

PTMSP-PDMS-Silica/PEI 복합막의 제조 및 투과특성

홍 세 령 · 이 현 경^{*†}

상명대학교 화학과, *상명대학교 공업화학과
(2008년 5월 2일 접수, 2008년 6월 18일 수정, 2008년 6월 18일 채택)

Preparation and Permeation Characteristics of PTMSP-PDMS-Silica/PEI Composite Membranes

Se-Lyung Hong and Hyun-Kyung Lee[†]

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

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

(Received May 2, 2008, Revised June 18, 2008, Accepted June 18, 2008)

요 약: 본 연구에서는 높은 투과도를 갖는 고분자량의 PTMSP를 합성하고 PTMSP와 hydroxy-terminated PDMS로부터 PTMSP-PDMS graft copolymer를 합성하였다. 그리고 PTMSP-PDMS graft copolymer에 TEOS의 함량을 15, 30, 50 wt%로 달리하여 졸-겔 방법에 의해 PTMSP-PDMS-silica 복합물을 제조하였다. PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막의 물리화학적 특성은 ¹H-NMR, FT-IR, TGA, XPS, GPC, SEM 등을 사용하여 조사하였고, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀ 기체에 대한 기체 투과도와 선택도 성질을 고찰하였다. 복합막의 투과도는 TEOS의 함량과 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 그리고 기체들의 선택도는 TEOS 함량 30 wt%에서 최대값을 나타내고 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: In this study, PTMSP of high permeability and high molecular weight was synthesized, and PTMSP-PDMS graft copolymer was synthesized from poly[1-(trimethylsilyl)propyne] (PTMSP) and hydroxy-terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS). The PTMSP-PDMS-silica composites were prepared by the addition of 15, 30, or 50 wt% tetraethoxysilane (TEOS) to PTMSP-PDMS graft copolymer by sol-gel process. To investigate the physico-chemical characteristics of PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes, the analytical methods such as ¹H-NMR, FT-IR, TGA, XPS, GPC, and SEM have been utilized. The gas permeability and selectivity properties of H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, and n-C₄H₁₀ were evaluated. Permeability of the composite membranes increased as TEOS content and pressure increased. Selectivity of H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, and n-C₄H₁₀ showed the maximum value at 30 wt% of TEOS content and decreased thereafter.

Keywords: PTMSP-PDMS-silica/PEI, composite membrane, sol-gel process

1. 서 론

고분자막을 이용한 물질 분리에 관한 연구는 지난 몇 십년동안 발전되어왔고, 현재 산업적으로 널리 응용되고 있으나 고온고압이나 장시간 운전 등과 같은 극한 공정 환경에 적합한 재료는 아직 부족한 실정이다. 따라서 고분자 단일막에서의 문제점들과 막의 투과도와 선택도를 향상시키기 위해서 유기-무기 복합막 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-8]. 유기-무기 복합막은 구성성분간의 상승작용으로 인하여 단일막보

다 열적, 기계적으로 우수하고 양립관계(trade-off relationship) 현상을 개선시키는 효과가 있다[2,3]. 유기-무기 복합막을 이용한 기체 분리에 대한 연구는 약 50년 전부터 이루어졌는데 초기에는 주로 고분자 내에 충전제를 넣어 투과계수의 감소를 연구하는 것이었고, 1990년대에 이르러 유기 고분자에 zeolite를 넣어 특정 성분에 선택적인 막을 제조하여 막의 성능을 발전시키는 연구가 이루어졌다[10,11]. 일반적으로 유기-무기 복합막의 제조방법으로 고분자 내에 나노 입자 크기의 무기물을 생성시키는 졸-겔 방법이 이용되고 있다. 졸-겔 방법에 의해서 고분자 내에 생성되는 무기 입자의 크기는

[†]주저자(e-mail : hklee@smu.ac.kr)

반응온도, 용매, 물과 알콕사이드의 비율, 촉매의 종류와 농도, 알콕사이드 전구체, pH에 의해서 영향을 받는다[9].

새로운 고분자막 재료의 개발에 주로 사용되는 폴리이미드, 폴리아세틸렌, 폴리카보네이트 그리고 폴리설폰 등의 소수성 유리상 고분자들은 기체의 선택도가 높고 기계적 특성은 우수하나 투과도가 매우 낮다. 그러나 1980년대에 들어와서 실리콘을 포함한 양쪽 치환된 폴리아세틸렌이 매우 높은 기체투과성을 보임에 따라 양쪽으로 치환된 폴리아세틸렌에 관한 연구가 보고되고 있다. 1983년 Masuda 등에 의해 알려진 폴리아세틸렌 유도체들 중의 하나인 PTMSP (poly[1-(trimethylsilyl)propyne])는 trimethylsilyl기를 포함하는 양쪽으로 치환된 폴리아세틸렌으로서 산소투과성이 매우 우수하다는 사실이 밝혀졌다[12]. PTMSP의 산소투과계수는 투과성이 뛰어난 고무상 고분자인 PDMS보다 약 10배나 커서 가장 진보된 기체투과 재료로 생각되고 있다[13,14]. 이러한 PTMSP의 높은 투과성은 trimethylsilyl group의 크기와 유동성에 기인한 큰 자유부피 때문인 것으로 보고 되었다[15,16]. 그러나 PTMSP막은 투과량은 매우 높지만 선택도는 낮고 투과실험시 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다[17]. 이러한 투과특성 감소는 PTMSP 쇄의 물리적 노화에 의한 자유부피 감소에 기인[18]한 것으로 이러한 투과도 감소를 보완하기 위하여 PTMSP막을 다양한 방법으로 개질시켜 투과특성을 지속적으로 유지하기 위한 연구가 이루어지고 있다[19-21]. Nakagawa 등은 PTMSP의 물리적 개질에 관하여 연구하였는데, 기체의 투과도 계수 저하의 주요인은 미세공간의 쇄약이라고 하였다. 유리상 고분자인 PTMSP는 liquid PDMS [Poly(dimethylsiloxane)]를 소량 채움으로써 고무상이 되고 이로 인해 자유부피가 조절되어 기체 투과도를 안정시킬 수 있다고 하였다[21]. Nagase 등은 PTMSP 막의 기체 선택도와 안정도를 향상시키기 위하여 PDMS와 graft copolymer를 제조하고 순수한 산소와 질소기체에 대한 기체분리 특성을 연구하였는데, 제조된 graft copolymer membrane들은 모두 안정적인 투과도를 보여주었다[22].

본 연구에서는 PTMSP와 PDMS로부터 PTMSP-PDMS graft copolymer를 합성한 다음 합성된 PTMSP-PDMS graft copolymer에 TEOS의 함량을 달리 첨가하여 졸-겔 방법에 의해서 PTMSP-PDMS-silica를 제조하였고,

polyetherimide (PEI) 지지체 위에 PTMSP-PDMS-silica를 캐스팅하여 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막을 제조하였다. 또한 제조된 막의 물리 화학적 특성을 조사하기 위하여 FT-IR, ¹H-NMR, TGA, XPS, SEM, GPC 등을 사용하였고, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀에 대한 복합막의 기체투과 특성을 조사 하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

Hydroxy-terminated PDMS, TMSP (1-(trimethylsilyl)propyne), TEOS (tetraethoxysilane), TaCl₅, n-Buthyllithium (1.6 M solution in hexane), hydrochloric acid (HCl), toluene, tetrahydrofuran (THF), methanol 그리고 PEI (polyetherimide)와 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 모두 미국 Aldrich사제 특급품을 사용하였다.

2.2. 졸-겔법에 의한 복합막 제조

본 연구에 앞서 보고[23]된 방법으로 합성된 PTMSP-PDMS graft copolymer를 THF에 용해시켜 제조한 2.0 wt% PTMSP-PDMS graft copolymer 용액에 고분자 무게를 기준으로 TEOS를 15 wt%, 30 wt%, 50 wt%를 가하고, 물과 TEOS의 몰비가 4 : 1이 유지되도록 0.15 M HCl을 가한 다음 60°C에서 7시간 동안 교반하여 얻어지는 반응물을 methanol로 침적하고 여과하여 40°C로 건조시켰다. 이 PTMSP-PDMS-silica 혼합물을 3 wt%로 톨루엔에 용해시킨 다음 팽윤된 PEI 막 위에 약 300 μm로 캐스팅하고, 40°C의 진공오븐에서 건조시켜 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막을 제조하였다. PTMSP-PDMS graft copolymer에 첨가된 TEOS는 가수분해하여 나노입자상태의 SiO₂가 형성된 것으로 생각된다. PTMSP-PDMS graft copolymer 합성메커니즘은 Fig. 1과 같다.

2.3. 기체투과 측정

기체투과 측정은 국내산 비·에스·캠(주)의 기체투과 분석기 GPA 2001로 하였고, 투과실험에 사용된 H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀는 순도 99.999%의 것을 사용하였다. 기체 투과막의 면적은 14.7 cm²이고, 지름은 4.9 cm이다. 기체투과 실험은 122.5~196.0 kPa, 30°C 조건에서 행하였고, PTMSP-PDMS-silica/PEI 선택층의 두께는 대략 10.4 μm이었다. 기체투과도 P와 분리인

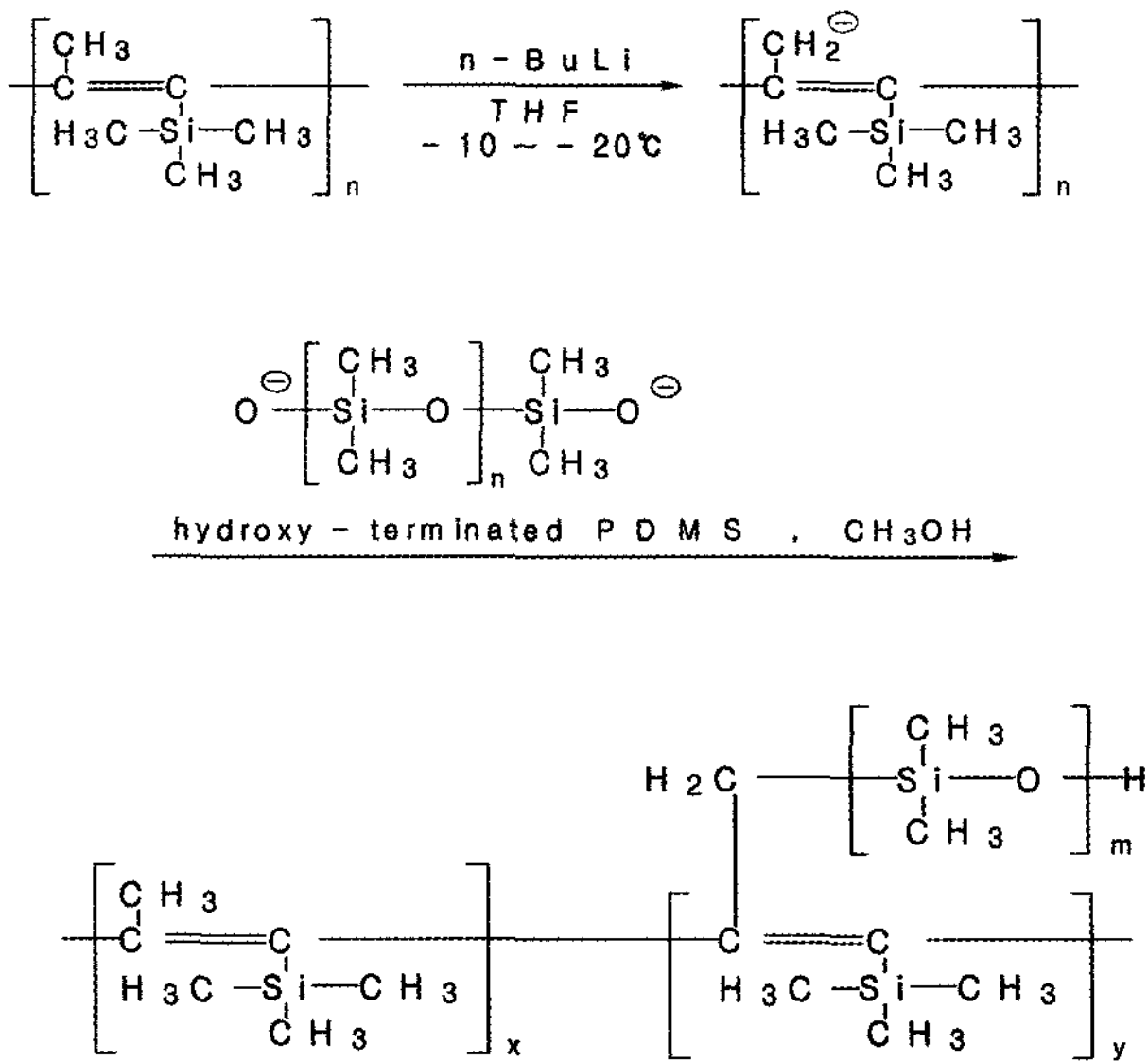


Fig. 1. Synthesis scheme of the preparation of PTMSP-PDMS graft copolymer.

자인 ideal separation factor α 는 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (1)$$

J_s 는 정상상태에서의 투과속도($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ s}$), l 은 막 두께(cm), Δp 는 막 상부와 하부간의 압력차이고, 투과도는 Barrer 단위로 표현되어진다.

$$\alpha = \frac{P_2}{P_1} \quad (2)$$

P_1, P_2 는 각각 기체성분 1과 2의 투과도이다.

2.4. 분석기기

PTMSP-PDMS, PTMSP-PDMS-silica의 FT-IR 분석은 JASCO (일본)사 FT/IR-460 Plus를 이용하여 시료를 톨루엔에 용해시킨 다음 film 상태로 하여 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 적외선 분광분석 실험을 하였고, hydroxy-terminated PDMS는 IR window 물질인 KBr pellet에 오일상태로 코팅하여 IR spectrum을 얻었다. 또한 PTMSP-PDMS graft copolymer를 deuterated chloroform에 용해시킨 후 Bruker (독일)사 model 250 M ^1H -NMR을 이용하여 고분자의 합성여부를 조사하였다. 그리

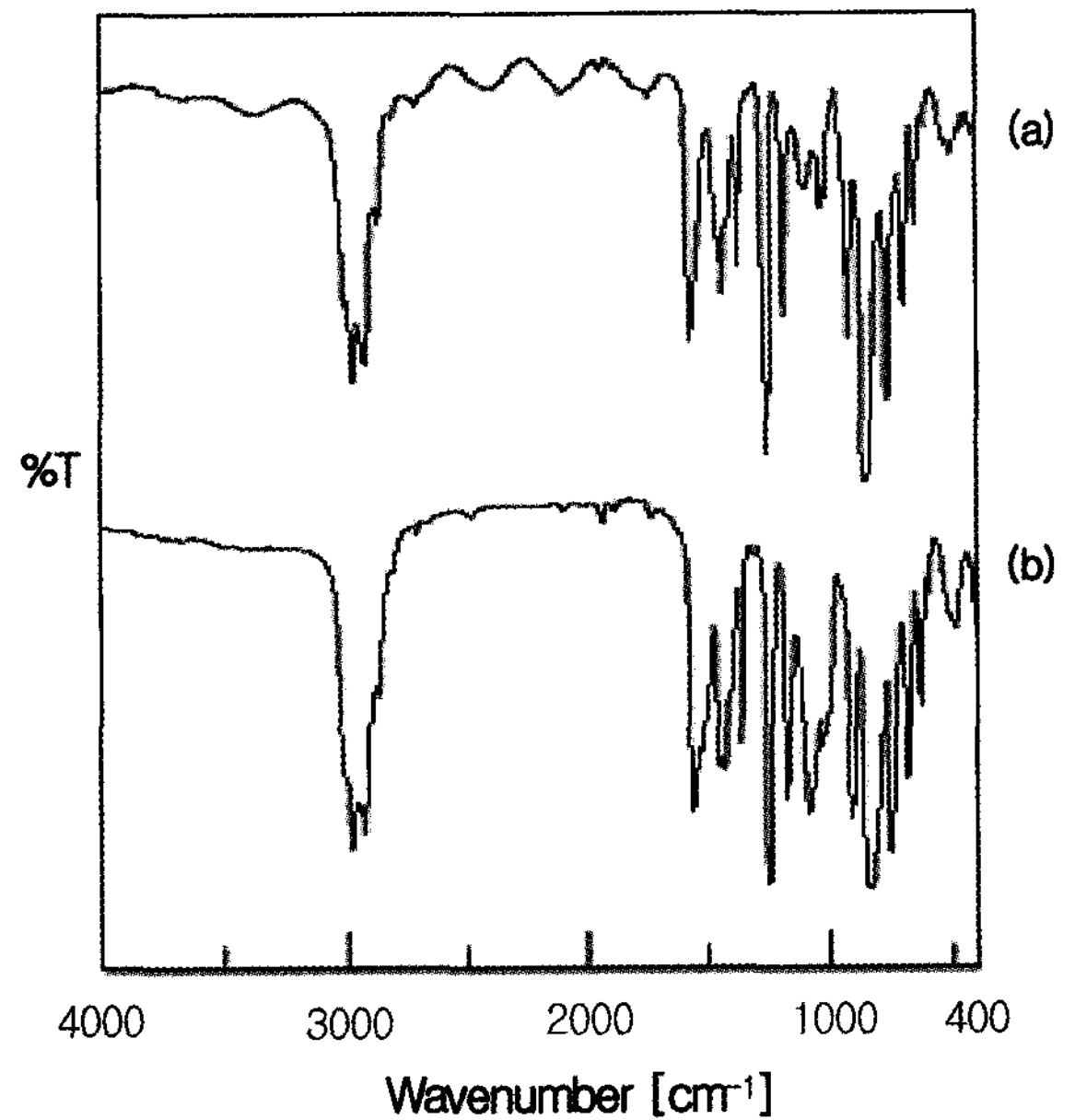


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) PTMSP-PDMS graft copolymer (b) PTMSP-PDMS-silica containing 15 wt% TEOS.

고 열중량 분석(TGA)의 경우 PTMSP-PDMS와 PTMSP-PDMS-silica는 각각 $50 \sim 800^\circ\text{C}$, $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ 범위로 하고, scanning rate를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 무게손실을 측정하였다. 제조된 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막 내에 생성된 SiO_2 를 확인하기 위하여 PHI (미국)사 5800 XPS로 분석하였고, 분석각도는 45° 로 시료두께 $30 \sim 50 \text{ \AA}$ 까지 측정하였다. PTMSP-PDMS graft copolymer에 대한 수평균분자량과 중량평균분자량을 Waters (미국)사 model 440 GPC에 의해 측정하였다. PTMSP-PDMS-PEI 복합막의 단면구조는 Hitachi (일본)사 model S-4200 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자의 구조와 특성

Fig. 2는 PTMSP-PDMS graft copolymer와 PTMSP-PDMS graft copolymer에 TEOS의 함량을 15 wt%로 하여 제조한 PTMSP-PDMS-silica의 IR spectrum을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보면 PTMSP-PDMS graft copolymer에 관련된 흡수띠가 본 연구에 앞서 보고[23]된 결과와 모두 일치하고 있고, SiO_2 에 의한 Si-O-Si의 신축진동에 기인한 흡수띠가 $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서, Si-OH 신축진동에 의한 흡수띠가 960 cm^{-1} 에서

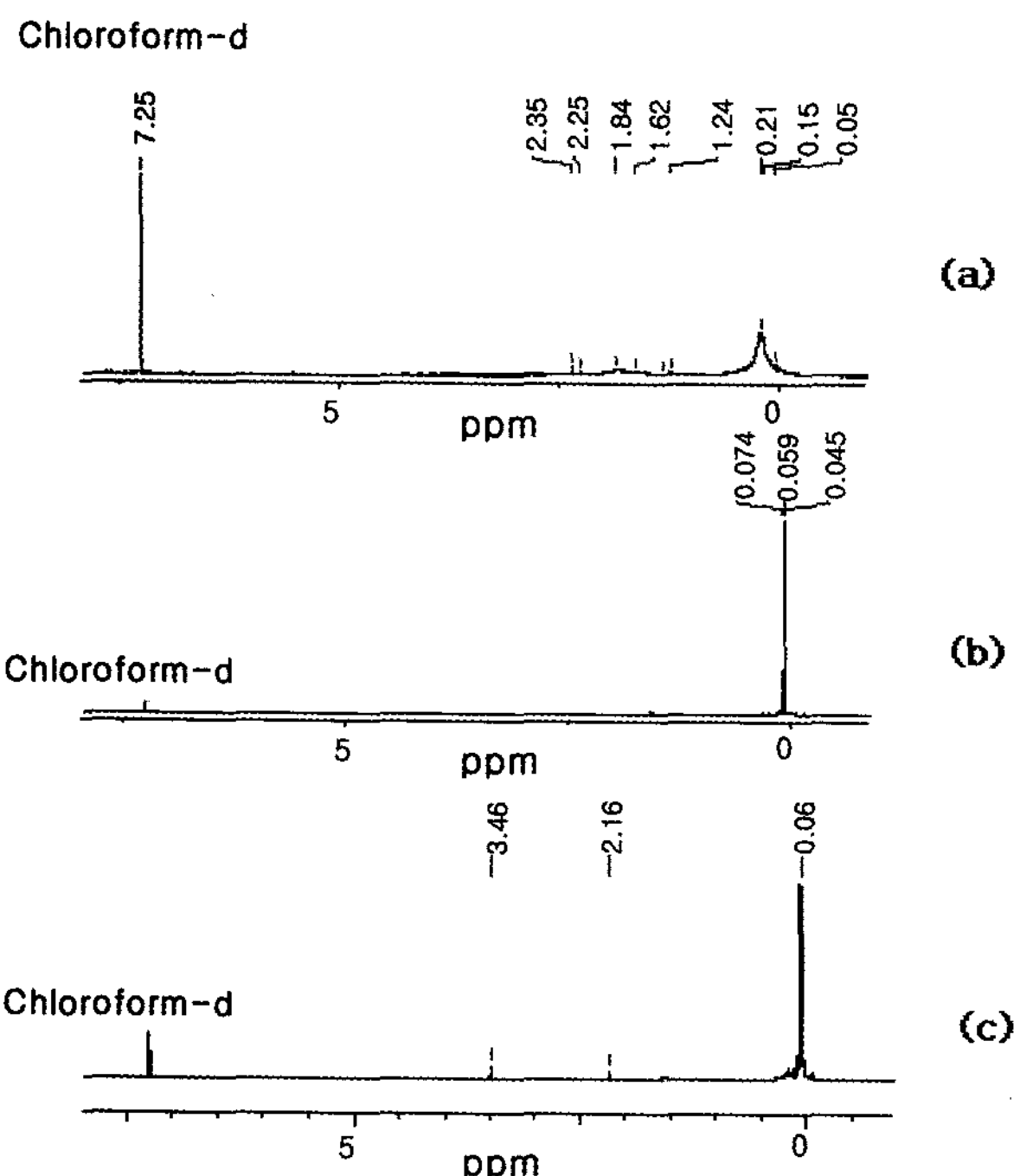


Fig. 3. ¹H-NMR spectra of (a) PTMSP homopolymer (b) PDMS homopolymer (c) PTMSP-PDMS graft copolymer.

관찰되었다[24]. 이와 같은 내용으로 미루어 볼 때 PTMSP-PDMS graft copolymer에 첨가된 TEOS는 물과 가수분해 반응 등을 통하여 SiO₂ 또는 Si(OH)₄ 상태로 고분자 내에 입자상태로 존재하는 것으로 생각된다. Fig. 3은 PTMSP, PDMS 그리고 PTMSP-PDMS graft copolymer의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것인데 Fig. 3(a)에서 보면 0.21 ppm 부근에서 -Si(CH₃)₃의 proton 피이크가 나타나고 그 뒤에 -CH₃의 proton 피이크가 1.84 ppm 부근에서 다소 broad하게 나타나고 있어 합성된 물질이 PTMSP임을 알 수 있고, 이 결과는 T. Masuda 등의 연구보고[30] 결과와도 잘 일치하고 있다. Fig. 3(b)에 보인 PDMS는 0.06 ppm 부근에서 -Si(CH₃)₂-의 proton 피이크가 예리하게 나타나고 있어 이 물질이 PDMS임을 증명하고 있다. Fig. 3(c)에서 보면 0.06 ppm 부근에서 PTMSP의 ¹H-NMR spectrum에서 나타났던 -Si(CH₃)₃의 proton 피이크가 나타나고 있고, PDMS의 ¹H-NMR spectrum에서 나타났던 -Si(CH₃)₂-의 proton 피이크가 나타나고 있다. 그리고 2.16 ppm에서 약하게 -CH₂-의 proton peak가 나타나고 있어 합성된 물질은 PTMSP/PDMS graft copolymer인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 PTMSP-PDMS, PTMSP-PDMS-silica에 대

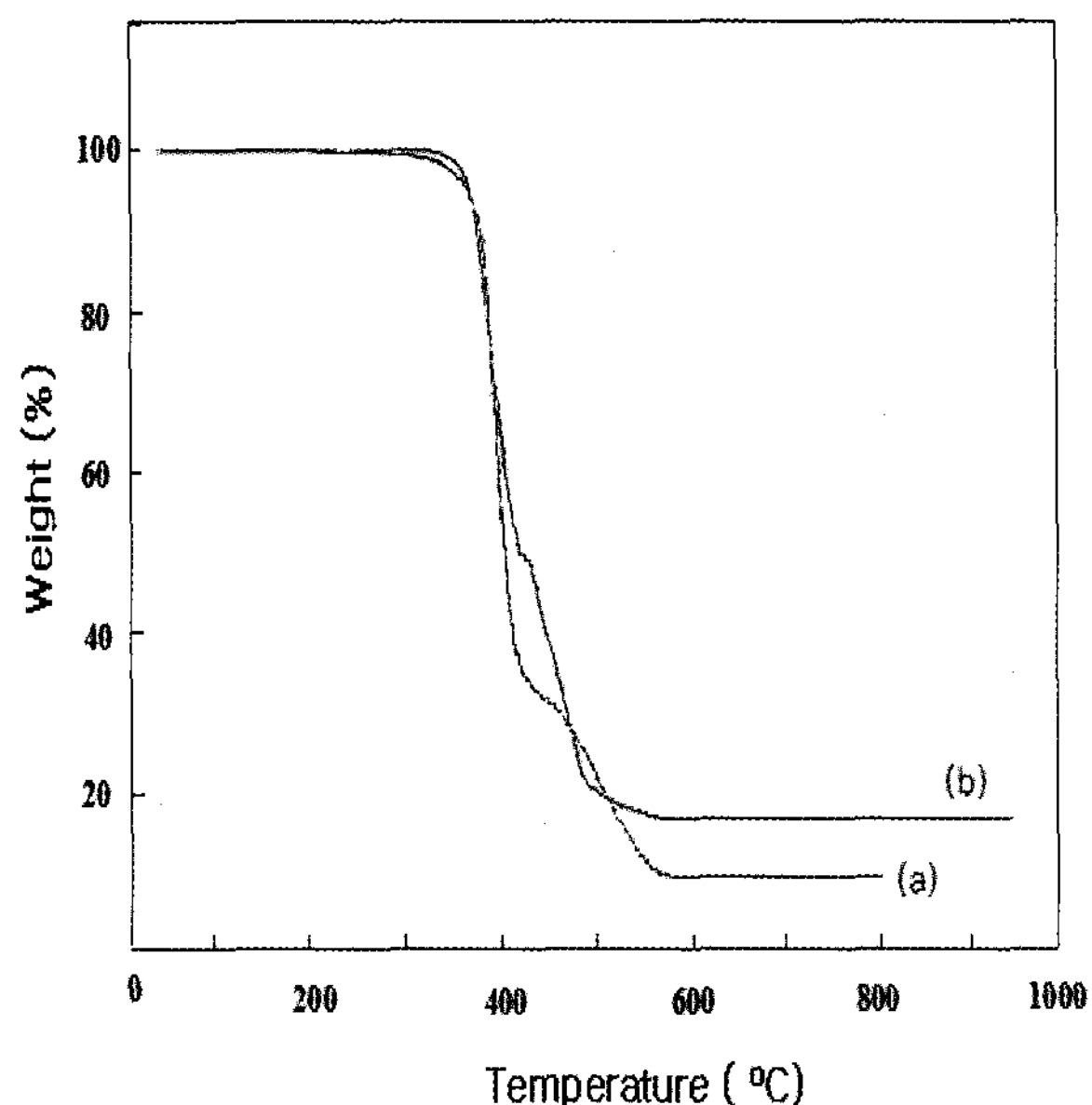


Fig. 4. TGA curve of (a) PTMSP-PDMS graft copolymer (b) PTMSP-PDMS-silica containing 15 wt% TEOS.

한 열중량분석(TGA) 분석결과를 나타낸 것이다. TGA 곡선에서 보는 바와 같이 PTMSP-PDMS graft copolymer는 280°C 근처에서 감량이 일어나기 시작하여 375~385°C 근처에서 급격히 진행되었다. 그리고 PTMSP-PDMS-silica는 325°C 부근에서 감량이 일어나기 시작하여 390~410°C 온도범위 내에 급격한 감량이 일어나고, 550°C 부근에서 감량이 완결되는 현상을 나타내고 있다. 따라서 PTMSP-PDMS에 TEOS를 첨가시켜 생성된 silica로 인해 PTMSP-PDMS-silica는 열적 안정성이 향상된 것으로 생각된다. Figs. 5~8은 PTMSP-PDMS, PTMSP-PDMS-silica의 XPS 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 5는 PTMSP-PDMS graft copolymer의 XPS spectrum이고, Fig. 6은 PTMSP-PDMS graft copolymer에 TEOS를 첨가하여 얻은 PTMSP-PDMS-silica의 XPS spectrum이다. Fig. 5와 Fig. 6을 보면 100 eV에서 Si_{2p}에 해당하는 피이크가 나타나고, 150 eV에서 Si_{2s}, 283.5 eV에서 C_{1s}, 531 eV에서 O_{1s}에 해당하는 피이크가 두 그림에서 동일하게 나타나고 있어 PTMSP-PDMS graft copolymer에 도입된 silica 존재여부를 확인하기가 어렵다. 그러나 두 그림의 Si_{2p}에 해당하는 피이크를 구체적으로 나타낸 Fig. 7과 Fig. 8을 비교해 보면 PTMSP-PDMS인 경우는 Si_{2p}에 해당하는 피이크가 101.1 eV에서 나타나고 있고, PTMSP-PDMS에 TEOS를 첨가한 경우는 Si_{2p}에 해당하는 피이크가 100 eV에서 나타나고

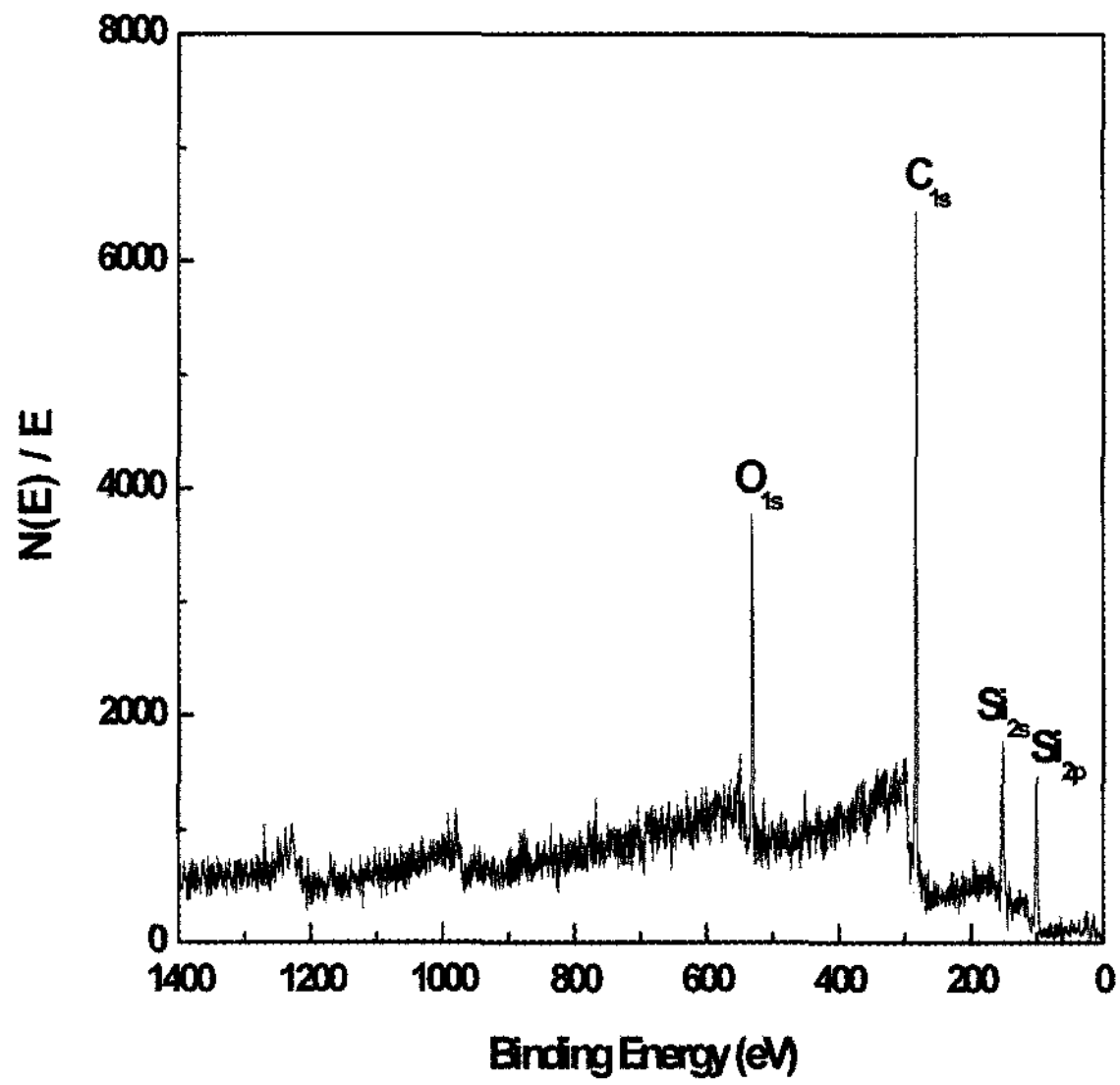


Fig. 5. XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP-PDMS.

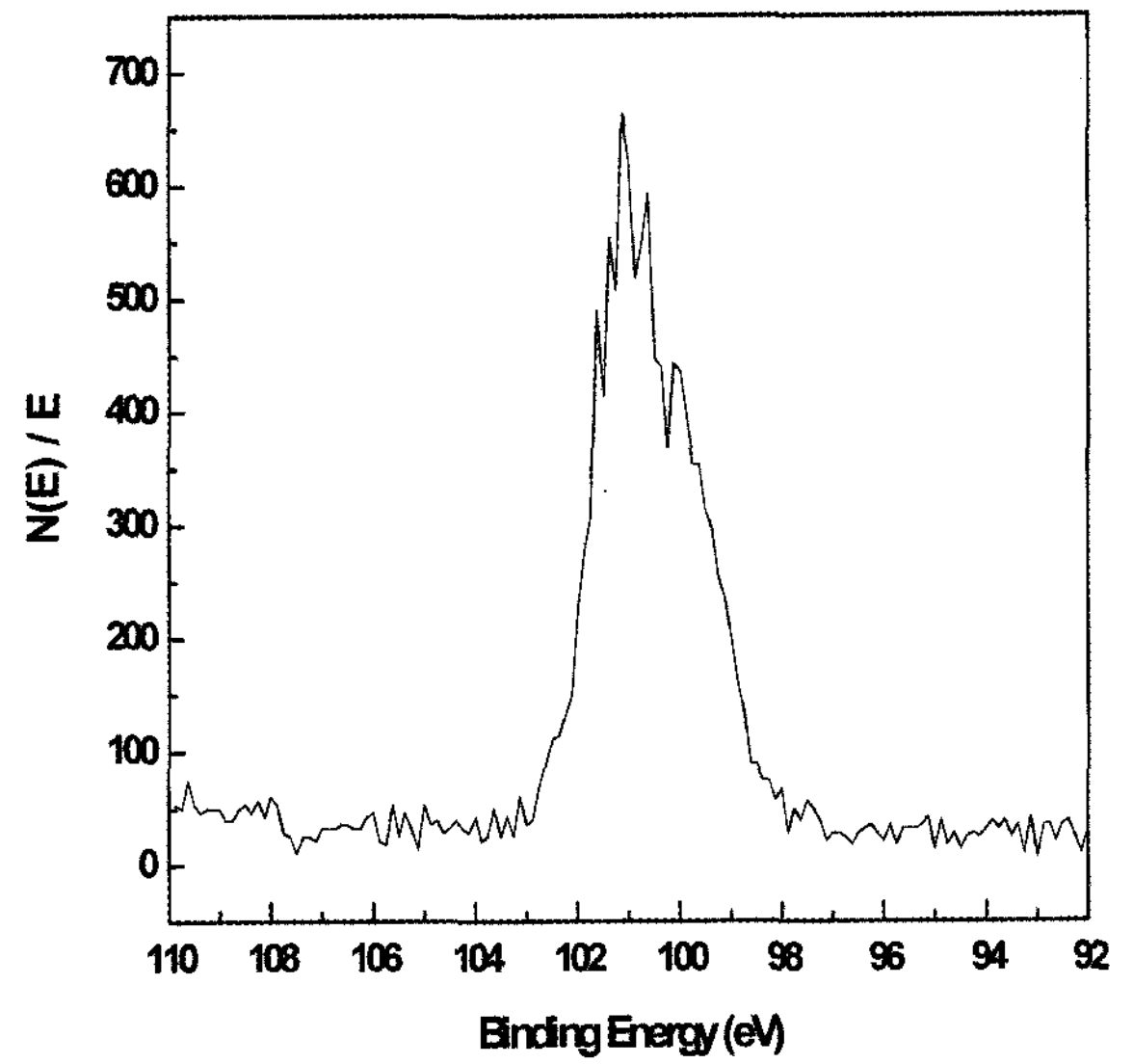


Fig. 7. $Si_{2p\frac{3}{2}}$ XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP-PDMS.

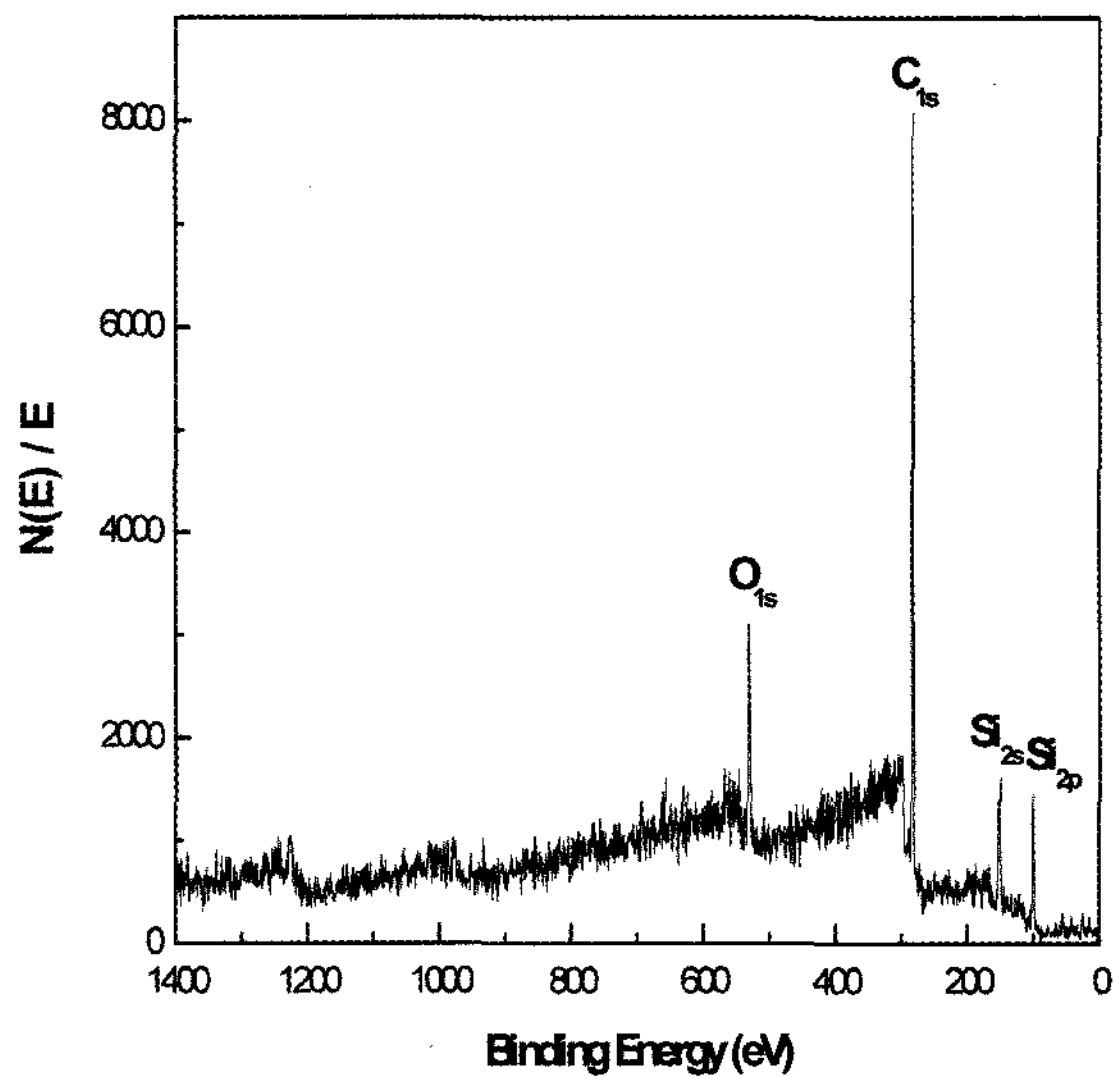


Fig. 6. XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP-PDMS-silica containing 50 wt% TEOS.

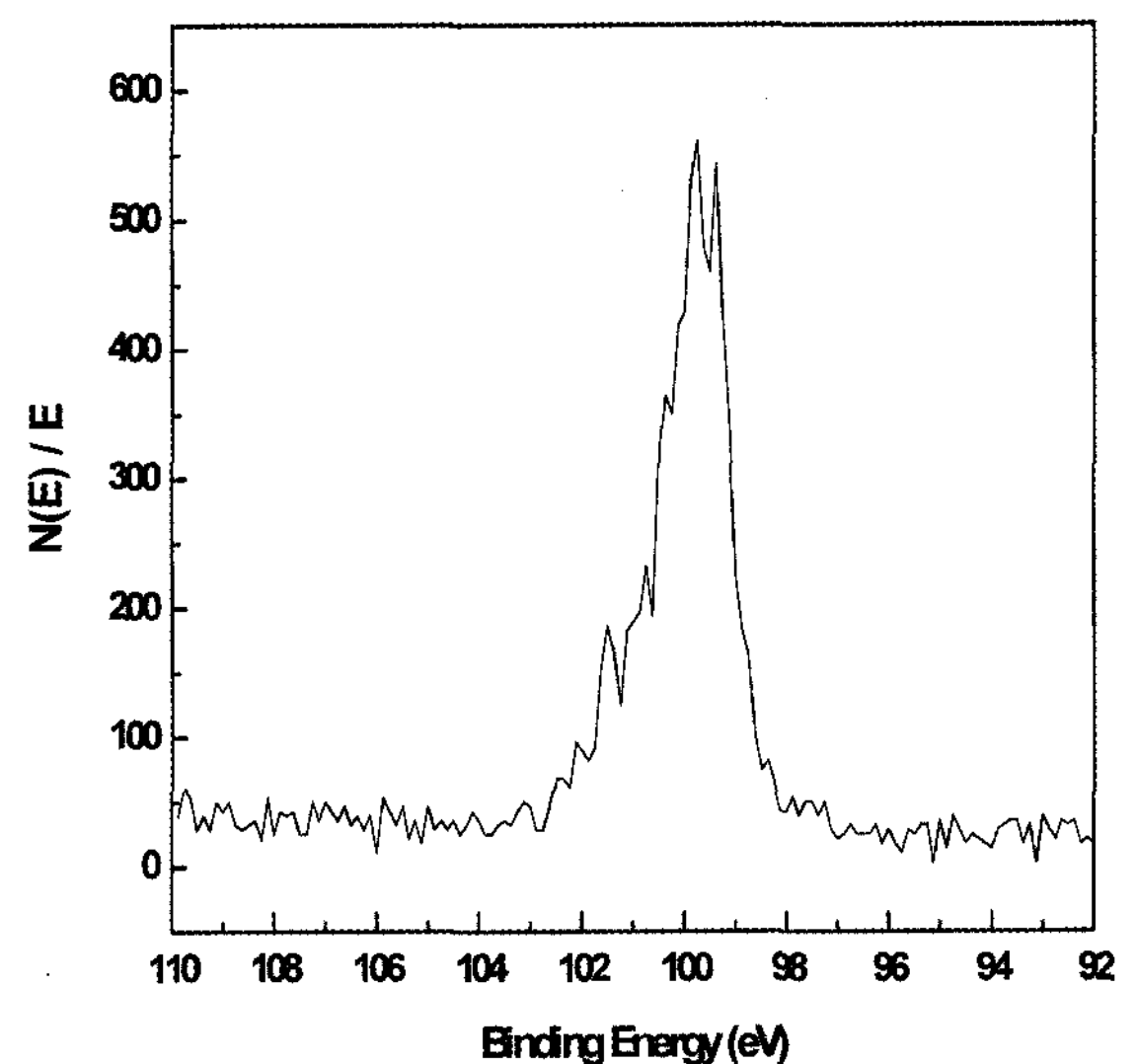


Fig. 8. $Si_{2p\frac{3}{2}}$ XPS spectrum of the dried film obtained from PTMSP-PDMS-silica containing 50 wt% TEOS.

있어 Si_{2p} 의 피이크가 silica 도입으로 인해 약간 이동된 현상을 나타내고 있다. 특히 Fig. 8에서 보면 SiO_2 결합 에너지인 103.25 eV 부근에서 작고 넓은 피이크가 나타나고 있다. 그리고 GPC에 의한 분자량 분포 측정 결과 PTMSP의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 410,000, 530,000이었으며 polydispersity (\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.30이었다.

PTMSP-PDMS graft copolymer의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 460,000, 570,000의 값을 나타내고, polydispersity는 1.20이었다. 이와 같이 PTMSP에 PDMS가 도입되어 얻

어진 PTMSP-PDMS graft copolymer의 수평균분자량과 중량평균분자량 모두 PTMSP보다 증가된 값을 보이고 있어 graft copolymer가 제조되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 9는 PTMSP-PDMS-PEI 복합막의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 지지층인 PEI는 finger-like 구조를 보이고 있으며 선택층의 두께는 약 10.4 μm 이다.

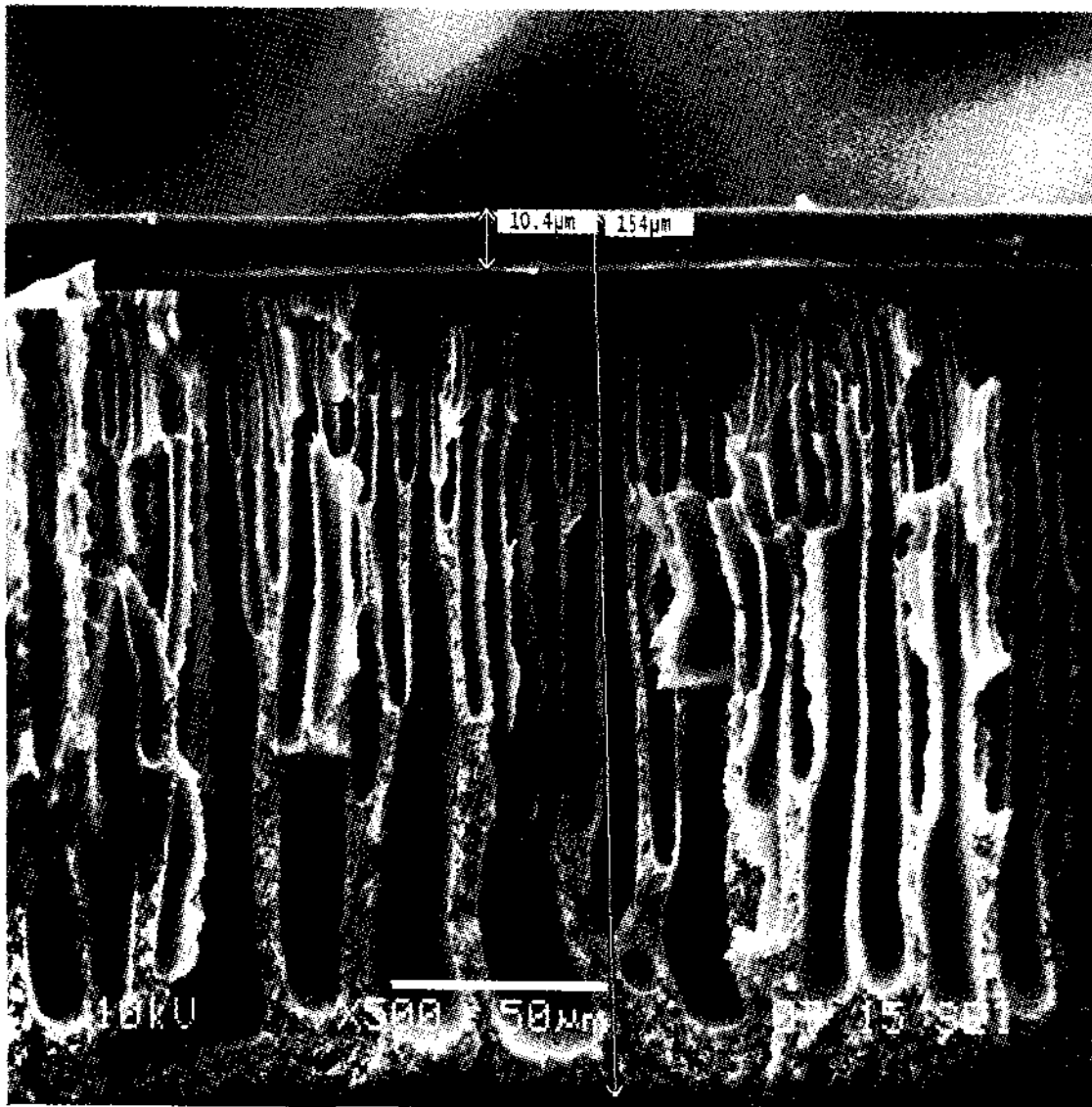


Fig. 9. SEM micrograph of cross-section of PTMSP-PDMS-silica-PEI composite membrane.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

3.2.1. 임계부피(Critical Volume)에 따른 기체투과도

Fig. 10은 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막의 silica 함량에 따른 기체의 투과도가 기체들의 임계부피에 따라 어떻게 변하는지를 알아보기 위하여 도시한 것이다. PTMSP-PDMS/PEI 복합막과 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막은 기체의 임계부피가 증가함에 따라 큰 기체(CO_2 , CH_4 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$)의 투과도는 증가하는 현상을 보이고 있고, 작은 기체(H_2 , O_2 , N_2)의 투과도는 감소하는 현상을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 PTMSP 막에서의 투과도 경향과 일치하고 있어 제조된 복합막의 투과도는 PTMSP 막의 투과 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다[17,25]. Fig. 10에서 보면 H_2 , CO_2 , CH_4 및 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 의 기체투과도는 N_2 보다 높게 나타나는데 이는 분자의 크기가 증가할수록 투과도가 감소하는 폴리실폰과 같은 유리상 고분자와는 다른 기체투과특성을 보이는 것으로 응축성이 높은 기체에서는 용해도의 기여가 크고 작은기체에서는 확산도의 기여가 크기 때문인 것으로 생각되며 이러한 현상은 Pinnau의 연구결과[17]에서도 같은 결과를 보이고 있다.

3.2.2. TEOS 함량에 따른 기체투과도

제조된 복합막의 TEOS 함량에 따른 기체의 투과도를 Fig. 11에 도시하였다. 기체투과 조건을 30°C , 122.5 kPa 로 유지하여 기체의 투과도를 분석한 결과 TEOS의

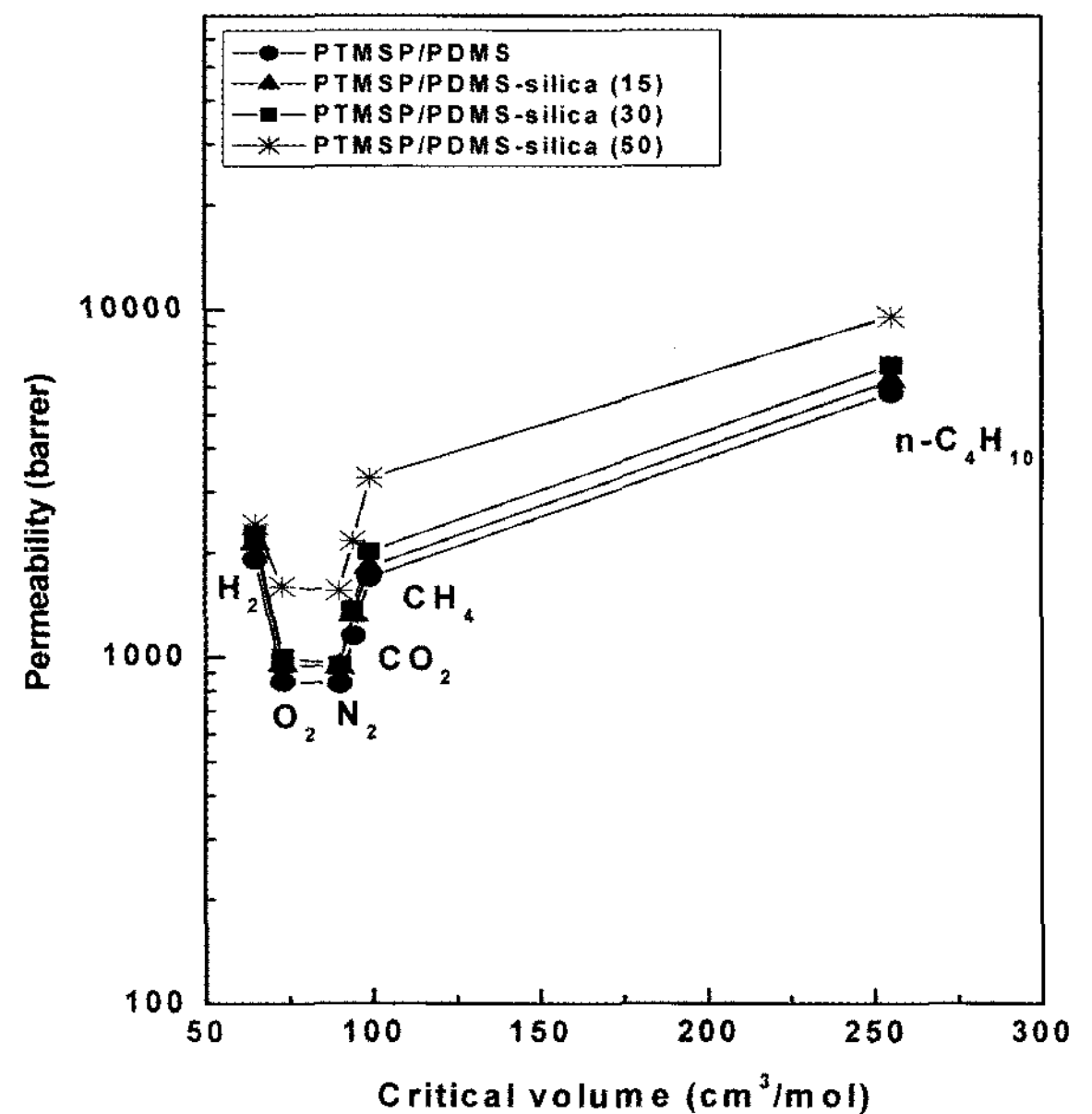


Fig. 10. Permeability of PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes as a function of penetrant size. Measurements were conducted at 30°C and 122.5 kPa .

함량이 0~30 wt%까지는 사용된 모든 기체의 투과도가 점차적인 증가를 나타내다가 TEOS의 함량이 30~50 wt%로 증가하는 경우 H_2 를 제외한 기체들의 투과도는 급격히 증가하였다. 이와 같이 PTMSP-PDMS에 TEOS 함량이 증가함에 따라 기체에 대한 투과도가 증가하는 것은 PTMSP-PDMS 내의 silica 함량이 증가하면서 고분자 내의 자유부피가 증가하기 때문이며 또한 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막 내의 silica 입자와 기체와의 강한 상호작용으로 인하여 TEOS 함량이 증가함에 따라 기체투과도가 증가하는 것으로 생각된다. 일반적으로 고무상 고분자는 유리상 고분자와 마찬가지로 permanent gas에 대해서는 낮은 흡착성을 가지고 있고, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 과 같은 기체에 대해서는 강한 흡착성을 가지고 있다[26,27]. 이로 인해 TEOS의 함량이 증가하면 PTMSP-PDMS의 자유부피는 더욱 증가되어 기체분자가 흡착할 수 있는 계면이 많아지고, 수소보다 흡착성이 큰 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 은 H_2 에 비해 높은 투과도를 갖는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 PTMSP와 같이 높은 자유부피를 갖는 유리상 고분자인 PMP [Poly(4-methyl-2-pentyne)]에 비다공성인 나노크기 입자의 silica를 도입하면 silica 입자가 고분자의 구조를 변화시켜 silica가 도입되지 않는 고분자보다는 silica가 도입된 PMP-silica 복합막이 고분자의 자유부피가 증가되어 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$

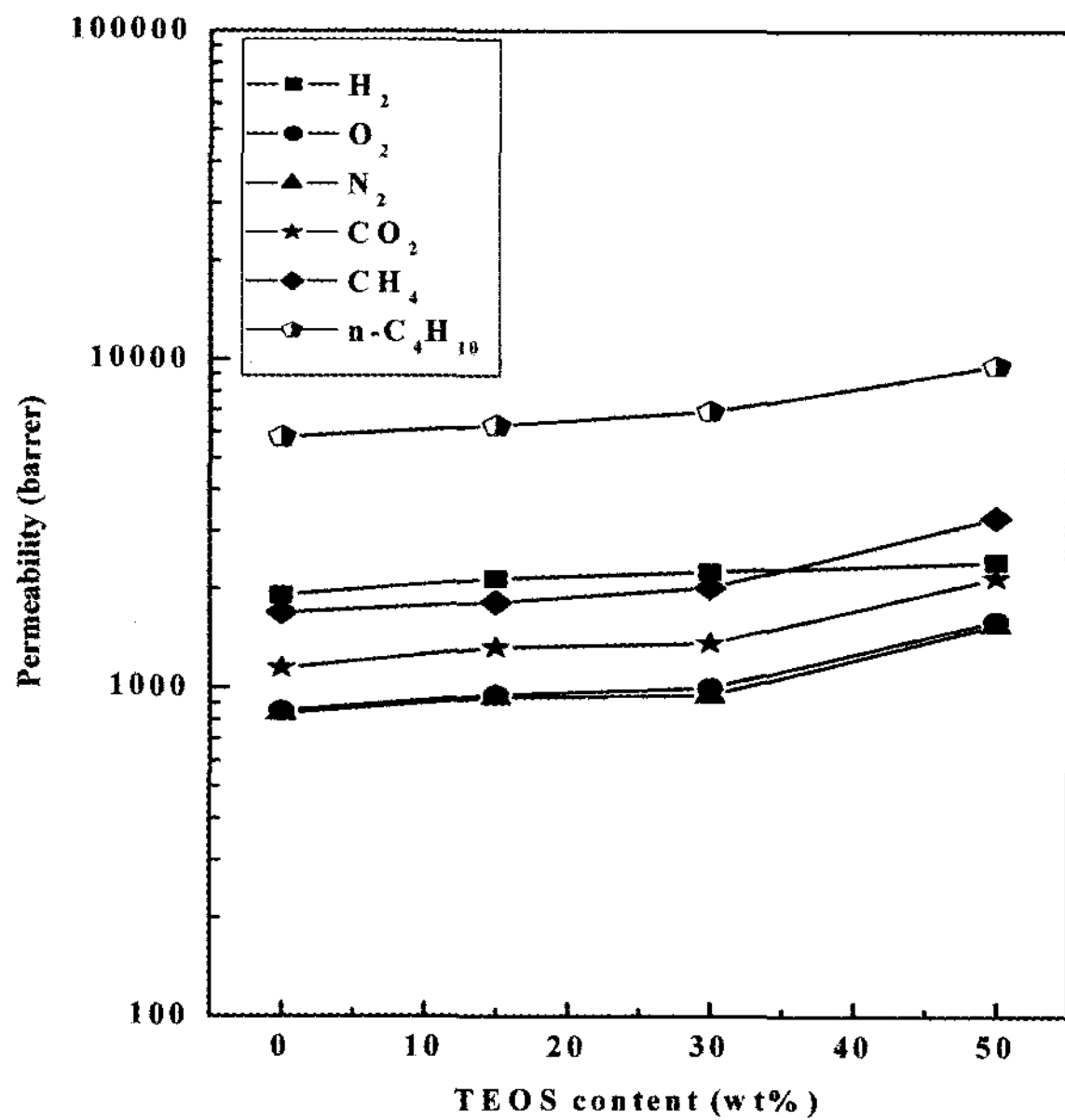


Fig. 11. Permeability of PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes as a function of TEOS contents.

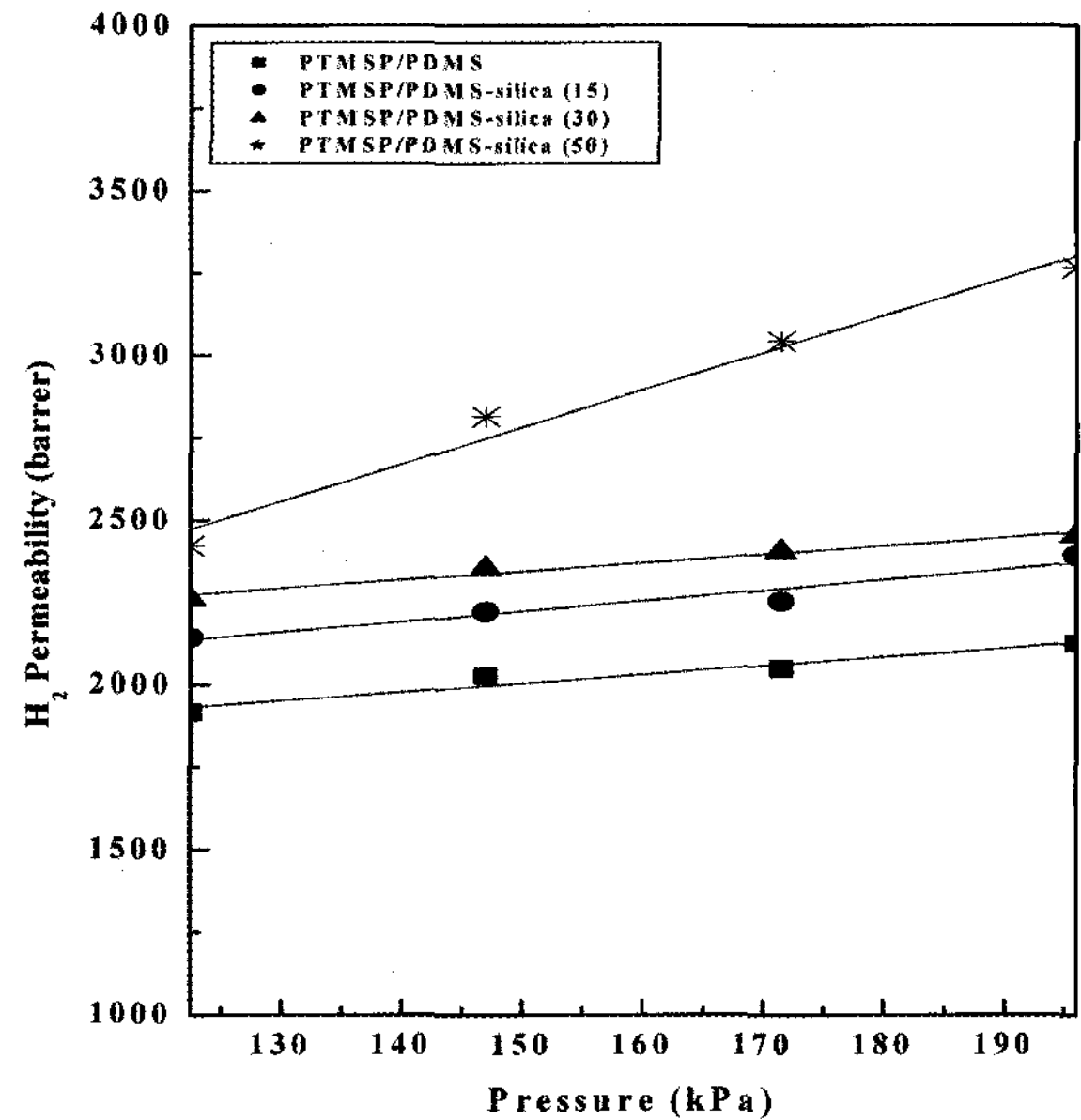


Fig. 12. Effect of pressure on the permeability of H₂ in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

과 같은 organic vapor의 기체투과도가 증가하였다고 보고한 Zhenjie He 등의 연구결과와 같은 기체투과 특성을 보였다[28].

3.2.3. 압력변화에 따른 기체투과도

Fig. 12~17는 복합막이 장착된 cell 내부를 30°C로 유지시키고, 122.5~196.0 kPa의 범위에서 기체투과 압력을 증가시키면서 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막의 H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀에 대한 기체 투과도를 나타낸 것이다. 전체적으로 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막에 가해지는 투과압력이 증가함에 따라 기체들의 투과도는 점차 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 기체투과 확산을 용이하게 하는 고분자 매트릭스의 팽창(swelling) 때문인 것으로 생각된다[29]. 특히 Fig. 12에서 H₂인 경우 TEOS 50 wt%에서 투과압력에 따른 기체 투과도와 투과도 증가율이 가장 크게 나타났다. 그리고 Figs. 13~17의 O₂, N₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀의 경우도 TEOS 50 wt%에서 투과압력 증가에 따라 투과도 값이 증가하였고, 각 투과압력에서 최대 투과도 값을 나타내었다. 이는 TEOS의 함량이 50 wt%로 증가되면 고분자 내에 많은 microvoid가 형성되고, 기체투과가 Knudsen 확산 메커니즘으로 이루어지게 때문에 기체투과도가 압력변화에 더 많은 영향을 받는 것으로 생각된다[26].

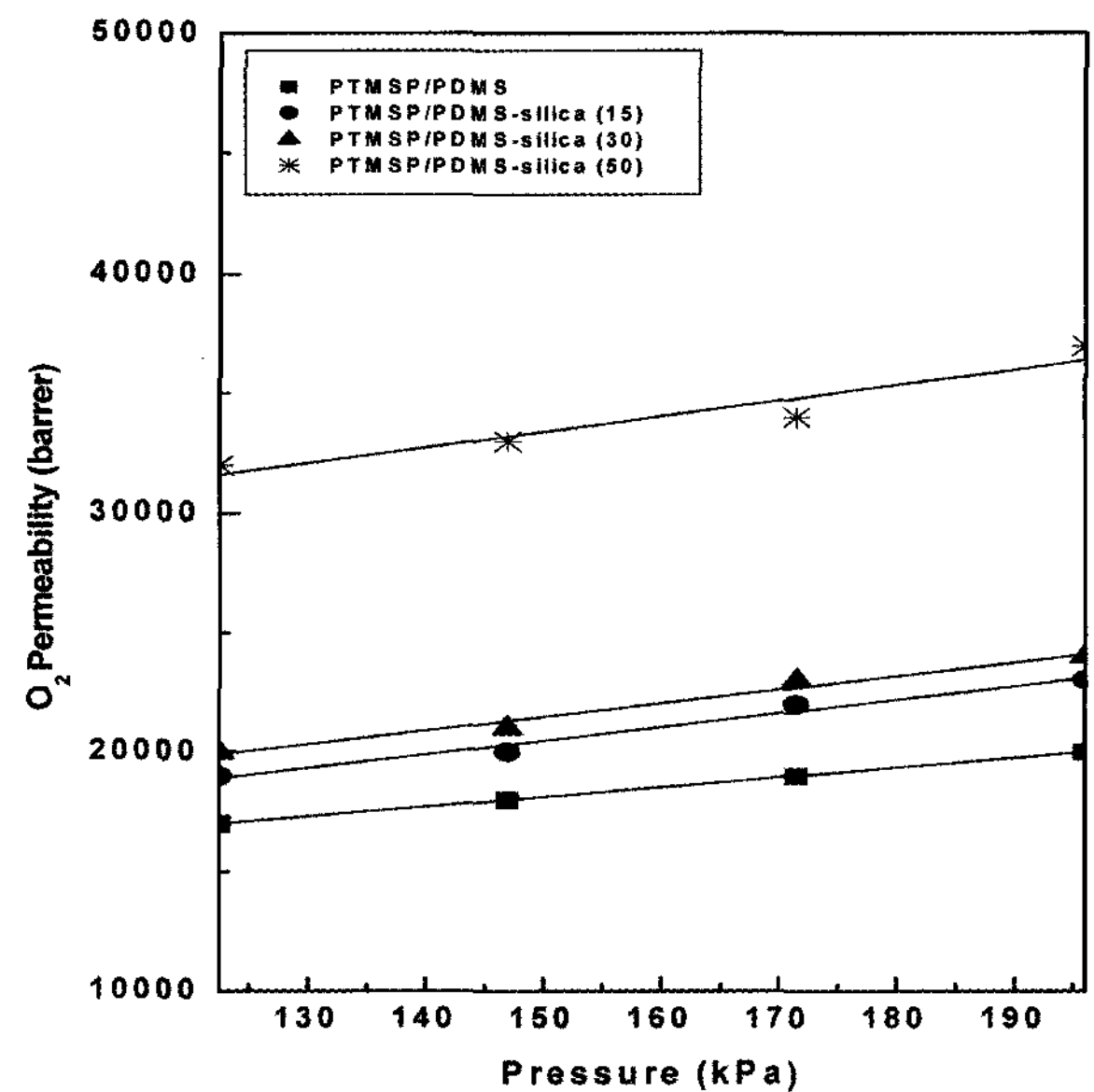


Fig. 13. Effect of pressure on the permeability of O₂ in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

3.2.4. 기체선택도

Figs. 18~22는 PTMSP-PDMS-PEI와 PTMSP-PDMS-silica-PEI 복합막의 N₂에 대한 H₂, O₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀의 선택도 대 투과도를 도시한 것이다. 전체적으로 보면 PTMSP-PDMS에 TEOS의 함량이 증가함에 따라 복합막의 기체투과도는 증가하는 현상을 나타내고 있으나 선택도는 기체에 따라 서로 다른 경향을 나타내

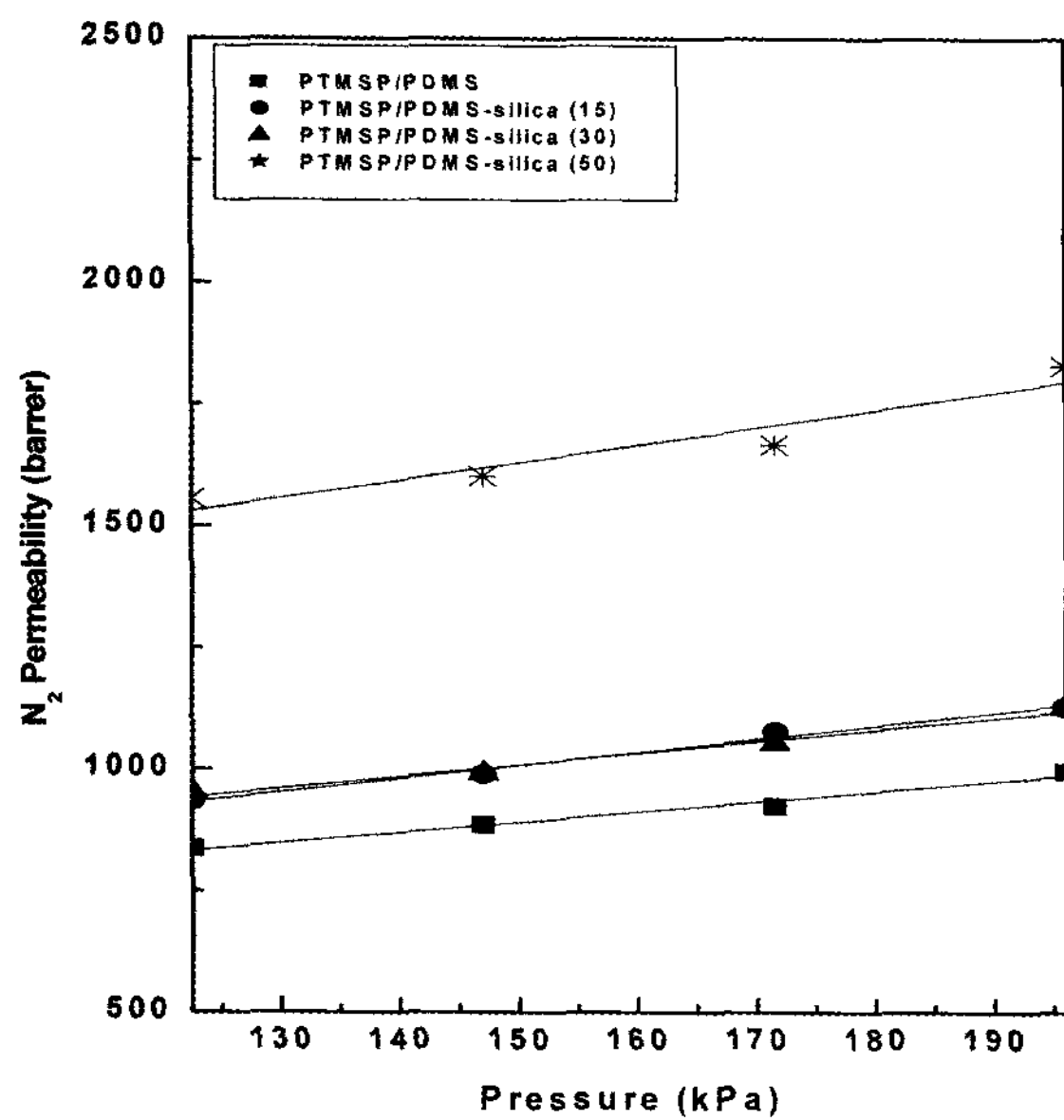


Fig. 14. Effect of pressure on the permeability of N_2 in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

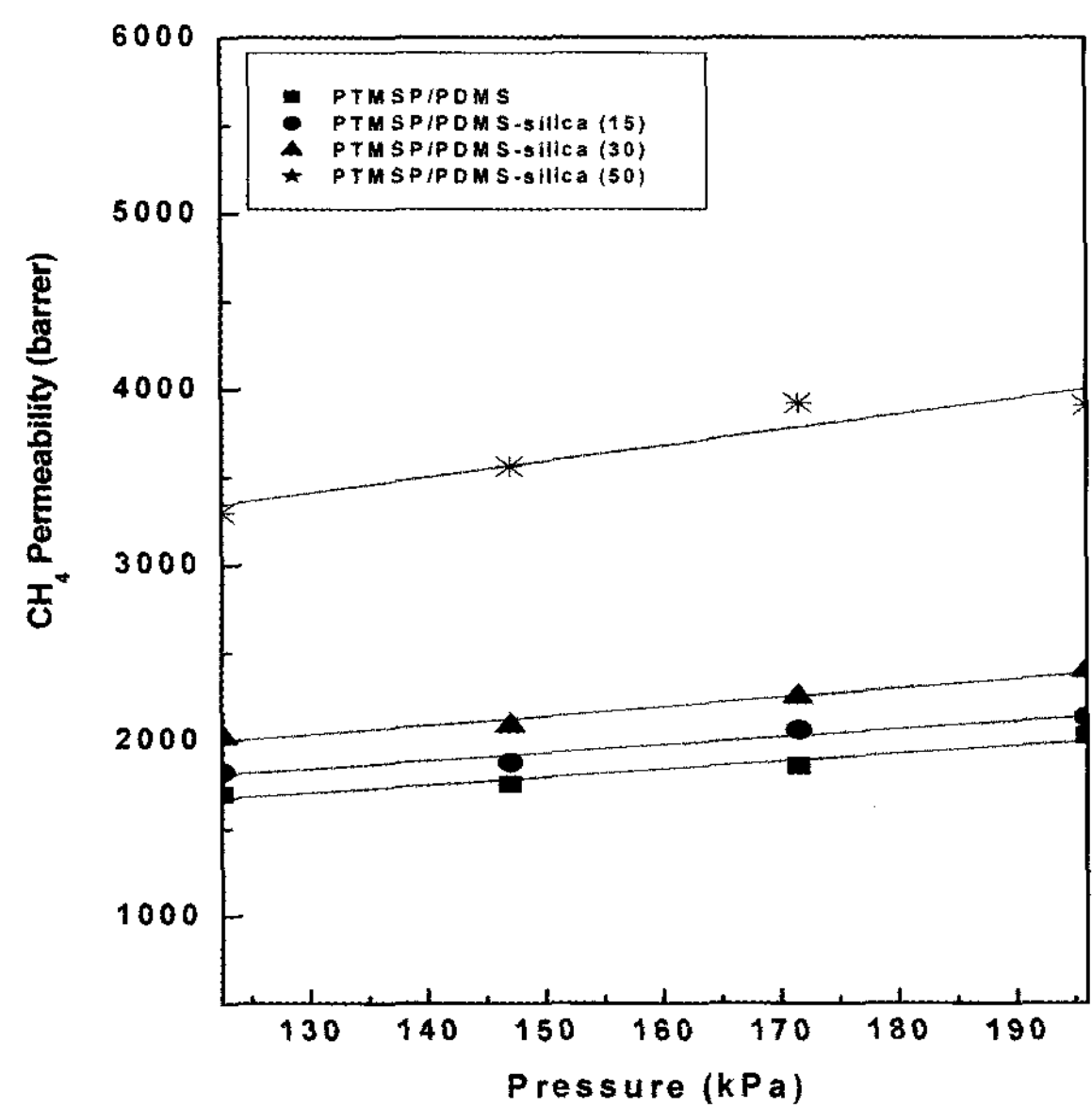


Fig. 16. Effect of pressure on the permeability of CH_4 in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

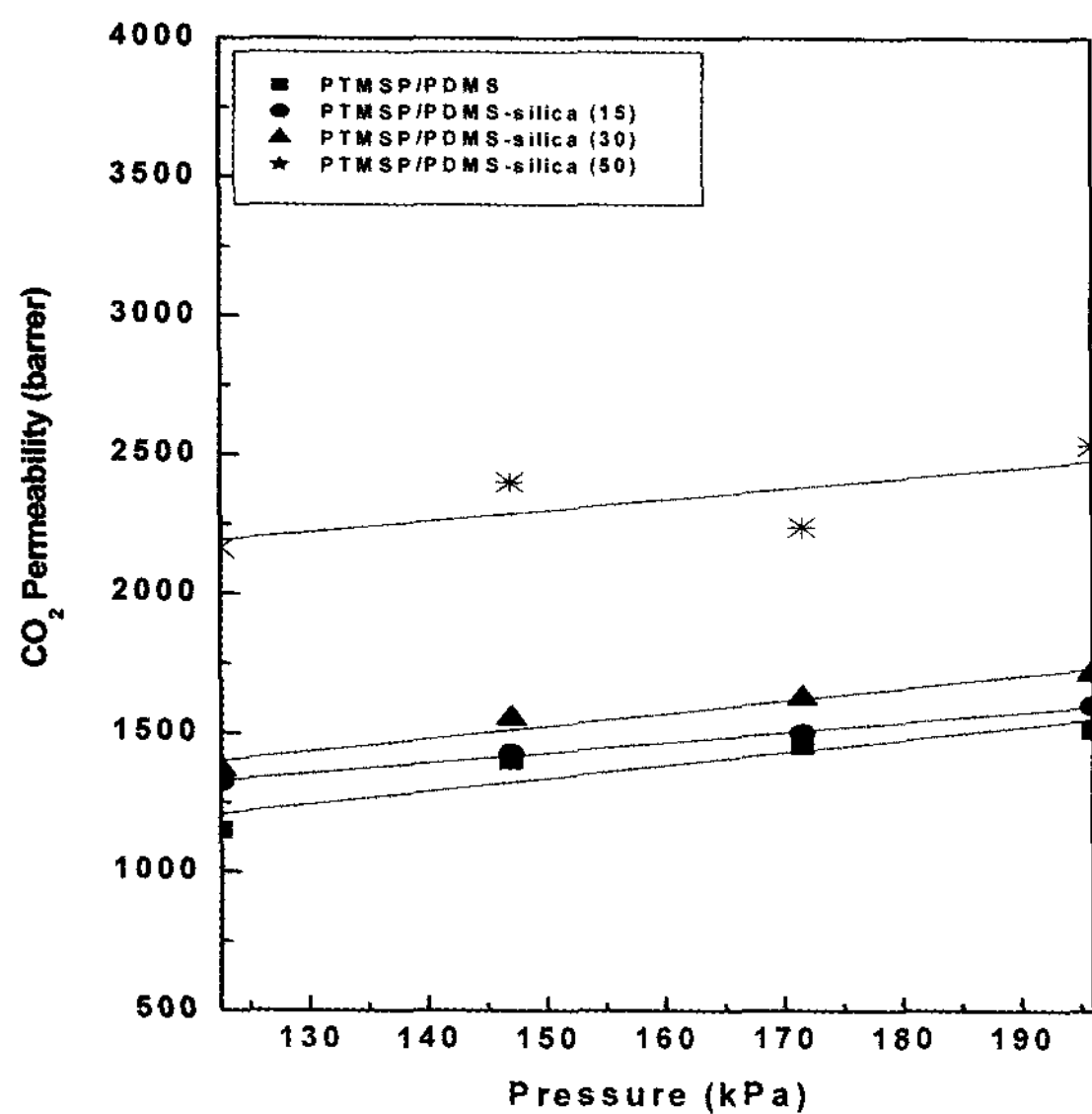


Fig. 15. Effect of pressure on the permeability of CO_2 in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

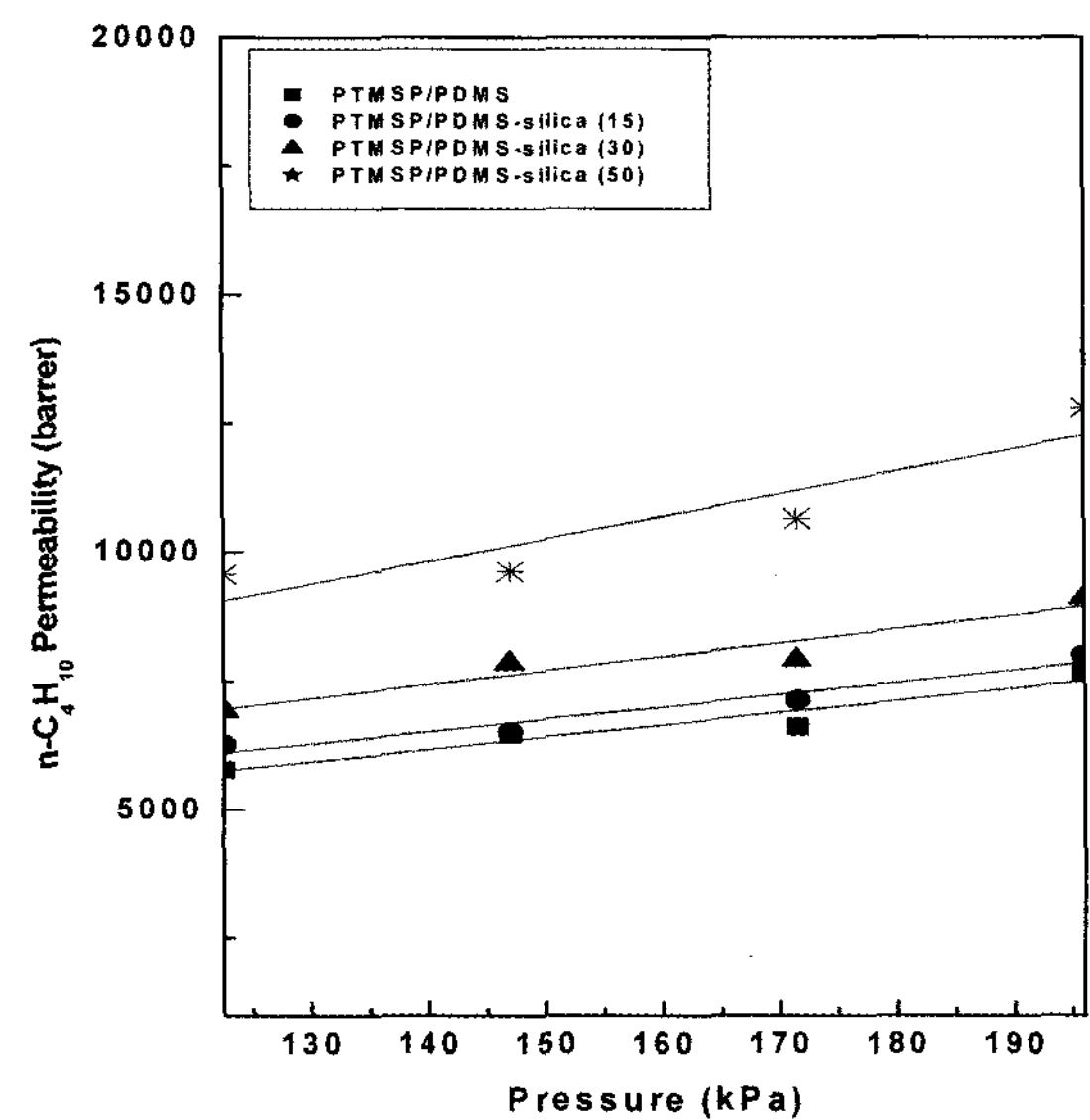


Fig. 17. Effect of pressure on the permeability of $n-C_4H_{10}$ in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

고 있다. Fig. 18에서 보면 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막의 H_2 의 선택도는 투과도가 증가하면서 TEOS의 함량이 30 wt%까지는 증가하다가 그 이후부터 급격하게 감소하였다. Fig. 19와 20에서 O_2 와 CO_2 의 선택도를 보면 TEOS의 함량이 증가함에 따라 투과도는 증가하고, 선택도는 30 wt%에서 최대값을 보이고 그 이후 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 21에서 CH_4 의 선택도는 TEOS의 함량이 15 wt%에서 최저값을 나타내고,

30 wt%에서 최대값을 나타내다가 그 이후부터 일정한 값을 나타내었다. Fig. 22에서 $n-C_4H_{10}/N_2$ 의 선택도는 투과도가 증가함에 따라 15 wt%까지는 감소하고, 그 이후 증가하여 30 wt%에서 최대값을 나타내었고, 다시 감소하였다. 이와 같은 실험결과로 미루어 볼 때 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막은 silica 함량이 증가하면 투과도는 증가하고 N_2 에 대한 H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , $n-C_4H_{10}$ 의 선택도는 TEOS 함량 30 wt%에서 1.0~7.3

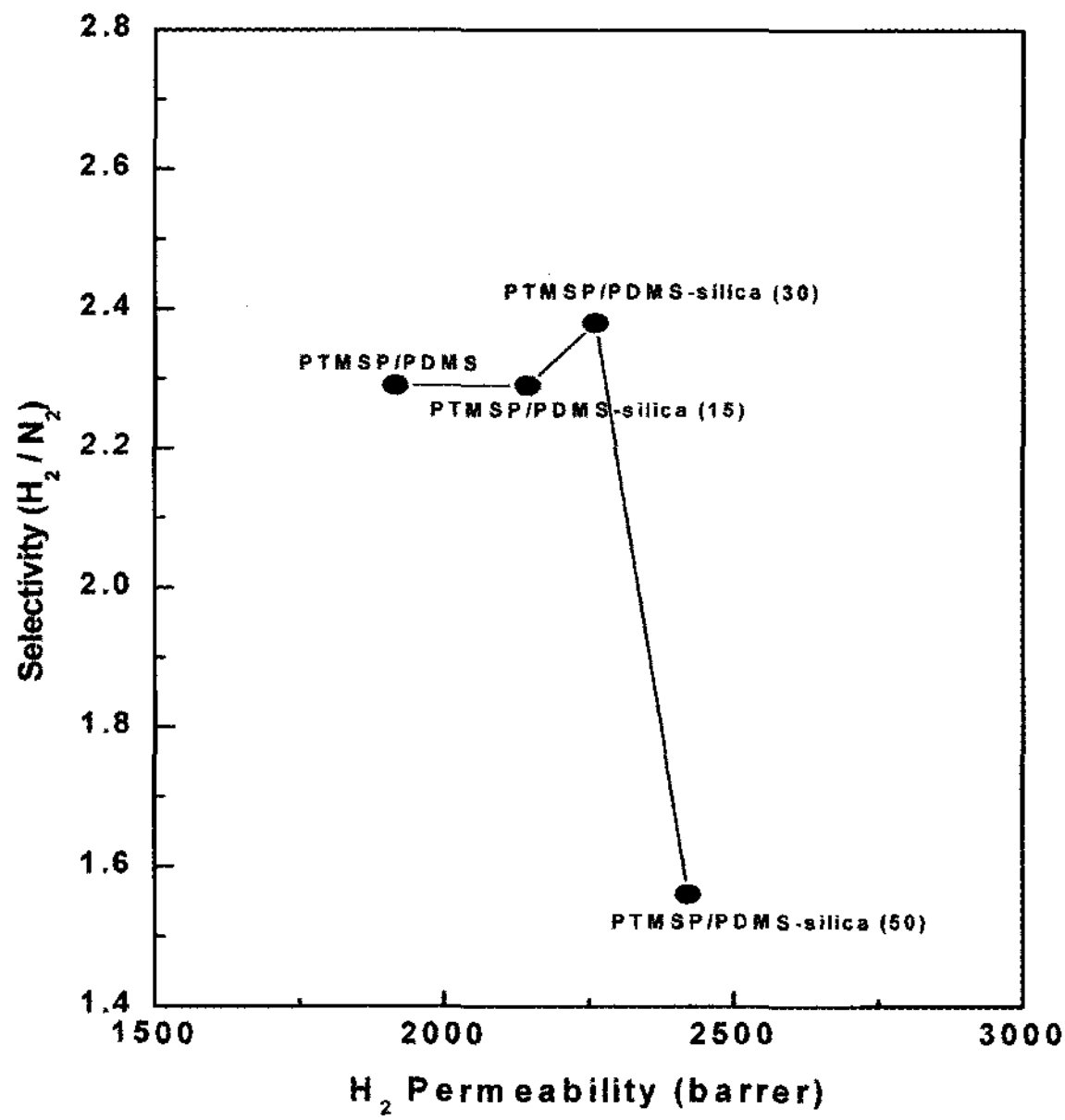


Fig. 18. H₂/N₂ selectivity vs H₂ permeability in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

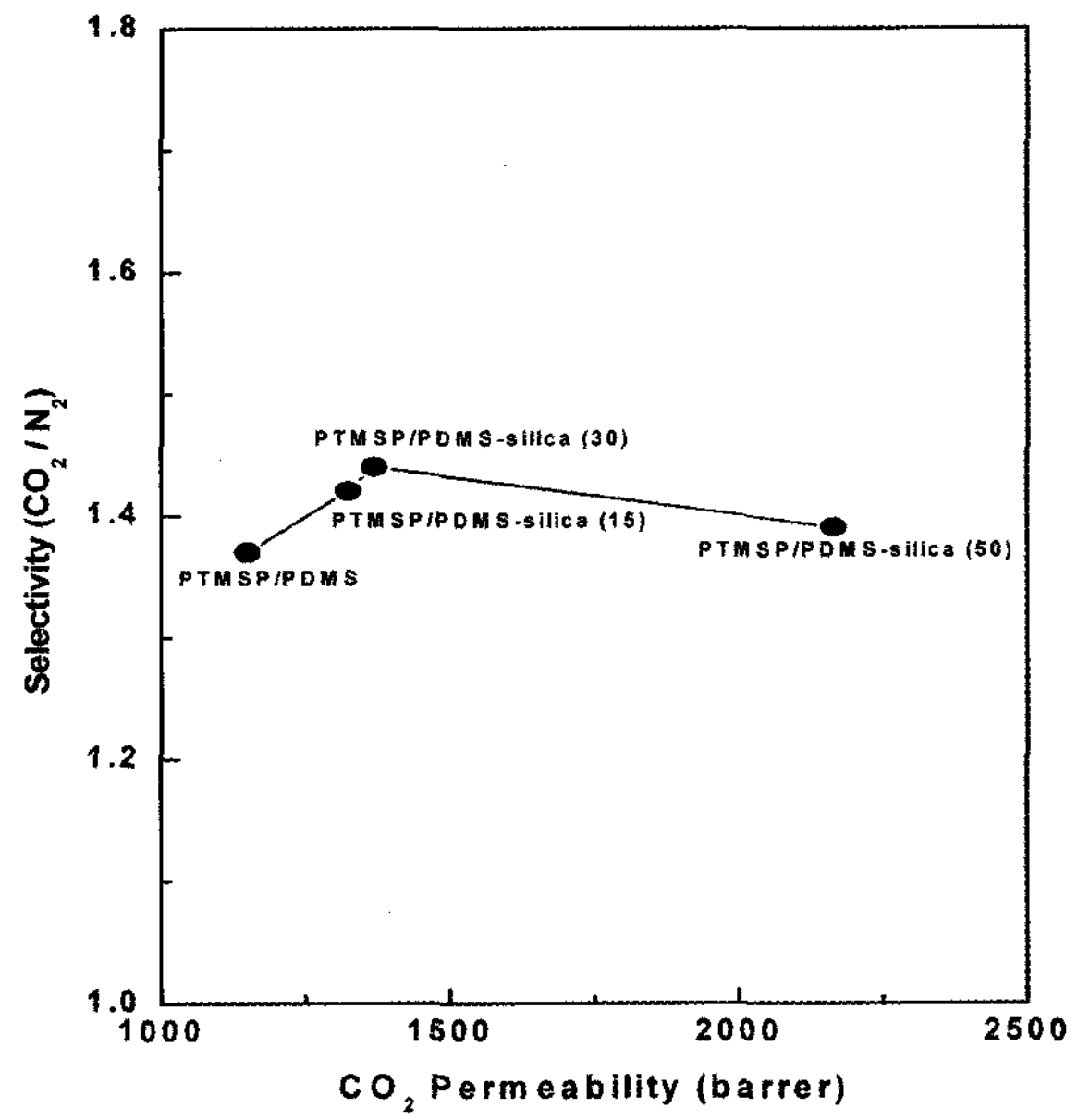


Fig. 20. CO₂/N₂ selectivity vs CO₂ permeability in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

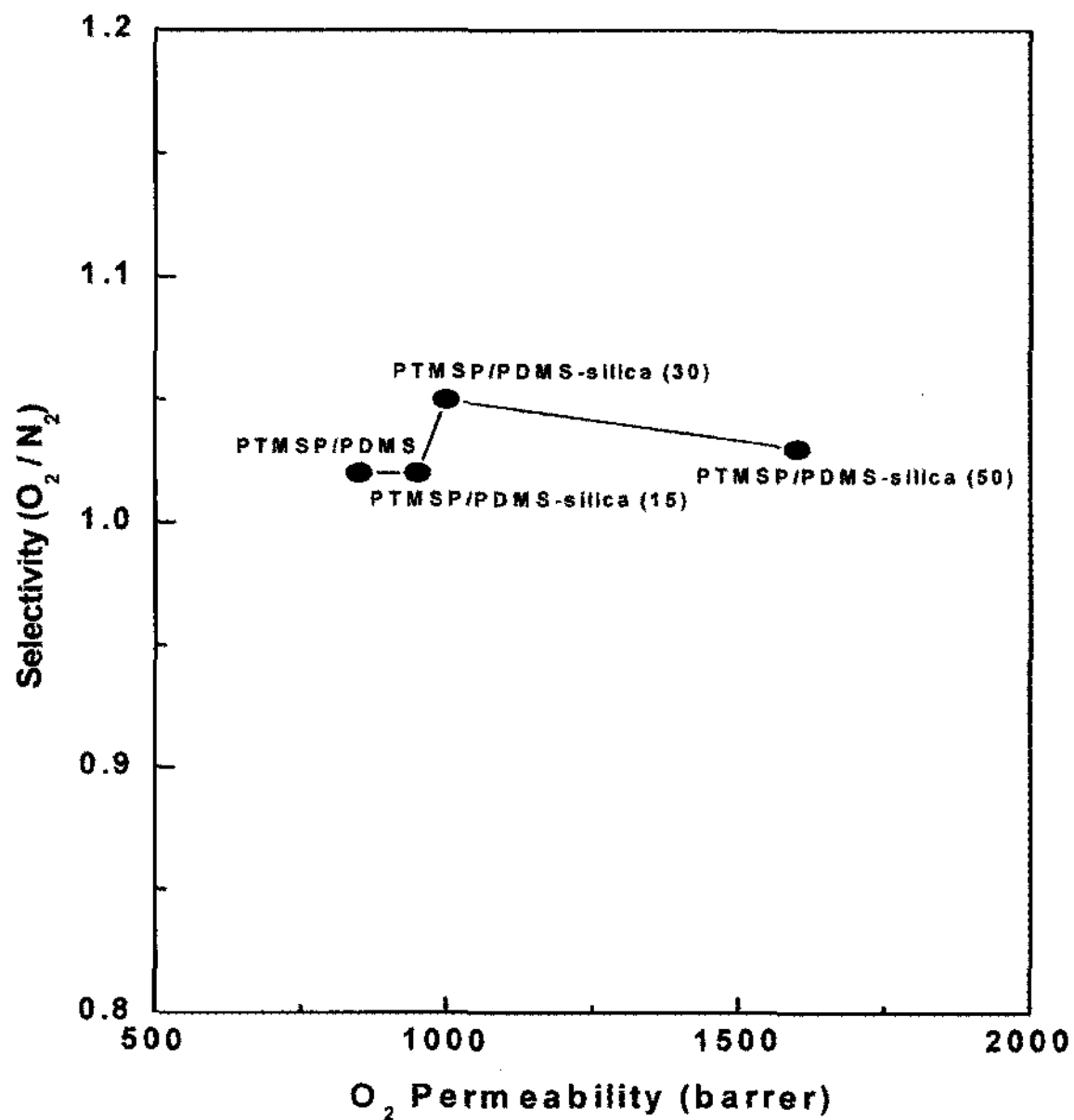


Fig. 19. O₂/N₂ selectivity vs O₂ permeability in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

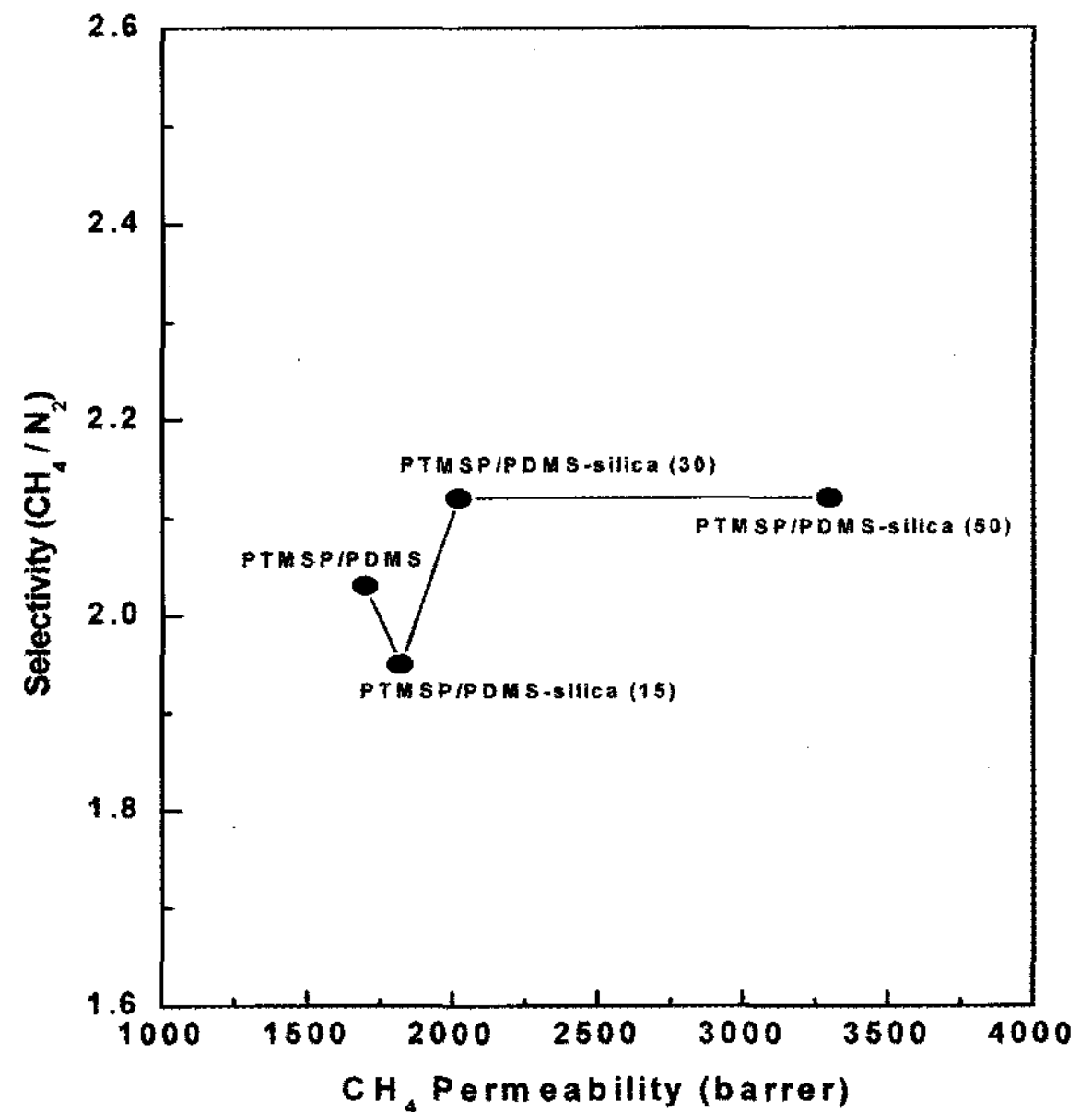


Fig. 21. CH₄/N₂ selectivity vs CH₄ permeability in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

의 최대값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 합성된 PTMSP-PDMS graft copolymer에 TEOS의 함량을 15, 30, 50 wt%로 달리하여 졸-겔 방

법에 의해서 PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막을 제조하고, 제조된 복합막의 물리 화학적 특성과 기체투과 특성을 조사하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) FT-IR spectrum 측정결과 PTMSP-PDMS-silica는 PTMSP-PDMS에서 나타났던 흡수띠가 동일한 위치에서 나타나고, 1000~1100 cm⁻¹ 범위에서 Si-O-Si 신축

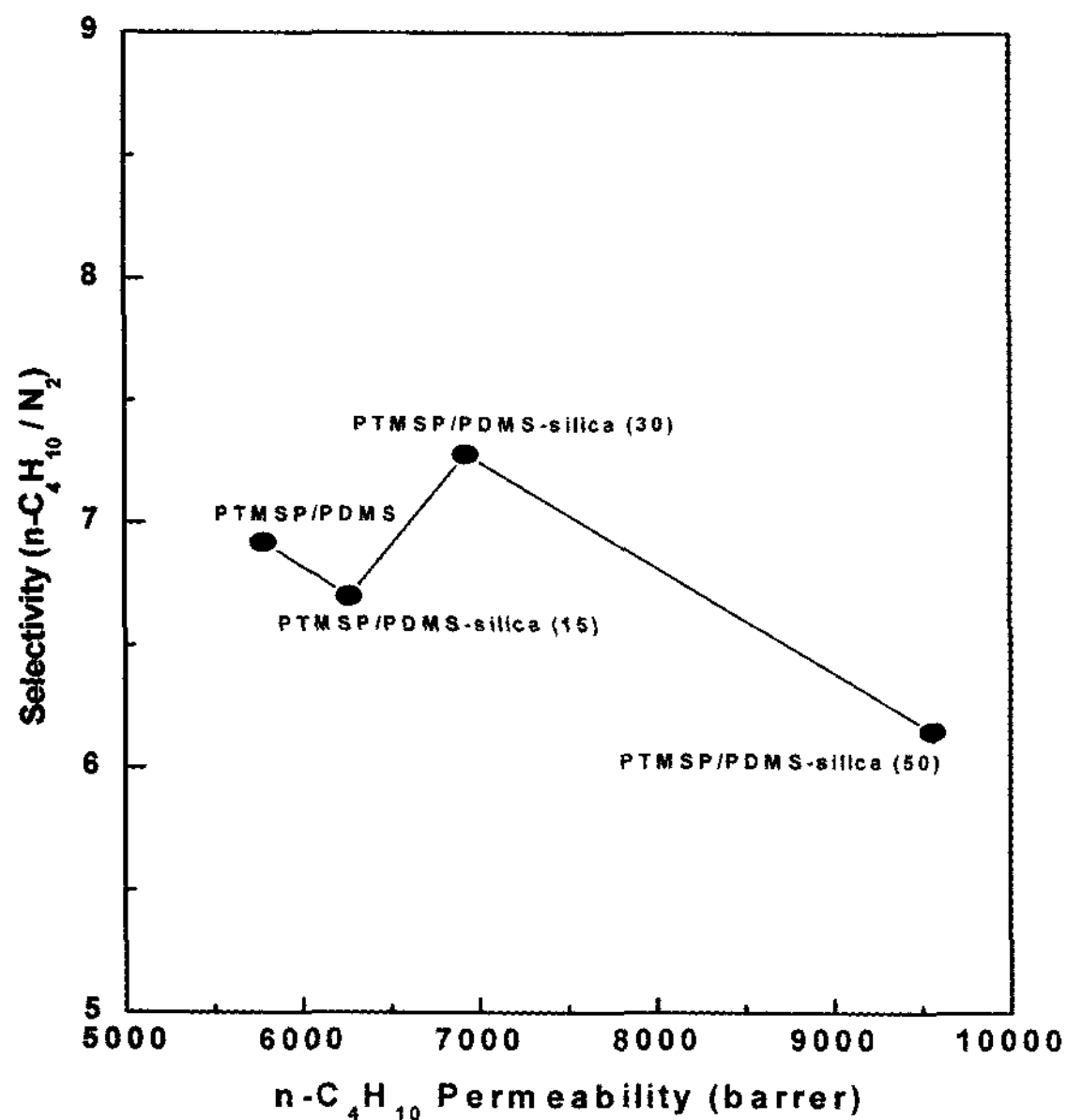


Fig. 22. n-C₄H₁₀/N₂ selectivity vs n-C₄H₁₀ permeability in PTMSP-PDMS-silica/PEI composite membranes.

진동, 960 cm⁻¹에서 Si-OH 신축진동에 기인한 흡수띠를 확인하였다.

2) TGA 측정에 의하면 PTMSP-PDMS는 280°C, PTMSP-PDMS-silica는 325°C에서부터 감량이 일어나기 시작하였으며 PTMSP-PDMS는 고분자 내에 silica가 도입되었을 때 열적안정성이 향상되었다.

3) XPS 분석으로부터 PTMSP-PDMS-silica인 경우는 100 eV에서 Si_{2p}의 해당 피크가 나타났으며, SiO₂ binding energy인 103.25 eV에서 작고 넓은 피크가 나타났다.

4) GPC 측정에 의하면 합성된 PTMSP-PDMS의 경우 \bar{M}_n 은 460,000이고, \bar{M}_w 은 570,000이며, \bar{M}_w/\bar{M}_n 은 1.20이었다.

5) PTMSP-PDMS-silica/PEI 복합막의 기체 임계부피에 따른 투과도는 작은기체(H₂, O₂, N₂)는 확산선택도에 의해 지배받기 때문에 임계부피가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보였고, 큰기체(CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀)에 대해서는 용해선택도에 의해 임계부피가 증가함에 따라 증가하였다.

6) 복합막 내의 silica 함량이 증가하면 고분자막의 자유부피가 증가하여 투과도가 증가하였다.

7) H₂, O₂, CO₂, CH₄, n-C₄H₁₀에 대한 투과도는 압력이 증가할수록 증가하고 선택도는 TEOS 함량 30 wt%에서 최대값을 나타내고 이후부터 감소하였다.

감사

본 연구는 2008학년도 상명대학교 자연과학 연구소의 연구비 지원에 의해서 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

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. Membr. Sci.*, **157**, 219 (1999).
2. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane : gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
3. C. J. Cornelius and E. Marand, "Hybrid silica-polyimide composite membranes : gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **202**, 97 (2002).
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. Membr. 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. Membr. Sci.*, **125**, 143 (1997).
6. 이운재, 염경호, "상변환/졸-겔법에 의한 ZrO₂ 나노입자 함유 Polyethersulfone 한외여과 막의 제조", *멤브레인*, **16(4)**, 303 (2006).
7. 이미선, 염경호, "PES-TiO₂ 복합막의 제조 및 막 특성 평가", *멤브레인*, **17(3)**, 219 (2007).
8. 이병성, 김대훈, 윤석원, 임현수, 문고영, 남상용, 임지원, "PVA/PSSA-MA/TEOS 막을 이용한 물/에탄올 계의 투과증발 분리", *멤브레인*, **18(1)**, 44 (2008).
9. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, San Diego, (Chapter 3) (1990).

10. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membrane in gas separation", *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
11. J. M. Duval, B. Folkers, M. H. V. mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, "Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents", *J. Membr. Sci.*, **80**, 189 (1993).
12. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, "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).
13. T. Nakagawa, T. Saito, S. Asakawa, and Y. Saito, "Polyacetylene derivatives as membranes for gas separation", *Gas Separation & Purification*, **2**, 3 (1988).
14. W. J. Koros, B. J. Story, S. M. Jordan, K. O'brien, and G. R. Husk, "Material selection considerations for gas separation", *Polym. Eng. Sci.*, **27(8)**, 603 (1987).
15. T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, and B. D. Freeman, "Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures", *J. Membr. Sci.*, **191**, 85 (2001).
16. N. A. Plate, A. K. Bokarev, N. E. Kaliuzhnyi, E. G. Litvinova, V. S. Khotimskii, V. V. Volkov, and Yu. P. Yampol'skii, "Gas and vapor permeation and sorption in poly(trimethylsilylpropyne)", *J. Membr. Sci.*, **60**, 13 (1991).
17. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
18. M. Yoshikawa, M. Kishida, M. Tanigaki, and W. Eguchi, "Novel liquid membrane transport system for tryptophan", *J. Membr. Sci.*, **47**, 53 (1989).
19. K. Nagai, A. Higuchi, and T. Nakagawa, "Bromination and Gas Permeability of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1207 (1994).
20. L. Starannikova, V. Khodzhaeva, and Yu. Yampolskii, "Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability", *J. Membr. Sci.*, **244**, 183 (2004).
21. T. Nakagawa, S. Fujisaki, H. Nakano, and A. Higuchi, *J. Membr. Sci.*, **94**, 183 (1994).
22. 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. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, **29**, 171 (1991).
23. Se-Lyung Hong and Tae-Bum Kang, "Separation of H₂/N₂ gas mixture by PTMSP/PDMS-PEI composite membrane", *Membran Journal*, **16(2)**, 123 (2006).
24. Shen-He Zhong, Chuan-Feng Li, and Xiu-Fen Xiao, "Preparation and characterization of polyimide-silica hybrid membranes on kieselguhr-mullite supports", *J. Membr. Sci.*, **199**, 53 (2002).
25. 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. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, **38**, 273 (2000).
26. 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).
27. V. T. Stannett, In *Diffusion in Polymers*, Crank, J., Park, G. S., Eds., Academic Press, New York, 41 (1968).
28. Z. He, I. Pinnau, and A. Morisato, "Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation", *Desalination*, **146**, 11 (2002).
29. W. J. Koros and M. W. Hellums, In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Kroschwitz, 1211 (1990).
30. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, "Polymerization of -(trimethylsilyl)-1-propyne by halides of niobium (V) and tantalum (V) and polymer properties", *Macromolecules*, **18**, 841 (1985).