

## 친수성 고분자 막을 이용한 수증기 투과 성능에 관한 연구

윤 태 일 · 서 무 영 · 조 현 일 · 하 성 용\* · 임 지 원†

한남대학교 공과대학 화학공학과, \*(주)에어레인  
(2006년 4월 28일 접수, 2006년 6월 2일 채택)

### Study on Performance of Water Vapor-Permeation Through Hydrophilic Polymer Membranes

Tae Il Yun, Moo Young Seo, Hyun Il Cho, Seong Yong Ha\*, and Ji Won Rhim†

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung-Dong,  
Daeduk-Gu, Daejeon 306-791, Korea

\*AIRRANE Co., Ltd. 217-2 Shinsung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-805, Korea

(Received April 28, 2006, Accepted June 2, 2006)

**요 약:** 본 연구에서는 증공사 및 평막 형태의 비대칭성 막 제조에 있어서 코팅 재료로 쓰이는 친수성 막 소재 (Polyaminosiloxane, Polyhydroxylsiloxane계열)를 이용한 막 제조와 수증기 투과 실험을 하였다. 제조된 Resin A/Resin C (coupling agent), Resin B/Resin C막을 이용하여 기체투과 및 증기투과법을 통하여 수증기/공기의 투과 및 투과 선택도에 대해 나타내었다. 수증기 투과량은 Resin A에 대한 Resin C의 함량이 3 wt% 도입 되었을 때가 1 wt%, 5 wt% 보다 투과량이 많음을 알 수 있었고, 온도증가와 함께 수증기 투과량이 증가함을 알 수 있다. 동적 평형 흡습실험을 통한 흡습능력 역시 최대가 됨을 알 수 있다. 수증기 투과 성능은 25°C에서 최대 43578 Barrer (1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP)·cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg), 35°C에서 53000 Barrer의 높은 투과 성능을 나타내었으며 투과 선택도는 P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)는 101.3, 102.6를 각각 나타내었다.

**Abstract:** In this study the membrane preparation and water vapor permeation of the hydrophilic polymer materials, polyaminosiloxane and polyhydroxylsiloxane, used as the coating materials for the preparation of asymmetric flat and hollow fiber membranes were investigated. And the water vapor permeation towards air permeation and their permselectivity were intensively studied for the resulting Resin A/Resin C (coupling agent) and Resin B/Resin C membranes. The water vapor permeability for 3 wt% Resin C introduced into Resin A (Resin A/Resin C) membrane was higher than for 1 and 5 wt% membranes and also water vapor permeability increased with increasing operating temperatures. In addition, at this content of 3 wt% Resin C, the absorption capability became maximum through dynamic equilibrium absorption experiment. Water vapor permeability, 43578 Barrer (1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (STP)·cm/cm<sup>2</sup>·s·cmHg) and 53000 Barrer, and the selectivity of P(H<sub>2</sub>O)/P(Air), 101.3 and 102.6 were shown at 25 and 35°C, respectively.

**Keywords:** polyaminosiloxane, polyhydroxylsiloxane, gas permeation, vapor permeation, dehumidification membrane

### 1. 서 론

천연가스 및 압축가스에서 Liquid water, Hydrogen sulfide, Carbondioxide 같은 모든 설비에 영향을 미치게 된다. 이는 Pipe line 내에 부식 및 Scale을 일으켜 각종 기기의 공기통로를 막게 되는 불순물을 형성 수분 및 유분과 혼합하여 밸브의 고착, 계기의 막힘 또는 공압기기의 오작동을 일으키며 기기의 효율을 급격히 저

하시키는 역할을 하게 된다[1]. 제습공정의 도입은 수분으로부터 발생하는 기기의 오작동을 예방하여 주고 깨끗한 압축공기의 공급을 가능케 하여준다. Air Tool이나 공압 설비를 효율적으로 운전할 수 있게 하고 계측 기기나 제어 장치의 정확도를 더 높여 주고 공정상에서의 불량을 막아주어 생산성 향상에 도움을 주게 된다. 배관에서 발생하는 공기를 제거하기 위해서 제습시스템의 도입이 필요하다[2]. 표준 드레인을 통해 일부는 제거 되지만 압축공기는 여전히 상대습도 100%의 포화

†주저자(e-mail : jwrhim@hannam.ac.kr)

상태로 놓여 공기온도가 주위 온도에 영향을 주어 온도의 하강을 일으키게 되고 이에 따른 물 발생이 이루어지게 된다. 이것을 예방하기 위해 Air Dryer의 도입을 생각해 볼 수 있으며 이것은 공정에서의 효율 상승과 경제성을 고려한 제습막 공정의 적용이 가장 적합하다고 할 수 있다[3,4]. 제습막 공정의 이점은 기존의 많은 논문들에서 발표된 바와 같이 많은 이점이 있다. 제습막 공정은 화학적 흡착, 물리적 흡착, 극저온 냉각 같은 기존의 재래식 공정과 비교하여 볼 때 많은 이점을 가지고 있으며, 높은 에너지 효율, 친환경적인 연속적인 공정을 가능케 하며, 공간 무게 효율의 장점을 가지고 있다[5-7]. 기존에 사용되고 있는 용해식, 냉동식, Hot Gas By-pass, 흡착식 등의 제습방식 중에서 제습막(Dehumidification Membrane)은 적은 비용과 함께 낮은 에너지 소비의 장점을 가지고 있으며 이에 따른 적용분야의 확대가 고려되고 있다. 제습막의 원리로는 수증기의 큰 극성을 이용하여 고분자에 비하여 용해도 상수가 크며, 투과도 상수 또한 매우 큰 것을 이용한 것이다. 제습막은 분리막을 잘 투과하는 수증기가 외부로 이동하면서 내부와 외부가 서로 평형을 이루게 되고, 이에 따라 공기의 이동이 일어나지 않게 되면 외부에서 purge air을 흘려주어 물이 외부로 배출되게 되는 것이다. 그 후로 상평형은 깨어지고 내부의 건조공기를 얻게 되는 것이다. 외부와 내부의 분압차를 이용하여 제습시키는 것이 고투습성 및 저 투기성막, 즉 제습막의 기본 시스템이라 할 수 있으며 이처럼 간단한 원리와 유지 보수에 추가 비용이 절감되는 장점을 지니고 있다. 제습막의 종류로는 SEPAREX, UBE membrane dryer, Dehumidifying module "SUNSEP", Fluorocarbon hollow fiber membrane 등이 상업화 되어 있다[8-11]. 제습막 공정은 공기제어, 의약기술, 전자산업 등 여러 분야에 응용될 수 있으며 건조 시 발생하는 수증기를 응축시켜 정수과정을 거쳐 정수기와 드라이어를 합쳐 열대우림 지역에서도 사용이 가능하다. 본 연구에서는 수증기의 높은 선택적 투과 성질을 지니고 그 외의 기체에 대해서 낮은 투과 성질을 지니는 소재의 선택을 고려하였다. 본 연구에서는 친수성 소재에 대한 기체투과(gas permeation)와 증기투과(vapor-permeation) 실험을 하였다[12,13].

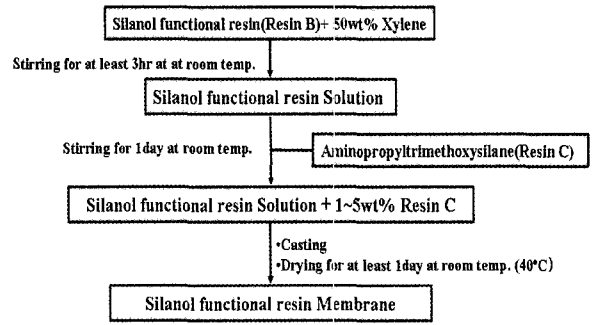


Fig. 1. Preparation of Silanol functional resin (Resin B/Resin C) membrane.

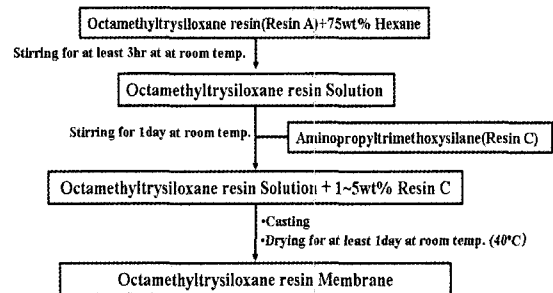


Fig. 2. Preparation of Octamethyltrysiloxane resin (Resin A/Resin C) membrane.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료 및 시약

Silanol functional resin, Octamethyltrysiloxane resin, Coupling agent로 사용되는 N-(beta aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilane (ResinC)은 Dowcorning에서 구입하여 사용하였다. Silanol functional resin과 Octamethyltrysiloxane resin의 용매로 사용되는 n-Hexane과 o-Xylene은 (Aldrich Co. Milwaukee, USA)에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 막 제조

Silanol functional resin에 50 wt% Xylene의 조성으로 혼합하여 제조된 용액을 상온에서 3시간 동안 교반하여 균일한 용액상태로 제조하였다. 충분히 교반한 용액에 Aminopropyltrimethoxysilane을 1, 3, 5 wt%의 조성비로 혼합하여 하루 이상 상온에서 교반한 후 테프론 판 위에서 Gardner knife을 이용하여 Casting 후 하루이상 40°C에서 thermostet oven을 이용하여 경화시켰다. 제조된 막의 두께는 25~30 μm이며, 실험에 사용된 막은 vacuum oven에서 수분을 제거한 후 사용하였다. Octam-

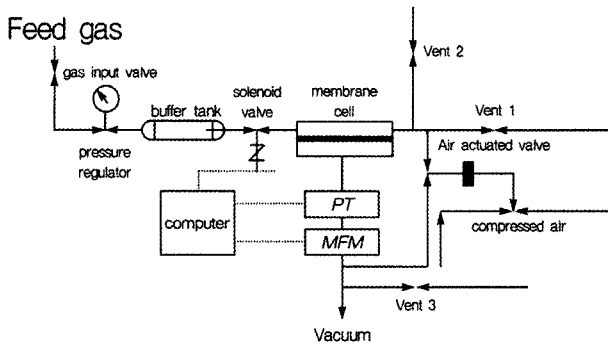


Fig. 3. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

ethyltrysiloxane resin (Resin A/Resin C) 막의 제조는 Octamethyltry siloxane resin에 75 wt% n-Hexane의 조성으로 혼합하여 제조된 용액을 상온에서 3시간 동안 교반하여 균일한 용액상태로 제조하였다. 충분히 교반한 용액에 Aminopropyltrimethoxysilane을 1, 3, 5 wt%의 조성비로 혼합하여 하루 이상 상온에서 교반한 후 위와 동일한 방법으로 막을 제조하여 실험에 사용하였다.

2.3 막의 기체투과 및 수증기 투과 특성 실험

기체 투과실험은 BS Chem. Co. (Daejon, Korea)에서 구입한 GPA-2001 기체 투과장치를 이용하여 측정하였다. Feed의 압력은 5기압이며 진공상태에서 기체 투과 실험을 수행하였고, 사용된 막의 두께는 25~30 μm이며 면적은 14.7 cm<sup>2</sup> 이었다. 실험온도는 25~35°C로 기

체투과를 진행하였다. 막내에 잔존하는 수분 및 불순물을 완전히 제거하기 위해 충분한 시간동안 진공을 유지시켜 주었으며 안정화된 후 투과실험을 하였다. GPA-2001은 연속흐름법에 의해 측정하며 막하부에 발생한 투과물을 연속적으로 흐르게 하여 시간에 따른 흐름변화를 감지하는 정확성 및 신속성을 갖춘 장치이다. 본 실험에 사용한 GPA-2001에 대한 개략도를 Fig. 3에 나타내었다.

본 실험에 사용된 수증기 투과실험장치는 Fig. 4에 나타내었다. 투과셀은 각조성에 따른 공급액의 온도에 따라 포화 증기가 막표면에 공급될 수 있도록 설계되었다. 수증기투과 실험은 25~35°C에서 실험하였으며, 막의 유효 단면적은 19.63 cm<sup>2</sup>이며 원액조는 1 L의 용량을 갖는다. Feed의 온도를 유지하기 위해 항온조를 설치하였고, Feed는 마이크로 펌프에 의해 cell의 밑부분을 통해 공급되며 윗부분을 통해 cell을 빠져 나간다. 단, 공급액이 과량 공급되어 막의 표면과 직접 접촉하지 않도록 유량을 조절하였다. 또한 투과 cell을 온도가 일정하게 유지되는 Oven안에 설치하여 투과 cell 내부의 공급액과 동일한 온도를 유지해 줌으로써 포화증기가 응축되는 것을 방지 하였다. 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

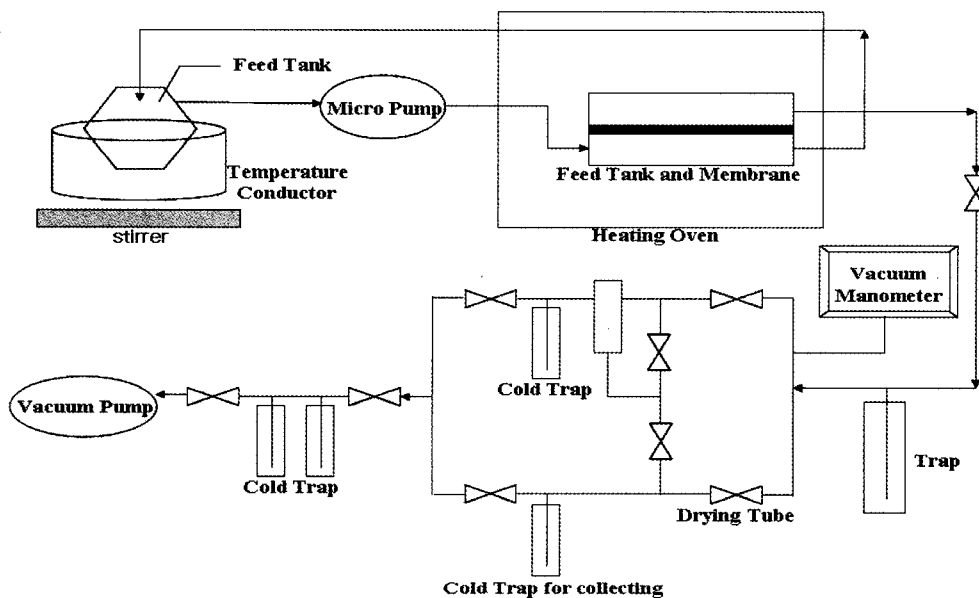
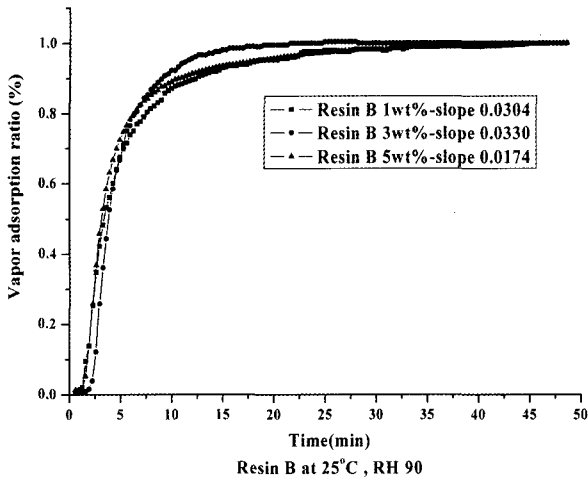


Fig. 4. Schematic diagram of vapor permeation apparatus.

**Table 1.** The Contact Angle of Polymer Materials

Polymer	Contact angle	Polymer	Contact angle
Resin A Standard	82.7	Resin B Standard	58
+ Resin C 1%	81.7	+ Resin C 1%	52.3
+ Resin C 3%	74	+ Resin C 3%	44.7
+ Resin C 5%	80	+ Resin C 5%	50

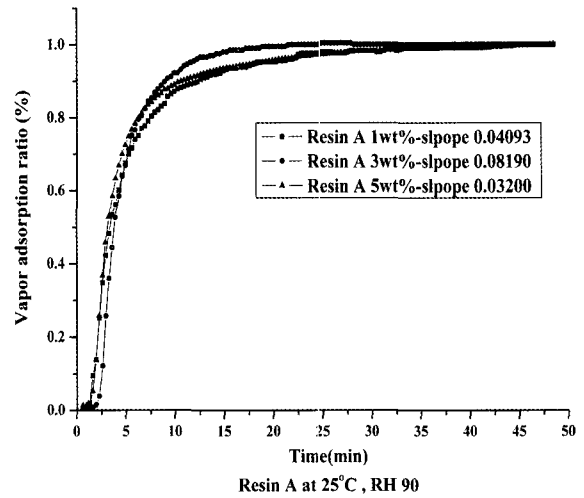


**Fig. 5.** Dynamic vapor adsorption of Resin B/Resin C membranes.

있다.

**2.4. Contact Angle, Dynamic Vapor Adsorption and FT-IR Spectra**

접촉각(Contact angle)측정은 Ramehart, Inc model 100-00을 사용하였다. (Resin B/Resin C), (Resin A/Resin C)막을 유리판에 고정시킨 후 제조된 막 위에 초순수를 2  $\mu$ L를 이용하여 떨어뜨리고 5초안에 양쪽의 접촉각을 측정한다. 모든 결과는 5회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다. 제조된 Silanol functional resin, Octamethyltrisiloxane resin에 경화 후 친수성기의 존재 유무에 대해 평가를 확인하기 위해 FT-IR을 이용하였다. FT-IR은 Nicolet IR 860 spectrometer (Thermo Nicolet, Madison, WI, USA)을 사용하였으며 wavenumber range 4000~500  $cm^{-1}$ 에서 측정하였다. 동적평형 실험 장치는 (Dynamic vapor sorption apparatus DVS-1000, Surface Measurement System Ltd, London, UK) 상대습도 90%에서 실험 하였다.



**Fig. 6.** Dynamic vapor adsorption of Resin A/Resin C membranes.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. Characterization**

제조된 막을 이용하여 수증기와 기체의 선택적 투과를 위한 연구를 통해 수증기의 투과량과 기체의 투과량을 Vapor-permeation과 Gas permeation을 통해 실험해 보았다. Contact angle, Dynamic vapor adsorption을 통한 막의 친수성 정도를 알아보았으며 FT-IR을 통한 친수성기의 도입 여부를 알아보았다.

**3.1.1 Contact Angle and Dynamic Vapor Adsorption**

고체 표면이 물을 튕긴다든가 물에 잘 젖는 현상은 고분자 재료뿐만 아니라 금속과 세라믹에 있어서도 표면의 성질을 나타내는 하나의 기능으로 매우 중시되고 있다. 물에 의한 젖음을 정량적으로 사용하는 것이 접촉각(Contact angle)이다. 접촉각을 통해 고분자 표면의 특성을 알 수 있는데 접촉각이 작을수록 고분자가 친수성을 나타내고 접촉각이 클수록 소수성을 나타낸다. 제조된 막의 접촉각을 Table 1에 나타내었다. Resin A, Resin B 초기 접촉각은 Coupling agent로 사용되며 amine계열의 친수성기를 함유하고 있는 Resin C의 도입으로 부터 친수성기가 증가함을 알 수 있다. 동적 평형 실험에서도 Resin B/Resin C 3 wt% 도입되어 제조된 막이 이외의 막들보다 성공적으로 친수성기의 도입이 이루어 졌음을 알 수 있다. Resin A/ResinC 3 wt% 와 Resin A/ResinC 3 wt% 도입되었을 경우 수증기 흡

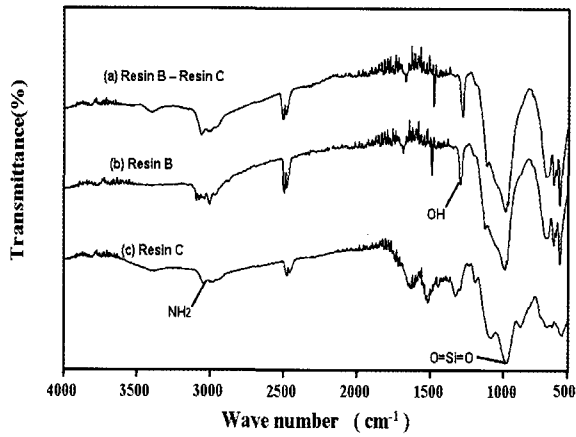


Fig. 7. FT-IR spectra of Silanol functional resin (Resin B/Resin C) membrane.

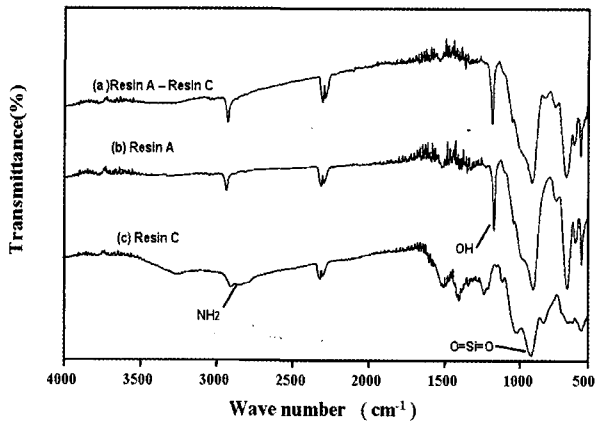


Fig. 8. FT-IR spectra of Octamethyltrisiloxane resin (Resin A/Resin C) membrane.

습능력이 최대가 된 것을 알 수 있으며 Resin C 5 wt% 이상 도입되었을 경우 제조된 막이 지나치게 경화되어 막의 친수성기 도입이 감소된 것으로 사료된다. Fig. 5, 6에 나타내었다.

### 3.1.2 FT-IR Spectra

일반적인 IR 스펙트럼에서 카르보닐기는 파장이 1600~1800/cm에서 그리고 3200~3500/cm N-H stretching의 특성피크를 나타낸다[14]. Fig. 7에 나타난 Resin B에 대한 FT-IR스펙트럼을 보면 1000~1100/cm Si-O-Si stretching, 803/cm CH<sub>3</sub> rocking, 1258/cm에서 CH<sub>3</sub> bending, 2960/cm에서 실록산 주사슬의 C-H stretching을 보여준다. N-H 그룹에 의한 N-H stretching을 3318/cm에서 나타냈다. 1250/cm에서 O-H 그룹이 나타났다. 이것은 Resin B의 고유한 hydroxyl group의 존재로 볼

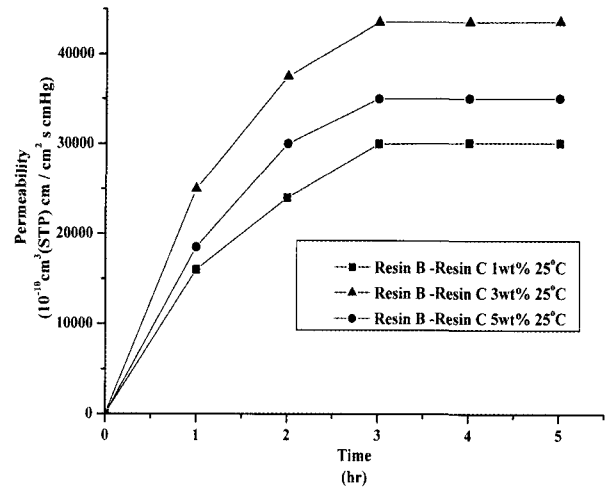


Fig. 9. Water Permeation of Silanol functional resin (Resin B/Resin C) membranes at 25°C.

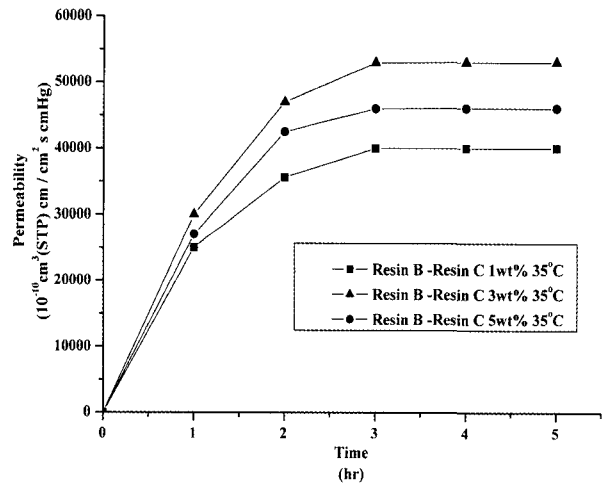


Fig. 10. Water Permeation of Silanol functional resin (Resin B/Resin C) membranes at 35°C.

수 있다. Fig. 9에서 나타난 Resin A의 형태에서도 일반적인 PDMS의 FT-IR 스펙트럼을 나타내며 Resin C의 NH<sub>2</sub> 도입이 경화 이후에도 존재함을 나타낸다.

FT-IR을 통해서 제조된 막에서의 친수성기 존재 여부를 확인 할 수 있었다. Fig. 8에 나타난 Resin A에 대한 FT-IR스펙트럼을 통해 1000~1100/cm에서 Si-O-Si stretching, 803/cm에서 CH<sub>3</sub> rocking, 1258/cm에서 CH<sub>3</sub> bending, 2960/cm에서 실록산 주사슬의 C-H stretching을 보여준다.

### 3.2. 수증기 투과성질 및 온도의 영향

수증기 투과실험을 통해 Resin B/Resin C 막의 성능

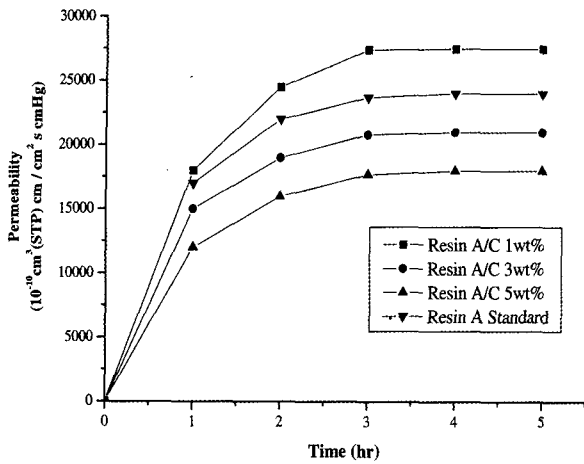


Fig. 11. Water Permeation of Octamethyltrisiloxane resin (Resin A/Resin C) membranes at 25°C.

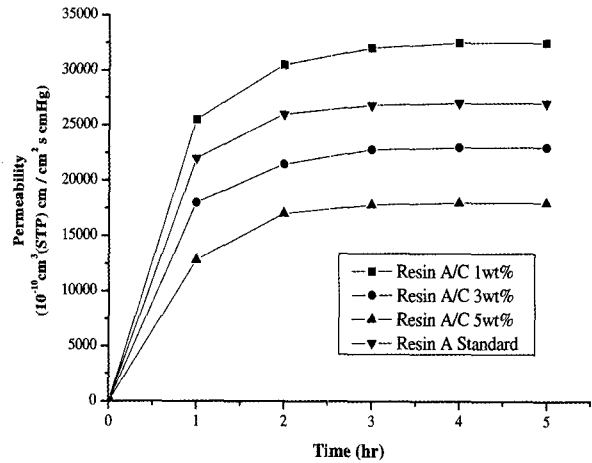


Fig. 12. Water Permeation of Octamethyltrisiloxane resin (Resin A/Resin C) membranes at 35°C.

을 실험하였다. 25°C에서 Resin C를 1~5 wt% 첨가하여 제조된 막을 사용하여 투과 실험을 하였고, Resin C 3 wt%막의 수증기 투과도가 가장 우수하였으며, 43578.8 Barrer ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )의 기체투과량을 나타내었다. 35°C 증기투과실험에서도 Resin C 3 wt%막의 수증기 투과도가 53000 Barrer의 투과량으로 가장 우수하였다. Hydroxyl group의 최적화된 함량으로 볼 수 있으며 이러한 거동은 FT-IR에서 확인 할 수 있었다. 온도증가와 함께 투과량이 증가함을 나타내었으며, 이는 기체투과에 영향을 미치는 확산 계수의 증가와 용해도 계수의 증가로 볼 수 있다. 또한 막의 Void volume의 증가와 함께 수증기 투과량이 증가하였으므로 볼 수 있다. Resin C 1 wt%를 첨가하여 제조된 막은 친수성기의 도입이 부족하여 수증기투과량이 전반적으로 낮음을 알 수 있으며, Resin C 3 wt% 첨가 막보다 낮은 것으로 나타났다. Resin C 5 wt% 도입 되었을 경우 막의 경화가 지나치게 진행되어 막의 친수성기의 이탈로 인한 수증기 투과가 감소한 것이라 사료된다. 시간당 유량 변화량이 전체적으로 시간이 흐르면서 서서히 감소하는 것으로 나타났으며, 막 성능이 시간이 지남에 따라 서서히 감소하는 것을 의미한다.

Resin A/Resin C 1~5 wt%의 제조된 막을 이용하여 25°C에서 증기 투과 실험을 하였다. Fig. 10에 나타난 증기투과량은 27500 Barrer이고, 증기투과량은 Resin B/Resin C 3 wt%의 막보다 상대적으로 낮은 투과량을 나타내었다. 5 wt%에서의 증기 투과량이 3 wt% 첨가한 막보다 낮은 투과량을 나타낸 것은 이전에 나타낸

Resin B의 경우와 같은 경향으로 사료된다. 35°C에서 Resin A/Resin C 3 wt% 막의 증기투과량은 32500 Barrer의 평균값을 나타내었다. 이러한 거동은 Resin B의 증기 투과와 유사한 경향을 나타낸다.

### 3.3. 막의 기체투과와 선택도

막의 기체투과실험 장치를 이용하여 Air에 대한 기체 투과 실험을 하였다. 본 실험에서 제조된 Resin B/Resin C membrane, Resin A/Resin C membrane을 사용하여 Air의 투과계수를 나타내었다.

기체 투과계수 및 투과 선택도는 제조된 Resin B/Resin C membrane에 함유된 Resin C의 함량 변화에 따라 나타내었다. 25°C에서의 기체 투과량은 Resin C의 함량이 3 wt%에서 최대가 되었으며 기체 투과량은 430.2 Barrer, 35°C에서는 517.4 Barrer의 값을 얻었다. P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)에 대한 기체 선택도는 101.3, 35°C에서는 102.6의 값을 각각 나타내었다. Resin 1 wt%와 5 wt%에서 기체투과량에 대한 투과 선택도 P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)는 각각 104.6과 102.8, 35°C에서는 104.6, 102.2의 값을 얻을 수 있었다.

Resin A/Resin C membrane의 함량 변화에 따라 경향을 살펴보았다. 25°C에서의 기체 투과량은 Resin C의 함량이 1 wt%에서 최대가 되었으며 기체 투과량은 258.4 Barrer를 나타내었다. P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)에 대한 기체 선택도는 104.2, 35°C에서는 275.4 Barrer의 값과 103.1의 기체선택도를 나타내었다. Resin 3 wt%와 5 wt%에서 기체투과량에 대한 투과 선택도 P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)는 각

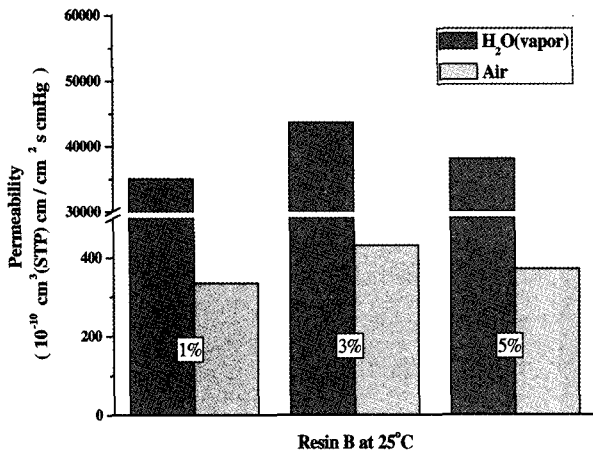


Fig. 13. Gas Permeation of Silanol functional resin (Resin B/Resin C) membrane.

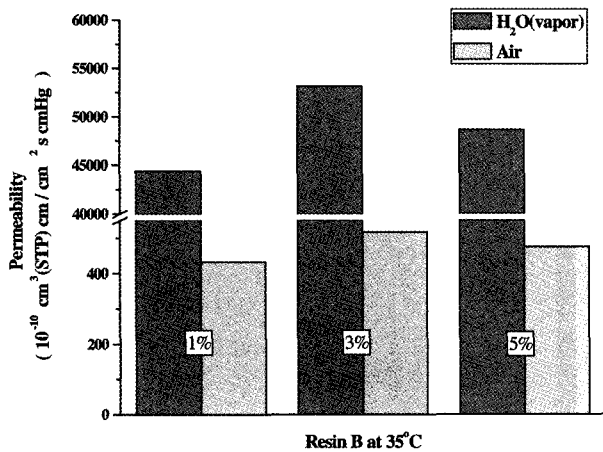


Fig. 14. Gas Permeation of Silanol functional resin (Resin B/Resin C) membrane.

각 107.6과 105.5의 값을 얻었으며, 35°C에서는 104.5 107의 값을 나타내었다. Resin C를 첨가하지 않은 resin A만을 이용한 막(St.)의 경우, 기체 투과량은 224 Barrer를 얻었으며, 투과 선택도 P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)는 108.7을 나타내었고 35°C에서는 각각 275.4 Barrer, 103.4의 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

Silanol functional resin (Resin B), Octamethyltrisiloxane resin (Resin A)에 Aminopropyltrimethoxysilane (Resin C)을 이용하여 제조된 막으로 제습공정 적용을 위한 수증기투과성능 및 Air에 대한 막의 투과 선택도에 대한 막 특성 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

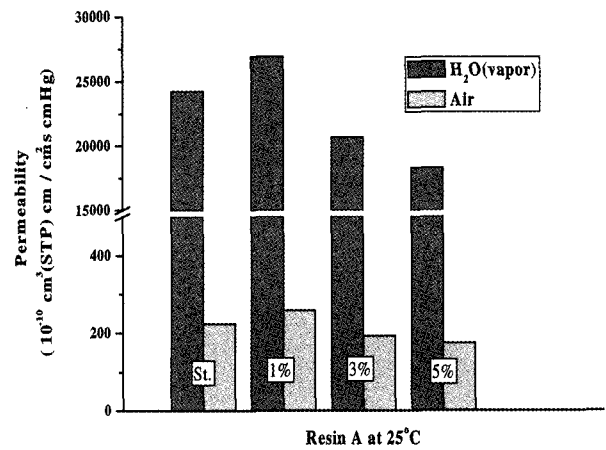


Fig. 15. Gas Permeation of Octamethyltrisiloxane resin (Resin A/Resin C) membrane.

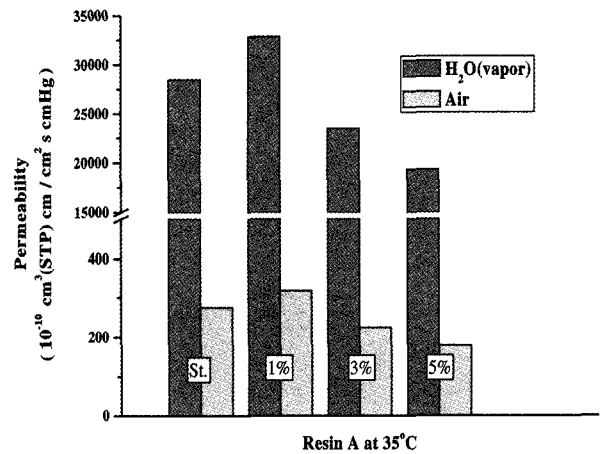


Fig. 16. Gas Permeation of Octamethyltrisiloxane resin (Resin A/Resin C) membrane.

1) 친수성 실리콘(Resin A, Resin B)에 있어서 친수성기 도입 여부를 FT-IR을 통해 확인, Resin B 실리콘에서 NH<sub>2</sub> 도입여부를 확인 할 수 있었다.

2) 중공사 및 평막형태의 비대칭성 막 제조에 있어 코팅 재료로 쓰이는 Resin A, Resin B에 대한 친수성기 부여와 수증기 투과 성능은 25°C에서 최대 43578.8 Barrer, 35°C에서 53000 Barrer의 높은 투과 성능을 나타내었으며 분리계수 P(H<sub>2</sub>O)/P(Air)는 101.3, 102.6를 각각 나타내었다.

3) 제습용 중공사 및 복합 평막의 제조에 있어 Resin A/Resin C와 Resin B/Resin C막은 Gas Dehumidification membrane 소재로서 높은 잠재적 성능을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 에너지관리공단 에너지절약 기술개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다(2004-E-ID02-P-04-3-010-2004).

## 참 고 문 헌

1. 차순우, 문정우, 박현수, 최경희, 이종협, "산업단지의 휘발성유기 화합물의 관리 방향", *NICE*, **19**(5) (2001).
2. Richard Baker, "Future directions of gas-separation technology", *Memb. Tech.* **2001**(138), 5-10 (2001).
3. William J. Schell, and Spiral-Wound, "Permeators for Purification and recovery", *Chemical Engineering Process*, **18**(10), 36 (1982).
4. Vineet K, Gupta and Nishith Verma, "Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption". *Chemical Engineering Sci.*, **57**(14) 2679-2696 (2002).
5. 환경부, 대기환경규제지역 휘발성 유기화합물질 배출시설 규제 업무 편람(1999).
6. R. G. Mcinnes, "Explore and New Option for Hazardous Air Pollytant Control", *Chemical Engineering Progress*, **36**, 48 (1995).
7. Yusei Hirayama, Yoji Kase, Nozomu Tanihara, Yoshiyuki Sumiyama, Yoshihiro Kusuki, and Kenji Haraya, "Permeation properties to CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> of Poly(ethylene oxide)-containing and crosslinked polymer films", *J. Memb. sci.*, **160**(15) 87-99 (1999).
8. Dongliang Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes" *J. Memb. Sci.*, **163**, 211-220 (1999).
9. 박진상, "비대칭 Polyetherimide막의 구조형성에 있어  $\gamma$ -Butyrolactone 첨가의 영향에 관한 연구", 고려대학교 대학원 (1999).
10. M. Kaddor Djeebbar, Q. T. Nguyen, R. Clement, and Y. Germain, "Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrophobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes" *J. Memb. Sci.*, **146**, 125 (1998).
11. R. Jiratananon, P. Sampranpiboon, D. Uttapap, and R. Y. M. Huang, "Pervaporation separation and mass transport of ethylbutanoate solution by polyether block amide (PEBA) membranes" *J. Memb. Sci.*, **210**, 389 (2002).
12. C. C. Ciao, "Surface modified gas separation membranes", US patent 4, 828, 585, Midland, USA (1989).
13. 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).
14. A. Stanciu, A. Airinei, "Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymers" *European Polym. J.*, **35** (1999).