

PDMS-b-PMMA 공중합체 막의 제조 및 투과특성

조 아 라 · 이 현 경* · 강 태 범†

상명대학교 화학과, *공업화학과

(2008년 9월 16일 접수, 2008년 9월 24일 수정, 2008년 9월 24일 채택)

Preparation and Permeation Characteristics of PDMS-b-PMMA Copolymer Membrane

A-Ra Cho, Hyun-Kyung Lee*, and Tae-Beom Kang†

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea

(Received September 16, 2008, Revised September 24, 2008, Accepted September 24, 2008)

요 약: 본 연구에서는 atom transfer radical polymerization (ATRP)에 의해 polydimethylsiloxane (PDMS)와 methylmethacrylate (MMA)로부터 polydimethylsiloxane-polymethylmethacrylate (PDMS-PMMA) block copolymer를 합성하였다. 합성된 PDMS-b-PMMA copolymer 막의 특성은 FT-IR, ¹H NMR, GPC, DSC 등을 사용하여 조사하였다. 질소와 수소의 투과도는 각각 1.2~1.5 barrer와 6.2~10.5 barrer를 보였고, 질소에 대한 수소의 선택도는 5.3~6.9 범위였다. PDMS-b-PMMA copolymer 막의 투과도와 선택도는 PDMS 막보다는 낮은 값을 보였고, PMMA 막보다는 높은 결과를 보였다.

Abstract: In this research, polydimethylsiloxane-polymethylmethacrylate (PDMS-PMMA) block copolymer was synthesized from polydimethylsiloxane (PDMS) and methylmethacrylate (MMA) monomer using atom transfer radical polymerization (ATRP). The synthesis characterization of the PDMS-b-PMMA copolymer membrane was carried out by a FT-IR, ¹H-NMR, GPC and DSC. The permeabilities of nitrogen and hydrogen gases were observed being 1.2~1.5 barrer and 6.2~10.5 barrer, respectively. Simultaneously, selectivities of hydrogen against nitrogen were 5.3~6.9. The permeability and selectivity of PDMS-b-PMMA copolymer membrane were showed lower than the PDMS membrane, but higher than the PMMA membrane.

Keywords: PDMS-b-PMMA, membrane, permeability, selectivity, ATRP

1. 서 론

지난 수 십 년에 걸쳐 특정한 물질분리에 선택성을 가지는 새로운 고분자를 개발하려는 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 고분자 물질은 기체와 액체 분리 등과 같은 막 분리 공정에서 중요한 역할을 하고 있다[1-3]. 고분자의 경우 일반적으로 투과성이 우수한 경우에는 선택도가 낮은 trade-off 관계를 나타내고 있어서 높은 기체 투과 선택도를 가지는 새로운 고분자를 개발하기 위한 많은 노력이 이루어지고 있다. 막 소재 개발에 관한 연구 방법으로 고분자의 합성이나 고분자의 화학적

개질, 막의 물리화학적 처리 등이 이용되고 있다.

Polydimethylsiloxane (PDMS)는 낮은 유리 전이 온도, 낮은 표면 에너지, 높은 가스 투과도, 열 안정성[4], UV 및 산화 안정성, 생체 적합성[5], 탄성 거동, 윤활성 등의 성질을 가지고 있다. 그러나 기계적 강도가 낮아 얇은 막 제조에 어려움이 있다. General Electric사는 1975년 개발한 PDMS와 polycarbonate를 공중합체로 합성하여 이를 해결하였다[6]. 그리고 이후로 이러한 단점을 보완하기 위해 PDMS에 실리카, 제올라이트, clay와 같은 물질을 사용하여 기계적 강도를 증가시키는 연구가 이루어졌다. Peter 등은 PDMS에 tetraethylorthosilicate를 사용하여 졸-겔 방식으로 PDMS에 나노입자를 주입하

†주저자(e-mail : kangtb@smu.ac.kr)

여 기계적 강도를 증가시켰다[7]. Clarizia 등은 PDMS에 silicate를 주입하여 투과도 실험을 한 결과 분자크기가 작은 물질의 투과도는 증가하고 분자의 크기가 큰 물질의 투과도는 감소하는 결과를 얻었다[8]. PDMS의 기체 선택도 증가를 위한 연구도 진행되어 왔는데, Dotremont 등은 소수성 고분자인 PDMS의 선택도 향상을 위해 소수성을 가지며 다공성 구조를 갖는 silicate를 PDMS와 함께 사용하여 분리특성을 향상시킬 수 있다고 하였다[9,10]. 한편 PMMA는 기계적 성질이 뛰어나 창유리, 자동차 부품, 조명기구 등에 널리 이용되고 있고 투명성이 우수하다. 기체 분리막으로서의 PMMA는 기체 선택도가 높은 것으로 알려져 있다. 1998년, Min과 Paul은 poly(methylmethacrylate) (PMMA)이 수소의 투과도가 높다는 것을 발표했다[11]. Biksonrhk Nelson은 PMMA를 cellulose acetate와 blending 시켰는데, 이것은 O₂ / N₂ 선택도가 크지만 cellulose acetate의 함량을 높여도 투과도는 1 Barrer보다 낮게 나오는 결과를 얻었다[12]. E. J. Moon 등은 PMMA/polymethylether blend의 호환제로서의 PS-b-PMMA를 사용했을 때 기체의 투과성은 증가했지만, 선택성이 감소된 결과를 얻었다[13]. Ywn-jang Fu 등은 PMMA의 분자량과 용매를 다르게 하여 막을 제조한 후 기체 분리 실험을 하였다[14]. 본 연구에서는 고무상 고분자인 PDMS와 유리상 고분자인 PMMA를 이용하여 새로운 기체 분리용 고분자막을 제조하고자 한다. T. Uragami 등은 PMMA-PDMS의 graft copolymer를 합성하여 투과증발에 대한 막의 특성을 보고하였다[15]. 하지만 PDMS-b-PMMA를 합성하여 기체 투과 실험에 이용한 연구는 아직 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 PDMS와 PMMA를 ATRP를 이용하여 공중합 시켜 PDMS-b-PMMA를 합성하고 합성된 고분자의 물리화학적 특성을 분석하고 기체투과 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

개시제 합성의 촉매로 사용된 H₂PtCl₆와 촉매의 용매로 사용된 isopropyl alcohol (IPA), 개시제 합성의 용매로 사용된 C₉H₉Cl, hydride terminated polydimethylsiloxane (PDMS), (\bar{M}_n : 580 g/mol), copper (I) chloride (CuCl), 2,2'-bipyridyl (bpy), o-xylene, methyl methacrylate (MMA), poly(methyl methacrylate) (PMMA) (\bar{M}_w :

996,000 g/mol), toluene, methanol은 모두 Aldrich 제품(U.S.A.)를 사용하였다. PDMS 단일막에 사용된 PDMS는 Dow coming 제품(U.S.A)를 사용하였고, 실험에 사용된 물은 순수장치(water purification system, Millipore)로 처리한 탈이온수를 사용하였다. 기체투과실험에는 (주)동진가스에서 구입한 99.999% H₂, N₂를 사용하였다.

2.2. 막 제조

ATRP 개시제와 PDMS-b-PMMA는 D. A. Brown 등에 의해 보고[17]된 제조방법으로 진행되었다.

2.2.1. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) 개시제의 합성

IPA 10 mL에 chloroplatinic acid (H₂PtCl₆) 0.0189 g를 용해시켜 촉매로 사용하는 0.24 wt% solution을 만든 다음 촉매 240 μ L와 (chloromethyl)styrene 3.646 mL을 250 mL 플라스크에 넣는다. Hydride-terminated PDMS (\bar{M}_n : 580 g/mol) 4 mL를 첨가편넬 안에 넣고 250 mL 플라스크에 장착한다. 첨가편넬 안의 hydride-terminated PDMS (\bar{M}_n : 580 g/mol)를 아르곤 분위기 하에서 2시간 30분 동안에 걸쳐 가한다. 1~2시간 후에 용액을 약 5분 동안 뜨거운 에어건으로 부드럽게 가열한다. 전체시간이 3시간이 되도록 교반하고, evaporator를 이용하여 진공 하에서 60°C로 가열함으로써 용매를 제거한다. 반응혼합물을 기공 0.2 μ m 막으로 여과한 다음 여과된 용액을 48시간 동안 70°C 진공오븐에서 건조시킨다. Fig. 1에 합성 반응식을 나타내었다.

2.2.2. PDMS-b-PMMA의 합성

500 mL 플라스크에 copper(I) chloride 0.112 g과 bpy 0.353 g, o-xylene 6.03 mL, MMA 6.03 mL 그리고 ATRP 개시제를 0.5 g 넣는다. 130°C에서 3~5시간 동안 교반한 후 실온으로 천천히 냉각시킨다. 위의 반응용액에 toluene을 20 mL 가한 다음 여과한다. 차가운 methanol에 공중합체를 침전시키고, 공중합체를 60°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킨다. Fig. 2에 합성 반응식을 나타내었다.

2.2.3. PDMS, PMMA, PDMS-b-PMMA 막의 제조

PDMS막은 PDMS에 경화제를 넣어 단일막으로 제조하였고, PMMA막은 PMMA를 toluene에 용해시킨 후 단일막으로 제조하였다. PDMS-PMMA 막은 합성한

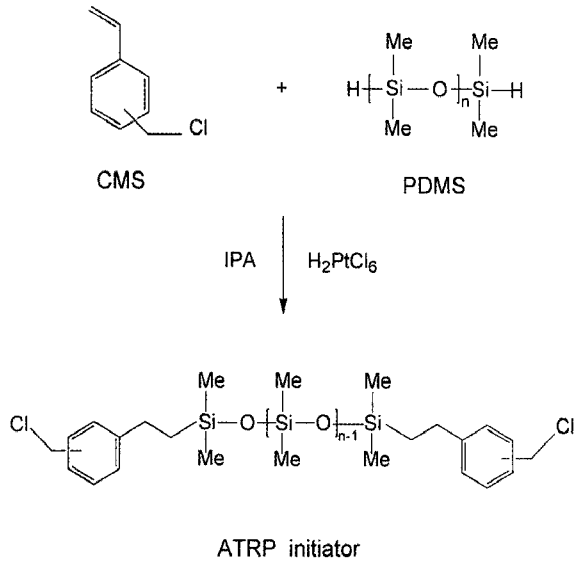


Fig. 1. Synthesis scheme of ATRP initiator.

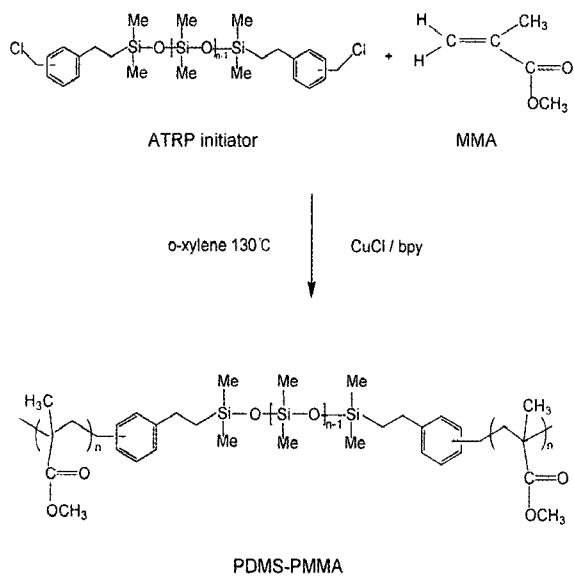


Fig. 2. Synthesis scheme of PDMS-b-PMMA.

PDMS-b-PMMA를 toluene에 용해시킨 후 단일막으로 제조하였다.

2.3. 기체투과 측정

기체투과 측정은 국내산 비·에스·캠(주)의 기체투과 분석기 GPA 2001로 하였고, 투과실험에 사용한 시료기체 H₂, N₂는 순도 99.999%인 (주) 대성가스의 것을 사용하였다. 기체 투과막의 면적은 14.7 cm²이고, 지름은 4.9 cm이다. 기체투과 실험은 2~8 kg/cm², 30°C 조건에서 행하였다. PDMS, PMMA, PDMS-b-PMMA 막의 두께는 대략 190~300 μm이었다.

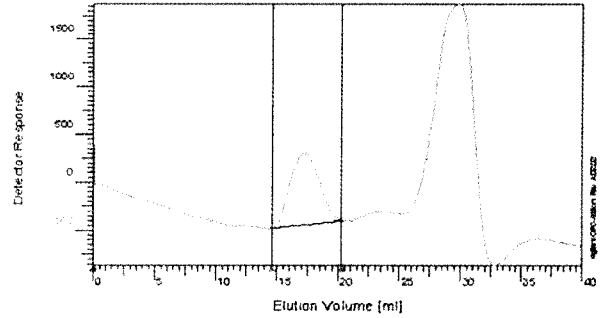


Fig. 3. GPC analysis of PDMS-b-PMMA.

2.4. 분석기기

합성한 ATRP 개시제와 PDMS-b-PMMA의 FT-IR 분석은 Mattson, Model 5000 (U.S.A.)를 이용하였고 spectrum data는 500~4000 range에서 5번 scan한 것을 평균하여 얻었다. 또한 시료를 deuterated chloroform에 용해시킨 후 Bruker (독일)사 model 250M ¹H-NMR을 이용하여 고분자의 합성여부를 조사하였다. PDMS-b-PMMA의 유리전이 온도 측정을 위하여 DSC 열분석을 하였고, TA Instrument, Q10을 사용하였다. 질소 분위기 속에서 scanning rate를 10°C/min으로 하여 -90~450°C 온도범위로 유리전이 온도를 측정하였다. PDMS-b-PMMA에 대한 수평균분자량과 중량평균분자량을 Agilent 1100S (U.S.A)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자의 구조와 특성

GPC로 측정한 PDMS-b-PMMA의 분자량 분포를 Fig. 3에 나타내었다. PDMS-b-PMMA의 수평균분자량 (\bar{M}_n)은 185,690 g/mol이었으며, 중량평균분자량 (\bar{M}_w)은 502,690 g/mol이었다. 다분산지수(\bar{M}_w / \bar{M}_n)는 2.7이었다.

합성한 ATRP 개시제의 ¹H NMR spectrum을 Fig. 4에 나타내었는데 0.2 ppm에서 SiCH₃ peak, 4.7 ppm에서 ClCH₂ peak, 7.3 ppm에서 aromatic ring peak를 찾을 수 있었다. 합성에 사용한 hydride terminated 된 PDMS의 ¹H NMR spectrum를 Fig. 5(A)에 나타내었다. 0.2 ppm에서 H-Si(CH₃)₂-O- peak, 0.3 ppm에서 -O-Si(CH₃)₂-O- peak, 4.8 ppm에서 -SiH peak를 찾을 수 있었다. Fig. 5(B)는 PMMA의 ¹H NMR spectrum을 나타낸 것인데 3.6 ppm에서 -OCH₃ peak를, 1.9 ppm에서

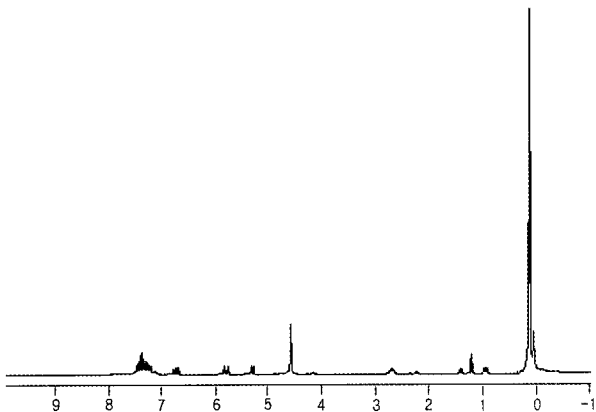


Fig. 4. ^1H NMR spectrum of the ATRP initiator.

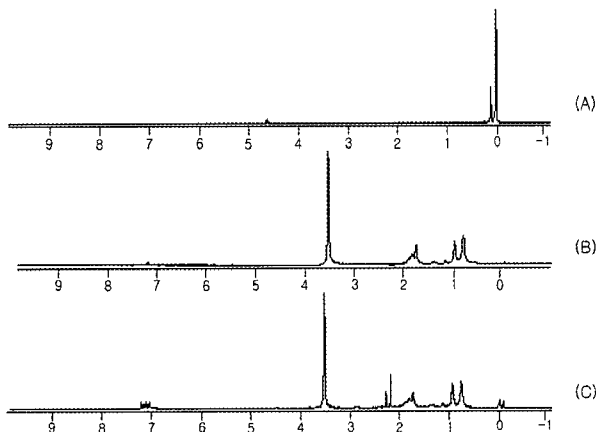


Fig. 5. ^1H NMR spectra of the (A) PDMS (B) PMMA (C) PDMS-b-PMMA.

-CH₂- peak, 0.8과 1.1에서 -CH₃을 찾을 수 있었다[16]. Fig. 5(C)는 PDMS-PMMA의 ^1H NMR spectrum을 나타낸 것이고 7.3 ppm에서 ATRP 개시제의 aromatic ring peak, 3.6 ppm에서 PMMA의 -OCH₃ peak, 1.9 ppm에서 PMMA의 -CH₂- peak, 0.8과 1.1에서 PMMA의 -CH₃을 찾을 수 있었으며 0.2 ppm에서 PDMS의 SiCH₃ peak를 찾을 수 있었다.

Fig. 6는 ATRP 개시제의 FT-IR spectrum를 나타낸 것으로 메틸기의 C-H stretching 으로 인해 2,900 cm^{-1} 근처에서 band가 보였고 phenyl기에 의한 band가 1,440 cm^{-1} 근처에서 관찰되었다. Si-C stretching에 기인한 band가 1,260 cm^{-1} 에서, Si-O-Si stretching에 의한 band가 1,015 cm^{-1} 근처에서, C-Cl에 의한 band가 790 cm^{-1} 근처에서 관찰되었다[17]. MMA, PMMA의 FT-IR spectrum를 Fig. 7에 나타내었다. 중합과정에서 MMA의 탄소 이중 결합이 깨지면서 중합이 일어나 PMMA가 합성되었음을 확인할 수 있었는데 1,600 cm^{-1} 근처

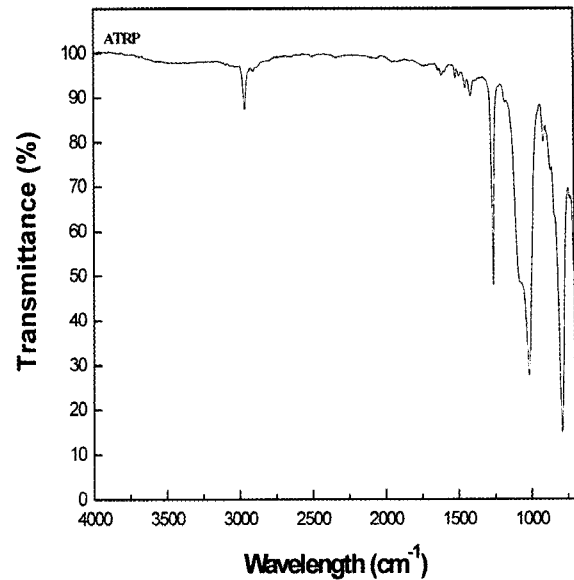


Fig. 6. FT-IR spectra of the ATRP initiator.

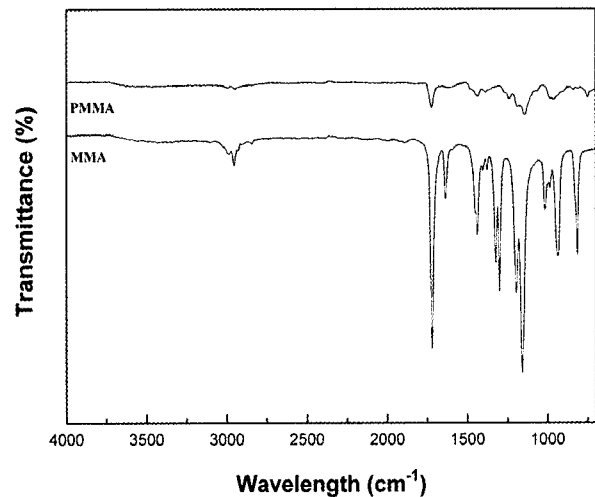


Fig. 7. FT-IR spectra of PMMA and MMA.

에서 C=C band가 MMA에서만 관찰되는 것을 확인할 수 있었고, PMMA와 MMA에서 모두 관찰되는 peak C=O stretching (1,750~1,730 cm^{-1}), CH₃ (1,450~1,375 cm^{-1}), C-O stretching (1,200 cm^{-1})을 확인 할 수 있었다. PDMS, PMMA, PDMS-b-PMMA의 FT-IR spectrum를 Fig. 8에 나타내었다. PDMS의 FT-IR spectrum를 보면 C-H stretching에 의한 band가 3,000 cm^{-1} 근처에서, OH기에 의한 band가 1,410 cm^{-1} 근처에서 관찰되었고, Si-C stretching에 의한 band가 1,260 cm^{-1} 근처에서, Si-O-Si stretching에 의한 band가 1,020 cm^{-1} 근처에서 관찰되었다. PMMA의 FT-IR spectrum를 보면 C-H stretching에 의한 band가 3,000 cm^{-1} 근처

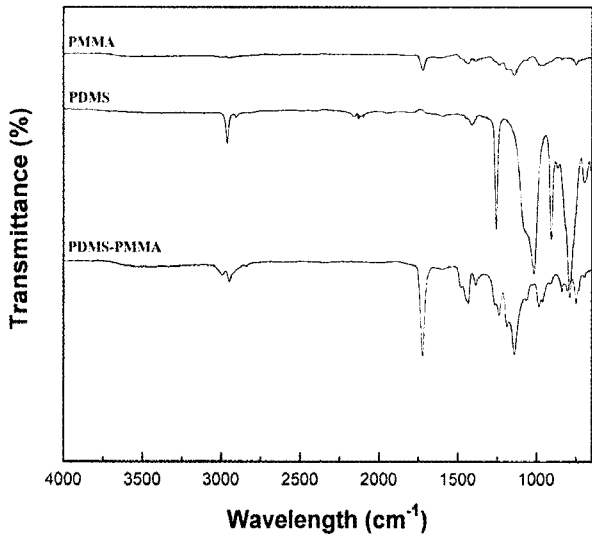


Fig. 8. FT-IR spectra of PDMS, PMMA and PDMS-b-PMMA.

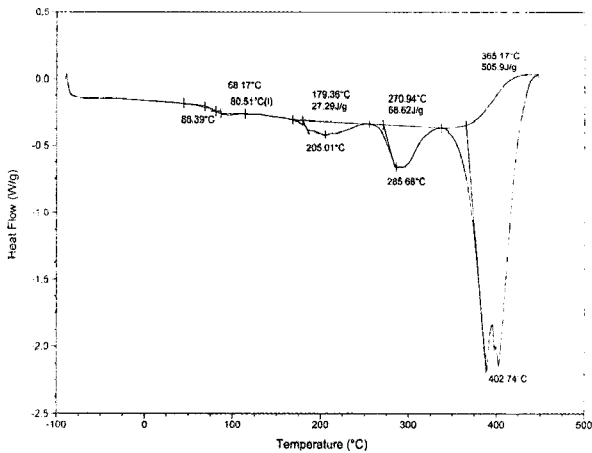


Fig. 9. DSC thermogram of PDMS-b-PMMA.

에서, C=O stretching에 의한 band가 $1,730\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 관찰되었다. 그리고 CH_3 bending에 의한 band가 $1,430\text{ cm}^{-1}$ 근처에서, C-O stretching에 의한 band가 $1,240\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 관찰되었다. PDMS-b-PMMA의 FT-IR spectrum을 보면 PDMS의 Si-C stretching에 의한 band와 Si-O-Si stretching에 의한 band가 관찰되었고 PMMA에 의한 C=O stretching band와 C-O stretching band가 관찰되어 PDMS와 PMMA의 합성을 확인할 수 있었다.

PDMS-b-PMMA의 DSC 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. 고분자의 유리전이 온도(T_g)가 상온보다 낮으면 고무상 고분자, 상온보다 높으면 유리상 고분자라고 한다[15]. PDMS의 유리전이 온도는 -125°C [16]이므로 고무상 고분자라 할 수 있고, PMMA의 유리전이 온도

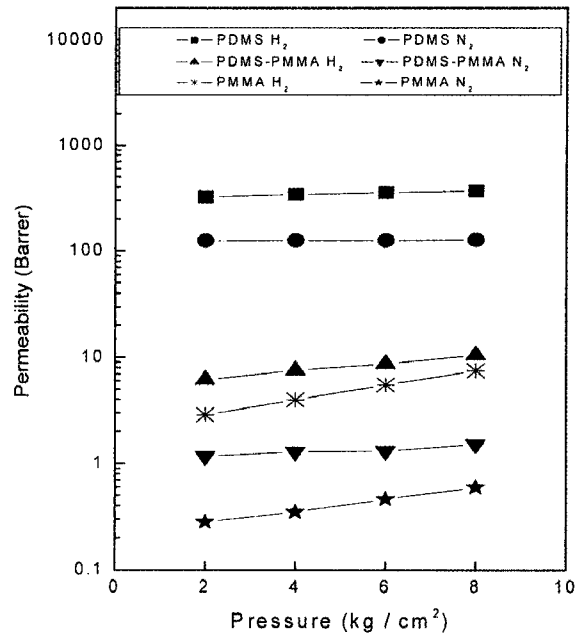


Fig. 10. Effect of pressure on the permeability of H_2 and N_2 in PDMS, PMMA and PDMS-b-PMMA membranes at 30°C .

는 110°C [16]이므로 유리상 고분자라 할 수 있다. PDMS-b-PMMA의 유리전이 온도(T_g)는 86.39°C 로 유리상 고분자임을 확인할 수 있었다.

3.2. 복합막의 기체투과 특성

Fig. 10은 $2\sim 8\text{ kg/cm}^2$ 의 범위에서 기체투과 압력을 증가시키면서 PDMS, PMMA, PDMS-b-PMMA 막의 수소와 질소에 대한 기체 투과도를 도시한 것이고, Fig. 11은 PDMS, PMMA, PDMS-b-PMMA 막의 질소에 대한 수소의 선택도를 압력에 따라 도시한 것이다. Fig. 10에서 보면 세 막 모두 압력이 증가함에 따라 기체 투과도가 증가하였고, PDMS-b-PMMA 막의 투과도는 PDMS의 투과도보다는 많이 낮았지만 PMMA의 투과도보다는 높았다. 이것은 고무상 고분자인 PDMS는 주쇄 -Si-O-의 회전 에너지가 거의 0으로 회전이 용이하고 측쇄 - CH_3 가 불활성이며 용적이 커서쇄간격을 넓게 하기 때문에[18] 기체를 잘 통과 시키지만, 유리상 상태에 있는 무결정 고분자인 PMMA의 경우 고분자의 분절 운동이 제한되어 기체를 잘 통과 시키지 못한다. 이런 이유로 PMMA의 성질을 더 많이 가지고 있는 PDMS-b-PMMA 막의 투과도가 PDMS의 투과도보다는 PMMA의 투과도에 더 가깝게 나온 것이라 생각된다. 또한 Fig. 11에서 보면 세 막 모두 압력이 증가함에

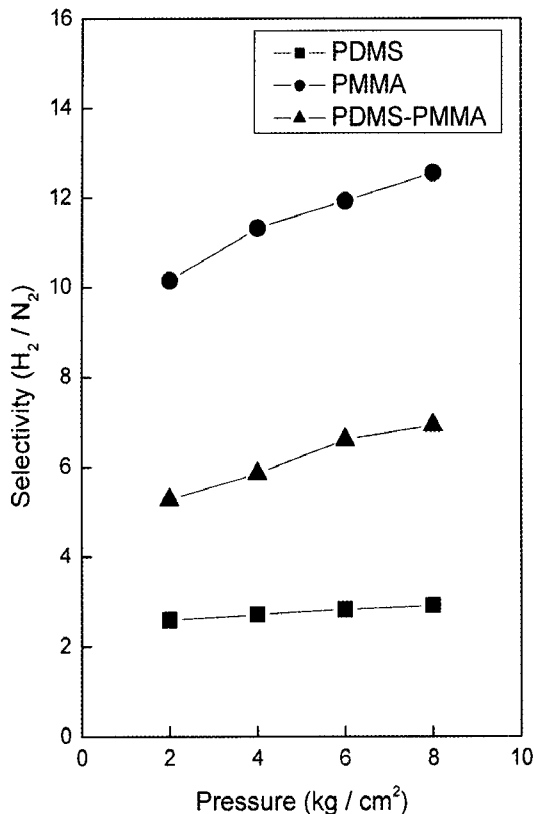


Fig. 11. Effect of pressure on the H₂/N₂ selectivity in PDMS, PMMA and PDMS-b-PMMA membranes at 30°C.

따라 선택도도 증가하는 경향을 나타내었다. PDMS-b-PMMA 막의 선택도는 PDMS 막의 선택도보다는 높았지만 PMMA 막의 선택도보다는 낮았다. 즉, PDMS-b-PMMA 막의 수소 기체의 투과도는 PMMA 막에서의 투과보다 조금 증가 되었으나 질소 기체의 투과도는 상당히 증가됐음을 알 수 있었다. 그러나 수소, 질소 기체 모두 PDMS 막의 투과도에 비하면 아주 낮은 값이었다. PDMS-b-PMMA 막의 질소에 대한 수소의 선택도는 PMMA 막에서의 선택도보다는 낮게 PDMS 막에서의 선택도보다는 높게 나왔다.

4. 결 론

본 연구에서는 ATRP 개시제를 합성 후 이를 이용하여 PDMS-b-PMMA를 합성하였다. PDMS-b-PMMA 막을 30°C에서 기체투과 압력을 변화시켜 수소와 질소 기체 투과 실험을 통하여 막의 기체 투과 특성을 규명하였다.

1) ATRP를 이용하여 PDMS와 PMMA가 합성되었

음을 FT-IR, ¹H NMR로 확인하였다.

2) PDMS-b-PMMA의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 185,690 g/mol이었으며, 중량평균분자량(\bar{M}_w)은 502,690 g/mol이었다. 다분산지수(\bar{M}_w/\bar{M}_n)는 2.7이었다.

3) PDMS-b-PMMA의 유리전이온도는 86.39°C로 유리상 고분자임을 확인 할 수 있었다.

4) PDMS-b-PMMA 막으로 30°C에서 기체 투과 압력을 2~8 kg/cm²로 변화시키면서 질소와 수소의 투과도를 측정 한 결과 질소 투과도는 1.2~1.5 barrer. 수소 투과도는 6.2~10.5 barrer였다.

5) PDMS-b-PMMA 막으로 30°C에서 기체 투과 압력을 2~8 kg/cm²로 변화시키면서 질소에 대한 수소의 선택도를 측정 한 결과 5.3~6.9의 값을 얻을 수 있었다.

6) PDMS-b-PMMA 막의 투과도는 PDMS 막의 투과도에 비해 많이 작은 값이었지만 PMMA의 투과도보다는 높은 값을 얻을 수 있었다.

7) PDMS-b-PMMA 막의 선택도는 PDMS 막의 선택도보다는 높은 값을, PMMA의 선택도보다는 낮은 값을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 2008학년도 상명대학교 자연과학 연구소의 연구비 지원에 의해서 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. W. Park, D. H. Shin, and Y. T. Lee, "Concentration of citrus essence aroma model solution by pervaporation", *Membrane Journal*, **16**, 68 (2006).
2. Y. G. Jung, H. S. Park, H. S. Byun, and Y. T. Hong, "A study on the preparation and characterization of sulfonated PS/PVdF composite membranes", *Membrane Journal*, **16**, 286 (2006).
3. B. R. Park, J. W. Rhim, S. Y. Lee, T. S. Hwang, and H. K. Lee, "Membrane surface modification through direct fluorination for gas-liquid contactor", *Membrane Journal*, **17**, 345 (2006).
4. D. P. Queiroz and M. N. de Pinho, "Structural characteristics and gas permeation properties of

- polydimethylsiloxane/poly(propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes”, *Polymer*, **46**, 2346. (2005)
5. B. D. Ratner, “Surface characterization of biomaterials by electron spectroscopy for chemical analysis”, *Annals of Biomedical Engineering*, **11**, 313 (1983).
 6. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, “Ultrathin Silicone/Polycarbonate Membranes for Gas Separation Processes” *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976).
 7. P. C. Lebaron and T. J. Pinnavaia, “Clay nanolayer reinforcement of a silicone elastomer”, *Chem. Mater.*, **13**, 3760 (2001).
 8. G. Clarizia, C. Algieri, and E. Drioli, “Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane”, *Polymer*, **45**, 5671 (2004).
 9. C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, and C. Vandecasteele, “Sorption and diffusion of chlorinated hydrocarbons in silicalite-filled PDMS membranes” *J. Membr. Sci.*, **104**, 109 (1995).
 10. M. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, “Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation”, *J. Membr. Sci.*, **57**, 289 (1991).
 11. K. E. Min and D. R. Paul, “Effect of tacticity on permeation properties of poly(methyl methacrylate)”, *J. Polym. Sci. part B: polymer physics*, **26**, 1021 (1988).
 12. B. Bikson, J. K. Nelson, and N. Muruganandam, “Composit cellulose acetate/poly(methyl methacrylate) blend gas separation membrane”, *J. Membr. Sci.*, **94**, 313 (1994).
 13. E. J. Moon, J. E. Yoo, H. W. Choi, and C. K. Kim, “Gas transport and thermodynamic properties of PMMA/PVME blends containing PS-b-PMMA as compatibilizer”, *J. Membr. Sci.*, **204**, 283 (2002).
 14. Ywu-Jang Fu, Chien-Chieh Hu, Kueir-Rarn Lee, Hui-an Tsai, Ruoh-Chyu Ruaan, and Juin-Yih Lai, “The correlation between free volume and gas separation properties in high molecular weight poly(methyl methacrylate) membranes”, *Eur. Polym. J.*, **43**, 959 (2007).
 15. T. Uragami, H. Yamada, and T. M., “Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly(alkylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology” *J. Membr. Sci.*, **187**, 255 (2001).
 16. H.-C. Chiu, J.-J. Huang, C.-H. Liu, and S.-Y. Suen, “Batch adsorption performance of methyl methacrylate/styrene copolymer membranes”, *Reactive & Functional Polymers*, **66**, 1515 (2006).
 17. D. A. Brown and G. J. Price, “Preparation and thermal properties of block copolymers of PDMS with styrene or methyl methacrylate using ATRP”, *Polymer*, **42**, 4767 (2001).
 18. J. M. Watson and P. A. Payne, “A study of organic compound pervaporation through silicone rubber”, *J. Membrane Sci.*, **49**, 171 (1990).