt%를 가하고, 물과 TEOS의 몰비가 4:1이 유지되도록 0.15 M HCl을 가한다음 60°C에서 7시간 동안 교반하여 얻어지는 반응물을 methanol로 침적하고 여과하여 40°C로 건조시켰다.

PTMSP-silica 복합막의 지지막으로는 PEI를 사용하였는데 PEI는 NMP에 용해시켜 부직포위에 200 μm로 캐스팅 하고, 증류수에 침지시켜 건조한 것을 사용하였다. 건조된 PEI막을 톨루엔에 팽윤시킨 후 TEOS 15 wt%, 30 wt%, 50 wt%인 PTMSP-silica 혼합물을 팽윤된 PEI 막 위에 300 μm로 캐스팅하고 40°C의 진공오븐에서 건조시켜 PTMSP-silica-PEI 복합막을 제조하였다.

2.1.3. 분석 및 측정

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

FT-IR분석은 일본 JASCO사 FT/IR-460 Plus를 이용하여 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 조사하였다.

열중량분석은 미국 TA Instrument사 TGA2950을 이용하여 50~1000°C 온도범위에서 승온속도 10°C/min로 하여 N₂ 분위기하에서 중량 변화를 측정하였다.

XPS 분석은 미국 PHI 5800 ESCA system (anode 250 W, 10 kV, 27 mA)을 이용하여 측정하였고, 막의 단면구조는 미국 FEI사 NOVA 200 (Nano SEM)을 이용하여 가속전압 15 kV, 배율 1.0×10⁴ 배로 하여 관찰하였다.

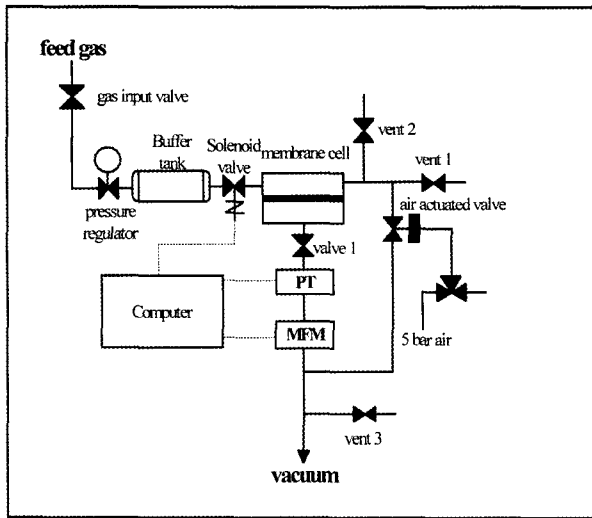
PTMSP의 수평균분자량과 중량평균분자량은 미국 Waters사 GPC (515 HPLC pump, 2414 RI detector)로 측정하였다.

기체투과 측정은 국내산 비.에스.캠(주)의 기체투과 분석기 GPA2001로 하였다.

2.2. 기체투과실험

2.2.1. 시료

투과실험에 사용된 H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄는 대성가스(주)의 99.999% 고순도 가스를 사용하였다.



MFM : mass flow meter, PT : pressure transducer
Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

2.2.2. 기체투과장치

기체투과실험 장치는 Fig. 1과 같다. 이 장치는 기체 흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과측정은 연속흐름법을 사용하여 측정되었다[30-32]. 사용되어진 MFM (mass flow meter)는 1000 SCCM의 용량을 가지고 있으며, 데이터는 이 장치와 연결된 computer에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻을 수 있다.

유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm² 이고, 지름은 4.9 cm이다. 기체투과실험은 122.5 kPa, 30°C 조건에서 행하였고, PTMSP-silica-PEI 복합막의 두께는 대략 154 μm이었다.

2.2.3. 기체투과특성 결정

Transient 곡선으로부터 얻어지는 투과속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[16,17].

$$\frac{J}{J_s} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \quad (1)$$

$$J = \frac{dQ_t}{dt} = \frac{DC_1}{l} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right)\right) \quad (2)$$

J, J_s 는 transient 상태, 정상상태에서의 각각 투과속도 (cm³(STP)/cm² s), D 은 확산계수(cm²/s), t 는 투과시간

(s), l 은 막두께(cm), Q_t 는 t 시간 동안 단위 면적당 투과량(cm³(STP)/cm²) 그리고 C_1 은 막에 투과하는 용해도(cm³(STP)/cm² cmHg)이다. (1), (2) 식으로부터 다음과 같은 두 가지의 다른 확산계수 식들을 얻을 수 있다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2 t_{1/2}} \quad (3)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91 t_{slope}} \quad (4)$$

$D_{1/2}$ 와 D_{slope} 는 각각 $t_{1/2}$, t_{slope} 에서의 응답시간이고, 실험에서는 (4)식의 D_{slope} 를 확산계수 D 로 하였다.

투과도 P 와 용해도 S 의 계수는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (5)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (6)$$

Δp 는 막 상부와 하부간의 압력차이고, 투과도는 Barrer 단위로 표현되어 진다.

기체의 분리인자인 ideal separation factor α 는 (7)식을 사용하여 구하였다.

$$\alpha = \frac{P_2}{P_1} \quad (7)$$

P_1, P_2 는 각각 기체성분 1과 2의 투과도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 특성

3.1.1. ¹H-NMR 분석

합성된 PTMSP의 ¹H-NMR spectrum 분석 결과는 기보[29]의 분석결과와 일치하고 있어 합성된 시료는 PTMSP임을 확인할 수 있었다.

3.1.2. FT-IR 분석

Fig. 2는 PTMSP의 FT-IR spectrum 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2를 보면 PTMSP내의 C=C 신축진동으

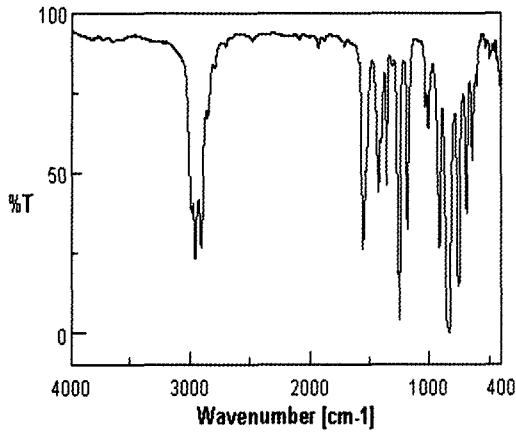


Fig. 2. FT-IR spectrum of PTMSP.

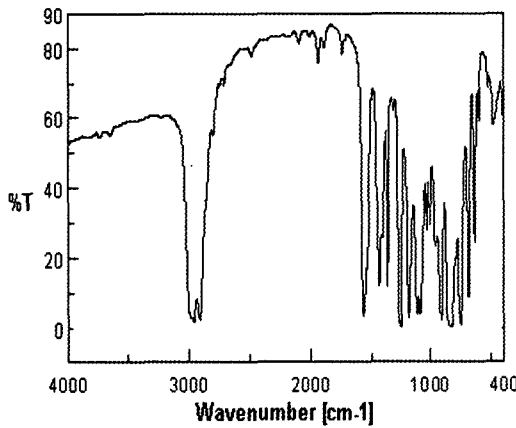


Fig. 3. FT-IR spectrum of PTMSP-silica containing 15 wt% TEOS.

로 인한 흡수띠가 1560 cm^{-1} 에서 나타나고 SiC-H 신축 진동에 기인한 흡수띠가 1244 cm^{-1} 에서 관찰되었으며, C-Si 신축진동에 기인한 흡수띠들은 835 cm^{-1} 와 748 cm^{-1} 에서 나타났다. 이러한 값들은 Masuda등[33]의 분석결과와도 잘 일치하고 있다. 그리고 Fig. 3은 PTMSP에 TEOS의 함량을 15 wt%로 하여 제조한 PTMSP-silica 복합막에 대한 IR spectrum의 분석결과이다. PTMSP에 관련된 흡수띠가 모두 나타나고, SiO_2 에 의한 Si-O-Si의 신축진동에 기인한 흡수띠가 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서, Si-OH 신축진동에 의한 흡수띠가 960 cm^{-1} 에서 관찰되었다[34].

3.1.3. 열중량 분석

PTMSP-silica의 열중량 분석 (TGA) 결과는 Fig. 4에

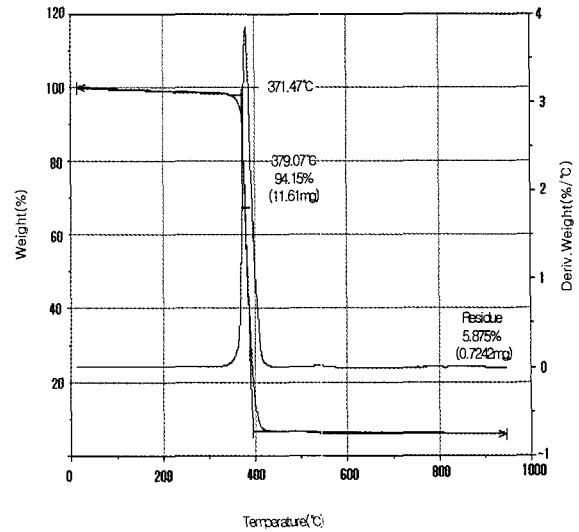


Fig. 4. TGA curve of PTMSP-silica containing 15 wt% TEOS.

나타내었다. 기보[29]에 보고 된 바에 의하면 PTMSP는 325°C 에서 감량이 일어나기 시작하여 $370\sim 400^\circ\text{C}$ 온도범위 내에 급격한 감량이 일어난다고 보고하였으나 PTMSP-silica는 이 보다 높은 345°C 부근에서 감량이 일어나기 시작하여 $375\sim 410^\circ\text{C}$ 온도범위 내에 급격한 감량이 일어나고 425°C 에서 감량이 완결되는 현상을 나타내고 있어 PTMSP에 silica의 도입으로 PTMSP 단일막보다 열적 안정성이 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 TGA에 의하여 $50\sim 1000^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여 분석한 후 남아있는 잔유물이 약 5.9 wt%로 PTMSP에 TEOS 함량을 고분자 무게를 기준으로 15 wt% 가하여 졸-겔 방법으로 silica를 제조할 때 PTMSP에 가해진 TEOS가 silica로 전환되었음을 확인할 수 있었다[21].

3.1.4. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석

PTMSP와 PTMSP-silica의 XPS 분석결과를 Fig. 5~8에 나타내었다. 분석각도는 45° 로 시료두께 $30\sim 50\text{ \AA}$ 까지 측정하였다. Fig. 5, 6은 PTMSP의 XPS spectrum 분석결과이고, Fig. 7, 8은 PTMSP에 silica가 도입된 PTMSP-silica의 spectrum 분석결과이다. Fig. 8에서 PTMSP-silica의 XPS 분석결과를 보면 103.3 eV 에서 피이크가 나타나고 있는데 이는 $\text{Si}_{2p_{3/2}}$ 에 해당하는 피이크로 생각된다. 그리고 103.3 eV 는 SiO_2 binding

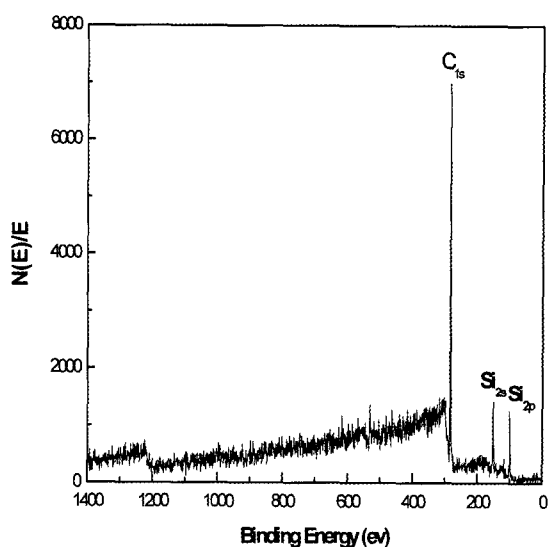


Fig. 5. XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP.

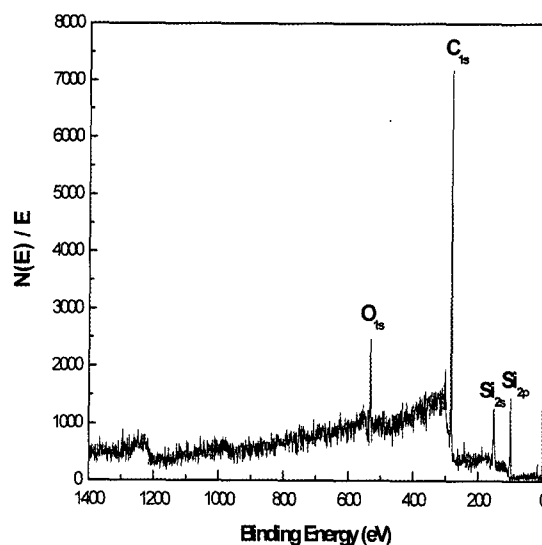


Fig. 7. XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP-silica containing 50 wt% TEOS.

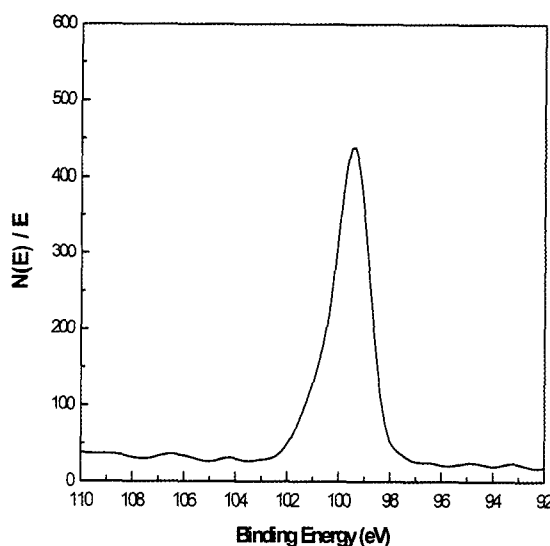


Fig. 6. Si_{2p3/2} XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP.

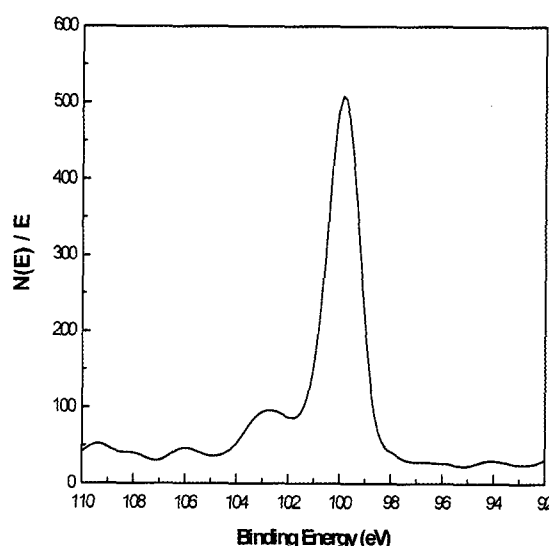


Fig. 8. Si_{2p3/2} XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP-silica containing 50 wt% TEOS.

energy에 해당하는 것으로 생각된다[35]. 이 결과는 M. Adachi 등이 보고한 결과와도 잘 일치한다[36].

3.1.5. 주사전자현미경 관찰

Fig. 9~11은 PTMSP-PEI, PTMSP-silica-PEI 복합막의 선택층에 대한 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보면 PTMSP는 비다공성의 균질치밀막 구조를 보이고 있으며, PTMSP에 silica가 도입된 PTMSP-silica 복합막은 Fig. 10, 11에서 보면 TEOS의 함량이 증가하면서 단면이 거칠어지는 현상을 나타내고 있다.

3.1.6. Gel Permeation Chromatography에 의한 분자량의 분포측정

합성된 PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)을 Gel Permeation Chromatography (GPC)에 의해 측정하여 본 결과 PTMSP의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 440,769와 564,804이었으며, 분산도(\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.281이었다. 한편 Masuda 등[33]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 내

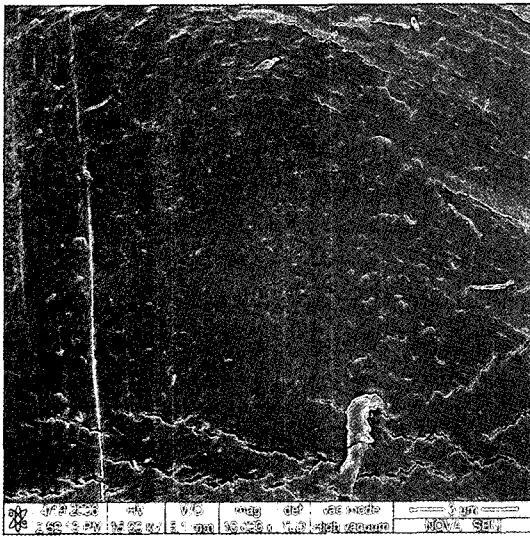


Fig. 9. SEM micrograph of cross-section of PTMSP-PEI composite membrane.

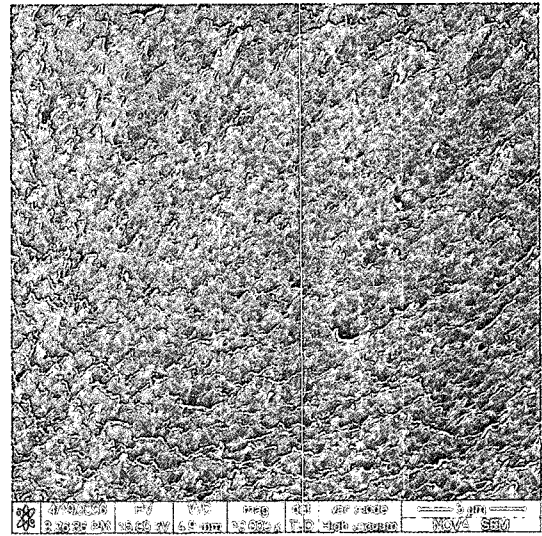


Fig. 11. SEM micrograph of cross-section of PTMSP-silica-PEI containing 50 wt% TEOS.

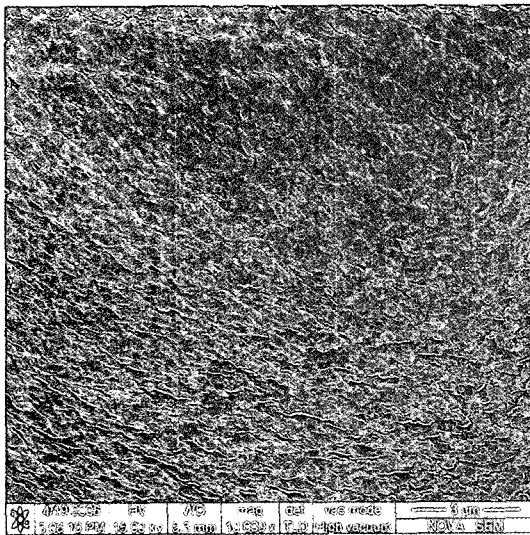


Fig. 10. SEM micrograph of cross-section of PTMSP-silica-PEI containing 15 wt% TEOS.

에 있고 또 \overline{M}_w 값이 큰 값을 나타내고 있어 고분자량의 PTMSP가 합성된 것으로 판단된다.

3.2. 기체투과

제조된 PTMSP-PEI와 PTMSP-silica-PEI 복합막에 대한 기체투과 실험 결과를 Fig. 12~15에 도시하였다. Fig. 12는 기체들의 임계부피에 따라 PTMSP-silica 복합막의 투과도가 어떻게 변하는지를 알아보았는데, PTMSP-PEI 복합막의 경우 큰기체(CO₂, CH₄)에서는 임계부피가 증가함에 따라 투과도가 증가하는 현상을

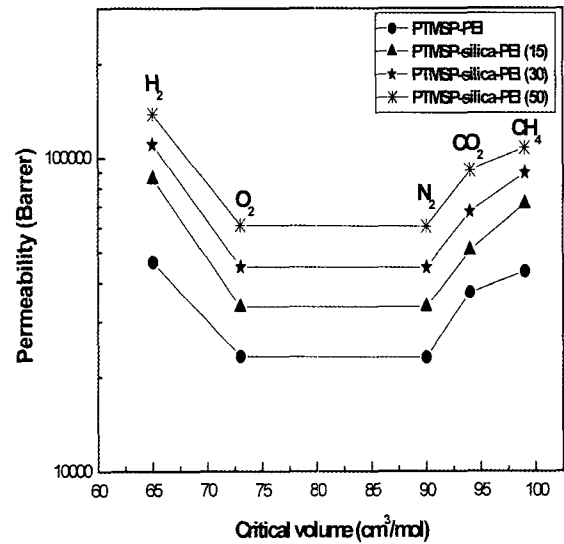


Fig. 12. Permeability as a function of penetrant size.

보이고 있고, 작은기체(H₂, O₂, N₂)에서는 임계부피가 증가함에 따라 투과도가 감소하는 현상을 보이고 있다. 그리고 PTMSP에 silica가 도입된 PTMSP-silica-PEI 복합막에서도 같은 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 기체투과도가 CO₂, CH₄인 경우는 용해도에 영향을 받고 H₂, O₂, N₂인 경우는 확산지배에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다[16,37].

Fig. 13은 PTMSP-silica막의 TEOS의 함량에 따른 기체의 투과도를 도시한 것이다. Fig. 13에서 보면 PTMSP-PEI 막보다는 silica가 도입된 PTMSP-silica-

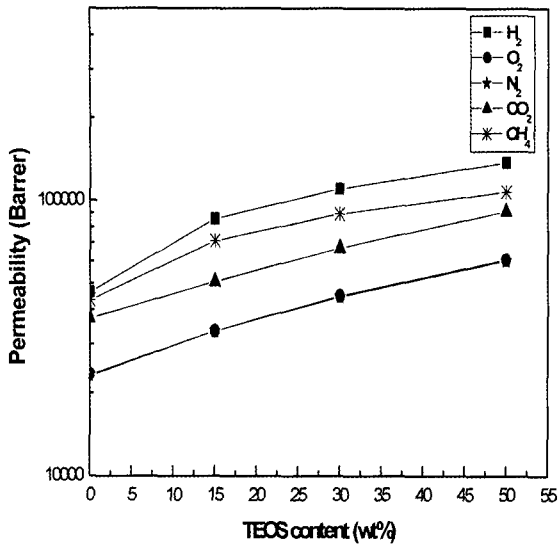


Fig. 13. Permeability as a function of wt% TEOS.

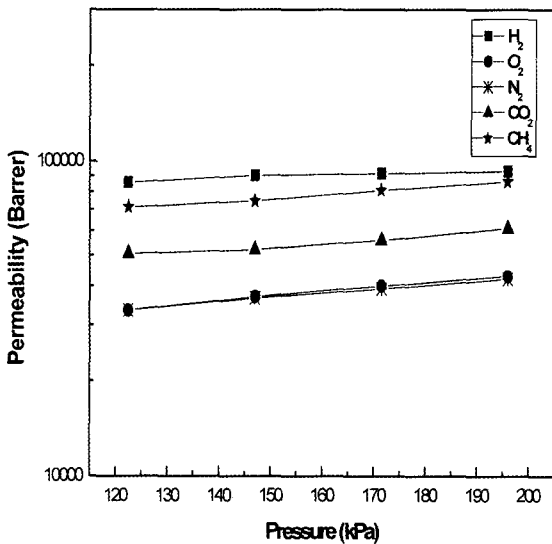


Fig. 14. Permeability as a function of pressure. PTMSP-silica-PEI nanocomposite membrane prepared by adding 15 wt% of TEOS.

PEI 복합막에서 더 큰 기체투과도를 보였고, TEOS의 함량이 증가함에 따라 기체들의 투과도는 증가하는 현상을 나타내고 있다.

이러한 결과는 T.C. Merkel 등의 보고와도 잘 일치하고 있는데 이것은 PTMSP와 같이 자유부피가 큰 고분자내에 silica를 넣으면 선택도의 감소 없이 자유부피가 증가하거나 Knusen transport 메카니즘이 일어나기에 충분한 자유부피가 만들어지기 때문이다[21]. 그리고 PTMSP에 silica의 함량이 증가함에 따라 고분자

사슬이 붕괴되어 PTMSP의 자유부피가 증가하고, 또한 silica 입자가 서로 응집되기 때문에 PTMSP와 silica 입자 사이의 cavity 크기가 증가하는 것에 기인하는 것으로 생각된다[8,38].

Fig. 14는 막에 가해지는 압력에 따라 기체의 투과도를 나타낸 것으로 압력이 증가하면 기체의 투과도가 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 15는 N₂에 대한 각 기체들의 선택도를 알아보고자 도기한 것이다. Fig. 15에서 보면 전체적으로 PTMSP-PEI막보다는 silica가 도입된 PTMSP-silica-PEI 막이 선택도 감소없이 투과도는 증가하는 결과를 보였고, 특히 H₂/N₂, CH₄/N₂에 대한 선택도는 silica의 함량이 15 wt%까지는 증가하다가 silica의 함량이 30 wt%, 50 wt%로 증가하면 투과도는 증가하나 선택도가 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기체에 대한 투과도가 우수한 PTMSP를 합성하고, 여기에 TEOS의 함량을 15 wt%, 30 wt%, 50 wt%로 달리하여 첨가한 다음 졸-겔 방법을 이용하여 PTMSP-silica-PEI 복합막을 제조하였다. 제조된 PTMSP-silica-PEI 복합막을 이용하여 기체투과 특성을 조사하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) GPC 측정에 의하면 합성 PTMSP의 수평균분자량 (\bar{M}_n)은 440,769이고, 중량평균분자량 (\bar{M}_w)은 564,804이며 분산도 ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$)는 1.281이었다.

2) XPS 분석 결과 103.3 eV에서 피크가 나타나고 있는데 이는 Si_{2p3/2}에 해당하는 피크로 생각되고, 103.3 eV는 SiO₂ binding energy에 해당하는 것으로 생각된다.

3) SEM 관찰에 의하면 PTMSP는 비다공성의 균질 치밀막 구조를 보이고 있으며, PTMSP에 silica가 도입된 PTMSP-silica 복합막은 TEOS의 함량이 증가하면서 단면이 거칠어지는 현상을 나타내고 있다.

4) 작은기체(H₂, O₂, N₂)에서의 투과도는 임계부피가 증가함에 따라 감소하고, 큰기체(CO₂, CH₄)에서는 임계부피가 증가함에 따라 투과도가 증가하였다.

5) PTMSP-silica-PEI 복합막의 기체투과도는 TEOS의 함량과 투과압력이 증가함에 따라 증가하였고, PTMSP-silica-PEI 복합막과 PTMSP-PEI 복합막을 비

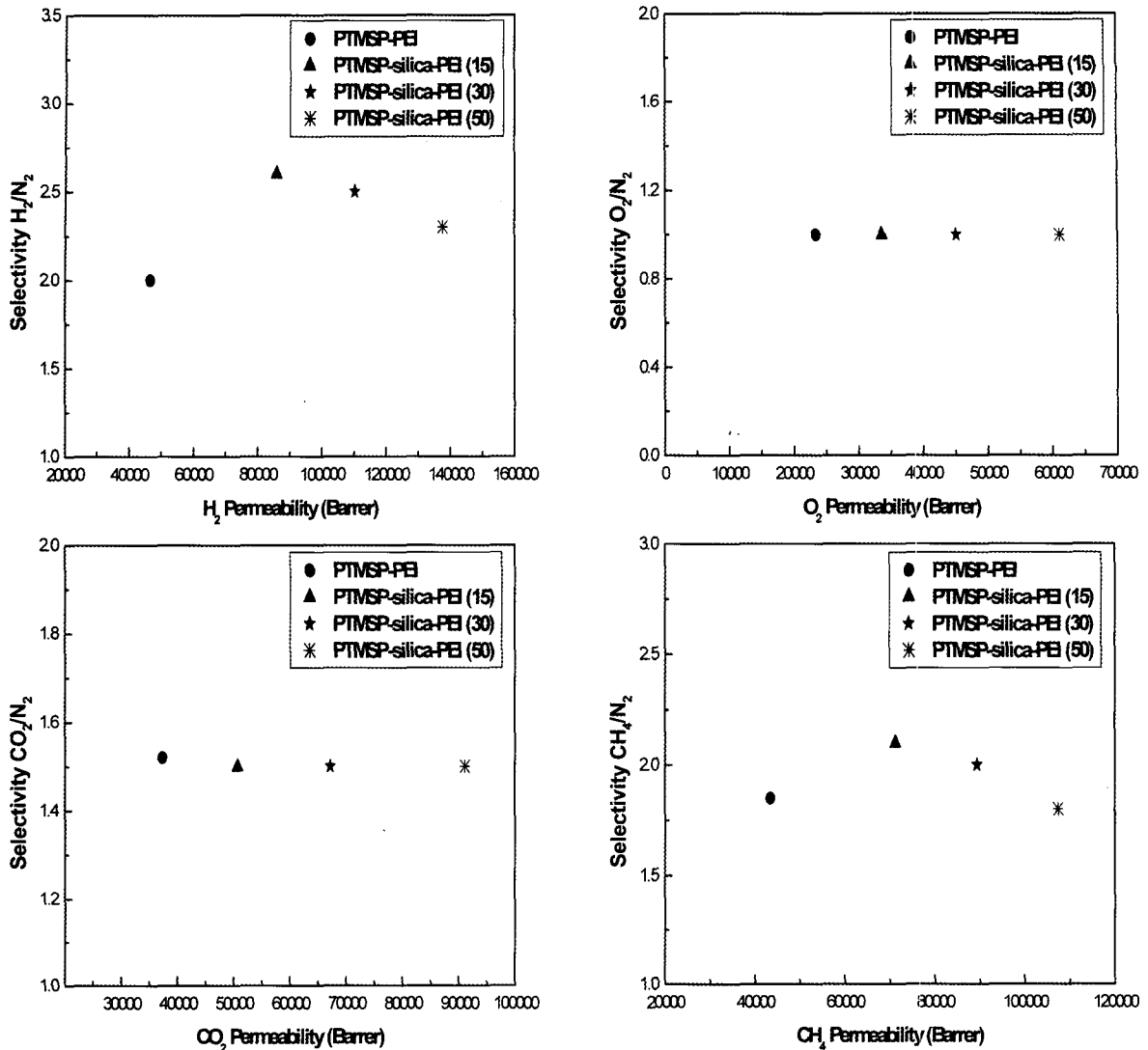


Fig. 15. Selectivity for gases with feed pressure of 122.5 kPa.

교하였을 때, PTMSP-silica-PEI 복합막은 PTMSP에 silica의 도입으로 선택도는 유지하면서 투과도가 커지는 결과를 얻었다.

감 사

본 연구는 2006학년도 상명대학교 자연과학 연구소의 연구비 지원에 의해서 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. P. Nunes, K. V. Peinemann, K. Ohlrogge, A.

Alpers, M. Keller, and A. T. N. Pires, "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica", *J. Membrane Sci.*, **157**, 219 (1999).

2. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid silica-polyimide composite membranes : gas transport properties", *J. Membrane Sci.*, **202**, 97 (2002).

3. 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).

4. 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. Membrane Sci.*, **220**, 59 (2003).
5. M. Moaddeb and W. J. Koros, “Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles”, *J. Membrane Sci.*, **125**, 143 (1997).
 6. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, “Poly(amide-imide)/TiO₂ nanocomposite gas separation membranes: fabrication and characterization”, *J. Membrane Sci.*, **135**, 65 (1997).
 7. S. P. Nunes, J. Schultz, and K. V. Peinemann, “Silicone membranes with silica nanoparticles”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1139 (1996).
 8. T. C. Merkel, Z. He, I. Pinnau, B. D. Freeman, P. Meakin, and A. J. Hill, “Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)”, *Macromolecules*, **36**, 6844 (2003).
 9. Z. He, I. Pinnau, and A. Morisato, “Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation”, *Desalination*, **146**, 11 (2002).
 10. I. Pinnau and Z. He, Filled superglassy membrane, US Patent 6,316,684 B1 (2001).
 11. T. C. Merkel, “Organic-inorganic nanocomposite membranes for vapor separations”, Ph.D. dissertation, North Carolina State University, USA (2001).
 12. T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A. J. Hill, “Ultrapermselective reverse-selective nanocomposite membranes”, *Science*, **296**, 519 (2002).
 13. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, “Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membrane in gas separation”, *J. Membrane Sci.*, **57**, 289 (1991).
 14. Kazukiyo Nagai, Toshio Masuda, Tsutomu Nakagawa, Benny D. Freeman, and Ingo Pinnau, “Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions”, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
 15. M. Langsam, M. Anand, and E. J. Karwacki, “Substituted propyne polymers I. Chemical surface modification of poly[1-(trimethylsilyl)propyne] for gas separation membranes”, *Gas Separation & Purification*, **2**, 162 (1988).
 16. I. Pinnau and L. G. Toy, “Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)”, *J. Membrane Sci.*, **116**, 199 (1996).
 17. T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, and B. D. Freeman, “Sorption and Transport of Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gases in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)”, *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, **38**, 273 (2000).
 18. Toshio Masuda, Yuichiro Iguchi, Ben-Zhong Tang, and Toshinobu Higashimura, “Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes”, *Polymer*, **29**, 2041 (1988).
 19. A. C. Savoca, A. D. Surnamer, and Chao-fong Tien, “Gas Transport in Poly(silylpropynes): The Chemical Structure Point of View”, *Macromolecules*, **26**, 6211 (1993).
 20. Yu Nagase, Yuriko Takamura, and Kiyohide Matsui, “Chemical Modification of Poly (substituted-Acetylene). V. Alkylsilylation of Poly (1-Trimethylsilyl-1-Propyne) and Improved Liquid Separating Property at Pervaporation”, *J. Applied Polymer Sci.*, **42**, 185 (1991).
 21. Dominique Gomes, Suzana P. Nunes, and Klaus-Viktor Peinemann, “Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites”, *J. Membrane Sci.*, **246**, 13 (2005).
 22. 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).
 23. Yu Nagase, Tomoko Ueda, Kiyohide Matsui, and Masaki Uchikura, “Chemical Modification of Poly(substituted-acetylene). I. Synthesis and Gas Permeability of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/ Poly (dimethylsiloxane) Graft Copolymer”, *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, **29**, 171 (1991).
 24. K. Nagai, A. Higuchi, and T. Nakagawa, “Bromination and Gas Permeability of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Membrane”, *J. Applied Polymer*

- Sci.*, **54**, 1207 (1994).
25. L. Starannikova, V. Khodzhaeva, and Yu. Yampolskii, "Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability", *J. Membrane Sci.*, **244**, 183 (2004).
 26. Kazukiyo Nagai and Tsutomu Nakagawa, "Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts", *J. Membrane Sci.*, **105**, 261 (1995).
 27. 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).
 28. K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, and T. Higashimura, "Gas-permeability of polyacetylenes carrying substituents", *J. Applied Polymer Sci.*, **30**, 1605 (1985).
 29. T. B. Kang, H. K. Lee, and S. H. Cho, "Separation of H₂-N₂ Gas Mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI Composite Membranes", *Membrane Journal*, **13**(4), 291 (2003).
 30. J. M. Watson and P. A. Payne, "A study of organic compound pervaporation through silicone rubber", *J. Membrane Sci.*, **49**, 171 (1990).
 31. J. M. Watson and M. G. Baron, "Precise static and dynamic permeation measurements using a continuous-flow vacuum cell", *J. Membrane Sci.*, **106**, 259 (1995).
 32. R. M. Felder and G. S. Huvard, "Permeation, diffusion and sorption of gases and vapors", in: R. A. Fava (Ed.), *Methods of Experimental Physics (Polymers)* **16**, Academic Press, New York (1981).
 33. 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).
 34. Shun-He Zhong, Chuan-Feng Li, and Xiu-Fen Xiao, "Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports", *J. Membrane Sci.*, **199**, 53 (2002).
 35. John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (1992).
 36. M. Adachi, Y. Suzuki, N. Kashiwagi, T. Isobe, and M. Senna, "Preparation and properties of polymer microspheres dispersed in a silica gel film", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 617 (1998).
 37. T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, and B. D. Freeman, "Sorption and Transport of Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gases in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **38**, 273 (2000).
 38. Kristien De Sitter, Petra Winberg, Jan D'Haen, Chris Dotremont, Roger Leysen, Johan A. Martens, Steven Mullens, Frans H. J. Maurer, and Ivo F. J. Vankelecom, "Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics", *J. Membrane Sci.*, **278**, 83 (2006).