

## PTMSP/PDMS-PEI 복합막에 의한 수소/질소 혼합기체 분리

홍 세 령 · 강 태 범<sup>†</sup>

상명대학교 화학과

(2004년 11월 18일 접수, 2004년 12월 3일 채택)

### Separation of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Mixture by PTMSP/PDMS-PEI Composite Membrane

Se-Lyung Hong and Tae-Bum Kang<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received November 18, 2004, Accepted December 3, 2004)

**요 약:** PTMSP/PDMS-PEI 복합막을 제조하고, 막의 특성을 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA, GPC, SEM을 사용하여 조사하였다. 제조된 PTMSP/PDMS copolymer의 수평균분자량( $\bar{M}_n$ )은 501,516이었고, 중량평균분자량( $\bar{M}_w$ )은 675,560이었다. 제조된 고분자 복합막에 의한 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합기체분리는 25°C에서 압력의 변화에 따라 조사하였다. PTMSP/PDMS-PEI 복합막들의 수소에 대한 분리인자( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$ ) 값은 투과셀의 압력이 증가하면 증가하였다. PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 수소에 대한  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$  값은  $\Delta P$  345.55 kPa와 25°C에서 각각 21.50, 49.14, 1.84이었다.

**Abstract:** PTMSP/PDMS-PEI composite membrane was prepared by solution casting method. To investigate the characteristics of this membrane, the analytical methods such as FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA, GPC, and SEM have been utilized. The number-average( $\bar{M}_n$ ) and weight-average( $\bar{M}_w$ ) molecular weight of PTMSP/PDMS copolymer were 501,516 and 675,560 respectively. The separation of the gas mixture(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) through the composite membrane was studied as a function of pressure. The separation factor( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$ ) of the composite membrane used in this work increased as the pressure of permeation cell increased. The real separation factor( $\alpha$ ), head separation factor( $\beta$ ), and tail separation factor( $\bar{\beta}$ ) of PTMSP/PDMS-PEI composite membrane were 21.50, 49.14 and 1.84 respectively at  $\Delta P$  345.55 kPa and 25°C.

**Keywords:** PTMSP/PDMS-PEI, graft copolymer, composite membrane, gas mixture, separation factor

### 1. 서 론

수소는 친환경 대체에너지원으로서 중요한 위치를 차지하고 있기 때문에 혼합기체나 폐기체로부터 분리 정제하여 사용할 필요성이 절실히 요구되고 있다.

혼합기체 중 수소분리를 목적으로 사용되는 고분자 물질 중에는 polysiloxane 같은 silicon계 고분자물질이 수소에 대한 선택성이 있는 것으로 알려져 있다.

PTMSP[poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 규소를 함유하는 2치환 폴리아세틸렌으로 무정형의 유리상 고분자인데 열적 안정도가 양호하고 기체에 대한 투과도가 우수하여 기체분리막의 새로운 소재로써 연구되

고 있다[1-6].

한편 고무상 고분자인 PDMS[poly(dimethylsiloxane)]는 수소에 대한 선택성이 우수하여 기체분리 연구에 사용되고 있다[7]. 그리고 PEI(polyetherimide)는 물리 화학적 성질이 우수한 열가소성 수지로서 분리막의 소재로 널리 사용되고 있다[8-10].

따라서 본 연구에서는 기체의 투과도가 높은 것으로 알려진 유리상 고분자인 PTMSP와 기체의 선택도가 양호한 PDMS를 이용하여 투과성과 선택성이 우수한 PTMSP/PDMS copolymer를 제조하여 이 막의 특성을 조사하고, 그리고 이 막을 이용하여 수소/질소 혼합기체를 분리하는 경우 제조한 막의 압력변화에 따른 수소에 대한 선택도( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$ )가 어떻게 변하는지를 연구하는데 그 목적이 있다.

<sup>†</sup>주저자(e-mail : kangtb@smu.ac.kr)

## 2. 실험

### 2.1. 고분자 복합막의 제조

#### 2.1.1. 시약

1-(trimethylsilyl)-1-propyne (TMSP)와 TaCl<sub>5</sub>, 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 미국 Aldrich사제 특급품을 사용하였다. RTV silicone rubber (KE-1402)는 일본 Shin-Etsu Chemical사제의 것을 사용하였고, 메탄올과 아세톤은 독일 Merck사제 HPLC급을 사용하였다. 그리고 PTMSP는 기보[11]의 방법과 같이 합성하여 사용하였다. 실험에 사용된 물은 2차 증류한 후 초순수기를 통과시킨 17.5 MΩcm 이상의 것을 사용하였다.

#### 2.1.2. PTMSP/PDMS Graft Copolymer의 합성

PTMSP/PDMS graft copolymer를 합성하기 위해서 실온에서 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 교반시켰을 때 얻어지는 반응물을 과량의 메탄올에 수 차례 침적시키고 여과하여 graft copolymer를 얻었고, 60°C의 진공오븐에서 24시간 건조시켰다.

#### 2.1.3. PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 제조

기보[11]의 방법에 따라 제조된 다공성 PEI 지지막을 toluene에 침지시켜 충분히 팽윤시킨 후 3 wt% PTMSP/PDMS graft copolymer 톨루엔 용액을 PEI 막 위에 300 μm로 캐스팅한 다음 40°C의 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켜 PTMSP/PDMS-PEI 복합막을 제조하였다.

#### 2.1.4. 분석 및 측정

PTMSP/PDMS graft copolymer의 IR spectrum은 미국 Mattson사 model 5000 FT-IR에 3 wt% PTMSP/PDMS graft copolymer 용액을 300 μm로 캐스팅하여 만들어진 필름을 부착하여 파수 1800~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였고, <sup>1</sup>H-NMR spectrum은 독일 Bruker사 model 250 M NMR을 이용하여 화학이동(δ) 0~10 ppm 범위에서 측정하였다.

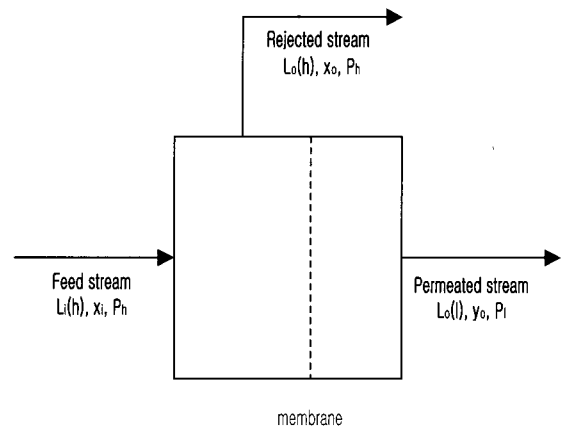


Fig. 1. Permeation cell.

PTMSP/PDMS graft copolymer의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 미국 Perkin Elmer사 DSC7을 이용하여 40~300°C 온도범위에서 승온속도 10°C/min로 하여 측정하였으며, 열중량분석은 프랑스 Setram사 model TGA92를 이용하여 25~600°C 온도범위에서 승온속도 50°C/min, 압력 760 mmHg로 하여 아르곤 분위기하에서 중량 변화를 측정하였고, 수평균분자량과 중량평균분자량은 미국 Waters사 model 440 GPC로 측정하였다.

PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 단면구조는 일본 Hitachi사 model S-4200 SEM을 이용하여 가속전압 15 kV, 배율 (4.5~14.3)×10<sup>2</sup> 배로 하여 관찰하였다.

## 2.2. 수소/질소 혼합기체 분리

### 2.2.1. 혼합기체 분리

수소/질소 혼합기체 분리 장치는 자체 제작한 것을 사용하였으며[12], 혼합기체의 분리방법은 기보[11]의 방법과 동일하게 하였다.

### 2.2.2. 분리인자 계산

기체 분리 과정상 기본 단위인 단은 막에 의해서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 두 개 부분으로 나뉘어진다. 첨자 i는 입구, 첨자 o는 출구를 나타내고 첨자 h는 고압 쪽을, 첨자 l은 저압 쪽을 나타낸다. 그리고 공급기체 중 잘 투과하는 성분 A의 몰 분율은 x<sup>A</sup>로 표시된다. 성분 A와 B를 함유하는 이 성분 기체 혼합물이 고압부 압력 P<sub>h</sub>에서 몰흐름 속도 L<sub>i</sub>(h)로 단의 한 부분에 들어간다.

결과적으로 압력 차이와 막의 조성에 따라 A성분이 풍부한 투과기체와 A성분이 고갈된 방출 기체로 분리

된다. 단을 떠나는 기체의 몰흐름 속도는 각각  $L_0(1)$ ,  $L_0(h)$ 이고 그에 상응하는 물 분율이 각각  $y^A$ 와  $x^A$ 이다.

투과셀의 전반적인 특성을 나타내는 real separation factor( $\alpha$ )는 (2)식에 의해서 구하였다.

$$\alpha = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \quad (2)$$

또한 투과셀의 분리 특성을 조사하는데 중요한 인자로 사용되는 head separation factor( $\beta$ )와 tail separation factor( $\bar{\beta}$ )는 (3)식과 (4)식에 의해서 구하였다.

$$\beta = \frac{y_o^A}{1 - y_o^A} / \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} \quad (3)$$

$$\bar{\beta} = \frac{x_i^A}{1 - x_i^A} / \frac{x_o^A}{1 - x_o^A} \quad (4)$$

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$ 의 관계는 (5)식과 같다.

$$\alpha = \beta \cdot \bar{\beta} \quad (5)$$

이는 기체 분리의 가능성 및 선택도를 좌우하는 중요한 인자이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 막의 특성

##### 3.1.1. 적외선 분광분석

Fig. 2는 PTMSP/PDMS graft copolymer의 IR spectrum을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보면 C=C 신축진동에 기인한 흡수띠가  $1560 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고, Si-C 신축진동에 기인한 흡수띠는  $1260, 1244, 835, 748 \text{ cm}^{-1}$ 에서, Si-O 신축진동에 기인한 흡수띠는  $1100, 1020, 800 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. 이러한 측정결과는 Nagase 등[6]에 의한 분석결과와 잘 일치하고 있어 합성된 물질이 PTMSP/PDMS graft copolymer임을 확인할 수 있었다.

##### 3.1.2. $^1\text{H-NMR}$ 분석

PTMSP/PDMS graft copolymer의  $^1\text{H-NMR}$  spectrum 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

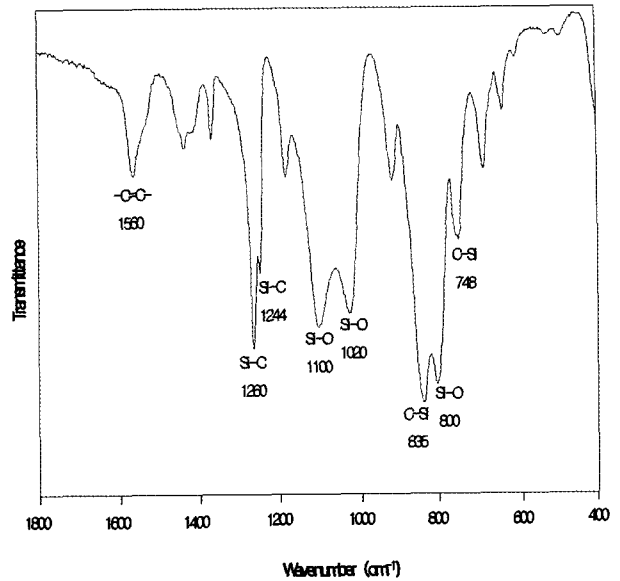
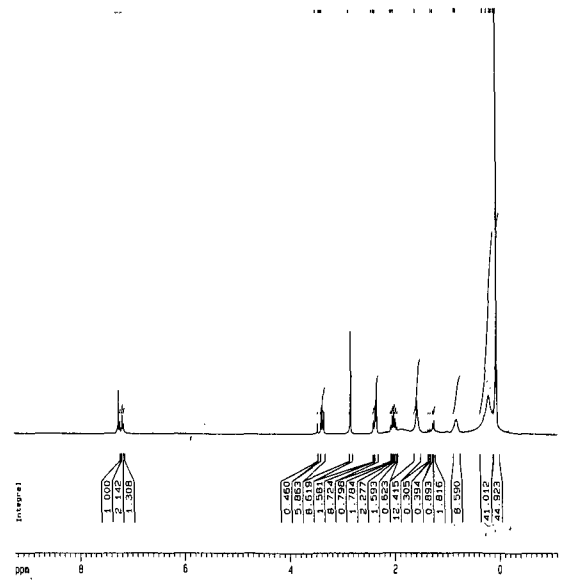


Fig. 2. FT-IR spectrum of PTMSP/PDMS graft copolymer.



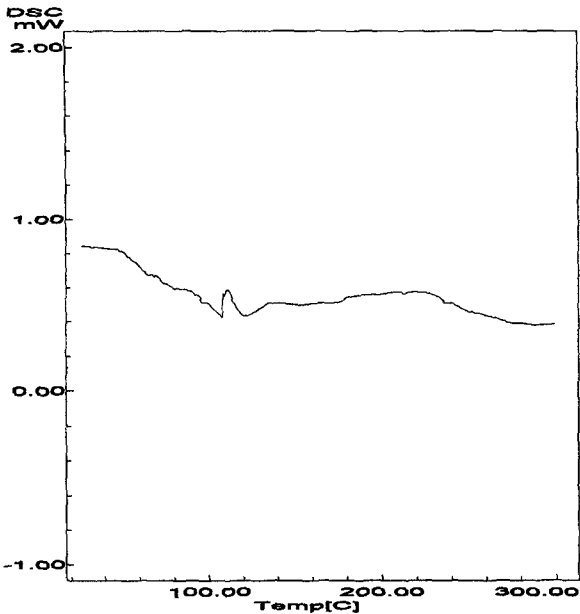


Fig. 4. DSC thermogram of PTMSP/PDMS graft copolymer.

3.1.3. 시차주사열량계 및 열중량 분석

PTMSP/PDMS graft copolymer에 대한 시차주사열량계(DSC) 실험과 열중량 분석(TGA) 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 PTMSP/PDMS graft copolymer의 유리전이온도( $T_g$ )가 40~300°C 온도 범위에서 나타나지 않고 있는데 그 이유는 PDMS polymer와 같은 소수성 고무상 고분자는 유리전이온도(PDMS: -117°C)가 매우 낮으므로 PTMSP의 주쇄에 PDMS가 측쇄로 도입되어 graft copolymer내에 PDMS의 연속상이 무질서한 코일형태로 나타나게 되어 고무상 고분자화가 지배적으로 작용하고 있기 때문으로 생각된다.

그리고 Fig. 5의 TGA 곡선을 보면 PTMSP/PDMS graft copolymer의 감량은 질소분위기 속에서 PTMSP보다 조금 높은 310°C 근처에서 일어나기 시작하여 360°C 근처에서 급격히 진행되었다. 결과적으로 이 두 고분자 물질을 비교하여 보면 PTMSP/PDMS graft copolymer가 PTMSP보다 20°C 높은 온도에서 열화가 일어났음을 알 수 있으며 이는 PTMSP/PDMS graft copolymer가 PTMSP backbone에 짧은 PDMS 체인의 도입으로 인하여 열적 안정성이 증가된다는 보고[6]와도 일치하는 것으로 생각된다.

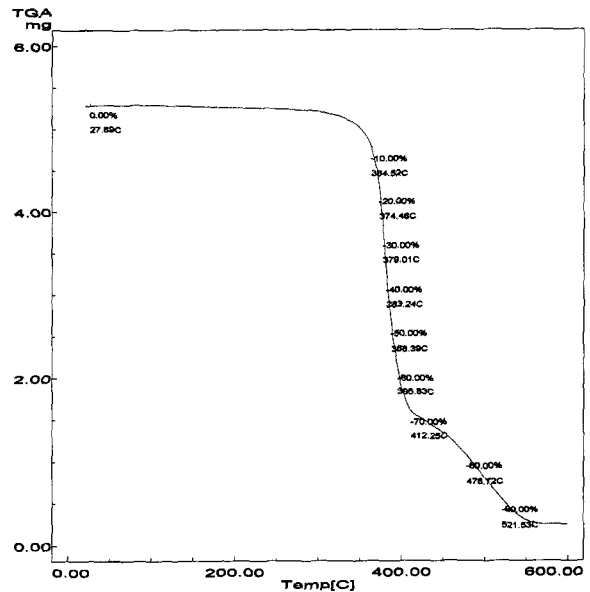


Fig. 5. TGA curve of PTMSP/PDMS graft copolymer.

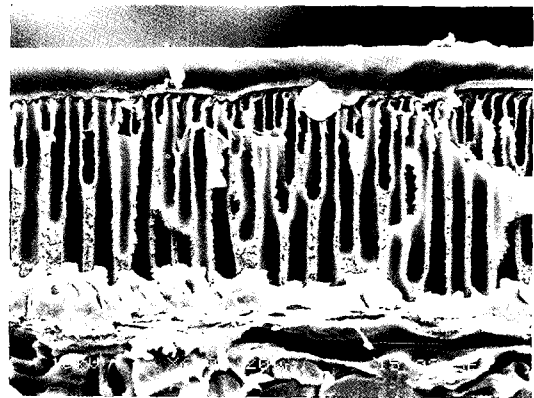


Fig. 6. SEM photograph of PTMSP/PDMS-PEI composite membrane.

3.1.4. Gel Permeation Chromatography(GPC)에 의한 분자량 분포측정

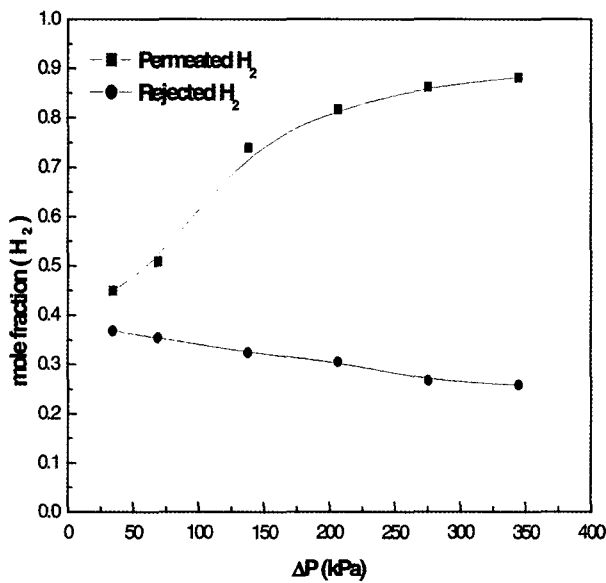
GPC에 의해 측정된 합성 PTMSP/PDMS graft copolymer의 수평균분자량( $M_n$ )은 501,516이었고, 중량평균분자량( $M_w$ )은 675,560이었으며, 분산도( $M_w/M_n$ )는 1.775이었다.

3.1.5. 주사전자현미경 관찰

Fig. 6은 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 SEM 관찰결과를 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면 선택층인 PTMSP/PDMS는 비다공성의 균질치밀막 구조를 보이고 있으며 선택층의 두께는 23  $\mu\text{m}$ 로 관찰되었다. 그리고 지

**Table 1.** Pressure Effect on Separation of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Mixture through PTMSP/PDMS-PEI Membrane at 25°C

$\Delta P$ (kPa)	Feed stream		Permeated stream		Rejected stream		$\alpha$	$\beta$	$\bar{\beta}$
	$x_i^{H_2}$	$x_i^{N_2}$	$y_o^{H_2}$	$y_o^{N_2}$	$x_o^{H_2}$	$x_o^{N_2}$			
344.55	0.390	0.610	0.882	0.118	0.258	0.742	<b>21.50</b>	49.14	1.84
275.64	0.390	0.610	0.862	0.138	0.267	0.733	<b>17.15</b>	41.07	1.76
206.73	0.390	0.610	0.818	0.182	0.305	0.695	<b>10.24</b>	29.55	1.46
137.82	0.390	0.610	0.740	0.260	0.324	0.676	<b>5.94</b>	18.71	1.33
68.91	0.390	0.610	0.508	0.492	0.354	0.646	<b>1.88</b>	1.61	1.17
34.46	0.390	0.610	0.450	0.550	0.368	0.632	<b>1.41</b>	1.28	1.10



**Fig. 7.** Pressure effect with PTMSP/PDMS-PEI membrane on the mole fraction of hydrogen.

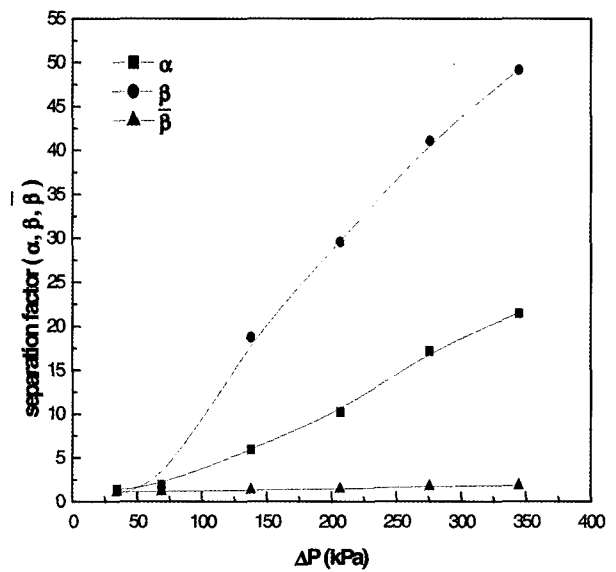
지층인 PEI는 무수한 finger-like pore를 보이고 있으며 막 전체의 두께는 대략 145 μm였다.

3.2. 수소/질소 혼합 기체분리

3.2.1. PTMSP/PDMS-PEI 복합막

PTMSP/PDMS-PEI 복합막에 의한 기체분리실험 결과를 Table 1과 Fig. 7~8에 나타내었다.

Fig. 7을 보면 ΔP 값이 증가하면 수소의 물분율은 permeated stream에서는 증가하고, rejected stream에서는 감소하는 현상을 나타내고 있다. 한편 질소의 물분율은 permeated stream 쪽은 감소하고, rejected stream 쪽은 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이와 같은 실험 결과로 미루어 볼 때 PTMSP/PDMS-PEI 막에 의해서 25°C에서 수소-질소 혼합기체로부터 수소를 분리하는 경우 저압부와 고압부의 압력차(ΔP)값이 증가하면 수



**Fig. 8.** Pressure effect with PTMSP/PDMS-PEI membrane on separation factor( $\alpha$ ), head separation factor( $\beta$ ), tail separation factor( $\bar{\beta}$ ).

소 분리가 잘 되는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 식 (2), (3), (4)식에 의해서 계산된 separation factor( $\alpha$ ), head separation factor( $\beta$ ), tail separation factor( $\bar{\beta}$ )를 ΔP에 대하여 도시한 것이다. α 값은 ΔP가 증가하면서 1.41~21.50으로 증가하고 있으며 β 값과 β-bar 값은 ΔP가 증가하면서 각각 1.28~49.14, 1.10~1.84로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 separation factor 값들을 비교하여 보면 ΔP가 증가하면서 α, β, β-bar 값의 크기는 β > α > β-bar 순으로 나타나고 있다.

그리고 이들 분리인자 (α, β, β-bar) 값들은 기보[11]에서 발표된 PTMSP-PEI, PDMS-PEI 복합막의 분리인자 값들보다 큰 값을 나타내고 있어 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 혼합기체중 수소분리 능력이 PTMSP-PEI

복합막과 PDMS-PEI 복합막보다 우수한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

PTMSP/PDMS를 선택층으로 하고 PEI를 지지층으로 하는 복합막을 제조하여 25°C에서  $\Delta P$  값을 변화시켜가면서 수소-질소 혼합기체를 분리하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PTMSP에 PDMS를 그래프트 공중합시켜 만든 PTMSP/PDMS 공중합막은  $\bar{M}_n$ 이 501,516,  $\bar{M}_w$ 가 675,560 이고 분산도는 1.775이며, 열화온도는 310°C 이었다.

2) SEM 관찰에 의하면 제조된 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의 선택층의 두께는 23  $\mu\text{m}$ 인 비다공성 균질치 밀막이고 지지층인 PEI 는 finger-like pore를 가지는 다공성막임을 관찰할 수 있었다.

3) 수소/질소 혼합기체 분리에 의하면 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$  값은  $\Delta P$  값이 커지면 증가하였다.

4) 25°C,  $\Delta P$  345.55 kPa에서 수소에 대한 PTMSP/PDMS-PEI 복합막의  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\bar{\beta}$  값은 각각 21.50, 49.14, 1.84이었다.

#### 감사의 글

이 연구는 상명대학교 부설 자연과학연구소 연구비의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, "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. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, "Polymerization of 1-(trimethylsilyl)-1-propyne by halides of niobium(V) and tantalum(V) and polymer properties", *Macromolecules*, **18**, 841 (1985).
3. H. Shimomura, K. Nakanishi, H. Odani, M. Kurata, T. Masuda, and T. Higashimura, "Permeation of gases in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]", *Kobunshi Ronbunshu*, **43**(11), 747 (1986).
4. T. Masuda, Y. Iguchi, B. Z. Tang, and T. Higashimura, "Diffusion and solution of gases in substituted polyacetylene membranes", *Polymer*, **29**, 2041 (1988).
5. 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", *Polymer Eng. Sci.*, **29**(1), 44 (1989).
6. 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., Polym. Phys.*, **29**, 171 (1991).
7. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Hirai, "Effect of plasma treatment on CO<sub>2</sub> permeability and selectivity of poly(dimethylsiloxane) membrane", *J. Mem. Sci.*, **99**, 139 (1995).
8. R. Y. M. Huang and X. Feng, "Studies on solvent evaporation and polymer precipitation pertinent to the formation of asymmetric polyetherimide membranes", *J. Appli. Poly. Sci.*, **57**, 613 (1995).
9. D. Wang, K. Li, and W.K. Teo, "Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation", *J. Mem. Sci.*, **138**, 193 (1998).
10. D. G. Jurn, Y. I. Park, and K. H. Lee, "Gas permeation characteristics of surface-modified polyetherimide membranes", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(1), 34 (2000).
11. T. B. Kang, H. K. Lee, and S. H. Cho, "Separation of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Gas Mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI Composite Membranes", *Membrane Journal*, **13**(4), 291 (2003).
12. T. B. Kang, H. K. Lee, and Y. T. Lee, "Preparation of microporous silica membrane from TEOS-H<sub>2</sub>O system and separation of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixture", *Membrane Journal*, **10**(2), 55 (2000).