

## PTMSP-Borosilicate 복합막에 의한 수소-질소 기체 분리에 관한 연구

이 석 호 · 강 태 범<sup>†</sup>

상명대학교 화학과

(2014년 11월 18일 접수, 2014년 12월 8일 수정, 2014년 12월 9일 채택)

### Separation of Hydrogen-Nitrogen Gases by PTMSP-Borosilicate Composite Membranes

Suk Ho Lee and Tae Beom Kang<sup>†</sup>

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

(Received November 18, 2014, Revised December 8, 2014, Accepted December 9, 2014)

**요 약:** 무정형의 괴상의 다공성 borosilicate는 trimethylborate (TMB)/ tetraethylorthosilicate (TEOS) 몰비 0.01~0.10 겔체를 700~800°C 온도범위에서 열처리 하였을 때 얻어졌다. BET와 SEM 관찰에 의하면 700~800°C에서 얻어진 borosilicate의 표면적은 251.12~355.62 m<sup>2</sup>/g이고, 기공직경은 3.5~4.9 nm이며, 입자크기는 30~60 nm이었다. TGA측정에 의하면 borosilicate가 poly[1-(trimethylsilyl)propyne](PTMSP)에 첨가되었을 때 PTMSP-borosilicate 복합막의 열적 안정성은 향상 되었다. SEM관찰에 의하면 borosilicate는 1 μm 크기로 복합막 내에 분산되어 있었다. 기체투과실험에 의하면 PTMSP에 borosilicate 함량이 증가하면 자유부피, 공동, 기공률이 증가하여 기체투과가 용해확산에 의한 것보다 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 일어나는 경우가 점차 증가함으로 해서 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 증가하고 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 감소하였다.

**Abstract:** The amorphous and porous borosilicate without any cracks was obtained under the following condition : 0.01 ~ 0.10 mole ratio of trimethylborate (TMB)/ tetraethylorthosilicate (TEOS) and the temperature of 700~800°C. According to the BET and SEM measurements, borosilicate heat-treated in between 700 and 800°C showed the surface area of 251.12 ~ 355.62 m<sup>2</sup>/g, the pore diameter of 3.5~4.9 nm, and the particle size of 30~60 nm. According to the TGA measurements, the thermal stability of poly[1-(trimethylsilyl)propyne](PTMSP) membrane was enhanced by inserting borosilicate. SEM observation showed that the size of dispersed borosilicate in the composite membrane was 1 μm. The results showed that the permeability of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> increased and the selectivity of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> decreased upon the addition of borosilicate into PTMSP membranes. Addition of borosilicate may possibly increase the free volume, cavity and porosity of membranes indicating that permeation occurred by molecular sieving, surface and Knudsen diffusion rather than solution diffusion of gases.

**Keywords:** PTMSP, borosilicate, PTMSP-borosilicate composite membrane, permeability, selectivity, hydrogen, nitrogen

#### 1. 서 론

1983년 Masuda 등에 의해 알려진 폴리아세틸렌 유도체들 중의 하나인 PTMSP (poly[1-(trimethylsilyl)propyne])는 trimethylsilyl기를 포함하는 양쪽으로 치환된 폴리아세틸렌으로써 산소투과성이 매우 우수하다는 사실이 밝혀졌다[1].

PTMSP의 높은 투과도는 trimethylsilyl group의 크기와 유동성에 기인한 큰 자유부피 때문인 것으로 보고 되었다[2-6]. 그러나 PTMSP막은 기체투과도는 매우 높지만 선택도는 낮고 투과실험 시 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다[7,8]. 이러한 투과특성 감소는 PTMSP의 물리적 노화에 의한 자유부피 감소에 기인한[9,10] 것으로 이러한 투과도 감소를 보완하기 위하여 PTMSP를 다양한 방법으로 개질시켜 투과특성을 지속적으로 유지하기 위한 연구가 이루어

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: kangtb@smu.ac.kr)

지고 있다[11-16]. Nakagawa 등은 PTMSP의 기체의 투과도계수 저하의 주요인은 미세공간의 쇠약이라고 하였다[14]. PTMSP의 투과특성을 향상시키기 위하여 PTMSP에 나노실리카[17-19], fullerene[20], dendrimer[21], phenoymethyl (methylhydrazono) (PMMH) dendrimer[22], NaY zeolite[23] 등을 첨가하여 복합막을 제조하고 기체투과 실험을 한 연구도 있다.

그리고 PTMSP에 첨가될 수 있는 물질 가운데  $\text{SiO}_2$  나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 있는데  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 헬륨 또는 수소에 대한 선택성이 높은 것으로 알려져 있어[24], 혼합기체 중 수소분리를 목적으로 다공성 수소분리막을 제조하는데 활용되고 있다.

수소분리를 위한 다공성 borosilicate를 직접 제조하는 방법에는 용융법 또는 졸-겔 법이 있다. 용융법은 고온에서 시료를 용융하여 제조하는 방법으로 다공성 borosilicate를 제조하는 것은 많은 기술적인 어려움이 있어 아직까지 보고되지 않고 있다. 한편 졸-겔 법은 금속 알콕사이드를 가수분해 시켜 졸용액을 얻고 이 졸용액을 겔화시켜 열처리하여 다공성 borosilicate를 제조하는 방법이다. 졸-겔 법에 의한 다공성 borosilicate를 제조하는 경우도 금속 알콕사이드의 가격이 비싸고 건조과정에서 수축으로 인하여 균열을 일으키기 쉽고 제조 시간이 길다는 단점을 가지고 있다. 졸-겔 법에 의해서  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계의 유리 제조에 대한 연구보고[25-27]가 있긴 하나 다공성 borosilicate 제조에 대한 보고는 거의 없다.

본 연구에서는 첫째,  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$  혼합기체 분리를 위하여  $\text{H}_2$ 에 대한 투과성과 선택성이 높은 다공성 borosilicate를 tetraethylorthosilicate (TEOS), trimethylborate (TMB),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 만을 사용하여 제조하였다. 둘째, 높은 기체 투과도를 가지는 고분자량의 PTMSP를 합성하고, PTMSP에 borosilicate의 함량을 달리하여 각각의 복합막을 제조하였다. 셋째, 제조된 borosilicate와 합성된 PTMSP 복합막의 물리 화학적 특성을 구명하기 위해 FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , TGA, XRD, SEM, GPC 등을 사용하여 조사하였다. 끝으로 제조된 복합막의  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$ 에 대한 기체투과 특성을 조사 연구함으로써 차세대 에너지원으로 각광받고 있는 수소를 혼합 기체로부터 분리, 정제하기 위한 PTMSP-borosilicate 복합막을 개발, 연구하는 데 그 목적을 두었다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

다공성 borosilicate를 제조하기 위해 사용한 출발물질은 Aldrich사의 순도 98%인 tetraethylorthosilicate [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ]와 Aldrich사의 순도 98% trimethylborate [ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ ]를 사용하였으며, 용매로 사용한 무수 ethanol은 순도 99.9%인 영국 HAYMEN사제 특급품을 사용하였다. PTMSP를 합성하기 위한 출발물질인 TMS (1-trimethylsilylpropyne)와 촉매로 사용된  $\text{TaCl}_5$ 는 Aldrich사(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. PTMSP 합성의 용매로 사용된 toluene과 methanol은 Aldrich사(U.S.A.)의 HPLC급 시약을 사용하였다. PTMSP의 metallation을 위해 사용된 n-butyllithium은 Aldrich사(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다.

실험에 사용한 물은 2차 증류한 후 초순수장치를 통과시켜 물의 전기저항이  $17.5 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  이상의 것들을 사용하였다.

### 2.2. 다공성 Borosilicate 제조

TEOS,  $\text{H}_2\text{O}$  그리고 TMB는 가수분해 이론량 등을 고려하여 TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 몰비 1 : 5 : 7인 용액과 TMB :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 몰비가 1 : 4 : 6인 두 용액을 서로 혼합하였을 때 TMB/TEOS의 몰비가 0.01~1.50이 되도록 졸 용액을 제조하였다.

TEOS와 TMB는 공기 중의 수분이나  $\text{CO}_2$ 와 반응하기 때문에 이를 방지하기 위해 모든 실험을 Ar 분위기 하에서 행하였다. TEOS는 TMB보다 가수분해속도가 상대적으로 느리기 때문에 TEOS를 먼저 가수분해시킨 다음 여기에 TMB와  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  혼합 용액을 가하고 다음에 물을 가하여 TMB를 가수분해 하였다.

가수 분해하여 얻어진 졸 용액을 실온에서 겔화하고 겔체의 균열이 발생하지 않도록 겔의 건조속도를 조절하였다.

건조된 겔체는 미량의 물, 알코올, 유기물 등이 남아 있기 때문에 건조 겔체를 열처리하는 경우 이들 미량의 성분들이 기화한 자리에 작은 기공이 생기게 되고 또 겔체가 소결됨에 따라 중량 및 부피가 감소하는 과정에서 건조 겔체가 파괴될 수 있다. 그리고 지나치게 고온 처리하는 경우 괴상의 다공성 borosilicate가 아닌 무공의 유리가 얻어질 수 있기 때문에 열처리 승온속도를  $25\sim 300^\circ\text{C}$  온도범위에서는 분당  $0.1^\circ\text{C}$  상승시키고

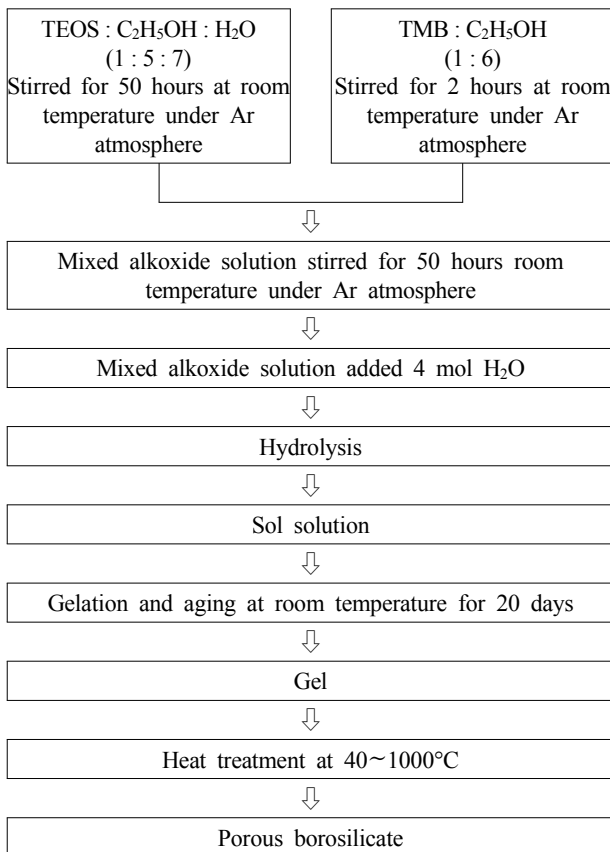
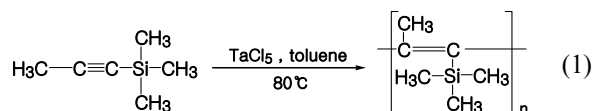


Fig. 1. Flow chart for the preparation of borosilicate.

100°C 상승하였을 때 마다 3시간 동안 일정 온도를 유지하였다. 그리고 300~1000°C까지는 분당 0.5°C 상승시키고 100°C 상승하였을 때마다 10시간 동안 일정 온도를 유지하였다. 그리고 온도를 낮출 때는 분당 1.5°C 간격으로 떨어뜨려 괴상의 다공성 borosilicate를 제조하였다. 졸 용액의 제조에서부터 다공성 borosilicate 제조의 전 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.3. PTMSP 합성

PTMSP는 반응식 (1)에 의해서 다음과 같이 합성하였다[28].



Ar 분위기하에서 TaCl<sub>5</sub> 0.358 g (1 mmol)을 80°C의 톨루엔 50 mL에 넣고 진한 노란색이 될 때까지 완전히

용해시켰다. 이 용액에 TMSP 8.85 mL (6.7 g, 60 mmol)를 급속히 첨가하여 30분 내에 점성이 높은 짙은 갈색 물질을 얻었다. 이것을 과량의 톨루엔에 용해시킨 후 다시 24시간 동안 교반시킨 다음 과량의 methanol에 수차례 침적시킨 후 고분자를 여과하였다. 여과된 흰색의 PTMSP를 60°C 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후 시료로 사용하였다.

### 2.4. PTMSP-borosilicate 복합막의 제조

2.0 wt% PTMSP 톨루엔 용액에 PTMSP에 대한 borosilicate 함량이 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 wt% 되도록 가하고 실온에서 48시간 동안 교반한 것을 유리판 위에 부은 후 film casting knife로 casting한 다음 40°C 진공 건조기에서 24시간 동안 향량이 될 때까지 건조시켰다. 건조된 복합막을 증류수에 담귀 유리판으로부터 떼어내고 다시 40°C 진공건조기에서 24시간 동안 건조시켜 PTMSP/borosilicate 복합막을 제조하였다.

### 2.5. 분석 및 측정

Borosilicate의 표면적과 기공률 등은 미국 Micrometrics사 Model ASAP 2010을 사용하여 측정하였다. 시차열 분석과 열중량 분석은 프랑스 Setaram사 Model TGA 92를 사용하여 분석하였다. 적외선 분광분석은 독일 Bruker사 Model IFS-28CS를 사용하여 borosilicate는 KBr pellet법에 의해서 파수 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였고, PTMSP는 톨루엔에 용해시켜 3 wt% PTMSP 톨루엔 용액을 제조한 다음 필름상태로 하여 적외선 분광분석을 행하였다. X-선 회절 분석은 일본 Rigaku사 Model D/max IIIA를 사용하였으며, X-선 회절분석 시 사용된 target은 CuK $\alpha$ , filter는 Ni이며, 측정범위는 2 $\theta$  5~80°였다. borosilicate의 입자크기와 복합막의 단면 구조는 일본 Hitachi사 Model S-4200 SEM을 이용하여 가속 전압 15 kV, 배율 1 × 10<sup>5</sup>배 또는 3 × 10<sup>3</sup>배 조건하에서 촬영하였다. 막의 두께 측정은 micrometer와 SEM에 의해서 측정하였다. PTMSP의 <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 독일 Bruker사 Model 250 MHz를 이용하여 화학적 이동 ( $\delta$ ) 0 ppm~10 ppm 범위에서 측정하였다. PTMSP의 수평균 분자량과 중량평균 분자량은 미국 Waters사 Model 440 GPC를 사용하여 측정하였다.

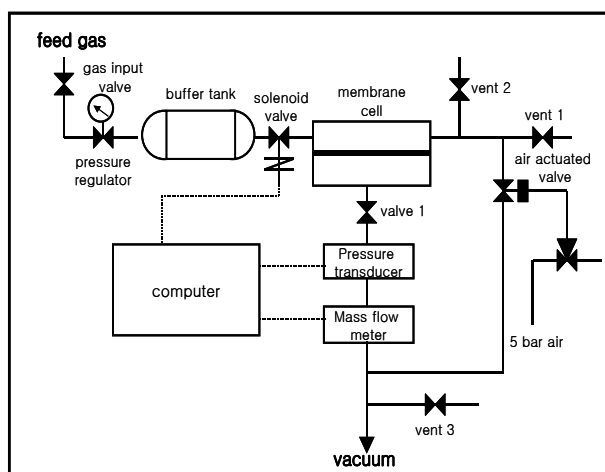


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

## 2.6. 기체투과 실험

기체투과실험에 사용된 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>는 순도 99.9999%인 국산 (주)동진가스의 것을 사용하였다.

기체투과 실험장치는 Fig. 2와 같다. 기체가 투과하는 막의 유효면적은 12.6 cm<sup>2</sup>이고, 지름은 6 cm이다. 기체투과 실험은 3 kgf/cm<sup>2</sup>, 25°C 조건에서 행하였고, PTMSP/borosilicate 복합막의 두께는 대략 40 μm이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 다공성 borosilicate 제조 및 물리화학적 특성

#### 3.1.1. 다공성 borosilicate 제조

TEOS:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 몰비 1:5:7인 용액과 TMB:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH의 몰비가 1:4:6인 용액을 가하여 TMB/TEOS의 몰비가 0.01~1.50인 여러 가지 용액을 제조하고 이 용액을 겔화시켜 실온에서 1000°C까지 열처리하여 본 결과 TMB/TEOS 몰비 0.95 이상일 때는 100°C 이하 온도에서 건조 겔체는 흰색고체 분말이 생성되거나 균열이 생겼다.

TMB/TEOS 몰비 0.90~0.15인 경우는 25~450°C 온도범위에서는 균열이 없는 투명한 건조 겔체가 얻어졌으나 450°C 이상의 온도에서는 탈수축합반응으로 인해 균열이 생겼으며 900°C 이상의 온도에서는 투명성을 잃어버렸다. TMB/TEOS 몰비 0.1~0.01인 경우는 20~800°C까지는 균열이 없는 투명한 건조 겔체가 얻어졌으나 900°C 이상에서는 균열이 생겼다. 건조 겔체가 흰색의 고체분말이 생성되는 이유는 TEOS와 반응하지 못한 일부 TMB가 가수분해되어 B(OH)<sub>3</sub>를 생성하는 것에

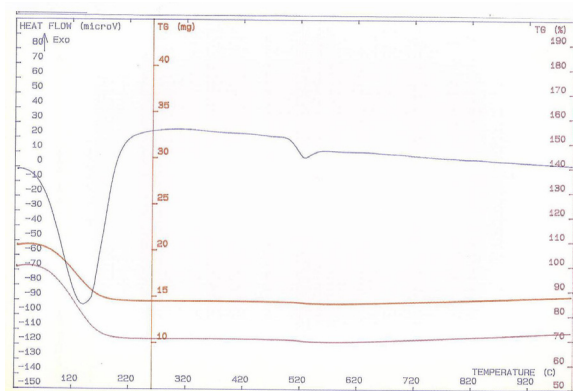


Fig. 3. TG-DTA curves of heat treated gel at 100°C.

기인하는 것으로 생각된다.

건조겔체의 열처리온도가 500°C 이상일 때 균열이 생기는 이유는 500°C 이상에서 생성되는 H<sub>2</sub>O의 증발에 기인하는 것으로 생각된다.

이와 같은 내용들을 미루어 볼 때 괴상의 다공성 borosilicate는 TMB/TEOS 몰비 0.1~0.01인 겔체를 500~800°C 온도범위에서 가열하였을 때 얻어지는 것으로 생각된다.

#### 3.1.2. 열중량 및 시차열분석

TMB/TEOS의 몰비가 0.05인 용액을 실온에서 겔화시켜 100°C에서 건조한 것을 TG-DTA분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 TGA 곡선과 DTA 곡선을 보면 30~190°C 온도범위에서 H<sub>2</sub>O와 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 증발에 기인한 감량곡선과 흡열곡선이 나타나고 있고, 500~570°C 온도범위에서는 생성된 H<sub>2</sub>O의 증발에 기인한 감량곡선과 흡열곡선인 것으로 생각된다.

#### 3.1.3. 적외선 분광 분석

TMB/TEOS의 몰비가 0.05인 용액을 실온에서 겔화하고 실온에서부터 1000°C까지 열처리하여 얻은 시료 중 대표적인 100, 700, 1000°C의 적외선 흡수 스펙트럼을 Figs. 4, 5, 6에서 나타내었다.

Fig. 4의 적외선 흡수스펙트럼을 보면 O-H신축진동에 기인한 흡수띠가 파수 3452 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 있고, O-H신축진동에 기인한 흡수띠가 파수 3452 cm<sup>-1</sup> 부근에서, H-O-H 굽힘에 기인한 흡수띠가 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 있다. 그리고 파수 1418 cm<sup>-1</sup> 부근에서 B-O 신축, 950 cm<sup>-1</sup>에서 Si-OH 신축, 1086 cm<sup>-1</sup>

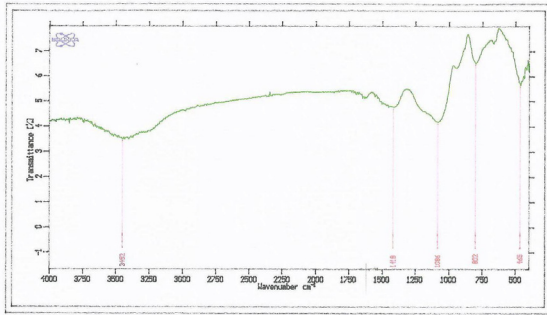


Fig. 4. FT-IR spectrum of heat treated gel at 100°C.

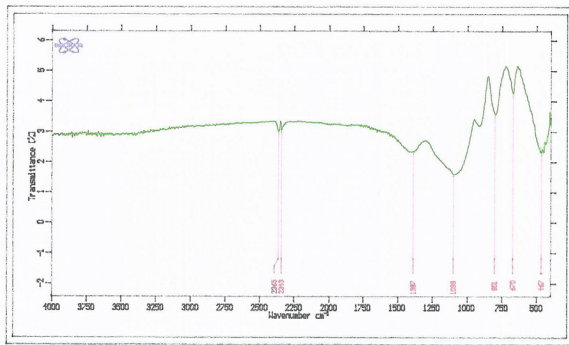


Fig. 5. FT-IR spectrum of heat treated gel at 700°C.

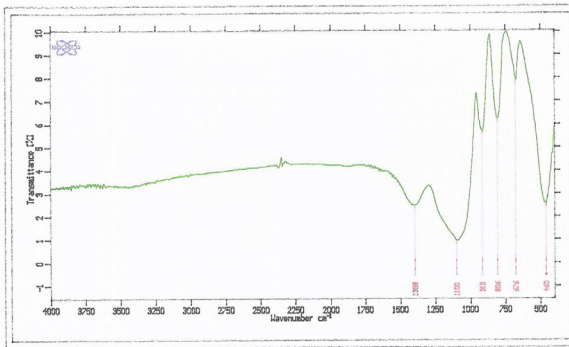


Fig. 6. FT-IR spectrum of heat treated gel at 1000°C.

와  $802\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 신축,  $676\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-B 굽힘,  $465\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 굽힘에 기인한 흡수띠가 나타나고 있다. 이와 같은 흡수띠가  $700^\circ\text{C}$  이하로 열처리한 시료에서 나타나는 이유는 TEOS와 TMB가  $\text{H}_2\text{O}$ 에 의해서 가수분해되어 생성된  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ 와 TMB와 TEOS가 직접 반응하여 생성된  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{OB}(\text{OCH}_3)_2$ 에 기인하는 것으로 생각된다.

열처리 온도가  $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 인 시료의 적외선 흡수스펙트럼인 Fig. 5와 Fig. 6을 보면 파수  $3452\text{ cm}^{-1}$ 의 O-H 신축진동과  $1620\text{ cm}^{-1}$ 의 H-O-H 굽힘진동  $950$

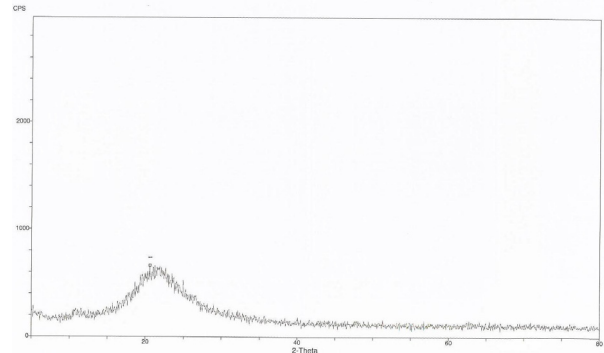
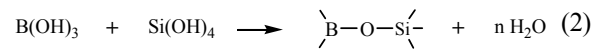


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of heat treated gel at  $800^\circ\text{C}$ .

$\text{cm}^{-1}$ 의 Si-OH 신축진동에 기인한 흡수띠는 나타나지 않고,  $915\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-B 신축진동에 기인한 흡수띠가 나타나고 있다.  $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 이와 같은 흡수 띠가 나타나는 이유는 반응식 (2)에 의해서 생성된 borosilicate에 기인하는 것으로 생각된다.



### 3.1.4. X-선 회절 분석

Fig. 7은 TMB/TEOS의 몰비가 0.05인 졸 용액을 실온에서 겔화하고  $40\sim 1000^\circ\text{C}$  온도 범위에서 열처리하여 얻은 시료의 X-선 회절 패턴 중 대표적인 것을 나타낸 것이다.

Fig. 7을 보면  $2\theta$  값  $15\sim 30^\circ$  범위에서 저각 산란 현상에 의한 넓은 X-선 회절 피크를 나타내고 있어  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 얻은 시료가 무정형임을 암시하고 있다.

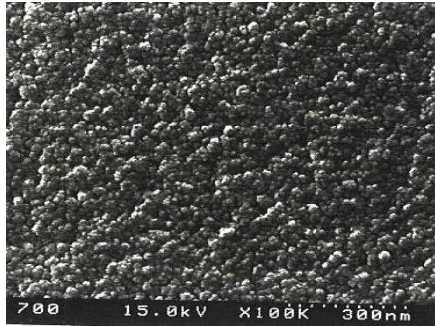
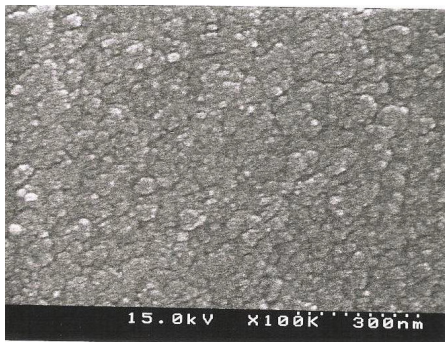
### 3.1.5. 물리적 특성

Table 1은 TMB/TEOS의 몰비가 0.05인 용액을 실온에서 겔화시킨 다음, 이 겔체를  $800^\circ\text{C}$ 까지 열처리하였을 때 얻어지는 시료에 대한 기공면적, 기공직경, 겔보기밀도, 기공률, 표면적을 측정된 결과를 나타낸 것이다.

Table 1을 보면 겔보기밀도는 온도증가와 더불어 증가하지만 기공면적, 기공직경, 기공률, 표면적은 전체적으로 온도가 증가하면서 감소하는 현상을 나타내고 있는데 이는 열처리 과정에서 겔체가 수축하거나 입자와 입자가 결합하여 큰 입자가 형성되는 과정에서 기공이 없어지거나 폐기공이 생성되는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

**Table 1.** Physical Property of a Gel as a Function of Heat Treatment Temperature

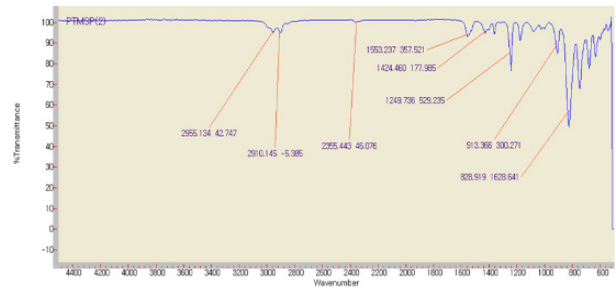
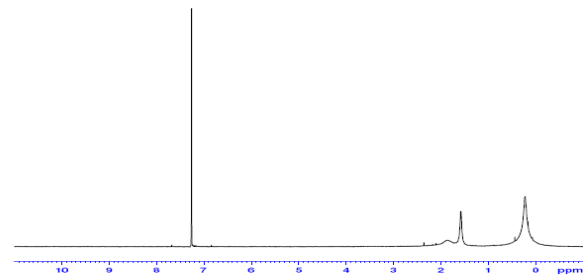
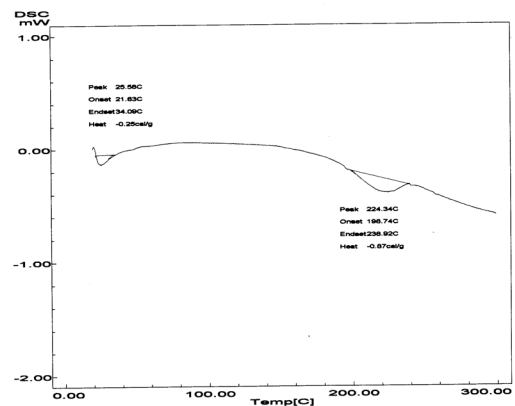
°C	20	100	200	300	400	500	600	700	800
Total Pore Area (m <sup>2</sup> /g)	56.00	61.20	26.10	17.91	13.01	9.02	7.11	5.24	3.51
Median pore Diameter (nm)	4.9	5.0	5.3	5.5	4.2	4.0	4.5	4.9	3.5
Apparent Density (g/ml)	1.35	1.31	1.29	1.24	1.33	1.39	1.37	1.41	1.63
Porosity (%)	11.00	11.98	5.12	4.15	1.98	1.58	1.25	1.40	0.55
Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	514.39	536.96	650.15	549.85	601.11	509.87	519.75	355.62	251.12

**Fig. 8.** SEM micrograph of heat treated gel at 700°C.**Fig. 9.** SEM micrograph of heat treated gel at 900°C.

### 3.1.6. SEM 관찰

TMB/TEOS의 몰비가 0.05인 졸 용액을 실온에서 겔화시키고 700~900°C에서 열처리하여 SEM을 관찰하였는데 그 결과를 Figs. 8, 9에 나타내었다.

Fig. 8의 700°C 건조 겔체의 입자의 크기는 약 30 nm이고 Fig. 9의 900°C 건조 겔체의 입자의 크기는 30~60 nm이다. Figs. 9, 10에서 보는 바와 같이 시료의 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 현상은 나타내고 있는데 이는 3.1.5의 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

**Fig. 10.** FT-IR spectrum of PTMSP.**Fig. 11.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PTMSP.**Fig. 12.** DSC thermogram of PTMSP.

## 3.2. PTMSP 합성

TMSP로부터 얻어진 PTMSP를 IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC

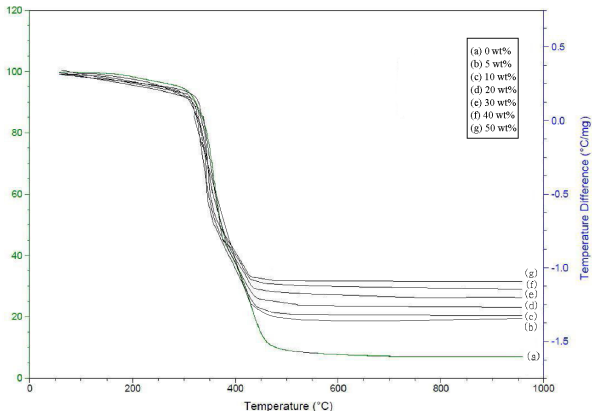


Fig. 13. TGA curves of PTMSP-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

분석한 결과를 Figs. 10, 11, 12에 나타내었다.

Fig. 10을 보면  $1553\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C 신축진동,  $1249\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-C-H deformation에 기인한 흡수띠가 나타났으며,  $828\text{ cm}^{-1}$ 과  $749\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-Si 신축진동에 기인한 흡수띠들이 나타나고 있어, 합성된 물질이 PTMSP인 것으로 생각된다.

Fig. 11에서 보면 0.21 ppm에서  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 의 proton 피이크가 나타나고 1.84 ppm에서  $-\text{CH}_3$ 의 proton 피이크가 나타나고 있어 합성된 물질이 PTMSP인 것으로 생각된다[29].

Fig. 12를 보면 PTMSP의 유리전이온도( $T_g$ )가  $224^\circ\text{C}$  근처에서 나타나고,  $\beta$ -dispersion은  $25^\circ\text{C}$  부근에서 나타나고 있다. 이는 Masuda 등의 연구내용과도 잘 일치하고 있다[28].

GPC측정에 의하면 합성된 PTMSP의 수평균분자량( $M_n$ )과 중량평균분자량( $M_w$ )은 각각 410,000, 530,000이 있으며 polydispersity ( $M_w/M_n$ )는 1.30이었다.

### 3.3. PTMSP-borosilicate 복합막

PTMSP에 borosilicate를 0 wt%~50 wt%로 달리하여 단일막과 복합막을 제조하고 TGA분석과 SEM관찰을 하였다.

#### 3.3.1. 열 중량 분석

PTMSP-borosilicate 복합막에 대한 열 중량 분석(TGA) 결과를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13을 보면 PTMSP-borosilicate 복합막은  $310\sim 470^\circ\text{C}$ 에서 급격한 감량이 일어나고  $700^\circ\text{C}$  부근에서 감량이 완결되는 것으로 생각된다. 그리고 PTMSP에 borosilicate 함량이

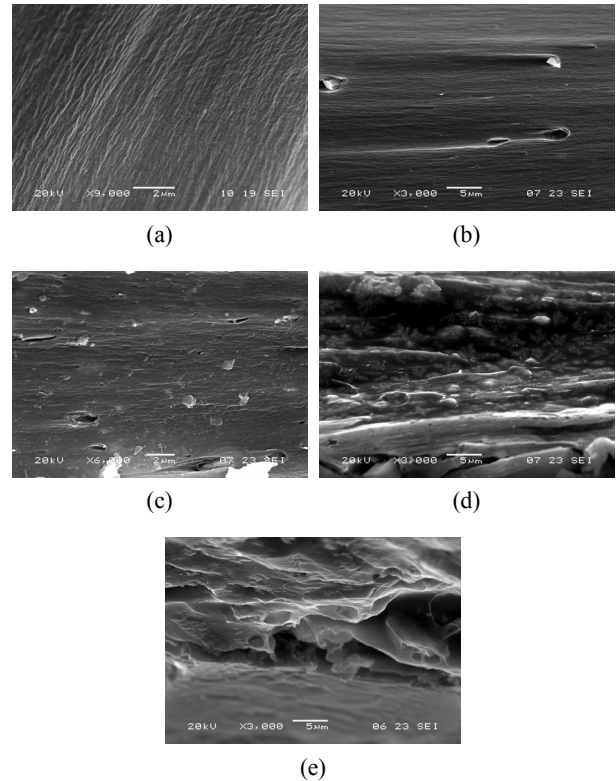


Fig. 14. SEM micrographs of cross sections of PTMSP-borosilicate membranes. (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 20 wt%, (d) 40 wt%, (e) 50 wt%.

증가함에 따라 중량 감소 wt%는 점차 감소하는 현상을 나타내었고 중량감소가 완결되는 온도도 낮아지는 현상을 나타내고 있어, PTMSP에 borosilicate가 첨가되면 복합막의 열적안정성은 향상되는 것으로 생각된다.

#### 3.3.2. SEM 관찰

Fig. 14는 PTMSP-borosilicate 복합막의 단면을 SEM 관찰한 것이다.

Fig. 14의 (a)는 PTMSP 단일막의 단면을 SEM 촬영한 것인데 SEM 사진을 보면 비다공성 균질 치밀한 막임을 알 수 있다. 그리고 Fig. 14의 (b)에서 (e)까지를 보면 약  $1\ \mu\text{m}$  크기의 borosilicate 입자들이 PTMSP내에 분산되어 있고 borosilicate 함량이 증가함에 따라 borosilicate 입자의 밀도가 높아지는 현상을 나타내고 있다.

#### 3.4. PTMSP-Borosilicate 복합막의 기체 투과 특성

PTMSP/borosilicate 복합막에 대한 수소와 질소 투과 실험은 막의 두께를  $40\ \mu\text{m}$ 로 하고 투과 압력을 3

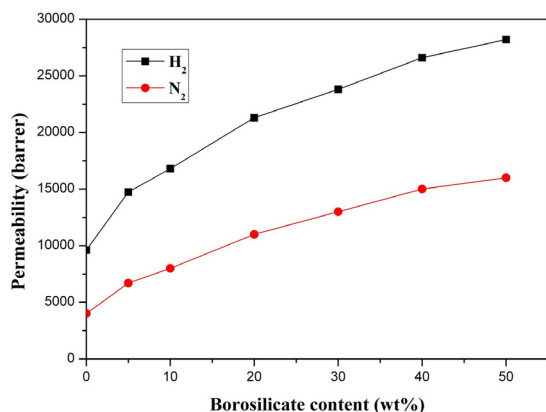


Fig. 15. Permeability of PTMSP-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

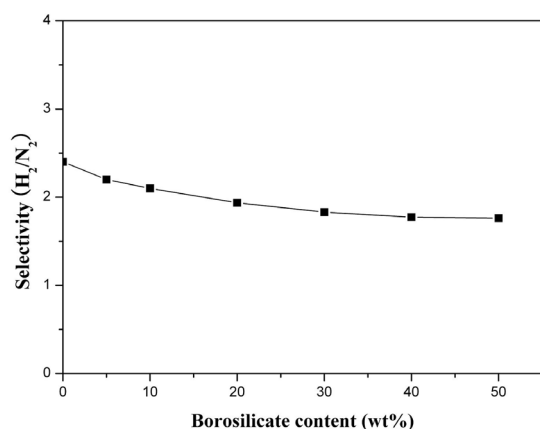


Fig. 16. Selectivity (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) of PTMSP-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

kgf/cm<sup>2</sup>로 하여 실온에서 투과도와 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)를 측정하였다.

### 3.4.1. Borosilicate 함량에 따른 기체투과도

Fig. 15는 PTMSP-borosilicate 복합막의 기체 투과도를 조사한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 15에서 보면 PTMSP에 borosilicate 함량이 증가함에 따라 기체투과도가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 borosilicate 함량이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 비슷한 경향으로 증가하긴 하나 N<sub>2</sub>보다 H<sub>2</sub>의 투과도가 상대적으로 높고 또 투과도의 증가폭도 더 크게 나타나고 있다. 이와 같은 현상을 나타내는 이유는 PTMSP에 다공성 borosilicate의 첨가로 자유부피가 증가하고 그리고 borosilicate 입자와 PTMSP의 수축계수의 차이로 인해 계면에 공동이 생기고 또한 다공성

의 borosilicate가 첨가되기 때문에 borosilicate 함량이 증가하면 복합막의 기공률이 커져서 기체투과도가 증가하는 것으로 생각된다.

### 3.4.2. Borosilicate 함량에 따른 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도

Fig. 16은 PTMSP-borosilicate 복합막의 borosilicate 함량에 따른 N<sub>2</sub>에 대한 H<sub>2</sub>의 선택도를 나타낸 것이다. PTMSP/borosilicate 복합막은 borosilicate 함량이 증가하면 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 감소하는 현상을 나타내고 있다. borosilicate 함량이 증가함에 따라 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가 감소하는 이유는 PTMSP와 borosilicate입자의 계면에 공동이 생기고 또 borosilicate가 다공성이기 때문에 borosilicate 함량이 증가하면 공동과 기공률이 증가하게 되어 용해확산 메카니즘에 의해 기체가 투과하는 경우 보다는 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 기체가 투과하는 경우가 상대적으로 더 많아짐으로써 선택도가 감소하는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

졸-겔 법에 의해 TEOS-TMB-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 계로부터 제조된 다공성 borosilicate를 TMSP로부터 합성된 PTMSP에 0~50 wt% 첨가하여 PTMSP-borosilicate 복합막을 제조하였다. 그리고 borosilicate, PTMSP, PTMSP-borosilicate 복합막의 물리 화학적 특성을 TG-DTA, IR, X-ray, SEM, BET, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, GPC에 의해서 조사하고 복합막에 대한 수소와 질소 투과 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무정형인 괴상의 다공성 borosilicate는 TMB/TEOS 몰비 0.1~0.01범위에서 얻어진 겔체를 700°C~800°C 범위에서 열처리 하였을 때 얻어졌고 700°C~800°C 얻어진 건조겔체의 표면적은 251.12~355.62 m<sup>2</sup>/g, 기공 직경은 3.5~4.9 nm, 입자크기는 30~60 nm이었다.

2. TMSP로부터 합성된 PTMSP의 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )은 410,000이었고, 중량평균분자량( $\bar{M}_w$ )은 530,000이었으며 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 224°C 부근에서 나타났다.

3. TGA측정에 의하면 PTMSP-borosilicate 복합막은 310~470°C 온도범위에서 급격한 감량이 일어났으며 PTMSP에 borosilicate가 첨가되면 복합막의 열적 안정성이 증가하였다.

4. SEM측정에 의하면 PTMSP-borosilicate 복합막에 분산되어있는 borosilicate의 입자크기는 약 1 μm 있었다.



5. 기체투과 실험에 의하면 PTMSP에 borosilicate 함량이 증가하면 자유부피, 공동, 기공률이 증가하여 기체투과가 용해확산에 의한 것보다 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 일어나는 경우가 점차 증가함으로써 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도는 증가하고 선택도(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 감소하였다.

## 감 사

이 논문은 상명대학교 2014년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## Reference

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. Y. Ichiraku and S. A. Sern, "An investigation of the high gas permeability of poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne)", *J. Membr. Sci.*, **34**, 5 (1987).
5. K. Nagai, S. Kanehashi, S. Tabei, and T. Nakagawa, "Nitrogen permeability and carbon dioxide solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-based binary substituted polyacetylene blends", *J. Membr. Sci.*, **251**, 101 (2005).
6. T. M. Madkour, "Development of the molecular design rules of ultra-permeable poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Polymer*, **41**, 7489 (2000).
7. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
8. 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", *Polym. Eng. Sci.*, **29**(1), 44 (1989).
9. M. Yoshikawa, M. Kishida, M. Tanigaki, and W. Eguchi, "Novel liquid membrane transport system for tryptophan", *J. Membr. Sci.*, **47**, 53 (1989).
10. S. Tasaka, N. Inagaki, and M. Igawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **29**, 691 (1991).
11. 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).
12. 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).
13. K. Nagai and T. Nakagawa, "Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts", *J. Membr. Sci.*, **105**, 261 (1995).
14. T. Nakagawa, S. Fujisaki, H. Nakano, and A. Higuchi, "Physical modification of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **94**, 183 (1994).
15. Y. Nagase, S. Mori, and K. Matsui, "Chemical modification of poly(substituted-acetylene). III. Synthesis and gas permeability of poly(1-phenyl-1-propyne)/poly(dimethylsiloxane) graft copolymer", *J. Polym. Sci.*, **26**, 3131 (1988).
16. Y. Nagase, T. Ueda, K. Matsui, and M. Uchikura, "Chemical modification of poly(seda, Kiyoh-acetylene). I. Synthesis and gas permeability of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly(dimethylsiloxane) graft copolymer", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **29**, 171 (1991).
17. D. Gomes, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly[1-

- (trimethylsilyl)-1-propyne]-silica nanocomposites”, *J. Membr. Sci.*, **246**, 13 (2005).
18. 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).
  19. K. D. Sitter, P. Winberg, J. D’Haen, C. Dotremont, R. Leysen, J. A. Martens, S. Mullens, F. H. J. Maurer, and I. F. J. Vankelecom, “Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics”, *J. Membr. Sci.*, **278**, 83 (2006).
  20. A. Higuchi, T. Yomoya, T. Imizu, K. Mizoguchi, Z. He, I. Pinnau, K. Nagai, and D. Freeman, “Gas Permeation of fullerene-dispersed poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes”, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **38**, 1749 (2000).
  21. A. M. Caminade, R. Laurent, and J. P. Majoral, “Characterization of dendrimers”, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **57**, 2130 (2005).
  22. W. S. Jung and H. K. Lee, “Gas permeation characteristics of PTMSP/PMMH dendrimer composite membranes”, *Membrane Journal*, **18**, 226 (2008).
  23. O. S. Kim and S. R. Hong, “Separation of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> gases by PTMSP-NaY zeolite composite membranes”, *Membrane Journal*, **24**, 285 (2014).
  24. J. E. Shelby, Molecular solubility and diffusion, in *Treatise on Materials Science and Technology*; ed. M. Tomozawa, and R. H. Doremus, Academic Press, NY (1979).
  25. M. A. Villegas, M. Aparicio, and A. Duran, “Thick sol-gel coatings based on the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system”, *J. Non-Crystalline Solids*, **218**, 146 (1997).
  26. M. A. Villegas and J. M. Fernandez Navarro, “Characterization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses prepared via sol-gel”, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2464 (1988).
  27. N. Tohge, A. Matsuda, and T. Minami, “Coating films of 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 80SiO<sub>2</sub> by the sol-gel method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, c-13 (1987).
  28. S. H. Cho, H. K. Lee, and T. B. Kang, “Separation of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI composite membranes,” *Membrane Journal*, **13**, 291 (2003).
  29. S. L. Hong and H. K. Lee, “Preparation and permeation characteristics of PTMSP-PDMS-Silica/PEI composite membranes,” *Membrane Journal*, **18**, 146 (2008).