

## PU/PDMS-PTFE 복합막을 이용한 증기투과공정에 의한 물로부터 휘발성 유기화합물 제거

천 세 원·윤 태 일·신 현 수\*·김 백 암\*·정 래 익\*·임 지 원<sup>†</sup>

한남대학교 공과대학 화학공학과, \*(주)우리텍

(2005년 2월 14일 접수, 2005년 3월 10일 채택)

### Removal of Volatile Organic Compounds from Water Using PU/PDMS-PTFE Composite Membranes by Vapor Permeation Separation Process

Se Won Cheon, Tae Ihl Yun, Hyun Su Shin\*, Baek Ahm Kim\*, Rae Ick Chung\*, and Ji Won Rhim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-791, Korea

\*Woorhitech Co. Ltd, 203-1 Pyongchon-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-712, Korea

(Received February 14, 2005, Accepted March 10, 2005)

**요약:** 유기증기에 대한 PDMS의 단점을 보완하기 위해 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 1,4-butanediol (BD)를 이용하여 poly(dimethylsiloxane)를 기초로 한 polyurethane-polysiloxanes (PU/PDMS)를 합성하였다. 그리고 poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)를 다공성 지지체로 이용하여 복합막을 제조하여 SEM 분석으로 코팅층의 존재와 두께를 확인하였다. 증기투과실험에서 투과온도와 feed의 농도가 증가할수록 flux는 점차 증가하였고, separation factor는 이와 반대로 점차 감소하는 'trade-off'현상을 보였다. 본 연구에서의 PU/PDMS는 soft segment의 함량보다는 비교적 hard segment의 함량이 높기 때문에 투과온도의 증가에 따른 영향이 크지 않았던 것으로 사료된다. PU/PDMS막은 VOCs와 상대적으로 높은 친화도를 가지고 있기 때문에 PU/PDMS 균질막과 비교하여 복합막의 형태에서도 향상된 flux와 높은 separation factor를 나타내었다.

**Abstract:** Polyurethane-polysiloxanes (PU/PDMS) was synthesized using 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BD) to overcome the weakness to the organic chemicals. The composite membranes were prepared onto porous poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) supports. In vapor permeation experiments, the flux increased with increasing operating temperatures and feed concentrations while the separation factors showed the opposite trend, so-called 'trade-off'. In this study, the effect of the flux on the operating temperatures was not severe since the content of the soft segments is fairly higher than that of the hard segments. The composite membrane type of PU/PDMS maintained high flux and separation factor as well when comparing with the dense type membranes.

**Keywords:** vapor permeation, VOCs, PU-PDMS/PTFE composite membrane

### 1. 서론

휘발성 유기화합물(VOCs)은 피부 접촉 또는 호흡기로 흡입되어 신경계 등에 장애를 일으키는 발암물질이며 증기압이 높아 대기 중으로 쉽게 휘발하여 악취 및 광화학 스모그의 원인물질로 작용한다[1].

세계적으로 VOCs를 비롯한 장거리 월경성 대기오염물질 규제에 관한 의정서를 채택함으로써 2010년까

지 VOCs 배출량을 1990년을 기준으로 40%를 줄이기로 하는 등 향후에도 더욱 규제가 강화될 전망이다. 우리나라에서도 2002년 하반기에 환경부로부터 대기오염 물질 총량규제에 관한 법률이 입법되었고 이에 근거한 VOCs 배출억제책이 2004년부터 실시되고 있다[2,3].

VOCs 처리기술에는 크게 제거하는 방법과 회수하는 방법으로 나누어지는데 제거방법에는 연소법, 생물학적 처리법 등이 있고 회수방법에는 흡착, 흡수, 응

<sup>†</sup>주저자(e-mail : jwrhim@hannam.ac.kr)

축, 막분리(Membrane separation) 등이 있다[4].

이러한 VOCs를 제거 및 회수하는 다양한 공정들 중에서 막을 이용한 증기투과는 대기 중으로 방출되는 유기용제 및 휘발성 유기화합물의 제거와 관련되는 환경문제와 결부되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 막에 의한 증기투과(vapor permeation)는 투과증발(pervaporation)과 매우 흡사한 점을 가지고 있지만 증기투과는 feed가 보통 기체와 증기의 혼합물 상태인데 이중 기체보다 투과도가 상대적으로 큰 증기가 막을 통해 선택적으로 투과함으로써 분리가 일어나는 경우이다. 막을 이용한 증기의 분리는 투과도와 선택도의 요구사항에서 기체분리와는 다르고 막 재질은 온도 및 증기에 대한 화학적 저항성도 매우 좋아야 한다.

Siloxane-based 탄성중합체들은 열적안정성 및 기체 투과도 등이 좋으며 높은 생물적합성을 가지고 있는 물질이지만 매우 낮은 기계적 특성과 유기증기에 대한 화학적 저항성이 낮은 것이 단점이다[5]. 이런 점을 극복하기 위해서 polyurethanes (PUs), polyamides나 polycarbonate -PUs를 기초로 한 hard segment와 soft segments polybutadiene, polyisobutylene이나 polydi-methylsiloxane (PDMS)로 블록혼성중합체를 제조하였으며 PU와 polyurethane ureas (PUUs)를 기초로 한 PDMS를 이용하여 기체분리 및 증기투과의 특성을 보고한 많은 문헌들이 있으며[6-10], PU/PDMS는 유연한 사슬과 딱딱한 사슬로 분할되어 있는 미세상분리된 구조를 가지는 고분자이다[11,12].

특히 Park 등은 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), poly(tetramethylene oxide) (PTMO), poly(ethylene oxide) (PEO), poly(propylene oxide) (PPO), propylene oxide-ethylene oxide triblock 혼성중합체(PEO-PPO-PEO), PDMS와 mixed PDMS/PTMO, PDMS/PEO, PDMS/PPO와 PDMS/PEO-PPO-PEO soft segment를 기초로 한 PU와 PUUs를 합성하여 그들의 증기투과 특성을 연구하여 발표하였다[13,14].

본 연구에서는 증기투과에 가장 널리 쓰이고 있는 PDMS에 단점을 보완하기 위해 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1,4-butanediol (BD), PDMS soft segment를 기초로 한 polyurethanes (PU)를 합성하고, 이를 다공성 지지체인 polytetrafluoroethylene (PTFE)를 이용하여 복합막을 제조하여 그들의 증기투과 특성 관계 구조를 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

Amine terminated PDMS (Mn: 900, shinetsu Co., Japan)는 구매하여 사용하였고 N,N-Dimethyl formamide (DMF)는 SHOWA Chemical INC.에서 구매하였다. Dimethyl sulfoxide (DMSO)와 Hexane은 JUNSEI에서 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1,4-butanediol (BD), dibutyltin dilaurate (DBTDL), tetrahydrofuran (THF), N,N-dimethyl acetamide (DMAc), Toluene, 1,2-dichloroethane 등은 모두 Aldrich에서 구매하여 전처리 없이 사용하였다. 그리고 polytetrafluoroethylene (PTFE)는 Pall사에서 구매하여 다공성 지지체로 사용하였다.

### 2.2. PU/PDMS의 합성

PU/PDMS는 유연한 사슬과 딱딱한 사슬로 분할되어 있는 즉, 미세상분리된 구조를 가지는 고분자이다. PU/PDMS는 'melt polyaddition technique'을 이용하였으며, MDI와 BD는 diisocyanate와 사슬연결제로써 사용했으며 soft segment는 PDMS이다. PDMS : MDI : BD의 몰비는 1 : 3 : 2이다. 합성하는 전 과정동안 수분에 대한 영향을 배제하기 위하여 질소 purge하에 10 wt%로 용해된 MDI용액이 들어있는 삼구플라스크에다가 PDMS용액을 적하하여 첨가하였고 혼합물을 2시간 동안 격렬하게 교반해줬다. 그리고 30분 후 촉매로써 DBTDL을 첨가된 PDMS함량의 0.1 wt%로 첨가하고 60°C에서 격렬하게 교반하였다. 3시간 후, pre-polymer적인 혼합용액에다가 사슬연결제로 10 wt%로 용해된 BD용액을 적하하여 첨가하고 12~24 시간 동안 60°C에서 교반하였다. 이들 혼합물을 상온에서 식히고 미반응한 단량체와 저중합체를 제거하기 위해 메탄올 수용액에 침적시켰다. 침적된 PU/PDMS는 즉시 60°C 진공건조기에서 48시간 동안 건조시킨 후 막을 제조하는 고분자로 사용하였다.

### 2.3. 복합막의 제조

복합막의 지지체로 다공성 PTFE막을 에탄올에 담가 세척한 뒤 50°C에서 건조하여 사용하였고 코팅용액은 DMSO를 용매로 사용하여 10 wt%의 농도로 제조하였다. 코팅하는 방법은 먼저 유리판 위에 건조된 다공

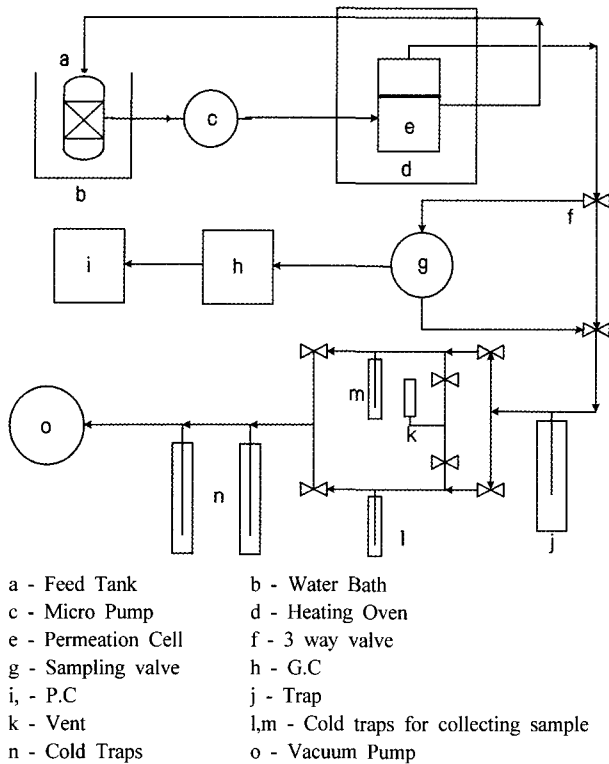


Fig. 1. Schematic diagram of vapor permeation apparatus.

성 지지체를 고정시키고 이 유리관을 일정한 각도로 기울인 상태에서 코팅용액을 골고루 부었다. 최종적으로 코팅된 막은 30°C에서 24시간 동안 건조하였다.

2.4. Scanning Electron Microscope (SEM) 분석  
다공성 지지체인 PTFE의 표면과 단면 그리고 코팅 후의 변화를 알아보기 위하여 PU/PDMS-PTFE복합막의 표면과 단면을 SEM (Hitachi Science Systems, S-3000N)을 사용하여 분석하였다.

2.5. 증기투과실험

본 연구에서 사용된 실험 장치와 투과 cell은 Fig. 1, 2에 나타내었다. 투과 cell (Fig. 2)은 각 조성에 따른 공급액이 온도에 따라 공급액의 포화증기가 막 표면에 공급될 수 있도록 설계되었다. 막의 유효 단면적은 14.2 cm<sup>2</sup>이며 원액조는 1 L의 용량을 갖는다. Feed의 온도를 유지하기 위해 항온조를 설치하였고, Feed는 마이크로 펌프에 의해 cell의 밑 부분을 통해 공급되며 윗부분을 통해 cell을 빠져나간다.

단, 공급액이 과량 공급되어 막의 표면과 직접 접촉하지 않도록 적당하게 유량을 조절하였다. 또한 투과

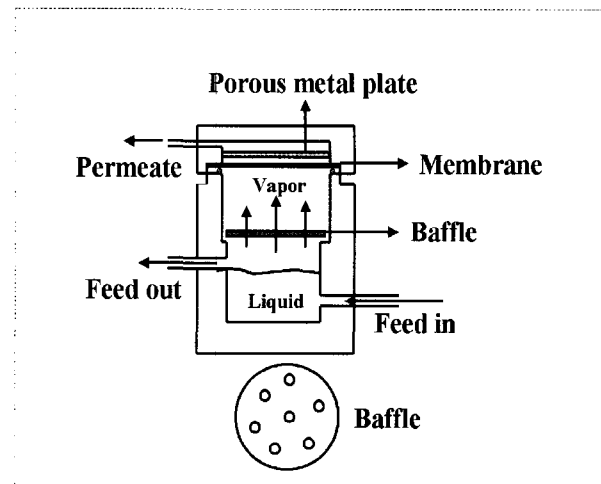


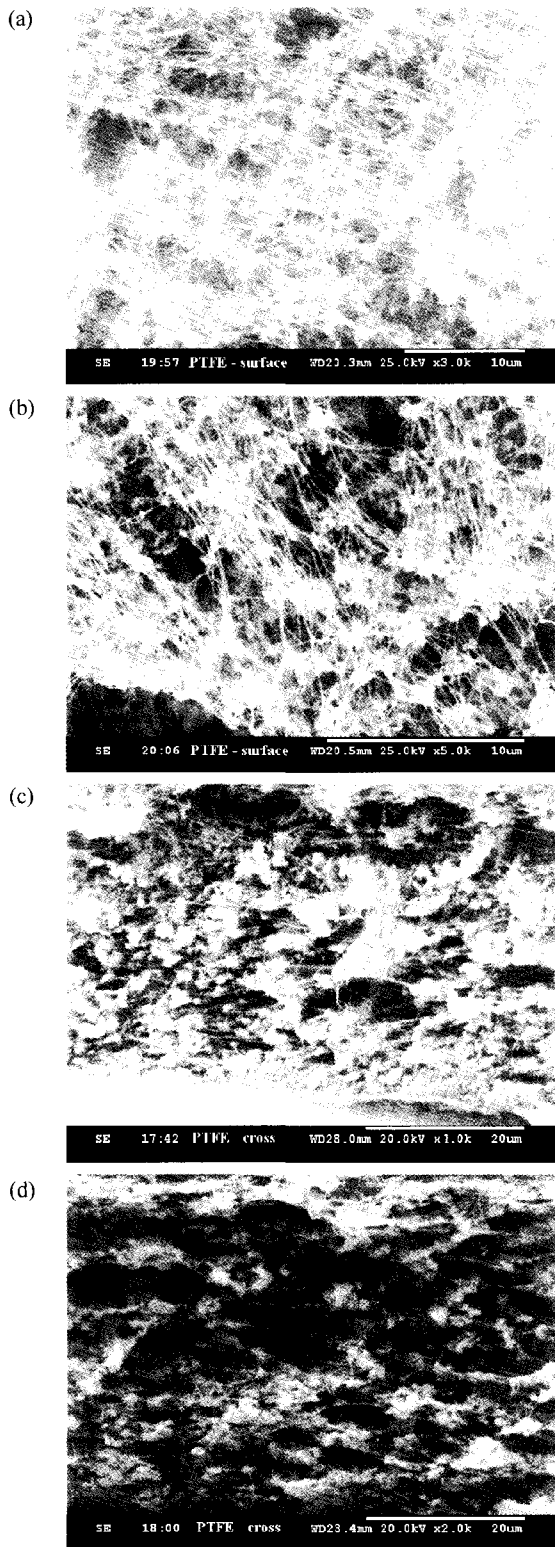
Fig. 2. Configuration of the vapor permeation cell.

cell을 일정하게 온도가 유지되는 oven 안에 설치하여 투과 cell 내부의 공급액과 동일한 온도를 유지해 줌으로써 포화증기가 응축되는 것을 방지하였다. 투과측 압력은 Vacuum pump를 이용하여 5×10<sup>-4</sup> (Torr)의 일정한 압력을 유지하였으며 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 투과된 시료의 무게를 측정하여 Flux를 계산할 수 있다. Feed의 종류는 toluene, hexane, 1,2-dichloroethane 3가지이며, Feed의 농도에 따라 100, 300, 500 ppm으로 변화시켜 주었다. 투과온도는 45, 55, 65°C이었으며 투과된 시료의 성분 분석은 online으로 연결된 기체 크로마토그래프를 이용하여 분석하였다. 기체 크로마토그래프는 Donam Instrument Inc.사의 DS 6200 model을 사용하였으며 sample injector (six-port valve)와 TCD 검출기와 packed column을 사용하였다. 그리고 다음과 같은 관계식으로부터 Flux와 선택도(separation factor, α)를 계산한다.

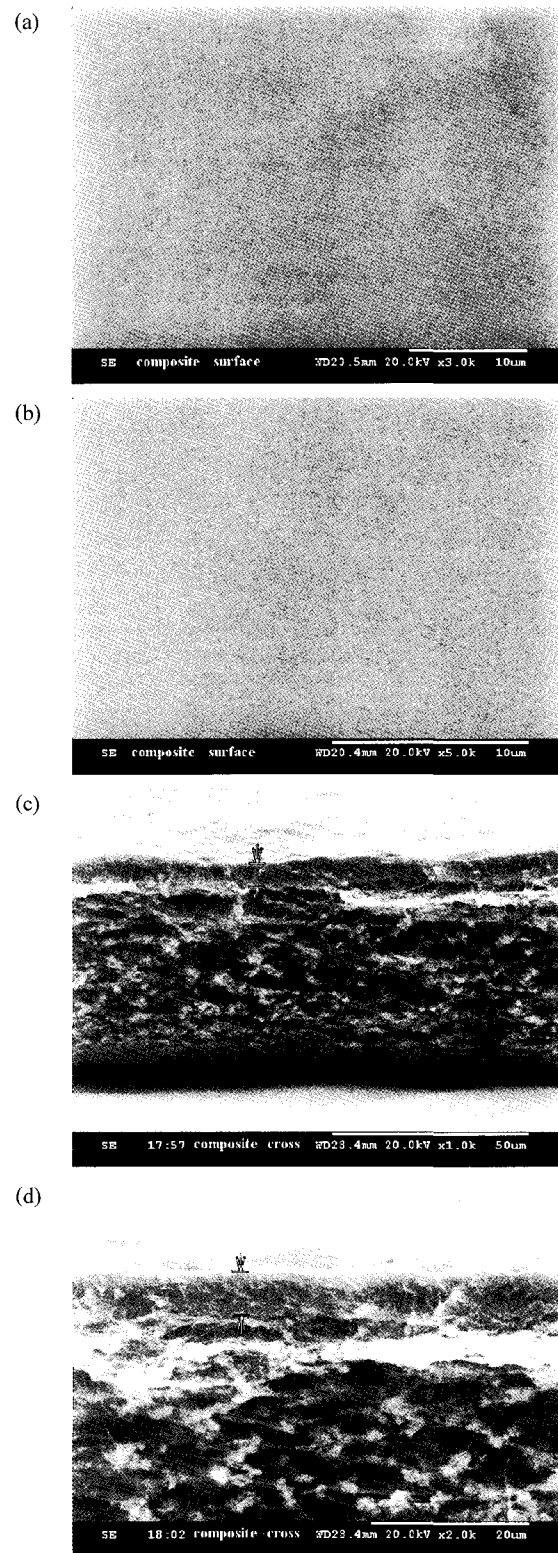
$$Flux = \frac{Q}{A \times T} \tag{1}$$

$$Separation\ Factor(\alpha) = \frac{(y_o/y_w)}{(x_o/x_w)} \tag{2}$$

식 (1)에서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적, T는 분리시간을 나타내고 있으며 식 (2)에서 x는 공급 혼합액의 조성(feed composition), y는 투과성분의 조성(permeate composition)을 나타내며, 'o'는 VOCs의 조성을 그리고 'w'는 물의 조성을 나타낸다.



**Fig. 3.** SEM images of PTFE substrate membrane (a) surface ( $\times 3000$ ), (b) surface ( $\times 5000$ ), (c) cross ( $\times 1000$ ), (d) cross ( $\times 2000$ ).



**Fig. 4.** SEM images of PU/PDMS-PTFE composite membrane (a) surface ( $\times 3000$ ), (b) surface ( $\times 5000$ ), (c) cross ( $\times 1000$ ), (d) cross ( $\times 2000$ ).

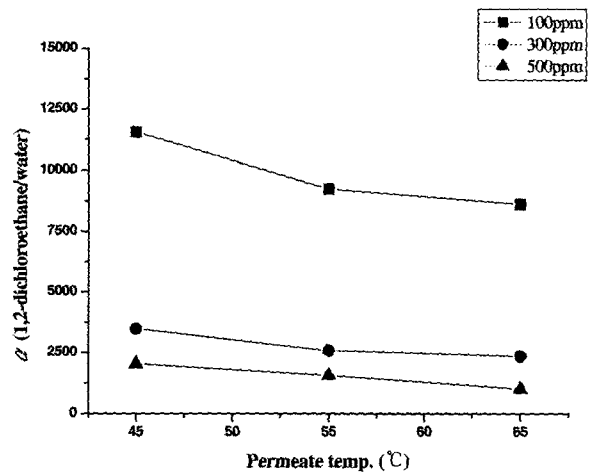
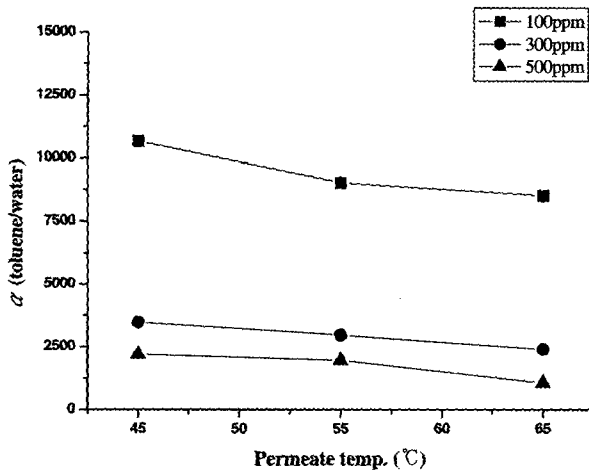
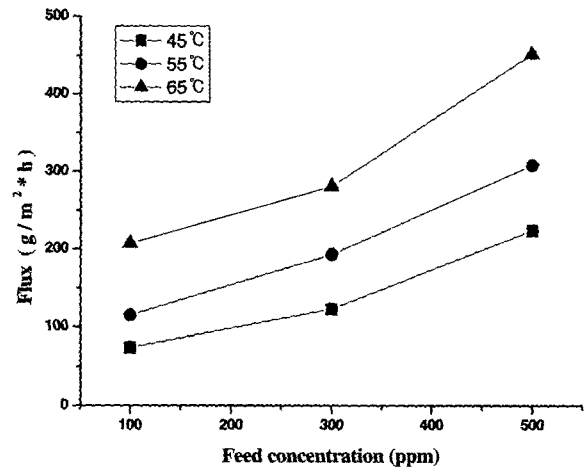
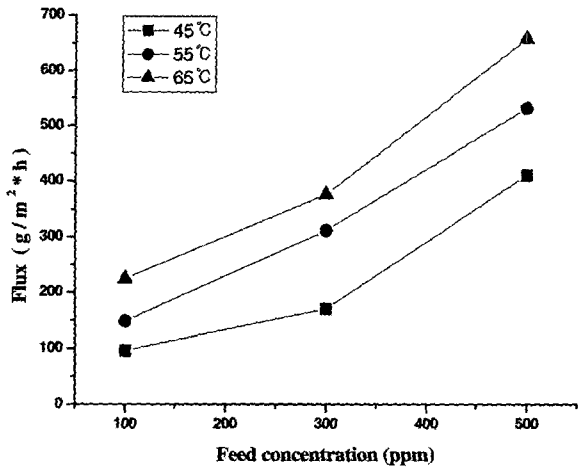


Fig. 5. Effect of feed toluene concentration on flux and separation factor through PU/PDMS-PTFE composite membrane.

Fig. 6. Effect of feed 1,2-dichloroethane concentration on flux and separation factor through PU/PDMS-PTFE composite membrane.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SEM 분석

복합막의 지지체로, 두께는 40  $\mu\text{m}$ 이고 다공도(porosity)는 45%, 기공 크기는 0.2  $\mu\text{m}$ 인 다공성 PTFE막을 사용하였다. Fig. 3에 SEM을 이용한 다공성 지지체 PTFE의 표면 및 단면 사진을 나타내었다. 표면과 단면사진에서 pore의 크기와 다공성의 구조를 확인할 수 있었다. Fig. 4에 DMSO를 용매로 사용한 PU/PDMS-PTFE 복합막의 표면과 단면 사진들을 각각 나타내었다. PU/PDMS-PTFE 복합막의 표면은 Fig. 3의 지지체의 표면과 비교하여 볼 때 기공이 전혀 보이지 않고 표면이 고른 것으로 보아 코팅이 잘 이루어 졌음을 알 수 있었고 DMSO를 용매로 사용하는 것이 적절하다고 판단된다. Fig. 4의 복합막의 단면사진에서 코팅층의

존재를 확인할 수 있었으며 5  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 증기투과실험

증기투과는 증기발생기, 압축기 등의 장비를 사용하거나 대기 중의 VOCs를 제거하는 것이 원칙이지만 실험실 장비로는 이와 같이 연구를 수행하는 것이 다소 애로점이 있어 간접적으로 Feed (solution) 내에 VOCs를 제거하는 실험을 진행하였다. PU/PDMS-PTFE 복합막에 대한 feed 농도변화에 따른 flux와 투과온도에 따른 separation factor를 각각 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다. 문헌[15]에서의 PU/PDMS막에 대한 결과에서 투과온도의 증가와 feed중의 휘발성 유기화합물의 농도가 증가할수록 flux가 증가하는 경향을 나타내었다. PU/PDMS-PTFE 복합막에 대한 결과에서도 투과온도의

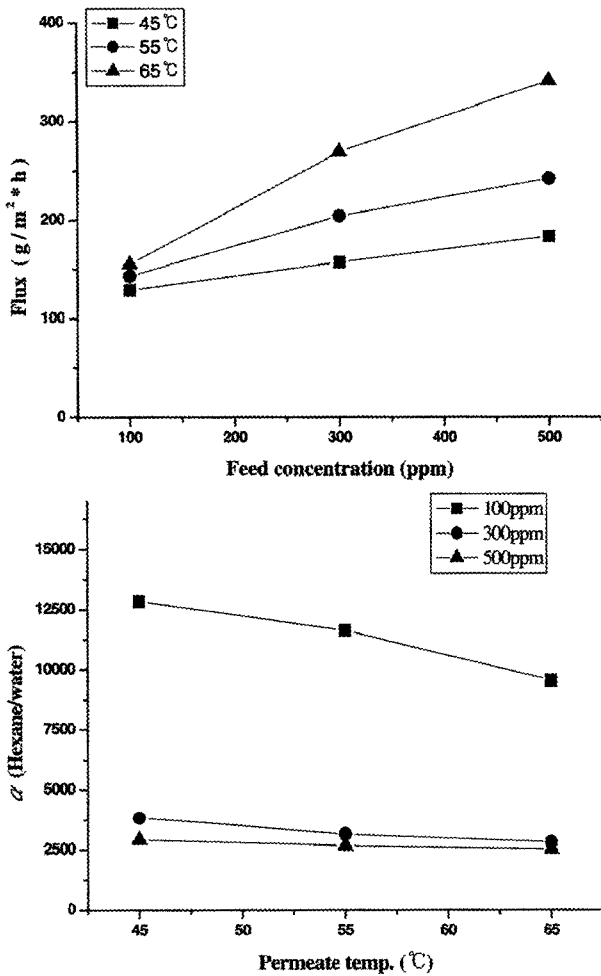


Fig. 7. Effect of feed hexane concentration on flux and separation factor through PU/PDMS-PTFE composite membrane.

증가와 feed의 농도가 증가함에 따라 flux가 증가하는 경향을 나타내었지만 복합막에서는 막 자체의 저항이 줄어들어 PU/PDMS 균질막과 비교하여 100 (g/m<sup>2</sup>·h) 이상의 높은 flux를 나타내었다.

Feed의 종류에 따라서는 문헌[15]의 팽윤도의 결과와 비슷한 경향을 나타내었지만 toluene과 1,2-dichloroethane에서 높은 flux를 나타내었지만 이에 비하여 hexane에 대해서는 다소 낮은 결과를 나타내었다. 이는 앞의 팽윤도 결과에서 설명한 바와 같이 toluene과 1,2-dichloroethane는 휘발성 유기화합물의 막을 통한 투과가 주로 이루어지리라고 생각되는 PU/PDMS막의 soft segment domain에의 용해성이 hexane보다 우수하여 농도가 증가할수록 활동도가 증가하여 나타나는 것으로 보인다. 그러나 실험에 사용된 모든 휘발성 유기

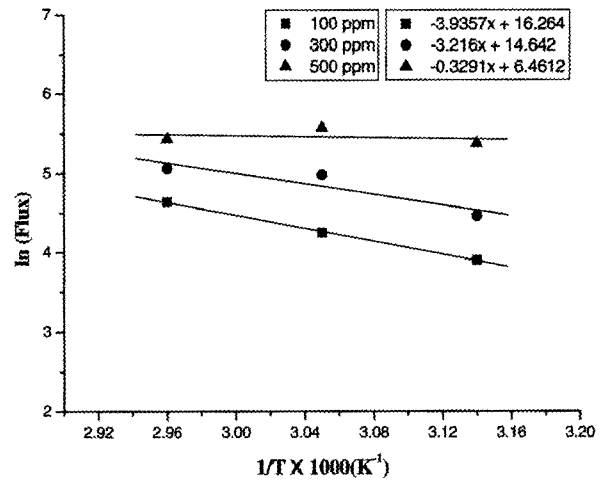


Fig. 8. Effect of operating temperature on toluene flux through PU/PDMS-PTFE composite membrane.

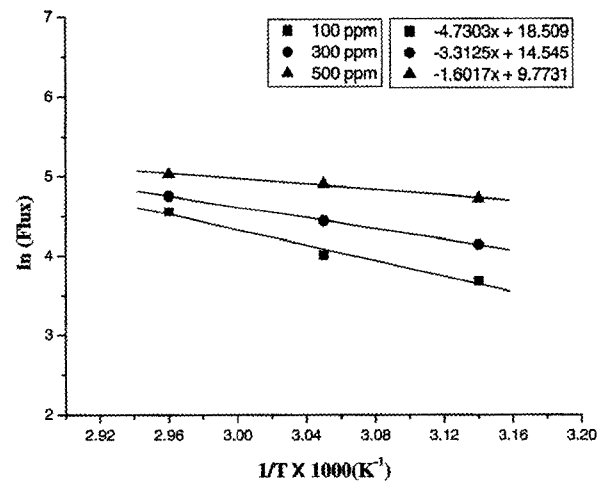


Fig. 9. Effect of operating temperature on 1,2-dichloroethane flux through PU/PDMS-PTFE composite membrane.

화합물은 물과 비교하여서 PU/PDMS막에 대해서 상대적으로 높은 친화도를 가지고 있기 때문에 permeate에서의 농도는 40~55% 전후로 높게 나타나고 있다. 이는 휘발성 유기화합물의 농도가 매우 낮은 농도이지만 PU/PDMS와의 친화도가 높기 때문이다. 그리고 각각의 휘발성 유기화합물과 PU/PDMS 막 간의 친화력과 분자간 상호작용이 차이가 나기 때문에 투과도와 선택도에서 반드시 차이가 나타날 것으로 기대된다. 그리하여 조작성도 증가에 따라서 실험에 사용된 모든 휘발성 유기화합물에 대한 flux의 증가가 나타나고 있으나, separation factor는 감소하는 경향을 보였다.

PU/PDMS-PTFE 복합막에 대한 separation factor는

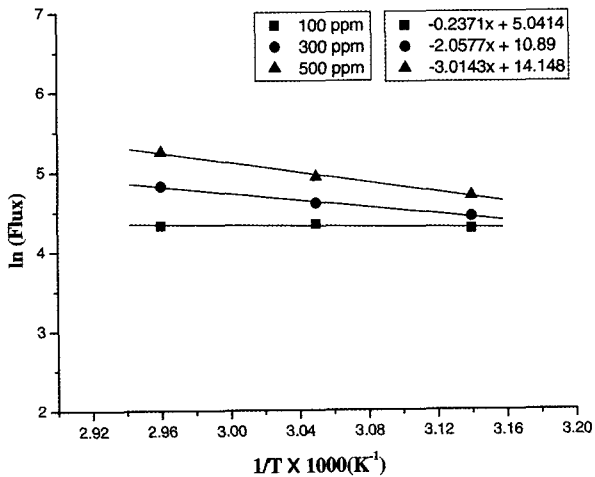


Fig. 10. Effect of operating temperature on hexane flux through PU/PDMS-PTFE composite membrane.

feed의 농도가 100 ppm에서 PU/PDMS막에 비해 separation factor가 전체적으로 2000 정도 감소하였고 500 ppm에서는 100~150 정도 감소하였다.

PU/PDMS-PTFE 복합막에 대해서 투과온도가 증가함에 따라 separation factor가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 feed가 고농도일 때 보다는 저 농도에서 감소하는 경향이 더 뚜렷이 나타났다. 이는 조작온도가 증가할수록 soft segment의 고분자 사슬의 움직임이 커지게 되면서 고분자 막의 자유부피가 증가함과 동시에 고분자 막을 통과하는 휘발성 유기화합물의 활동도도 증가하기 때문으로 생각되어진다. 투과증발막을 이용한 탈수분리에 있어서는 조작온도의 증가에 따라서 물의 투과도가 증가하면서 가소화현상이 가속되어서 물과 함께 알콜 등의 투과물이 동시에 투과도가 증가하여서 선택도가 감소한다고 보고되고 있지만, 본 연구에서의 PU/PDMS-PTFE 복합막에서는 hard segment의 함량이 높기 때문에 투과온도의 증가에 따른 영향이 크지 않았던 것으로 판단되고 조작온도의 증가에 따라서 휘발성 유기화합물과 물의 투과도가 동시에 증가하기는 하나, 한 성분에 의한 가소화현상이 가속화되는 현상은 나타나지 않는 것으로 보인다.

Fig. 8, 9, 10에 toluene, 1,2-dichloroethane, hexane의 조작온도변화에 따른 flux의 변화를 나타내었다. PU/PDMS-PTFE 복합막을 통한 휘발성 유기화합물의 활성화 에너지는 다음의 식으로 구할 수 있으며, 각각의 feed 농도에서의 휘발성 유기화합물의 활성화 에너지는 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Activation Energies of VOCs (KJ/mole)

	Toluene	1,2-dichloroethane	Hexane
100 ppm	3.94	4.73	0.24
300 ppm	3.22	3.31	2.06
500 ppm	0.33	1.60	3.01

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

투과증발이나 증기투과에 있어서, 조작온도의 상승에 따라서 투과유량은 아레니우스 식에 따라서 지수적으로 증가한다고 알려져 있다. 이는 조작온도가 상승하게 되면 투과물의 활동도가 증가하게 되고 더불어서 고분자 사슬의 유연성도 증가하기 때문으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 투과물들의 투과유량이 지수적으로 증가하는 것을 관찰하였다. 공급액의 농도를 100, 300, 500 ppm으로 증가시킬 경우에 toluene은 3.94, 3.21, 0.33 kJ/mole로 감소했고 1,2-dichloroethane은 4.73, 3.31, 1.60 kJ/mole으로 감소했으나, hexane은 0.24, 2.06, 3.01 kJ/mole로 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 결론

유기증기에 대한 PDMS의 단점을 보완하기 위해 MDI와 BD를 이용하여 PU/PDMS를 합성하고 PTFE를 다공성 지지체로 이용하여 상용화된 막의 형태인 복합막을 제조하여 SEM 분석으로 코팅층의 존재와 두께를 확인하였다. PU/PDMS-PTFE 복합막을 이용한 증기투과실험에서 투과온도와 feed의 농도가 증가할수록 flux는 점차 증가하는 경향을 나타내었고 feed의 종류에 따라서 팽윤도의 결과와 비슷하게 toluene과 1,2-dichloroethane이 hexane에 비하여 높았다. 이는 toluene과 1,2-dichloroethane은 휘발성 유기화합물의 막을 통한 투과가 주로 이루어지리라고 생각되는 PU-PDMS의 soft segment domain에의 용해성이 hexane보다 우수하여 농도가 증가할수록 활동도가 증가하여 나타나는 것으로 보인다.

전체적으로 feed의 종류에 따른 separation factor의 경향은 PU/PDMS막과는 친화력이 다소 낮은 hexane에서 separation factor가 14,000 이상으로 toluene과 1,2-dichloroethane보다는 높은 결과를 보였고, 투과온도가 증가함에 따라서 separation factor가 다소 감소하는 경

향을 보였다. 이는 투과온도가 증가할수록 soft segment의 고분자 사슬의 움직임이 커지게 되면서 고분자 막의 자유부피가 증가함과 동시에 고분자 막을 통과하는 휘발성 유기화합물의 활동도도 증가하지만 물 분자의 투과를 향상시켜 투과온도와 feed의 농도가 증가할수록 flux는 증가하지만 separation factor가 감소하는 'trade-off' 현상을 보였다. 이러한 현상은 투과증발막을 이용한 탈수분리공정에서도 보고되고 있지만 본 연구에서는 soft segment의 함량보다는 비교적 hard segment의 함량이 높기 때문에 투과온도의 증가에 따른 영향이 크지 않았던 것으로 판단하고 PU/PDMS막은 VOCs와 상대적으로 높은 친화도를 가지고 있기 때문에 복합막의 형태에서도 향상된 flux와 높은 separation factor를 유지한 결과로 미루어 PDMS의 단점을 효과적으로 보완했다고 사료된다.

### 감 사

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경 기술개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. 환경부 홈페이지, <http://www.me.go.kr/2005.2.1>.
2. 한국과학기술정보연구원, "VOC 처리기술 개발동향" (2003)
3. 환경부, "휘발성 유기화합물 관리현황 및 저감 계획" (2001)
4. J. S. Cha, "Membrane Vapor Permeation", *Membrane Journal.*, **7**(3), 111 (1997).
5. C. Burger and F. H. Kreuzer, "Polysiloxanes and polymers containing siloxane groups", in: H. R. Kricheldorf (Ed.), *Silicon in Polymer Synthesis*, Springer, London, pp. 113~213 (1996).
6. K. H. Hsieh, C. C. Tsai, and S. M. Tseng, "Vapor and gas permeability of polyurethane membranes. Part I: structure property relationship", *J. Membr. Sci.*, **49**, 341 (1990).
7. P. M. Knight and D. J. Lyman, "Gas permeability of various block copolyether-urethanes", *J. Membr. Sci.*, **17**, 245 (1984).
8. G. Galland and T. M. Lam, "Permeability and diffusion of gases in segmented polyurethanes: structure-property relations", *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1041 (1993).
9. J. S. McBride, T. A. Massaro, and S. L. Cooper, "Diffusion of gases through polyurethane block polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 201 (1979).
10. M. Pegoraro, L. Zanderighi, A. Penati, F. Severini, F. Bianchi, N. Cao, R. Sisto, and C. Valentini, "Polyurethane membranes from polyether and polyester diols for gas fractionation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 687 (1991).
11. Stelian Vlad, Angelica Vlad, and Stefan Opera, "Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane", *European Polym. J.*, **38**, 829 (2002).
12. A. Stanciu, A. Airnei, D. Timpu, A. Ioanid, C. Ioan, and V. Bulacovschi, "Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymer", *European Polym. J.*, **35**, 1959 (1999).
13. H. B. Park and Y. M. Lee, "Separation of toluene/nitrogen through segmented polyurethane and polyurethane urea membranes with different soft segments", *J. Membr. Sci.*, **197**, 283 (2002).
14. H. B. Park, C. K. Kim, and Y. M. Lee, "Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes", *J. Membr. Sci.*, **204**, 257 (2002).
15. S. Y. Nam, Y. J. Kim, S. W. Cheon, and J. W. Rhim, "Removal of VOCs from water by vapor permeation through PU/PDMS membrane", *Membrane J.*, **14**(2), 157 (2004).