

폴리우레탄 膜의 氣體透過

閔東銑 · 李奎玟 · 金啓用

漢陽大學校 工業化學科

(1982년 12월 9일 접수, 1983년 2월 18일 심사완료)

요약 : 폴리우레탄 膜의 氣體透過特性을 검토하기 위하여 CO_2 , O_2 및 N_2 氣體를 사용하여 透過實驗을 실시하였다. 實驗結果로부터 폴리에테르우레탄 膜의 氣體透過는 壓力, 溫度 및 디올의 탄소수가 커짐에 따라 透過係數 P 및 擴散係數 D 가 增加됨을 알 수 있었으며 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2$ 순으로 P 와 D 가 增加되었다. 또한 氣體가 膜內를 擴散하는 점프길이 $\lambda(\text{\AA})$ 은 PU-1의 경우 $50\text{\AA}$, PU-2의 경우는 $49\text{\AA}$ 이었으며 ΔS^* 는 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2$ 순으로 감소되었다. ΔS^* 값이 (-) 값인 것으로 미루어 보아 폴리우레탄 膜과 透過氣體間의 雙極子相互作用은 크지 않으며 우레탄內의 soft segment의 flexibility가 클을 알 수 있었다.

1. 序 論

高分子膜을 통한 氣體의 透過는 高分子內部的 微細構造, 특히 非結晶性部分을 통하여 일어나게 된다. 이는 非結晶性領域의 分子鎖가 熱振動에 의해 형성하는 공간 즉 自由容積을 통하여 氣體가 擬液體狀態로 擴散하여 膜을 透過하게 된다. 이 擴散過程은 Fick의 제 2 법칙에 의해 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Fick의 제 2 법칙에서 擴散係數 D 를 구하기 위하여 Daynes¹는 擴散係數와 膜의 面積 및 時間에 따른 透過氣體의 壓力增加와의 관계를 數學적으로 해석하여 다음 관계식을 유도하였다.

$$\theta = \frac{l^2}{6D}$$

여기에서 θ 는 time-lag(sec)이며, l 은 膜의 두께(am), D 는 擴散係數(cm^2/sec)이다.

이 관계식은 膜內의 氣體가 비정상 상태인 경우로부터 유도된 식으로 이 식으로부터 확산계

수 D 를 測定할 수 있으며 정상상태에서는 氣體의 透過係數를 測定할 수 있다.

Michaels²⁻⁴와 Meares⁵는 Daynes 理論에 따라 폴리에틸렌 및 폴리비닐아세테이트 膜의 氣體透過特性을 검토하였으며 Shur⁶는 폴리비닐클로리드와 폴리비닐아세테이트共重合體 膜의 氣體透過特性을 검토하였다.

또한 Burgess⁷는 폴리메틸아크릴레이트 膜을 통한 氣體透過研究에서 氣體의 擴散過程을 擴散活性化에너지(ΔE_D)와 엔트로피(ΔS^*), 점프거리(λ)와의 관계로 설명하였다.

폴리우레탄은 페닐기가 있는 이소시아네이트部分은 hard segment이며 디올류의 지방족部分이 soft segment로 非結晶性領域인 非均質形 高分子材料이다. 이같은 材料의 特性 때문에 生體와의 친화성이 있어 폴리에테르우레탄, 세그멘트화 폴리우레탄 등은 인공심장재료에 使用되고 있다.

이같은 폴리우레탄을 재료로 한 膜의 透過研究은 Schneider⁸가 고무상 폴리우레탄을 통한 물의 透過研究을 발표하였으며 透析膜用 材料로 폴

리에테르 및 에스테르共重合 우레탄을 사용한 液體透過에 관한 研究⁹가 발표되어 있다.

그러나 폴리우레탄膜의 氣體透過에 관한 研究는 거의 발표되어 있지 않다.

本 研究에서는 폴리우레탄膜의 氣體透過性を 검토하기 위하여 메틸렌비스(4-페닐이소시아네이트)(MDI)와 탄소수가 다른 디에틸렌글리콜과 트리에틸렌글리콜을 使用하여 폴리에테르우레탄을 合成하여 制膜한 膜의 CO₂, N₂ 및 O₂ 氣體의 透過特性을 검토하였다. 氣體透過에 미치는 壓力 및 溫度의 影響과 膜의 物理的 性質을 아울러 검토하였다.

2. 實 驗

2.1 試藥 및 精製

메틸렌비스(4-페닐이소시아네이트)[MDI]: 독일 바이엘社製 試藥用을 그대로 使用하였다.

디에틸렌글리콜(DEG): 일본 Hayashi化學社製 試藥用을 保管증류하여 使用하였다.

트리에틸렌글리콜(TEG): 日本 Kisita化學社製 試藥用을 保管증류하여 使用하였다.

디메틸설폭사이드(DMSO): 日本 和光純藥社製 試藥用을 알루미나로 脫水하고 保管증류하여 使用하였다.

디메틸포름아미드(DMF): 日本 泰光純藥社製 試藥用을 CaH₂ 脫水하고 保管증류하여 使用하였다.

2.2 重合體의 合成

에테르형 폴리우레탄은 Lyman¹⁰方法으로 重合하였다. 즉 1.2mol의 MDI와 DMSO를 교반기가 부착된 삼구플라스크에 넣고 교반하여 MDI를 분산시킨다. 별도로 1mol의 디올을 DMSO에 녹인 溶液과 적절하게 교반하면서 dropwise方式으로 MDI에 添加한다.

디올의 添加가 끝난 후 교반을 서서히 하면서 反應溫度 110~120°C에서 1時間 30分 정도 反應시킨다.

反應이 완료된 重合溶液을 과량의 증류수에 침전시킨 후 여과하여 중합체를 다시 증류수와 알코올로 세척하고 80°C로 고정한 保管오븐에서 48時間 乾燥시킨다.

Table 1. Physical Properties of PU-1 and PU-2

Sample	η_{rel}	Density (g/cc)	Ten. Strn. (kg/cm ²)
PU-1	0.44	1.2755	84.21
PU-2	0.52	1.2864	70.69

Table 1에는 本實驗에서 使用한 폴리우레탄의 物理的 性質을 나타내었다. 相對粘度는 重合體를 디메틸포름아미드에 녹여 25°C에서 오스트발트粘度計로 測定한 값이며 密度는 사염화탄소와 노르말헵탄의 混合溶媒를 使用한 밀도구배관을 利用하여 25°C에서 測定한 값이다. 引張強度는 重合體를 필름狀으로 제작하여 美國 Instron社製 Universal Tensile Strength Tester로 測定한 값이다. PU-1이 PU-2의 引張強度보다 약간 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

2.3 製 膜

重合體를 DMSO에 20wt%로 一定하게 녹인 溶液을 製膜原液으로 하여 유리판 위에 예리한 나이프로 Casting한 후 80°C로 固定한 保管오븐에서 溶媒를 증발시켰다. 溶媒의 증발이 끝난 후 유리판을 물에 沈漬시켜 유리판에서 膜을 分離시킨 다음 膜을 증류수와 알코올로 세척하고 保管오븐 내에서 48時間 乾燥한 후 使用하였다. 膜의 두께는 20 μ m로 一定하게 製膜하였다.

2.4 透過裝置

氣體透過裝置는 前報¹¹에서 使用한 회분式 透過裝置에 透過된 氣體를 모을 수 있는 일정한 용량(250cm³)의 gas reservoir와 gas reservoir의 壓力變化를 測定할 수 있는 differential pressure gauge를 부착하여 使用하였다.

透過實驗에 使用한 氣體는 CO₂, N₂ 및 O₂이며 透過壓力은 10氣壓, 250 psi 및 325 psi로 變化시켰으며 溫度는 45°C, 55°C 및 65°C로 變化시키며 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 氣體의 擴散係數와 透過係數

氣體의 擴散係數는 Time lag 方法으로 測定하였다. 즉 透過된 氣體가 나타내는 壓力의 增加를 時間과의 관계로 플롯하여 그래프의 점근선을

시간축에 외삽하여 만나는 점의 시간을 Time lag (θ)로 하였다.

이測定된 θ 와擴散係數와의 관계식에서擴散係數(D)를 계산할 수 있다. 즉,

$$D = \frac{l^2}{6\theta} (\text{cm}^2/\text{sec}) \dots\dots\dots (1)$$

氣體의 透過係數는 다음식으로 계산하였다.

$$P = \frac{273 \cdot q \cdot l}{A \cdot (273 + T) \cdot 76 \cdot \Delta p \cdot t} (\text{CC(STP)cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}) \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 A 는 膜의 透過面積(cm^2)이며 Δp 는 膜兩側의 氣體分壓差(cmHg), q 는 透過될 氣體의 量(CC(STP)), t 는 膜에 氣體가 접촉하는 時間, 즉 透過時間(sec), $T(^{\circ}\text{K})$ 는 透過溫度를 나타낸 것이다.

Fig. 1은 10atm, 65°C에서測定한 CO_2 , N_2 및 O_2 氣體의 time lag를 나타낸 것이다. 그림에서 초기에는 완만한 곡선을 그리며 壓力이 時間에 따라 增加되지만 일정시간(약 60分)이 지난 후에는 時間에 따른 壓力의 增加가 직선적으로 나타난다. 前者의 部分은 氣體의 透過狀態가 비정상적인 상태로 氣體가 膜中の 擴散過程을 나타낸 것이다. 이 상태에서는 氣體의 擴散係數를 測定할 수 있다. 後者의 경우는 氣體의 透過가 정상 상태에 도달한 경우로 이 정상상태에서 氣體의 透過係數 P 를 測定할 수 있다. Fig. 2는 325 psi에서測定한 透過係數 P 와 溫度와의 관계를 나타낸 것이다.

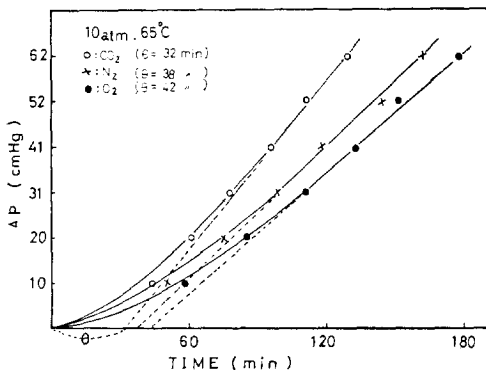


Fig. 1. Time lag(θ) condition ; 10atm. 65°C.

점선은 PU-1膜의 氣體透過係數이며 실선은 PU-2膜의 透過係數를 나타낸 것이다. PU-1膜에 비해 PU-2膜의 透過係數가 큰 것을 알 수 있으며 溫度가 增加함에 따라 氣體의 透過係數도 增加됨을 알 수 있다.

일반적으로 우레탄은 방향족기가 있는 hard segment部分과 지방족기가 있는 soft segment部分으로 이루어진 相分離形高分子로 soft segment部分은 非結晶性領域이 된다. 氣體의 透過는 分子間的 segment운동이 가능한 非結晶性領域을 통하여 일어나게 되므로 PU-1膜보다는 PU-2膜의 氣體透過係數가 커진 것이라 생각된다.

또 각 氣體의 透過係數는 $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ 순으로 增加되며 結晶性高分子物質인 폴리에스테르膜의 CO_2 透過係數 1.53×10^{-11} (CC(STP)cm/cm²·sec·cmHg)¹²보다는 本實驗에 사용된 에테르형 폴리우레탄膜의 透過係數가 크지만 非結晶性高分子膜인 부틸고무의 CO_2 透過係數 5.18×10^{-8} (CC(STP)cm/cm²·sec·cmHg)¹³보다는 적은 값을 가지고 있다.

Fig. 3은 325 psi에서測定한 氣體의 擴散係數와 透過溫度와의 관계를 나타낸 것이다.

각 氣體의 擴散係數는 PU-1膜보다는 PU-2膜

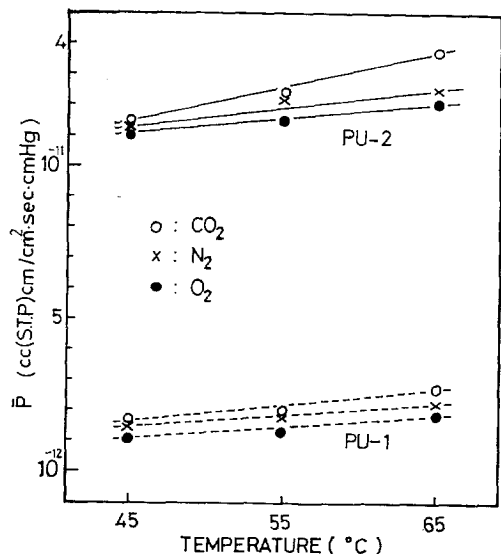


Fig. 2. Permeability coefficient of PU-1 and PU-2 vs. temperature. condition ; 325 Psi,

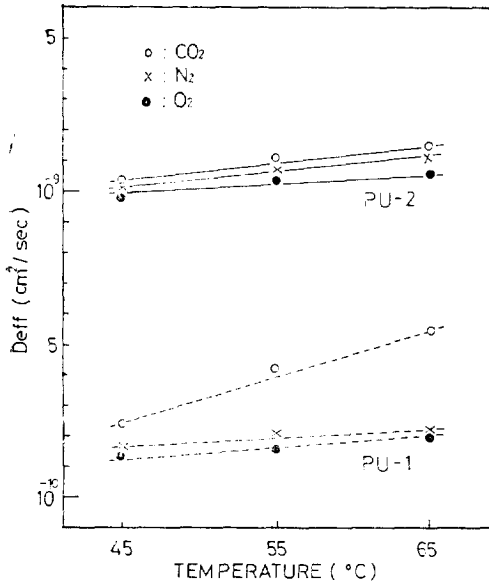


Fig. 3. Diffusion coefficient of PU-1 and PU-2, vs. temperature. condition ; 325 Psi,

이 더 큰 것을 알 수 있으며 $O_2 < N_2 < CO_2$ 순으로 增加됨을 알 수 있다. 또 각 氣體의 擴散係數는 透過溫度가 增加함에 따라 增加됨을 알 수 있다. 이는 透過溫度가 增加됨에 따라 우레탄重合體내의 지방족부분의 segment 운동이 활발하게 되어 氣體가 透過할 수 있는 領域 즉 自由容積이 增加되기 때문이라 생각된다.

3.2 氣體透過에 미치는 溫도의 영향

高分子膜을 통한 物質透過는 溫度에 영향을 받게 된다.

Fig. 4은 각 氣體의 透過係數를 250 psi의 조건 하에서 溫도의 逆數로 플롯한 것이다.

Fig. 5은 250 psi에서 測定한 각 氣體의 擴散係數와 溫도의 逆數와의 관계를 나타낸 것이다.

氣體의 透過係數와 擴散係數는 溫度가 增加함에 따라 增加됨을 알 수 있다.

이와 같은 氣體의 透過係數와 擴散係數의 溫度依存性은 Arrhenius式으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{R}\right) \quad (3)$$

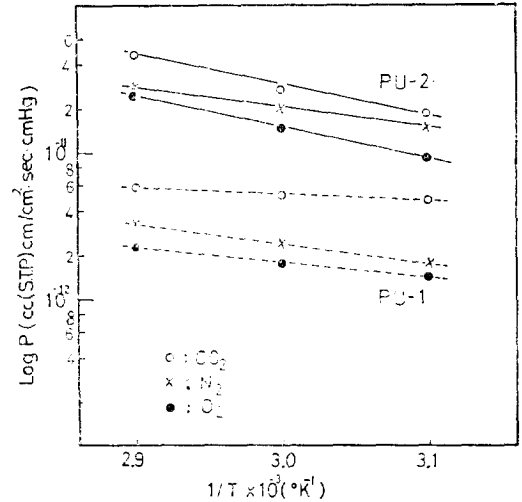


Fig. 4. Arrhenius plots of permeability coefficient in PU-1 and PU-2. condition ; 250 Psi.

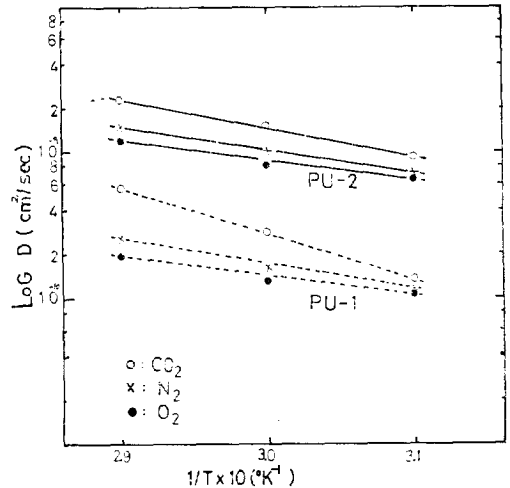


Fig. 5. Arrhenius plots of diffusion coefficient in PU-1 and PU-2. condition ; 250 Psi.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{R}\right) \quad (4)$$

$$E_P = E_D + \Delta H \quad (5)$$

여기에서 E_P 는 氣體의 透過活性化에너지 (Kcal/mol)이며 E_D 는 氣體의 擴散活性化에너지 (Kcal/mol), ΔH 는 氣體의 溶解熱 (Kcal/mol)을 나타낸다.

Table 2는 10氣壓에서 測定한 PU-1膜과 PU-2

Table 2. Activation Energies for Permeation and Diffusion in PU-1 and PU-2.
Condition ; 10 atm.

Sample	Gas	E_p (Kcal/mol)	E_D (Kcal/mol)	ΔH (Kcal/mol)
PU-1	CO ₂	28.54	37.91	-9.37
	N ₂	27.83	32.52	-4.69
	O ₂	26.03	28.32	-2.29
PU-2	CO ₂	21.69	35.40	-13.71
	N ₂	14.16	31.87	-17.71
	O ₂	9.13	27.40	-18.27

膜的 CO₂, O₂ 및 N₂ 氣體의 透過 및 擴散活性化 에너지를 나타낸 것이다.

透過 및 擴散活性化에너지는 PU-1膜이 PU-2膜에 비해 크며 CO₂>N₂>O₂순으로 감소됨을 알 수 있다.

高分子物質을 통한 氣體의 移動이 viscous flow일 경우에는 60~80Kcal/mol¹⁴의 活性化 에너지가 필요하게 된다. PU-1膜과 PU-2膜의 透過 및 擴散活性化에너지는 이 값에 비해 적기 때문에 PU-1膜 및 PU-2膜을 통한 氣體의 透過는 Viscous flow가 아님을 알 수 있다.

3.3 透過氣體의 分子半徑과 擴散活性化 에너지

透過氣體의 分子半徑의 平方根과 擴散活性化 에너지와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 氣體의 分子半徑은 氣體粘度로부터 계산된 값¹⁵이다.

擴散活性化에너지와 分子半徑과는 직선 관계가 성립되며 CO₂>N₂>O₂순으로 감소됨을 알 수 있다.

3.4 엔트로피(ΔS^*)와 점프거리(λ)

高分子膜을 통한 氣體의 透過는 溶解-擴散-蒸發의 복합메카니즘에 의해 진행된다고 Graham¹⁶이 發表하였다.

氣體가 膜을 통해 透過되기 위한 구멍 즉 自由容積은 分子間의 segment에 의해 形成된다.

式(4)에서 擴散活性化에너지는 高分子間의 응집에너지를 파괴하여 구멍을 形成시키는데 필요한 에너지와 polymer matrix를 통해 透過物質이 移動하는데 필요한 에너지의 합이다. 또한 D_0 는 polymer matrix내의 透過物質을 透過시킬 수 있

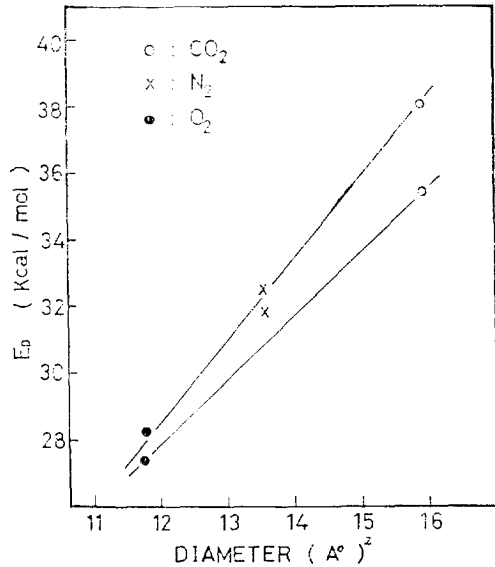


Fig. 6. Relations between collision diameter and energies of activation for diffusion.

는 구멍數와 관계되는 값이다.

分子의 segment운동에 의해 5Å의 거리가 形成되기 위해서는 약 3.2 Kcal/mol¹⁷의 에너지가 소요된다. 따라서 氣體의 擴散의 活性化에너지는 이 구멍의 形成과 구멍을 통해 氣體가 透過되기 위한 推進力이 되며 이들의 관계를 Eyring¹⁸은 다음과 같이 나타내었다.

$$D = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \dots (6)$$

$$D_0 = e\lambda^2 \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \dots (7)$$

여기에서 D 는 氣體의 擴散係數이며 k 는 Boltzmann상수, h 는 Planck상수, T 는 透過溫度, ΔE 는 氣體의 擴散活性化에너지, ΔS^* 는 활성화엔트로피이다. D_0 는 D 의 외삽값이다.

Hubbell¹⁹은 폴리이미드膜 및 폴리에스테르膜을 통한 물의 透過에서 물 한分子의 직경 3Å을 점프거리로 가정하여 ΔS^* 의 값을 계산하였으며 Suwandi²⁰는 실리콘膜을 통한 有機化合物의 蒸氣透過研究에서, 또한 Meares⁵는 폴리비닐알코올膜을 통한 氣體의 透過에서 活性化에너지와 응집에너지밀도의 관계로부터 점프거리 λ (Å)을 계산하여 ΔS^* 를 구하였다. 즉 각 氣體의 活性化

Table 3. Jump Length (λ) and Entropy of Activation (ΔS^*) for Diffusion in PU-1 and PU-2.

Sample	Gas	d (Å°)	D_0 (cm ² /sec)	λ (Å°)	ΔS^* (cal/mol·deg)
PU-1	CO ₂	3.996	1.5×10^{-2}	50.36	-11.24
	N ₂	3.68	2.8×10^{-4}	50.78	-19.14
	O ₂	3.433	6.8×10^{-5}	50.91	-21.96
PU-2	CO ₂	3.996	1.4×10^{-3}	46.88	-15.61
	N ₂	3.68	7.1×10^{-5}	49.77	-21.79
	O ₂	3.433	3.6×10^{-6}	49.25	-27.72

에너지가 $1/4\pi d^2 \lambda$ 크기의 구멍을 形成하는데 작용하였다고 한다면 폴리우레탄의 응집에너지 밀도는 100 cal/mol²¹이기 때문에 다음의 관계식이 성립된다.

$$100 \times 1/4\pi d^2 N \lambda = E_D \dots\dots\dots(8)$$

여기에서 d 는 氣體의 半徑이며 N 은 아보가드로 수, λ 는 氣體의 점프거리이다.

式(7)과 (8)에서 계산한 CO₂, O₂ 및 N₂ 氣體의 λ (Å°)와 ΔS^* (cal/mol.k)는 Table 3과 같다.

PU-1膜의 λ 는 평균 50Å°이며 PU-2膜은 49Å°이다. 이 값은 고무의 3~5Å°, 폴리비닐알코올의 28Å°보다 큰 값을 나타내고 있다.

또 엔트로피 ΔS^* 는 투과온도가 30°C일 때의 측정값으로 CO₂>N₂>O₂순으로 감소됨을 알 수 있었다.

엔트로피 ΔS^* 는 膜을 통해 기체가 투과될 때 膜과 기체 사이에서 작용하는 쌍극자상호작용¹⁸과 고분자膜의 flexibility를 나타내는 값이다.

ΔS^* 가 (+)인 경우에는 기체와 膜 사이에 쌍극자상호작용이 있음을 의미²²하며 (-)인 경우에는 高分子膜의 flexibility가 크다는 것을 의미²⁰한다.

본 실험의 경우 ΔS^* 가 (-)값을 나타내기 때문에 膜을 통해 기체가 透過될 때 우레탄과 기체간의 쌍극자상호작용이 크지 않음을 나타내며 또한 우레탄의 soft segment flexibility가 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 結 論

이 상의 實驗結果로부터 폴리에테르우레탄膜의 氣體透過에서 디올의 탄소수가 增加됨에 따라 透

過係數 P 및 擴散係數 D 가 增加하였으며 膜을 통한 氣體의 透過는 Viscous flow가 아님을 알 수 있었다. 또한 氣體가 膜內를 擴散하는 점프 거리는 PU-1膜의 경우에는 50Å°, PU-2膜의 경우에는 49Å°이며 엔트로피는 CO₂>N₂>O₂순으로 감소됨을 알았다.

ΔS^* 값이 (-)값을 가지기 때문에 폴리우레탄 膜과 透過氣體와의 雙極子相互作用이 크지 않음과 우레탄內 soft segment의 flexibility가 큼을 알았다.

References

1. H.A. Daynes, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **97**, 286(1920).
2. A.S. Michaels, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1, 1-12 (1963).
3. A.S. Michaels, *J. Polym. Sci.*, **50**, 394 (1961).
4. A.S. Michaels, *ibid.* **50**, 413(1961).
5. P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954).
6. Y.J. Shur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1337 (1975).
7. W.H. Burgess, *J. Macromol. Sci., Phys.* **B5(1)** 23(1971).
8. N.S. Schneider, *ibid.* **B5**, 23(1969).
9. S.K. Brauman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2439(1972).
10. D.J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **45**, 49(1960).
11. K.Y. Kim and K.H. Toh, *Polymer(Korea)* **5**, 34(1981).

12. W.J. Koros, *J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.* **16**, 217(1978).
13. V. Amerongen, *J. Polym. Sci.*, **5**, 307(1950).
14. D.R. Morey, *J. Phys. Chem.*, **53**, 569(1946).
15. Wilke and Lee, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1253(1955).
16. T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401(1866).
17. H. Mark, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1345(1942).
18. S. Glasston and H. Eyring, "The theory of Rate Process," McGraw-hill, New York (1941)
19. M. H. Hubbell, *J. Polym. Sci., Polymer Phys.*, **13**, 493(1975).
20. M. S. Suwand, *ibid* **11**, 663(1973).
21. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Vol. 11(1968)
22. E. Sacher and J.R Susko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2355(1979).

Gas Permeation Characteristics of Polyurethane Membrane

Dong-Sun Min, Kyu-Hyen Lee and Kea-Yong Kim

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, HanYang University, Seoul 133, Korea

(Received December 9, 1982 ; Accepted February 18, 1983)

Abstract: The transport behaviour of CO₂, N₂ and O₂ through polyetherurethane membranes were studied at different pressure and temperature. The permeability (P) and diffusion coefficient (D) obtained by time-lag method were increased with increasing pressure, temperature and molecular weight of diol, in the order CO₂>N₂>O₂. Jump lengths (λ) obtained from the activation energy of diffusion and the cohesive energy density of polyurethane were 50Å° for PU-1 and 49Å° for PU-2. The entropy of activation (ΔS^*) for diffusion was negative indicating that the dipolar interaction between permeant and membrane was small, but the flexibility of soft segment in polyurethane was large.