

Poly(urethane-g-propylene sulfide)膜的 酸素透過特性에 關한 研究

金正鶴 · 金啓用

漢陽大學校 工業化學科

(1984년 1월 13일 접수, 1984년 3월 9일 심사완료)

要約: 에스테르형 폴리우레탄(PU)膜과 propylene sulfide를 그라프트시킨 폴리우레탄(PU-g-S)膜을 이용하여 酸素透過特性을 검토하였다. 폴리우레탄을 DMF에 녹인후 0°C에서 sodium hydride를 사용하여 우레탄結合중의 水素를 Na로 치환시킨 후 음이온重合으로 propylene sulfide를 그라프트시켰다. 擴散係數는 time-lag法으로 구했으며 溫度상승에 비례하여 擴散係數와 透過係數가 증가했으며 壓力 의존성은 없었다. PU-g-S膜의 擴散係數는 PU膜보다 10배정도 컸으며 酸素와 窒素의 透過係數는 각각 $8.8 \times 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 과 $3.7 \times 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 으로 酸素의 透過係數가 窒素의 透過係數보다 3배정도 컸다. 이상의 結果로부터 propylene sulfide가 그라프트된 PU-g-S膜의 酸素에 대한 선택투과성이 좋음을 알았다. 한편, 그라프트共重合體를 IR과 元素分析으로 分析하였다. 또 DSC로 전이영역에서의 透過特性을 고찰하였다.

1. 序 論

最近 에너지자원의 부족이 가중됨에 따라 새로운 에너지자원개발에 관한 研究는 물론이고 에너지를 절약하려는 研究도 활발히 進行되고 있는데, 그중의 한가지 方法이라고 할 수 있는 合成膜을 사용한 物質의 分離方法은 장치가 간단하고 에너지가 적게 소요된다는 잇점때문에 에너지 절약형 研究分野에서 큰 관심의 대상이 되고 있다.

특히 氣體分離膜의 경우, 1968年 미국의 Du Pont社에서 polyester hollow fiber를 이용한 "Permasep permeators"¹를 새로이 開發함으로써 石油脫黃에 사용하였던 水素를 回收하여 재사용할 수 있게 되었다. 1965年 S. A. Stern²은 천연가스로부터 헬륨을 分離하기 위하여 플루오르를 함유하는 合成高分子膜을 가지고 실험하여 좋은 結果를 發表하였다.

그런데 均質膜을 통한 氣體의 透過는 氣體가

高分子膜表面에 용해된 다음 膜內를 擴散하여 透過되는 "solution-diffusion mechanism"³으로 일어난다. 그러므로 透過速度를 크게하기 위해서는 膜內에서의 擴散을 촉진시키거나 膜表面에서의 溶解度를 크게하는 方法을 사용해야 한다. 이 目的을 달성하기 위해서는 非結晶性高分子⁴를 이용하거나 분자쇄에 高分子反應으로 side chain을 도입⁵ 또는 그라프트共重合⁶ 및 플라즈머重合⁷ 등으로 擴散係數를 증가시키는 方法이 있다. 그리고 氣體의 溶解性을 촉진시키기 위해서는 膜材料와 透過氣體와의 親和性이 좋은 실리콘고무를 원료로 한 中空糸膜을 사용하여 여러 단계의 透過工程을 거쳐 공기중에서 산소함유량이 풍부한 공기를 농축하였으며 Roger¹⁰는 polyisoprene膜을 헥산에 팽윤시킨 후 methyl methacrylate를 Co⁶⁰의 7線을 照射하여 그라프트시킨 poly(isoprene-methyl methacrylate)膜을 이용하여 헬륨에 대한 선택투과성을 검토하였다.

本 研究에서는 산소부화막을 만들기 위하여 에

Poly(urethane-g-propylene sulfide)膜的 酸素透過特性에 關한 研究

스테르형 폴리우레탄에 propylene sulfide를 그라프트시킨 合成膜을 사용하여 酸素透過實驗을 하였다. 溫度와 壓力을 변화시키면서 透過係數를 측정하였으며 擴散係數는 time-lag方法으로 구하였다.

透過壓力과 透過溫度 및 透過條件을 변화시키면서 폴리머內에 도입한 graft chain의 motion에 의한 透過特性을 검토하였으며 合成膜을 통한 窒素透過實驗에 의하여 propylene sulfide의 酸素親和性도 아울러 검토하였다.

2. 實 驗

2-1. 試藥 및 精製

폴리우레탄은 미국 Goodrich社에서 제공받은 Estane 5708 (soft type)을 DMF에 녹인후 glass filter로 걸러 불순물을 제거한 다음 물에 침전시킨후 완전히 건조하여 사용하였다. 또, 사용한 Estane은 MDI, ethylene glycol 및 adipic acid 등으로 合成한 폴리우레탄이었다. propylene sulfide 및 용매들은 化學用 特級試藥을 일반적인 方法으로 精製한후 脫水하여 사용하였다.

2-2. 그라프트 共重合體의 合成

Poly(urethane-g-propylene sulfide)는 Adibi¹¹ 方法에 따라 음이온重合으로 合成하였으며 반응 물질은 완전히 脫水한 후 사용하였다.

에스테르형 폴리우레탄 10g을 脫水한 DMF 150ml에 녹인 후 질소가스 氣流下에서 온도를 0°C로 유지시킨 다음 소정량의 NaH를 첨가하여 우레탄結合中の 水素를 Na로 치환시켰다¹². 치환반응이 비교적 빨리 진행되므로 약 20분이 경과된 후 반응을 完結시켰다.

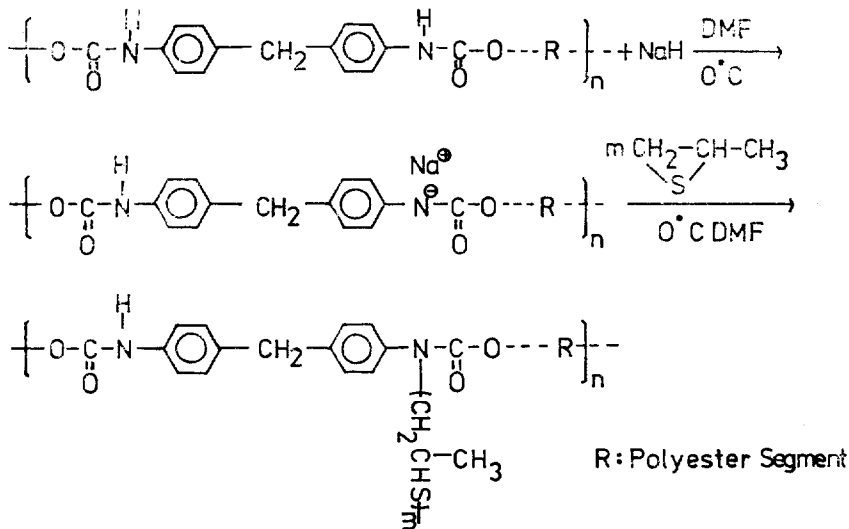
치환반응이 끝난 반응물을 3口 flask內에서 0°C로 유지하면서 교반시켰다. 이 flask에 질소가스를 통과시키면서 propylene sulfide를 함유하는 DMF용액을 주입하여 重合을 시켰다. 그리고 2 시간동안 반응시킨 다음 아세트산을 2%함유하는 DMF용액을 주입하여 반응을 정지시켰다.

合成한 共重合體를 물에 침전하여 DMF를 제거하고 감압오븐에서 건조시켰다. 이 共重合體를 Soxhlet장치에서 48시간동안 벤젠으로 추출하여 homopolypropylene sulfide를 제거하였다.

본 실험에서 사용한 폴리우레탄(PU)과 그라

Table 1. Elementary Analysis, Grafting Efficiency and Viscosity of PU and PU-g-S

Element/ Mem-brane	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	G. E. (%)	$[\eta]$ at 25°C	M
PU	62.32	7.32	2.82	22.41	0	—	0.64	38000
PU-g-S	59.83	7.86	2.10	17.73	12.48	13.50	0.675	—



프티시킨 폴리머(PU-g-S)의 元素分析結果 및 그 그래프를 Table 1에 表示하였다. PU의 경우 C가 63.32%, H가 7.32%, N이 2.82%, O가 23.41%였으며 전체적인 비율을 계산한 結果 propylene sulfide가 그래프된 PU-g-S는 C와 H가 약간 증가하였으며 PU-g-S 中の 황의 함량은 12.48%였다. 또 그래프를 다음식을 사용하여 계산하였다.

그래프율(%)

$$= \frac{\text{그래프된 monomer의 양} \times 100}{\text{Base polymer의 양}}$$

그래프된 propylene sulfide의 그래프율은 13.5%였다.

2-3. 粘度測定

극한점도는 중합체를 DMF에 녹인 후 25°C에서 Ubbelohde점도계를 사용하여 측정하였다. 측정한 결과 PU는 0.64, PU-g-S는 0.675였다. PU의 극한점도를 Mark-Houwink式¹³에 대입하여 계산한 결과 분자량은 약 38,000정도였다.

$$[\eta] = 3.64 \times 10^{-4} M^{0.71}$$

2-4. 製膜 및 透過實驗

PU 및 PU-g-S를 DMF에 20wt%로 녹인 용액을 製膜原液으로 사용하였다. 製膜原液을 유리판 위에 예리한 Doctor's knife로 일정한 두께로 流延하고 온도를 60°C로 조절된 加壓오븐內에서 약 2시간동안 건조하여 용매를 蒸發시켰다.

용매를 완전히 蒸發시킨 다음 유리판을 물에 침적하여 膜을 分離하고 이 膜을 24시간동안 加壓건조한 다음 사용하였다. 시료로 사용한 모든 膜의 두께는 약 30~40μm정도로 製膜하였다.

透過裝置의 개략도는 Fig.1. (A) 및 Fig.1. (B)와 같다. Fig.1. (A)는 전체의 개략도이며 Fig.1. (B)는 透過裝置中の cell부분만을 상세하게 그린 것이다.

透過裝置의 재질은 stainless steel이며 유효막 면적은 12.56cm²이다. Fig.1. (A)에서와 같이 산소분압으로부터 氣體를 주입하여 pressure regulator(A)로 壓力을 조절하여 pressure gauge(B)에 일정 壓力이 되도록 한 후 透過實驗을 하였다.

또한 Fig.1. (B)의 透過 cell부분은 50mesh의 stainless steel porous plate 지지체를 장치에 고

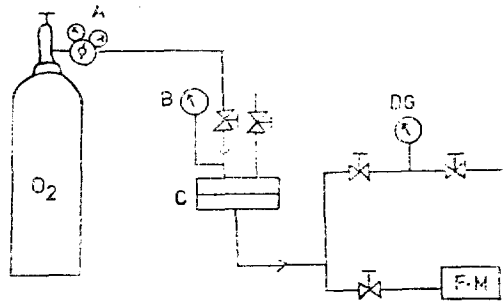


Fig. 1. (A) Schematic diagram of gas permeation apparatus.

A; Pressure Regulator DG; Differential Pressure Gauge
B; Pressure Gauge
C; Permeation Cell F.M.; Flow Meter

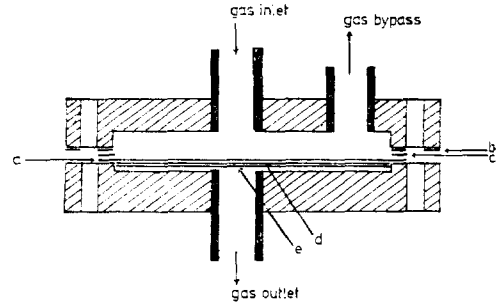


Fig. 1. (B) Schematic diagram of the permeation cell

a; membrane b; PTFE gasket
c; PE O-ring d; filter paper
e; porous S.S. disk

정하고 그위에 여과지를 얹은 다음 그위에 膜을 올려 놓는다. 양쪽 cell틈으로 기체가 누출됨을 방지하기 위하여 polyethylene O-ring(c)을 삽입하고 테프론(PTFE) 가스케트(b)를 부착하였다.

透過 cell은 항온조內에 裝置하여 온도를 일정하게 유지하였으며 기체의 透過流速은 soap film flow meter를 사용하여 측정하였다.

透過實驗은 먼저 pressure regulator에 의해 cell(c)內의 壓力을 일정하게 유지시킨후 flow meter의 cock를 잠근다. 기체의 透過를 시작한 시간부터 膜內를 통과한 기체의 확산이 정상상태에 도달할 때 까지 단위시간당 변화하는 壓力을 differential pressure gauge로 測定하여 time-lag方法으로 擴散係數를 구하였다.

Differential pressure gauge의 壓力변화가 정

상상태로 되었을때 cock를 잠그고 flow meter의 cock를 열어 단위시간당 透遞되는 酸素의 양을 측정하여 透遞係數를 구하였다.

3. 結果 및 考察

Fig.2.는 合成한 重合體를 DMF에 녹여 필름 상으로 만든 후 測定한 IR스펙트럼이다. PU-g-S에서는 우레탄결합의 NH기를 반영하는 3340cm⁻¹에서의 스펙트럼이 PU보다 훨씬 감소하고 있는 것으로 보아서 propylene sulfide가 그래프트된 것을 알 수 있었다.

3-1. 氣體의 擴散係數 및 透遞係數

일반적으로 기체투과외의 경우

$$P = D \cdot S \dots\dots\dots(1)$$

의 식이 성립하며 기체의 투과계수 P는 Henry의 법칙과 Fick의 법칙에 의하여 계산할 수 있다. 즉,

$$C = Sp \dots\dots\dots(2)$$

여기서 C는 膜界面에 용해하는 기체의 농도, p는 膜界面에서의 기체의 分壓, S는 Henry의 용해도 계수이다.

膜內에서 기체가 擴散될때 Fick의 제 1 법칙에 의해

$$Q = -D \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots(3)$$

가 된다. 여기서 Q는 質量流量(mol/cm²·sec), D

는 擴散係數, $\frac{dc}{dx}$ 는 膜두께 l에서의 농도구배이다. 또, 膜界面에서 x=0일때 c=c₁, x=l일때 c=c₂라고 가정할때 Fick의 제 2 법칙 $\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$ 을 적분하여

$$Q = D(c_1 - c_2)/l \dots\dots\dots(4)$$

를 구할 수 있다.

(4)식에 (2)식을 대입하면 $Q = D(S_1 p_1 - S_2 p_2)/l$ 이 된다. 일정온도에서는 S₁=S₂=S가 되므로

$$Q = DS(p_1 - p_2)/l \dots\dots\dots(5)$$

(5)식에 (1)식을 대입하면 $Q = P(p_1 - p_2)/l$ 이 된다. 여기서 透遞된 기체의 양을 q라고 하면

$$q = P(p_1 - p_2) \cdot A \cdot t / l \dots\dots\dots(6)$$

이 식을 표준상태에서의 값으로 변환하면

$$P = 273 \cdot q \cdot l / 76 \cdot A \cdot \Delta P \cdot (273 + T) \cdot t$$

$$[\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}] \dots\dots(7)$$

이 된다. 여기서 A는 유효막면적(cm²), ΔP는 透遞壓力(cmHg), T는 透遞溫度(°C), t는 투과 시간이다.

기체의 擴散係數는 Dayness¹⁴의 time-lag法으로 계산하였다. 膜中の 기체가 비정상상태에 있을 때 Fick의 제 2 법칙 $\frac{dc}{dt} = D \frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) = D \frac{d^2c}{dx^2}$ 으로 부터

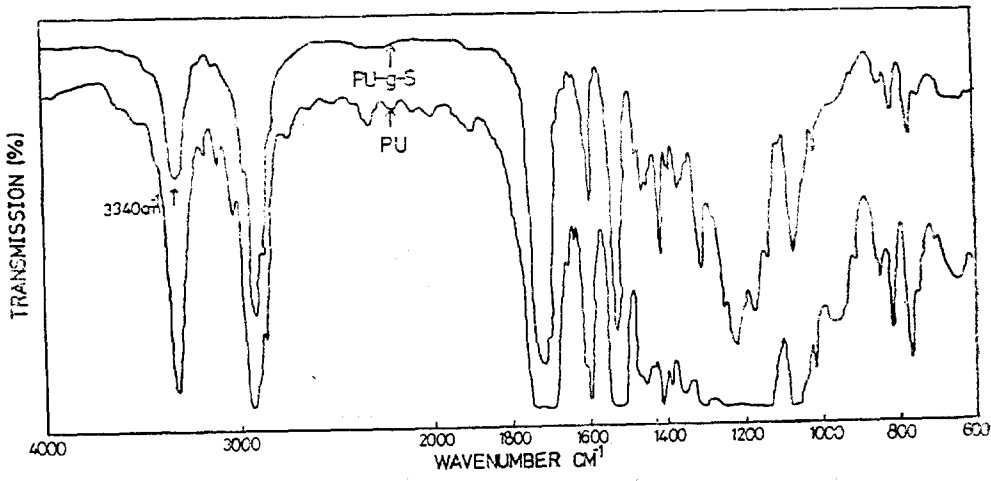


Fig. 2. IR spectra of PU and PU-g-S

$$\theta = \frac{l^2}{6\theta} \dots \dots \dots (8)$$

을 구할 수 있다. 여기서 θ 는 time-lag法에 의한 정상상태의 外插值가 시간軸과 교차할때의 시간이다.

擴散係數 D 는 폴리머의 분자운동과 밀접한 관계가 있으며 透過物質은 폴리머의 segment가 熱運動에 의해 형성되는 공간을 통해 擴散된다¹⁵.

3-2. 透過에 미치는 壓力 및 溫도의 영향

透過係數에 미치는 壓力의 영향을 검토하기 위하여 壓力을 200 psi, 300 psi 및 400 psi로 변화시키면서 膜의 透過實驗을 하였다. 투과온도는 30°C에서 60°C까지 변화시키면서 측정하였으며 PU膜 및 PU-g-S膜은 모두 壓力을 변화시켜도 透過係數는 거의 변화하지 않았다. Fig.3은 PU膜 및 PU-g-S膜에 대한 酸素透過係數를 측정한 결과이다. 실험결과로부터 透過係數가 압력에 대한 의존성이 없는 것으로 보아 본 실험에서 사용한 膜은 모두 均質膜¹⁶임을 알 수 있었다.

또, 에테르형 폴리우레탄의 투과계수가 $10^{-12} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 정도인데¹⁷ 본 실험에서 사용한 에스테르형 폴리우레탄膜의 透過係數값은 $10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 정도로 에테르형 폴리우레탄膜보다 산소투과성이 약 100배 정도나 좋았다.

또, 透過에 미치는 온도의 영향을 검토하기 위하여 30°C에서 60°C까지 온도를 변화시키면서 膜의 氣體透過實驗을 실시하였다. 또, 투과실험

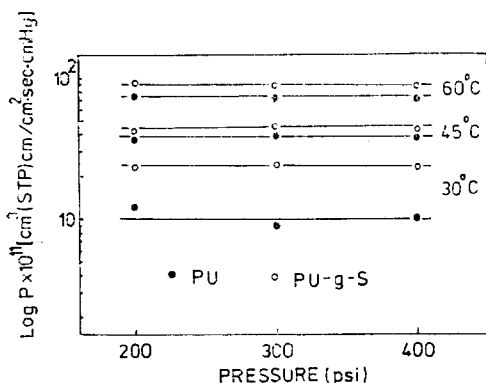


Fig. 3. Permeability coefficients of O₂ through PU and PU-g-S membranes as a function of pressure.

에 아울러 DSC로 PU 및 PU-g-S의 熱的性質도 조사하였다.

Table 2는 本 實驗에서 사용한 PU와 PU-g-S의 DSC分析結果이다. 여기서 Tg는 유리전이온도, Tsm은 soft segment의 용융온도이며 Tgm은 그래프트된 propylene sulfide chain의 熱運動이 일어나는 온도이다.

에스테르형 폴리우레탄의 Tg는 약 -50°C부근이며 Tsm은 30°C부근이었다. 또 合成한 PU-g-S의 Tg는 -26°C, Tsm은 27°C부근이었으며 Tgm은 53°C부근이었다.

3-3. 透過係數 및 擴散係數

Fig.4는 300 psi에서 PU 및 PU-g-S膜의 여러 투과온도에 따른 透過係數를 나타낸 것이다. PU膜과 PU-g-S膜은 모두 온도가 증가함에 따라 透過係數가 증가하는 것을 알 수 있었으며 DSC分析으로 확인한 Tsm 및 Tgm의 온도범위에서 이 값이 크게 변화한다는 것을 알았다. PU膜은 soft segment의 용융이 일어나는 35°C부근에서 변화하였으며 PU-g-S膜은 50°C부근에서 투과계수가 크게 증가하였다.

Fig.5는 300 psi에서 PU-g-S膜에 대한 O₂와 N₂의 透過係數를 비교한 結果이다. 일반적으로 高分子膜^{17,18}에서는 질소가 산소보다 투과성이 좋으나 本 研究에 사용한 에스테르형 폴리우레탄膜은 산소의 투과성이 질소보다 좋았고 질소의 투과계수는 온도가 증가함에 따라 크게 증가하였다. 투과온도가 60°C일때의 산소의 투과계수는 $8.8 \times 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 이며 질소의 투과계수는 $3.7 \times 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 으로 산소의 투과계수는 질소의 투과계수보다 약 3배정도 컸다. 이것은 PU에 그래프트된 propylene sulfide

Table 2. Physical Properties of PU and PU-g-S by DSC Analysis

Temperature	Tg	Tsm	Tgm
Membrane			
PU	-50°C	33°C	—
PU-g-S	-26°C	27°C	53°C

Tsm: Soft segment melting temperature
Tgm: Grafted chain motion temperature

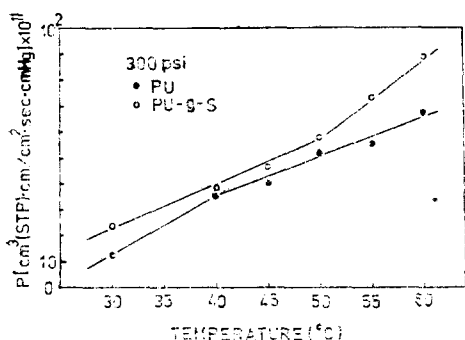


Fig. 4. Permeability coefficients of O₂ through PU and PU-g-S membranes as a function of temperature at 300 psi.

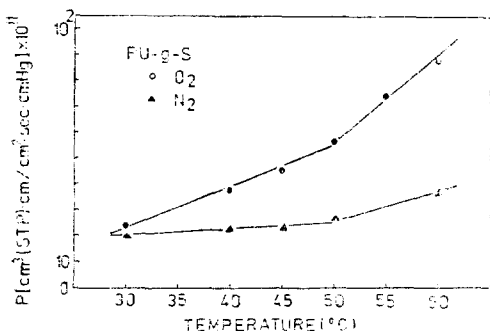


Fig. 5. Permeability coefficients of O₂ and N₂ of PU-g-S membrane at 300psi.

의 -SH기가 산소와의 親和性에 기인되는 것으로 생각된다.

Fig.6은 PU膜 및 PU-g-S膜의 온도변화시의 산소투과에 대한 time-lag(θ)를 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라서 PU-g-S膜은 PU膜보다 time-lag(θ)값이 빨리 감소하여 빠른 시간내에 擴散이 정상적으로 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig.7은 300 psi에서 PU膜과 PU-g-S膜의 온도에 따른 擴散係數의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 그래프트된 propylene sulfide chain의 영향을 받아 擴散速度가 증가하여 산소투과성이 향상된 것을 알 수 있었다. 또, 투과계수와 마찬가지로 Tsm과 Tgm의 온도영역에서 확산계수가 크게 변화하였으며 60°C에서 PU-g-S膜은 PU膜보다 확산계수가 약 10배정도 증가한 것을 알 수 있었다.

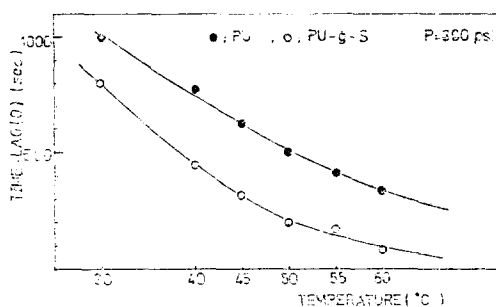


Fig. 6. Time-lag as a function of temperature at 300 psi.

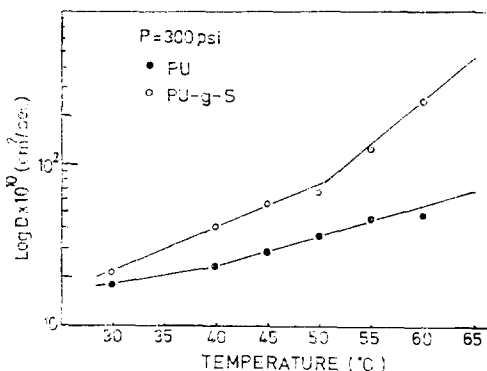


Fig. 7. Diffusion coefficients of PU and PU-g-S membranes at 300 psi.

Table 3. Activation Energies for Permeation and Diffusion in PU and PU-g-S Membranes at 300 psi.

Membrane	Activation Energy			
	E_P (Kcal/mol)		E_D (Kcal/mol)	
PU	Above Tsm	Below Tsm	Above Tsm	Below Tsm
	6.46	20.39	7.83	13.90
PU-g-S	Above Tgm	Below Tgm	Above Tgm	Below Tgm
	9.06	8.47	27.83	10.76

膜을 통한 물질투과의 경우 확산계수 및 투과계수의 온도의존성은 일반적으로 폴리머의 전이 온도영역을 제외하고는 Arrhenius식에 적용할 수 있다.

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$$

폴리머 segment의 micro Brownian운동에 의하

여 pore가 생성되면 이 pore를 통하여 기체가 膜 內로 擴散된다. (10)식에서 擴散活性化에너지는 폴리머의 응집에너지를 파괴하여 구멍을 형성시키는 데 필요한 에너지와 폴리머 matrix를 통해 투과물질이 擴散하는데 필요한 에너지의 합이다. 또한 D_0 는 폴리머 matrix 內의 투과물질을 확산시킬 수 있는 구멍수와 관계있는 값이다¹⁹.

Table 3에서는 300 psi에서 PU膜과 PU-g-S膜의 E_p 와 E_D 값을 구한 결과이며, 분자운동이 일어나는 Tsm과 Tgm을 경계로 하여 각각 구하였다.

膜을 통한 氣體의 이동은 폴리머의 segment가 熱振動에 의해서 형성되는 공간을 통해 粘性流體의 형태로 hole-type diffusion을 하며, 이때 필요한 活性化에너지는 60~80 kcal/mol이다²⁰. PU膜과 PU-g-S膜의 活性化에너지는 모두 이 값보다 적은 것으로 보아 PU膜 및 PU-g-S膜을 통한 기체의 투과는 粘性流體의 흐름이 아닌 다른 형태로 擴散됨을 알 수 있었다.

4. 結 論

에스테르형 폴리우레탄膜은 에테르형 폴리우레탄膜보다 酸素透過性이 좋으며 PU膜 및 PU-g-S膜은 均質膜임을 알 수 있었다.

또, PU-g-S膜은 PU膜보다 擴散係數는 60°C에서 10배정도 컸다. 그리고 PU-g-S膜의 산소와 질소의 透過係數는 각각 $8.8 \times 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 과 $3.7 \times 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \right)$ 으로 산소의 투과계수가 질소의 투과계수보다 약 3배정도 컸다. 이것은 propylene sulfide의 酸素와의 親和性에 기인하는 것으로 생각된다.

이상의 실험결과로부터 PU-g-S膜은 最近 研究대상이 되고 있는 산소부화막으로서의 사용가능성이 기대된다²¹. 산소부화막은 공기중의 산소를 분리, 농축하여 의료용으로 사용하거나 산소함량이 풍부한 공기를 공급하여 연료의 열효율을 증가시키는 등 많은 이용가치가 기대되고 있다.

References

1. Du Pont Catalog, "Permassep" Permeators

for Hydrogen Separations

2. S. A. Stern, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 49(1965).
3. T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401 (1866).
4. N. S. Schneider, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **5**, 23(1969).
5. H. Akhavan Kashani, J. A. Barrie and M. H. George, *J. of Polym. Sci. Polym. Chem.* **16**, 533(1978).
6. V. Shantora and R.Y.M. Huang *J. of Appl. Polym. Sci.* **26**, 3223(1981).
7. H. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **16**, 313(1978).
8. Eliahu Cohen and Yair Avny, *J. Polym. Sci. A-1*, **9**, 1469(1971).
9. J. M. Thorman, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 751 (1975).
10. C. E. Roger, et al., *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids*, Plenum, 155 (1974).
11. K. Adibi, M. H. George, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **19**, 57(1981).
12. H. C. Beachell, R. Blumstein, *J. Polym. Sci. Part C.* **22**, 569(1969).
13. D. J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **45**, 49(1960).
14. H. A. Dayness, *Prod. Roy. Soc. London Ser. A*, **97**
15. H. Eyring and S. Glasston, "The Theory of Rate Process", McGraw-Hill, New York (1941).
16. K. Y. Kim and K. H. Lee, *Polymer(Korea)* **4**, (5), 372(1980).
17. K. Y. Kim and K. H. Tho, *Polymer(Korea)* **7**, (2), 96 (1983).
18. K. Y. Kim and K. H. Tho, *Polymer(Korea)* **5**, (1), 34 (1981),
19. H. Mark, et al., *Ind. Eng. Chem.* **34**, 13 45 (1932).
20. D. R. Morey, *J. Phys. Chem.* **53**, 569(1977).
21. K. Y. Kim, *Polymer (Korea)* **3**, (5), 300 (1979).

Studies on Oxygen Permeation Characteristics of Poly(urethane-g-propylene sulfide) Membranes

Jeong-Hak Kim and Kea-Yong Kim

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Han Yang University, Seoul, 133, Korea
(Received January 13, 1984; Accepted March 9, 1984)

Abstract: The oxygen permeation characteristics of for ester type polyurethane(PU) and poly(urethane-g-propylene sulfide) (PU-g-S) membranes were studied under different permeation conditions. PU-g-S was prepared by anionic graft polymerization. PU was dissolved in dehydrated DMF and NaH was added under nitrogen atmosphere at 0°C. Hydrogens of urethane bonds were substituted by Na⁺ ions. Diffusion coefficients were obtained from time-lag method. Diffusion and permeation coefficients were increased with increase in temperature of permeation and were independent of pressure. Diffusion coefficient of PU-g-S membrane was 10 times larger than that of PU membrane. Permeability coefficient of PU-g-S membrane for O₂ was $8.8 \times 10^{-10}(\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ at 60°C, 300 psi and was $3.7 \times 10^{-10}(\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ for N₂. Therefore, it was found that PU-g-S membrane had good permselectivity for O₂. Grafted copolymer was confirmed by IR and elementary analysis and permeation characteristics were studied in transition temperature by DSC.