

Wojciech CZERWIŃSKI¹, Barbara GUMKOWSKA-OSTROWSKA¹,
Janusz KOZAKIEWICZ², Wojciech KUJAWSKI¹, Andrzej WARSZAWSKI¹

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI TRANSPORTOWO-SEPARACYJNE MEMBRAN SILOKSANOWO-URETANOWYCH

Streszczenie. W pracy przedstawiono syntezę nowych dyspersji wodnych kopolimerów siloksanowo-uretanowych oraz metodę formowania z nich stabilnych mechanicznie membran do perwaporacji. Mikrostrukturę łańcuchów kopolimerów badano metodami ¹³C NMR i ²⁹Si NMR w ciele stałym. Morfologię usieciowanych membran określono metodą DSC. Zbadano właściwości perwaporacyjne uzyskanych membran w kontakcie z mieszaniną woda-MTBE. Wykazano przydatność membran polisiloksanowo-uretanowych do rozdzielania mieszanin wodno-organicznych.

SYNTHESIS AND PERVAPORATION PROPERTIES OF SILOXANE- URETHANE MEMBRANES

Summary. The paper deals with synthesis of new aqueous dispersions of siloxane-urethane copolymers and preparation of mechanically stable membranes. The microstructure of polymers chains was investigated by solid state ¹³C NMR and ²⁹Si NMR. Morphology of the prepared cross-linked membranes was determined by DSC. Pervaporation properties were investigated in contact with water-MRBE mixture. It was shown that the prepared membranes are effective in separation of water-organic mixtures.

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: wcz@cc.uni.torun.pl

²Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-763 Warszawa, e-mail: Janusz.Kozakiewicz@ichp.pl

1. Wstęp

Kopolimery poliuretanowo-polisiloksanowe są nowymi materiałami łączącymi wysoką wytrzymałość mechaniczną, charakterystyczną dla poliuretanów, z dobrymi właściwościami selektywnymi, którymi cechują się polisiloksany. Wyniki badań kopolimerów poliuretanowo-polisiloksanowych, mających charakter termoelastoplastów i otrzymywanych z reguły w reakcji polisiloksanodioli z diizocyjanianami, wskazują na duży stopień separacji faz [1,2]. Separacja faz wynika z braku mieszalności segmentów giętkich, pochodzących z polisiloksanodiolu, z segmentami sztywnymi, pochodzącymi z diizocyjanianu. Występowanie separacji faz, choć w znacznie mniejszym stopniu, oraz silikonizację powierzchni filmu stwierdzono również w przypadku polisiloksanouretanów otrzymywanych przez utwardzanie wodą prepolimerów siloksanowo-uretanowych [3].

Specyficzna struktura polisiloksanouretanów może nadawać im zdolność rozdziału mieszanin cieczy o różnej polarności składników. Zatem kopolimery poliuretanowo-polisiloksanowe są potencjalnie interesującymi materiałami membranowymi do zastosowań w perwaporacji.

Podjęte badania miały na celu:

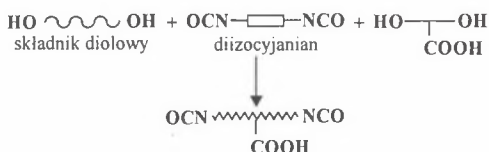
- syntezę dyspersji wodnych nowych kopolimerów siloksanowo-uretanowych,
- określenie możliwości formowania membran z otrzymanych dyspersji tych kopolimerów,
- określenie morfologii oraz właściwości transportowych i separacyjnych uzyskanych membran w perwaporacji mieszaniny woda - eter metylo-*tert*-butylowy (MTBE).

2. Część doświadczalna

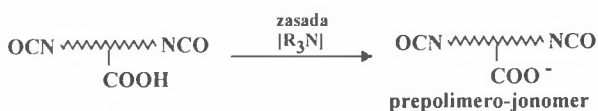
2.1. Synteza polimerów

Wodne dyspersje siloksanowo-uretanowe przedstawione w niniejszej pracy otrzymywano metodą prepolimerowo-jonomerową (rys. 1) [4]. W metodzie tej związek zawierający ugrupowania będące prekursorami grup jonowych (zwykle grupy $-\text{COOH}$ lub $-\text{SO}_3\text{H}$) wbudowuje się do łańcucha na etapie tworzenia prepolimeru. Następnie neutralizuje się taki prepolimer otrzymując „prepolimero-jonomer”, który w kolejnym etapie emulguje się w wodzie i sieciuje. Prepolimero-jonomer jest rozcieńczany niewielką ilością wysokowrzącego rozpuszczalnika mieszającego się z wodą (np. N-metylopirolidonu), który spełnia rolę koalescenta w procesie tworzenia filmu.

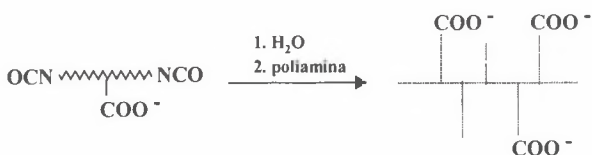
I Etap – poliaddycja



II Etap – zobojętnienie



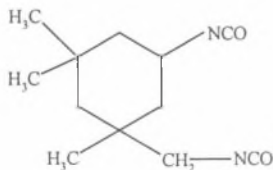
III Etap - emulgowanie i sieciowanie prepolimero-jonomeru



Rys. 1. Schemat procesu otrzymywania dyspersji siloksanowo-uretanowych

Fig. 1. Synthesis of siloxane-urethane dispersion

W syntezach dyspersji siloksanowo-uretanowych prowadzonych w ramach niniejszej pracy zastosowano izoforonodiizocyjanian (prod. Hüls, zawartość grup NCO: 37,5-37,8%, rys. 2) oraz trzy różne składniki diolowe (patrz poniżej). Jako dihydroksykwas użyto kwasu dimetylopropionowego (prod. Aldrich Chemical Co. Ltd.).



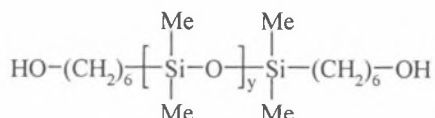
Rys. 2. Budowa chemiczna izoforonodiizocyjanianu

Fig. 2. Chemical structure of isophoronediiisocyanate

Składniki diolowe zastosowane w syntezie dyspersji:

- dyspersja 402

polisiloksany Tegomer H-Si 2111 (M_{cz} ok.900) i Tegomer H-Si 2311 (M_{cz} ok.2800) (prod. Goldschmidt) o łańcuchach zakończonych grupami hydroksyalkilowymi o następującej strukturze:



Mieszanieg Tegomerów 2111 i 2311 zastosowano w stosunku molowym ok. 2:1.

- dyspersja 403

PTMG 2000 (politetrahydrofuran, prod. BASF) o M_{cz} ok.2000 i budowie $\text{OH}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H}$

- dyspersja 404

mieszanina Tegomeru H-Si 2111 i PTMG 2000 w stosunku molowym ok. 0,068 : 1.

- dyspersja 405

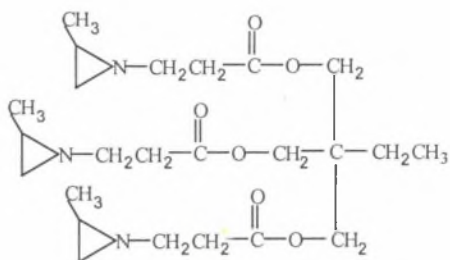
mieszanina Tegomeru H-Si 2311 i PTMG 2000 w stosunku molowym ok. 0,068 : 1.

Syntezę dyspersji prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 1 dm³ zgodnie ze schematem przedstawionym na rys.1. We wszystkich syntezach zastosowano stosunek molarowy NCO/OH ok. 1,8 : 1

Przeprowadzono badania właściwości roztworów zsyntetyzowanych dyspersji polimerów (sucha pozostałość, stabilność mechaniczna określana jako odporność na wirowanie, pH) oraz folii uformowanych bez dodatku środka sieciującego (pęcznienie w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych).

2.2. Formowanie membran

Do formowania membran przygotowano mieszaninę wodnej dyspersji odpowiedniego polimeru i 25% roztworu wodnego środka sieciującego. Jako środek sieciujący był używany tris[3-(2-metyloazirydyn-1-ylo)propionian] tri-1,1,1-(hydroksymetylo)propanu (producent: Aldrich, rys.3). Zawartość środka sieciującego wynosiła 3% masy dyspersji. Dyspersję oraz mieszaninę odpowietrzano w myjce ultradźwiękowej. Mieszaninę nanoszono na odtłuszczone płytki szklane, które następnie umieszczano w cieplarni powietrznej w temperaturze 298 K. Po czasie 24-48 godz. membrany zdejmowano z płytek i sezonowano na powietrzu.



Rys. 3. Budowa chemiczna środka sieciującego
Fig. 3. Chemical structure of cross-linking agent

2.3. Magnetyczny rezonans jądrowy

Badania ^{13}C NMR i ^{29}Si NMR membran uformowanych zgodnie z procedurą opisaną w 2.2 zostały wykonane w ciele stałym przy użyciu spektrometru Bruker AMX-300 z zastosowaniem techniki TOSS z szybkością rotacji 4500 Hz.

2.4. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Temperatury przejść fazowych w badanych membranach oraz związkach modelowych określano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy zastosowaniu kalorymetru PL DSC (Polymer Laboratories, Epsom, Wielka Brytania). Ścinki membran (10-22 mg) przygotowanych jak w punkcie 2.2 oraz dodatkowo suszonych w suszarce próżniowej ($T=363$ K, $t=4$ godz.), a także odpowiednie związki modelowe (13-22 mg) umieszczano w szczelnie zamkniętych tygielkach aluminiowych i ochładzano w komorze kalorymetru od temperatury pokojowej do $T=133$ K z prędkością 40 K/min., a następnie ogrzewano do $T=543$ K z prędkością 20 K/min. Rejestrację termogramów prowadzono w atmosferze azotu nad próbką, przy szybkości jego przepływu równej $1.5\text{ cm}^3/\text{min}$. Temperatury zeszklenia (T_g) określano metodą punktu środkowego. Za temperaturę topnienia próbki (T_m) przyjęto temperaturę w minimum endotermy topnienia.

2.5. Perwaporacja

Pomiary perwaporacji wykonano za pomocą standardowej aparatury pomiarowej [5]. Próbki membran otrzymane z polimerów siloksanowo-uretanowych umieszczano w naczyniu pomiarowym, do którego za pomocą pompki cyrkulacyjnej doprowadzano roztwór badanej mieszaniny. Termostatowana nadawa znajdowała się w obiegu zamkniętym. Pary permeatu przenikające przez membranę wymrażano za pomocą ciekłego azotu w odbieralnikach

chłodzonych ciekłym azotem. Ciśnienie po stronie permeatu było niższe od 1 mbar. Pomiar strumienia permeatu oraz składu nadawy i permeatu rozpoczynano po osiągnięciu przez układ stanu stacjonarnego. Strumień permeatu określano metodą wagową, natomiast skład nadawy i permeatu określano za pomocą chromatografu gazowego VARIAN 3300, wspomaganego programem do zbierania i przetwarzania danych BORWIN (JMBS Development, Francja). Selektywność membran określano na podstawie współczynnika selektywności α , zgodnie z zależnością:

$$\alpha = \frac{w_A^P w_B^N}{w_B^P w_A^N} \quad (1)$$

W powyższym równaniu w oznacza ułamek masowy, indeks dolny A odnosi się do składnika przenoszonego preferencyjnie przez membranę, indeks dolny B oznacza drugi składnik mieszaniny, natomiast indeksy górne N oraz P oznaczają odpowiednio nadawę i permeat.

Badania właściwości transportowo-separacyjnych membran wykonano dla układu woda – MTBE (1,8% mas. MTBE) w temperaturze 313 K. Wykonano także pomiary strumienia wody przez te membrany.

3. Wyniki

3.1. Właściwości dyspersji i folii

Wyniki badań dyspersji siloksanowo-uretanowych zestawiono w tabeli 1. Stwierdzono brak widocznego wpływu budowy chemicznej polimeru na podstawowe właściwości dyspersji. Wszystkie dyspersje były jednorodne i mechanicznie stabilne, lepkość i pH osiągały wartości typowe dla dyspersji poliuretanowych [3].

Tabela 1

Właściwości dyspersji

Dyspersja	Sucha masa teoretyczna [%]	Sucha masa oznaczona [%]	Lepkość [mPa s]	pH	Stabilność mechaniczna
402	30	31,44	76	7,7÷8	dobra
403	34	34,00	220	7,7÷8	dobra
404	34	34,94	360	7,7÷8	dobra
405	34	33,93	240	7,7÷8	dobra

Folie uformowane z dyspersji bez dodatku środka sieciującego były przezroczyste, z wyjątkiem folii z dyspersji 405 syntezowanej z mieszaniny politetrahydrofuranu i polisiloksanu o łańcuchach zakończonych grupami hydroksyalkilowymi o dużej masie cząsteczkowej.

Wskazuje to, że mieszalność segmentów polisiloksanowych i polieterowych pogarsza się ze wzrostem masy cząsteczkowej segmentów polisiloksanowych w polimerze.

Folie nie pęczniały w wodzie, natomiast wykazywały znaczny stopień spęcznienia lub nawet stawały się kruche w rozpuszczalnikach organicznych (np. w metyloetyloketonie, ksylenie). Powoduje to, że membrany przeznaczone do perwaporacji mieszanin wodno-organicznych muszą być formowane z mieszaniny odpowiedniej dyspersji polimeru i środka sieciującego.

3.2. Magnetyczny rezonans jądrowy

Wykonano widma NMR w ciele stałym o dużej rozdzielczości membran bezpośrednio po ich uformowaniu. W widmie NMR ^{29}Si membrany 402 (tab. 2) widoczne jest silne pasmo krzemu związanego z węglami grupy metylowej przy $-24,780$ ppm oraz słabsze pasmo krzemu związanego z węglem grupy metylenowej (ok. $4,90$ ppm) stanowiącej fragment końcowy polisiloksanów. W membranie 405, zawierającej trzykrotnie mniej tych fragmentów w stosunku do membrany 404, pasmo związane z wiązaniem krzem-węgiel dla fragmentu końca łańcucha zanika, natomiast intensywność pasma przy $-24,780$ ppm – maleje.

Tabela 2

Zestawienie pasm w widmach NMR ^{29}Si

Membrana 402	Membrana 404	Membrana 405
<u>$-24,777$ ppm</u>	<u>$-24,274$ ppm</u>	<u>$-24,781$ ppm</u> <u>$-24,349$ ppm</u>
$4,878$ ppm	$5,349$ ppm	

Podkreślenie oznacza pasmo o największej intensywności.

Analiza widm NMR ^{13}C w ciele stałym (tab. 3) wykazała, że w membranie 402, w której brak jest składnika pochodzącego od fragmentu tetrahydrofuranowego, następuje zanik sygnału przy $69,4$ ppm ($\text{CH}_2\text{-O}$), natomiast linia rezonansowa charakteryzująca węgiel związany z krzemem we fragmencie polisiloksanowym przy około $-0,160$ ppm ma wysoką intensywność w grupie membran z udziałem Tegomerów krzemowych (402, 404, 405). Podobnie silna linia rezonansowa pochodząca od grup metylenowych w tetrahydrofuranie przy około $25,6$ ppm dla membran 403, 404, 405 zanika dla membrany 402. Natomiast pasmo związane z węglami β obecnymi we wszystkich membranach wykazuje silną linię rezonansową, której intensywność jest zależna od składu membrany.

Tabela 3

Zestawienie pasm w widmach NMR ^{13}C

Membrana 402	Membrana 403	Membrana 404	Membrana 405
-1,758 ppm -0,876 ppm <u>-0,161 ppm</u>		0,045 ppm	-0,231 ppm
17,115 ppm 22,166 ppm 24,731 ppm 26,751 ppm 30,706 ppm 34,349 ppm 35,632 ppm 43,759 ppm	16,949 ppm 21,576 ppm 22,325 ppm 24,132 ppm <u>25,648 ppm</u> 26,788 ppm 27,170 ppm 30,737 ppm 34,326 ppm 35,678 ppm 43,691 ppm	16,933 ppm 19,459 ppm 20,666 ppm 22,000 ppm 23,773 ppm <u>25,652 ppm</u> 30,710 ppm 34,226 ppm 35,731 ppm 43,720 ppm 48,776 ppm 57,007 ppm 63,917 ppm 69,365 ppm	16,930 ppm 22,303 ppm 22,673 ppm 23,052 ppm <u>25,652 ppm</u> 26,791 ppm 27,893 ppm 28,246 ppm 29,345 ppm 30,721 ppm 34,383 ppm 35,518 ppm 44,070 ppm
59,497 ppm 63,550 ppm	63,476 ppm 69,366 ppm	57,007 ppm 58,196 ppm 63,917 ppm 69,365 ppm	62,857 ppm 69,366 ppm
156,636 ppm 171,188 ppm	155,856 ppm 171,010 ppm	155,957 ppm 158,971 ppm 159,456 ppm 170,501 ppm	155,270 ppm 171,266 ppm

Podkreślenie oznacza pasmo o największej intensywności.

3.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Morfologię membran uformowanych z dyspersji z dodatkiem środka sieciującego badano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Określono rodzaje przejść fazowych, występujących na termogramach DSC tych membran oraz charakterystyczne dla nich temperatury (tabela 4) i porównano je z odpowiadającymi związkom modelowym (tabela 5).

Stwierdzono, że termodynamiczna niemieszalność segmentów miękkich i sztywnych powoduje występowanie w usieciowanych membranach separacji faz w skali mikro (membrany 402, 403 i 404) oraz w skali makro (membrana 405). Membrany mikroniejednorodne są optycznie przezroczyste, membrana makroniejednorodna jest mętna. Membrana 404, w skład której wchodzi polisiloksan o M_{cz} ok. 900, odznacza się większą jednorodnością fazową w porównaniu do membrany 405, w której występuje makrodiol siloksanowy o M_{cz} ok. 2800.

W przypadku membran, w skład których wchodzi segment PTMG, nie zaobserwowano krystalizacji tego segmentu. Sugeruje to częściową mieszalność segmentów polieterodiolowych z segmentami sztywnymi.

Tabela 4

Temperatury przejść fazowych w usieciowanych membranach

Membrana	Membrana sezonowana na powietrzu				Membrana suszona			
	T_g bloku giętkiego [K]		T_g bloku sztywnego [K]	T_m bloku polieterowego [K]	T_g bloku giętkiego [K]		T_g bloku sztywnego [K]	T_m bloku polieterowego [K]
	polisiloksanowego	polieterowego			polisiloksanowego	polieterowego		
402	*	-----	**	-----	166	-----	**	-----
403	-----	202	335	*	-----	202	335	*
404	*	202	337	*	*	202	337	*
405	155	205	**	*	167	204	**	*

*nie ujawnia się na termogramie DSC,

** w obszarze przemiany występuje pik pochodzący od wody

Tabela 5

Temperatury przejść fazowych w związkach modelowych

związek modelowy	T_g , K	T_m , K
Tegomer H-Si 2111	167	-
Tegomer H-Si 2311	157	-
PTMG 2000	198	311

Transport związków niskocząsteczkowych przez membrany uformowane z segmentowych poliuretanów zachodzi poprzez domeny zbudowane z segmentów miękkich. W temperaturze, w której przebiega proces perwaporacji, tj. znacznie przekraczającej T_g segmentów miękkich, o właściwościach transportowych membran w głównej mierze decyduje zatem struktura chemiczna (głównie polarność) i masa cząsteczkowa tych segmentów, jak również rozwinięta powierzchnia utworzonych z nich mikrodomen, w znacznie mniejszym stopniu natomiast giętkość łańcuchów polimerowych w tych domenach. Sztywność segmentów twardej o $T_g > T_{perwaporacji}$ zapewnia z kolei niski stopień spęcznienia membran.

3.4. Perwaporacja

Właściwości separacyjne i transportowe badanych membran w kontakcie z mieszaną wodą-MTBE zestawiono w tabeli 6. Stwierdzono, że najlepszymi właściwościami separacyjno-transportowymi charakteryzuje się membrana 402, formowana z dyspersji zawierającej największą ilość grup siloksanowych.

Ogólnie, właściwości separacyjne badanych membran zależą od zawartości grup siloksanowych w dyspersji wyjściowej. Membrana 403, nie zawierająca grup siloksanowych w swej strukturze, wykazuje najniższą selektywność i jednocześnie najgorsze właściwości transportowe: stosunek strumieni molowych składnika organicznego do wody ($J_{skl.org./J_{woda}}$) jest rzędu 0,1. Należy podkreślić, że właściwości membrany 402, zarówno selektywne, jak i transportowe są lepsze niż membran komercyjnych z polidimetylosiloksanu [6, 7].

O możliwościach zastosowania membrany w danym procesie decydują zarówno jej właściwości selektywne, jak i transportowe. W tabeli 7 zestawiono strumienie wody przez badane membrany. Można zauważyć, że dla membrany 402 przepuszczalność w stosunku do wody jest ok. dwukrotnie niższa niż dla pozostałych badanych membran.

Tabela 6

Współczynniki selektywności i strumienie w perwaporacji mieszanin wodno-organicznych (nadawa: 1,8% mas. MTBE)

Membrana	α	Znormalizowany strumień [g μm^{-2} h $^{-1}$]		$J_{skl.org./J_{woda}}$
		Składnik organiczny	Woda	
402	750	38215	2785	2,80
403	23	3152	7625	0,08
404	45	6929	8417	0,17
405	50	5071	5494	0,19

Niewielka przepuszczalność wody wynika z silnie hydrofobowego charakteru siloksanów, ograniczającego sorpcję wody w membranie. Jednocześnie w ten sposób można wytłumaczyć znacznie większą selektywność tej membrany w kontakcie z mieszaninami wodno-organicznymi. Należy zwrócić także uwagę na fakt, że strumienie cząstkowe wody w transporcie mieszaniny wodno-organicznej (tabela 6) są większe niż strumień czystej wody. Wynika to z plastyfikującego działania rozpuszczalnika organicznego, co w efekcie prowadzi do ułatwionego transportu cząsteczek wody przez membranę.

Tabela 7

Strumień wody przez membrany

Membrana	Znormalizowany strumień wody	
	[g μm^{-2} h $^{-1}$]	[mol μm^{-2} h $^{-1}$]
402	1880	104,4
403	3735	207,5
404	3657	203,2
405	3800	211,1

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Z wodnych dyspersji siloksanowo-uretanowych możliwe jest formowanie membran stabilnych w kontakcie z mieszaninami wodno-organicznymi w temperaturze 313 K.
- Membrana uformowana z dyspersji o dużej masie cząsteczkowej segmentów polisiloksanowych (405) wykazuje makroniejednorodność. Pozostałe membrany wykazują separację faz w skali mikro.
- Membrany uformowane z badanych dyspersji polisiloksano-uretanowych wykazują selektywność w odniesieniu do składnika organicznego w perwaporacji mieszanin wodno-organicznych. Zarówno selektywne, jak i transportowe właściwości membrany uformowanej z dyspersji polisiloksanowej (402) są lepsze niż membran komercyjnych z polidimetylosiloksanu.

Podziękowania

Praca powstała w ramach projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 7 T08E 067 20.

Autorzy składają podziękowania mgr inż. Anicie Konckiej-Foland i Pani Alicji Grott za udział w syntezie dyspersji i badaniach folii.

Literatura

1. Li C., Yu X., Speckhard T.A., Cooper S.L.: Synthesis and Properties of Polycyanoethylmethylsiloxane Polyurea Urethane Elastomers. A Study of Segmental Compatibility, *Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics*, 1988, t. 26, nr 2, s. 315-337.
2. Cho G., Natansohn A., Ho T., Wynne K.J.: Phase Structure of Poly(dimethylsiloxane-urea-urethane)-Segmented Copolymers as Observed by Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectra, *Macromolecules*, 1996, t. 29, z. 7, s. 2563-2669.
3. Kozakiewicz J.: Advances in Moisture-Curable Siloxane-urethane Polymers, w: "Advances in Urethane Science and Technology", Vol.14, red. Frisch K.C., Klempner D., Technomic Publ. Inc., New York 1998, s. 97-149.
4. Tirpak R.E., Markusch P.H.: Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethanes, *Journal of Coatings Technology*, 1986, t. 58, z. 738, s. 738-749.

5. Kujawski W., Kozłowski K., Lee Y.M.: Separacja mieszaniny woda-pirydyna techniką perwaporacji z wykorzystaniem membran jonowymiennych. w: Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Cz. II, Bodzek M. (red.), 1999, s. 119–131.
6. Kujawski W.: Pervaporative Removal of Organics from Water using Hydrophobic Membranes. Binary Mixtures, Separation Science and Technology, 2000, t. 35, nr 1, s. 89–108.
7. Muszyński J., Wolińska-Grabczyk A., Penczek P.: Synthesis, Characteristics and Pervaporation Properties of Segmented Poly(urethane-urea)s, Journal of Applied Polymer Science, 1999, t. 71, z. 10, s. 1615–1625.

Abstract

Synthesis method of new aqueous dispersions of siloxane-urethane copolymers was presented (Fig.1) Synthesized dispersions were used to preparation of dense hydrophobic membranes by cross-linking with trimethylolpropane tris(2-methyl-1-aziridinepropionate) (Fig. 3). Structure of the obtained membranes was investigated by solid state ^{13}C NMR, ^{29}Si NMR and DSC. The NMR results show that chemical structure of the membranes is adequate to the chemical structure of the compounds used in the synthesis (Table 2 and 3). The DSC results indicate the microheterogeneity of the membranes 402, 403 and 404 and macroheterogeneity of the membrane 405 (Table 4). The microseparation of phases in the membrane 405 was also proved by the wetting angle measurements.

Prepared membranes were used in pervaporation of water-MTBE mixture (1.8% wt. MTBE) at the temperature 313 K. In additional experiments transport of pure water was measured. It was found that the siloxane membrane (402) showed the best separation and transport properties. Separation factor α equal to 750 for this membrane was even greater than that for commercially available PDMS membrane (Table 6). Ratio of organic to water partial fluxes ($J_{\text{skl.org}}/J_{\text{woda}}$) was the highest also for the membrane 402 and the lowest for the membrane 403 (Table 6). The latter membrane was prepared from dispersion without any siloxane moieties. Generally, pervaporation properties of the siloxane-urethane copolymer membranes depend on the content of siloxane moieties. Addition of these moieties improved both selectivity and transport properties of the investigated membranes.