

Polyorganosiloxan-silica 복합막의 혼합기체 분리 특성

김철희, 이현경, 강태범 *
상명대학교 공업화학과, 상명대학교 화학과 *

Separability of gas mixture through silica filled PTMSP/PDMS composite membranes

Chul-Hee Kim, Hyun-Kyung Lee, Tae-Beom Kang *
Dep. of Industrial Chemistry, Sang Myung University
** Dept. of Chemistry, Sang Myung University*

1. 서론

PTMSP[poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)]는 규소를 함유하는 2치환 폴리 아세틸렌으로 무정형의 유리상 고분자로 공기 안정도와 열적 안정도가 양호하고 solution casting법에 의한 얇은 막의 제조가 가능하며 기체에 대한 투과도가 우수하여 기체분리막의 소재로써 연구되고 있다[1-2]. 반면에 PTMSP는 투과유량은 매우 높지만 선택도는 낮고 실험시 시간이 경과함에 따라 투과특성이 감소하는 단점을 지니고 있다. Nagase 등은 PTMSP 막의 기체 선택도와 안정도를 향상시키기 위하여 PDMS와 graft copolymer를 제조하고 순수한 산소와 질소기체에 대한 기체 분리 특성을 연구하였는데, 모든 graft copolymer membrane들은 모두 안정적인 투과도를 보여주었다. 한편 organic polymer matrix 안에 silica와 같은 inorganic network를 혼합시키는 연구들이 매우 많이 시도되었는데, Kim 등은 졸-겔 방법을 이용하여 poly-(amid-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membrane을 제조하여 gas 투과 특성에 관하여 연구를 하였는데, hybrid membrane은 PEBAX 보다 투과계수와 투과선택도가 높게 나타났다. 이는 CO₂분자와 SiO₂ domain 간의 강한 interaction과 PEBAX와 PA block에 덧붙여진 sorption site와 organic-inorganic interphase에 기인한 것이라고 하였다. 따라서 본 연구에서는 열적 및 화학적으로 매우 안정하며 기계적 성질이 우수한 PEI를 지지체로 하여 PTMSP/PDMS graft copolymer를 제

조하고 여기에 silica의 무게 %를 25-55%로 변화시켜 혼합하여서 다양한 PTMSP/PDMS-silica 복합막을 각각 제조하여 수소/질소 혼합기체의 투과도와 선택도를 압력의 함수로서 연구하는 데 그 목적이 있다.

2. 실험

PTMSP 합성과 PTMSP/PDMS copolymer 합성은 기보고된 방법에 의하여 이루어졌다. 합성된 PTMSP를 THF에 용해 시킨 다음 -20°C 에서 n-buthyllithium을 천천히 가한 후에 아르곤 분위기 하에서 5시간 동안 교반하였다. 교반 후에 싱온에서 PDMS를 첨가한 후 10시간동안 교반하였다. 반응물을 과량의 메탄올로 침적시킨 후 여과하여 진공오븐에서 건조시켰다. 합성된 PTMSP/PDMS copolymer을 톨루엔에 용해시킨 다음 silica 무게%를 25~55 wt% 로 변화시켜서 균일하게 혼합하였다. PTMSP/PDMS-silica 복합막의 지지막으로는 PEI를 사용하였는데, 건조된 PEI막을 톨루엔에 팽윤시킨 후 PTMSP/PDMS-silica 25~55 wt% 혼합물을 팽윤된 PEI 막 위에 $300\ \mu\text{m}$ 로 캐스팅하고 50°C 의 진공오븐에서 충분히 건조시켜 PTMSP/PDMS-silica 복합막을 제조하였다.

수소-질소 혼합기체 분리 방법은 기보고[3]된 절차에 의해 이루어졌다. PTMSP-silica 복합막의 지름은 50 mm이고 두께는 대략 $145\ \mu\text{m}$ 이었으며, 검량선 작성과 혼합기체 제조를 위해 사용된 수소와 질소의 순도는 각각 99.999%이고 혼합기체 분리에 사용된 혼합기체중 수소의 몰 %는 33.0 % 이었다.

3. 결과 및 토론

PTMSP/PDMS와 silica의 FT-IR spectrum 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. PTMSP/PDMS 의 경우 PTMSP로부터 유도된 C=C stretching에 기인한 band가 1520cm^{-1} 에서, hydroxy-terminated PDMS와 PTMSP 모두에 존재하는 Si-C stretching의 band가 1200cm^{-1} 부근에서 관찰되었다. 그리고 hydroxy-terminated PDMS의 Si-O-Si band로부터 유도된 peak들이 1080, 1020, 그리고 830cm^{-1} 에서 나타나고 있다. $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2을 보면 PTMSP/PDMS graft copolymer는 0.2 ppm 부근에서 PTMSP의 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 와 hydroxy-terminated PDMS의 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 의 proton peak가 나타나고 있다. 또한 $-\text{CH}_2-$ 의 proton peak가 1.6 ppm에서 약하게 보이므로 PTMSP/PDMS graft copolymer의 합성을 확인할 수 있다. PTMSP/PDMS-Silica 복합막의 표면에 대한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 복합막의 표면을 보면 복합막 내의 silica의 함량이

증가함에 따라 silica 입자의 크기가 감소하고 균일해짐을 알 수 있다.

H₂-N₂ 혼합기체(X_{H₂}=0.33)로부터 수소를 분리하기 위해서 제조된 PTMSP/PDMS와 PTMSP/PDMS-Silica(25-55wt%) 복합막을 permeation cell내에 부착하고 25℃에서 고압부와 저압부의 압력차(ΔP)를 10-30psi 범위에서 변화시켜 가면서 실험을 하여 다음과 같은 결과를 얻었다. PTMSP/PDMS 내의 silica의 함량이 증가하면서 수소-질소 혼합기체의 투과속도에 미치는 영향을 조사하기 위해서 비누방울 유량계로 혼합기체의 투과속도를 측정해 본 결과 PTMSP/PDMS의 경우 일정 압력 조건에서 1.1ml/s인데 55wt% silica를 포함하는 경우에는 0.25ml/s로 나타나고 있어 순수한 PTMSP/PDMS 보다 4배 정도 투과속도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 투과속도의 감소현상은 순수한 PTMSP/PDMS에 silica의 함량이 증가함에 따라서 PTMSP/PDMS 내의 큰 size의 microvoid가 제거됨으로써 투과속도가 감소하는 것으로 생각된다. PTMSP/PDMS 내의 silica의 함량이 증가하면서 수소-질소 혼합기체의 분리성능에 어떤 변화가 일어나는가를 알아보기 위하여 Fig. 4에 silica wt% 대 separation factor(α)를 도시하여 본 결과 25℃에서 압력이 증가함에 따라 그리고 silica의 함량이 증가함에 따라 분리선택도가 향상되는 것을 알 수 있다. 압력이 증가함에 따라 분리선택도가 증가하는 이유는 압력이 증가하면서 흡/탈착 속도의 차이와 micropore 내의 기체의 표면 확산도의 차이에 기인한 것으로 생각된다 또한 silica의 함량이 증가하면서 복합막내의 미세구조가 형성하게 됨으로써 더 작은 분자인 수소가 선택적으로 먼저 투과하는 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

1. K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
2. C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, and M. Escoubes, Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties, *J. Membrane*
3. S. H. Cho, H. K. Lee, and T. B. Kang, Separation of H₂/N₂ gas mixture by PTMSP-PEI and PDMS-PEI composite membranes, *Membrane Journal*, **13**(4), 291 (2003).

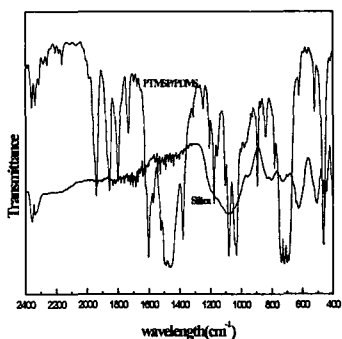


Fig. 1. FT-IR spectra of PTMSP/PDMS and silica.

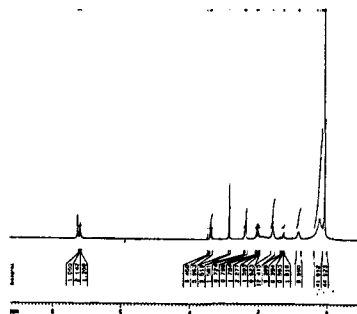


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of PTMSP/PDMS graft copolymer.

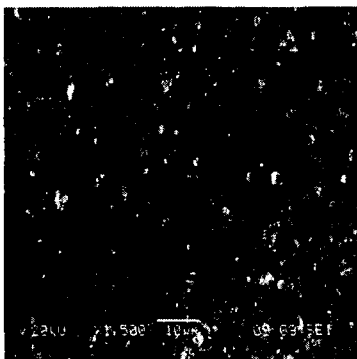


Fig. 3 SEM micrographs depicting a surface of PTMSP/PDMS-Silica 55wt% composite membranes.

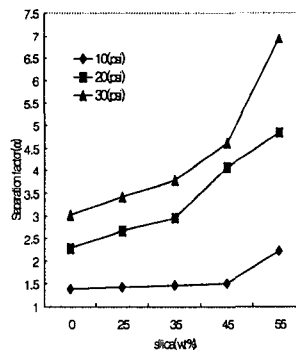


Fig. 4 Effect of silica loading on separation factor(α) of H_2/N_2 for PTMSP/PDMS-Silica composite membranes.