

## PEBAX-ZIF 복합막에 의한 Propylene/Propane의 기체투과 특성

김 슬 기 · 홍 세 령<sup>\*,†</sup>

상명대학교 화학과, \*상명대학교 교양대학  
(2014년 6월 9일 접수, 2014년 7월 3일 수정, 2014년 7월 5일 채택)

### Gas Permeation Characteristics of Propylene/Propane in PEBAX-ZIF Composite Membranes

Seul Ki Kim and Se Ryeong Hong<sup>\*,†</sup>

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea  
\*College of General Studies, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea  
(Received June 9, 2014, Revised July 3, 2014, Accepted July 5, 2014)

**요 약:** PEBAX[poly(ether-block-amide)에 ZIF-8(zeolitic imidazolate framework)의 함량을 0, 1, 3, 7, 10, 20 wt%으로 하여 PEBAX-ZIF 복합막을 제조하였다. 기체투과 실험은 압력 6 kgf/cm<sup>2</sup> 하에서 25, 35, 40°C로 온도를 달리하여 진행되었고, PEBAX-ZIF 복합막의 ZIF-8 함량 변화에 따른 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 기체투과도와 선택도(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)를 조사하였다. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 투과기체에 대해 ZIF-8 함량 0~7 wt% 범위에서는 함량이 증가할수록 기체 투과도가 증가하다가 7~20 wt% 범위에서 함량이 증가하면 감소하는 경향을 보였다. 선택도(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)는 PEBAX-ZIF 7 wt% 복합막에서 3.6~3.8의 값을 가지며, 가장 낮은 활성화에너지 값을 나타냈다.

**Abstract:** PEBAX[poly(ether-block-amide)-ZIF-8(zeolitic imidazolate framework) composite membranes were prepared with different amounts of ZIF-8; 0, 1, 3, 7, 10, and 20 wt%. Gas permeation experiment were performed by varying the temperature of 25, 35, 40°C under condition 6 kgf/cm<sup>2</sup>. Gas permeability of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and selectivity (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) were investigated by increasing the amount of ZIF-8 in the PEBAX. The gas permeability of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> increased as ZIF-8 content increased among 0 to 7 wt% range and decreased among 7 to 20 wt% range. When the ZIF contents of PEBAX-ZIF composite membrane were 7 wt%, the selectivity (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) was taken between 3.6 and 3.8 value and also had the lowest activation energy.

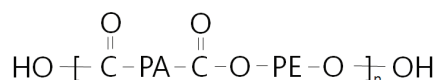
**Keywords:** PEBAX, ZIF-8, permeability, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, activation energy

### 1. 서 론

프로필렌과 프로판의 분리는 유사한 비등점을 가지고 있어 높은 환류비와 200개 이상의 단계를 포함한 저온 증류를 통해 분리가 이루어진다[1,2]. 이에 막 분리 공정을 이용하면 상당히 에너지 소비를 줄일 수 있기 때문에 여러 종류의 분리막이 제안되고 있지만, 분리계수, 투과율과 내구성의 문제로 실용화의 어려움이 있어 프로필렌/프로판 분리를 위하여 새로운 분리막이 개발될 필요가 있다.

PEBAX[poly(ether-block-amide)는 열가소성 탄성체로서 hard-rigid polyamide 부분과 soft-flexible polyether 부분으로 구성되어 있는데 amide block의 우수한 기계적 특성과 ether block의 유연성을 동시에 나타내 최근 전기분야, 자동차분야, 정밀부품, 스포츠 용품 등에 사용이 활발한 소재이다[3]. 이를 분리막 소재로 이용할 경우 PEBAX의 hard amide block은 우수한 기계적 특성과 선택도를 갖게 하고, soft ether block은 높은 투과도를 제공할 수 있다고 한다[4]. PEBAX를 사용하여 기체투과에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데 R. S. Murali 등은 PEBAX에 4A zeolite를 사용하였고, H.

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



**Fig. 1.** Structure of PEBAX[poly(ether block amide)]. PA is a polyamide block and PE is a polyether block.

B. Kim 등은 PDMS를 도입하여 CO<sub>2</sub> 등을 포함한 기체들의 투과특성을 알아보았다[5,6]. L. Liu 등은 N<sub>2</sub>로부터 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 분리연구를 하였고[7], 또한 R. Xiaoling 등은 다층으로 복합막을 제조하여 hydrocarbon 기체들의 분리특성을 보고하였다[8].

최근 ZIF (zeolitic imidazolate framework)는 가스 및 증기 분리에 관한 연구 소재로 많이 사용되고 있는데 제올라이트와 유사한 구조를 갖는 MOF (metal organic framework)의 다공성 물질로 사면체 배위 기하도형이고, 이미다졸 리간드를 가진 금속으로 이루어져 있다. 또한 ZIF는 높은 기공율, 균일한 기공 크기 및 높은 열안정성을 갖는다[9]. ZIF는 anionic imidazolate linker로 가교되어진 Zn, Co와 같은 전이금속으로 이루어져 있는데 금속-imidazolate-금속 간의 결합각은 약 145°이다. 그리고 ZIF의 pore size는 anionic imidazolate linker를 화학적으로 변화시킴으로써 조절할 수 있고, ZIF framework에 존재하는 imidazolate linker는 aluminosilicate zeolite보다 더 hydrophobic한 물질을 만들어 고분자와 무기물질 사이의 좋은 계면 성질을 제공한다고 한다[10]. 한편 ZIF-8은 ZIF 종류의 대표적인 물질로 소달라이트(SOD, sodalite) 구조를 가지고 있는데 2-methylimidazole에 의해 가교된 Zn (II) 금속 중심을 통해서 얻어진다. 3.4 Å의 6-ring의 pore으로부터 11.6 Å의 지름을 갖는 다공성 물질이고, 1300~1700 m<sup>2</sup>/g의 높은 표면적과 450°C 이상의 열적 안정성을 갖고 있으며 다양한 흡착연구가 활발히 진행되고 있다[11-15]. 그리고 강한 framework와 안정한 pore size들을 갖고 있는 zeolite와는 달리 ZIF의 pore size는 너무 작아 선택적인 흡착제로 사용되는데 그중 ZIF-8의 framework는 3.4 Å보다도 큰 크기의 분자에 대한 흡착을 가능하게 할 수 있을 정도로 상당히 유연하다. ZIF-8에 대한 합성 연구도 보고되었는데 Cravillon J. 등은 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O에 대해 2-methylimidazole의 농도가 매우 높은 반응물을 이용하여 ZIF-8 입자를 실온에서 제조할 수 있다고 하였다[16]. Y. Pan 등은 ZIF-8 무기막을 제조하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 혼합물의 분리에 관한 연

구를 하였고[12], M. Askari 등[10]과 C. Zhang 등[17]은 고분자에 ZIF-8을 도입시켜 복합막으로부터 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 투과특성을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 PEBAX에 ZIF-8의 함량을 달리하여 PEBAX-ZIF 복합막을 제조하고, FT-IR, XRD 등을 사용하여 복합막의 구조적 특성을 분석하였다. 그리고 실험온도를 25, 35, 40°C로 달리하여 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>에 대한 복합막의 기체투과 특성을 조사 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

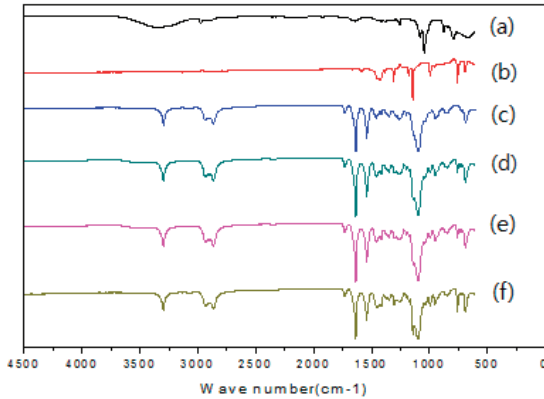
실험에 사용한 고분자 PEBAX 1657은 Arkema사(프랑스)의 pellet 형태를 사용하였고, Fig. 1에 구조를 도시하였다. PEBAX 1657을 용해시키는데 사용된 용매인 ethanol(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)은 대한화학(한국)의 순도 95.0%를 구입하여 사용하였다. PEBAX 내에 가해지는 ZIF-8[C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Zn, Basolite Z1200]은 Sigma-Aldrich사(미국)에서 구입하였고, 표면적은 1300~1800 m<sup>2</sup>/g, 밀도는 0.35 g/cm<sup>3</sup>, 입자 크기는 4.9 μm이다.

### 2.2. PEBAX-ZIF 복합막 제조

PEBAX 고분자의 무게에 대한 ZIF-8의 함량이 각각 1, 3, 7, 10, 20 wt%가 되도록 무게를 측정된 다음 무게비로 H<sub>2</sub>O : EtOH = 3 : 7로 제조된 용액을 가하고 10분간 초음파 처리 후 교반한다. 따로 PEBAX 1657 고분자에 미리 준비해둔 H<sub>2</sub>O : EtOH = 3 : 7 용액을 가하여 PEBAX 함량이 3 wt%가 되도록 한다. 이 PEBAX 용액을 N<sub>2</sub> 분위기 하에 오일 bath에 80°C를 유지하면서 24시간 교반한다. 그 후 PEBAX 고분자 용액에 5개의 함량으로 준비된 ZIF-8의 용액을 각각 가한 다음 10분 동안 초음파 처리하고, 실온에서 24시간 교반시킨다. 이 용액을 테플론 재질로 된 접시에 붓고, 40°C 진공오븐에서 24시간 건조시켜 ZIF-8의 함량에 따른 PEBAX-ZIF 복합막들을 얻었다.

### 2.3. 분석기기

FT-IR 분석은 Bruker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 500~4,500 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)는 Bruker사(독일) D8 Advance를 사용하여(1.2 kW, 2θ = 0°~60°) 측정하였다. PEBAX-ZIF 복합막의 단면구조는 JEOL사(일본) JSM-5600LV SEM



**Fig. 2.** FT-IR spectra of PEBAX-ZIF composite membranes. (a) PEBAX (b) ZIF-8 (c) PEBAX-ZIF 1 wt% (d) PEBAX-ZIF 3 wt% (e) PEBAX-ZIF 7 wt% (f) PEBAX-ZIF 10 wt%.

을 이용하여 가속전압 23 kV, 배율  $5.0 \times 10^3$ 와  $2.5 \times 10^2$ 배로 관찰하였다. 기체투과 측정은 SeptraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

#### 2.4. 기체투과 실험

PEBAX-ZIF 복합막의 기체투과 실험은  $6 \text{ kgf/cm}^2$  압력으로 고정하고, 25, 35, 40 °C의 세 가지 온도 조건으로 달리하여 수행하였다. 사용된 복합막의 두께는 약 100  $\mu\text{m}$ 이고, 실험에 사용된 기체는 99.5% 순도의  $\text{C}_3\text{H}_6$ 과  $\text{C}_3\text{H}_8$ 이다.

기체투과 특성은 time-lag법을 이용한 투과장치로 얻어졌는데 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 구성되어 있고, 항온 시스템을 설치하여 기체와 분리막이 실험 조건으로 일정하게 유지되도록 하였다. 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 투과곡선과 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다. 막을 통과하는 기체에 대한 투과도(P)가 계산되어지고, time-lag의 계산으로 확산도(D)를 얻을 수 있다[3]. 그리고 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은  $14.7 \text{ cm}^2$ 이고, 지름은 4.9 cm이다.

각 기체들의 투과도(P)는 다음 계산식에 의해서 계산되어진다.

$$P_i = \frac{l}{A\Delta p} \frac{dV_i}{dt} \quad (1)$$

여기에서  $i$ 는 투과기체이고,  $V_i$ 는 막을 통해 투과된 기체의 부피( $\text{cm}^3$ , STP),  $l$ 은 막 두께(cm),  $A$ 은 막의 유효

표면적( $\text{cm}^2$ ),  $t$ 는 투과 시간(s),  $\Delta p$ 는 막 상부와 하부간의 압력차( $\text{cmHg}$ )이다.

투과도(P)와 확산도(D) 그리고 용해도(S) 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$S = P/D \quad (2)$$

선택도(selectivity)는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left( \frac{S_i}{S_j} \right) \left( \frac{D_i}{D_j} \right) \quad (3)$$

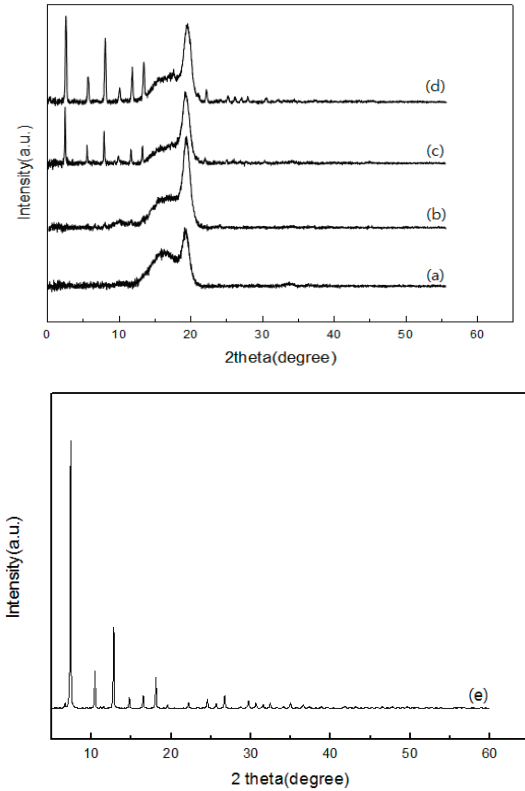
여기에서  $\alpha_{i/j}$ 는 기체  $j$ 에 대한 기체  $i$ 의 기체투과도값의 비이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 복합막의 구조와 특성

Fig. 2(a)~(f)는 PEBAX와 ZIF-8 그리고 PEBAX-ZIF 복합막들의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)는 PEBAX의 것으로 PEBAX에 존재하는 C-O-C group의 stretching vibration에 해당하는 피크가  $1100 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있고, H-N-C=O group에 의한 stretching vibration 피크가  $1640 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. Fig. 2(b)에서 ZIF-8의 imidazole의 C-H stretching 피크가  $3130 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났고, polyamide block의 amide group의 C-N stretching 피크가  $1000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. Fig. 2(c)~(f)는 PEBAX-ZIF 복합막들에서의 FT-IR의 spectrum으로 PEBAX 내에서 ZIF-8의 함량이 증가할수록  $1000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있는 C-N stretching vibration 피크의 세기가 점차 증가하는 것을 알 수 있고, PEBAX-ZIF 복합막들에서의 ZIF-8의 존재도 확인할 수 있었다.

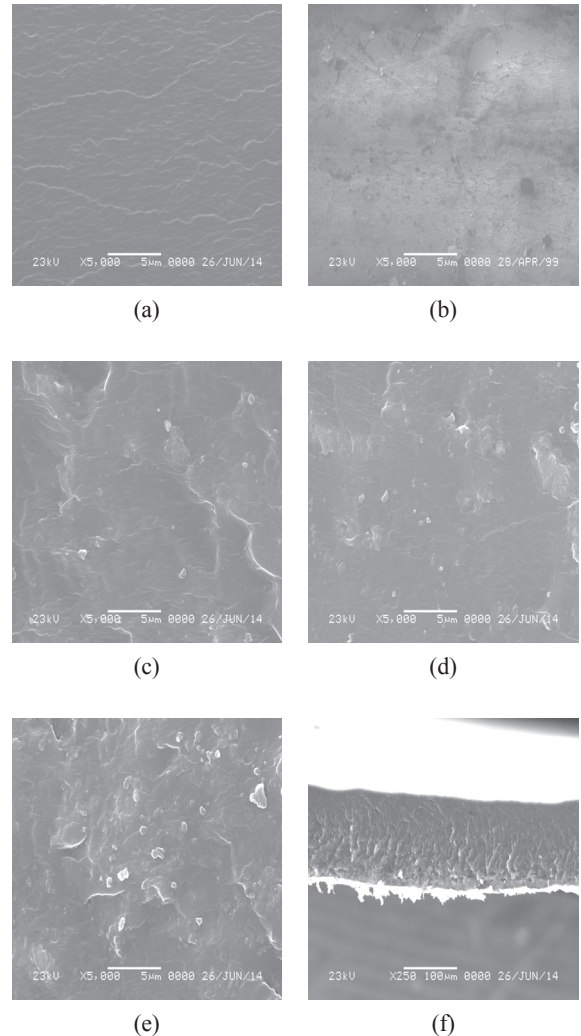
Fig. 3(a)~(e)는 PEBAX와 ZIF-8 그리고 PEBAX-ZIF 복합막들 중에 대표적인 것의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 우선 Fig. 3(e)을 보면 ZIF-8는  $5^\circ \sim 60^\circ$  범위에서 여러 결정성 피크들이 나타나고 있고,  $2\theta = 7^\circ$ 에서 매우 좁고 날카로운 피크가 관찰되어 결정성이 높은 물질임을 알 수 있었다. Fig. 3(a)는 PEBAX 고분자로  $2\theta = 13.5^\circ \sim 20.5^\circ$  범위에서 수소결합으로 연결된 polyamide block의 결정성으로부터 좁고 강한 결정성 피크와 broad한 피크와 함께 나타났다[6,18]. 그리고



**Fig 3.** XRD patterns of PEBA, ZIF-8, and PEBA-ZIF membranes. (a) PEBA (b) PEBA-ZIF 1 wt% (c) PEBA-ZIF 3 wt% (d) PEBA-ZIF 7 wt% (e) ZIF-8.

Fig. 3(b)~(d)는 PEBA-ZIF 복합막으로 PEBA-ZIF 1 wt% 복합막에서는 ZIF의 결정성 피크들은 거의 나타나지 않았고, PEBA-ZIF 3 wt% 복합막에서부터 ZIF의 결정성 피크가 나타나기 시작하였다. 그리고 ZIF의 함량이 증가할수록 PEBA-ZIF 복합막의 결정성 피크의 세기가 증가하였다.

Fig. 4는 PEBA-ZIF 복합막들의 단면을 SEM 촬영한 것이다. Fig. 4(a)는 PEBA 단일막으로 균질한 형태를 나타내고 있다. Fig. 4(b)~(e)는 PEBA-ZIF 복합막들로 전체적으로 PEBA 내에 ZIF-8의 함량이 높아지면서 ZIF-8의 입자들이 서로 응집되고, 복합막의 단면은 점차 거칠어지는 현상을 나타내었다. Fig. 4(d)와 Fig. 4(e)에서 보면 ZIF-8이 10 wt% 이상 가해진 복합막들에서는 PEBA 내에 존재하는 응집물의 크기가 점차 커지며 그 응집물의 양도 많아지는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 4(f)는 PEBA-ZIF 복합막들 중 대표적인 사진이다.



**Fig. 4.** SEM micrographs of cross-section of PEBA and PEBA-ZIF membranes. (a) PEBA, (b) PEBA-ZIF 1 wt%, (c) PEBA-ZIF 7 wt%, (d) PEBA-ZIF 10 wt%, and (e, f) PEBA-ZIF 20 wt%.

### 3.2. 복합막의 기체투과 특성

PEBA-ZIF 복합막에 대해 ZIF-8의 함량과 온도에 따른  $C_3H_6$ 과  $C_3H_8$ 의 기체 투과 특성을 알아보기 위하여 PEBA에 가해지는 ZIF-8의 함량을 각각 0, 1, 3, 7, 10, 20 wt%로 하여 복합막을 제조하고, 온도 조건을 25, 35, 40°C로 달리하여 기체투과 실험을 하였다. Fig. 5(a)~(c)는 각 실험온도에서 PEBA-ZIF 복합막의 ZIF-8 함량에 따른 기체들의 투과도를 나타낸 것이다.

Fig. 5(a)~(c)에서 보면 ZIF-8의 함량이 7 wt%에서  $C_3H_6$ 과  $C_3H_8$  모두 가장 큰 기체투과도를 갖으며 전체적으로 비슷한 경향을 보인다. 각 실험온도에서 ZIF-8

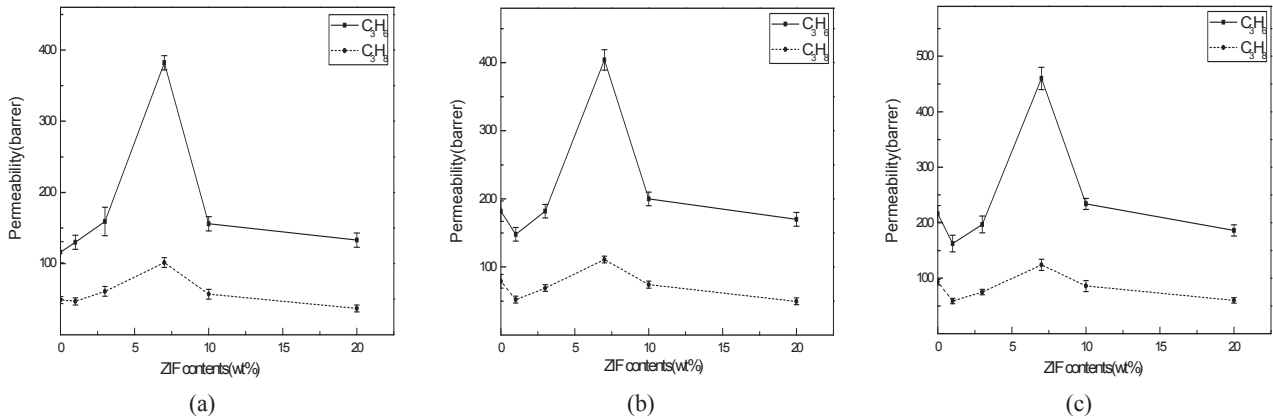


Fig. 5. Permeability of PEBAX-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents. (a) 25°C (b) 35°C (c) 40°C.

Table 1. Physical Properties of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>[19]

	$\sigma_{LJ}/\text{nm}$	$V_c/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$T_b/\text{K}$	$T_c/\text{K}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.468	181	225.5	365.05
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.506	200	231.1	369.95

$\sigma_{LJ}$  (nm) : molecular collision diameter calculated from the Lennard-Jones potential,  $V_c(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$  : critical volume,  $T_b(\text{K})$  : boiling point,  $T_c(\text{K})$  : critical temperature.

함량 0~7 wt% 범위에서는 함량이 증가할수록 기체 투과도가 증가하다가 그 이상으로 함량이 증가하면 기체 투과도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 ZIF-8의 함량이 7 wt%까지는 PEBAX에 가해지는 ZIF-8이 PEBAX 고분자의 free volume을 점차 증가시켜 기체 투과도가 향상되었으나 그 이상으로 ZIF-8의 함량을 증가시키면 오히려 고분자 내에 ZIF-8의 응집이 일어나 PEBAX의 pore를 막아 free volume이 줄어들고 이에 기체 투과도가 감소하는 것이라 생각된다. 실제 본 실험의 복합막 제조 과정 중 PEBAX 내에 ZIF-8의 함량을 증가시키면서 복합막을 제조하였을 때 응집현상은 점차 심해져 PEBAX-ZIF 30 wt% 복합막에서는 ZIF-8의 응집물과 수축현상으로 인하여 기체투과 실험에 사용하기 힘든 분리막이 제조되었다.

그리고 전체적으로 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 기체투과도가 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 보다 높은 값을 보인다. 일반적으로 고분자막에 대한 투과기체의 용해도는 기체의 임계온도와 끓는점의 영향을 받고, 투과기체의 확산도는 기체의 임계부피와 분자 크기에 영향을 받는다고 한다[19]. Table 1은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 물리적 성질을 나타낸 것이다.

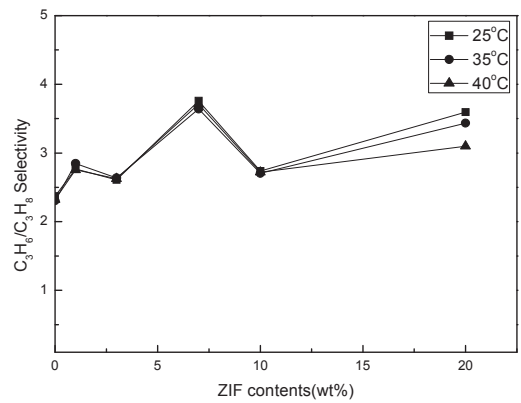


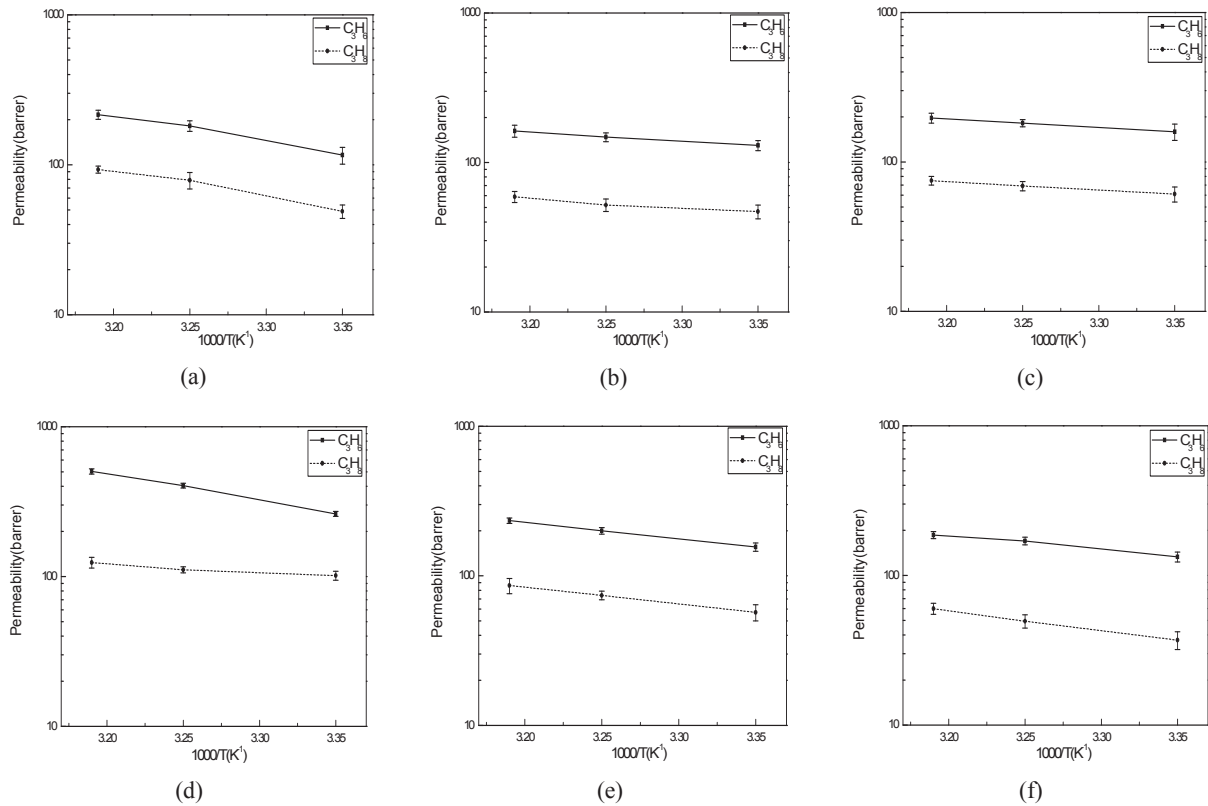
Fig. 6. Selectivity of PEBAX-ZIF composite membranes as a function of ZIF-8 contents.

Table 1에서 보면 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 보다 임계온도와 끓는점이 낮고, 임계부피와 분자크기가 작아 고분자 내에서 높은 용해성과 확산성을 가지고 있다. 이것은 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>보다 PEBAX-ZIF 복합막에 대한 응축성질과 복합막 내에서의 확산성질이 좋아 상대적으로 더 높은 기체투과도를 갖는 것으로 생각된다. 그리고 전체적으로 온도가 증가할수록 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>과 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 기체투과도는 증가하였고, 특히 PEBAX-ZIF 7 wt% 복합막에서는 온도가 증가함에 따라 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 382 barrer에서 466 barrer로 증가하였고, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>은 101 barrer에서 124 barrer로 증가하였다.

Fig. 6은 PEBAX-ZIF 복합막의 ZIF-8 함량에 따른 선택도(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)를 온도별로 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보면 25, 35, 40 °C의 실험온도에서 ZIF-8의 함량에 따른 선택도(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)는 전체적으로 비슷한 경향을

**Table 2.** Diffusivity, Solubility, and Ideal Selectivities of PEBA-X-ZIF 7 wt% Composite Membrane

Membrane	Temperature (°C)	Diffusivity selectivity	Solubility selectivity	Ideal selectivity
		$D_{C_3H_6}/D_{C_3H_8}$	$S_{C_3H_6}/S_{C_3H_8}$	$P_{C_3H_6}/P_{C_3H_8}$
PEBA-X-ZIF (7 wt%)	25	0.99	3.81	3.76
	35	2.59	1.41	3.64
	40	3.36	1.12	3.76

**Fig. 7.** Temperature dependence of permeability through PEBA-X-ZIF composite membranes. (a) PEBA-X (b) PEBA-X-ZIF 1 wt% (c) PEBA-X-ZIF 3 wt% (d) PEBA-X-ZIF 7 wt% (e) PEBA-X-ZIF 10 wt% (f) PEBA-X-ZIF 20 wt%.

보이는데 PEBA-X-ZIF 7 wt% 복합막에서 약 3.6~3.8의 값을 갖으며 가장 큰 선택도를 보였다. Table 2는 복합막 중 대표적으로 PEBA-X-ZIF 7 wt% 복합막에서의 온도에 따른 확산선택도와 용해선택도를 나타낸 것이다. 식 (2)에서 보면 용해도(S)는 기체투과 장치에서 얻어진 투과도(P)와 확산도(D)로부터 계산되어지고, 확산선택도와 용해선택도는 식 (3)의 각각 기체성분들 값의 비로 얻어진다. Table 2에서 보면 25°C에서는 선택도( $P_{C_3H_6}/P_{C_3H_8}$ )가 확산선택도( $D_{C_3H_6}/D_{C_3H_8}$ )보다 용해선택도( $S_{C_3H_6}/S_{C_3H_8}$ )에 의해 더 많은 영향을 받았지만 온도

가 높아지면 반대로 확산선택도에 더 영향을 받았고, 온도가 높아질수록 PEBA-X-ZIF 7 wt% 복합막에 대한 확산선택도의 영향은 점차 증가하였다. 그리고 일반적으로 온도가 높아지면 고분자의 가소화(plasticization)로 인하여 투과기체들에 대한 확산도가 증가하여 확산선택도는 감소하는 경향을 보이는데 본 연구결과는 온도가 증가하였을 때 확산선택도가 증가하는 결과를 얻었다. 이는 실험 온도 범위에서 PEBA-X에 ZIF가 도입되었을 때 고분자의 가소화에 대한 영향은 거의 없었고, 복합막 내에서 투과기체의 크기 차이에 따른 확산

**Table 3.** The Calculated Activation Energies for PEBAX-ZIF Composite Membranes

Gas	Membrane	$E_p$ (kJ/mol)
$C_3H_6$	PEBAX	5.94
	PEBAX-ZIF 1 wt%	2.14
	PEBAX-ZIF 3 wt%	2.05
	PEBAX-ZIF 7 wt%	1.89
	PEBAX-ZIF 10 wt%	3.88
	PEBAX-ZIF 20 wt%	3.20
$C_3H_8$	PEBAX	6.15
	PEBAX-ZIF 1 wt%	2.19
	PEBAX-ZIF 3 wt%	1.98
	PEBAX-ZIF 7 wt%	1.92
	PEBAX-ZIF 10 wt%	3.94
	PEBAX-ZIF 20 wt%	4.63

성이 지배적으로 작용하여 반대의 결과를 나타낸 것으로 보이며 이에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 생각된다. 또한  $C_3H_8$ 보다 상대적으로 응축성 성질을 갖는  $C_3H_6$ 는 온도의 영향을 더 받아 온도가 높아질수록 고분자 내로의 용해가 감소되어 용해선택도의 값이 점차 작아지는 경향을 보인 것으로 생각된다. R. D. Raharjo 등에 의하면  $CH_4$ 과  $n-C_4H_{10}$ 에 대해 고무상 고분자인 PDMS는 온도가 높아질수록 용해선택도( $S_{n-C_4H_{10}}/S_{CH_4}$ )가 점차 감소한다고 보고하였다[20].

그리고 PEBAX에 가해지는 ZIF-8의 함량이 10 wt%까지는 온도에 따른 선택도( $C_3H_6/C_3H_8$ )의 차이가 비슷하여 온도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 생각되고, ZIF-8의 함량이 10 wt% 이상 가해지면 온도의 영향을 받아 선택도( $C_3H_6/C_3H_8$ )의 차이를 보였으며 25 °C일 때 상대적으로 가장 큰 선택도를 보였다. 또한 PEBAX-ZIF 복합막들의 선택도( $C_3H_6/C_3H_8$ )는 PEBAX 단일막보다 다소 증가된 값을 나타냈다.

Fig. 7은 25°C에서 40°C의 온도범위에서 온도에 따른 기체 투과도를 알아보기 위하여 도시한 것으로 기체 투과도의 값은 log 좌표로 표시하였고, 온도는 절대온도로 나타내었다. Fig. 7(a)~(f)에서 보면 온도가 증가함에 따라 기체 투과도가 거의 일정한 증가율을 보이며 증가하는 것을 알 수 있다. 온도와 기체 투과도 사이의

관계에서 Arrhenius 방정식은 식 (4)와 같이 설명되어진다[15].

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (4)$$

여기에서  $P_0$ 는 온도에 독립적인 pre-exponential factor이고,  $E_p$ 는 투과에 대한 활성화에너지(kJ/mol),  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다.

따라서 Fig. 7(a)~(f)에서 그려지는 직선의 기울기로부터 식 (4)를 사용하여 복합막들의 활성화에너지( $E_p$ ) 값을 계산하였다.

Table 3은  $C_3H_6$ 와  $C_3H_8$ 에 대해 Fig. 7의 PEBAX-ZIF 복합막들에서 계산된 활성화에너지( $E_p$ )를 정리한 것이다. Table 3을 보면  $C_3H_6$ 와  $C_3H_8$ 의 경우 모두 PEBAX에 가해지는 ZIF-8의 함량이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하다가 ZIF-8의 함량이 7 wt%에서 가장 낮은 값을 보였고, 다시 ZIF-8의 함량이 증가하면 활성화에너지( $E_p$ ) 값이 증가하였다. 일반적으로 활성화에너지( $E_p$ )가 양(positive)의 값을 가질 때 활성화에너지( $E_p$ )가 낮을수록 기체투과도는 증가하는 경향을 보이는데 PEBAX-ZIF 복합막들에 대해 전체적으로  $C_3H_6$ 의 활성화에너지( $E_p$ )가  $C_3H_8$ 의 활성화에너지( $E_p$ )보다 적은 값을 보였다. 이것은 Fig. 5에서 나타내듯이  $C_3H_6$ 의 활성화에너지( $E_p$ )가  $C_3H_8$ 의 활성화에너지( $E_p$ )보다 상대적으로 작아 확산에 의한 투과가 더 용이하게 일어났음을 알 수 있게 하고[15], 이에  $C_3H_6$ 이  $C_3H_8$ 보다 상대적으로 높은 기체투과도를 갖게 하며 또한 활성화에너지( $E_p$ )가 가장 낮은 PEBAX-ZIF 7 wt% 복합막에서 가장 높은 기체투과도를 보이는 것으로 생각된다. N. Hara 등과 R. Xiaoling 등은 각각 ZIF-8 단일막과 PEBAX를 도입한 다층 고분자 분리막을 통하여 기체들의 투과특성을 연구하였는데 낮은 활성화에너지( $E_p$ ) 값을 갖는 기체가 상대적으로 높은 투과성을 나타낸다는 결과를 얻었다[8,15].

#### 4. 결 론

본 연구는 PEBAX 고분자에 ZIF-8의 함량을 0, 1, 3, 7, 10, 20 wt%로 달리하여 PEBAX-ZIF 복합막을 제조하였다. 그리고 FT-IR과 XRD를 통하여 복합막의 구조적 특성을 알아보았고, 온도를 25, 35, 40°C로 달리하여  $C_3H_6$ 과  $C_3H_8$ 의 기체투과 특성을 연구하여 다음과

같은 결과를 얻었다.

1. FT-IR 분석 결과 PEBAX-ZIF 복합막들에서 PEBAX에 존재하는 C-O-C group과 H-N-C=O group에 해당하는 피이크가 각각  $1100\text{ cm}^{-1}$ 과  $1640\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. ZIF-8의 imidazole의 C-H stretching과 amide group의 C-N stretching 피이크가 각각  $3130\text{ cm}^{-1}$ 과  $1000\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다.

2. XRD 분석 결과 PEBAX-ZIF 1 wt% 복합막에서는 ZIF의 결정성 피이크들은 거의 나타나지 않았고, PEBAX-ZIF 3 wt% 복합막에서부터 ZIF의 결정성 피이크가 나타났다. 또한 ZIF의 함량이 증가할수록 PEBAX-ZIF 복합막의 결정성 피이크의 세기가 증가하였다.

3. 기체투과 실험에서는  $\text{C}_3\text{H}_6$ 과  $\text{C}_3\text{H}_8$ 의 투과기체에 대해 25, 35,  $40^\circ\text{C}$ 의 실험온도와 ZIF-8 함량 0~20 wt% 범위에서 0~7 wt% 범위까지는 ZIF-8 함량이 증가할수록 기체투과도가 증가하다가 그 이상으로 함량이 증가하면 감소하는 경향을 보였다.

4. 선택도( $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ )는 각 실험온도에서 전체적으로 비슷한 경향을 보였고, PEBAX-ZIF 7 wt% 복합막에서 약 3.6~3.8의 값을 갖으며 가장 큰 선택도를 보였다.

5. 활성화에너지( $E_p$ ) 결과에서는 PEBAX-ZIF 복합막에 대해 전체적으로  $\text{C}_3\text{H}_6$ 의 활성화에너지( $E_p$ )가  $\text{C}_3\text{H}_8$ 의 활성화에너지( $E_p$ )보다 적은 값을 보였고, PEBAX-ZIF 7 wt% 복합막에서 가장 낮은 값을 보였다.

## 감 사

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

## Reference

- R. W. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
- S. M. Mauhar, B. G. Barjaktarovic, and M. N. Sovilj, "Optimization of propylene-propane distillation process", *Chem. Pap.*, **58**, 386 (2004).
- S. H. Lee, M. Z. Kim, C. H. Cho, and M. H. Han, "CO<sub>2</sub> permeation behavior of Pebax-2533 plate membranes prepared from 1-propanol/n-butanol mixed solvents", *Membrane Journal*, **23**(5), 367 (2013).
- C. H. Hyung, C. D. Park, K. H. Kim, J. W. Rhim, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "A study on the SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed gas separation using polyetherimide/PEBAX/PEG composite hollow fiber membrane", *Membrane Journal*, **22**(6), 404 (2012).
- R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and S. Sridhar, "Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations", *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1 (2014).
- H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Lee, and S. H. Lee, "Permeation properties of single gases (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>) through PDMS ad PEBAX membranes", *Membrane Journal*, **22**, 201 (2012).
- L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, "Propylene separation from nitrogen by poly(ether block amide) composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **279**, 645 (2006).
- R. Xiaoling, R. Jizhong, L. Hui, and D. Maicun, "Permeation characteristics of light hydrocarbons through poly(amide-6-β-ethylene oxide) multilayer composite membranes", *Chin. J. Chem. Eng.*, **21**(3), 232 (2013).
- K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. D. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks", *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 103 10186 (2006).
- M. Askari and T. S. Chung, "Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed membranes", *J. Membr. Sci.*, **444**, 173 (2013).
- H. Wu, W. Zhou, and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5314 (2007).
- Y. Pan, T. Li, G. Lestari, and Z. Lai, "Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **390-391**, 93 (2012).
- V. Nafisi and M. B. Hagg, "Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> capture", *J. Membr. Sci.*, **459**, 244



- (2014).
14. J. H. Park, S. H. Park, and S. H. Jhung, "Microwave-syntheses of zeolitic imidazolate framework material, ZIF-8", *J. Korean Chem. Soc.*, **53**(5), 553 (2009).
  15. N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, and T. Yamaguchi, "Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes", *J. Membr. Sci.*, **450**, 215 (2014).
  16. J. Cravillon, S. Munzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, **21**, 1410 (2009).
  17. C. Zhang, Y. Dai, J. R. Johnson, O. Karvan, and W. J. Koros, "High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations", *J. Membr. Sci.*, **389**, 34 (2012).
  18. V. I. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers", *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, **37**, 2463 (1999).
  19. M. Naghsh, M. Sadeghi, A. Moheb, M. P. Chenar, and M. Mohagheghian, "Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate-silica nanocomposite membranes", *J. Membr. Sci.*, **423**, 97 (2012).
  20. R. D. Raharjo, B. D. Freeman, D. R. Paul, G. C. Sarti, and E. S. Sanders, "Pure and mixed gas CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane)", *J. Membr. Sci.*, **75**, 306 (2007).