

## BPSf/TMSPSf 블렌드막을 통한 산소와 질소의 투과특성

†김 현 준 · 홍 석 인\*

경기대학교 첨단산업공학부 화학공학 전공

\*고려대학교 화학공학과

(2001년 3월 8일 접수, 2001년 3월 22일 채택)

## The Permeation Properties of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> for BPSf/TMSPSf Blend Membrane

Hyunjoon Kim and Suk-In Hong\*

Chemical Engineering Major, Dept. of Advanced Industrial Engineering, Kyonggi University, Suwon, 442-760, Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(Received 8 March 2001 ; Accepted 22 March 2001)

### 요 약

Polysulfone의 phenyl 고리에 각각 -Br과 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 기능을 치환시킨 BPSf와 TMSPSf를 합성하고, BPSf막, TMSPSf막 그리고 BPSf/TMSPSf 블렌드막에 대한 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과특성을 조사·비교하였다. BPSf막은 PSf막에 비해 높은 이상분리인자를 보였는데, 이는 유도 쌍극자에 의한 사슬간의 극성 상호작용 때문에 사슬간의 인력이 증가하고 따라서 사슬간의 거리가 감소하기 때문이라고 설명할 수 있다. 반면 TMSPSf막의 경우 부피가 큰 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 치환으로 인해 자유부피가 커져 PSf보다 높은 투과도 계수를 나타내었다. 이러한 상반된 경향을 보이는 BPSf와 TMSPSf를 블렌드하여 제조한 BPSf/TMSPSf막의 경우 PSf보다 이상분리인자는 약간 감소한 반면 높은 투과도 계수를 나타내었다. 고분자의 구조와 투과 특성과의 상관관계를 밝히기 위해 고분자의 자유부피와 투과도 계수를 플로트한 결과, 투과도 계수가 자유부피에 잘 연관됨을 알 수 있었으며, 특히 specific free volume(SFV)과의 연관성이 보다 우수함을 알 수 있었다.

**Abstract** - The permeation properties of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were measured for bromobisphenol A polysulfone(BPSf), bisphenol A trimethylsilylated polysulfone(TMSPSf) and their blend membrane to investigate the structure-properties relationships. BPSf shows relatively high permselectivity. It can be explained that the strong polarity of bromine in BPSf increases chain packing ability. In this case the distance of polymer chains is reduced by increasing of interchain interaction by induced dipole. TMSPSf shows relatively high permeability. The higher value of permeability coefficients for TMSPSf is due to the substitution of very bulky trimethylsilyl groups. The replacement of phenyl hydrogens of bisphenol A polysulfone(PSf) with trimethylsilyl groups results in higher fractional free volume(FFV). In this work, taking into account the complimentary features of BPSf and TMSPSf, BPSf/TMSPSf blend was prepared and the compatibility in mixing are examined. The BPSf/TMSPSf blend shows higher permeability than commercial PSf, with minimum loss of selectivity. The miscibility of

the BPSf/TMSPSf blend is confirmed by the single glass transition temperature.

**Key words** : blend, membrane, permeability, modification, bromo, trimethylsilyl, polysulfone

## I. 서 론

기체 분리막의 상업적인 적용분야는 공기중의 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 분리, CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 분리 및 농축, 폐 가스로부터의 H<sub>2</sub>회수 등으로 나누어 볼 수 있다[1-6]. 특히 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 분리분야는 그 규모와 응용면에서 매우 다양하다고 볼 수 있다. 그 이용분야를 살펴보면 산소부화공기(oxygen enriched air)는 고온 연소로, 산업용 보일러 등에 사용됨으로서 에너지의 효율을 높여주고, 생물학적 폐수 처리시 사용되며 또한 호흡기 질환자 치료용 산소농축기로도 사용할 수 있다. 질소부화공기(nitrogen enriched air)는 대형 가스저장조와 항공기 등에 발화방지용으로 사용되며, 썩기 쉬운 음식물의 운반 및 저장, 반도체 산업의 산화방지용으로 널리 이용되고 있다.

분리막의 성능은 투과도(permeability)와 투과선택도(permelectivity)에 의해 결정되는데, 대부분의 순수 고분자의 경우 이 두 인자는 서로 상반된 경향(trade-off)을 나타낸다. 즉 투과도가 높으면 투과선택도가 낮고, 투과선택도가 높으면 투과도는 낮다. 따라서 투과도와 투과선택도를 동시에 높이기 위해, 또는 두 인자중의 한 인자의 감소를 최소한으로 줄이면서 다른 인자를 크게 향상시키기 위해 최근 촉진수송(facilitated transport)[7], 새로운 고분자 막재료의 개발 등에 관한 연구가 활발히 수행 중이며, 막재료의 개발과 관련하여 고분자 구조의 화학적 개질(chemical modification)에 대한 연구가 점차 증가하고 있다[8-10]. 이러한 연구들과 더불어 고분자 블렌딩(blending)에 관한 연구도 활발히 진행 중이다[2,11]. 고분자 블렌딩은 두 고분자 각각의 특성을 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 상용성이 있는 계(miscible system)에 관한 연구도 지속적으로 진행되고 있다[2,12,13].

일반적으로 유리상 고분자는 높은 선택도와 열적, 화학적 성질을 가지고 있는데 이 중 bisphenol A polysulfone(PSf)은 막제도가 간편하고, 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 높아 넓은 온도범위에서의 조작이 가능하며, 상업적으로 중요한

O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 등에 대한 투과선택도가 비교적 높다는 장점을 가지고 있다. 특히 화학적 개질이 비교적 간단하므로 주사슬에 다양한 친전자체(electrophile)를 치환시킴으로써 여러 종류의 기능기를 가지는 고분자를 합성할 수 있다.

본 연구에서는 PSf의 phenyl고리에 각각 -Br과 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 치환시킨 bromobisphenol A polysulfone(BPSf)과 bisphenol A trimethylsilylated polysulfone(TMSPSf)을 블렌딩하고, 막을 제조하여 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과특성을 측정하였다. 이전에 발표한 bromobisphenol A trimethylsilylated polysulfone(BTMSPSf)막의 경우 기존의 PSf에 비해 기체 투과특성은 우수하나, 합성과정 이 어렵다는 단점을 가지고 있었다[14]. 따라서 본 연구에서는 BPSf의 높은 선택도와 TMSPSf의 높은 투과도를 조합시키기 위해 BPSf와 TMSPSf를 블렌딩함으로써 우수한 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과특성을 지닌 막 재료를 개발하고자 하였다.

## II. 실험

### 2.1. Polysulfone의 화학적 개질

본 연구에 사용된 bisphenol A polysulfone(PSf)은 Amoco사의 Udel<sup>®</sup> P-3500으로서, 150℃의 진공오븐에서 48시간 이상 보관한 후 사용하였다. Tetrahydrofuran(THF)은 특급 시약을 사용하였으며, benzo-phenone sodium으로 정제한 후 사용하였다. Chloroform, bromine, chlorotrimethylsilane(TMSCI) 등의 다른 시약들은 특급 또는 일급 시약을 그대로 사용하였다. 합성된 고분자의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR(DRX-500, Bruker)을 이용해 분석하였다. 이때 용매는 CDCl<sub>3</sub>, 내부 표준물질로는 TMS를 사용하였다.

#### 2.1.1. Bromobisphenol A polysulfone(BPSf)의 합성[15]

PSf(33.15g, 0.075mol)을 chloroform(180ml)에 용해시킨 후, 실온에서 bromine(12ml)을 첨가하였다. Bromine을 첨가함과 동시에 HBr의 흰색 기체가 발생하며, 이 혼합물을 24시간 동안 교반하고, methanol로 침전을 생성시켜

BPSf을 합성하였다. 침전속에 남아있는 bromine을 제거하기 위해 THF와 methanol을 사용하여 4-5회 재침전시킨 후, BPSf의 흰색 분말을 진공오븐에서 하루이상 건조하였다. 그림 1에 BPSf의 합성과정과 화학적 구조를 나타내었다.

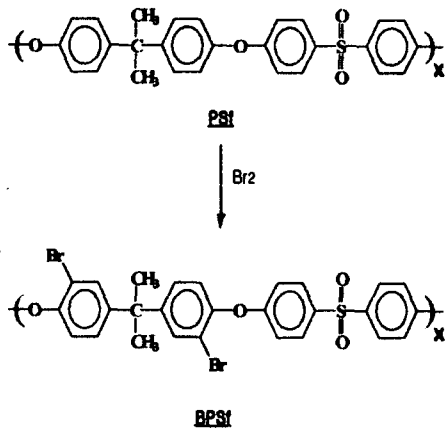


Fig. 1. Synthetic scheme of BPSf

2.1.2. Bisphenol A trimethylsilylated polysulfone (TMSPSf)의 합성[16-17]

PSf(12g, 0.027mol)을 정제한 THF(403mL)에 녹인 후, 이 용액이 담긴 플라스크를 dry ice/methanol bath에 넣어 -50℃ 정도로 냉각시켰다. 미반응을 고려하여 2.2 당량의 n-BuLi(10M in hexane, Aldrich Co.)을 격렬히 교반하면서 방울로 떨어뜨려 리튬화(lithiation)시켰다. 합성한 LiPSf 용액에 과량의 TMSCl을 첨가한 후 1시간 정도 격렬히 교반시켰다. Methanol로 침전을 생성시킨 후 여러번 세척을 반복하였으며, 이 용액을 여과한후 진공오븐에서 하루이상 건조하였다. 그림 2에 TMSPSf의 합성과정과 화학적 구조를 나타내었다.

2.2. BPSf/TMSPSf 블렌드 제조

본 연구에서의 블렌딩 방법은 용액 블렌딩 (solution blending)으로서, 앞에서 합성한 BPSf와 TMSPSf을 각각 50wt%씩 chloroform에 용해시켜 블렌딩하였다. 블렌딩의 상용성을 확인하기 위해 DSC(DSC-7, Perkin-Elmer)와 FT-IR(Bomem Michelson Series)을 이용해 시료를 분석하였다. 유리전이온도는 DSC 분석결과로부터 열용량의 계단변화의 중간점에서

결정하는 중간점법(mid-point method)에 의해 측정하였다. 온도는 20℃/min의 속도로 승온하였으며, 측정 범위는 100-250℃로 하였다. 온도의 보정은 Indium을 사용하였다

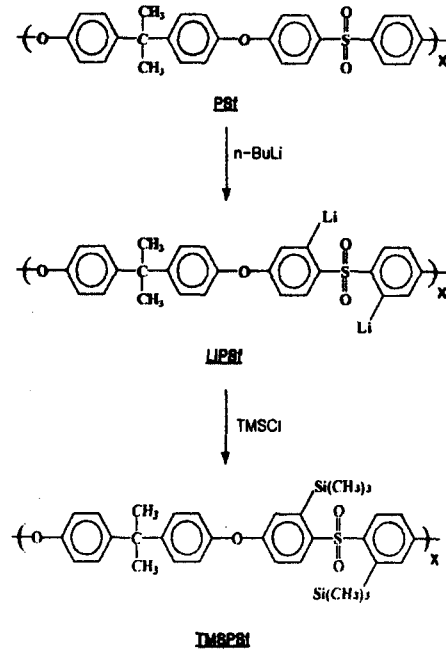


Fig. 2. Synthetic scheme of TMSPSf.

2.3. 분리막 제조

분리막의 제조는 먼저 각각 세가지 고분자 (BPSf, TMSPSf, BPSf/TMSPSf 블렌드)(10wt%)의 chloroform 용액을 만든 후, 용매의 증발을 억제하고 용액의 기포를 없애주기 위해 냉장실에 보관하였다. 깨끗이 닦은 유리판위에 고분자 용액을 주형(casting)하고, 용매의 증발을 조절하면서 질소 분위기하에서 하루 이상 건조하였다. 막이 형성된 후 진공오븐에 하루 이상 보관하여 막내에 남아 있는 잔류 용매를 제거하였다. 그리고 최종적으로 155℃까지 온도를 올리면서 열처리한 후 냉각하여 투명한 막을 얻었다. 제조된 막의 밀도는 water-calcium nitrate 용액으로 채워져 있는 density gradient column을 이용해 25℃에서 측정하였다. 밀도의 보정을 위해 0.9789-1.5992 g/cm<sup>3</sup> 사이의 8개의 표준 유리공을 사용하였다. Water-calcium nitrate 용액을 사용할 경우 측정

가능한 밀도의 범위는 1.0-1.6이다[17]. 고분자 시료를 먼저 밀도가 낮은 물에 적신 후 시료를 컬럼에 투입하면 약 1시간후에 시료의 밀도에 해당하는 컬럼의 위치에 시료가 정지하게 된다.

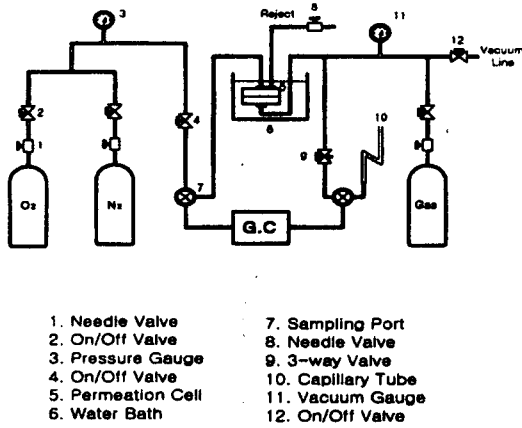


Fig. 3. The experimental apparatus for permeability measurement.

2.4. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 투과도 계수 측정 장치는 그림 3과 같다. 먼저 분리막을 투과 셀에 설치하고 투과부를 진공 상태로 만들어 준다. 그리고 투과부를 투과기체 1기압으로 채우고, 압력 조절기와 압력 게이지를 이용하여 공급부의 압력을 일정하게 유지시켜 준다. 공급부로부터 유출된 기체는 투과 셀에 장착되어 있는 분리막을 통과하여 대기압의 투과부로 나오며, 투과된 기체의 양을 계산하기 위해 시간에 따른 아래흐름의 무피변화를 모세관내의 1-propanol의 상승속도로부터 측정하였다. 기체의 투과량은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 측정하였다. 이때 투과도 계수는 식(1)의 투과도 계수의 정의와 식(2)에 의해 계산하였다.

$$P \equiv \frac{J_s}{(p_1 - p_2)/L} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{\pi d^2}{4A} \frac{273.15 p_b}{76T} \frac{dh}{dt} \quad (2)$$

여기서  $J_s$ [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>·sec]는 정상상태에 도달했을 때 표준상태(STP)에서 일정시간동안 투과된 기체의 양이며, L[cm]은 막의 두께,

d[cm]는 모세관의 지름, A[cm<sup>2</sup>]는 투과 셀의 면적, T[K]는 실험온도, 그리고 dh/dt[cm/sec]는 1-propanol의 모세관 상승속도를 나타낸다. 투과도 측정 장치는 항온조에 넣어 온도를 30℃로 일정하게 유지하였고, 실험은 공급부의 압력을 약 22기압까지 상승시키면서 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 합성

3.1.1. BPSf의 합성

상온에서 PSf을 chloroform에 녹인 용액에 과량의 bromine을 적가하여 BPSf을 합성하였다. 이때 치환되는 위치는 bisphenol A 단량체 중의 aryl ether의 ortho 위치로서, 이 위치는 산소원자의 전자주기 효과에 의해 전하밀도가 크므로 친전자성 bromine이 치환되기 가장 유리한 위치이다. 한편 diphenylsulfone 단량체 중의 aryl ether의 ortho 위치는 sulfone기의 강한 전자끌기 효과에 의해 bromine이 치환되기 어렵다. 치환도는 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼[18]의 피크 면적으로부터 계산하였으며, 100% 치환되었음을 알 수 있었다.

3.1.2 TMSPSf의 합성

PSf의 aryl sulfone 그룹은 ortholithiation을 강하게 활성화시키며[16], 0℃ 이하의 온도에서 PSf을 n-BuLi과 반응시키면 LiPSf이 생성된다. LiPSf carbonion의 생성은 적갈색의 균일한 점성용액의 형성으로부터 확인할 수 있었으며, LiPSf에 과량의 TMSCl을 적가하여 TMSPSf을 합성하였다. TMSPSf의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼[19]에서 bisphenol A의 피크는 거의 변화하지 않았으며, δ = 0.31-0.34ppm의 두 개의 singlet 피크로부터 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 치환되었음을 확인하였다. isopropylidene의 -CH<sub>3</sub>와 trimethylsilyl기의 -CH<sub>3</sub>의 면적비로 계산한 치환도는 63%였다.

3.2. 고분자 구조 및 블렌딩과 투과특성의 관계

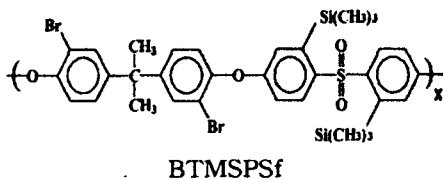
먼저 BPSf와 TMSPSf의 상용성을 알아보기 위해 블렌드의 유리전이온도와 FT-IR 결과물이 이용해 조사하였다. 일반적으로 상용성이 없는 블렌드(immiscible blend)나 부분상용성이 있는 블렌드(partially miscible blend)의 경우 각 고분자의 유리전이온도가 따로 나타나게 되고 상

용성이 있는 경우에는 한 개의 유리전이온도가 나타나게 된다. 이번 실험에 쓰인 블렌드의 경우 한 개의 유리전이온도를 보이는 것으로 보아 상용성이 있음을 알 수 있었다. 유리전이온도는 블렌드막에 대한 유리전이온도 모델식 중 로그모델(logarithmic model)을 적용할 수 있었다[20]. 그 식은 다음과 같다.

$$\ln T_g = x_1 \ln T_{g1} + x_2 \ln T_{g2} \quad (3)$$

여기서,  $x_1, x_2$ 는 무게분율(weight fraction)을 말하며,  $T_g$ 는 블렌드막의 유리전이온도,  $T_{g1}$ 와  $T_{g2}$ 는 각 고분자의 유리전이온도를 나타낸다. 이 실험에 쓰인 블렌드막의 유리전이온도는 181°C이며, BPSf와 TMSPSf의 유리전이온도를 위 식에 대입하여 얻은 결과는 180°C이다 또한 FT-IR 분석피크중 phenyl의 수소에 해당하는 피크의 위치 변화(3055-3074 $\text{cm}^{-1}$ )로부터 상용성에 대한 간접적인 정보를 얻을 수 있었다.

이전 연구[14]에서 기존의 PSf의 투과특성을 향상시키기 위해 PSf의 bisphenol A 당량체에는 -Br을 치환시키고, diphenyl sulfone 당량체에는 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 치환시킨 BTMSPSf막을 통한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 투과특성을 조사한 결과, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 이상분리인자는 19로서 PSf( $\alpha=22$ )에 비해 10%정도 감소한 반면, 투과도 계수는 8.0Barrer로서 PSf(P=4.6Barrer)에 비해 약 2배 정도 증가하였다. 이로부터 BTMSPSf이 기체 분리용 막으로서 유용하다고 생각되나, 그 합성 과정이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 제조가 비교적 용이한 BPSf/TMSPSf 블렌드막을 제조하였으며, 이 블렌드막에 대한 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도 계수와 이상분리인자를 BPSf와 TMSPSf의 값과 비교하였다.



세가지 막에 대한 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도 계수를 비교하면 다음의 순서와 같다.

투과도 계수 ;  
TMSPSf > BPSf/TMSPSf(50:50) > (PSf) > BPSf

여기서 PSf의 결과는 이전의 연구 결과[21]를 그대로 사용하였다. 반면 이상분리인자는 위에 보인 투과도 계수의 순서와 반대의 순서를 보였다. TMSPSf막의 경우 부피가 큰 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 치환으로 인해 PSf보다 높은 투과도를 보인 반면 이상분리인자가 감소하였고, BPSf막의 경우 PSf와 비교하여 이상분리인자는 높았으나 투과도는 감소하였다. BPSf/TMSPSf 블렌드 막의 경우 투과도 계수와 이상분리인자가 TMSPSf와 BPSf의 사이값을 가졌다. 그림 4와 5에 각각 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과도 계수를 비교하였으며, 투과도 계수의 비로부터 계산된 이상분리인자(P<sub>O2</sub>/P<sub>N2</sub>)를 그림 6에 비교하였다. 또한 5기압에서의 투과도 계수와 이상분리인자 값을 표 1에 나타내었다.

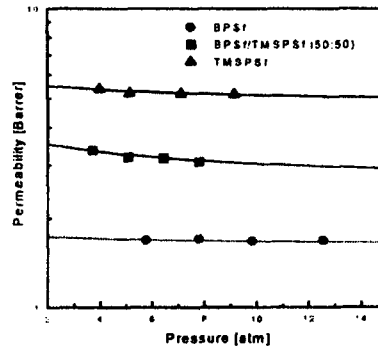


Fig. 4. Permeability coefficients of O<sub>2</sub> for BPSf, TMSPSf and BPSf/TMSPSf(50:50) at 30°C(1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) · cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg).

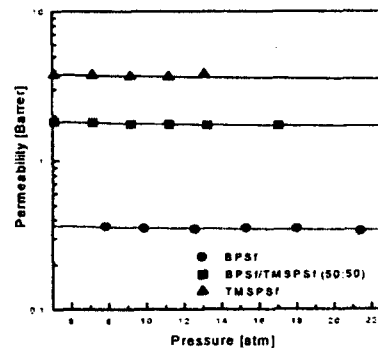


Fig. 5. Permeability coefficients of N<sub>2</sub> for BPSf, TMSPSf and BPSf/TMSPSf(50:50) at 30°C(1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) · cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg).

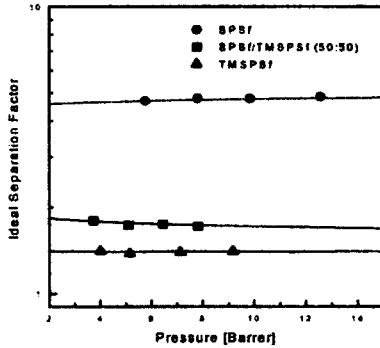


Fig. 6. Ideal separation factors of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> for BPSf, TMSPSf and BPSf/TMSPSf(50:50) at 30°C.

Table 1. Physical properties and transport properties for modified polysulfones and their blend membrane at 30°C and 5atm.

Polymer	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	ρ <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	SFV <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	FFV <sup>d</sup> (-)	P <sub>02</sub> <sup>e</sup>	α <sub>O2/N2</sub> <sup>f</sup>
TMSPSf	169.6	1.126	0.147	0.167	5.14	1.38
BPSf	191.2	1.514	0.103	0.156	1.69	4.69
BPSf/TMSPSf (50:50)	181.5	1.243	0.128	0.159	3.18	1.75

<sup>a</sup> glass transition temperature  
<sup>b</sup> bulk density: g/cm<sup>3</sup>  
<sup>c</sup> specific free volume, calculated from Bondi's group contribution method  
<sup>d</sup> fractional free volume, calculated from Bondi's group contribution method  
<sup>e</sup> Unit: Barrer[10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP)·cm/sec·cm<sup>2</sup>·cmHg]  
<sup>f</sup> ideal separation factor

고분자와 기체사이의 상호작용이 매우 작을 경우, 기체의 투과도와 선택도는 사슬간의 충전, 사슬의 경직성 그리고 사슬간의 상호작용 등에 의존한다. 실험에 쓰인 고분자들의 밀도와 유리전이온도, 고분자의 자유부피(SFV, FFV)등을 표 1에 나타내었다. SFV(specific free volume), FFV(fractional free volume)는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$SFV = V - V_0 \quad (4)$$

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (5)$$

여기서, V<sub>0</sub> = 1.3 V<sub>w</sub>

V<sub>0</sub>는 0K에서 고분자의 hypothetical specific volume이고, V<sub>w</sub>는 Van der Waals volume으로서 Bondi의 group contribution method[22,23]에 의해 계산하였다. 그리고 V는 일정 온도에서의 고분자의 비용적(specific volume)으로서 고분자의 밀도로부터 계산하였다. BPSf는 투과도 계수와 SFV 및 FFV모두 가장 낮은 값을 가졌다. 이는 유도 쌍극자에 의한 사슬간의 극성 상호작용 때문에 사슬간의 인력이 증가하고 따라서 사슬간의 거리가 감소하기 때문이라고 설명할 수 있다. BPSf막의 투과도 계수와 자유부피를 기준으로 다른 두 가지 고분자의 값들과 비교할 때, TMSPSf와 BPSf/TMSPSf 블렌드 막의 높은 투과도 계수는 부피가 큰 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 spacer로 작용해 고분자의 자유부피가 커졌기 때문으로 볼 수 있다.

투과도 계수와 SFV 및 FFV에 대한 상관관계를 밝힌 연구 결과들은 많이 알려져 있다. Lee[24]는 기체의 투과도 계수와 SFV의 관계를 밝히고 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$P = A \exp\left[-\frac{B}{SFV}\right] \quad (6)$$

위 식에서 A와 B는 기체의 종류에 따른 상수값이다. Paul[11]은 기체의 확산도 계수와 투과도 계수가 FFV에 연관됨을 보이고 식(6)의 관계식을 식(7)과 같이 확장하였다.

$$P = A' \exp\left[-\frac{B'}{FFV}\right] \quad (7)$$

위 식에서도 A'와 B'는 기체의 종류에 따른 상수값이다. 본 실험의 경우, 투과도 계수와 자유부피와의 상관관계를 밝히기 위해 그림 7과 그림 8에 각각 식(6)과 식(7)을 이용하여 투과도 계수 대 1/SFV 및 1/FFV를 플롯하였다. 그 결과 그림에서 볼 수 있듯이 투과도 계수가 SFV에 보다 잘 연관됨을 알 수 있었다. 이는 Lee[24]의 결과와도 일치한다.

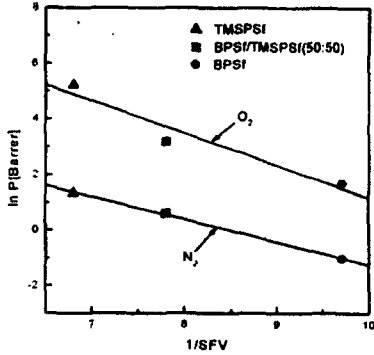


Fig. 7. Correlation of permeability coefficients with inverse specific free volume(SFV) of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> for BPSf, TMSPSf and BPSf/TMSPSf(50:50) at 30°C (1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) · cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg)

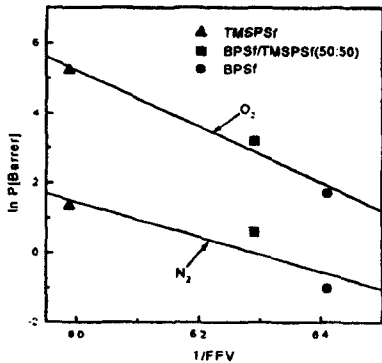


Fig. 8. Correlation of permeability coefficients with inverse fractional free volume(FFV) of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> for BPSf, TMSPSf and BPSf/TMSPSf(50:50) at 30°C (1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) · cm/sec · cm<sup>2</sup> · cmHg)

#### IV. 결 론

Bisphenol A polysulfone의 phenyl 고리에 각각 -Br과 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 기능기를 치환시킨 BPSf와 TMSPSf을 합성하고, BPSf, TMSPSf 그리고 BPSf/TMSPSf 블렌드막에 대한 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과특성을 조사·비교하였으며, 다음과

같은 결론을 얻었다.

- 1) 유리전이온도와 FT-IR 및 SEM의 결과를 통해 본 연구에 사용된 BPSf/TMSPSf 블렌드막의 상용성을 확인할 수 있었다.
- 2) 각 분리막에 대한 기체의 투과도 계수는 다음의 순서를 가졌다.  
TMSPSf > BPSf/TMSPSf(50:50) > PSf > BPSf  
고분자 구조와 투과도 계수의 상관관계를 알아보기 위해 고분자의 자유부피와 투과도 계수를 플롯한 결과, 본 연구의 경우 투과도 계수가 자유부피에 잘 연관됨을 알 수 있었으며, 특히 specific free volme(SFV)과의 연관성이 보다 우수함을 알 수 있었다. 따라서 막의 투과도 계수를 SFV의 값으로부터 예측할 수 있다고 생각된다.

#### V. 감 사

본 연구는 1999학년도 경기대학교 학술연구비(신진연구 과제) 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### VI. 참 고 문 헌

- [1] Erb, A.J. and Paul, D.R., "Gas sorption and transport in polysulfone", *J. Membrane Sci.*, 8, 11(1981)
- [2] Muruganandam, N. and Paul, D.R., "Evaluation of substituted polycarbonates and a blend with polystyrene on gas separation membranes", *J. Membrane Sci.*, 34, 185 (1987)
- [3] Chiou, J.S. and Paul, D.R., "Effects of CO<sub>2</sub> exposure on gas transport properties of glassy polymers", *J. Membrane Sci.*, 32, 195 (1981)
- [4] McHattie, J.S., Koros, W.J. and Paul, D.R., "Gas transport properties of polysulfones. 2.Effect of bisphenol connector groups", *Polymer*, 32, 2618 (1991)
- [5] Aitken, C.L., Koros, W.J. and Paul, D.R., "Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones", *Macromolecules*, 25, 3424 (1992)

- [6] Aitken, C.L., Koros, W.J. and Paul, D.R., "Gas transport properties of biphenol polysulfones", *Macromolecules*, **25**, 3651 (1992)
- [7] Kim, H.J., Shin, W.S., Yu, B.S. and Hong, S.I., "Facilitated transport of oxygen for polysulfone membranes containing metalloporphyrin complexes", *HWAHAK KONGHAK*, **34**(5), 564 (1996)
- [8] Chern, R.T., Koros, W.J., Hopenberg, H.B. and Stannett, V. "Material selection for membrane-based gas separations" in "Material Science of Synthetic Membranes" (Ed. D.R. Lloyd), Washington D.C., *ACS Symp. Ser.* **269**, Chap.2, (1985)
- [9] Kim, H.J. and Hong, S.I., "The sorption and permeation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for dimethylated polysulfone membrane", *KJChE*, **14**(3), 153 (1997)
- [10] Kim, H.J. and Hong, S.I., "The transport properties of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for trimethylsilylated polysulfone membrane", *KJChE*, **14**(5), 382 (1997)
- [11] Paul, D.R., "Gas transport in homogeneous multicomponent polymers", *J. Membrane Sci.*, **18**, 75 (1984)
- [12] Olabisi, O., Robeson, L.M. and Shaw, M.T., "Polymer-polymer miscibility", Academic Press, New York, (1979)
- [13] Liang, K., Grebowicz, J., Valles, E., Karasz, F.E. and Macknight, W.J., "Thermal and rheological properties of miscible Polyethersulfone/Polyimide Blends", *J. Polym. Sci., Part B; Polym. Phys. Ed.*, **30**, 465 (1992)
- [14] Kim, H.J. and Hong, S.I., "The Transport properties of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for chemically modified polysulfones" *J. Applied Polym. Sci.*, **76**, 391 (2000)
- [15] Guiver, M.D., Kutowy, O. and ApSimon, J.W., "Functional group polysulfones by bromination-metalation", *Polymer*, **30**, 1137 (1989)
- [16] Guiver, M.D., ApSimon, J.W. and Kutowy, O., "The modification of polysulfone by metalation", *J. Polym. Sci., Part C; Polym. Lett. Ed.*, **26**, 123 (1988)
- [17] Guiver, M.D., ApSimon, J.W. and Kutowy, O., "Preparation of substituted polysulfones through ortho-metalated intermediates", U.S. Patent **4,797,457** (1989)
- [18] Kim, H.J. and Hong, S.I., "Gas permeabilities of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for polysulfones substituted with bromo and trimethylsilyl groups" *KJChE*, **17**(1), 122 (2000)
- [19] Kim, H.J., Ph.D. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1997)
- [20] Kapantaidakis, G.C., Kaldis, S.P., Dabou, X.S. and Sakellaropoulos, G.P., "Gas permeation through PSF-PI miscible blend membranes", *J. Membrane Sci.*, **110**, 239 (1996)
- [21] Hong, S.I., Kim, H.J., Park, H.Y., Kim, T.J. and Jeong, Y.S., "Study of polysulfone membrane for membrane-covered oxygen probe system", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(5), 877 (1996)
- [22] Van Klevelen, D.W., "Volumetric properties" in "Properties of Polymers: Their correlation with chemical structure ; their numerical and prediction from additive group contributions", Elsevier, The Netherlands, (1990)
- [23] Bondi, A., "Van der Waals volumes and radii", *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
- [24] Lee, W.M., "Selection of barrier materials from molecular structure", *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65, (1980)