

## Poly(urethane-g-propylene sulfide)막과 그 산화막의 기체투과특성에 관한 연구

이 장 렬 · 김 정 학 · 김 계 용 · 이 규 현\*

한양대학교 공과대학 공업화학과 · \*현대중공업 프랜트연구소

(1987년 4월 22일 접수)

## Gas Permeation through Poly(urethane-g-propylene sulfide) Membranes and Their Oxidized Membranes

Jang Youl Rhee, Jeong Hak Kim, Kea Yong Kim and Kyu Hyun Lee\*

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Haengdang-dong,  
Seongdong-ku, Seoul, 133, Korea*

*\*Plant Research Lab., Hyundai Research Institute, Hyundai Heavy Industry*

(Received April 22, 1987)

**요 약 :** 기계적 성질이 우수한 폴리우레탄에 propylene sulfide를 여러가지 함량으로 그래프트시켜 얻은 공중합체막과 그 산화막의 산소투과 특성을 검토하였다. 폴리우레탄을 DMF (dimethylformamide)에 녹인 다음 0°C에서 sodium hydride를 사용하여 우레탄결합 중의 수소를 Na로 치환시킨 다음 음이온 중합에 의하여 propylene sulfide를 그래프트시켰다. 이때 첨가한 sodium hydride의 양을 일정하게 하고 propylene sulfide 양을 변화시켜 그래프의 길이를 조절하였다. 합성한 그래프트 공중합체막들의 산소투과계수는  $10^{-10} \sim 10^{-8} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  범위로서 폴리우레탄에 비해 크게 증가하였고 질소에 대한 산소의 선택투과성은 그다지 좋아지지 않았다. 합성한 그래프트 공중합체를  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{TFA}$  용액으로 산화시켜 얻어진 막의 경우 산소투과성 및 선택성이 크게 향상된 것을 알 수 있었다. 산화막의 투과계수는  $10^{-9} \sim 10^{-8} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  범위였고 선택성은 2.0~5.6 정도의 값을 나타내었다.

**Abstract :** Gas permeation studies on poly(urethane-g-propylene sulfide) membranes with various propylene sulfide contents and their oxidized ones were investigated under various conditions. Graft copolymers were prepared by anionic polymerization. Polyurethane was dissolved in dehydrated dimethyl formamide(DMF) and added sodium hydride under nitrogen atmosphere at 0°C. After the hydrogens of urethane bonds were substituted by sodium, propylene sulfide was graft copolymerized. In order to adjust the grafted chain length, the amount of propylene sulfide added was controlled. Permeability coefficients of graft copolymer membranes for oxygen and nitrogen gases were  $10^{-10} \sim 10^{-8} (\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$  order and their selectivities were varied slightly. Graft copolymers were oxidized by  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{trifluoroacetic acid(TFA)}$  solution at 25°C for 24 hours. It was revealed that

permeabilities and selectivities of oxidized graft copolymer membranes increased somewhat extent compared to other membranes. Permeability coefficients of oxidized membranes were  $10^9$ - $10^8$  order and their selectivities were 2.0-5.6.

## 서 론

화학공학 분야에서 분리조작은 가장 근본적이며 중요한 공정의 하나로서 최근 여러가지 방법들이 개발되어 보다 효율 좋은 분리기술이 실용화되고 있다. 막분리 공정은 상온에서 조작이 가능하므로 에너지적으로 유리하며, 분리효율이 좋고 또한 장치, 조작등이 간편하다는 장점 때문에 크게 주목을 받고 있다. 그러나 막분리를 행할 경우, 대량의 flux를 얻기가 힘들다거나 화학적 안정성이 좋은 재료를 선택해야 한다는 등 여러가지 문제점을 안고 있다. 최근 고분자막을 이용한 기체의 분리에 대해 관심이 높아지고 있으며 많은 종류의 새로운 기능막이 개발, 실용화 되고 있다. 이러한 분리막은 높은 투과성, 높은 선택성 및 좋은 제막성을 가져야 한다.<sup>1</sup> 높은 투과성을 부여 하기 위하여 초박막화,<sup>2,3</sup> 복합막화,<sup>4,5</sup> 투과성이 좋은 재료의 합성 및 막모듈의 개량등에 관한 연구가 활발하다. 현재 실용화 되고 있는 기체 분리막중의 하나인 "Prism Separator"<sup>22</sup>는 Monsanto사에서 개발한 것으로 polysulfone, polyacrylonitrile 등의 다공성 중공사를 polysiloxane이나 siloxane 화합물로 처리하여 만든것인데 수성가스로부터 수소를 분리하여 CO/H<sub>2</sub>비를 조절하는 것이 개발목적 중의 하나이다.

산업용에 사용하는 산소부화막은 연소로에 산소 함량이 많은 부화공기를 공급함으로써 열효율을 높이고 에너지 절약효과를 얻는데 목적이 있고 의료용에 사용되는 산소부화막은 호흡기 질환자에게 약 40%의 산소부화공기를 공급하여 순회기치료에 이용된다. 이때 산소부화막은 질소에 대한 산소의 투과 비율에 따라 그 용도가 달라진다. 즉 Po<sub>2</sub>/PN<sub>2</sub>가 2.0일때는 30~35%의 산소부화공기를 얻는데 유용하고 이것은 연소로나 자동

차 엔진에 이용할 수 있다. 한편 Po<sub>2</sub>/PN<sub>2</sub>가 4~5 일때는 40~50%의 산소부화공기를 얻는데 적합하고 이러한 산소부화막은 호흡기 질환자의 호흡시스템에 적용할 수 있다.<sup>7,8</sup> 개발된 산소부화막중에서 산소의 투과성이 가장 우수한 것은 PDMS (polydimethylsiloxane) (Po<sub>2</sub>=6.0×10<sup>-8</sup>(cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), Po<sub>2</sub>/PN<sub>2</sub>=2.0)이며<sup>8,10</sup> polyphenyleneoxide와<sup>6</sup> poly(4-methyl-1-pentene) (Po<sub>2</sub>=2.6×10<sup>-9</sup>(cm<sup>3</sup>(STP)cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHg), Po<sub>2</sub>/PN<sub>2</sub>=4.1)은 PDMS 다음으로 좋은 투과성을 갖는 산소부화막이다. 그외에 soft segment에 siloxane 구조를 갖는 polyurethane 공중합체막과<sup>10</sup> plasma 중합에 의해 0.2μm 이하의 박막이 얻어지는 PDMS 공중합체막이 있다.<sup>11</sup> 본 연구에서는 기계적 강도가 우수한 폴리우레탄에 propylene sulfide를 음이온 중합으로<sup>12,15</sup> 그라프트시킨 막을 이용해서 기체의 투과 실험을 행하였다. 이때 반응시킨 propylene sulfide의 양을 변화시키면서 그라프트쇄의 길이를 조절하였으며 또 이들 합성한 시료를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TFA 용액으로 산화하여<sup>13</sup> 얻은 산화막의 기체 투과성도 측정하였다. 투과실험은 온도와 압력을 변화시키면서 행하였으며 질소에 대한 산소의 선택투과성 및 산소부화막으로써의 적용성도 검토하였다.

### 시약 및 정제

폴리우레탄은 미국 Goodrich사에서 제공받은 Estane 5708 F4(Soft type)을 사용하였다. 이것은 MDI(4,4'-diphenylmethane diisocyanate), 에틸렌글리콜 및 아디프산 등으로 합성한 폴리우레탄이다. propylene sulfide는 Aldrich사의 특급시약을 그대로 사용하였고 과산화수소(35%) 용액은 Shinyo Pure Chemical사, TFA (trifluoroacetic acid)는 동경화성의 시약을 그대로 사용하였다. DMF는 덕산의학사의 시약을 60℃에서 감압정제하여 사용하였다.

그라프트 공중합체의 합성<sup>14,17</sup>

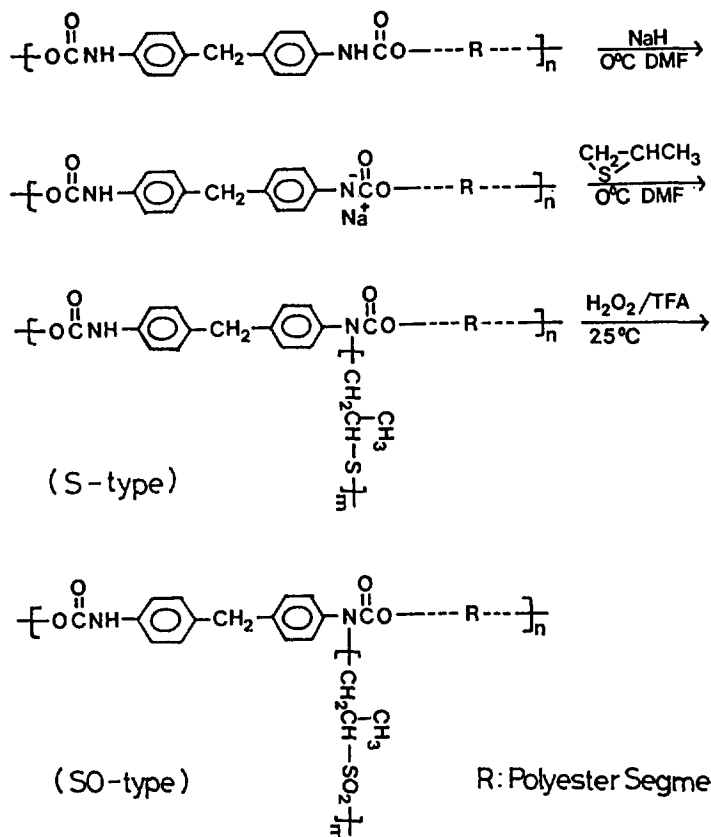
Poly(urethane-g-propylene sulfide)는 Adibi 방법에 따라 음이온 중합으로 합성하였으며 반응 물질은 건조하여 사용하였다.<sup>12</sup> 에스테르형 폴리우레탄 5g을 감압정제한 DMF 95ml에 용해시킨 다음 질소 기류하에서 온도를 0°C로 유지시키고 일정량의 NaH를 첨가하여 우레탄결합 중의 수소를 Na로 치환시켰다. 치환반응은 약 40분간 진행하였으며 반응이 거의 완결되었을 때 치환된 폴리우레탄 용액은 연록색을 띠었다.

치환반응이 끝난 반응물을 계속 0°C로 유지시키면서 질소 기류하에서 propylene sulfide를 첨가

하여 그라프트 중합을 시켰다. 이때 첨가하는 propylene sulfide의 양을 변화시켜 도입된 그라프트쇄의 길이를 조절하였다. 1시간 동안 반응시킨 다음 아세트산을 포함하는 DMF 용액을 주입하여 반응

Table 1. Sulfur Contents of Graft Copolymers

Sam- ple	NaH add. (mol / 1g PU)	Propylene sulfide add. (mol / 1gPU)	sulfur cont. (wt %)
S-1	$0.3 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	2.8
S-2	$0.3 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-3}$	6.4
S-3	$0.3 \times 10^{-3}$	$6.0 \times 10^{-3}$	6.5



R: Polyester Segment

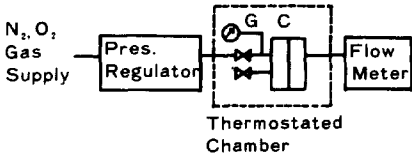


Fig. 1 (a). Schematic diagram of gas permeation apparatus.

G : pressure gauge  
C : gas permeation cell

을 정지시켰다. 합성한 공중합체를 물에 침전시켜 DMF를 제거하고 60℃의 감압오븐에 건조시켰다. 이 공중합체를 soxhlet 장치에서 48시간 동안 벤젠으로 추출하여 propylene sulfide의 homopolymer를 제거하였다. 본 실험에서 합성한 그라프트 공중합체들의 황 함량과 합성시 반응물의 첨가량을 Table 1에 표시하였다.

그라프트 공중합체의 산화

그라프트쇄 내의 sulfide 결합을 산화하여 sulfone 결합을 만들기 위해 polysulfone 합성법중의 하나인 산화법을<sup>13</sup> 이용하여 그라프트 공중합체를 산화시켰으며 그 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. 합성한 그라프트 공중합체 1g을 20ml의 DMF에 용해시킨 다음 25℃에서 과산화수소 (35%)용액 0.5ml와 TFA 0.5ml를 첨가하여 24시간동안 산화반응을 시켰다. 산화시킨 공중합체를 물에 넣어 정제한 다음 60℃의 감압오븐 내에서 건조시켰다.

제막 및 투과실험

폴리우레탄 및 그라프트 공중합체막과 그 산화막을 DMF에 15wt%로 용해시킨 다음 각각의 시료 용액을 유리판 위에서 예리한 doctor's knife로 일정한 두께로 유연하여 온도를 60℃로 조절된 감압오븐 내에서 약 3시간 동안 건조시켜 용매를 증발시켰다.

용매를 완전히 증발시킨 다음 유리판을 물에 침전시켜 막을 떼어내었다. 각각의 막을 감압오븐 내에서 건조시켜 투과실험을 하였으며 이 막들의 두께는 20~30μm 정도였다. 투과장치의 개

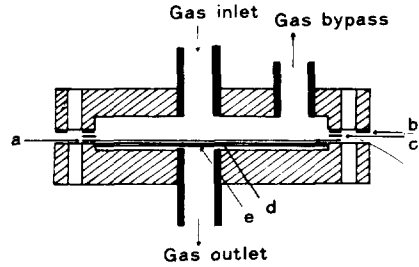


Fig. 1(b). Cross-section of cell used gas permeability measurements.

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

략도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1(a)는 전체의 개략도이고 Fig. 1(b)는 투과장치의 cell 부분의 단면도만을 나타낸 것이다. 투과장치의 재질은 stainless steel이며 유효막 면적은 12.56cm<sup>2</sup>이다. Fig. 1(a)에서와 같이 기체 봄브로부터 기체를 공급하여 일정 압력으로 조절된 다음 투과실험을 하였다. Fig. 1(b)의 투과 cell 지지체로 stainless steel 다공판을 사용하였으며 그 위에 여과지를 놓고 막을 고정하였다. 또한 양쪽 cell 틈으로 기체가 누출되는 것을 방지하기 위해 polyethylene O-ring을 삽입하고 teflon 가스켓트를 부착하였다. 그리고 투과 cell을 항온조 내에 장치하여 온도를 일정하게 유지하였으며 기체의 투과유속은 soap film flowmeter를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 합성한 그라프트 공중합체를 DMF에 녹여 필름으로 제조한 다음 측정된 IR 스펙트럼이다. 그라프트 공중합체의 경우 우레탄결합중 -NH기의 stretching band인 3340cm<sup>-1</sup> 피크는 폴리우레탄 시료에 비해 현저하게 감소하였다. propylene sulfide의 그라프트 중합은 Na로 치환된 부분을 개시점으로 하여 진행되므로 이와같이 -NH peak의 감소로부터 propylene sulfide가 그라프트된 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 그래프트 공중합체 및 그 산화물의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $\delta=2.2\text{ppm}$ 에서 그래프트 중의  $-\text{CH}_2-$ 의 공명피크가 나타나고 있으며 그래프트 공중합체를 산화시켰을 경우 sulfide 결합이 sulfone결합으로 변화되면서  $-\text{CH}_2-$ 의 공명피크는  $\delta=2.5\text{ppm}$  부근으로 shift되는 것을 확인할 수 있었다. 여기서 측정에 사용된 spectrometer는 FTIR Nicolet 5 DX이고 NMR은 Varian사의 EM 360A이다.

기체의 투과계수

일반적으로 고분자막을 통한 기체의 확산은 Fick의 제1법칙으로 설명된다.

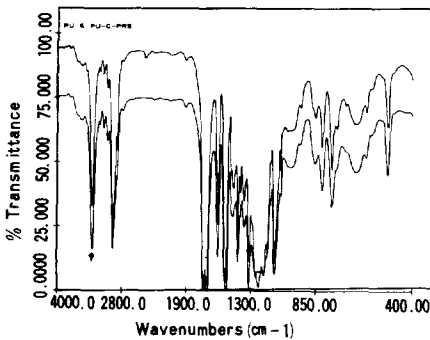


Fig. 2. Infrared spectra of polyurethane and poly(urethane-g-propylene sulfide).

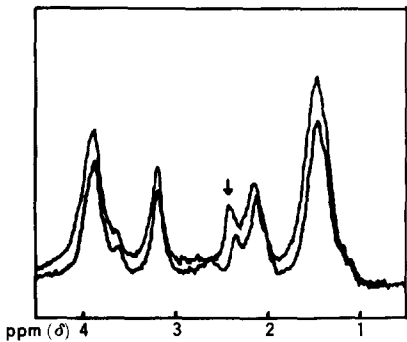


Fig. 3. NMR spectra of poly(urethane-g-propylene sulfide) and oxidized one.

$$Q = -DS \frac{dp}{dx} = DS \frac{P_1 - P_2}{l} \quad (1)$$

$$= P \frac{P_1 - P_2}{l}$$

여기서 Q는 flux, D는 확산계수, S는 용해도 계수이고 P는 투과계수이다. 이때 투과된 기체의 양을 q라 하면 (2)식과 같다.

$$q = P \frac{(P_1 - P_2)A \cdot T}{l} \quad (2)$$

이 식을 표준상태에서의 값으로 변환하면 (3)식이 된다.

$$P = \frac{273 \cdot q \cdot l}{76A \Delta p (273 + T)t}$$

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

여기서 A는 유효막면적,  $\Delta p$ 는 투과압력, T는 투과온도이며 t는 투과시간이다.

그리고 (3)식을 사용하여 투과계수를 측정하였다.

그래프트 중합에 따른 물성변화와 투과계수의 변화

그래프트 공중합체의 그래프트쇄의 길이를 조절하기 위해 그래프트 반응시 Na의 치환정도는 일정하게 조절하고 propylene sulfide의 첨가량을

Table 2. Mechanical Properties and<sup>a)</sup> Oxygen Permeabilities of Graft Copolymer Membranes

Membrane	Tensile Modulus (Kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break (%)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> × 10 <sup>10</sup> ( $\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$ )
PU	403.6	465	1.6
S-1	312.5	450	2.9
S-2	270.6	500	43.1
S-3	233.3	535	160.2

a) measured at 50°C

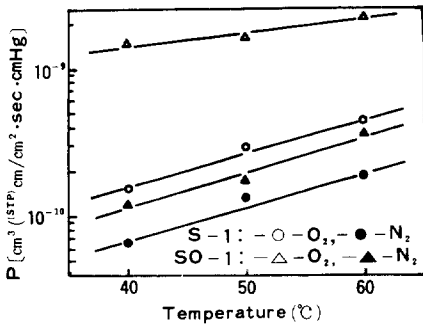


Fig. 4. The effect of temperature on the gas permeabilities of S-1 and SO-1 membranes.

변화시켰다. Table 2에서 알 수 있듯이 그래프 트된 propylene sulfide 양이 증가함에 따라서 tensile modulus는 감소하였으며 elongation은 증가하였다. 이것은 그래프 트된 propylene sulfide 양이 증가함에 따라 고분자의 가소효과가 증가하였기 때문이라고 생각된다. 또한 그래프 트체의 길이가 증가함에 따라 산소 투과계수는 급격히 증가하였다. 일반적으로는 고분자막을 통한 기체의 투과는 고분자의 무정형 부분에 형성되는 공간을 통해 우선적으로 확산이 일어난다. 폴리우레탄막을 통한 기체의 확산은 soft segment 즉, polyester segment를 통해 이루어지고 있으며<sup>24</sup> 폴리우레탄에 propylene sulfide가 그래프 트되면 비결정성 영역이 증가되어 확산속도는 증가하게 된다. 그러므로 그래프 트체의 길이가 증가함에 따라 투과계수는 증가하게 된다. 또한 D. N. Gray<sup>20</sup>는 고분자체에서 side chain의 길이가 증가할 수록 가소효과는 커지고 기체 투과계수는 증가하며 tensile modulus는 감소한다고 설명하였는데 본 실험의 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다.

투과에 미치는 온도 및 압력의 영향과 투과특성

투과에 미치는 온도의 영향을 검토하기 위해서 30°C에서 60°C까지 투과온도를 변화시키면서 투과실험을 행하였으며 압력을 100psi, 150psi 및 200psi로 변화시키면서 투과계수를 측정하였다.

Fig. 4는 가장 적은 양의 propylene sulfide가

그래프 트 되어있는 S-1막과 그것을 산화한 SO-1막의 온도에 따른 산소와 질소의 투과특성을 나타낸 것이다. 온도가 증가할 수록 투과량은 증가하였고 투과계수는  $10^{-10} \sim 10^{-9} (\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg})$ 으로 그래프 트시키지 않은 폴리우레탄막( $P_{O_2} = 1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ ) 보다 좋은 것으로 나타났다. 즉 S-1막의 경우 폴리우레탄막과 비슷한 선택성을 가지고 있으나 SO-1막의 경우 질소에 대한 산소의 선택투과성이 5,6정도로 아주 높은 선택성을 가지고 있었다. 선택성이 증가된 이유는 그래프 트 공중합체로 산화시킴<sup>23</sup>에 따라 sulfide결합이 sulfone결합으로 변화되면서 산소에 대한 친화성이 증가되었기 때문이라고 생각된다. 막을 통한 기체의 투과는 용해-확산 메카니즘<sup>25</sup>으로 일어나고 있다. 즉 기체가 먼저 막표면에 용해한 기체가 막 내를 확산한 후 증발됨으로서 투과가 이루어진다. 여기서 산화막은 산소와의 친화성이 증가됨에 따라 막 내에서 산소의 용해도는 증가할 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 S-2막과 SO-2막의 경우에는 특이한 경향을 나타내고 있다. S-2막은 S-1막보다 투과성은 증가하였지만 선택성은 오히려 떨어지고 있다. 이것은 그래프 트체의 길이가 증가함으로써 가소화 효과가 증대되어 기체의 투과성이 증가한 데 기인한다. 즉, 산소의 선택 투과속도보다 비선택적인 투과속도가 크므로 S-2막의 선택성이 오히려 저하되는 것으로 생각된다.

S-2막의 경우 그래프 트체의 도입에 따라 비결정성 영역이 크게 확장되어 기체의 확산속도가 증가하게 되며 따라서 S-2막에서의 기체의 투과는 확산에 의한 것이 지배적일 것이라고 생각된다. 그러나 SO-2막의 경우 질소에 대한 산소의 선택성이 2.6정도이다. 이것은 SO-1막과 마찬가지로 sulfone결합의 산소친화성, 즉 선택성에 크게 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에서도 S-3막과 SO-3막은 각각 S-2, SO-2막의 경우와 같은 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

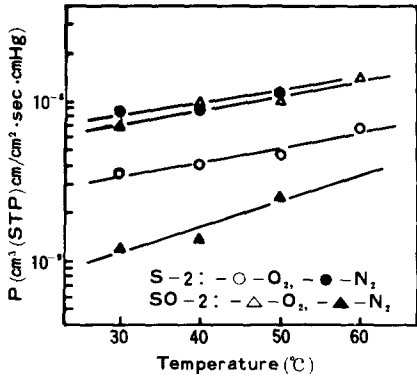


Fig. 5. The effect of temperature on the gas permeabilities of S-2 and SO-2 membranes.

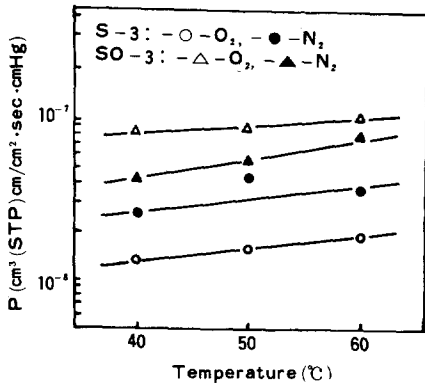


Fig. 6. The effect of temperature on the gas permeabilities of S-3 and SO-3 membranes.

그라프트쇄의 길이가 증가함에 따라 폴리우레탄의 soft segment의 열운동 뿐만 아니라 그라프트쇄에 의해 형성되는 공간으로 기체의 확산이 촉진된다고 생각된다. 또한 sulfone결합의 산소 친화성은 질소에 대한 산소의 선택투과성을 증대시켜 준다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 온도변화에 따른 그라프트 공중합체막 및 산화막의 산소투과성을 나타낸 것이다. 온도 상승에 따라 투과계수도 증가하였다. 그리고 투과에 미치는 압력의 영향을 검토하기 위하여 50°C의 일정온도에서 압력을 변화시키면서 투과계수를 측정하였는데 그 결과를 Fig. 8에 나타내

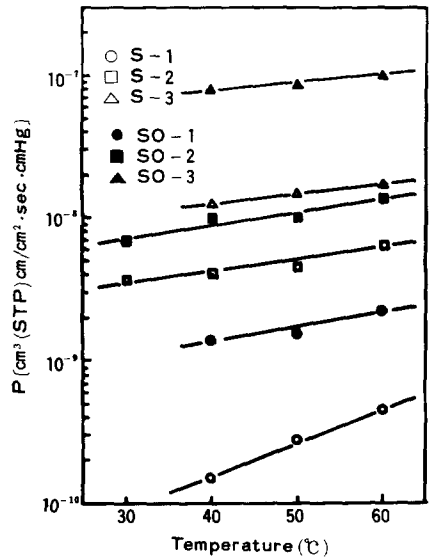


Fig. 7. The effect of temperature on the oxygen permeabilities of graft copolymers and oxidized graft copolymer membranes at 150 psi.

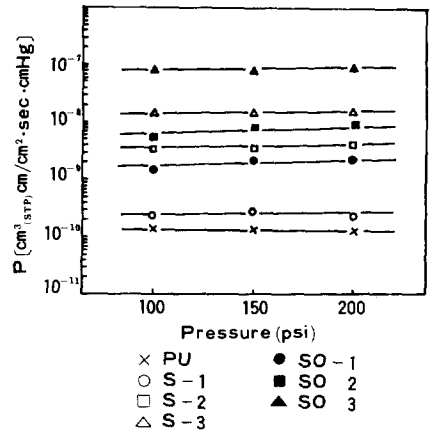


Fig. 8. The effect of pressure on the oxygen permeabilities of graft copolymers and oxidized graft copolymer membranes at 50°C.

었다. 그라프트 공중합체막과 산화막은 모두 압력을 변화시켜도 투과계수는 거의 변화하지 않은 것으로 보아 본 실험에 사용한 막은 균질막<sup>21</sup>을 알 수 있었다.

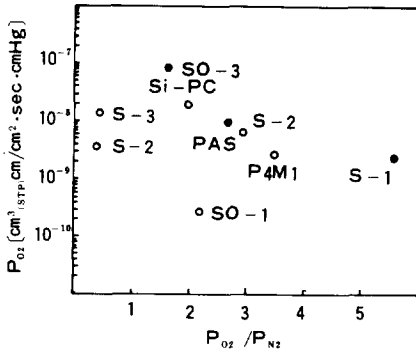


Fig. 9. Oxygen permeabilities and selectivities of poly (urethane-g-propylene sulfide), their oxidized one and other polymers.

Si-PC : silicone / polycarbonate copolymer  
 PAS : polyalkylsulfone(C<sub>16</sub>)  
 P4M1 : poly(4-methylpentene-1)

산소부화막으로서 적용가능성<sup>16</sup>

Fig. 9는 합성한 공중합체막 및 그 산화막의 선택투과성을 현재 산소부화막으로 실용화되고 있는 막들과 비교하여 본 것이다. 각각의 결과로부터 SO-1, SO-2 및 SO-3 막 모두가 현재 개발되어 있는 산소부화막과 거의 비슷한 성능을 가지는 것을 알 수 있었다. 특히 SO-1막의 경우 10<sup>-9</sup> order의 산소 투과계수를 가지며 선택성도 5.0 이상을 나타냈다. 이러한 막은 호흡기 질환자의 치료시스템에 이용이 가능할 것으로 생각된다. 그리고 SO-2막은 polyalkylsulfone 막과 거의 비슷한 선택성을 가지며 투과성은 더 좋다. 이러한 경우 연소로나 차 엔진 등에 이용할 수 있을 것이라 기대된다.<sup>19</sup> 또한 SO-3막의 경우 PDMS막에 비해 선택성은 떨어지지만 투과성은 우수하였다.

결 론

본 연구에서 합성한 폴리우레탄의 그라프트 공중합체막 및 그 산화막은 폴리우레탄막 보다 우수한 투과성과 선택성을 가지고 현재 개발되어 있는 산소부화막과도 거의 비슷한 성능을 나타냈

다. 그라프트 공중합체막의 경우 propylene sulfide가 많이 그라프트 될수록 산소의 투과계수는 증가하며 질소에 대한 산소의 투과성은 감소하였다. 즉, propylene sulfide가 그라프트됨에 따라 분자간력이 약화되고 비결정성 영역이 확장되면서 막내에서 기체확산이 용이해지기 때문에 기체투과성이 증가한다고 생각된다. 또한 그라프트 공중합체를 산화시켰을때 그라프트쇄의 sulfide결합은 sulfone결합으로 변화되며, 얻어진 산화막은 그라프트 공중합체막에 비해 산소 투과계수가 증가하였으며 우수한 선택성을 나타내었다. 이것은 sulfone결합이 도입되어서 산소친화성이 증가되었기 때문이라고 생각된다.

이상의 실험결과로부터 본 연구에서 합성한 그라프트 공중합체 및 그 산화막은 폴리우레탄막에 비해 산소투과성이 크게 증가하였으며 특히 산화막의 경우는 우수한 투과성과 선택성을 나타내었다. 그리고 높은 기계적강도를 가지며 박막화가 가능하므로 산업용, 의료용 산소부화막의 소재로서 기대되어 진다.

본 연구는 85년도 산학협동재단의 연구조성비로 수행되었으며 이에 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. Y. Kawakami, et al., *Polymer Journal*, **17**, 1159 (1985).
2. P. Carnell, et al., *J. Polym. Sci.*, **55**, 233(1961).
3. M. Hirai, et al., *Polymer Preprint, Japan*, **31**,
4. A. M. B. Jendrychowska, et al., *Eur. Polym. J.*, **16**, 25(1980).
5. R. Gouloubandi and A. Chapiro, *Eur. Polym. J.*, **16**, 957(1980).
6. U. S. Patent 4,468,501, Aug. 28, 1984.
7. 仲川 勸, *化學と工業* **35**, 844 (1982).
8. W. L. Robb, *Annals of N. Y. Academy of Science*, 119-137 (1968).



9. 浅川史郎, 清水昭史, 化學と工業, **35**, 858 (1982).
10. 公開特許公報 昭58~163402
11. M. Yamamoto, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2981(1984).
12. K. Adibi, M. H. George, and J. A. Barrie, *Polymer*, **20**, 483 (1979).
13. Carlos Marco, Antonio Bello, et al., *Macromolecule*, **16**, 95(1983).
14. K. Y. Kim and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 98(1984).
15. Paul Rempp and Emile Franta, *Pure Appl. Chem.*, **30**, 229(1972).
16. K. Takada and H. Matsuya et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1605(1985).
17. Harold C. Beachell, Rita Blumstein, and Jean C. Peterson, *J. Polym. Sci. Part C*, **22**, 569(1969).
18. John M. Thorman, Hannong Rhim, and Sun-Tak Hwang, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 751(1975).
19. 山路禎三, 高分子, **30**, 187(1981).
20. D. N. Gray, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 719(1977).
21. K. Y. Kim and K. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **4**, 372(1980).
22. C & EN, May 17, 19(1980).
23. Sei-ichi Aiba, et al., *J. Biomed. Mat. Res.*, **16**, 181(1982).
24. John S. McBride, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 201(1979).
25. T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401(1866).