

프로필렌/질소 분리를 위한 가교 구조의 PGMA-co-PMMA/DAAB 분리막

김 나 운 · 박 병 주 · 김 중 학[†]

연세대학교 화학생명공학과

(2020년 7월 27일 접수, 2020년 8월 4일 수정, 2020년 8월 4일 채택)

Cross-Linked PGMA-co-PMMA/DAAB Membranes for Propylene/Nitrogen Separation

Na Un Kim, Byeong Ju Park, and Jong Hak Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea

(Received July 27, 2020, Revised August 4, 2020, Accepted August 4, 2020)

요 약: 올레핀 가스는 다양한 석유화학물질의 합성에 사용되는 산업적으로 매우 중요한 물질로, 합성 과정에서 미반응된 올레핀은 다량의 질소와 함께 배출된다. 이러한 화학 공정의 경제성을 향상시키기 위해서는 미반응한 올레핀을 질소로부터 효율적으로 회수해야 한다. 본 연구에서는 올레핀 중 프로필렌을 질소로부터 효과적으로 분리하기 위해 PGMA-co-PMMA (PGM) 가지형 공중합체를 합성하고, 4,4'-diaminoazobenzene (DAAB)를 도입하여 가교된 멤브레인을 제조하였다. PGM과 DAAB는 상온에서 에폭사이드-아민 반응을 통해 쉽게 반응하여 별도의 열처리 없이도 가교 구조의 멤브레인을 형성하였다. 유리상 고분자인 PGM 기반의 멤브레인은 C₃H₆에 비해 N₂를 더 빠르게 투과시키는 결과를 나타내었는데, 순수 PGM 멤브레인의 경우, 0.12 barrer의 N₂ 투과도와, 32.4의 높은 N₂/C₃H₆ 선택도를 보고하였다. DAAB가 가교제로 도입됨에 따라 멤브레인의 열적 안정성이 크게 향상된 것을 TGA 결과로부터 확인하였다. 1 wt%의 DAAB 함량에서 N₂/C₃H₆ 선택도는 감소하였으나, N₂ 투과도가 약 4.7배 증가하는 결과를 나타내었다. 본 연구에서는 많이 연구되지 않은 유리상 고분자 기반의 멤브레인에서의 N₂/C₃H₆ 기체 분리 특성을 분석하였으며, 가교를 통해 멤브레인의 열적 안정성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Olefins are industrially important materials used for the synthesis of various petrochemicals. During the polymerization process, unreacted olefin monomers are discharged together with a large amount of nitrogen. For economic benefits, these olefin gases should be efficiently separated from nitrogen. In this study, a poly(glycidyl methacrylate-co-methyl methacrylate) (PGM) comb-like copolymer was synthesized and 4,4'-diaminoazobenzene (DAAB) was introduced to the copolymer to prepare a cross-linked membrane for C₃H₆/N₂ separation. PGM and DAAB were readily reacted at room temperature through an epoxide-amine reaction without additional thermal treatment. PGM-based membrane, which is a glassy polymer, showed a faster permeation of N₂ compared to C₃H₆. The pristine PGM membrane exhibited the N₂ permeability of 0.12 barrer and the high N₂/C₃H₆ selectivity of 32.4. As DAAB was introduced as a cross-linker, the thermal stability of the membrane was significantly improved, which was confirmed by TGA result. The N₂/C₃H₆ selectivity was decreased at 1 wt% of DAAB content, but the N₂ permeability increased by approximately 4.7 times. We analyzed N₂/C₃H₆ gas separation properties through a glassy polymer-based membrane, which has not been widely studied. Also, we proposed that thermal stability of the membrane can be greatly improved by the cross-linking method.

Keywords: graft copolymer, cross-linked polymer, membrane, propylene/nitrogen separation, glassy polymer

1. 서 론

지방족 불포화 탄화수소를 의미하는 올레핀(olefin) 가스는 다양한 합성 공정의 단량체로 사용되는 산업적

으로 매우 중요한 물질이다[1,2]. 올레핀 중합 공정에서, 중합된 고분자 생성물은 다량의 미반응된 단량체를 포함하는데, 이러한 미반응 단량체는 주로 질소를 퍼지함으로써 회수된다[3]. 이렇게 회수된 탄화수소/질소 기체

[†]Corresponding author(e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0002-5858-1747>)

혼합물은 분리가 어려워 주로 연소하여 공기 중으로 배출되거나 저급 연료로서 사용되며, 이로 인한 비용 손실을 줄이기 위해서 경제적으로 이를 회수할 수 있는 분리 기술의 개발이 시급하다.

특히, 올레핀 물질 중 프로필렌(propylene, C_3H_6)은 많은 화학 물질의 필수 구성 요소로서, 이를 프로판(propane, C_3H_8) 또는 질소로부터 분리하기 위해 증류법, 흡착법, 막분리법 등 다양한 기술들이 개발되어 왔다[4-6]. 그 중에서 막 분리 기술은 다른 기술에 비해 공정 운용비용 및 설치비용이 낮고, 에너지 소비가 적어 친환경적이며, 설비가 단순하고 모듈화가 가능하다는 장점을 가진다[7,8]. 따라서 프로필렌 회수를 위한 다양한 멤브레인 소재들이 개발되어 왔으며, 이는 poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP)[9], poly(dimethylsiloxane) (PDMS)[10], Pebax[®][11] 등의 고분자 기반의 분리막과 탄소[12,13], 제올라이트[14,15], zeolitic imidazolate framework (ZIF)[16] 등의 무기막을 포함한다.

고분자 멤브레인의 경우, 무기막에 비해 가공성이 높고 비용이 저렴하다는 장점이 있어 실제 공정에 적용하기 위한 목적으로 주로 연구되어 왔다. 특히, 고무상 고분자인 PDMS는 질소를 포함하는 배기 흐름(vent stream)으로부터 프로필렌을 회수하는데 가장 폭넓게 사용되고 있다[17]. PDMS는 높은 프로필렌 용해도로 인한 우수한 C_3H_6/N_2 선택도를 나타내지만, 실제 혼합 기체에 노출되었을 때는 프로필렌의 흡착(sorption)으로 인해 고분자 사슬이 팽윤(swelling)되어 선택도의 감소를 나타내는 것으로 알려져 있다[18]. 이러한 고분자 멤브레인의 팽윤 현상은 고분자를 가교(cross-link)함으로써 상당히 억제될 수 있다[19].

본 연구에서는 에폭사이드 그룹을 포함하는 가지형 공중합체, poly(glycidyl methacrylate-co-methyl methacrylate) (PGM)를 합성하고 아민 그룹을 포함하는 4,4'-diaminoazobenzene (DAAB)를 도입하여 가교 멤브레인을 제조하였다. PGM 공중합체와 DAAB는 에폭사이드-아민 반응을 통해 상온에서 반응하여 free-standing 형태의 가교 멤브레인을 형성하였다. 순수 PGM 멤브레인과 PGM/DAAB 멤브레인의 고분자 구조를 적외선 분광기(FT-IR), 시차 주사 열량계(DSC), 열중량분석(TGA)을 통해 분석하였으며, 각 멤브레인의 N_2 와 C_3H_6 기체 분리 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

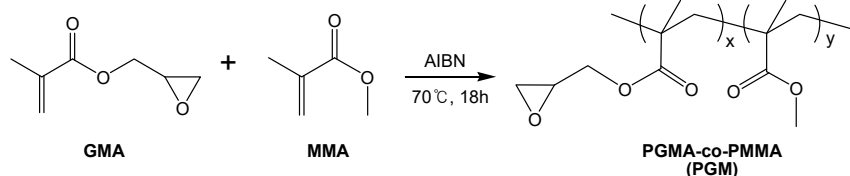
고분자의 단량체로 사용된 glycidyl methacrylate (GMA, $\geq 97\%$)와 methyl methacrylate (MMA, 99%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 합성 반응의 개시제로 사용된 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 98%)는 Acros Organics사에서 구입하였다. 4,4'-Diaminoazobenzene (DAAB, 95%)는 Alfa Aesar사에서 구입하여 사용하였으며, 멤브레인의 가교제로 사용되었다. 용매로 사용된 ethyl acetate (EA), absolute ethanol (EtOH), acetonitrile (AN), methanol은 DUKSAN (Korea)에서 구매하였으며, 모든 시약 및 재료는 별도의 정제 과정 없이 사용되었다.

2.2. PGMA-co-PMMA (PGM) 가지형 공중합체 합성

가지형 공중합체 PGMA-co-PMMA (PGM)은 자유라디칼 중합법(free-radical polymerization)을 통해 합성되었다. 100 mL의 둥근 플라스크에서, 7 g (6.51 mL)의 GMA와 3 g (3.18 mL)의 MMA를 ethyl acetate 40 mL에 용해하였다. 이 용액에 0.01 g의 AIBN을 첨가하고, 30분간 질소 퍼징하였다. 이 혼합 용액을 70°C의 오일 배스에서 교반하며 18시간 동안 반응을 진행하였다. 중합 반응이 종료된 후에, 고분자 용액을 과량의 methanol에 강한 교반과 함께 흘려주어 침전함으로써 미반응한 단량체를 제거하였다. 이와 같은 정제 과정을 세 번 반복한 후, 회수한 고분자를 50°C 오븐에서 하루 동안 건조하여 순수한 PGM 고분자를 얻었다.

2.3. PGM/DAAB 가교 멤브레인 제조

Free-standing 형태의 PGM/DAAB 가교 멤브레인은 solution casting 방법을 통해 제조되었다. 0.3 g의 PGM 가지형 공중합체를 3 mL의 EtOH/AN 혼합 용매(4 : 6, v/v)에 용해하였다. 별도로, 서로 다른 양의 DAAB (0, 0.003, 0.009, and 0.015 g)를 동일한 용매 1 mL에 용해한 후, 두 용액을 혼합하여 상온에서 한 시간 동안 교반하였다. 혼합 용액을 둥근 Teflon dish에 캐스팅하고 알루미늄 호일로 느슨하게 덮어 상온에서 하루 동안 건조하였다. 건조한 멤브레인을 50°C의 진공 오븐에서 하루 더 건조하여 남아 있는 용매가 완전히 제거되도록 하였다. 제조된 PGM/DAAB 멤브레인의 두께는 약 70~



Scheme 1. Synthesis of PGMA-co-PMMA (PGM) comb-like copolymer.

80 μm 이었다.

2.4. 기체 투과 실험

제조된 PGM/DAAB 멤브레인의 단일 기체(N_2 , C_3H_6) 투과 성능을 constant volume/variable pressure apparatus (Airrane Co. Ltd., Korea)를 활용하여 time-lag 방법으로 측정하였다. 멤브레인의 하부 압력은 2 Torr 이하로 유지되었으며, 상부 압력은 760 Torr로 고정하였다. 멤브레인의 기체 투과도(permeability)는 barrer ($1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$) 단위로 나타내었다. 멤브레인의 $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_6$ 이상 선택도(ideal selectivity)는 동일 측정 조건에서 두 순수 기체의 투과도의 비로 계산되었다.

2.5. 분석 장비

PGM 가지형 공중합체와 PGM/DAAB 멤브레인의 화학 구조는 FT-IR (Spectrum 100, PerkinElmer, USA)을 이용하여 분석하였다. 멤브레인의 유리 전이 온도(glass transition temperature)는 DSC (Discovery DSC, TA Instrument, USA) 분석을 통해 확인하였으며, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다. -50 to $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위의 second heating profile이 분석에 활용되었다. PGM/DAAB 멤브레인의 열적 안정성은 TGA (Discovery TGA, TA Instrument, USA) 장비를 활용하여 분석하였으며, $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

자유 라디칼 중합 반응을 통해 가지형 공중합체 PGMA-co-PMMA (PGM)을 합성하였다(Scheme 1). GMA는 아민 그룹이 포함된 물질과 에폭사이드-아민 개환반응(ring-opening reaction)을 통해 상온에서도 쉽게 반응하며, 따라서 공중합체 내에서 가교 사이트로 활용되었다. MMA는 질소와 프로필렌 기체 모두와 상호작

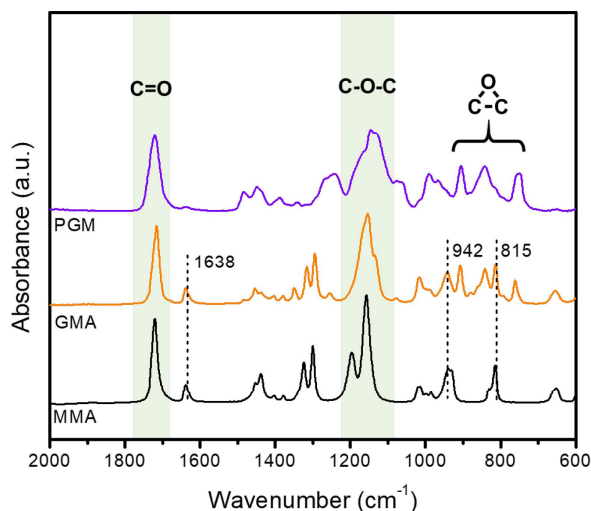
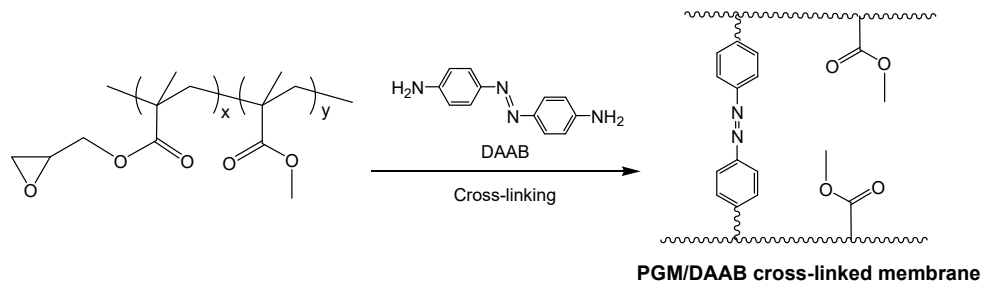


Fig. 1. FT-IR spectra of GMA, MMA monomers and PGM comb-like copolymer.

용이 없는 비활성 물질이며, free-standing membrane의 물리적 강도를 높이기 위해 도입되었다. 공중합체 내 MMA의 비율이 증가함에 따라 고분자의 유연성이 감소하여 기체분리막으로 적합하지 않아 합성 시 GMA : MMA의 중량 비율을 7 : 3으로 고정하였다.

FT-IR 분석을 통해 고분자 중합에 사용된 단량체들과 합성된 PGM 가지형 공중합체의 구조를 분석하였다(Fig. 1). 두 단량체 스펙트럼의 1638 cm^{-1} 부근에서 나타나는 C=C 이중 결합에 의한 밴드가 PGM의 FT-IR 스펙트럼에서는 관찰되지 않은 것으로 보아 고분자 합성 및 침전 과정이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 동시에, 단량체 스펙트럼의 942 와 815 cm^{-1} 에서 나타나는 sp^2 C-H의 굽힘 진동(bending vibration)에 의한 흡수 밴드 또한 합성 후에 사라진 것을 볼 수 있다[20]. GMA와 MMA는 각각 1716 , 1720 cm^{-1} 에서 carbonyl 결합(C=O)의 신축 진동(stretching vibration)에 의한 강한 흡수 밴드를 보이며, 두 단량체가 도입된 PGM 공중합체에서 더 broad하게 나타난다[21]. $1100\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 사이에서 나타나는 강한 밴드는 ether group (C-O-C)에 기



Scheme 2. Cross-linking reaction between PGM comb-like copolymer and DAAB.

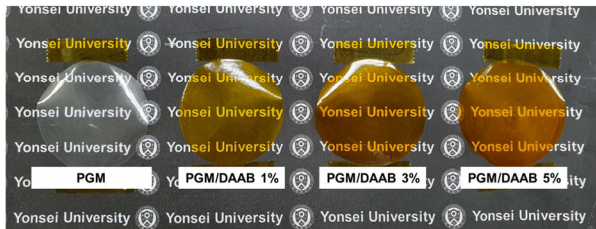


Fig. 2. Photos of neat PGM and PGM/DAAB cross-linked membranes with different DAAB loadings.

인하며, 두 단량체와 PGM 공중합체에서 모두 관찰된다. GMA의 epoxide group에 의한 특징적인 밴드는 906, 842, 749 cm^{-1} 에서 나타나는데, 이는 합성된 PGM에서도 명확히 관찰되며 이로부터 공중합체 내에 GMA 사슬이 성공적으로 도입되었음을 알 수 있다[22]. 공중합체 내의 epoxide 그룹은 4,4'-diaminoazobenzene (DAAB)의 아민 그룹과 반응하여 가교 멤브레인을 형성할 수 있다.

PGM 가지형 공중합체에 DAAB를 가교제로 도입하여 PGM/DAAB 가교 멤브레인을 제조하였다. 분자 대비 DAAB의 함량을 1, 3, 5 wt%로 변화시키며 고분자의 구조에 따른 기체 분리 성능을 비교하고자 하였다. Scheme 2와 같이, PGM의 에폭사이드 그룹과 DAAB의 아민 그룹이 에폭사이드-아민 개환반응에 의해 반응하여 가교된다. PGM/DAAB 멤브레인은 solution casting 방법을 통해 free-standing membrane으로 제조되었으며, 에폭사이드 그룹과 아민 그룹의 높은 반응성으로 인해 추가적인 열처리 없이 상온 건조 과정만으로 가교 멤브레인을 쉽게 제조할 수 있었다.

Fig. 2에서 보이듯이, 제조된 멤브레인은 투명하고 균일(homogeneous)하였다. 일반적으로 azobenzene type의 아조화합물은 노란색에서 붉은색을 띠는데, DAAB의 함량이 증가할수록 멤브레인의 색이 점차 주황색으로 짙어지는 것을 확인할 수 있다. 순수 PGM 멤브레인의

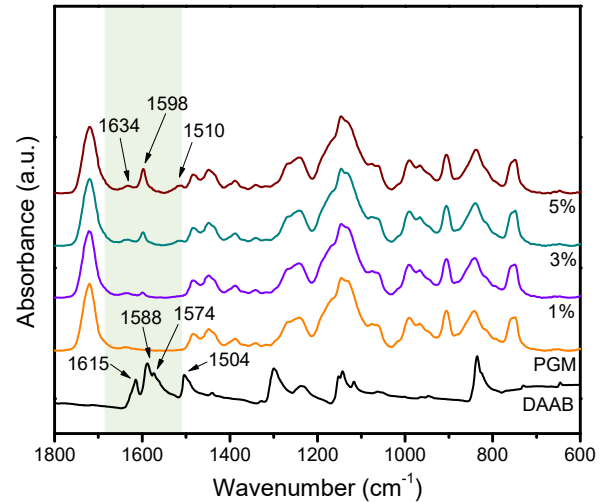


Fig. 3. FT-IR spectra of neat PGM and PGM/DAAB cross-linked membranes with different DAAB loadings.

경우 충분한 유연성을 나타내었으나, DAAB의 함량이 증가함에 따라 가교도가 높아져 멤브레인이 점차 깨지기 쉬운(brittle) 물성을 나타내었다.

순수 PGM 멤브레인과 PGM/DAAB 가교 멤브레인의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. DAAB 스펙트럼에서 azo group (N=N)에 의한 신축 진동이 1574 cm^{-1} 에서 관찰된다. 1615 cm^{-1} 에서 $-\text{NH}_2$ 굽힘 진동에 의한 밴드가 관찰되는데, 이 흡수 밴드는 PGM/DAAB 멤브레인에서는 더 높은 파수인 1634 cm^{-1} 로 이동하여 나타난다. 이 흡수 밴드가 PGM/DAAB 멤브레인에서 여전히 관찰되는 것은 PGM의 에폭사이드 그룹과 미반응한 DAAB의 1차 아민 그룹이 일부 남아있음을 의미한다. DAAB의 1588와 1504 cm^{-1} 에서 나타나는 밴드는 aromatic ring에 의한 신축 진동이며, 이 밴드들 또한 PGM에 도입되었을 때 각각 1598와 1510 cm^{-1} 로 이동한다[23]. 이러한 PGM 내에서 DAAB의 특징적인 밴드들의 blue shift 현상은 DAAB 분자의 아민 그룹과 aromatic

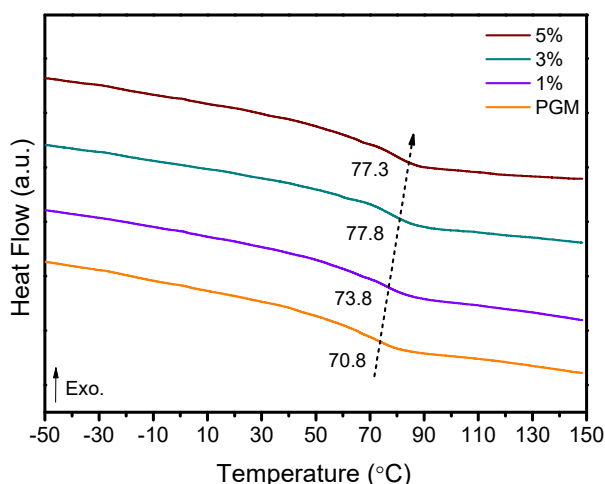


Fig. 4. DSC thermograms of neat PGM and PGM/DAAB cross-linked membranes with different DAAB loadings.

ring 사이에 존재하는 강한 N-H $\cdots\pi$ 수소결합이 PGM 매트릭스 내에서 방해 받기 때문인 것으로 판단된다[24]. PGM에 도입된 DAAB의 함량이 매우 소량이기 때문에, DAAB와 PGM 사이의 반응으로 인한 에폭사이드 밴드의 강도 변화는 매우 미미하다. 따라서 멤브레인 내 가교 반응을 확인하기 위해 멤브레인의 열분석을 실시하였다.

DSC 분석을 통해 DAAB의 함량에 따른 멤브레인의 유리 전이 온도(T_g)의 변화를 확인하였다(Fig. 4). 순수 PGM 멤브레인의 경우 70.8°C에서 T_g 를 나타내었다. 이전 연구에서, 순수 PGMA와 PMMA 고분자의 T_g 는 각각 56.8, 110°C로 보고되었다[22,25]. 본 연구에 사용된 PGM 공중합체의 단량체 합성 비율이 GMA : MMA = 7 : 3임을 고려하였을 때, PGM 공중합체가 PGMA와 더 가까운 값의 T_g 를 갖는 것은 납득할 만하다. DAAB의 함량에 증가함에 따라 멤브레인의 T_g 가 77.8°C까지 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이로부터 멤브레인 내 가교 반응이 발생하였음을 간접적으로 확인할 수 있다.

PGM/DAAB 가교 멤브레인의 열적 안정성을 TGA 분석을 통해 확인하였다(Fig. 5). 순수 PGM 멤브레인의 경우, 약 250°C에서 10% 무게 손실을 의미하는 열 분해 온도(T_d , 10%)를 나타내었다. 반면, PGM/DAAB 멤브레인의 경우 T_d 가 300°C 이상으로 눈에 띄게 증가하였으며, 이는 멤브레인의 가교 구조를 증명하는 또 다른 근거가 된다. 추가적으로, PGM/DAAB 멤브레인은 순수 PGM 멤브레인과 달리 약 440°C 부근에서 second de-

Table 1. Pure Gas Separation Performance of PGM/DAAB Cross-Linked Membranes

DAAB loading (wt%)	P_{N_2} (barrer)	$P_{C_3H_6}$ (barrer)	(N_2/C_3H_6)
0	0.12	0.0037	32.4
1	0.562	0.203	2.8
3	0.247	0.124	2.0
5		N/A	

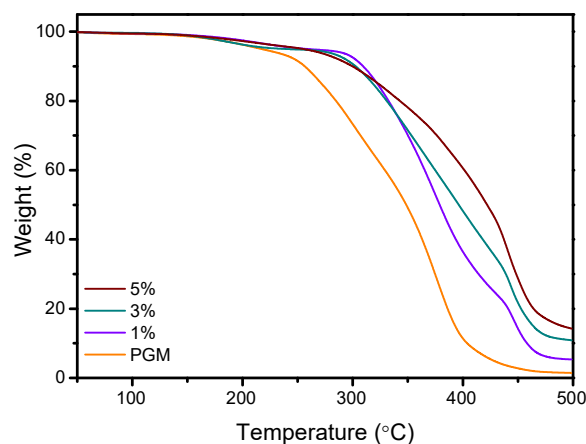


Fig. 5. TGA curves of neat PGM and PGM/DAAB cross-linked membranes with different DAAB loadings.

gradation이 관찰되는데, 이는 가교된 고분자 사슬의 분해에 의해 발생하는 것으로 생각된다. DAAB 함량이 증가할수록 이 온도에서 샘플의 잔류량이 높으며, 500°C에서도 완전히 연소되지 않는다. 이로부터, 소량의 DAAB의 도입으로도 효과적으로 PGM 멤브레인의 열적 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

DAAB 함량에 따른 PGM/DAAB 멤브레인의 N_2/C_3H_6 기체 분리 성능을 Table 1에 나타내었다. DAAB 함량이 5 wt%인 경우에는, 고분자의 유연성이 낮아 측정 중간에 멤브레인이 깨지는 현상이 발생하여 기체 분리 성능을 얻을 수 없었다. 순수 PGM 멤브레인의 경우, N_2 투과도는 0.12 barrer, N_2/C_3H_6 선택도는 32.4를 나타내었다. Table 2에 N_2 와 C_3H_6 의 분자 크기(kinetic diameter)와 임계온도(critical temperature)를 나타내었다[26,27]. C_3H_6 는 N_2 에 비해 훨씬 높은 임계 온도를 갖기 때문에 고분자에 대한 용해도가 높다. 일반적으로 고무상 고분자(rubbery polymer)의 경우 C_3H_6 와 같은 응축성 기체에 대한 용해 선택성(solubility selectivity)이

Table 2. Kinetic Diameter and Critical Temperature of Gases Studied in This Work

	N ₂	C ₃ H ₆
Kinetic diameter (Å)	3.64	4.50
Critical temperature (K)	126.2	365.2

비응축성 기체에 비해 높은 것으로 알려져 있으며, 따라서 1보다 큰 C₃H₆/N₂ 선택도를 나타내는 것으로 보고되었다[28]. 그러나 PGM과 같은 유리상 고분자(glassy polymer)의 경우, 멤브레인의 선택도는 용해 선택도보다 확산 선택도(diffusivity selectivity)에 더욱 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[29]. Table 2에 나타나 있듯이, N₂와 C₃H₆의 kinetic diameter는 각각 3.64와 4.50 Å으로 큰 차이를 보이며, N₂가 더 작은 분자 크기를 갖고 있기 때문에 고분자 사슬 사이를 더 빠르게 투과할 수 있다. 따라서 PGM 멤브레인의 높은 N₂/C₃H₆ 선택도는 기체 분자 크기 차이에 의한 높은 확산 선택도에 의한 것으로 판단된다. 그러나 PGM에 1 wt%의 DAAB를 도입하여 가교 멤브레인을 제조하였을 때, N₂의 투과도는 약 4.7배 증가한 반면, N₂/C₃H₆ 선택도는 크게 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 소량의 가교제가 도입되었을 때 PGM 고분자의 사슬 사이에서 spacer의 역할을 하여 고분자의 자유 부피(free volume)를 향상시키기 때문인 것으로 보인다. 특히, 자유 부피 증가에 의한 확산도의 증가는 크기가 큰 기체 분자에 대해서 더욱 두드러진다[30,31]. 따라서 DAAB 도입에 따른 투과도 증가 폭이 N₂에 비해 C₃H₆가 훨씬 크기 때문에 N₂/C₃H₆ 선택도가 감소하는 것으로 보인다. 반면, DAAB의 함량이 3 wt%로 증가하였을 때는 PGM/DAAB 가교 멤브레인의 투과도와 선택도가 동시에 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 DAAB 함량의 증가에 따라 멤브레인의 가교도가 증가하여 멤브레인의 자유 부피와 사슬의 유동성이 크게 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 이때, 멤브레인의 자유 부피가 감소함에도 N₂/C₃H₆ 선택도가 떨어지는 이유는, DAAB의 azo 그룹과 C₃H₆의 정전기적 상호작용에 의해 C₃H₆의 용해도가 선택적으로 증가하기 때문인 것으로 예상할 수 있다[32].

4. 결 론

본 연구에서는 GMA와 MMA를 자유-라디칼 반응을

통해 중합하여 가지형 공중합체 PGMA-co-PMMA (PGM)을 제조하고 이를 N₂/C₃H₆ 분리막에 적용하였다. 유리상 고분자인 PGM 기반의 멤브레인은 기존에 보고된 고무상 고분자 기반의 멤브레인과 다르게 C₃H₆에 비해 N₂를 더 빠르게 투과시키는 결과를 나타내었다. 순수 PGM 멤브레인의 경우, 0.12 barrer의 N₂ 투과도와, 32.4의 높은 N₂/C₃H₆ 선택도를 보고하였다. PGM 고분자에 azo 그룹과 아민 그룹을 포함하는 DAAB를 가교제로 도입하고, 멤브레인의 물성과 기체 분리 성능의 변화를 확인하였다. PGM과 DAAB는 상온에서 에폭사이드-아민 반응을 통해 쉽게 가교되며, solution casting 방법을 통해 별도의 열처리 없이 균일한 가교 멤브레인을 형성하였다. 가교된 멤브레인의 구조를 FT-IR, DSC, TGA 분석을 통해 확인하였다. 특히, DSC와 TGA 분석을 통해서 멤브레인이 성공적으로 가교되었음을 확인할 수 있었으며, 멤브레인의 열적 안정성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 기체 분리 성능의 경우, 1 wt%의 DAAB가 도입되었을 때는 N₂ 투과도가 약 4.7배 증가하였다가 DAAB 함량이 3 wt%로 증가함에 따라 다시 감소하는 결과를 나타내었다. DAAB의 도입에 따라 N₂/C₃H₆ 선택도는 크게 감소하였는데, 이는 가교 구조에 의해 N₂/C₃H₆ 확산 선택도가 감소하고 DAAB의 azo 그룹에 의해 C₃H₆의 용해도가 선택적으로 증가하였기 때문인 것으로 판단하였다. 그럼에도 불구하고, PGM/DAAB 가교 멤브레인은 여전히 1보다 큰 N₂/C₃H₆ 선택도를 나타내었다. 본 연구 결과를 통해 유리상 고분자 기반의 멤브레인에서의 N₂와 C₃H₆ 기체 투과 특성을 파악하였으며, 가교를 통해 멤브레인의 열적 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, azo 그룹을 포함하는 DAAB와 C₃H₆ 사이의 선택적 상호작용이 일부 존재함을 확인하였으며, 이는 우리의 후속 연구에서 프로필렌 선택적인 멤브레인 개발에 응용될 수 있을 것이다.

Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) of South Korea funded by the Ministry of Science and ICT, Republic of Korea (NRF-2017R1D1A1B06028030).

Reference

1. M. Kim and S. W. Kang, "Fabrication of poly(ethylene oxide)/Ag nanoparticles p-benzoquinone composite membrane using AgNO₃ precursor for olefin/paraffin separation", *Membr. J.*, **28**, 260 (2018).
2. K. Eum, C. Ma, A. Rownaghi, C. W. Jones, and S. Nair, "ZIF-8 membranes via interfacial microfluidic processing in polymeric hollow fibers: Efficient propylene separation at elevated pressures", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 25337 (2016).
3. I. G. Giannakopoulos and V. Nikolakis, "Recovery of hydrocarbons from mixtures containing C₃H₆, C₃H₈ and N₂ using NaX membranes", *J. Membr. Sci.*, **305**, 332 (2007).
4. J. W. Oh, K. Y. Cho, M.-Y. Kan, H. J. Yu, D.-Y. Kang, and J. S. Lee, "High-flux mixed matrix membranes containing bimetallic zeolitic imidazole framework-8 for C₃H₆/C₃H₈ separation", *J. Membr. Sci.*, **596**, 117735 (2020).
5. J. Kim and M. R. Othman, "Research trend on ZIF-8 membranes for propylene separation", *Membr. J.*, **29**, 67 (2019).
6. C. H. Park, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Propylene/nitrogen separation membranes based on amphiphilic copolymer grafted from poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *Membr. J.*, **29**, 88 (2019).
7. W. S. Chi, J. H. Lee, M. S. Park, and J. H. Kim, "Recent research trends of mixed matrix membranes for CO₂ separation Won Seok", *Membr. J.*, **25**, 373 (2015).
8. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A. A. Alomair, A. Pérez, and M. S. Rana, "Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review", *Sep. Purif. Technol.*, **188**, 431 (2017).
9. 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. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 273 (2000).
10. Y. Shi, C. M. Burns, and X. Feng, "Poly(dimethylsiloxane) thin film composite membranes for propylene separation from nitrogen", *J. Membr. Sci.*, **282**, 115 (2006).
11. L. Liu, A. Chakma, and X. Feng, "Propylene separation from nitrogen by poly(ether block amide) composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **279**, 645 (2006).
12. S.-J. Kim, P. S. Lee, J.-S. Chang, S.-E. Nam, and Y.-I. Park, "Preparation of carbon molecular sieve membranes on low-cost alumina hollow fibers for use in C₃H₆/C₃H₈ separation", *Sep. Purif. Technol.*, **194**, 443 (2018).
13. J. H. Shin, H. J. Yu, J. Park, A. S. Lee, S. S. Hwang, S.-J. Kim, S. Park, K. Y. Cho, W. Won, and J. S. Lee, "Fluorine-containing polyimide/poly-silsesquioxane carbon molecular sieve membranes and techno-economic evaluation thereof for C₃H₆/C₃H₈ separation", *J. Membr. Sci.*, **598**, 117660 (2020).
14. M. Sakai, Y. Sasaki, T. Tomono, M. Seshimo, and M. Matsukata, "Olefin selective Ag-exchanged X-type zeolite membrane for propylene/propane and ethylene/ethane separation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 4145 (2019).
15. L. Yu, M. Grahn, P. Ye, and J. Hedlund, "Ultra-thin MFI membranes for olefin/nitrogen separation", *J. Membr. Sci.*, **524**, 428 (2017).
16. H. T. Kwon and H.-K. Jeong, "In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10763 (2013).
17. S. A. Stern, V. M. Shah, and B. J. Hardy, "Structure-permeability relationships in silicone polymers", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1263 (1987).
18. A. Ghadimi, M. Sadrzadeh, K. Shahidi, and T. Mohammadi, "Ternary gas permeation through a synthesized PDMS membrane: Experimental and modeling", *J. Membr. Sci.*, **344**, 225 (2009).
19. L. Deng, Y. Xue, J. Yan, C. H. Lau, B. Cao, and P. Li, "Oxidative crosslinking of copolyimides at

- sub- T_g temperatures to enhance resistance against CO₂-induced plasticization”, *J. Membr. Sci.*, **583**, 40 (2019).
20. V. D. Deepak, J. Rajan, and S. K. Asha, “Hydrogen bonding and rate enhancement in the photoinduced polymerization of telechelic urethane methacrylates based on a cycloaliphatic system: Tricyclodecane dimethanol”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4384 (2006).
 21. H. Molavi, A. Shojaei, and S. A. Mousavi, “Improving mixed-matrix membrane performance via PMMA grafting from functionalized NH₂-UiO-66”, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2775 (2018).
 22. N. U. Kim, B. J. Park, Y. Choi, K. B. Lee, and J. H. Kim, “High-performance self-cross-linked PGP-POEM comb copolymer membranes for CO₂ capture”, *Macromolecules*, **50**, 8938 (2017).
 23. A. Georgiev, D. Dimov, E. Spassova, J. Assa, and G. Danev, “Investigation of solid state imidization reactions of the vapour deposited azo-polyimide thin films by FTIR spectroscopy”, *J. Mol. Struct.*, **1074**, 100 (2014).
 24. P. Ottiger, C. Pfaffen, R. Leist, S. Leutwyler, R. A. Bachorz, and W. Klopffer, “Strong N-H... π hydrogen bonding in amide-benzene interactions”, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 2937 (2009).
 25. Z. Li, J. Jiang, G. Lei, and D. Gao, “Gel polymer electrolyte prepared by *in situ* polymerization of MMA monomers in room temperature ionic liquid”, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 604 (2006).
 26. Y. Lv, J. Tian, and H. Jiang, “Three-parameter correlation for the temperature dependent thermal conductivity of saturated liquids”, *Fluid Phase Equilib.*, **514**, 112563 (2020).
 27. Y. Liu, B. Zhang, D. Liu, P. Sheng, and Z. Lai, “Fabrication and molecular transport studies of highly c-Oriented AFI membranes”, *J. Membr. Sci.*, **528**, 46 (2017).
 28. N. Kawachale, A. Kumar, and D. M. Kirpalani, “Numerical investigation of hydrocarbon enrichment of process gas mixtures by permeation through polymeric membranes”, *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 58 (2008).
 29. L. M. Robeson, Z. P. Smith, B. D. Freeman, and D. R. Paul, “Contributions of diffusion and solubility selectivity to the upper bound analysis for glassy gas separation membranes”, *J. Membr. Sci.*, **453**, 71 (2014).
 30. N. U. Kim, B. J. Park, M. S. Park, J. T. Park, and J. H. Kim, “Semi-interpenetrating polymer network membranes based on a self-crosslinkable comb copolymer for CO₂ capture”, *Chem. Eng. J.*, **360**, 1468 (2019).
 31. W. Yave, A. Car, S. S. Funari, S. P. Nunes, and K.-V. Peinemann, “CO₂-philic polymer membrane with extremely high separation performance”, *Macromolecules*, **43**, 326 (2010).
 32. S.-Y. Kim, T.-U. Yoon, J. H. Kang, A.-R. Kim, T.-H. Kim, S.-I. Kim, W. Park, K. C. Kim, and Y.-S. Bae, “Observation of olefin/paraffin selectivity in Azo compound and its application into a metal-organic framework”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27521 (2018).