

Poly(ether-block-amide)/GPTMS 하이브리드 분리막을 이용한 이산화탄소와 메탄의 투과특성

이근철 · 김현준[†]

경기대학교 화학공학과
16227 경기도 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2016년 6월 30일 접수, 2016년 7월 15일 수정본 접수, 2016년 8월 3일 채택)

Transport Properties of CO₂ and CH₄ using Poly(ether-block-amide)/GPTMS Hybrid Membranes

Keun Chul Lee and Hyunjoon Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi, 16227, Korea
(Received 30 June 2016; Received in revised form 15 July 2016; accepted 3 August 2016)

요 약

Poly(ether-block-amide)(PEBAX[®])는 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TCU)로서 hard-rigid amide block과 soft-flexible ether block으로 구성되어 있으며, 분자량과 두 block간의 구성비에 따라 여러 종류가 있다. PEBAX[®]는 분리막소재로 이용할 경우 PEBAX[®]의 hard amide block은 우수한 기계적 특성과 선택도를, 그리고 soft ether block은 높은 투과도를 제공할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 2종류의 PEBAX[®]를 사용하여 기체 분리막을 제조하고, 종류에 따른 이산화탄소와 메탄의 투과특성 변화를 연구하였다. 또한 순수 PEBAX[®] 분리막의 투과특성을 향상시키기 위해 GPTMS ((3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane)를 무기전구체로 사용한 PEBAX[®]/silica 하이브리드 분리막을 제조하여 이산화탄소와 메탄의 투과특성을 측정하였으며, ²⁹Si-NMR, DSC, SEM 분석을 통해 무기전구체의 도입에 따른 고분자의 구조 변화를 연구하였다. 순수 PEBAX[®]-1657과 PEBAX[®]-2533 분리막의 투과도 측정 결과, 상대적으로 높은 ether block 비율의 PEBAX[®]-2533 분리막의 투과도 계수가 높은 값을 가졌다. 상대적으로 높은 ether block 함량 때문에 고분자 사슬의 유연성이 보다 크기 때문에 볼 수 있고, 이로 인한 확산선택도의 감소 효과에 의해 이상분리인자는 PEBAX[®]-1657 분리막이 보다 높은 값을 가졌다. PEBAX[®]/GPTMS 하이브리드 분리막의 기체투과도 측정 결과 CO₂와 CH₄ 모두 반응시간이 경과됨에 따라 CO₂에 비해 CH₄의 투과도 계수가 낮아졌으나 이상분리인자는 증가함을 보였다. GPTMS가 가수분해되어 생성된 silanol이 고분자 사슬에 침투되어 축합과정을 거치며 공유결합에 의해 사슬간 결합이 커지고 사슬의 운동성을 감소시켜 투과도 계수가 낮아진 것으로 보이며, PEO segment와 CO₂와의 강한 친화도에 의해 CO₂의 투과도계수가 상대적으로 덜 낮아진 것으로 판단된다. 순수 PEBAX[®]-1657 순수 분리막의 결과와 비교하였을 때 이상분리인자는 4.5% 감소한 반면 CO₂ 투과도계수는 3.5배 증가하는 우수한 결과를 보였다.

Abstract – Poly(ether-block-amide)(PEBAX[®]) resin is a thermoplastic elastomer combining linear chains of hard-rigid polyamide block interspaced soft-flexible polyether block. It was believed that the hard polyamide block provides the mechanical strength and permselectivity, whereas gas transport occurs primarily through the soft polyether block. The objective of this work was to investigate the gas permeation properties of carbon dioxide and methane for PEBAX[®]-1657 membrane, and compare with those obtained for other grade of pure PEBAX[®], PEBAX[®]-2533 and PEBAX[®] based hybrid membranes. The hybrid membranes based PEBAX[®] were obtained by a sol-gel process using GPTMS ((3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane) as the only inorganic precursor. Molecular structure and morphology of membrane were analyzed by ²⁹Si-NMR, DSC and SEM. PEBAX[®]-2533 membrane exhibited higher gas permeability coefficients than PEBAX[®]-1657 membrane. This was explained by the increase of chain mobility. In contrast, ideal separation factor of CO₂/CH₄ for PEBAX[®]-1657 membrane was higher than PEBAX[®]-2533 membrane. It was explained by the decrease of diffusion selectivity caused

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkim68@kyonggi.ac.kr

‡이 논문은 고려대학교 김성현 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

by increase of chain mobility. For PEBAX[®]/GPTMS hybrid membrane, gas permeability coefficients were decreased with reaction time. Gas permeability coefficient of CH₄ was more significantly decreased than CO₂. It can be explained by the reduction of chain mobility caused by the sol-gel process, and strong affinity of PEO segment with CO₂. Comparing with pure PEBAX[®]-1657 membrane, ideal separation factor of CO₂/CH₄ for PEBAX[®]/GPTMS hybrid membrane has decreased to 4.5%, and gas permeability coefficient of CO₂ has increased 3.5 times.

Key words: Poly(ether-block-amide), GPTMS, Hybrid membrane, Gas permeability coefficients

1. 서 론

유/무기 하이브리드막(organic/inorganic hybrid membrane)은 막 분리 공정에 요구되는 내열성, 내화학적, 그리고 친수성 등의 여러 화학적·물리적 특성들을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 치환기에 의해 사슬의 운동성(chain mobility), 자유부피(free volume), 사슬간의 상호작용(interchain interaction) 등을 조절하여 확산도(diffusivity)와 용해도(solubility)를 조절함으로써 투과도와 투과선택도간의 상반된 경향을 해결할 수 있다고 알려져 있다[1-3]. 유/무기 하이브리드 소재는 각 성분의 결합종류와 제조방법에 따라 크게 class I과 class II 타입으로 나눌 수 있다. Class I은 무기물이 유기물 네트워크에 분산된 형태로서 alkoxide 가수분해물 또는 inorganic filler를 고분자와 단순히 섞어서 제조하는 방법이다. 유·무기 구성물 사이의 결합은 공유결합이 아닌 수소결합이나 이온결합과 같은 2차 결합에 의해 이루어진다. Class I 타입의 하이브리드 제조에는 poly(vinyl alcohol), poly(vinyl acetate), polymethylmethacrylate, polycarbonate, 그리고 polyoxazoline 등과 같은 고분자가 주로 사용되어 왔으며, 그 제조방법이 비교적 용이하나 고분자의 종류가 제한적이고 유기물을 고르게 분산시키는데 어려움이 있다. 최근 많이 연구되어지고 있는 polymer/nanoparticle mixed-matrix membranes (MMMs)도 class I 하이브리드 소재에 해당한다고 볼 수 있다[4].

반면 class II의 하이브리드 소재는 공유결합에 의해 유/무기 구성물질들이 결합되어 있으므로 이상적인 유/무기 하이브리드라 할 수 있으며, 유기그룹들의 길이, 강도, 치환의 형태, 그리고 작용기를 다양하게 할 수 있으므로, 다공성, 내열성, 광학적 특성, 소수성, 그리고 절연성 등의 물성 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 각각의 유기와 무기재료를 분자수준에서 분산시킬 수 있다. Class II 타입 소재의 합성방법으로 널리 이용되는 sol-gel법은 상온에서 반응이 가능하고 물질의 조성 변화가 용이하여 원하는 물성을 비교적 쉽게 얻을 수 있는 장점과 실용적 응용성을 가지고 있다[5,6].

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, 스포츠 용품 등에 최근 사용이 활발한 소재이다[7-9]. 이를 분리막 소재로 이용할 경우 PEBAX[®]의 hard amide block은 우수한 기계적 특성과 선택도를, 그리고 soft ether block은 높은 투과도를 제공할 수 있을 것으로 보이며, 특히 ether group이 이산화탄소의 투과도를 촉진시킨다는 선행 연구 결과[10]를 고려할 때, 기체 분리막 소재의 고분자로 활용되기에 적절하다고 판단된다. 2000년대 초반에는 순수 PEBAX[®]로부터 제조된 기체 분리막의 투과특성을 연구한 결과들이 주로 보고되었다[8,11]. 이들 연구 결과에 의하면 PEBAX[®] 분리막은 PE segment와 극성 기체간의 친화도에 기인하여 기체 투과도는 기존의 고분자에 비해 향상되지만, 선택도가 낮

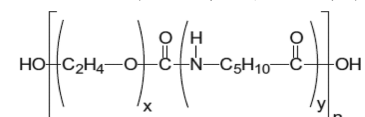
다는 단점을 가지고 있다. 다시 말해 PA segment의 intersegmental mobility 억제 효과보다는 PE segment에 의한 intersegmental mobility와 free volume 상승효과가 보다 큼을 알 수 있다. 그러나 기존의 고무상 고분자가 가지고 있는 낮은 기계적 물성은 해결될 수 있다고 보고되었는데, 이들 연구의 문제점 중의 한 가지는 분리막 제조시 사용한 PEBAX[®]와 용매의 종류, 지지체의 종류, 제막 및 건조조건이 서로 상이해 같은 기체의 투과실험에 적용했음에도 불구하고 50% 이상의 투과도와 선택도 값의 차이를 보인다는 것이다. 따라서 보다 체계적인 조건수립 및 연구가 요구된다. Sridhar, S 등[7]은 PEBAX[®]의 낮은 선택도 문제를 해결하기 위해 PEBAX[®]와 TDI (2,4-toluene diisocyanate)를 가교결합시켜 intersegmental mobility를 감소시킴으로써 기체 선택도를 약 2배 향상시킨 연구결과를 보고하였다. 그러나 기존 PEBAX[®]에 비해 투과도가 10~40% 정도 감소함으로써 활성층 두께를 줄여 투과도를 보다 향상시켜야 한다고 보고하였다. PEBAX[®]를 적용한 분리막의 기체투과도와 선택도를 동시에 향상시킨 결과의 대표적인 예로써 Kim, J. 등[11]의 연구 결과를 들 수 있다. PEBAX[®]와 TEOS (tetraethoxysilane)를 섞고 가수분해와 축합반응을 거쳐 PEBAX[®]/silica 하이브리드 분리막을 제조하였다. 연구결과 silica domain의 부가로 tortuosity증가, chain mobility 감소, 그리고 용해도 계수의 증가로 인해 매우 우수한 투과특성(이산화탄소의 투과도계수=500 Barrer, 이산화탄소와 질소의 선택도(이상분리인자)=44)을 보였다. 그러나 이러한 결과는 투과실험을 85 °C에서 수행한 결과로서 25 °C에서 실험할 경우 투과도 계수가 50% 이하로 떨어진다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 PEBAX[®]에 organoalkoxysilane을 무기전구체로 첨가하여 제조한 class II 타입의 하이브리드 분리막을 통한 이산화탄소와 메탄의 투과특성을 측정하고, 이를 순수 PEBAX[®]만을 사용하여 제조한 분리막의 결과와 비교하여 무기전구체 도입이 기체투과특성에 미치는 영향을 조사하였다.

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 연구에서는 PEBAX[®]-1657과 PEBAX[®]-2533을 사용하였다. PEBAX[®]-1657은 지방족 포화 polyamide segment (nylon-6, PA6)와 무정형 polyether segment (poly ethylene oxide, PEO)가 80:20의 비율로 구성되어 있으며, PEBAX[®]-2533은 지방족 포화 polyamide segment (nylon-12, PA12)와 무정형 polyether segment (poly tetramethylene oxide, PTMO)가 60:40의 비율로 구성되어 있다. PEBAX[®]-1657의 일반적인 구조는 아래에 나타내었다.



분리막 제조시 용매로 사용된 ethanol [Duksan pure chemical Co.]은 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 분리막의 지지체로는 다공성 poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 필터[Millipore Co.]를 사용하였다. 무기 전구체로 사용된(3-glycidoxypopyl)trimethoxysilane [GPTMS; 98%, Sigma Co.]는 정제과정 없이 사용하였다.

2-2. 분리막 제조

순수한 PEBAX[®]-1657 분리막은 PEBAX[®]-1657 고분자를 70 wt% ethanol과 30 wt% 물의 혼합용매에 녹인 3 wt%의 고분자 용액을 PVDF 지지체에 캐스팅한 후, 40 °C 진공오븐에서 24시간, 그리고 대기 중에서 48시간 건조하여 제조하였다.

Class II 타입의 PEBAX[®]/silica 하이브리드 분리막은 먼저 3 wt%의 PEBAX[®]-1657 고분자를 70 wt%의 에탄올과 30 wt%의 증류수의 혼합용매에 80 °C에서 리플렉스하여 homogenizer를 이용해 10,000 rpm의 속도로 2시간 동안 격렬하게 교반하여 고분자 용액을 제조하였다. Inorganic precursor로 사용될 실리카 용액을 제조하기 위해 미리 에탄올로 묽혀놓은 GPTMS 용액에 가수분해용 증류수를 몰비로 1 : 3의 비율로 첨가 한 후 축합촉매인 0.1 M HCl 에탄올 용액을 혼합하여 실리카 용액을 제조하였다. 제조된 고분자 용액에 실리카 용액을 첨가하고 빠르게 교반시켜 얻은 하이브리드 솔(hybrid sol)을 90 μm sieve로 거른 후 Teflon 코팅된 plate에서 PVDF 지지체(Ø90mm) 위에 캐스팅 하고 30 °C 진공오븐에서 48시간, 대기 중에서 48시간 건조하여 분리막을 제조하였다. 개략적인 제조과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 특성조사 및 투과도 측정

분자구조를 파악하기 위해 Varian UI-200 solid-state NMR spectrometer를 이용해 CP/MAS법(Cross-Polarization combined with Magnetic Angle Spinning technique)으로 ²⁹Si-NMR spectra를 얻었다. 그리고 분리막의 열적 거동특성은 differential scanning calorimetry (DSC, NETZSCH DSC 200 F3)을 이용하여 질소분위

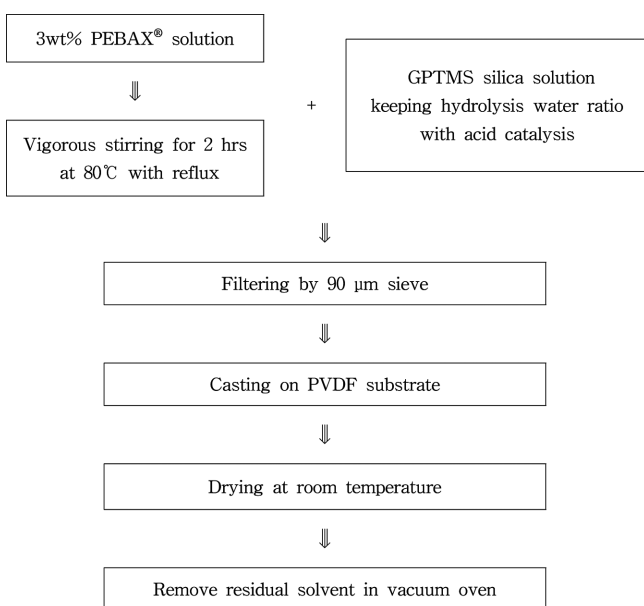


Fig. 1. Procedure of preparation of class II type PEBAX[®]/silica hybrid membranes.

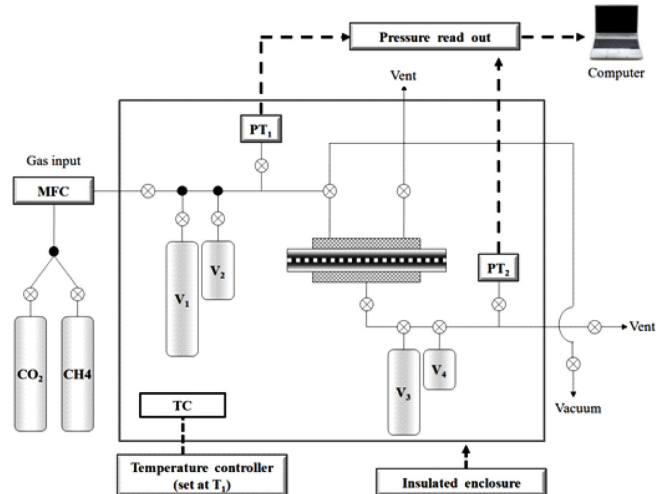


Fig. 2. The schematic diagram of gas permeation apparatus, where V_1, V_2 : upstream volume, V_3, V_4 : down stream volume, PT_1 : upstream pressure transducer, PT_2 : downstream pressure transducer.

기에서 온도범위 $-50 \sim 250$ °C, 승온속도는 10 °C/min으로 하여 2nd heating scan까지 측정하였으며, 주사전자현미경(SEM)[S-4800, Hitachi Co.]을 이용하여 PEBAX[®]/silica hybrid 분리막 표면의 morphology를 관찰하였다.

기체투과특성은 Fig. 2의 constant volume-variable pressure method를 이용하여 30 °C, 1 atm에서의 정상상태 투과도 계수를 측정하였다[12]. 제조된 분리막을 투과셀에 장착하고, 셀의 양쪽을 진공펌프를 이용하여 진공상태로 만들어준다. 상층부로 기체가 주입하고 하층부의 압력이 서서히 증가하게 되는데, 이 정상상태에서의 증가속도로부터 기체 투과도 계수를 계산하였다. 투과도 계수는 GPU단위를 사용했으며 1 GPU는 $10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이다. 이상분리인자는 순수기체 투과도 계수의 비로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 특성분석

순수 PEBAX[®] 분리막 제조 실험에서 수립한 제막조건에 연계하여 PEBAX[®]/silica 하이브리드 분리막을 제조하였다. Silica domain 도입을 위해 silicon alkoxide와 organoalkoxysilane인 GPTMS를 무기전구체로 사용하였다. Silicon alkoxide로 TEOS (tetraethoxysilane)를 사용한 분리막은 반응시간이 길어짐에 따라 막표면에 백화현상이 발생하였고, 백화현상이 심화됨에 따라 막이 탄성을 잃고 부서짐을 볼 수 있었다. 고분자 용액 중 PEBAX[®] 함량을 10 wt%로 하여 제조한 기존 PEBAX[®]/TEOS 하이브리드 분리막의 결과와 비교하면 막의 부서짐 현상이 심하였으며 하이브리드 분리막의 유연성을 제공하는 고분자 함량이 적기 때문으로 볼 수 있다. 또한 sol-gel 반응시 실리카 단일체 사용으로 인한 무기사슬의 유연성 부족에 의한 것으로 판단되어 이를 보완하기 위해 유기적으로 개질된 silane인 GPTMS를 사용하였다. 먼저 ²⁹Si-NMR spectrometer를 이용하여 반응시간에 따른 구조적 특성 변화를 조사하였다. ²⁹Si-NMR spectroscopy는 폴리실록산의 주사슬과 부착 그룹을 포함한 원자들의 여러 가지 국부적인 환경에 대한 정보를 제공한다. 일반적으로,

1에서 25까지의 다양한 H₂O/Si 비율에서 alkoxide 전구체의 가수분해가 이루어진다[13]. 용매로 사용한 ethanol-H₂O 혼합용매에 GPTMS를 첨가했을 때 GPTMS의 methoxy 그룹(Si-OCH₃)은 silanol 그룹(Si-OH)를 형성하기 위해 혼합용액의 물과 반응하여 빠르게 가수분해된다. 그 후 가수분해된 GPTMS 단량체의 silanol은 서로 응축되는 과정이 일어나게 된다. 다시 말해 가수분해된 GPTMS 단량체는 알코올과 물이 형성하는 축합반응을 통해 siloxane 사슬이 생성되게 된다.

일반적으로 organoalkoxysilane이 가수분해-축합과정을 거치면 -58 ppm 부근에서 T²를, -68 ppm 부근에서 T³ 피크를 보이는데, Fig. 3의 ²⁹Si-NMR 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 GPTMS를 사용한 하이브리드 분리막 모두에서 반응시간에 상관없이 T²와 T³에 해당하는 피크를 나타내었다. 이로써 GPTMS가 가수분해-축합반응을 통해 siloxane 결합이 형성되었음을 알 수 있다.

열적 특성 분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다. PEBAX[®]-1657은 PEO segment와 PA6 segment로 구성된 block copolymer로써 두 개의 용융점이 endothermic 피크로 나타난다. 순수 PEBAX[®]-1657

분리막은 62~76 °C 부근에서 PEO segment, 220~260 °C 부근에서 PA6 segment의 endothermic 피크를 보인다[14,15]. 2nd heating 스캔에서 PEBAX[®]/GPTMS 하이브리드 분리막 모두 PA6 segment의 endothermic 피크가 190 °C 부근으로서 순수 PEBAX[®] 보다 다소 낮고 약한 피크를 보였으며, PEBAX[®]/GPTMS 하이브리드 분리막의 PEO segment의 endothermic 피크가 순수 PEBAX[®] 분리막보다 약간 높은 온도인 15 °C 부근에서 나타났다. 이는 결정화 억제현상 (crystallization inhibition phenomena)으로 설명할 수 있는데, 결정화 억제현상은 상용화된 고분자 블렌드 시스템에서 빈번하게 관찰되는 현상으로 그 원인은 서로 특성이 다른 각 수지들간 형성된 강한 결합으로 인해 고분자 블렌드를 이루는 특성의 결정성 고분자 수지가 혼합된 다른 수지의 영향을 받아 결정화가 억제되는 현상이다[16]. TEOS를 무기전구체로 사용한 Kim과 Lee의 연구에 의하면 PEBAX[®]의 PE block의 endothermic 피크가 silica domain의 도입에 의해 명확하게 감소함을 관찰하고 이에 대한 이유로서 결정화도의 감소를 제시한 바 있다[17].

3-2. 기체투과특성

순수기체의 투과도 측정 실험을 통해 계산된 PEBAX[®]-1657의 CO₂와 CH₄ 투과도 계수와 이상분리인자, 그리고 PEBAX[®]/GPTMS 하이브리드 분리막의 결과를 Table 1에 나타내었다. PEBAX[®]는 impermeable crystalline PA block과 permeable amorphous PEO block으로 구성된 block copolymer 로써 PEO block이 기체투과도 계수를 결정짓는 변수라고 할 수 있다[8].

순수 PEBAX[®]-1657 분리막의 투과도계수 측정 결과, 고분자 함량을 10 wt%로 한 선행 연구 결과[12]와 비교할 때 이상분리인자는 비슷하나 투과도계수는 감소하였다. 이로부터 고분자 함량이 적어진다 해도 PEBAX[®]의 기본적인 투과선택성은 유지된다고 볼 수 있다. 그러나 투과선택성 유지 및 투과성능 저하와 PEBAX[®] 함량과의 상관관계를 명확히 하기 위해서는 PEBAX[®] 함량을 보다 다양하게 변화시켜 연구할 필요가 있다고 판단된다. PEBAX[®]/GPTMS 하이브리드 분리막의 기체투과도 결과는 Table 1과 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 CO₂와 CH₄ 모두 반응시간이 경과됨에 따라 투과도 계수가 낮아지는 경향을 보였다. 특히 CO₂에 비해 CH₄의 투과도계수가 현저히 낮아져 오히려 이상분리인자는 증가함을 보였다. 이는 PEO segment와 CO₂와의 강한 친화도에 의해 CO₂의 투과도계수가 상대적으로 덜 낮아진 것으로 보이며[18], 또한 GPTMS가 가수분해되어 생성된 silanol이 고분자 사슬에 침투되어 축합과정을 거치며 공유결합에 의해 사슬간 결합이 커지고 사슬의 운동성을 감소시켜 투과도계수가 낮아진 것으로 판단된다[19].

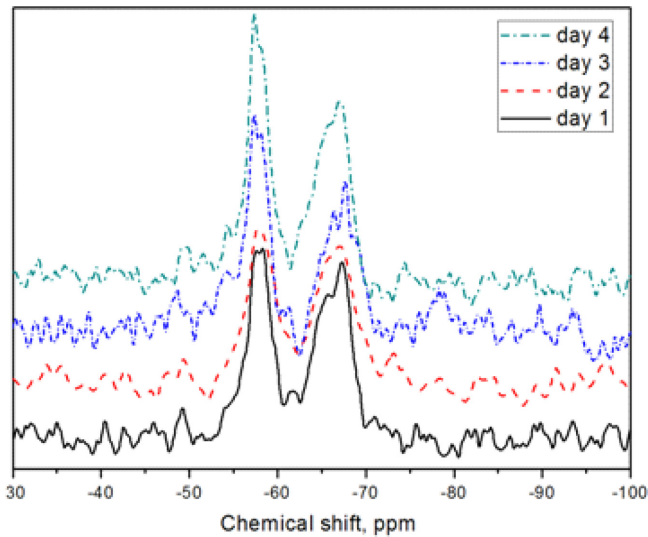


Fig. 3. The solid state ²⁹Si-NMR spectra of PEBAX[®]/GPTMS hybrid membranes.

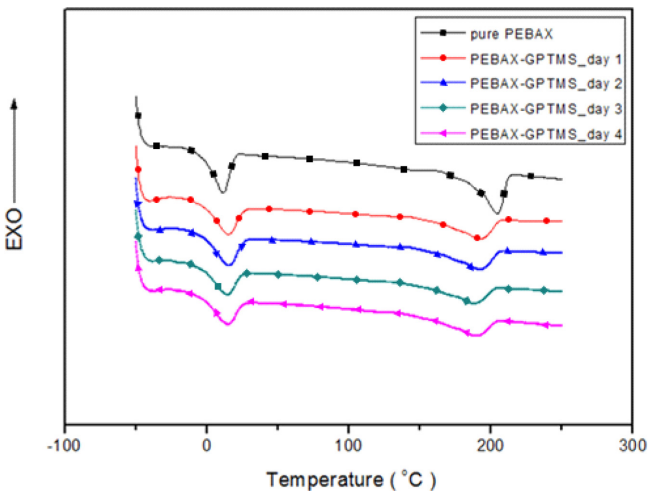


Fig. 4. DSC curve of PEBAX[®]/GPTMS hybrid membranes.

Table 1. The permeability coefficient of CO₂ and CH₄ for PEBAX[®]/silica hybrid membranes

Membranes	Rxn time (days)	Permeability coefficient [GPU] ^a		Ideal separation factor
		CO ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄
PEBAX [®]	-	1.40	0.09	15.19
	1	6.73	3.27	2.06
PEBAX [®] /GPTMS	2	6.59	1.64	4.02
	3	5.14	0.79	6.55
	4	4.95	0.34	14.50

^a10⁻⁶cm³ (STP)/cm²·sec·cmHg

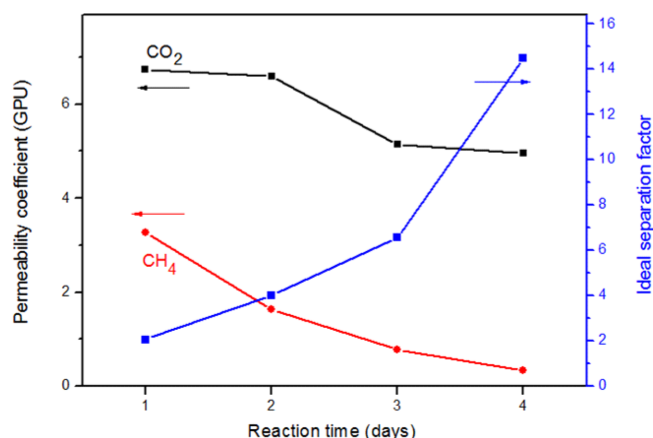


Fig. 5. Permeability coefficient and ideal separation factor of PEBAX[®]/GPTMS hybrid membranes.

일반적으로 PEO segment는 강한 결정화 성향에 의해 낮은 기체 투과도를 갖는다고 보고되었으나[20], PEO segment와 PA6 segment로 구성된 PEBAX[®]-1657은 PEO segment 보다 PA6 segment가 더욱 결정화 성향을 갖는 crystalline region이다. PEO segment가 단독으로는 강한 결정화 성향을 갖는다고는 하나 PA6 segment에 비해서는 상대적으로 amorphous region의 역할을 담당하므로 PEBAX[®] 분자구조 내에서 PEO segment의 우세는 결정성을 증가시키는 역할 보다 CO₂와의 친화도를 증가시켜주는 역할이 큰 것으로 판단된다. 순수 PEBAX[®] 분리막의 결과와 비교하였을 때 하이브리드 분리막의 이상분리인자는 4.5% 감소한 반면 CO₂ 투과도계수는 3.5배 증가하는 우수한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

순수 PEBAX[®] 분리막과 PEBAX[®]를 기본물질로 하는 class II 타입의 유-무기 하이브리드 기체분리막을 제조하였으며, 이에 대한 이산화탄소와 메탄의 투과특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

PEBAX[®]-1657과 무기전구체로 GPTMS를 사용한 class II 타입의 하이브리드 분리막의 경우, ²⁹Si-NMR 분석을 통해 GPTMS가 가수분해-축합반응을 거쳐 siloxane 결합이 형성되어 유-무기 하이브리드 분리막이 제조되었음을 확인하였다. PEBAX[®]/GPTMS 하이브리드 분리막의 기체투과도 측정 결과, CO₂와 CH₄ 모두 순수한 PEBAX[®] 분리막에 비해 투과도 계수가 증가하였다. 이는 GPTMS의 도입으로 인한 결정화 억제로 설명할 수 있다. 반응시간에 따른 영향을 살펴보면 반응시간이 경과됨에 따라 투과도 계수가 낮아지는 경향을 보였다. 이는 GPTMS가 가수분해되어 생성된 silanol이 고분자 사슬에 침투되어 축합과정을 거치며 공유결합에 의해 사슬간 결합이 커지고 사슬의 운동성을 감소시켜 투과도계수가 낮아진 것으로 판단된다. 특히 CO₂에 비해 CH₄의 투과도계수가 현저히 낮아져 오히려 이상분리인자는 증가함을 보였다. PEO segment와 CO₂와의 강한 친화도에 의해 CO₂의 투과도계수가 상대적으로 덜 낮아진 것으로 볼 수 있다. 순수 PEBAX[®] 분리막의 결과와 비교하였을 때 하이브리드 분리막의 경우 이상분리인자는 4.5% 감소한 반면 CO₂ 투과도계수는 3.5배 증가하였다.

감 사

본 연구는 2011년 한국연구재단 일반연구과제 연구비에 의해 수행되었습니다. 지금까지 제가 연구와 교육활동을 계속할 수 있도록 조언을 아끼지 않으신 고려대학교 화공생명공학과 김성현 교수님께 감사드립니다.

Reference

- Li, D. and Hwang, S. T., "Gas Separation by Silicon Based Inorganic Membrane at High Temperature," *J. Membr. Sci.*, **66**, 119-127(1992).
- Shelekhin, A. B., Grosogeat, E. J. and Hwang, S. T., "Gas Separation Properties of a New Polymer/Inorganic Composite Membrane," *J. Membr. Sci.*, **66**, 129-141(1992).
- Sforca, M. L., Yoshida, I. V. P. and Nunes, S. P., "Organic-Inorganic Membranes Prepared from Polyether Diamine and Epoxy Silane," *J. Membr. Sci.*, **159**, 197-207(1999).
- Chung, T., Jiang, L. Y., Lia, Y. and Kulprathipanja, S., "Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation," *Prog. Polym. Sci.*, **329**(4), 483-507(2007).
- Iwata, M., Adachi, T., Tomidokoro, M., Ohta, M. and Kobayashi, T., "Hybrid Sol-Gel Membranes of Polyacrylonitrile-Tetraethoxysilane Composites for Gas Permselectivity," *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**(7), 1752-1759(2003).
- Que, W., Zhang, Q. Y., Chan, Y. C. and Kam, C. H., "Sol-gel Derived Hard Optical Coatings via Organic/Inorganic Composites," *Composites Sci. Technol.*, **63**, 347-351(2003).
- Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B. and Aminabhavi, T. M., "Development of Crosslinked Poly(ether-block-amide) Membrane for CO₂/CH₄ Separation," *Colloids and Surfaces A*, **297**, 267-274(2007).
- Bondar, V. I., Freeman, B. D. and Pinnau, I., "Gas Transport Properties of Poly(ether-b-amide) Segmented Block Copolymers," *J. Polym. Sci. (Part B: Polym. Phys.)*, **38**(15), 2051-2062(2000).
- Car, A., Stropnik, C., Yave, W. and Peinemann, K., "Pebax[®]/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation: Performance with Mixed Gases," *Separation and Purification Technol.*, **62**(1), 110-117(2008).
- Kim, H., Lim, C. and Hong, S., "Gas Permeation Properties of Organic-Inorganic Hybrid Membranes Prepared from Hydroxyl-Terminated Polyether and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **36**(2), 213-221(2005).
- Kim, J. H., Ha, S. Y. and Lee, Y. M., "Gas Permeation of Poly(amide-6-b-ethylene oxide) Copolymer," *J. Membr. Sci.*, **190**(2), 179-193(2001).
- Kim, H., "Gas Permeation Properties of carbon Dioxide and Methane for PEBAXTM/TEOS Hybrid Membranes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 460-464(2011).
- Brinker, C. J., "Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 31-50(1988).
- Miller, R. L., "Crystallographic Data and Melting Points for Various Polymers," in: Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch D. R., (Eds.), *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, NJ(1999).

15. Mehta, R. H., "Physical Constants of Various Polyamides," in: Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch D. R., (Eds.), *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, NJ(1999).
16. Kim, S. W., "Oxygen Permeation Characteristics of Nano-Silica Hybrid Thin Films," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **24**(2), 174-181 (2007).
17. Kim, J. H. and Lee, Y. M., "Gas Permeation Properties of Poly(amide-6-b-ethylene oxide)-Silica Hybrid Membranes," *J. Membr. Sci.*, **193**(2), 209-225(2001).
18. Shchipunov, Y. A. and Karpenko, T. Y., "Hybrid Polysaccharide-Silica Nano-composites Prepared by the Sol-Gel Technique," *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, **20**(10), 3882-3887(2004).
19. Lin, H. and Freeman B. D., "Gas Solubility, Diffusivity and Permeability in Poly(ethylene oxide)," *J. Membr. Sci.*, **239**(1), 105-117(2004).
20. Lim, C., Hong, S. and Kim, H., "Effect of Polyether Diamine on Gas Permeation Properties of Organic-Inorganic Hybrid Membranes," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **43**, 35-40(2007).