

## PTMSP/PDMS-silica-PEI 복합막에 의한 기체 분리에 관한 연구

홍세령, 강태범, 이현경<sup>†</sup>  
상명대학교 화학과, 공업화학과<sup>†</sup>

## Separation of Gases Based on PTMSP/PDMS-silica-PEI Nanocomposites

Se-Lyung Hong, Tae-Bum Kang, and Hyun-Kyung Lee<sup>†</sup>  
Department of chemistry, Sangmyung University  
Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University<sup>†</sup>

### 1. 서론

막분리 공정에 사용되는 막은 기체 혼합물 중 특정 기체 성분만을 분리해 낼 수 있는 상(Phase)으로, 그 성분과 재질에 따라 유기 고분자막과 무기막으로 크게 나눌 수 있다.

최근 기체분리를 위한 유기-무기 복합막이 많은 관심 속에 연구 [1-2]되어 왔다. 이 복합막은 졸-겔 방법에 의해서 만들어지거나 zeolite, silica, alumina 등을 사용하여 제조[3]되었다. M. Jia등은 silicone rubber에 silicate를 첨가하면 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He와 같은 작은 기체분자의 투과도와 선택도가 증가한다고 보고[4] 하였고, C. Joly등은 졸-겔 방법을 이용하여 낮은 free volume을 가진 유리상 고분자를 기본으로 한 복합막의 투과도와 선택도 개선에 관한 연구도 보고[5] 하였다. S. P. Nunes등은 졸-겔 방법을 이용하여 고무상 고분자를 기본으로 한 복합막은 silicone막의 swelling의 감소로 인해 butane/methane 선택도가 증가한다고 보고[6] 하였다.

기체 분리용 막은 기체 투과계수가 크고 분리계수가 큰 소재가 유리하다. 기체의 투과도는 막 두께에 반비례하므로 일반적으로 지지층을 사용하고 그 위에 선택층을 얇게 하여 투과도는 높이고 선택도는 유지시키는 방법으로 복합막을 이용하게 된다.

본 연구에서는 열적 화학적으로 매우 안정하며 기계적 성질이 우수한 무정형 열가소성 고분자 소재인 PEI를 지지체로 하여 기체의 투과도가 높은 것으로 알려진 유리

상 고분자인 PTMSP와 PDMS의 급격한 투과도의 감소를 막기 위해 PTMSP를 PDMS로 개질시킨 PTMSP/PDMS에 sol-gel 방법에 의해 TEOS(tetraethoxysilane)을 반응시켜 PTMSP-silica-PEI, PTMSP/PDMS-silica-PEI 복합막을 만들어 기체 분리 특성을 위한 막으로 사용하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 막제조

#### 2.1.1. PTMSP 합성

TaCl<sub>5</sub> 0.358 g(358 mg, 1 mmol)을 80 °C의 톨루엔 50 mL에 넣어 진한 노란색이 될 때까지 용해시킨 다음 이 혼합용액에 TMSP 8.85 mL(6.7 g, 60 mmol)를 급속히 첨가하여 짙은 갈색의 점성물질을 얻었고, 과량의 톨루엔에 용해시켜 24 시간 동안 교반한 다음 과량의 메탄올에 수 차례 침적시키고 여과하여 40 °C의 진공오븐에서 24 시간 건조시켰다.

#### 2.1.2. PTMSP/PDMS graft copolymer 합성

PTMSP 2 g (17.82 mmol)을 아르곤분위기하에서 THF(tetrahydrofuran) 200 mL에 완전 용해시키고, 반응 플라스크내의 온도를 -10 °C에서 -20 °C로 유지하면서 n-buthyllithium 11.2 mL를 천천히 첨가한 후 5 시간 동안 교반한 다음 냉각장치를 제거하여 반응물의 온도가 실온에 도달하면 hydroxy-terminated PDMS 3.1 g(41.5 mmol)을 첨가한 후 10시간 동안 교반한 다음 과량의 메탄올에 수 차례 침적시키고 여과하여 40 °C의 진공오븐에서 24 시간 건조시켰다.

#### 2.1.3. PTMSP-silica와 PTMSP/PDMS-silica

합성된 PTMSP와 PTMSP/PDMS를 각각 톨루엔에 용해시켜 제조한 2.0 wt% 톨루엔 용액에 TEOS 15%(고분자 함량 기준)을 가하고, 물과 TEOS의 몰비가 4 : 1이 유지되도록 0.15M HCl을 가한 다음 60°C에서 7시간 동안 교반하여 얻어지는 반응물을 methanol로 침적하고 여과하여 40°C로 건조시킨다.

#### 2.1.4. 복합막의 제조

PEI는 NMP에 용해시켜 부직포위에 300 μm로 캐스팅 하고, 증류수에 침지시켜 건조한 것을 사용하였다. 건조된 PEI막을 톨루엔에 팽윤시킨 후 2wt% PTMSP, PTMSP/PDMS, PTMSP-Silica, PTMSP/PDMS-silica toluene 용액을 팽윤된 PEI 막 위에 300 μm로 캐스팅하고 40 °C의 진공오븐에서 건조시켜 복합막을 제조하였다.

## 2.2. 분석

### 2.2.1. 표면 및 단면 분석

막의 표면 및 단면구조를 확인하기 위해 SEM 관찰을 하였는데 시료들은 액체질소로 fracturing 시켜 단면을 얻은 후 ca. 150Å에서 금 코팅하여 분석하였다.

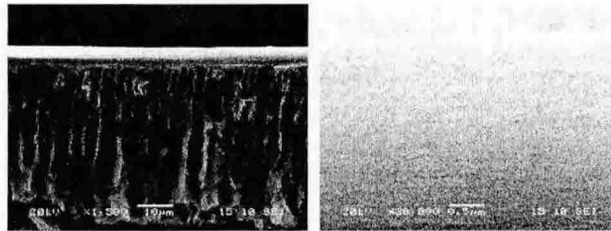
### 2.2.2. 기체분리실험

기체분리실험을 위해 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>의 기체시료들이 사용되었다.

## 3. 결과

### 3.1. SEM 에 의한 막의 단면 관찰

선택층인 PTMSP는 비다공성의 균질치밀막 구조를 보이고, 두께는 5~10 μm이다. PTMSP-PEI 막에서 sol-gel 과정 동안에 형성된 silica의 크기는 약 0.6~1.9 μm 이다.



(a) PTMSP-PEI membrane



(b) PTMSP-silica membrane

#### 4. 참고문헌

1. 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).
2. H.B. Park, J.K. Kim, S.Y. Nam, and Y.M. Lee, "Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation", characterization and gas separation properties, *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
3. T.C. Merkel, B.D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A.J. Hill, "Ultraporous reverse-selective nanocomposite membranes", *Science* **296**, 519 (2002).
4. M. Jia, K.V. Peinemann, and R.D. Behling, "Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membrane in gas separation", *J. Membr. Sci.* **57**, 289 (1991).
5. C. Joly, S. Goizet, J.C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties", *J. Membr. Sci.*, **130**, 63 (1997).
6. S.P. Nunes, J. Schultz, and K.V. Peinemann, "Silicone membranes with silica nanoparticles", *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 1139 (1996).