

## 아민화된 폴리페닐렌 옥사이드막에 의한 기체 투과 특성에 관한 연구

신도형·임지원<sup>†</sup>

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화공신소재공학과  
(2015년 12월 2일 접수, 2015년 12월 10일 수정, 2015년 12월 14일 채택)

### Gas Permeation Properties of Aminated Polyphenylene Oxide Membranes

Do Hyoung Shin and Ji Won Rhim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34054, Korea  
(Received December 2, 2015, Revised December 10, 2015, Accepted December 14, 2015)

**요약:** Trimethylamine과 chloromethyl ethyl ether를 사용하여 PPO를 기반으로 하는 APPO를 제조하여 특성평가를 진행하였다. 전기·물리적 특성을 알아보기 위해 8 wt%의 APPO chloroform 용액으로 APPO막을 제막하여 특성평가를 진행하였다. 접촉각은 44.4°, 흡수율은 37.9%의 결과값을 얻을 수 있었다. 전기적 특성인 이온교환용량과 이온전도도는 각각 2.3 meq/g, 0.027 S/cm로 측정되었다. 또 time-lag 장치를 이용하여 단일기체(질소, 산소, 메탄, 이산화탄소, 이산화황)에 대한 확산도 및 용해도를 알아보았다. 산성가스인 이산화탄소와 황산의 경우, 투과도는 각각 20.7, 511.5 barrer로 측정되었다. 선택도의 경우, 이산화탄소/메탄은 39.8, 이산화탄소/질소는 42.2, 이산화황/이산화탄소는 24.7로 측정되었다.

**Abstract:** Aminated polyphenylene oxide (APPO) based on polyphenylene oxide (PPO) was synthesized using trimethylamine and chloromethyl ethyl ether. Then, the electro-physical properties of APPO membranes which were prepared from the 8 wt% APPO solution dissolved in chloroform were characterized. Contact angle was 44.4°, swelling degree was 37.9%. The typical electrical properties of ion exchange capacity and ion conductivity were 2.3 meq/g, 0.027 S/cm, respectively. And the single gas permeation experiments were performed by using the time-lag method for N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. For the acid gases of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>, their permeability were measured 20.7 and 511.5 barrers, respectively. In the case of selectivity, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> were measured 39.8, 42.2, 24.7, respectively.

**Keywords:** gas permeation, aminated polyphenylene oxide, facilitated transport, permeability

#### 1. 서론

Ward와 Robb에 의해 처음 도입된 촉진 수송막(FTMs)은 수송체의 화학적 가역반응으로 인해 목표물질에 대한 높은 선택도와 투과도를 가진다는 장점이 있다[1-2]. 이러한 막을 supported liquid membranes (SLMs)라고 하는데, 수송체가 되는 용액의 상실이나 증발로 인해 막의 성능이 저하된다는 단점을 가지고 있어 이를 보완하기 위해 지지체로 이온교환막을 사용하는 supported ion liquid membranes (SILMs)가 도입되었다[3].

그러나 SILMs도 이온교환막과 수송체 사이의 결합이 다른 이온들에 의해 쉽게 분리된다는 단점이 있다[4-5]. 이러한 이유로 일반적으로 수송체가 고분자와 공유결합을 이루며 고분자 매트릭스에 직접 고정된 형태인 fixed-site-carrier (FSC)막이 SILMs보다 안정성 측면에서 선호되고 있다. FSC 막은 대부분의 경우 양이온교환막이 지지체로 사용되고, 수송체인 아민기를 막에 직접 결합시키는 방법으로 제조한다[6-8].

유기 아민을 포함한 촉진 수송 막은 이산화탄소의 선택적 분리를 위한 유망한 재료 중 하나로 간주되어 왔

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jwrhim@gmail.com](mailto:jwrhim@gmail.com), <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

다[4,9-10]. 막을 통한 이산화탄소의 수송은 이산화탄소와의 화학적 친화력을 갖는 아민 캐리어에 의해 촉진될 수 있다. 이는 관능기를 갖는 이온성 액체는 산성 기체의 막 분리를 실현하는 운반체로 사용될 수 있음을 나타낸다. task-specific ionic liquids (TSILs)는 아민기들을 가지도록 설계되어 있으며, 불활성 기체로부터 가역적이고 선택적으로 이산화탄소를 분리하기 위해 사용되어 왔다[11-13]. TSILs를 함침시킨 facilitated transport membranes (FTMs)으로 이산화탄소를 분리하는 기술의 개발이 주목되기 시작했다.

Matsuyama 등은 아민기를 갖는 이온성 액체를 포함하는 양이온으로 이루어진 SILMs로 이산화탄소의 촉진수송분리에 관해 보고한 바 있는데, 이산화탄소의 투과도와 이산화탄소/메탄의 선택도 모두, 저압에서의 일반적인 SILMs과 비교했을 때 상당히 증가되었다는 결과를 얻었다. 또 이들은 더 나아가 아미노산 이온성 액체를 SILMs에 적용하여 이산화탄소에 대한 투과실험을 하였는데 이전의 실험과 비슷한 결과를 얻었다[14-17]. 최근에는 polyvinylamine (PVAm)과 polyvinyl alcohol (PVA)의 복합막을 이용한 이산화탄소의 분리도 행해지고 있으며, 이산화탄소를 선택적으로 분리하기 위한 막 소재 및 공정 등은 지속적으로 개발되고 있다[18-27].

또한, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)는 다른 고분자들과의 매우 높은 상용성과 높은 유리전이온도로 인해 엔지니어링 플라스틱으로 널리 사용되고 있으며 상대적으로 높은 투과도와 선택도를 갖기 때문에 분리막 재료로 주목받고 있다. PPO의 분리특성을 더욱 개선하기 위한 방법으로 bromination, cyclopentadienylation, phosphorylation, lithiation에 의한 carboxylation, Friedel-Craft acylation, Friedel-Craft sulfonation, trimethylsilylation, alkynylation 등의 PPO 개질화에 관한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다[28-35].

Percec은 PPO에  $AlCl_3$ 을 촉매로 acylation과 sulfa-moyl chloride을 사용하여 반응시켰다. 이산화탄소의 투과도는 80.99 barrer, 질소는 2.45 barrer로 측정되었고, 이산화탄소/질소의 선택도는 33.05를 나타내었다[34]. Assogna 등은 trimethylsilyl기를 aromatic ring과 methyl기에 도입시켜 trimethylsilyl의 치환비율에 따른 기체투과실험을 진행하였다. 치환비율이 0.57일 때, 이산화탄소의 투과도는 451 barrer, 산소는 113 barrer, 질소는 33.5 barrer, 이산화탄소/질소의 선택도는 13.46,

산소/질소의 선택도는 3.37이었다[36].

본 실험에서는 우수한 분리특성을 갖는 기체분리막을 제조하기 위해 PPO를 주사슬로 하면서 결사슬의 관능기에 아민을 포함하는 관능기를 붙여 구조에 변화를 주었고, 제조된 aminated PPO (APPO)막에 대한 특성평가와 time-lag장치를 이용하여 단일기체에 대한 확산도 및 용해도를 측정, 투과도에 어떤 인자가 더 영향을 끼치는가를 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO, 분자량 300,000~400,000)는 Aldrich사로부터 구입하였고, 촉매제로는  $ZnCl_2$  (Tin(III) chloride) JUNSEI사의 제품을 사용하였다. 클로르메틸화제로는 chloromethyl ethyl ether (CMEE, 96%)를 TCI사에서 구입하였고, 아민화제로는 trimethylamine (TMA, 30%), JUNSEI의 제품이 사용되었다. 용매는 chloroform (99%)과 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.5%)를 각각 JUNSEI와 Aldrich에서 구입하였다. 그 외 시약으로 SAMCHUN사의 methanol (99.8%)을 사용하였다.

### 2.2. APPO막 제조 방법

PPO 3 g을 용매인 chloroform 11.5 mL에 용해한다. 준비된 PPO 용액에  $SnCl_2$  0.15 g과 CMEE 1.9 mL를 넣어준 뒤 50°C에서 5시간 동안 교반한다. 교반된 용액을 충분히 식혀준 뒤에 methanol로 교반 시키며 세척을 한다. 이 과정을 4~5회 반복하여 충분히 세척하여 미 반응물을 제거한다. 제조된 CPPO (chloromethylated PPO)는 50°C에서 12시간 이상 건조한다. 건조된 CPPO를 NMP에 8%가 되도록 녹인다. 준비된 CPPO-NMP용액에 TMA를 2.96 g을 넣고 하루 동안 세차게 교반한다. 제조된 용액을 유리판 위에 캐스팅한 후 50°C 오븐에서 건조하여 막을 제조하였다. APPO막의 제조방법은 Fig. 1과 같다. PPO와 APPO의 화학구조는 Fig. 2와 같다.

### 2.3. 막 특성평가

제조한 APPO막의 작용기의 존재 유무를 확인하기 위해 FT-IR을 이용하였다. 측정장치는 ALPHA-T FT-IR spectrometer (Bruker, Germany)를 사용하였다.

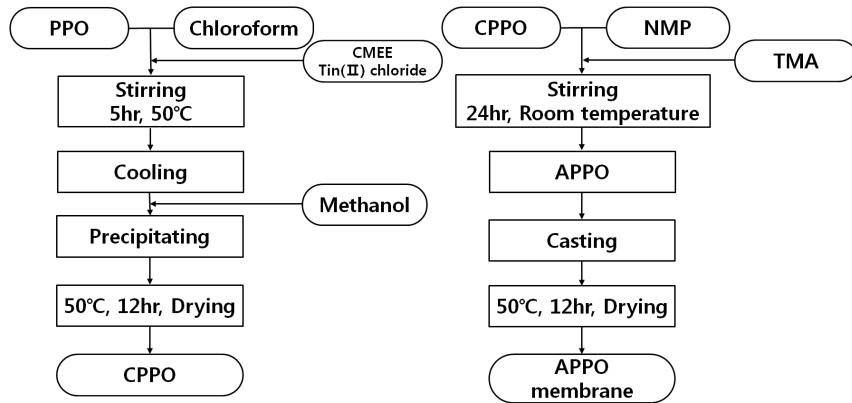


Fig. 1. Preparation of APPO membranes.

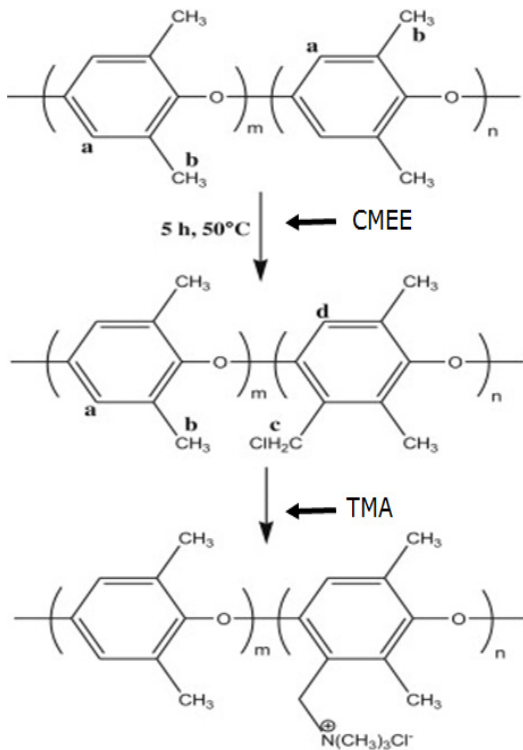


Fig. 2. The chemical structure of APPO.

PPO와 APPO막의 정접촉각측정법으로 접촉각을 측정하였고[37], 건조, 탈수에 의한 질량 감소량으로 계산된 swelling degree를 측정하였다. 자세한 측정방법은 참고 문헌[38]을 참고하였다. APPO막의 이온교환용량(IEC) 측정법은 Mohr법을 이용한다[39]. 이온전도도는 galvanostatic four-point-probe ac electrochemical impedance spectroscopy (EIS)를 이용해 100 kHz~100 mHz의 주파수 범위에서 일정한 전류를 공급해 전기화학적 거동을 관찰하여 분석한다[40].

2.4. 기체투과 실험

막의 기체 투과 특성을 확인하기 위하여 단일 기체 투과 실험을 진행하였다. 투과도를 측정하기 위하여 항온상태에서 time-lag장치를 이용했다[41]. 장치의 모식도는 Fig. 3과 같다. 셀의 하부를 진공펌프와 연결하여 준비한 분리막을 투과 셀 사이에 고정시킨 후 셀의 상부와 하부를 24시간 이상 진공펌프를 작동하여 진공상태가 되게 한다. 10<sup>-5</sup> torr 이하의 압력이 확인 되면 모든 밸브를 닫은 후에 진공펌프의 작동을 중지한 후, 투과시킬 기체(질소, 산소, 메탄, 이산화탄소, 이산화황)를 투과 셀의 상부가 1기압이 되도록 충전시킨다. 그 후, 셀의 상부에 있는 밸브를 열어주면 상부와 하부의 압력 차이로 인해 투과가 진행된다. 기체 투과도 계수는 정상상태에 도달했을 때, 시간에 따른 하부 압력변화의 기울기에 의하여 측정된다. 투과도를 계산하는 방법은 식 (1)과 같다.

$$P = \frac{dp}{dt} \left( \frac{VT_0L}{p_0T\Delta pA} \right) \tag{1}$$

P (Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP)cm/cm<sup>2</sup> · s · cmHg)

- where,  $\frac{dp}{dt}$  : 정상상태에서 시간에 따른 압력의 증가 비율
- (cm<sup>3</sup>) : 하부의 부피
- (cm) : 막 두께
- (cmHg) : 공급 측의 압력과 투과 측의 압력차
- (K) : 측정온도
- (cm<sup>2</sup>) : 막의 유효단면적
- (cmHg) : 표준압력
- (K) : 표준온도

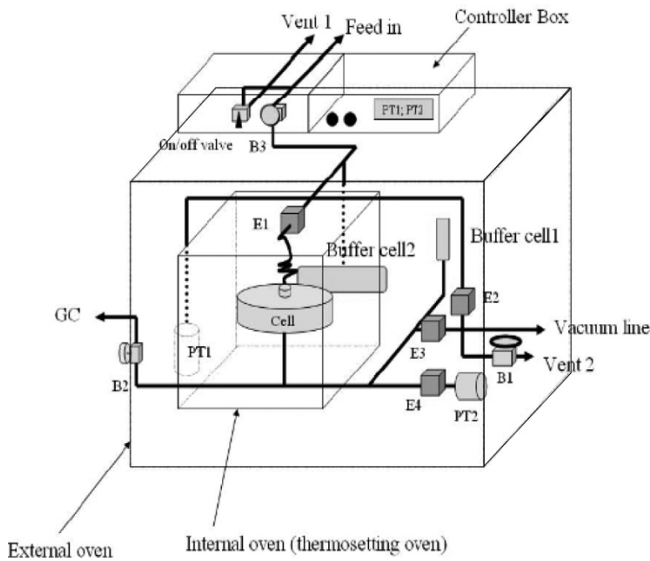


Fig. 3. Apparatus for gas permeation process.

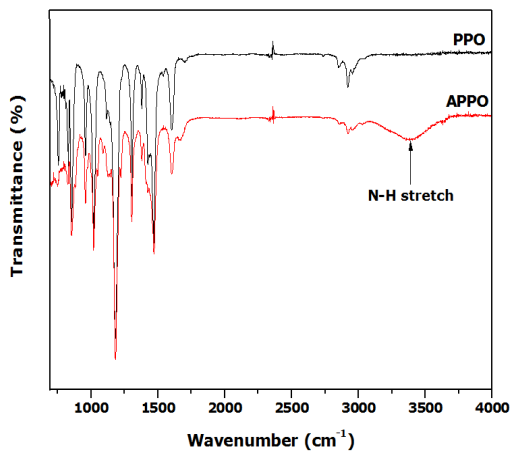


Fig. 4. FT-IR spectra of PPO and APPO membranes.

기체 B에 대한 기체 A의 투과도의 비율인 선택도( $\alpha_{AB}$ )는 투과 성능을 나타내는 지표로 사용되고 있으며 선택도의 식 (2)는 다음과 같다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left( \frac{S_A}{S_B} \right) \times \left( \frac{D_A}{D_B} \right) \quad (2)$$

where,  $\frac{S_A}{S_B}$  : 용해 선택도

$\frac{D_A}{D_B}$  : 확산 선택도

Table 1. Contact Angle, Swelling Degree, IEC and Ion Conductivity of PPO and APPO Membranes

Membranes	contact angle (°)	swelling degree (%)	IEC (meq/g)	ion conductivity (S/cm)
PPO	93.8	0.57	-	-
APPO	44.4	37.9	2.3	0.027

Table 2. Gas Permeability of PPO and APPO Membranes

Membranes	Permeability (barrer)				
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
PPO	2.5	10.4	2.7	50.1	348.1
APPO	0.5	3.6	0.5	20.7	511.5

(unit : barrer,  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )

### 3. 실험결과

#### 3.1. 막의 특성평가

PPO막과 APPO막의 FT-IR 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. APPO에 대한 IR 스펙트럼에서  $3,250 \sim 3,400 \text{ cm}^{-1}$  영역에서의 피크는 N-H결합에서 나타나는 피크이다. 아민기가 포함된 APPO막에서 약  $3,325 \text{ cm}^{-1}$  영역에서 PPO막과 다른 피크를 통해 N-H의 작용기의 존재 유무를 확인할 수 있었다.

PPO막과 APPO막의 접촉각, 함수율, 이온교환용량, 이온전도도를 Table 1에 나타내었다. PPO와 APPO막의 접촉각을 비교했을 때, PPO막은  $93.8^\circ$ , APPO막은  $44.4^\circ$ 의 접촉각을 가졌다. 이는 APPO막에 아민기인 R-NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>NH가 존재함에 따른 결과로 볼 수 있다. 접촉각을 통해 고분자 막의 표면에 아민기로 인해 친수화가 되었음을 알 수 있다. 함수율 역시, APPO막 표면의 아민기에 의한 친수화로 0.57%에서 37.9%로 증가하는 것을 볼 수 있다. APPO막의 이온교환용량은 2.3 meq/g으로 측정되었으며, 이온전도도는 0.027 S/cm로 측정되었다.

#### 3.2. 막의 기체투과특성

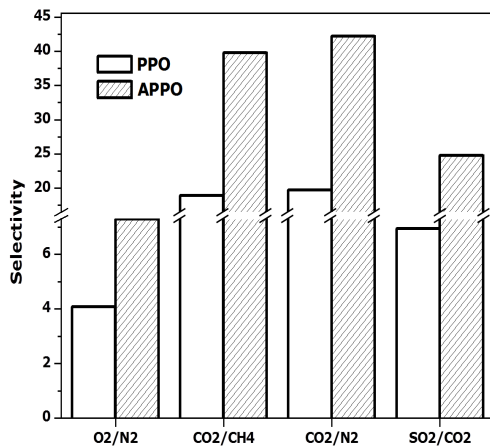
PPO의 아민화를 통한 아민기 치환반응 전/후의 기체 투과도 실험결과를 Table 2에 나타내었다. 아민화된 PPO막의 질소, 산소, 메탄, 이산화탄소, 이산화황에 대한 기체투과실험을 수행하였다. 아민기의 치환반응으로 인해 투과도는 질소가 2.5 barrer에서 0.5 barrer, 산소

**Table 3.** Diffusivity and Diffusivity Selectivity of PPO and APPO Membranes

Membranes	Diffusivity ( $10^{-8}$ )					Diffusivity selectivity			
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
PPO	2.2	25.3	2.2	10.3	161	11.8	4.7	4.8	15.7
APPO	0.6	10.5	0.5	5.3	191	19.1	10.3	9.7	35.8

(unit :  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s)**Table 4.** Solubility and Solubility Selectivity of PPO and APPO Membranes

Membranes	Solubility ( $10^{-4}$ )					Solubility selectivity			
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
PPO	118	41	122	487	216	0.4	4.0	4.1	0.4
APPO	89	34	100	388	267	0.4	3.9	4.4	0.7

(unit :  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> · cmHg)**Fig. 5.** Gas selectivity of PPO and APPO membranes.

는 10.4 barrer에서 3.6 barrer, 메탄은 2.7 barrer에서 0.5 barrer, 이산화탄소는 50.1 barrer에서 20.7 barrer로 모두 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 아민기의 부착에 따라 막 내의 구조가 더욱 견고해지고 분자 사이의 공간이 적어짐에 따라 투과될 수 있는 기체의 양이 줄어들기 때문이다. 반면 산성을 띄는 이산화황기체는 348.1 barrer에서 511.5 barrer로 크게 증가한다. 이는 PPO 고분자막에 결합된 염기 성질을 갖는 아민기와 활발히 반응하기 때문에 다른 기체들과 달리 상당히 높은 투과도를 보인다.

다음 Fig. 5에는 산소/질소, 이산화탄소/메탄, 이산화탄소/질소, 이산화황/이산화탄소 선택도의 결과를 나타냈다. PPO와 비교하여 APPO막의 단일기체에 대한 선

택도가 전체적으로 증가하였는데, 산소/질소는 4.1에서 7.3으로, 이산화탄소/메탄은 18.9에서 39.8로, 이산화탄소/질소는 19.7에서 42.2로 증가하였고, 이산화황/이산화탄소의 경우 6.9에서 24.7로 큰 폭으로 증가하는 경향을 보였다.

Table 3은 PPO막과 APPO막의 diffusivity와 diffusivity selectivity를 나타낸 표이다. 아민기의 치환으로 인해 질소, 산소, 메탄, 이산화탄소의 diffusivity는 감소하였고, 이에 따라 diffusivity selectivity는 증가하였다. 이산화황은 161에서 191로 증가하는 경향을 보였다.

Table 4는 PPO막과 APPO의 solubility와 solubility selectivity를 나타낸 표이다. 대체적으로 이산화황을 제외한 기체들에 대해 APPO막의 solubility 값이 PPO막보다 낮게 측정되었고 이산화황은 반대의 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 PPO에 아민기를 도입시켜 막을 제조한 후, 물리적·화학적 특성의 변화와 기체투과특성에 대해 관찰하였다.

1) APPO막 내의 아민기를 확인하기 위해 FT-IR spectra로 분석한 결과, N-H 결합에서 나타나는 피크를 통해 아민기의 치환유무를 확인할 수 있었다. 친수성을 띄는 아민기 때문에 접촉각이 낮아지고, 흡수율이 높아진 것을 확인할 수 있었다. APPO막의 이온교환용량의 값은 2.3 meq/g, 이온전도도의 값은 0.027 S/cm로 측정되었다.

2) APPO막을 time-lag 장치로 단일기체투과실험을 진행한 결과, 질소, 산소, 메탄, 이산화탄소에 대해서는 투과도 값이 감소하고, 이산화황의 투과도 값은 증가하는 경향을 보였다. 이는 아민기로 인해 막 내의 구조가 견고해져 분자 사이의 공간이 적어짐에 따른 결과로 볼 수 있다. 하지만 산성을 띄는 이산화황은 염기성을 띄는 아민기와 활발히 반응하기 때문에 투과도가 급격히 증가하는 경향을 보였다.

3) diffusivity와 solubility는 질소, 산소, 메탄, 이산화탄소에 대해서는 감소하고 이산화황은 증가하는 경향이 있었다. solubility 값의 차이보다 diffusivity 값이 차이가 더 큰 것으로 보아 permeability항에 diffusivity 값이 더 크게 작용한다고 볼 수 있다.

## 감 사

이 논문(저서)은 2013년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013H1B8A2032261).

## Reference

1. W. T. Ward and W. L. Robb, "Carbon dioxide-oxygen separation: Facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film", *Science*, **156**, 1481-1484 (1967).
2. C. Zhang, Z. Wang, Y. Cai, C. Yi, D. Yang, and S. Yuan, "Investigation of gas permeation behavior in facilitated transport membranes: Relationship between gas permeance and partial pressure", *Chem. Eng. J.*, **225**, 744-751 (2013).
3. K. Huang, X. M. Zhang, Y. X. Li, Y. T. Wu, and X. B. Hu, "Facilitated separation of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> through supported liquid membranes using carboxylate-based ionic liquids", *J. Membr. Sci.*, **471**, 227-236 (2014).
4. H. Matsuyama, A. Terada, T. Nakagawa, Y. Kiramura, and M. Teramoto, "Facilitated transport of CO<sub>2</sub> through polyethylenimine/poly(vinyl alcohol) blend membrane", *J. Membr. Sci.*, **163**, 221-227 (1999).
5. H. Matsuyama, M. Teramoto, and K. Iwai, "Development of a new functional cation-exchange membrane and its application to facilitated transport of CO<sub>2</sub>", *J. Membr. Sci.*, **93**, 237-244 (1994).
6. D. N. Richard, "Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.*, **50**, 207-214 (1990).
7. D. N. Richard, "Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.*, **60**, 297-306 (1991).
8. D. N. Richard, "Analysis of ion transport with fixed site carrier membranes", *J. Membr. Sci.*, **56**, 229-234 (1991).
9. L. H. Bao and M. C. Trachtenberg, "Facilitated transport of CO<sub>2</sub> across a liquid membrane: comparing enzyme, amine, and alkaline", *J. Membr. Sci.*, **280**, 330-334 (2006).
10. L. Y. Deng, T. J. Kim, and M. B. Hagg, "Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane", *J. Membr. Sci.*, **340**, 154-163 (2009).
11. E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, "CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 926-927 (2002).
12. J. M. Zhang, S. J. Zhang, K. Dong, Y. Q. Zhang, Y. Q. Shen, and X. M. Lv, "Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids", *Chem. Eur. J.*, **12**, 4021-4026 (2006).
13. B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, and J. F. Brennecke, "Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2116-2117 (2010).
14. S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, and M. Goto, "CO<sub>2</sub> separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane", *J. Membr. Sci.*, **314**, 1-4 (2008).
15. S. Kasahara, E. Kamio, T. Ishigami, and H. Matsuyama, "Amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub> separation", *Chem. Commun. (Camb.)*, **48**, 6903-6905 (2012).

16. S. Kasahara, E. Kamio, T. Ishigami, and H. Matsuyama, "Effect of water in ionic liquids on CO<sub>2</sub> permeability in amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **415-416**, 168-175 (2012).
17. S. Kasahara, E. Kamio, and H. Matsuyama, "Improvements in the CO<sub>2</sub> permeation selectivities of amino acid ionic liquid-based facilitated transport membranes by controlling their gas absorption properties", *J. Membr. Sci.*, **454**, 155-162 (2014).
18. S. B. Hamouda, Q. T. Nguyen, D. Langevin, and S. Roudesli, "Poly(vinylalcohol)/ poly(ethyleneglycol)/ poly(ethyleneimine) blend membranes-structure and CO<sub>2</sub> facilitated transport", *C. R. Acad. Sci. IIc: Chim.*, **13**, 372-379 (2010).
19. Y. Zhang, Z. Wang, and S. C. Wang, "Selective permeation of CO<sub>2</sub> through new facilitated transport membranes", *Desalination*, **145**, 385 (2002).
20. G. J. Francisco, A. Chakma, and X. Feng, "Separation of carbon dioxide from nitrogen using diethanol-amine-impregnated poly(vinyl alcohol) membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 205 (2010).
21. J. Zou and W. S. Winston Ho, "CO<sub>2</sub>-selective polymeric membranes containing amines in cross-linked poly(vinyl alcohol)", *J. Membr. Sci.*, **286**, 310 (2006).
22. G. J. Francisco, A. Chakma, and X. Feng, "Membranes comprising of alkanolamines incorporated into poly(vinyl alcohol) matrix for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *J. Membr. Sci.*, **303**, 54 (2007).
23. S. Shishatskiy, J. R. Pauls, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, "Quaternary ammonium membrane materials for CO<sub>2</sub> separation", *J. Membr. Sci.*, **359**, 44 (2010).
24. A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli, "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation", *J. Membr. Sci.*, **359**, 115 (2010).
25. D. Y. Oh and S. Y. Nam, "Developmental trend of Polyimide membranes for gas separation", *Membr. J.*, **21**, 307 (2011).
26. J. M. Lee, M. G. Lee, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization of gas permeation properties of Polyimide copolymer membranes for OBIGGS", *Membr. J.*, **24**, 325 (2014).
27. S. R. Park, B. J. Chang, H. S. Ahn, D. K. Kim, and J. H. Kim, "Preparation of PES hollow fiber membranes and their O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeation properties", *Membr. J.*, **21**, 62 (2011).
28. R. T. Chern, F. R. Sheu, L. Jia, V. T. Stannet, and H. B. Hopfenberg, "Transport of Gases in unmodified and aryl-brominated 2,6-dimethyl-1,4-poly(phenylene oxide)", *J. Membr. Sci.*, **35**, 103-115 (1987).
29. H. Cong, X. Hu, M. Radosz, and Y. Shen, "Brominated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and its silica nanocomposite membranes for gas separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2567-2575 (1974).
30. I. Cabasso, J. J. Grodzinski, and D. Vofsi, "Synthesis and characterization of polymers with pendant phosphonate groups", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1969-1986 (1974).
31. L. Verdet and J. K. Stille, "Poly(phenylene oxide) catalyst supports containing (cyclopentadiene)metal complexes", *organometallics*, **1**, 380-384 (1982).
32. G. Perego, A. Roggero, R. Sisto, and C. Valentini, "Membranes for gas separation based on silylated polyphenylene oxide", *J. Membr. Sci.*, **55**, 325-331 (1991).
33. C. Bonfanti, L. Lanzini, A. Roggero, and R. Sisto, "Chemical modification of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by bromination-alkynylation", *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **32**, 1361-1369 (1994).
34. S. Percec, "Chemical modification of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by Friedel-Craft's reactions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 191-203 (1987).
35. A. J. Chalk and A. S. Hay, "The direct metalation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Ether)", *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **7**, 691-705 (1969).
36. A. Assogna, G. Perego, A. Roggero, R. Sisto, and C. Valentini, "Structure and gas permeability of silylated polyphenylene oxide", *J. Membr. Sci.*, **71**, 97-103 (1992).
37. S. D. Hong, M. Y. Ha, and S. Balachandar,

- “Static and dynamic contact angles of water droplet on a solid surface using molecular dynamics simulation”, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 187-195 (2009).
38. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. Mcgrath, “Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **197**, 231-242 (2002).
39. J. H. Hong, D. Li, and H. Wang, “Weak-base anion exchange membranes by amination of chlorinated polypropylene with polyethyleneimine at low temperatures”, *J. Membr. Sci.*, **4**, 318-441 (2008).
40. C. H. Lee, H. B. Park, Y. M. Lee, and R. D. Lee, “Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7617-7626 (2005).
41. M. Soltanieh and W. N. Gill, “Review of reverse osmosis membranes and transport models”, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279-363 (1981).