

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

김 옥 수 · 윤 석 일*[†]

상명대학교 화학과, *상명대학교 공업화학과
(2015년 1월 5일 접수, 2015년 3월 18일 수정, 2015년 3월 21일 채택)

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

Ok-Su Kim and Seok Il Yun*[†]

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea
*Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea
(Received January 5, 2015, Revised March 18, 2015, Accepted March 21, 2015)

요 약: PTMSP에 0~50 wt% NaA Zeolite를 첨가하여 PTMSP-NaA Zeolite 복합막을 제조하고, PTMSP-NaA Zeolite 복합막의 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, SEM에 의해서 조사하였다. PTMSP-NaA Zeolite 복합막의 수소와 질소에 대한 투과도와 선택성을 NaA Zeolite 함량에 따라 조사하였다. TGA측정에 의하면 PTMSP에 NaA Zeolite가 첨가되었을 때 복합막의 감량이 완결되는 온도는 낮아졌고, 감량(wt%)도 작아졌다. SEM관찰에 의하면 NaA Zeolite는 PTMSP-NaA Zeolite 복합막 내에 2~5 μm 크기로 분산되어 있었다. PTMSP-NaA Zeolite 복합막에 대한 N₂와 H₂의 투과도는 NaA Zeolite 함량이 증가하면 증가하였다. 그리고 PTMSP-NaA Zeolite 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택성은 NaA Zeolite함량이 증가하면 감소하였다.

Abstract: PTMSP-NaA zeolite composite membranes were prepared by adding 0~50 wt% NaA zeolite to PTMSP. The membranes were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, SEM. The permeabilities of H₂ and N₂ gases through PTMSP-NaA zeolite composite membranes was studied as a function of NaA zeolite contents. According to TGA measurements, when zeolite was inserted into the polymer, weight loss temperature and weight loss wt% of PTMSP-NaA zeolite composite membranes were decreased. Based on SEM observation, NaA zeolite was dispersed in the PTMSP-NaA zeolite composite membrane with the size 2~5 μm. The permeability of PTMSP-NaA zeolite composite membranes increased added as NaA zeolite content increased. On the contrary, the selectivity (H₂/N₂) of the composite membranes decreased as NaA zeolite content increased. PTMSP-NaA zeolite composite membrane showed better permeability and selectivity (H₂/N₂) of H₂ and N₂ than PTMSP-NaY zeolite composite membrane.

Keywords: PTMSP-NaA zeolite, Permeability, Selectivity, Composite membrane, Hydrogen, Nitrogen

1. 서 론

기체분리에 이용되는 고분자 막들은 낮은 내화학적, 내열성, 기계적 강도의 결함으로 고온 및 고압과 같은 환경에서 그 사용이 제한되고 있으며, 투과도와 선택도에 있어 양립관계를 띄어 고유량과 고순도의 기체를 얻는데 한계가 있다. 새로운 고분자막 재료의 개발에 주

로 사용되는 폴리이미드, 폴리아세틸렌, 폴리카보네이트 그리고 폴리설폰 등의 소수성 유리상 고분자들은 기체의 선택도가 높고 기계적 특성은 우수하나 투과도가 매우 낮다. 폴리아세틸렌계 무정형 유리상 고분자들이 200°C 이상의 높은 유리전이온도, 낮은 밀도, 높은 기체투과도를 가짐에 따라 기체분리에 적합한 소재로 평가되고 있다.

[†]Corresponding author(e-mail: yunsans@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-0377-1794>)

1983년 Masuda 등에 의해 알려진 부피가 큰 치환기를 가지는 폴리아세틸렌 유도체들 중의 하나인 PTMSP ([Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)])는 trimethylsily기를 포함하는 양쪽으로 치환된 폴리아세틸렌으로서 기체 및 증기 투과성이 매우 우수하고[1], 특히 PTMSP 막의 산소투과도는 고무상 고분자인 PDMS보다 약 10배나 크다[2-4]. PTMSP의 높은 투과성은 trimethylsily group의 크기와 유동성에 기인한 큰 자유부피 때문인 것으로 보고되었다[5-9]. PTMSP는 높은 투과도와 높은 유리전이온도(> 250°C)를 가지는 물질로 toluene, cyclohexane, carbon, tetrachloride와 같은 무극성 용매들에 용해될 수 있어서 용해캐스팅법으로 쉽게 필름을 제조할 수 있다. 그리고 공기와 열적 안정도가 양호하며, 합성방법에 따라 고분자량의 합성이 가능하며 solution casting법에 의한 얇은 막의 제조가 용이하여 그것을 바탕으로 나노입자를 충전하여 복합막을 만들고 선택도를 높이려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 PTMSP막은 기체투과도는 매우 높지만 선택도가 낮고 투과실험 시 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다[10,11]. 이런 투과특성을 지속적으로 유지하기 위해서 PTMSP의 개질에 대한 연구보고도 있다[12-18].

최근 들어 고분자막의 선택도와 투과도를 개선시키기 위하여 고분자 자체를 개질하거나, 무기물을 첨가하여 복합막을 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자-무기복합막 제조에 흔히 사용되는 제올라이트는 3차원의 미세 세공구조를 갖는 결정성으로서 분자체로서의 기능이 있어 소재로서 활용하고자 하는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다[19-29]. 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 있기 때문에 고분자-제올라이트 복합막 개발을 위한 연구가 많이 진행되었다[30-35].

본 연구에서는 기체 투과도가 우수한 PTMSP에 열적·화학적으로 안정한 NaA zeolite를 첨가하여 PTMSP-NaA zeolite 복합막을 제조하고 제조된 복합막의 물리 화학적 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, TGA, SEM, GPC, DSC 등을 사용하여 막의 물리화학적 특성을 조사하고, H₂와 N₂에 대한 기체투과실험을 통하여 투과도와 선택도(H₂/N₂)를

조사하여 질소비료제조에 사용되는 암모니아를 합성하는 과정에서 폐기체로 버려지는 H₂와 N₂의 혼합기체로부터 H₂를 분리정제하는데 필요한 막을 개발하는데 그 목적을 두었다.

2.1. 시료 및 시약

Poly[1-trimethylsilyl-1-propyne] (PTMSP)는 기보[36]의 방법에 따라 합성하여 사용하였고, NaA zeolite (Molecular Sieve 0.5)는 미국 Aldrich Co. 제 특급품을 사용하였다. 용매로 사용된 toluene은 미국 Aldrich Co. 제의 A.C.S.급 시약을 사용하였고, 물은 2차 증류한 후 초순수장치를 통과시켜 물의 전기저항이 17.5 MΩcm 이상의 것들을 사용하였다. 기체투과실험에 사용한 수소와 질소는 국산 (주)동진가스에서 구입한 순도 99.999%의 것을 사용하였다.

2.2. PTMSP-NaA zeolite 복합막 제조

PTMSP-NaA zeolite 복합막의 제조는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

3 wt% PTMSP 톨루엔용액에 PTMSP에 대한 NaA zeolite 함량이 0, 10, 20, 30, 40, 50 wt%가 되도록 가하고, 실온에서 48시간 동안 교반한 다음, 혼합용액을 직경 6 cm인 유리관에 주입하고, 40°C 진공 오븐에 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 복합막을 증류수에 담귀 유리판으로부터 떼어내고 다시 40°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 PTMSP-NaA zeolite 복합막을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

기체분리 실험에 사용한 고분자막의 두께는 micrometer를 이용하여 측정하였다.

PTMSP-NaA zeolite 복합막의 표면과 단면을 관찰하기 위하여 사용된 SEM은 일본 Hitachi사 Model S-4200이었다. SEM 관찰을 위해서 복합막을 액체질소에 담귀 급냉시킨 후 절단시켜 단면을 얻은 다음, 시료를 carbon tape로 붙인 스텝 위에 고정시킨 후, Magnetron sputter coater를 통해 10 mA/0.008 mbar에서 120초 동안 금 코팅을 하고 10~13 kV에서 배율을 3 × 10³배로 하여 관찰하였다.

PTMSP의 적외선 분광 분석 실험은 일본 JASCO사 FT/IR-460 Plus를 사용하였다. IR-Spectrum을 얻기 위해서 PTMSP를 toluene에 용해시켜 3 wt% 용액을 제조한

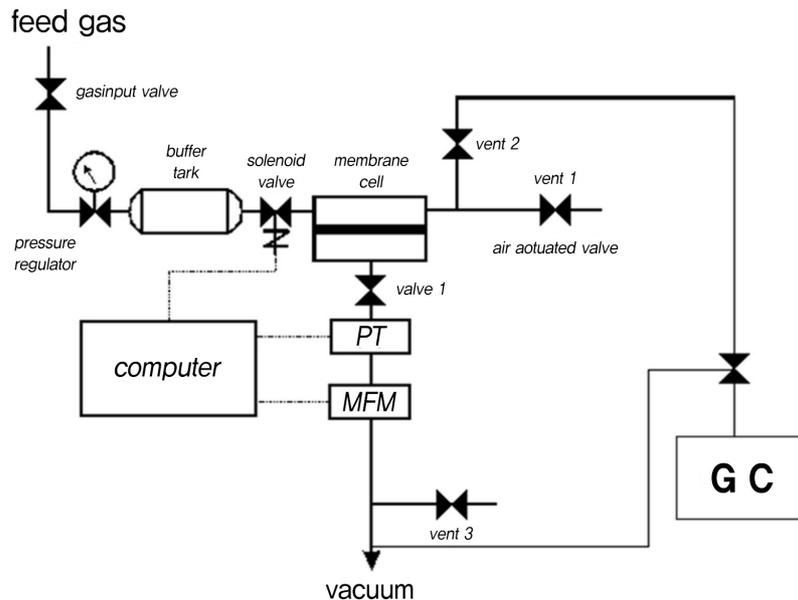


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

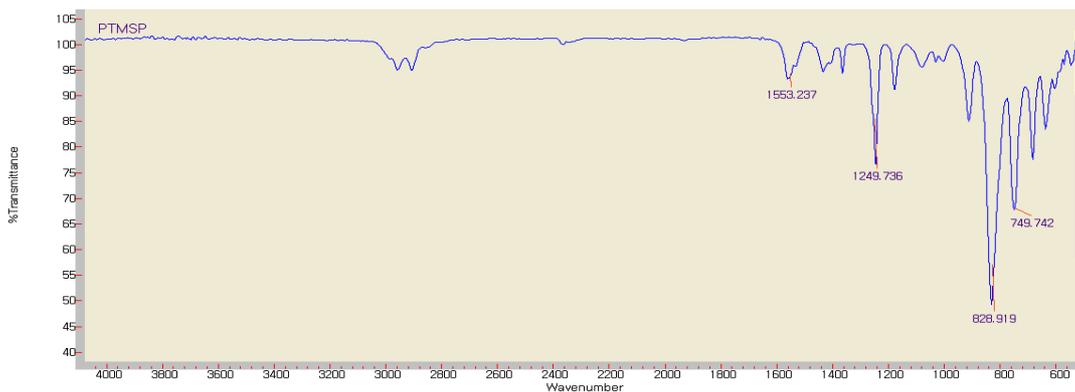


Fig. 2. FT-IR spectrum of PTMSP.

다음 유리판에 casting한 후 필름 상태로 하여 적외선 분광 분석 실험을 하였다. PTMSP의 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum은 독일 Bruker사 Model 250 MHz를 사용하여 측정하였다. $^1\text{H-NMR}$ Spectrum을 얻기 위해서 PTMSP를 deuterated chloroform에 용해시킨 후 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 얻은 proton 피크의 넓이 비로부터 화학구조를 분석하였다.

PTMSP의 유리전이온도(T_g)는 미국 Perkin Elmer사 DSC7를 사용하여 측정하였다. T_g 측정을 위한 DSC 측정조건은 온도 20~300°C 범위, scanning rate 10 °C/min로 하였다. 그리고 PTMSP와 PTMSP-NaA zeolite 복합막의 열중량분석(TGA)은 프랑스 Setaram사 Model TGA92를 사용하였다. TGA 측정을 위한 온도는 50~600°C 범위였고, scanning rate는 10 °C/min였다.

2.4. 기체투과 실험

기체투과 실험장치는 Fig. 1과 같다. 이 장치는 기체 흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과 측정은 연속흐름법을 사용하였다. 사용된 MFM (mass flow meter)은 1000 SCCM의 용량을 가지고 있으며, 데이터는 이 장치와 연결된 computer에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과 곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다.

유입된 기체가 투과하는 막의 두께는 약 40 μm 이며, 막의 유효면적은 12.6 cm^2 이고, 지름은 6 cm이다. 기체투과 실험은 온도 23~26°C, 압력 2 kg/cm^2 에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 특성

PTMSP는 기보[36] 방법에 따라 합성하였고 합성된 물질이 PTMSP임을 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC에 의해서 확인하였다. 즉, Fig. 2의 FT-IR spectrum에 의하면 합성된 물질의 IR-Spectrum에서 C=C 신축진동은 1553 cm⁻¹, Si-C-H deformation 1249 cm⁻¹, C-Si 신축진동은 828 cm⁻¹와 748 cm⁻¹에서 나타났다.

그리고 합성물질의 ¹H-NMR 분석 결과 0.21 ppm 부근에서 -Si(CH₃)₃의 Proton 피이크가 나타나고, -CH₃의 Proton 피이크가 1.84 ppm 부근에서 다소 broad하게 나타나고 있어 합성된 물질이 PTMSP임을 확인하였다.

GPC 측정에 의하면 합성된 물질의 수평균분자량 (\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 각각 420,000~580,000과 870,000~980,000이었으며 poly-dispersity (\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 1.90이었다.

Fig. 3의 PTMSP의 DSC 측정에 의하면 합성된 물질의 유리전이온도(T_g)는 224°C 부근에서 나타났고, β-dispersion은 25°C 부근에서 나타났다.

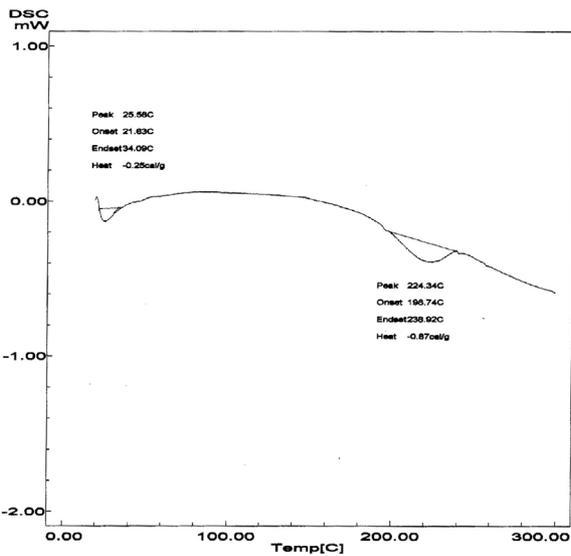


Fig. 3. DSC thermogram of PTMSP.

Fig. 4는 PTMSP-NaA zeolite 복합막의 단면을 SEM 촬영 한 것이다. Fig. 4의 (a)를 보면 비다공성 균질 치밀한 막임을 알 수 있다.

Fig. 4의 (b)에서 (f)까지를 전체적으로 보면 PTMSP에 NaA zeolite 함량이 증가하면 NaAzeolite 입자들의

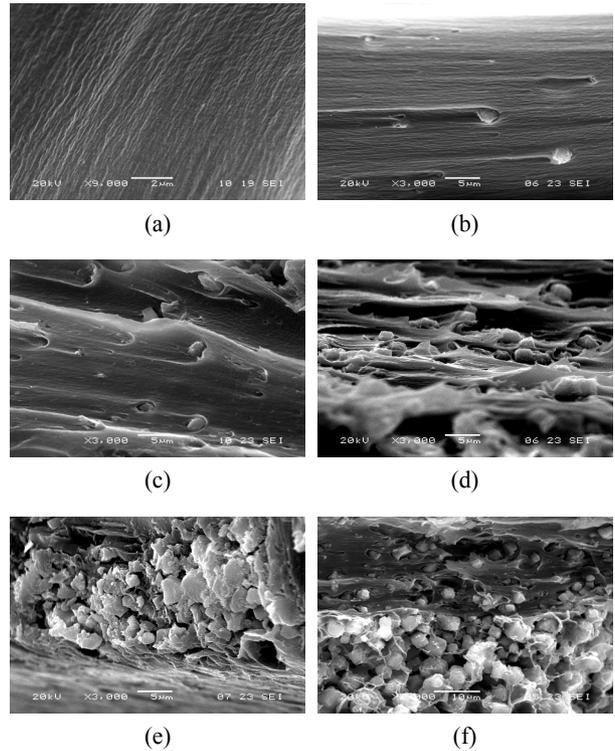


Fig. 4. SEM micrograph of cross-section of PTMSP-NaA zeolite membrane. (a) 0 wt% (a) 10 wt% (b) 20 wt% (c) 30 wt% (d) 40 wt% (e) 50 wt%.

수가 점차 증가하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 PTMSP 내에 분산되어 있는 NaA zeolite 입자의 크기는 2~5 µm 정도이다.

PTMSP, PTMSP-NaA zeolite 복합막들에 대한 열중량분석(TGA) 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

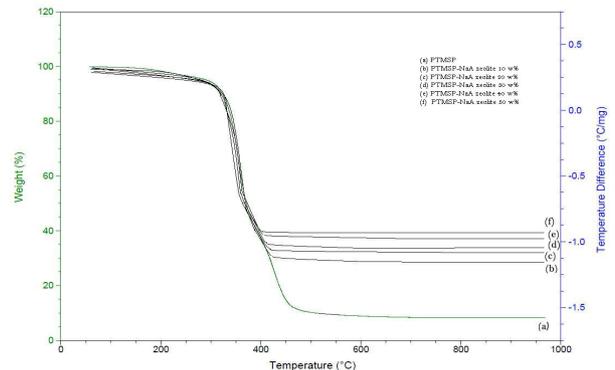


Fig. 5. TGA curves of PTMSP-NaA zeolite composite membranes as a function of NaA zeolite contents.

Fig. 5의 TGA 곡선에서 보면 PTMSP-NaA zeolite

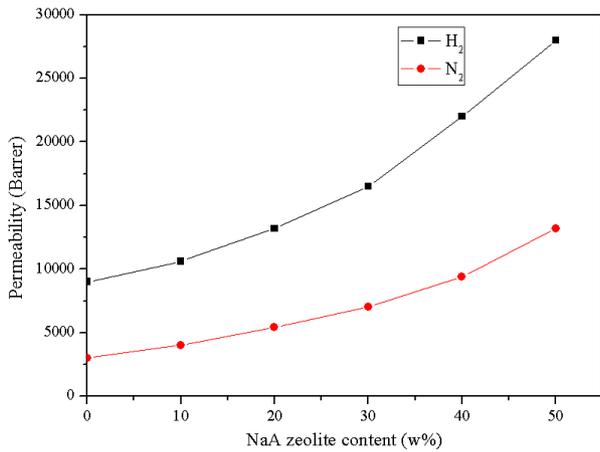


Fig. 6. Permeability of PTMSP-NaA zeolite membranes as a function of NaA zeolite contents.

복합막들은 310°C 부근에서 감량이 일어나기 시작하여 430°C 부근에서 감량이 완결되는 현상을 나타내고 있다. 그리고 PTMSP에 NaA zeolite 함량이 증가하면 감량이 완결되는 온도가 점차 감소하는 현상을 나타내었고, 감량(wt%)도 작아졌다.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

3.2.1. NaA Zeolite 함량에 따른 기체투과도

Fig. 6은 PTMSP-NaA zeolite 복합막의 H₂와 N₂ 투과도를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 NaA zeolite의 함량이 증가함에 따라 복합막에서의 기체 투과도는 점차 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 기체투과도가 증가하는 이유는 PTMSP와 NaA zeolite 계면에 공동이 형성되고 또 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 복합막 내의 기공률이 증가함으로써 기체 투과도가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 PTMSP-NaA zeolite 복합막과 기보[36]에서 발표된 PTMSP-NaY zeolite 복합막의 NaA zeolite와 NaY zeolite 함량에 따른 H₂와 N₂ 기체투과도를 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 7에서 PTMSP-NaA zeolite 복합막과 PTMSP-NaY zeolite 복합막의 H₂와 N₂의 기체투과도를 비교하여 보면 PTMSP-NaY zeolite 복합막 보다는 PTMSP-NaA zeolite 복합막의 H₂와 N₂ 기체투과도가 더 크게 나타나고 있다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 NaY zeolite 입자의 기공크기는 0.74 nm 이고, NaA zeolite의 입자의 기공크기는 0.41 nm로 NaA zeolite는 NaY zeolite 보다 입자의 기공이 작지만,

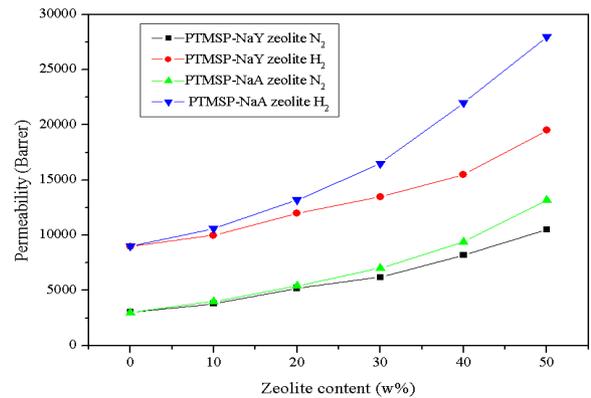


Fig. 7. Permeability of PTMSP-NaY zeolite and PTMSP-NaA zeolite comopite membranes as a function of zeolite contents.

복합막 내에 분산된 NaA zeolite의 입자 크기는 2~5 μm이고 NaY zeolite는 1.5 μm로, 분산된 입자크기가 NaY zeolite 보다 NaA zeolite가 크기 때문에 기체투과도가 큰 것으로 생각된다. 이러한 연구 결과는 Tantekin-Erslmaz의 연구결과와도 잘 일치하고 있다[37].

3.2.2. NaA Zeolite 함량에 따른 N₂에 대한 H₂의 선택도

Fig. 8은 PTMSP-NaA zeolite 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택도를 도시한 것이다.

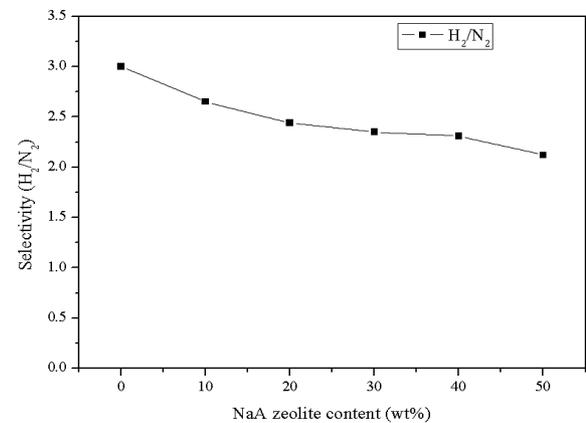


Fig. 8. Selectivity of PTMSP-NaA zeolite membranes as a function of NaA zeolite contents.

Fig. 8을 보면 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 N₂에 대한 H₂의 선택도가 감소하는 현상을 나타내고 있다. 선택도(H₂/N₂)가 감소하는 이유는 PTMSP에 NaA

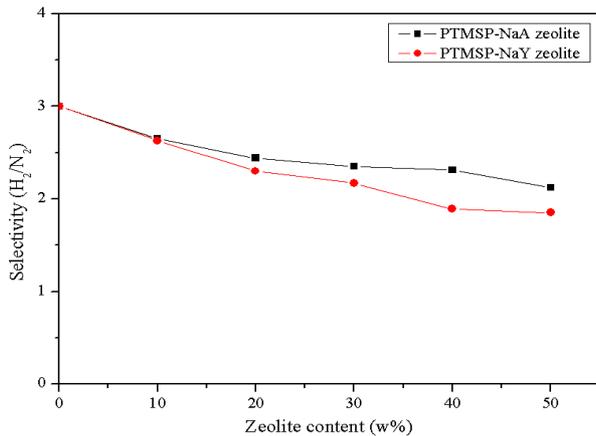


Fig. 9. Selectivity of PTMSP-NaY zeolite and PTMSP-NaA zeolite composite membranes as a function of zeolite contents.

zeolite가 첨가되면 NaA zeolite가 다공성물질이기 때문에 복합막의 기공율이 증가하게 되어 기체투과 메커니즘은 용해 확산 메커니즘보다는 분자체거름, 표면확산, knudsen 확산이 지배적으로 일어나는 것에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 PTMSP-NaA zeolite 복합막과 기보[36]에서 발표된 PTMSP-NaY zeolite 복합막의 NaY zeolite와 NaA zeolite 함량에 따른 N₂에 대한 H₂의 선택도를 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보면 질소에 대한 수소의 선택도는 PTMSP-NaY zeolite 복합막보다 PTMSP-NaA zeolite 복합막이 상대적으로 높은 선택도를 나타내고 있다.

그 이유는 NaA zeolite의 기공크기는 0.41 nm이고, NaY zeolite 기공의 크기는 0.74 nm이다. 그리고 Lenard Johns 분자지름은 H₂는 0.28 nm이고 N₂ 0.38 nm이다. 기공의 크기와 분자지름관점에서 볼 때, H₂는 N₂보다 투과도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 그리고 H₂는 Lenard Johns 분자지름이 0.28 nm이기 때문에 N₂에 비해서 NaA zeolite와 NaY zeolite의 기공을 쉽게 투과할 수 있다. 그런데 NaA zeolite의 분산된 입자크기는 2~5 μm이고 NaY zeolite의 입자크기는 1.5 μm이기 때문에 H₂는 입자크기가 작은 NaY zeolite보다 입자크기가 큰 NaA zeolite를 쉽게 투과할 수 있기 때문에 PTMSP-NaY zeolite 복합막보다 PTMSP-NaA zeolite 복합막의 선택도(H₂/N₂)가 더 큰 것으로 생각된다.

5. 결 론

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

1) TGA 측정에 의하면 PTMSP에 NaA zeolite 첨가량이 증가함에 따라 복합막의 감량이 완결되는 온도는 낮아졌고, 감량(wt%)도 작아졌다.

2) SEM 관찰에 의하면 PTMSP 내에 분산되어 있는 NaA zeolite의 입자의 크기는 약 2~5 μm 정도였다.

3) PTMSP에 NaA zeolite 함량이 증가하면 복합막의 자유부피, 공동, 기공율이 증가하여 H₂와 N₂의 투과도가 증가하였으며, PTMSP-NaA zeolite 복합막의 H₂와 N₂ 투과도는 PTMSP-NaY zeolite 복합막보다 더 큰 값을 나타내었다.

4) PTMSP-NaA zeolite 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택도는 NaA zeolite 함량이 증가함에 따라 감소하였고, PTMSP-NaY zeolite 복합막보다 상대적으로 더 높았다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2014년도 교내 연구비 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. Nakagawa, T. Saito, S. Asakawa, and Y. Saito, "Polyacetylene derivatives as membranes for gas separation", *Gas Sep. Purif.*, **2**, 3 (1988).
3. 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, 603 (1987).
- 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).
 - 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).
 - 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).
 - Y. Ichiraku and S. A. Sterm, "An investigation of the high gas permeability of poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne)", *J. Membr. Sci.*, **34**, 5 (1987).
 - 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).
 - T. M. Madkour, "Development of the molecular design rules of ultra-permeable poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Polymer*, **41**, 7489 (2000).
 - I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
 - 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).
 - 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).
 - L. Starannikova, V. Khodzhaeva, and Yu. Yampol'skii, "Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability", *J. Membr. Sci.*, **244**, 183 (2004).
 - 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).
 - 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).
 - 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).
 - 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. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **29**, 171 (1991).
 - Y. S. Kang, E. M. Shin, B. S. Jung, and J. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 13 (1991).
 - Y. Yan, M. E. Davis, and G. R. Gavalas, "Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in-situ crystallization on porous α -Al₂O₃", *Ind. Eng. Chem.*, **70**, 1652 (1995).
 - M.-D. Jia, Klaus-Viktor Peinemann and Rolf-Dieter Behling, "Preparation and characterization of thin-film zeolite - PDMS composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **73**, 119 (1992).
 - T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Taba, S. Niwa, and F. Mizukami, "Synthesis and characterization of polycrystalline SAPO-5 film", *J. Mol. Catal.*, **77**, L19 (1992).
 - T. Yazawa, H. Tanaka, and H. Nakamichi, "Preparation of water and alkali durable porous glass membrane coated on porous alumina tubing by sol-gel method", *J. Membr. Sci.*, **60**, 307 (1991).
 - S. Yamazaki and K. Tsutsumi, "Preparation of Zeolite Membranes on Papers or Fibers", *Micropor. Mater.*, **4**, 205 (1995).
 - T. Masuda, H. Hara, M. Kouno, and H. Kinoshita,

- “Preparation of an A-type zeolite film on the surface of an alumina ceramic filter”, *Micropor. Mater.*, **3**, 565 (1995).
25. M. W. Anderson, K. S. Pachis, J. Shi, and S. W. Carr, “Synthesis of Self-Supporting Zeolite Films”, *J. Mater. Chem.*, **2**, 255 (1992).
 26. J. G. Tsikoyiannis and W. W. Haag, “Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane”, *Zeolites*, **12**, 126 (1992).
 27. T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, and F. Mizukami, “Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation”, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, **239** (1993).
 28. J. M. Duval, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, “Adsorbent filled polymeric membranes Application to pervaporation and gas separ”, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, **29** (1993).
 29. P. Kolsch, D. Venzke, M. Noack, E. Lieske, P. Toussaint, and J. Caro, “Preparation and testing of silicalite-in-metal-membranes”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1075 (1994).
 30. J. P. Boom, I. G. M. Punt, H. Zwijnenberg, R. de Boer, D. Bargeman, C. A. Smolders, and H. Strathmann, “Transport through zeolite filled polymeric membranes”, *J. Membr. Sci.*, **138**, 237 (1998).
 31. H. J. C. te Hennepe, D. Baremann, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, “Zeolite-filled silicone rubber membranes: Part 1. Membrane preparation and pervaporation results”, *J. Membr. Sci.*, **35**, 39 (1987).
 32. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, “Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **7a**, 119 (1992).
 33. M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, “Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation”, *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
 34. M. G. Suer, N. Bac, and L. Yilmaz, “Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **91**, 77 (1994).
 35. J. M. Duval, A. J. B. Kemperman, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders, “Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 409 (1994).
 36. O.-S. Kim and S. R. Hong, “Separation of H and N Gases by PTMSP-NaY Zeolite Composite Membranes”, *Membr. J.*, **24**, 285 (2014).
 37. S. B. Tantekin-Erslmaz, C. Atalay-Oral, M. Tatlier, A. Erdem-Senatarlar, B. Schoeman, and J. Sterte, “Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes”, *J. Membr. Sci.*, **175**, 285 (2000).