

PEBAX[®]/fumed silica 하이브리드 분리막을 통한 CO₂와 CH₄의 기체투과특성

김 현 준[†]

경기대학교 화학공학과

(2022년 2월 4일 접수, 2022년 2월 20일 수정, 2022년 2월 23일 채택)

Gas Permeation Properties of CO₂ and CH₄ for PEBAX[®]/Fumed Silica Hybrid Membranes

Hyunjoon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

(Received February 4, 2022, Revised February 20, 2022, Accepted February 23, 2022)

요약: 본 연구에서는 순수 PEBAX[®] 분리막의 투과특성을 향상시키기 위해 개질된 fumed silica 나노입자를 혼합한 MMMs (mixed matrix membranes) 타입의 PEBAX[®]/fumed silica 하이브리드 분리막을 제조하고, 이산화탄소와 메탄의 투과 특성을 측정하였다. PEBAX[®]-1657/TS-530 하이브리드 소재의 경우, FT-IR과 XRD 분석을 통해 PEBAX[®] 고분자에 무기입자가 비교적 잘 분산되었음을 확인하였다. 기체투과특성 측정 결과 TS-530을 10 wt% 혼합한 분리막의 경우, 순수 PEBAX[®] 분리막과 비교하여 투과도 계수는 약간 감소하나 이상분리인자는 약간 증가하였다. 이는 비투과성 silica 입자의 도입에 따라 기체 확산 경로가 줄어들고, 경로의 비틀림이 증가하기 때문으로 볼 수 있다. TS-530 함량이 증가함에 따라서는 투과도 계수와 이상분리인자 간에 전형적인 trade-off 경향을 보였다. 이는 TS-530 함량이 증가함에 따라 결정성이 감소하고, 고분자 사슬 간 충전 억제에 따라 자유부피가 증가하기 때문으로 볼 수 있다. 또한 무기입자 함량 증가에 나노간극의 형성 가능성이 높아지고, 이에 따라 기체 확산도가 커지기 때문으로 판단된다.

Abstract: The objective of this work was to investigate the gas permeation properties of CO₂ and CH₄ for PEBAX[®]/TS-530 hybrid membranes and compare with pure PEBAX[®]-1657 membrane. With FTIR and XRD it was possible to confirm that TS-530 was dispersed well in PEBAX[®] matrix. Compared with pure PEBAX[®] membrane, ideal separation factor for PEBAX[®]/TS-530 (10 wt%) hybrid membrane was enhanced a little. As the amount of TS-530 was increased, the gas permeability coefficients of both CO₂ and CH₄ were increased, while the ideal separation factor was decreased. This results were explained by the reduction of crystallinity of polyamide block and interchain distance caused by introduction of inorganic nanoparticles. And fumed silica might tend to agglomerate, resulting in forming nonselective nanogaps in the hybrid materials, thus the diffusivity would be enhanced at the expense of diffusivity selectivity.

Keywords: PEBAX, TS-530, silica, gas permeation, membrane

1. 서 론

유/무기 하이브리드 소재는 유기고분자의 유연성 및 가공성과 무기물이 가지는 우수한 열적, 기계적 특성을 결합할 수 있다는 장점이 있으므로 다양한 분야로의 연구가 진행되어 왔다. 유/무기 하이브리드 소재는 각 성분의 결합 종류와 제조방법에 따라 크게 Class I과

Class II 타입으로 나눌 수 있다[1,2]. Class I은 무기물이 유기물 네트워크에 분산된 형태로서 alkoxide 가수분해물, 또는 무기입자를 고분자와 섞어서 제조하는 방법이다. 유·무기 구성물 사이의 결합은 공유결합이 아닌 수소결합이나 이온결합과 같은 2차 결합에 의해 이루어진다. Class I 타입의 하이브리드 소재를 제조하는 데는 polycarbonate, polymethylmethacrylate, poly(vinyl alcohol), poly(vinyl acetate), polyoxazoline 등과 같은

[†]Corresponding author(e-mail: hjkim68@kgu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-9391-2644>)

고분자가 주로 사용되어왔다. 유·무기 구성물 사이에 요구되는 결합력에 따라 고분자의 종류가 제한적이고 유기물을 고르게 분산시키는 데 어려움이 있으나, 제조 방법이 비교적 용이하다. 그리고 비다공성 SiO₂와 TiO₂, 다공성 제올라이트, metal organic frameworks, 탄소나노튜브 등 다양한 무기입자를 분산시켜 제조할 수 있다 [3]. 반면 Class II의 하이브리드 소재는 공유결합에 의해 유·무기 구성물질들이 결합되어 있으며, 유기 그룹의 길이, 강도, 치환의 형태, 그리고 작용기를 다양하게 할 수 있으므로, 다공성, 내열성, 광학적 특성, 소수성, 그리고 절연성 등의 물성 조절이 쉽다는 장점이 있다. 또한 각각의 유기와 무기재료를 분자 수준에서 분산시킬 수 있다.

유무기 하이브리드 소재를 분리막 소재로 활용할 경우, 막분리 공정에서 요구하는 내열성, 내화학적, 그리고 친수성 등의 여러 화학적·물리적 특성들을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 구성성분 또는 치환기에 의해 사슬의 운동성, 자유부피, 사슬 간의 상호작용 등을 조절하여 확산도와 용해도를 조절함으로써 투과도와 투과 선택도 간의 상반된 경향을 해결할 수 있다고 알려져 있다[4-6]. Class I 계열의 유/무기 하이브리드 분리막 소재 연구의 대표적인 예로서는 최근 많이 연구되는 고분자/무기입자 mixed-matrix membranes (MMMs)를 들 수 있으며[7-10], Class II 계열은 sol-gel법이 상온에서 반응이 가능하고 물질의 조성 변화가 쉬워 원하는 물성을 비교적 쉽게 얻을 수 있다는 장점으로 그 합성 방법으로 널리 이용되고 있다[11,12].

Poly(ether-block-amide) (PEBAX®)는 열가소성 탄성체로서 hard-rigid polyamide segment와 soft-flexible polyether segment로 구성되어 있다. PEBAX®는 amide block의 우수한 기계적 특성과 ether block의 유연성을 동시에 구현할 수 있다는 장점으로 전기분야, 자동차분야, 정밀부품, 스포츠용품 등에 최근 사용이 활발한 소재이다[13-15]. PEBAX®를 분리막 소재로 이용할 경우, PEBAX®의 hard amide block은 우수한 기계적 특성과 선택도를, 그리고 soft ether block은 높은 투과도를 제공할 수 있으며, 특히 ether group이 이산화탄소의 투과도를 촉진시킨다는 선행 연구 결과는 주목할 만하다 [14,16,17]. 이들 연구 결과에 의하면 PEBAX® 분리막은 ether segment와 극성 기체 간의 친화도에 기인하여 기체 투과도는 기존의 고분자에 비해 향상되지만, 선택도가 낮다는 단점을 가지고 있다. 다시 말해 amide seg-

ment의 사슬 간 운동 억제 효과보다는 ether segment에 의한 사슬 간 운동성과 자유부피 상승효과가 더 크기 때문에 보고하였다. PEBAX®의 낮은 선택도 문제를 해결하기 위해 Sridhar 등[13]은 PEBAX®와 TDI (2,4-toluene diisocyanate)를 가교시켜 사슬 간 운동성을 감소시킴으로써 기존 PEBAX®에 비해 기체 투과도가 10~40% 정도 감소하나, 선택도는 약 2배 향상되었다고 보고하였다. Kim과 Hong[18]은 PEBAX®에 chitosan을 혼합한 분리막을 제조하고 온도와 PEBAX® 함량에 따른 이산화탄소와 질소의 기체 투과특성 변화를 연구하였다.

Class I 유무기 하이브리드 분리막 연구와 관련하여 Yoon과 Hong[8]은 PEBAX®에 ZIF-7 (zeolite imidazolate framework-7)을 함량별로 첨가하여 제조한 하이브리드막에 대한 기체 투과특성을 연구하였으며, Murai 등 [19]과 Azizi와 Hojatti[20]도 PEBAX®/zeolite 하이브리드막 연구를 수행한 바 있다. Kim 등[17]은 sol-gel 축합반응을 거쳐 제조한 Class II 계열의 PEBAX®/silica 하이브리드 분리막의 이산화탄소와 질소 투과 연구에서 silica의 첨가로 인한 비틀림(tortuosity) 증가, 사슬 운동성 감소, 그리고 용해도 계수의 증가로 인해 85°C에서 우수한 이산화탄소 투과도와 선택도를 보였다. Kim[2] 또한 Class II 계열의 PEBAX®/TEOS (tetraethoxysilane) 하이브리드 분리막을 통한 메탄과 이산화탄소의 기체 투과특성 연구에서 silica domain에 의한 결정성 감소와 이산화탄소와 silanol group의 친화도 증가에 따라 이산화탄소의 투과도가 증가한다고 보고하였다. Lee와 Kim [21]은 PEBAX®/GPTMS [(3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane] 하이브리드 분리막의 기체 투과특성 연구에서 GPTMS가 가수분해되어 생성된 silanol이 고분자 사슬에 침투되어 축합반응을 거치며 사슬 간의 결합이 커지고 사슬의 운동성을 감소시켜 메탄의 투과도가 순수 PEBAX® 분리막에 비해 감소하고 이에 따라 이산화탄소와의 선택도는 증가한다고 보고하였다. Fig. 1에 PEBAX® 기반의 Class I과 Class II 계열의 유무기 하이브리드 소재의 개략적인 구조를 도식화하였다.

본 연구에서는 PEBAX®의 기체투과 선택성을 향상시키기 위해 silica 나노입자를 첨가하여 제조한 Class I 계열의 하이브리드 분리막을 통한 이산화탄소와 메탄의 투과특성을 측정하고, 이를 순수 PEBAX®만을 사용하여 제조한 분리막의 결과와 비교하여 무기 전구체의 도입이 기체투과특성에 미치는 영향을 조사하였다.

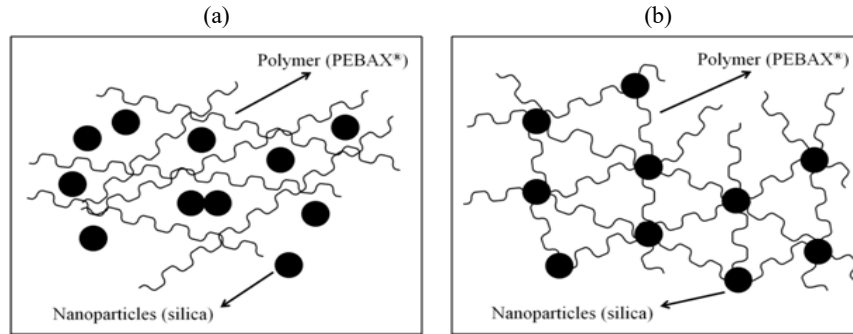
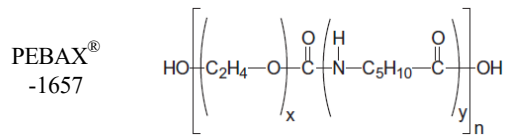


Fig. 1. Illustration of different types of PEBAX[®]/silica hybrid membranes[1,2] (a) Class I: Polymer and inorganic phases connected by secondary bonds and (b) Class II: Polymer and inorganic phases connected by covalent bonds.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Poly(ether-block-amide) (PEBAX[®]) [Atochem Inc.]는 ether block과 amide block의 비에 따라 여러 가지 종류가 있으며, 본 연구에서 사용한 PEBAX[®]-1657은 지방족 포화 polyamide segment(nylon-6, PA6)와 무정형 poly-ether segment (poly ethylene oxide, PEO)가 80:20의 비율로 구성되어 있으며, 그 구조는 아래에 나타내었다.



x : Poly(ethylene oxide) (PEO)

y : Poly[imino(1-oxohexamethylene)]
(polyamide6, PA6)

무기입자로 사용한 silica 나노입자는 silica 파우더[평균입자크기 : 7, 10~20, 200~300 nm, Sigma Co.]와 CAB-O-SIL[®] TS-530 fumed silica [평균입자크기 : 12 nm, Cabot Co.]를 사용하였다. 용매로 사용된 에탄올 [Duksan pure chemical Co.]은 정제과정 없이 그대로 사용하였으며, 분리막의 지지체로는 다공성 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 필터[Millipore Co.]를 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

Class I 타입의 PEBAX[®]/silica 하이브리드 분리막을 제조하기 위해 먼저 3 wt%의 PEBAX[®]-1657 고분자를 70 wt%의 에탄올과 30 wt%의 증류수의 혼합용매에 80°C에서 리플릭스하고 균질기를 이용해 10,000 rpm의

속도로 2시간 동안 격렬하게 교반한 후 silica 나노입자를 첨가하였다. 하이브리드 용액을 빠르게 교반한 후 초음파 분산기[VCX-500, Sonics Co.]를 이용하여 분산시켜 얻은 혼합용액을 Teflon 코팅된 판 위에서 PVDF 지지체(Ø90 mm)에 캐스팅하고, 30°C 진공오븐과 대기 중에서 각각 48시간 건조하여 분리막을 제조하였다.

2.3. 특성 분석

FT-IR 스펙트럼은 FT-IR spectra [Alpha, BRUKER Co.]를 이용하여 400~4,000 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다. 모든 샘플은 PVDF 지지체를 제거한 코팅층만을 분석하였다. PEBAX[®] 고분자 사슬의 silica 나노입자 층으로의 삽입으로 인한 결정성 영역의 변화를 High Resolution X-Ray Diffractometer (XRD) [Ultima III, Rigaku Japan Co.]를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 상온에서 튜브전압 40 kV, 전류 150 mA, 2θ 2~50°까지 5 °/min의 속도로 이동시키면서 회절패턴을 조사하였다. 그리고 주사전자현미경(SEM) [S-4800, Hitachi Co.]을 이용하여 PEBAX[®]/silica 하이브리드 분리막 표면의 모폴로지를 관찰하였다.

기체 투과특성은 30°C, 1 atm에서 constant volume-variable pressure method를 이용하여 이산화탄소와 메탄의 정상상태 투과도 계수(permeability coefficient)를 측정하였다[2]. 제조된 분리막을 투과셀에 장착하고, 셀의 양쪽을 진공펌프를 이용하여 진공상태로 만들어준다. 상층부로 기체가 주입되고 기체가 막을 투과함에 따라 하층부의 압력이 서서히 증가하게 되는데 이 증가 속도로부터 기체 투과도 계수를 계산하였다. 투과도 장치는 Fig. 2에 도식화하였다.

기체 투과도 계수는 시간에 따른 압력증가율이 일정

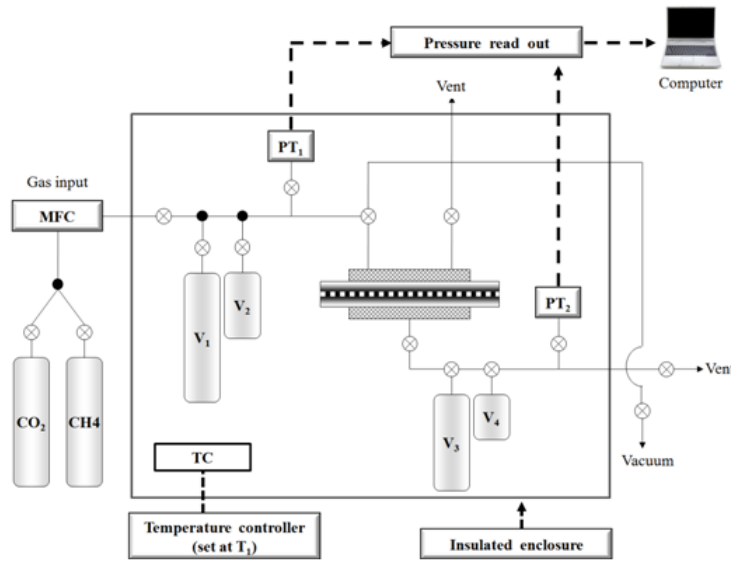


Fig. 2. The schematic diagram of gas permeation apparatus[2].

하게 되는 정상상태에 도달한 후 시간-압력 곡선의 기울기로부터 아래의 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$P = \frac{22,414}{RT} \frac{V}{A \cdot p_1} \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (1)$$

여기서 $V[\text{cm}^3]$ 는 하측부 부피이고, $A[\text{cm}^2]$ 는 분리막의 투과면적, $p_1[\text{cmHg}]$ 은 상측부 압력이며, $T[\text{K}]$ 는 온도, R 은 기체상수, 그리고 $\Delta p/\Delta t$ 는 하측부의 압력변화 속도를 나타낸다. 투과도 측정 장치는 30°C 로 유지하였다. 투과도 계수, P 는 GPU단위를 사용했으며 1 GPU는 $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 이다. 이상분리인자(ideal separation factor)는 순수기체 투과도 계수의 비로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

적절한 분리막 제조 방법을 찾기 위해 딥코팅, 스핀코팅, 그리고 캐스팅으로 각각 PVDF 지지체 위에 순수 PEBAX[®] 용액을 코팅한 결과, 딥코팅과 스핀코팅의 경우 기체 선택성을 위한 충분한 활성층(active selective layer) 두께의 분리막을 얻을 수 없었다. 그리고 지름이 45 mm인 PVDF 지지체 위에 캐스팅할 경우, 캐스팅이 더 쉽고 경제적인 이점이 있으나, Teflon 판과 지체의 장력 차이 등에 의해 발생하는 분리막 가장자리의 균열

때문에 본 연구에 사용한 투과셀에 적합한 크기의 분리막을 일관성 있게 얻기 어려웠다. 따라서 $\varnothing 90 \text{ mm}$ PVDF 지지체에 캐스팅한 후 투과셀의 지름에 맞춰 잘라 투과셀에 장착하였다.

순수 PEBAX[®] 용액에 평균 입자크기가 7, 10~20, 200~300 nm으로 각기 다른 silica 나노입자를 함량비를 변화시키며 첨가하여 막을 제조한 결과, 모든 분리막에서 응집과 상분리 현상이 발생하였다. 입자크기가 적은 7 nm 나노입자의 경우에는 이러한 현상이 적었으나 건조하는 과정에서 막 표면이 캐스팅한 방향으로 말리거나 일부 부서짐을 확인하였다. 이는 Mascia 등[22]의 연구 결과와 마찬가지로 silica 나노입자와 고분자 간의 상호작용 및 분산의 문제점 때문으로 판단되며, 따라서 이를 해결하기 위해 silica 표면이 hexamethyldisilazane으로 개질된 TS-530 fumed silica 나노입자를 사용하여 하이브리드 분리막을 제조하였다.

PEBAX[®]/TS-530 하이브리드 분리막 표면의 모폴로지를 SEM을 이용해 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. TS-530 silica 나노입자의 함량이 10 wt% 일 때 비교적 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있었다. TS-530의 첨가량이 증가할수록 서로 응집되는 현상이 증가하였으나, 표면이 개질되지 않은 silica 나노입자를 적용한 경우와는 달리 TS-530 함량이 큰 분리막의 경우에도 건조 후 형태는 균일한 표면층을 얻었다. 유기적으로 개질된 나노입자를 고분자 사슬에 도입 시 계면활성제

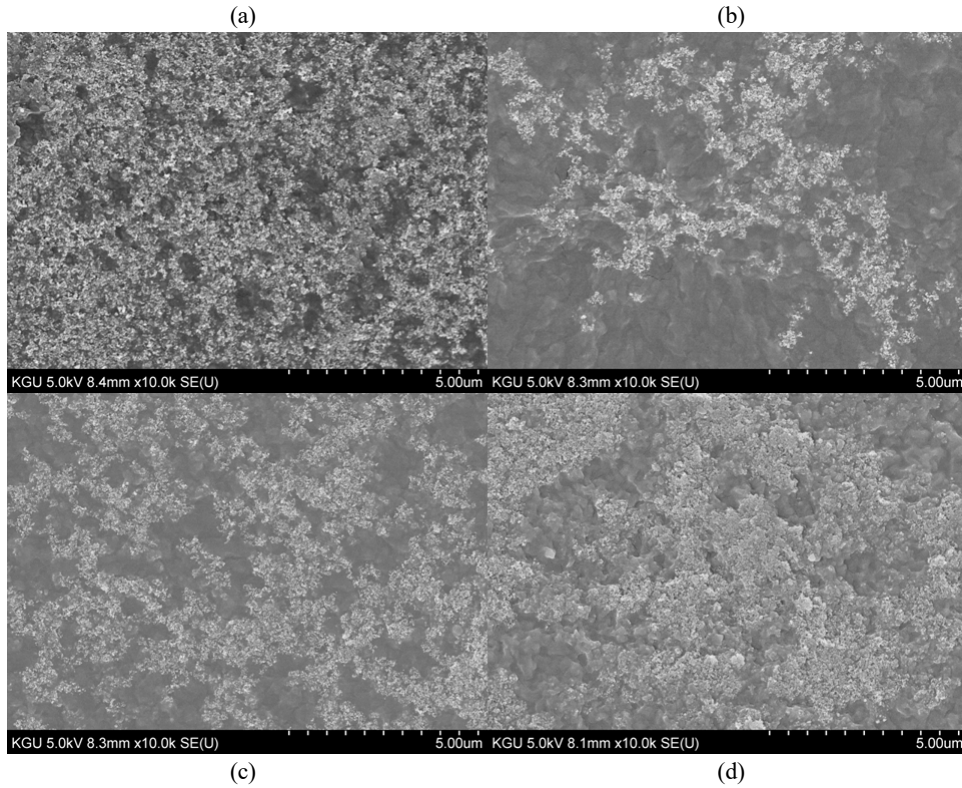


Fig. 3. SEM photographs of skin layer of PEBAX[®]/TS-530 hybrid membranes (a) 10 wt% of TS-530 (b) 20 wt% of TS-530 (c) 30 wt% of TS-530 (d) 40 wt% of TS-530.

를 첨가해야 안정제 역할을 하여 입자 간 충돌을 피해 입자크기가 커지는 것을 방지한다는 연구결과가 보고된 바 있으나[23], 본 연구에서는 계면활성제는 사용하지 않았다.

순수 PEBAX[®] 분리막과 PEBAX[®]/TS-530 하이브리드 분리막의 FT-IR spectra를 Fig. 4에 나타내었다. silica 나노입자 첨가에도 피크 패턴은 거의 유사하고, 일부 피크의 강도 및 위치의 변화만 있을 수 있다. 이는 다른 PEBAX[®] 기반 하이브리드 소재의 FT-IR spectra 결과와도 유사하다[24]. 본 연구의 샘플에서 PEBAX[®]의 특성피크인 O-C=O와 -C-O-C- 신축진동 피크가 각각 1,730 cm⁻¹과 1,100 cm⁻¹ 부근에서 나타나고, H-N-C=O와 N-H 그룹의 피크가 각각 1,641 cm⁻¹과 3,290 cm⁻¹ 부근에서 보였다. 그리고 TS-530 첨가 후 그 함량에 따라 1,020~1,080cm⁻¹과 780~800cm⁻¹에서 발생하는 피크는 Si-O-Si에 해당한다.

순수 PEBAX[®] 분리막과 PEBAX[®]/TS-530 하이브리드 분리막의 X선 회절 피크를 Fig. 5에 나타내었다. PEBAX[®]는 결정성 영역과 비결정성 영역이 공존하는 부분 결정

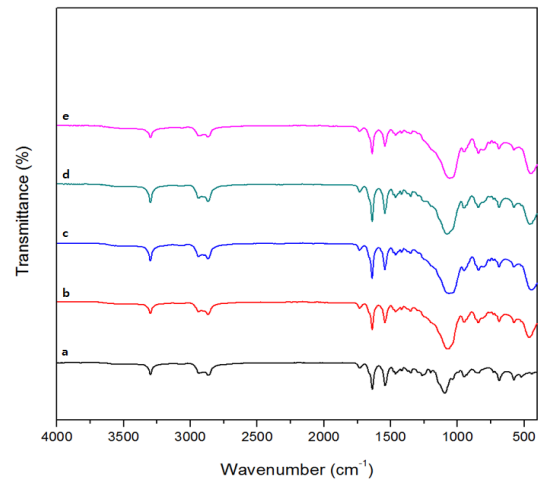


Fig.4. FT-IR spectra of pure PEBAX[®] and PEBAX[®]/TS-530 hybrid membranes (a) pure PEBAX[®] (b) 10 wt% of TS-530 (c) 20 wt% of TS-530 (d) 30 wt% of TS-530 (e) 40 wt% of TS-530.

성 고분자로서, 2 θ = 20°와 24° 부근에서 결정성 영역에 해당하는 피크가 나타나며, PEBAX[®]에 TS-530의

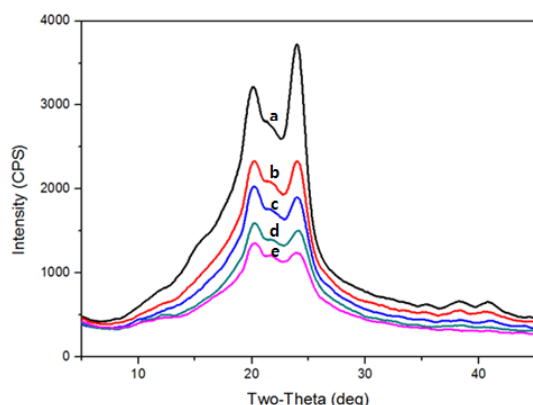


Fig. 5. XRD patterns of pure PEBAX[®] and PEBAX[®]/TS-530 hybrid membranes (a) pure PEBAX[®] (b) 10 wt% of TS-530 (c) 20 wt% of TS-530 (d) 30 wt% of TS-530 (e) 40 wt% of TS-530.

첨가 비율이 높아질수록 피크의 강도가 약해지는 것을 볼 수 있다. 이는 첨가된 TS-530 나노입자가 PEBAX[®] amide block의 수소결합을 방해하여 결정성이 감소하기 때문으로 판단된다. Hu 등[25]도 poly(amide-imide)/TiO₂ 나노복합막 연구에서 고분자 사슬에 무기 성분이 도입될 경우 결정성이 감소한다고 보고된 바 있으며, PEBAX[®] 기반의 다른 하이브리드 연구 결과와도 유사하다[26-28].

순수 기체의 투과도 측정 실험을 통해 계산된 PEBAX[®]-1657과 무기입자인 TS-530의 class I 타입 하이브리드 분리막을 통한 이산화탄소와 메탄의 투과도 계수와 이상분리인자 결과를 Table 1에 나타내었다.

순수 PEBAX[®] 분리막의 이산화탄소와 메탄의 투과도 계수는 각각 4.7과 0.3 GPU. 그리고 이상분리인자는 15.2로서 기존의 연구 결과[2]와 유사한 값을 보였다. 여기에 TS-530을 10 wt% 혼합한 분리막의 경우,

순수 PEBAX[®] 분리막과 비교하여 투과도 계수는 약간 감소하고, 이상분리인자는 15.9로 약간 증가하였다. 이는 비투과성 silica 입자의 도입에 따라 기체 확산 경로가 줄어들고, 경로의 비틀림(tortuosity)이 증가하며, 또한 고분자 사슬의 운동성이 감소하기 때문으로 볼 수 있다. 그리고 무기입자 첨가에 따른 고분자 사슬의 팽윤현상 억제 효과가 silica 입자의 표면 개질로 인해 크지 않기 때문으로도 설명할 수 있다.

TS-530 함량이 증가함에 따라서는 두 기체의 투과도 계수가 증가하고, 이상분리인자는 감소하는 전형적인 trade-off 경향을 보임을 알 수 있다. 이는 XRD 결과에서와 볼 수 있듯이 TS-530 함량이 증가함에 따라 고분자 사슬 간의 수소결합 감소로 인한 PEBAX[®]의 결정성 감소와 고분자 사슬 간 충전(interchain packing) 억제에 따른 자유부피의 증가 때문으로 볼 수 있으며, 다른 연구에서도 유사한 경향성을 보인다[29-31]. 또한 무기입자 함량 증가에 따라 무기입자의 응집 경향이 증가하고 분산성이 떨어짐에 따라 나노간극의 형성 가능성이 커지고, 이에 따라 기체 확산도가 커지기 때문으로 판단된다. Cong 등[1]은 고분자와 무기입자의 나노복합막에 대한 기체 투과 연구에서 silica 표면과 고분자의 혼화성이 감소할수록 무기입자 주위에 나노간극이 형성되고 이에 따라 기체 투과도가 증가한다고 보고한 바 있으며, Wahab 등[32]도 silica 함량이 커질수록 입자 간 응집 현상에 따라 미세간극이 발생함에 따라 기체 선택성이 감소한다고 보고한 바 있다. 결국 이러한 투과도 증가 요인이 TS-530 첨가에 따른 확산 경로 감소 및 비틀림에 의한 투과도 감소 효과보다 크기 때문으로 해석될 수 있다. 또한 유/무기 하이브리드 분리막에서 silica와 극성기체 간의 친화도 증가에 따라 이산화탄소 투과도와 선택도가 모두 증가한다는 여러 연구 결과

Table 1. The Permeability Coefficients and Ideal Separation Factors of CO₂ and CH₄ for PEBAX[®]/TS-530 Hybrid Membranes

| Membranes | wt% of TS-530 | Permeability coefficient [GPU] ^a | | Ideal separation factor |
|-------------------------------|---------------|---|-----------------|----------------------------------|
| | | CO ₂ | CH ₄ | CO ₂ /CH ₄ |
| PEBAX [®] | - | 4.7 | 0.3 | 15.2 |
| | 10 | 4.5 | 0.28 | 15.9 |
| PEBAX [®] /TS-530 | 20 | 5.2 | 0.34 | 15.3 |
| | 30 | 5.9 | 0.45 | 13.1 |
| | 40 | 7.0 | 0.55 | 12.7 |

^a 10⁻⁶cm³(STP) / cm² · s · cmHg

[16,27]와 비교할 때, 본 연구에 사용된 TS-530은 표면 개질에 의해 일반 silica 입자에 비해 친수성이 감소하고, 따라서 이산화탄소와의 친화성에 의한 용해도 증가 효과가 크지 않기 때문으로 볼 수 있다.

4. 결 론

PEBAX[®]-1657을 기본물질로 하여 순수 PEBAX[®] 분리막과 무기입자로 silica와 TS-530을 혼합한 class I 타입의 유·무기 하이브리드 기체분리막을 제조하였다. 순수 PEBAX[®] 용액에 평균 입자크기가 7, 10~20, 200~300 nm으로 각기 다른 silica 나노입자를 함량비를 변화시키며 첨가하여 막을 제조한 결과, 모든 분리막에서 응집과 상분리 현상이 발생하였다. 이는 silica 나노입자와 고분자 간의 상호작용 및 분산의 문제점 때문으로 판단되며, 따라서 이를 해결하기 위해 silica 표면이 hexamethyldisilazane으로 개질된 TS-530 fumed silica 나노입자(평균 입자크기: 12 nm)를 사용하여 하이브리드 분리막을 제조하고, 이에 대한 이산화탄소와 메탄의 투과특성을 측정하였다.

PEBAX[®]/TS-530 하이브리드 소재의 경우, FT-IR과 XRD 분석을 통해 PEBAX[®] 고분자에 fumed silica 나노입자가 비교적 잘 분산되었음을 확인하였다. 기체투과특성 측정 결과 TS-530을 10 wt% 혼합한 분리막의 경우, 순수 PEBAX[®] 분리막과 비교하여 투과도 계수는 약간 감소하나 이상분리인자는 약간 증가하였다. 이는 비투과성 silica 입자의 도입에 따라 기체 확산 경로가 줄어들고, 경로의 비틀림(tortuosity)이 증가하며, 또한 고분자 사슬의 운동성이 감소하기 때문으로 볼 수 있다.

TS-530 함량이 증가함에 따라서는 투과도 계수가 증가하고 이상분리인자는 감소하는 전형적인 trade-off 경향을 보였다. 이는 XRD 결과에서와 볼 수 있듯이 TS-530 함량이 증가함에 따라 결정성이 감소하고, 고분자 사슬 간 충전 억제에 따라 자유부피가 증가하기 때문으로 볼 수 있다. 또한 무기입자 함량 증가에 따라 무기입자의 응집 경향이 증가하고 분산성이 떨어짐에 따라 발생하는 나노간극에 의해 기체 확산도가 커지기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 TS-530을 20 wt% 첨가한 하이브리드 분리막의 투과특성이 가장 우수한 결과를 보였다.

감 사

본 논문은 2021학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었습니다.

Reference

1. H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, and Y. Shen, "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 281 (2007).
2. H. Kim, "Gas permeation properties of carbon dioxide and methane for PEBAXTM/TEOS hybrid membranes", *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 460 (2011).
3. M. Isanejad, and T. Mohammadi, "Effect of amine modification on morphology and performance of poly(ether-block-amide)/fumed silica nanocomposite membranes for CO₂ and CH₄ separation", *Mat. Chem. Phys.*, **205**, 303 (2018).
4. D. Li and S. T. Hwang, "Gas separation by silicon based inorganic membrane at high temperature", *J. Membr. Sci.*, **66**, 119 (1992).
5. A. B. Shelekhin, E. J. Grosogogat, and S. T. Hwang, "Gas separation properties of a new polymer/inorganic composite membrane", *J. Membr. Sci.*, **66**, 129 (1992).
6. M. L. Sforca, I. V. P. Yoshida, and S. P. Nunes, "Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane", *J. Membr. Sci.*, **159**, 197 (1999).
7. T. Chung, L. Y. Jiang, Y. Lia, and S. Kulprathipanja, "Mixed matrix membranes(MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483 (2007).
8. S. S. Yoon and S. R. Hong, "Gas Permeation characteristics of membrane using poly(ether-block-amide)/ZIF-7", *Membr. J.*, **31**, 3, 200 (2021).
9. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K. Peinemann, "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **307**,

- 88-95 (2008).
10. P. Bernardo, J. C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izak, V. Jarmarova, M. Kacrkova, and G. Clarizia, "Gas transport properties of Pebax[®]/room temperature ionic liquid gel membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **97**, 73 (2012).
 11. M. Iwata, T. Adachi, M. Tomidokoro, M. Ohta, and T. Kobayashi, "Hybrid sol-gel membranes of polyacrylonitrile-tetraethoxysilane composites for gas permselectivity", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1752 (2003).
 12. H. Schmidt and H. Wolter, "Organically modified ceramics and their applications", *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 428 (1990).
 13. S. Sridhar, R. Suryamurali, B. Smitha, and T. M. Aminabhavi, "Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation", *Colloids and Surfaces A.*, **297**, 267 (2007).
 14. V. I. Bondar, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Gas Transport Properties of Poly(ether-b-amide) segmented block copolymers", *J. Polym. Sci. (Part B: Polym. Phys.)*, **38**, 2051 (2000).
 15. A. Car, A. C. Stropnik, W. Yave, and K. Peinemann, "Pebax[®]/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO₂ separation: Performance with mixed gases", *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 110 (2008).
 16. H. Kim, C. Lim, and S. Hong, "Gas permeation properties of organic-inorganic hybrid membranes prepared from hydroxyl terminated polyether and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**, 213 (2005).
 17. J. H. Kim, S. Y. Ha, and Y. M. Lee, "Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer", *J. Membr. Sci.*, **190**, 2, 179 (2001).
 18. S. H. Kim and S. R. Hong, "Gas Permeation characteristics by chitosan/Pebax composite membranes", *Membr. J.*, **27**, 319 (2017).
 19. R. S. Murali, A. Ismail, M. Pahman, and S. Sridhar, "Mixed matrix membranes for Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations", *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1 (2014).
 20. N. Azizi and M. R. Hojjati, "Using Pebax-1074/ZIF-7 mixed matrix membranes for separation of CO₂ from CH₄", *Petrol. Sci. Technol.*, **36**, 993 (2018).
 21. K. C. Kim and H. Kim, "Transport properties of CO₂ and CH₄ using poly(ether-block-amide)/GPTMOS hybrid membranes", *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 653 (2016).
 22. L. Mascia, Z. Zhang, and S. J. Shaw, "Carbon fiber composites based on polyimide/silica ceramers: Aspects of structure-properties relationship", *Composites A*, **27**, 1211 (1996).
 23. T. Aida, "Living and immortal polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 469 (1994).
 24. R. A. Zoppi, C. Garcia, and A. Soares, "Hybrids of poly(ethylene oxide-b-amide-6) and ZrO₂ sol-gel: Preparation, characterization, and application in processes of membrane separation", *Adv. Polym. Technol.*, **21**, 2 (2002).
 25. Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, and G. Wilkes, "Poly(amide-imide)/TiO₂ nanocomposite gas separation membranes: Fabrication and characterization", *J. Membr. Sci.*, **135**, 65 (1997).
 26. A. Mahmoudi, M. Namdari, V. Zargar, G. Khanbabaei, and M. Asghari, "Nanocomposite PEBAX[®] membranes: Effect of zeolite X filler on CO₂ permeation", *Int. J. Nano Dimens.*, **5**, 83 (2014).
 27. J. H. Kim and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
 28. N. J. Le, Y. Wang, and T. S. Chung, "Pebax/Poss mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **379**, 174 (2017).
 29. M. Moaddeb and W. J. Koros, "Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles", *J. Membr. Sci.*, **125**, 143 (1997).
 30. P. Winberg, K. DeSitter, C. Dptremont, S. Mullens, I. F. J. Vankelecom, and F. H. J. Maurer, "Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposites", *Macromolecules*, **38**, 3776 (2005).

31. Z. He, I. Pinnau, and A. Morisato, "Nanostructured poly(4-methyl-2-pentene)/silica hybrid membrane for gas separation", *Desalination*, **146**, 11 (2002).
32. M. F. A. Wahab, A. F. Ismail, and S. J. Shilton "Studies on gas permeation performance of asymmetric polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes using nanosized fumed silica as fillers", *Sep. Purif. Technol.*, **86**, 41 (2012).