

PTMSP/PDMS-Borosilicate 복합막에 의한 수소-질소 기체 분리에 관한 연구

이 석 호 · 이 현 경^{*,†}

상명대학교 화학과, *상명대학교 공업화학과
(2015년 1월 26일 접수, 2015년 3월 16일 수정, 2015년 3월 27일 채택)

Separation of Hydrogen-Nitrogen Gases by PTMSP/PDMS-Borosilicate Composite Membranes

Suk Ho Lee 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 January 26, 2015, Revised March 16, 2015, Accepted March 27, 2015)

요 약: PTMSP와 PDMS로부터 합성된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 다공성 borosilicate를 0~5 wt% 첨가하여 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막을 제조하였다. 합성된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 460,000이었고, 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 570,000이었으며, 유리전이온도(T_g)는 33.53°C에서 나타났다. TGA 측정에 의하면 PTMSP/PDMS에 borosilicate가 첨가되면 복합막의 감량이 작아지고 감량이 완결되는 온도도 낮아졌다. SEM측정에 의하면 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막 내에 들어있는 borosilicate는 1~5 μm 크기로 분산되어 있었다. 기체투과 실험에 의하면 PTMSP/PDMS-borosilicate가 첨가되면서 자유부피, 공동, 기공률이 증가하여 기체투과가 용해확산에 의한 것보다 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 일어나는 경우가 점차 증가하여 H_2 와 N_2 의 투과도는 증가하고 선택도(H_2/N_2)는 감소하였다.

Abstract: The PTMSP/PDMS graft copolymer were synthesized from the PTMSP[poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)] and the PDMS[poly(dimethylsiloxane)] and then the PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes were prepared by adding the porous borosilicates to the PTMSP/PDMS graft copolymer. The number-average molecular weight (\bar{M}_n) and the weight-average molecular weight (\bar{M}_w) of PTMSP/PDMS graft copolymer were 460,000 and 570,000 respectively, and glass transition temperature (T_g) of PTMSP/PDMS graft copolymer appeared at 33.53°C according to DSC analysis. According to the TGA measurements, the addition of borosilicate to the PTMSP/PDMS graft copolymer led to the decreased weight loss and the completed weight loss temperature went down. SEM observation showed that borosilicate was dispersed in the PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes with the size of 1~5 μm . Gas permeation experiment indicated that the addition of borosilicate to PTMSP/PDMS graft copolymer resulted in the increase in free volume, cavity and porosity resulting in the gradual shift of the mechanism of the gas permeation from solution diffusion to molecular sieving surface diffusion, and Knudsen diffusion. Consequently, the permeability of H_2 and N_2 increased and selectivity (H_2/N_2) decreased as the contents of borosilicate increased.

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

1. 서 론

PTMSP (poly[1-(trimethylsilyl)propyne])는 산소투과도가 고무상 고분자인 PDMS보다 약 10배나 큰데[1-4] PTMSP의 높은 투과도는 trimethylsilyl group의 크기와 유동성에 기인한 큰 자유부피 때문인 것으로 알려져 있

다[5-9].

그러나 PTMSP막은 기체투과도는 매우 높지만 선택도는 낮고 기체투과 시간이 길어지면 투과도가 감소하는 문제점을 가지고 있다[10,11]. PTMSP의 투과도 감소는 PTMSP 내의 chain의 물리적 노화로 인한 자유부피 감소에 기인한다고 하였다[12]. PTMSP의 투과성과

[†]Corresponding author(e-mail: hklee@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4882-8432>)

선택성 향상을 위해 PTMSP를 다양한 방법으로 개질시키기 위한 연구가 이루어지고 있다[13-18]. Nakagawa 등은 유리상 고분자인 PTMSP에 액체 PDMS [poly(dimethylsiloxane)]를 첨가하면 자유부피가 조절되어 기체 투과도를 안정시킬 수 있다고 하였다[16]. Kang 등은 PTMSP에 PDMS를 도입하여 제조한 막으로 에탄올-물 혼합물에 대한 투과증발특성 연구를 하여 본 결과 PTMSP에 PDMS가 도입되면 PTMSP의 물리적 노화방지를 늦출 수 있다고 하였다[19]. PDMS는 낮은 유리전이온도, 낮은 표면에너지, 열적 안정성, 윤활성, 탄성 거동 등의 성질을 가지고 있다[20,21]. PDMS는 기체투과도와 기계적 강도가 낮은 반면 PTMSP에 비해 기체에 대한 선택성이 크다. PDMS의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 PDMS에 poly carbonate[22] tetraethylorthosilicate[23]를 도입한 연구보고도 있다. Nagase 등은 PTMSP와 PDMS의 그래프트 공중합체를 합성하고 순수한 산소와 질소기체에 대한 기체분리 특성을 연구하였고[17,18], Hong과 Kang은 PTMSP/PDMS-PEI 복합막에 의해서 수소 질소 혼합기체분리에 대하여 연구하였다[24]. 고분자 단일막은 기체투과도가 증가하면 선택도가 감소하는 현상이 있어 이를 개선하기 위해서 고분자-무기 복합막 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 고분자-무기 복합막은 고분자에 나노실리카[25-27], NaY zeolite[28] 등의 입자를 첨가하는 방법 등이 있다.

막에 의한 수소분리에 관한 연구를 보면 팔라듐막[29], Pd-Ag합금막[30], LaNi₅막[31] 등의 금속막을 이용한 보고가 있는데 금속막은 기체투과도가 낮고 막에 균열이 생기는 문제가 있다.

그리고 다공성지지체에 SiO₂를 dip coating하거나[32], polysiloxane 같은 silicon계 고분자를 열분해하여 분리막을 제조하고 수소분리에 대해 연구한 보고서도 있다 [33-35].

본 연구에서는 H₂와 N₂ 혼합기체 분리를 위하여 TEOS와 TMB로부터 다공성 borosilicate를 제조하고, PTMSP와 PDMS로부터 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 합성한 다음 합성된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 borosilicate의 함량을 달리 가하여 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막을 제조하였다.

그리고 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체와 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 물리 화학적 특성을 FT-IR, ¹H-NMR, TGA, SEM, GPC에 의해 조사하고,

PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 H₂와 N₂에 대한 기체투과도와 선택도(H₂/N₂)를 조사 연구함으로써 수소와 질소 혼합 기체로부터 수소를 분리, 정제하기 위한 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막을 개발, 연구하는 데 목적을 두었다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

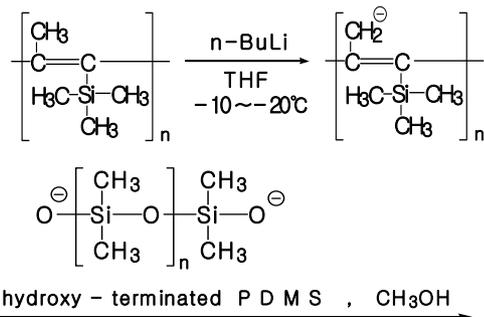
다공성 borosilicate를 제조하기 위해 사용한 출발물질은 Aldrich사(U.S.A)의 순도 98%인 tetraethylorthosilicate[Si(OC₂H₅)₄, 이하 TEOS]와 Aldrich사(U.S.A)의 순도 98% trimethylborate[(CH₃O)₃B, 이하 TMB]를 사용하였으며, 용매로 사용한 무수 ethanol은 순도 99.99%인 HAYMEN사(영국)제 특급품을 사용하였다.

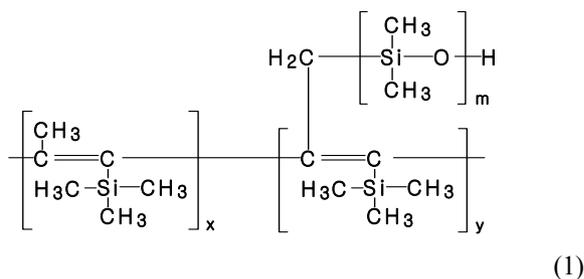
PTMSP를 합성하기 위한 출발물질인 TMSP (1-trimethylsilylpropyne)와 촉매로 사용된 TaCl₅는 Aldrich사(U.S.A.)의 특급시약을 사용하였다. PTMSP 합성의 용매로 사용된 toluene과 methanol은 Aldrich사(U.S.A.)의 HPLC급 시약을 사용하였다.

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체 합성에 사용된 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]는 Dow Corning사(U.S.A.) Sylgard 184를 사용하였고, 용매 THF (tetrahydrofuran)는 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 MΩ/cm 이상의 것들을 사용하였다.

2.2. PTMSP/PDMS-Borosilicate 복합막 제조

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체는 반응식 (1)에 의해서 Kang 등에 의해서 보고된 방법으로 합성하였다[24].





합성된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 톨루엔에 녹여 3 wt% PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체 톨루엔 용액을 제조하고 이 용액에 borosilicate 함량이 PTMSP/PDMS 공중합체에 대해 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 wt% 되게 가하여 실온에서 48시간 동안 교반하였다. 그리고 교반한 용액을 유리판 위에 부은 후 film casting knife로 casting한 다음 실온에서 12시간 방치한 후 40°C 건조기에서 24시간 동안 건조하여 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막을 제조하였다.

2.3. 분석 및 측정

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 적외선 분광분석은 독일 Bruker사 Model IFS-28CS FT-IR을 사용하였다. 적외선 분석을 위해서 PTMSP/PDMS 공중합체를 톨루엔에 용해시켜 3 wt% PTMSP/PDMS 톨루엔 용액을 제조한 다음 doctor knife를 이용하여 유리판에 casting한 후 film 상태로 하여 파수 4,000~400 cm⁻¹ 범위에서 적외선 분광분석 실험을 하였다.

¹H-NMR spectrum 측정은 독일 Bruker사 Model 250 MHz ¹H-NMR을 사용하였고, ¹H-NMR spectrum 측정을 위해서 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 deuterated chloroform에 용해시켜 화학적 이동(δ) 0~10 ppm 범위에서 측정하였다.

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 대한 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 미국 Water사 Model 440 GPC로 측정하였다.

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체와 PTMSP/PDMS-borosilicate 막의 열중량 분석(TGA)은 프랑스 Setram사 TG-DTA 92를 사용하여 온도범위를 25~1000°C로 하고, scanning rate 10 °C/min로 하여 측정하였다.

PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 두께와 막의 단면구조는 일본 Hitachi사 Models-4200 SEM을 사용하여 관찰하였다. 막의 단면구조와 두께를 SEM으로 확인하기 위해 시료들을 액체질소에서 fracturing시켜 단면

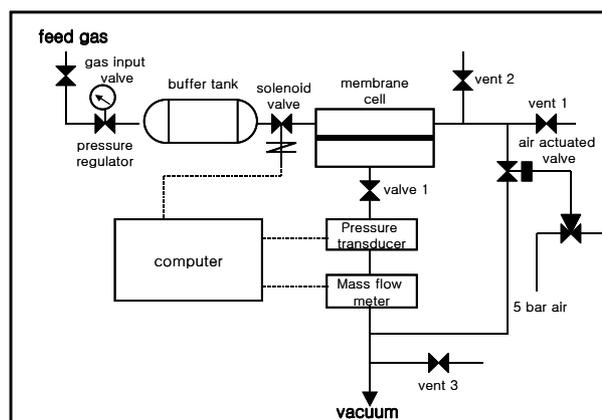


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

을 얻은 후 시료를 carbon tape으로 붙인 스텝 위에 고정시킨 후 magnetron sputter coater를 통해 1.2 kV와 8~10 mA에서 3분 동안 금 코팅하여 8~12 kV에서 3.0 × 10³ 배율로 관찰하였다.

2.4. 기체투과실험

기체투과장치는 국산 비.에스.켄(주) Model VPA-2001을 사용하였고, 기체투과 실험장치는 Fig. 1과 같다.

유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 12.6 cm²이고, 지름은 6 cm이다. 기체 투과 실험은 3 kgf/cm², 25°C 조건에서 행하였고 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 두께는 40 μm이었다.

기체투과실험에 사용된 H₂와 N₂ 순도 99.9999%인 국산 (주)동진가스의 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PTMSP/PDMS-Borosilicate 복합막의 물리화학적 특성

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체를 합성하고 합성된 고분자에 borosilicate를 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 달리하여 단일막과 복합막을 제조하고 막의 물리화학적 특성을 GPC, FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA, SEM에 의해서 조사하였다.

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)을 GPC에 의해 측정하여 본 결과 \bar{M}_n 과 \bar{M}_w 은 각각 460,000, 570,000의 값을 나타내었고, polydispersity는 1.20이었다.

이와 같이 PTMSP에 PDMS가 도입되어 얻어진

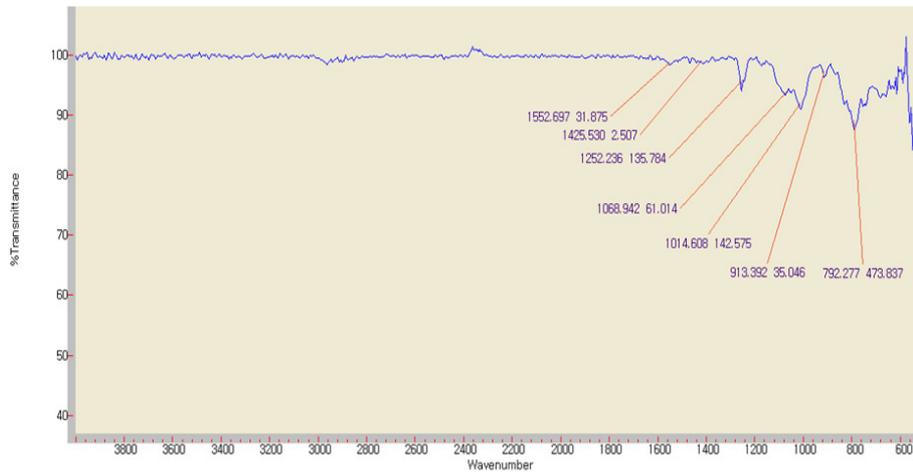


Fig. 2. FT-IR spectrum of PTMSP/PDMS graft copolymer.

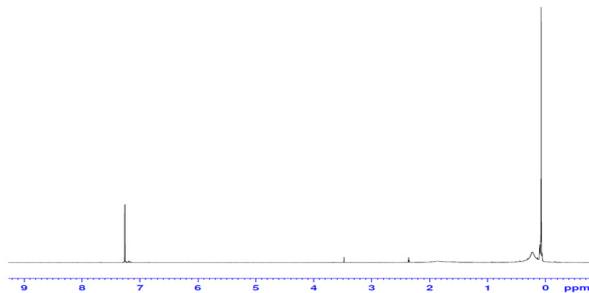


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PTMSP/PDMS graft copolymer.

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 수평균 분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w) 모두 PTMSP (\bar{M}_n 410,000, \bar{M}_w 510,000) 보다 증가된 값을 보이고 있어 그래프트 공중합체가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 IR spectrum을 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 보면 C=C 신축 진동에 기인한 흡수띠가 1553 cm^{-1} , Si-C 신축진동에 기인한 흡수띠가 1252 cm^{-1} 에서 나타났다. 그리고 Si-O 신축진동에 기인한 흡수띠들이 1089, 1015, 792 cm^{-1} 에서 나타나고 있다. 이러한 분석결과는 Nagase 등에 의한 실험결과[17]와 Hong 등의 실험결과[24]와도 잘 일치하고 있어 합성된 물질은 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 보면 0.06 ppm 부근에서 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 의 proton 피이크가 나타나고 있고, 0.20 ppm에서 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$

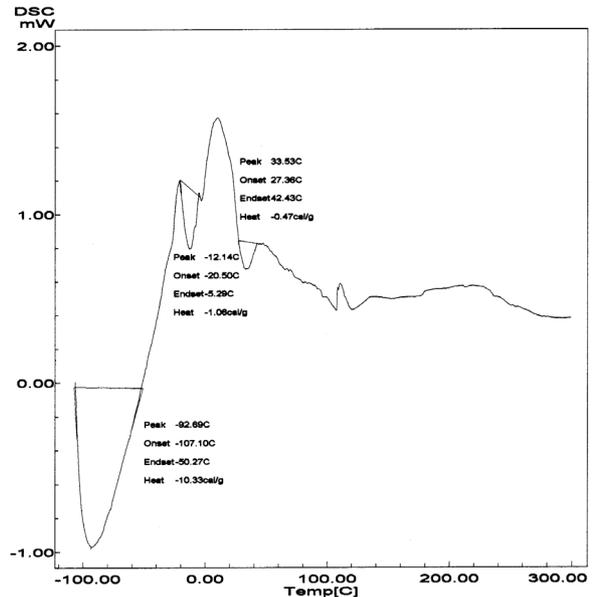


Fig. 4. DSC thermogram of PTMSP/PDMS graft copolymer.

의 proton 피이크가 나타나고 있다. 그리고 2.13 ppm에서 약하게 $-\text{CH}_2-$ 의 proton 피이크가 나타나고 있다. 이 결과는 Hong 등의 실험결과[24]와 잘 일치하고 있어 합성된 물질은 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 대한 시차주사열량계(DSC) 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 열적 전이는 33.53°C 이하의 낮은 온도에서 나타나고 있는데 그 이유는 PDMS와 같은 소수성 고무상 고분자는 유리 전이온도가 매우 낮고(순수 PDMS : -117°C), 합성과정

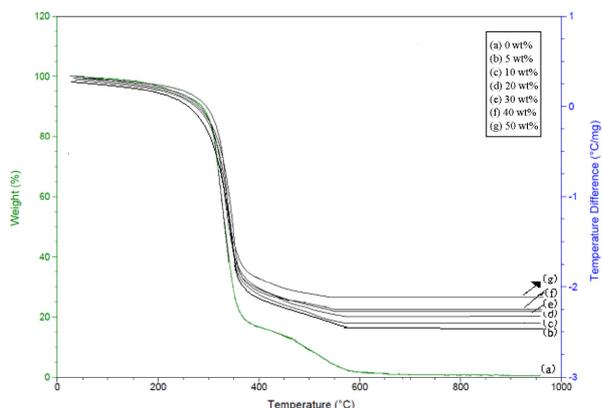


Fig. 5. TGA curves of PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

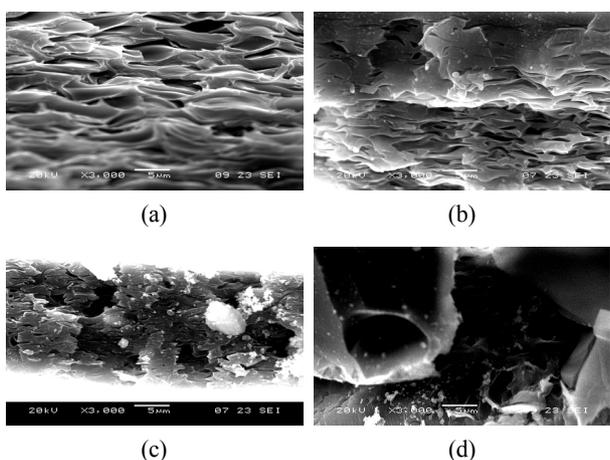


Fig. 6. SEM micrographs of cross sections of PTMSP/PDMS-borosilicate membranes. (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 30 wt%, (d) 50 wt%.

에서 PTMSP의 주쇄에 PDMS가 측쇄로 도입되어 그래프트 공중합체 내에 PDMS의 연속상이 random coil 형태로 존재함으로써 고무상 고분자가 지배적으로 작용하고 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 borosilicate 함량에 따른 TGA 곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 5를 보면 PTMSP/PDMS는 270~380°C 온도범위에서 급격한 감량이 일어나고 380~580°C 온도범위에서 완만한 감량이 일어나고 있다. 그리고 630°C 부근에서 감량이 완결되는 것으로 나타나고 있다. PTMSP/PDMS에 borosilicate 함량이 증가함에 따라 중량감소 wt%도 감소하고 중량감소가 완결되는 온도도 점차 낮아지는 현상을 나타내고 있어서 PTMSP/PDMS에 borosilicate가 첨가되면 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 내열성이

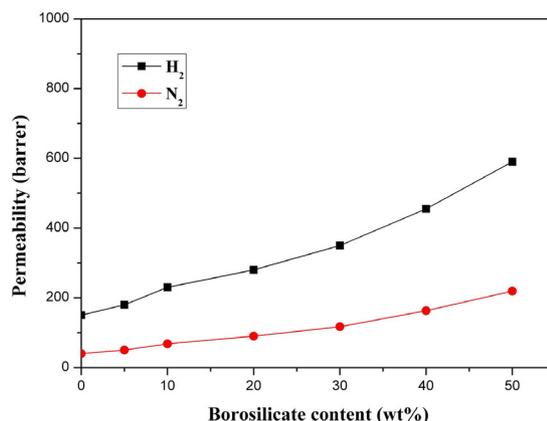


Fig. 7. Permeability of PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

향상되는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 단면을 SEM 관찰한 것이다.

Fig. 6 (a)는 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체 단일막의 단면을 SEM 촬영한 것인데 SEM사진을 보면 막의 단면이 거칠고 굴곡이 있음을 알 수 있다.

Fig. 6의 (b)에서 (d)까지를 보면 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체 내에 분산되어 있는 borosilicate는 5 μm 이하의 입자들이 고분자 내에 분산되어 있고 borosilicate 함량이 0 wt%에서 50 wt%로 증가하면서 막 내의 borosilicate 입자수가 증가함을 알 수 있다.

3.2. PTMSP/PDMS-Borosilicate 복합막의 기체투과 특성

3.2.1. PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 borosilicate 함량에 따른 기체투과도

Fig. 7은 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 borosilicate를 0~50 wt% 가하여 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막을 제조하고 이 막에 대한 H₂와 N₂의 투과도를 조사한 결과를 나타낸 것이다.

PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 borosilicate 함량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 증가하는 현상을 나타내었고 특히 H₂의 투과도는 N₂에 비하여 상대적으로 더 크고 H₂의 투과도 증가량도 N₂에 비해 더 크게 나타났다. 이와 같은 현상이 나타나는 이유는 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 borosilicate가 첨가되면 복합막의 자유부피, 공동, 기공률이 증가하여 분자크기가 작은 H₂와 N₂의 투과도가 증가하게 되고 H₂는 N₂보다 크기가 더 작으므로 H₂의 투과도는 N₂의 투과도보다 더 크다.

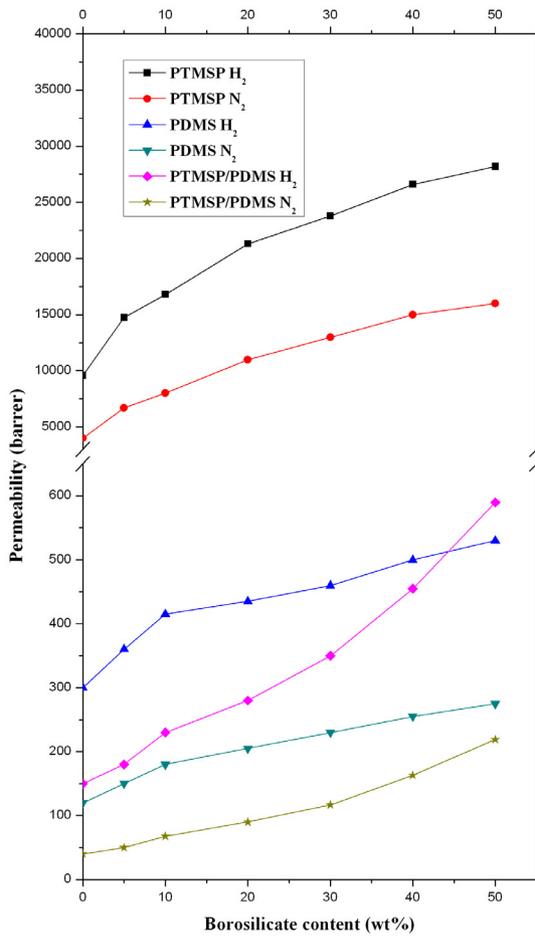


Fig. 8. Permeability of PTMSP-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

Fig. 8은 borosilicate 함량에 따른 PTMSP-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막들의 H₂와 N₂의 투과도를 나타낸 것이다. PTMSP-borosilicate 복합막과 PDMS-borosilicate 복합막에 대한 H₂와 N₂ 투과도 값은 Lee의 연구결과 값을 사용하였다[36]. 고분자 내에 borosilicate 함량이 증가하면 H₂와 N₂의 투과도는 전체적으로 증가하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 기체 투과도는 PTMSP-borosilicate 복합막, PDMS-borosilicate 복합막, PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막 순으로 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 PTMSP, PDMS, PTMSP/PDMS에 borosilicate가 첨가되었을 때 복합막들 간의 기체투과도 차이를 나타내는 것은 borosilicate보다는 고분자의 특성에 의한 것으로 생각된다. 즉 세 가지 종류의 고분자들 중 투과도가 가장 큰 것은 PTMSP이고, 다음으로 PDMS이

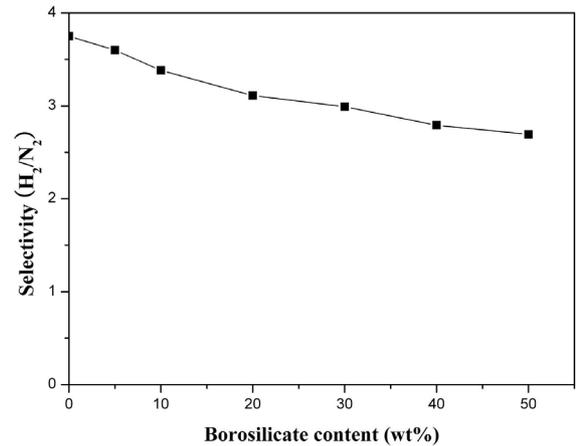


Fig. 9. Selectivity (H₂/N₂) of PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

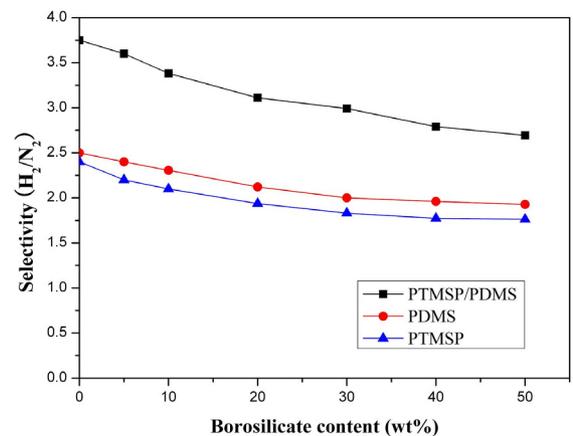


Fig. 10. Selectivity (H₂/N₂) of PTMSP-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP/PDMS-borosilicate composite membranes as a function of borosilicate contents.

며, PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 투과도가 가장 낮은 것으로 알려져 있다. 이와 같은 내용으로 미루어 복합막들 간의 투과도의 차이는 borosilicate 보다는 고분자들의 투과 특성에 크게 의존하는 것으로 생각된다.

3.2.2. PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 borosilicate 함량에 따른 N₂에 대한 H₂의 선택도

Fig. 9는 PTMSP/PDMS 복합막의 borosilicate 함량 증가에 따른 선택도(H₂/N₂)를 나타낸 것이다. Fig. 9를 보면 PTMSP/PDMS-borosilicate 함량이 증가하면 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 N₂에 대한 H₂의 선택도가 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같은 현상이 나

타는 이유는 PTMSP/PDMS 내에 borosilicate 함량이 증가하게 되면 자유부피, 공동, 기공률 등이 증가하게 되어 기체투과는 borosilicate 함량의 증가로 인해 용해 확산 메카니즘보다는 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 지배되기 때문에 선택도(H_2/N_2)는 점차 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 borosilicate 함량증가에 따른 PTMSP-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막들의 선택도(H_2/N_2)를 비교하여 나타낸 것이다. PTMSP-borosilicate 복합막과 PDMS-borosilicate 복합막의 선택도(H_2/N_2) 값은 Lee의 연구결과 값을 사용하였다[36]. 복합막들의 선택도(H_2/N_2)는 borosilicate 함량이 증가함에 따라 감소하는 현상을 나타내고 있다. 그리고 선택도(H_2/N_2)의 크기는 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막, PDMS-borosilicate 복합막, PTMSP-borosilicate 복합막 순으로 감소하는 현상을 나타내고 있다.

이와 같이 선택도(H_2/N_2)가 감소하는 이유는 고분자에 borosilicate가 첨가됨으로써 자유부피, 공동, 기공률 증가로 인해 기체투과가 용해확산보다는 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 지배되기 때문이다.

그리고 선택도(H_2/N_2)는 PTMSP/PDMS-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP-borosilicate 복합막 순으로 감소하였는데 그 이유는 borosilicate의 물리화학적 특성에 의한 것이 아니라 고분자의 특성 즉 H_2 의 용해도가 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체, PDMS, PTMSP 순으로 낮아지는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

PTMSP와 PDMS로부터 합성된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체에 다공성 borosilicate를 0~50 wt% 첨가하여 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막을 제조하고, PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막의 물리 화학적 특성을 TGA, IR, SEM, GPC, 1H -NMR, DSC에 의해서 조사하였다. 그리고 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막에 대한 수소와 질소 투과 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GPC 측정에 의하면 합성된 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 460,000이었고, 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 570,000이었다.
2. DSC 측정에 의하면 PTMSP/PDMS 그래프트 공

중합체의 유리전이온도(T_g)는 33.53°C에서 나타났다. TGA측정에 의하면 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막은 PTMSP/PDMS 그래프트 공중합체 내에 borosilicate가 첨가되면 감량이 작아지고 감량이 완결되는 온도도 낮아져서 복합막의 내열성이 증가하였다.

3. SEM측정에 의하면 PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막 내에 들어있는 borosilicate는 1~5 μm 크기로 분산되어 있었다.

4. 기체투과 실험에 의하면 PTMSP/PDMS에 borosilicate가 첨가되면서 자유부피, 공동, 기공률이 증가하여 기체투과가 용해확산에 의한 것보다 분자체거름, 표면확산, Knudsen 확산에 의해 일어나는 경우가 점차 증가함으로써 H_2 와 N_2 의 투과도는 증가하고 선택도(H_2/N_2)는 감소하였다. H_2 와 N_2 의 투과도는 PTMSP-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막 순으로 감소하였고, 선택도(H_2/N_2)는 PTMSP-borosilicate, PDMS-borosilicate, PTMSP/PDMS-borosilicate 복합막 순으로 증가하였다.

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. 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).
4. L. C. Withey-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).

5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. T. M. Madkour, "Development of the molecular design rules of ultra-permeable poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes", *Polymer*, **41**, 7489 (2000).
10. I. Pinnau and L. G. Toy, "Transport of organic vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *J. Membr. Sci.*, **116**, 199 (1996).
11. M. Langsam and L. M. Robeson, "Substituted propyne polymers-part II. Effects of aging on the gas permeability properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] for gas separation membranes", *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 44 (1989).
12. M. Yoshikawa, M. Kishida, M. Tanigaki, and W. Eguchi, "Novel liquid membrane transport system for tryptophan", *J. Membr. Sci.*, **47**, 53 (1989).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 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., Part B: Polym. Phys.*, **29**, 171 (1991).
19. Y. S. Kang, E. M. Shin, B. Jung, and J. J. Kim, "Composite membranes of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly(dimethyl siloxane) and their pervaporation properties for ethanol-water mixture", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 317 (1994).
20. D. P. Queiroz and M. N. D'Pinho, "Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes", *Polymer*, **46**, 2346 (2005).
21. B. D. Ratner, "Surface characterization of biomaterials by electron spectroscopy for chemical analysis", *Ann. Biomed. Eng.*, **11**, 313 (1983).
22. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, "Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes" *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
23. P. C. Lebaron and T. J. Pinnavaia, "Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer", *Chem. Mater.*, **13**, 3760 (2001).
24. S. L. Hong and T. B. Kang, "Separation of H₂/N₂ gas mixture by PTMSP/PDMS-PEI composite membrane", *Membr. J.*, **14**(4), 298 (2004).
25. D. Gomes, S. P. Nunes, and K. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly(1-tri-

- methylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites”, *J. Membr. Sci.*, **246**, 13 (2005).
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. 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).
 28. J. I. Ha and T. B. Kang, “Separation of H₂ and N₂ by PDMS-NaYzeolite composite membranes”, *Membr. J.*, **20**, 47 (2010).
 29. R. Govind and D. Atnoor, “Development of a composite palladium membrane for selective hydrogen separation at high temperature”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 591 (1991).
 30. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda, and E. Kikuchi, “Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube”, *J. Membr. Sci.*, **56**, 303 (1991).
 31. G. Adachi, H. Nagai, and J. Shiokawa, “LaNi₅ film for hydrogen separation”, *J. Less-Common Metals*, **97**, L9 (1984).
 32. N. Naito, K. Nakahira, Y. Fukuda, H. Mori, and J. Tsubaki, “Process condition on the preparation of supported microporous SiO₂ membranes by sol-gel modification techniques”, *J. Membr. Sci.*, **129**, 263 (1997).
 33. D. Li, D. R. Seok, and S. T. Hwang, “Gas permeability of high-temperature-resistant silicone polymer-vycor glass membrane”, *J. Membr. Sci.*, **37**, 267 (1998).
 34. D. Li and S. T. Hwang, “Gas separation by silicone based inorganic membrane at high temperature”, *J. Membr. Sci.*, **66**, 119 (1992).
 35. A. B. Shelekhim, E. J. Grosogeat, and S. T. Hwang, “Gas separation properties of a new polymer/ceramic composite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **66**, 129 (1992).
 36. S. H. Lee and T. B. Kang, “Separation of hydrogen-nitrogen gases by PTMSP-borosilicate composite membranes”, *Membr. J.*, **24**, 438 (2014).