

PTMSP-NaY Zeolite 복합막에 의한 수소-질소 기체 분리에 관한 연구

김 옥 수 · 홍 세 령^{*,†}

상명대학교 화학과, *상명대학교 교양대학
(2014년 7월 31일 접수, 2014년 8월 11일 수정, 2014년 8월 12일 채택)

Separation of H₂ and N₂ Gases by PTMSP-NaY Zeolite Composite Membranes

Ok-su Kim and Se Ryeong Hong^{*,†}

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea
*College of General Studies, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea
(Received July 31, 2014, Revised August 11, 2014, Accepted August 12, 2014)

요 약: PTMSP[Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]-NaY zeolite 복합막이 PTMSP에 0~50 wt% NaY zeolite를 첨가하여 제조되었다. 이 막들의 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, SEM에 의해서 조사하였다. 기체투과 실험은 23~26°C, 2 kgf/cm²에서 행하였고, 복합막에 대한 수소와 질소의 투과선택성은 NaY zeolite 함량에 따라 조사하였다. TGA 측정에 의하면 PTMSP에 NaY zeolite가 첨가되었을 때 PTMSP의 열적 안정성은 향상되었다. SEM 관찰에 의하면 NaY zeolite는 PTMSP-NaY zeolite 복합막 내에 약 1.5 μm 크기로 분산되어 있었다. PTMSP-NaY zeolite 복합막에 대한 N₂와 H₂의 투과도는 NaY zeolite 함량이 증가하면 증가하였다. 그리고 PTMSP-NaY zeolite 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택성은 NaY zeolite 함량이 증가하면 감소하였다.

Abstract: The PTMSP[Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]-NaY zeolite composite membranes were prepared by adding 0~50 wt% NaY zeolite to PTMSP. In order to investigate the characteristics of these membranes, we used the analytical methods such as FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, and SEM. Gas permeation experiments were carried out at 23~26°C, 2 kgf/cm², and the permselectivity of H₂ and N₂ gases through the composite membranes was studied as a function of the NaY zeolite contents. According to TGA measurements, when NaY zeolite was inserted within the PTMSP, thermal stability of PTMSP was enhanced. Based on SEM observation, NaY zeolite was dispersed in the PTMSP-NaY zeolite composite membrane with a size of 1.5 μm. The permeability of H₂ and N₂ through the PTMSP-NaY zeolite composite membranes increased as NaY zeolite content increased. On the contrary, the selectivity(H₂/N₂) of the PTMSP-NaY zeolite composite membranes decreased as zeolite content increased.

Keywords: PTMSP-NaY, composite membrane, permeability, selectivity

1. 서 론

PTMSP[Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 기체 및 증기 투과성이 매우 우수하고[1,2], 산소투과도는 고무상 고분자인 PDMS (polydimethylsiloxane)보다 약 10 배나 크다[3]. PTMSP의 높은 기체투과성은 trimethylsilyl group의 크기와 유동성에 기인한 큰 자유부피 때문

인 것으로 보고되었다[4-6]. PTMSP는 높은 유리전이온도(> 250°C)를 가지며, 기체투과도는 매우 높지만 선택도가 낮고 투과 실험 시 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다[7]. 이런 투과특성을 지속적으로 유지하기 위해 PTMSP를 개질하여 기체투과도를 안정시킨 보고도 있다[8-11].

고분자막의 선택도와 투과도를 개선시키기 위하여 고분자 자체를 개질하거나, 무기물을 첨가하여 복합막을 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자-무

[†]Corresponding author(e-mail: selhong@smu.ac.kr)

기 복합막 제조에 사용되는 제올라이트는 3차원의 미세 세공 세공구조를 갖는 결정성으로써 분자체로서의 기능이 있어 소재로서 활용하고자 하는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다[12-15]. 제올라이트는 열적·화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라 분자크기의 규칙적인 세공구조를 갖는 고체성이기 때문에 미세세공을 갖는 무기막의 형태로 제조될 수 있을 뿐만 아니라 일반적 무기막에 비해 균일한 세공을 얻을 수 있으며, 규격화된 구조와 크기를 나타낼 수 있는 특징이 있다. 제올라이트는 Si/Al 비율에 따라 세공특성이 달라질 수 있다. 이와 같은 제올라이트의 물리화학적 특성 때문에 PDMS를 비롯한 고분자에 제올라이트를 첨가하여 고분자-제올라이트 복합막 개발을 위한 연구가 많이 진행되었다[12,14]. R. S. Murali 등은 Pebax에 제올라이트를 사용하여 O₂, N₂, CO₂, CH₄의 기체투과특성을 알아보고[16], H. Sun 등은 ethanol 분리를 위해 chitosan에 제올라이트를 이용하여 개발된 분리막으로의 분리특성을 연구하였으며[17] Y. Shen 등은 PVDF에 충전제로 제올라이트를 포함한 silica, MCM-41의 무기물질 등을 사용하여 He, O₂, N₂, CO₂의 기체투과 연구를 하였다[18].

수소는 고갈되지 않는 무한한 에너지로 친환경 대체 에너지원이며, 최근 반도체분야 등의 급속한 발달로 고순도의 수소 수요가 증가하고 있다. 이에 폐기체나 혼합기체 등에서 고순도의 수소를 얻기 위하여 H₂/N₂ 분리의 필요성이 요구된다. 본 연구에서는 기체 투과도가 우수한 PTMSP에 열적·화학적으로 안정한 NaY zeolite를 첨가하여 PTMSP-NaY zeolite 복합막을 제조하였다. 그리고 제조된 막의 물리 화학적 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, SEM을 사용하여 막의 물리화학적 특성을 조사하고, H₂와 N₂에 대한 기체투과실험을 통하여 투과도와 선택도(H₂/N₂)를 조사하여 혼합기체로부터 H₂를 분리 정제하는데 필요한 막을 개발하는데 그 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

이 실험에서 사용된 PTMSP[poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 합성하여 사용하였고, NaY zeolite는 미국 Aldrich사제 특급품을 사용하였다. 용매로 사용된 toluene은 미국 Aldrich사제 A.C.S급을 사용하였다. 기체투과 실험에 사용된 H₂와 N₂는 국산 (주)동진가스의 것으로

순도 99.999%의 것을 사용하였다.

2.2. PTMSP-NaY zeolite 복합막 제조

PTMSP는 기보[19,20]의 방법에 따라 제조하였고, PTMSP-NaY zeolite 복합막은 다음 절차에 따라 제조하였다. 먼저 3 wt% PTMSP 톨루엔용액에 PTMSP에 대한 NaY zeolite 함량이 0, 10, 20, 30, 40, 50 wt%가 되도록 NaY zeolite를 가한다. 그리고 실온에서 48시간 동안 교반한 후에 유리판 위에 있는 직경 6 cm인 유리관에 혼합 용액을 넣은 다음 40°C 진공 오븐에 24시간 동안 건조시킨다. 끝으로 건조된 복합막을 증류수에 담겨 유리판으로부터 떼어내고 40°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 PTMSP-NaY zeolite 복합막을 제조하였다.

2.3. 기체투과 실험

기체투과 실험에 사용된 장치는 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과 측정은 연속 흐름법을 사용하였다. 사용된 MFM (mass flow meter)은 1000 SCCM의 용량을 가지고 있으며, 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다. 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 12.6 cm²이고, 지름은 6 cm이다. 기체투과 실험은 23~26°C, 2 kgf/cm² 조건에서 행하였고, PTMSP-NaY zeolite 복합막의 두께는 대략 40 μm 이었다.

2.4. 분석 및 측정

PTMSP의 IR spectrum은 일본 JASCO사 FT/IR-460 plus를 사용하여 측정하였고, ¹H-NMR spectrum은 독일 Brucker사 Model 250 MHz를 사용하여 측정하였다. PTMSP의 유리전이온도(T_g) 측정을 위한 DSC는 미국 PerkinElmer사 DSC7를 사용하였고, PTMSP-NaY zeolite 복합막의 열중량 분석은 프랑스 Setram사 Model TGA 92를 사용하였다. 막의 표면과 단면은 일본 Hitachi사제 Model S-4200을 사용하여 가속전압 20 kV, 배율 3 × 10³배로 하여 측정하였다. PTMSP-NaY zeolite 복합막의 기체투과도와 선택도는 국산 SeptraTek사 VPA-601로 측정하였다.

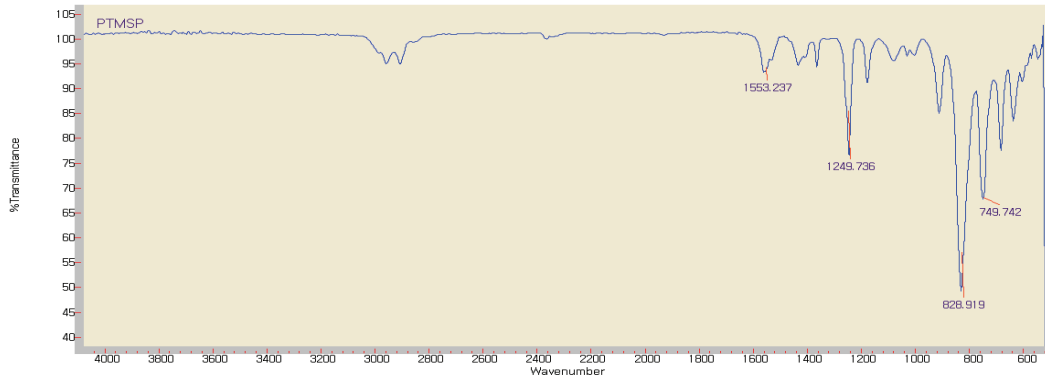


Fig. 1. FT-IR spectrum of PTMSP.

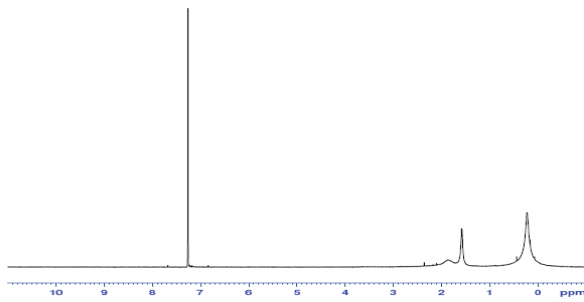


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of PTMSP.

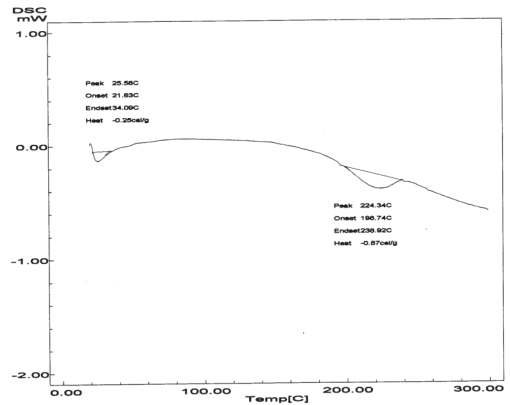


Fig. 3. DSC thermogram of PTMSP.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합막의 구조와 특성

GPC에 의해서 합성된 PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)을 측정하여 본 결과 합성된 PTMSP의 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 420,000 g/mol과 870,000 g/mol이었으며 poly-dispersity(\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.90이었다.

Fig. 1은 합성된 PTMSP의 FT-IR spectrum을 나타낸 것이다.

Fig. 1을 보면 PTMSP의 C=C stretching에 기인한 흡수띠가 1553 cm⁻¹에서 나타났다. SiC-H deformation에 기인한 흡수띠가 1249 cm⁻¹에서 관찰되었고, C-Si stretching에 기인한 흡수띠들은 828 cm⁻¹와 749 cm⁻¹에서 나타나고 있어 합성된 물질이 PTMSP임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 합성된 PTMSP의 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 보면 0.21 ppm 부근에서 -Si(CH₃)₃의 Proton 피크가 나타나고 그 뒤에 -CH₃의 Proton 피크

크가 1.84 ppm 부근에서 다소 broad하게 나타나고 있어 PTMSP임을 알 수 있고, -Si(CH₃)₃-CH₃ 피크의 비는 3:1 정도 나왔다. 이 결과는 T. Masuda 등의 연구보고[21] 결과와도 잘 일치하고 있어 합성된 물질이 PTMSP임을 확인하였다.

Fig. 3은 합성된 PTMSP에 대한 시차주사열량계(DSC) 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 3을 보면 PTMSP의 유리전이온도(T_g)가 224°C 근처에서 나타나고, β -dispersion은 25°C 부근에서 나타나고 있다.

Fig. 4는 PTMSP와 PTMSP-NaY zeolite 복합막들에 대한 열중량분석(TGA) 분석결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4의 TGA 곡선에서 보는 바와 같이 PTMSP는 332.91°C 부근에서 감량이 일어나기 시작하여 369.18°C~415.87°C 온도범위 내에 급격한 감량이 일어났다. PTMSP-NaY zeolite는 339.79°C 부근에서 감량이 일어나기 시작하여 367°C~421.27°C 온도범위 내에 급격한 감량이 일어나고 448.79°C 부근에서 감량이 완결되는

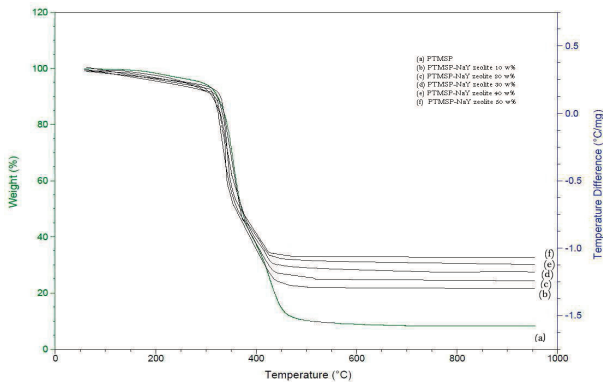


Fig. 4. TGA curves of PTMSP-NaY zeolite composite membranes as a function of NaY zeolite contents.

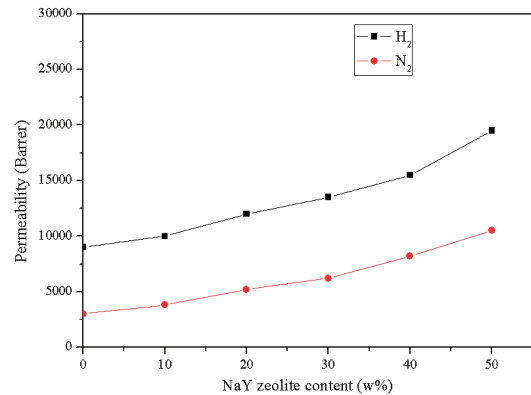


Fig. 6. Permeability of PTMSP-NaY zeolite membranes as a function of NaY zeolite contents.

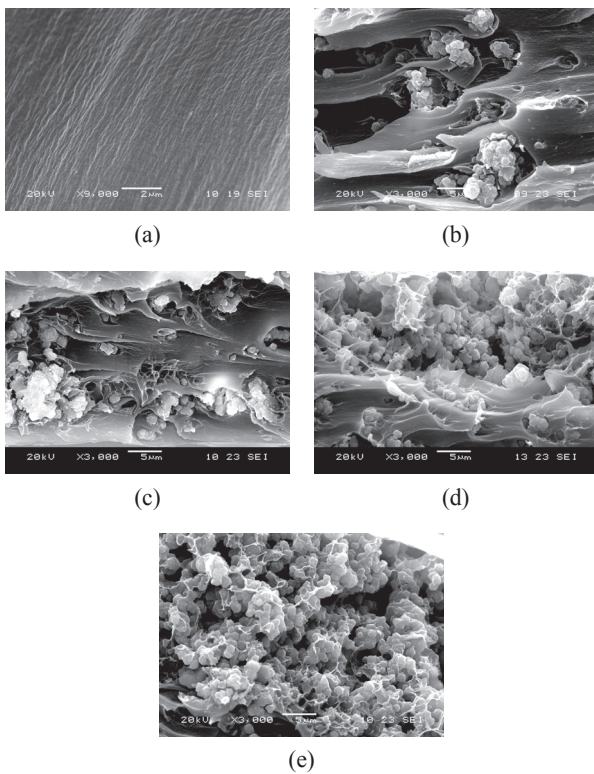


Fig. 5. SEM micrographs of cross-sections of PTMSP-NaY zeolite membranes. (a) 0 wt% (b) 20 wt% (c) 30 wt% (d) 40 wt% (e) 50 wt%.

현상을 나타내고 있다. 따라서 PTMSP에 NaY zeolite를 첨가시켜 얻어진 PTMSP-NaY zeolite 복합막의 열적 안정성은 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 PTMSP에 NaY zeolite를 0~50 wt% 가했을 때 얻어진 복합막의 단면을 SEM 촬영한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 5(a)는 PTMSP 단일막의 단면을 SEM 촬영한 것인데 SEM 사진을 보면 비다공성 균질 치밀한 막임을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5의 (b)에서 (e)까지를 보면 약 1.5 μm 크기의 NaY zeolite 입자들이 PTMSP에 분산되어 있고 NaY zeolite 함량이 증가함에 NaY zeolite 입자의 밀도가 높아지는 현상을 나타내고 있다.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

PTMSP-NaY zeolite 복합막에 대한 H₂와 N₂ 투과 실험을 23~26°C, 2 kgf/cm²에서 행하였고, PTMSP-NaY zeolite 복합막의 NaY zeolite 함량에 따른 H₂와 N₂의 투과도를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보면 NaY zeolite의 함량이 증가함에 따라 복합막에서의 기체투과도는 점차 증가하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 N₂보다는 H₂의 투과도가 상대적으로 높고 또 투과도 증가폭이 더 크게 나타나고 있다. 이것은 Maxwell model[22]에서 설명되어지는 기체투과성질과는 반대의 결과를 보인다. 즉, Maxwell model에 의한 기체의 투과도는 다음과 같다.

$$P = P_p \times \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{\phi_f}{2}} \tag{1}$$

여기에서 P_p는 고분자의 투과도이고, φ_f는 충전제의 volume fraction이다. 식 (1)은 일반적으로 무기물 입자가 도입된 고분자의 기체투과도는 순수한 고분자의 투과도보다 낮고, 무기물 입자의 함량이 증가할수록 기체

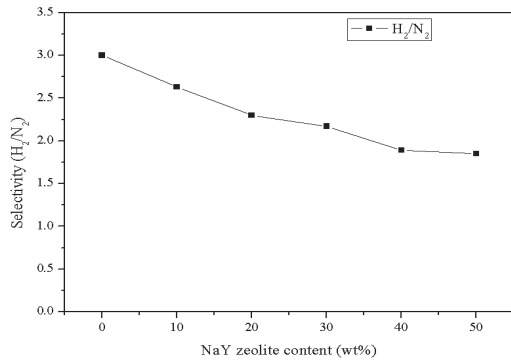


Fig. 7. Selectivity of PTMSP-NaY zeolite membranes as a function of NaY zeolite contents.

의 투과도는 감소함을 나타낸다. 이것은 고분자 내에 나노크기의 입자가 채워질 경우 고분자의 구조를 변화시켜 기체의 투과도를 감소시킨다는 것이다[23]. 그러나 본 연구에서는 반대의 결과를 나타내고 있는데 이것은 PTMSP와 같이 자유부피가 큰 고분자 내에 NaY zeolite가 도입되면 자유부피 증가로 Knudsen transport 메커니즘이 일어나기에 충분한 자유부피가 만들어지기 때문이다[24]. 그리고 PTMSP에 NaY zeolite의 함량이 증가함에 따라 NaY zeolite 입자가 서로 응집되어 PTMSP와 NaY zeolite 입자사이의 cavity가 생성되고 또 cavity수가 증가하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 일반적으로 zeolite 등의 무기물질이 충전제로 고분자 내에 도입되었을 때 서로 상호작용이 약하여 고분자와 무기입자 사이의 빈공간이 형성되어 기체투과도를 향상시킨다고 한다[25]. R. S. Murali 등의 보고에 의하면 pebax에 zeolite를 가했을 때 zeolite 함량이 증가함에 따라 기체들의 투과도는 증가하였다고 하였고[16], Y. Shen 등도 zeolite, silica 등의 무기물질을 사용하여 증가된 기체투과 결과를 보고하였다[18]. 그리고 K. D. Sitter 등은 PTMSP에 silica를 첨가하였을 때 복합막에 대한 H₂, N₂, C₃H₈들의 기체투과도가 증가함을 발표하였다[24].

Fig. 7은 PTMSP에 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 N₂에 대한 H₂의 선택도를 나타낸 것이다.

Fig. 7을 보면 PTMSP에 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 선택도(H₂/N₂)가 감소하는 현상을 나타내고 있다. 선택도(H₂/N₂)가 감소하는 이유는 PTMSP에 NaY zeolite가 첨가되면 복합막 내에 응집되는 과정에서 PTMSP와 NaY zeolite 계면에 공동이 생기고 또 NaY

zeolite가 다공성이기 때문에 복합막의 기공율도 증가하게 되는데 이로 인하여 기체의 투과가 용해 확산 메커니즘에 의한 것보다는 분자체거름, 표면확산, knudsen 확산에 의해 기체가 투과하는 경우가 점차 증가함으로써 선택도가 감소하는 것으로 생각된다.

4. 결론

PTMSP의 물리화학적 특성, 기체의 선택성 그리고 투과성을 향상시키기 위하여 PTMSP에 NaY zeolite 함량을 달리하여 PTMSP-NaY zeolite 복합막을 제조하고, 막의 물리·화학적인 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, SEM에 의해 조사하였다. 그리고 H₂와 N₂에 대한 투과도와 선택성에 대하여 연구하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 합성된 PTMSP는 FT-IR spectrum 측정에 의하면 1553 cm⁻¹에서 C=C 신축진동, 1249 cm⁻¹에서 SiC-H deformation, 828 cm⁻¹와 749 cm⁻¹에서 C-Si 신축진동에 기인한 흡수띠가 나타났다.

¹H-NMR spectrum 측정에 의하면 합성된 PTMSP의 -Si(CH₃)₃의 proton 피크는 0.21 ppm, -CH₃의 proton 피크는 1.84 ppm에서 나타났다.

GPC 측정에 의하면 합성된 PTMSP의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 420,000 g/mol이고, 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 870,000 g/mol이며 분산도(\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.90이었다.

DSC 분석결과에 의하면 PTMSP의 유리전이온도(T_g)는 약 224°C이었다.

2) TGA 측정에 의하면 PTMSP-NaY zeolite 복합막은 PTMSP에 NaY zeolite가 첨가되었을 때 감량이 작아지고 감량이 완결되는 온도가 낮아져서 복합막의 열적안정성이 증가하였다.

3) SEM 관찰에 의하면 PTMSP-NaY zeolite 복합막 내에 NaY zeolite 입자는 크기가 약 1.5 μm 정도로 분산되어 있었다.

4) PTMSP-NaY zeolite 복합막은 복합막 내의 NaY zeolite 함량이 증가하면 복합막의 자유부피, 공동, 기공율이 증가하여 H₂와 N₂의 투과도가 증가하였다.

5) PTMSP-NaY zeolite 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택도는 NaY zeolite 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

감 사

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

Reference

1. 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).
2. 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).
3. L. C. Witchey-Lakshmanan, H. B. Hopfenberg, and R. T. Chern, "Sorption and transport of organic vapors in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]", *J. Membr. Sci.*, **48**, 321 (1990).
4. 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).
5. T. M. Madkour, "Development of the molecular design rules of ultra-permeable poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Polymer*, **41**, 7489 (2000).
6. A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimskaya, T. J. H. Vlught, and V. Volkov, "Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications" *J. Membr. Sci.*, **440**, 98 (2013).
7. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
8. 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).
9. L. Starannikova, V. Khodzhaeva, and Y. Yampolskii, "Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability", *J. Membr. Sci.*, **244**, 183 (2004).
10. 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).
11. Y. Nagase, T. Ueda, K. Matsui, and M. 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).
12. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas separation", *J. Membr. Sci.*, **133**, 231 (1991).
13. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, and S. H. Hyun, "Separation of CO₂ and N₂ with a NaY zeolite membrane under various permeation test conditions", *Korea Membrane J.*, **8**(1), 21 (2006).
14. M. J. Kim and K. H. Youm, "Preparation of zeolite-filled PDMS membranes and its properties for organic vapor separation", *Korea Membrane J.*, **2**(1), 48 (2000).
15. I. Yum, M. Yun, and Y. Lee, "Pervaporation characteristics of ion-exchanged NaA type zeolite membranes", *Membrane Journal*, **19**(3), 189 (2009).
16. 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).
17. H. Sun, L. Lu, X. Chen, and Z. Jiang, "Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration of ethanol", *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5367 (2008).
18. Y. Shen and A. C. Lua, "Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic filler(fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for

- gas separation”, *Chem. Eng. J.*, **192**, 201 (2012).
19. S. L. Hong and T. B. Kang, “Separation of gas based on PTMSP-silica-PEI composites”, *Membrane Journal*, **16**(2), 123 (2006).
 20. 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).
 21. 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).
 22. C. Maxwell, “Treatise on Electricity and Magnetism”, Oxford University Press, London (1873).
 23. R. M. Barrer, J. A. Barrie, and M. G. Rogers, “Heterogeneous membranes: diffusion in filled rubber”, *J. Polym., Sci., Part A*, **1**, 2565 (1963).
 24. 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).
 25. S. W. Hwang, Y. C. Chung, B. C. Chun, and S. J. Lee, “Gas permeability of polyethylene films containing zeolite powder”, *Polymer(Korea)*, **28**(5), 374 (2004).