

이미다졸륨을 포함하는 폴리페닐렌옥사이드 고분자 제조 및 기체 특성평가

손태양·조진우·김지현·김태현*·Elena Tocci**·남상용†

경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원, *인천대학교 화학과, **ITM-CNR
(2017년 12월 27일 접수, 2017년 12월 31일 수정, 2017년 12월 31일 채택)

Preparation and Gas Characterization of Poly(phenylene oxide) Containing Imidazolium

Tae Yang Son, Jin Woo Jo, Ji Hyeon Kim, Tae Hyun Kim*, Elena Tocci**, and Sang Yong Nam†

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea

*Organic Material Synthesis Laboratory, Department of Chemistry, Incheon National University, Incheon, 22012, Korea

**Research Institute for Membrane Technology ITM-CNR, University of Calabria, Via P. Bucci, 17/C, 87030,
Rende (CS), Italy

(Received December 27, 2017, Revised December 31, 2017, Accepted December 31, 2017)

요약: 본 연구에서는 폴리페닐렌옥사이드 고분자에 브롬화반응을 통해서 할로젠 원소를 수월하게 도입하고, 도입한 할로젠 원소를 이미다졸륨으로 치환하여 이미다졸륨이 도입된 폴리페닐렌옥사이드를 합성하였다. 다양한 특성평가를 통해서 합성이 이루어졌음을 확인하였고, 산소, 질소, 이산화탄소 기체투과 특성평가를 진행하여 합성한 고분자의 기체특성을 확인하였다. 이미다졸륨의 함량이 증가할수록 합성고분자의 이온교환용량이 증가하였으나, 기계적 강도는 감소하였다. 특히, 기체투과도는 미세하지만 감소하는 경향을 나타내었으며, 이산화탄소/질소 선택도의 경우 이미다졸륨 함량이 높아질수록 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, halogen element was introduced into polyphenylene oxide polymer using bromination reaction, and then halogen element was replaced with imidazolium. Imidazolium incorporated polyphenylene oxide polymer was synthesized and the synthesis was confirmed by various instrumental characterization. In addition, gas permeation properties of O₂, N₂, CO₂ were studied with different imidazolium contents. As the content of imidazolium increased, the ion exchange capacity increased and the mechanical strength decreased. The gas permeance showed a tendency to decrease slightly with increasing imidazolium contents. Whereas, it was confirmed that the tendency of CO₂/N₂ ideal selectivity increased as the imidazolium contents increased.

Keywords: Poly(phenylene oxide), Im-PPO, bromination, gas separation

1. 서론

인구의 증가와 더불어 많은 경제적 발전이 이루어졌지만, 무분별한 화석에너지의 사용으로 지구 온난화와 같은 환경오염 문제점이 발생하였다. 지구 온난화에 가장 큰 문제점은 온실효과로 인한 해수면의 증가, 평균 기온 상승과 같은 문제점이 발생되고 있다[1-3]. 이러한

온실효과를 초래하는 주된 기체를 온실기체라고 하며, 온실기체는 메탄, 이산화탄소, 수소, 오존 그리고 아산 화질소로 알려져 있다. 이러한 온실기체를 분리하고, 또한 공정에서 발생하는 배기가스의 이산화탄소를 분리하기 위한 연구들이 많이 진행되고 있다. 많은 연구자들은 다양한 소재를 이용하여 친환경적이고 효율이 좋은 에너지 자원 및 시스템의 개발을 활발하게 진행하고

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

있다[4]. 그중에서 분리막을 이용한 공정은 타 공정에 비해 낮은 공정비용, 높은 에너지 효율로 인하여 운전 및 유지가 간편하고 스케일업이 용이한 장점을 가지고 있으며, 분리 과정에서 화학적 약품을 사용하지 않고 구동압력을 이용한 분리 공정을 사용하고 있기에 친환경적인 공정으로 알려져 있다. 분리막 공정은 수처리용, 기체분리용, 에너지 소재용 등 다양한 분야에서 응용되고 있으며, 특히 기체분리 시스템으로의 활용을 위해 다양한 소재들을 연구하고, 최적의 성능을 가지는 고분자 소재와 제조 조건의 확립을 위한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다[5,6]. 기체 분리막의 성능은 투과도와 선택도로 크게 구분되며, 기체 분리막의 사용분야는 크게 연소배기가스 중의 이산화탄소의 회수, 쓰레기 매립지와 같은 조건에서 발생하는 유독가스 회수 혹은 석유화학 공정에서 발생하는 수소 분리와, 천연가스 정제공정 그리고 선박이나 항공기에서 연료 탱크 내부로 공기 중의 산소가 들어가지 않도록 질소를 충전시켜주는 OBBIGS 장치 등 많은 산업 분야에서 다양한 방식으로 이용되고 있다[7,8]. 기체분리막의 기본적인 원리는 기체가 가지고 있는 크기를 이용한 방법으로 기체는 서로 다양한 크기를 가지고 있다. 예를 들어 헬륨, 수증기와 같이 크기가 작은 성분들은 빠르게 투과되며 반대로, 크기가 상대적으로 큰 메탄, 질소 등은 느리게 투과하는 특징을 지니고 있다. 이러한 기체 분리막에 주로 사용되는 소재로는 poly sulfones, cellulose acetates, polycarbonates, poly(phenylene oxides) 등의 소재들이 기체분리용 고분자에 적용하고 연구가 진행되어 왔다. 또한, 최근 이산화탄소 배출 문제로 인하여 기계적 물성이 우수한 Polymers with Intrinsic Microporosity (PIMs), 실록산계 고분자, Poly(amide-6-b-ethylene oxide)(PEBAX)와 같은 고투과, 고선택성을 가지는 다양한 소재가 개발되고 상용화를 하기 위한 노력들이 진행되고 있으며, 나아가 열화학적 안전성 확보를 위해 Polyimide (PI), Polybenzoxazole (PBO), Polybenzothiazole (PBZ)와 같은 내열성 고분자의 분리막 연구가 활발히 진행되고 있다[9-13]. 그러나 PI, PBO 그리고 PBZ와 같은 내열성 고분자들은 높은 선택성능을 가진 분리막으로 제조가 가능하나, 상대적으로 투과도가 낮은 특징을 지니고 있어 개질과정 혹은 다양한 관능기와 같은 방법으로 보다 향상된 투과성능을 가지는 소재들이 소개되고 있다[14-16].

본 실험에서는 다른 고분자들과의 상용성이 뛰어나

며 기계적 강도가 우수하며 동시에 높은 유리 전이 온도로 인하여 열적 안전성이 높다고 알려져 있는 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 poly(phenylene oxide)(PPO)를 이용하여 실험을 진행하였다. PPO 소재는 투과도와 선택도 측면에서도 상대적으로 높은 특성을 지니고 있어 분리막 재료로 주목받는 소재 중 하나이기 때문에 기체분리막으로의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 주로 사용된 poly(phenylene oxide)(PPO, Xyron, Asahi kasei, Japan)는 기체분리막의 주쇄 고분자로 사용하였고, 용매는 chlorobenzene (99%, Samchun chemical, Korea)을 사용하였다. 반응을 위한 개시제로 Azobisisobutyronitrile (AIBN, 12 wt% in acetone, Sigma-Aldrich)을 사용하였고, 사용 전에 acetone을 휘발하여 고체 AIBN을 얻은 후 반응에 투여하였다. 다음으로 브롬화반응을 위하여 N-bromosuccinimide (NBS, 99%, Sigma-Aldrich)를 이용하였다. 침전 및 세척을 위한 용매로 methyl alcohol (methanol, MeOH, 99.5%, Samchun chemical, Korea)을 사용하였다. 브롬화반응을 통해 주쇄 고분자에 도입된 할로젠과 치환하여 이미다졸륨을 도입하기 위하여 1-methylimidazole (99%, Tokyo Chemical Industry)을 사용하였고, 용매로는 N-methyl pyrrolidone (NMP, 99%, Samchun chemical, Korea)을 사용하였고, 침전 및 세척을 위한 용매로 ethyl acetate (99.5%, Samchun chemical, Korea)를 사용하였다. 마지막으로, potassium hydroxide (KOH, 95%, Samchun chemical, Korea)를 말단 OH기 형태로 치환하는데 사용하였다.

2.2. Brominated poly(phenylene oxide)(Br-PPO) 제조

먼저, PPO를 chlorobenzene 용매에 완전히 용해시켜 용액을 제조하였다. 다음으로, 개시제인 AIBN을 용액으로 넣고 135°C까지 승온하며 교반하여 용액이 균질되게 하였다. 반응온도에 도달한 후 NBS를 당량 조절하여 용액으로 투여하였다. 조절된 당량 차이를 Table 1을 통하여 명칭하였다. 반응시간은 NBS를 투여한 후 6시간 동안 진행하였다. 반응이 마친 용액을 methanol에 침전하여 반응물(brominated poly(phenylene oxide), Br-PPO)을 얻고, 동일 용매로 수차례 세척하여 미반응

Table 1. Designation of the Prepared Im-PPO

Sample	Equivalent (eq)		
	PPO	N-bromosuccinimide (NBS)	Azobisisobutyronitrile (AIBN)
Im-PPO_0.25eq	1	0.25	0.05
Im-PPO_0.30eq	1	0.3	0.05
Im-PPO_0.40eq	1	0.4	0.05
Im-PPO_0.50eq	1	0.5	0.05

물들을 제거하였다. 그리고 진공오븐을 이용하여 60°C에서 건조를 하였다.

2.3. Imidazolium-containing PPO (Im-PPO) 제조
제조된 Br-PPO를 NMP에 용해시켜 Br-PPO용액을 제조한 뒤, 60°C까지 승온시킨다. 다음으로 1-methylimidazole을 용액으로 투여하여 12시간 동안 균일하게 교반하여 Br 위치에 imidazolium group을 치환시킨다. 반응을 마친 용액을 ethyl acetate에 함침하여 반응물을 (Im-PPO)을 얻고, 동일 용매에 수차례 세척하여 미반응물을 제거하였다. 마지막으로 진공오븐에서 건조하여 최종반응물을 얻을 수 있었다.

2.4. 기체분리막의 제조

합성된 Im-PPO와 NMP 용매를 이용하여 5 wt% 용액을 제조한 뒤 페트리 디시에 용액을 부어 진공오븐에서 용매를 완전히 휘발시켜 막을 제조하였다. 그리고 1 M KOH 용액에 막을 함침하여 말단을 -OH로 치환한 뒤 증류수에 수차례 세척하고 진공오븐에서 막을 건조시켜 특성평가를 진행하였다.

3. 특성평가

3.1. ¹H-NMR

본 연구에서 개발된 고분자의 합성 여부를 확인하고 치환기의 도입 여부를 확인하기 위해서 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR, DRX 300, Bruker)을 이용하여 구조 분석하였다.

3.2. 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)은 고분자에 도입된 치환기의 양을 나타내는 지표이다. 즉, 이온교환용량을 확인하여 치환기 도입이 잘 이루어짐을 확인할 수 있다. 따라서, 이를 위해서 역적정방법(back-

titration)으로 측정하여 계산하였다. 측정을 위하여 분리막의 적정량을 0.01 M hydrochloric acid (HCl) solution에 함침하여 H⁺기와 중화시키고, 남은 H⁺기를 0.01 M sodium hydroxide (NaOH) solution로 적정하여 이온교환용량을 계산하였다. 아래 식에서 V_{HCl}과 N_{HCl}은 HCl solution의 부피와 몰농도를, V_{NaOH}와 N_{NaOH}는 NaOH solution의 부피와 몰농도를, W_{dry}는 건조된 sample의 무게를 나타내고 있다[17].

3.3. 기계적 강도

제조된 분리막에 대한 기계적 강도를 측정하기 위해서 ASTM D638 시편 제조기를 이용하여 샘플을 제조하였다. 그리고 샘플을 제조한 후 Universal Test Machine (UTM, LR10K, LLOYD, UK)을 이용하여 시편을 시험 속도 10 mm/min로 당겨 측정하였다.

3.4. 기체투과특성평가

직경 40 mm × 60 mm의 유효 면적을 갖는 테스트 투과셀을 준비하고 SAMDUK사의 High precision bubble flow meter 장치 중 측정 범위 : 1~10 mL/min 제품을 사용하였고, 상대적으로 투과성이 높은 샘플의 경우 HORIBA사의 High precision bubble flow meter장치 중 VP-2U (2~100 mL/min)를 이용하여 기체 투과 성능을 측정하였다. 기체투과 장치인 Bubble flow meter는 일정한 부피를 갖는 관을 통하여 bubble이 이동하는 시간을 산출하여 측정한다. 본 실험에서 사용된 기체(질소, 산소, 이산화탄소)의 순도는 99.99% 이상이며 60°C에서 공급압을 막의 기계적 특성에 따라 변화를 주어 측정하였고 투과도 측정 전에 일정한 압력으로 측정할 기체를 일정 시간 이상 흘려주어 막에 안정화 시간을 주었다. 투과도는 식 (1)을 통하여 나타내었으며 단위는 GPU로 표시하였다[18-20].

$$\text{GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ s cmHg} \quad (1)$$

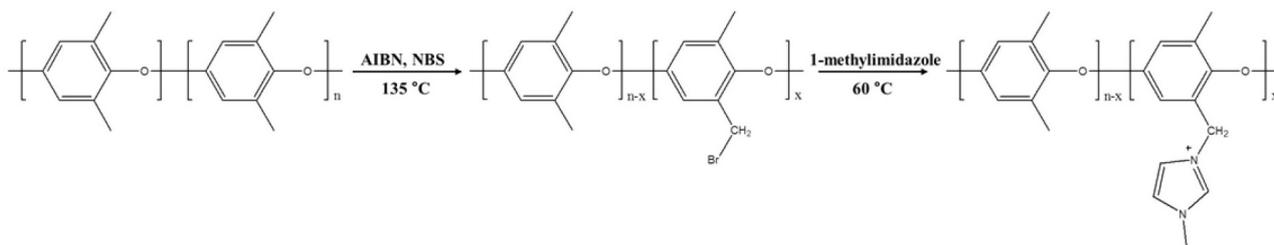


Fig. 1. The synthetic scheme of Im-PPO polymers.

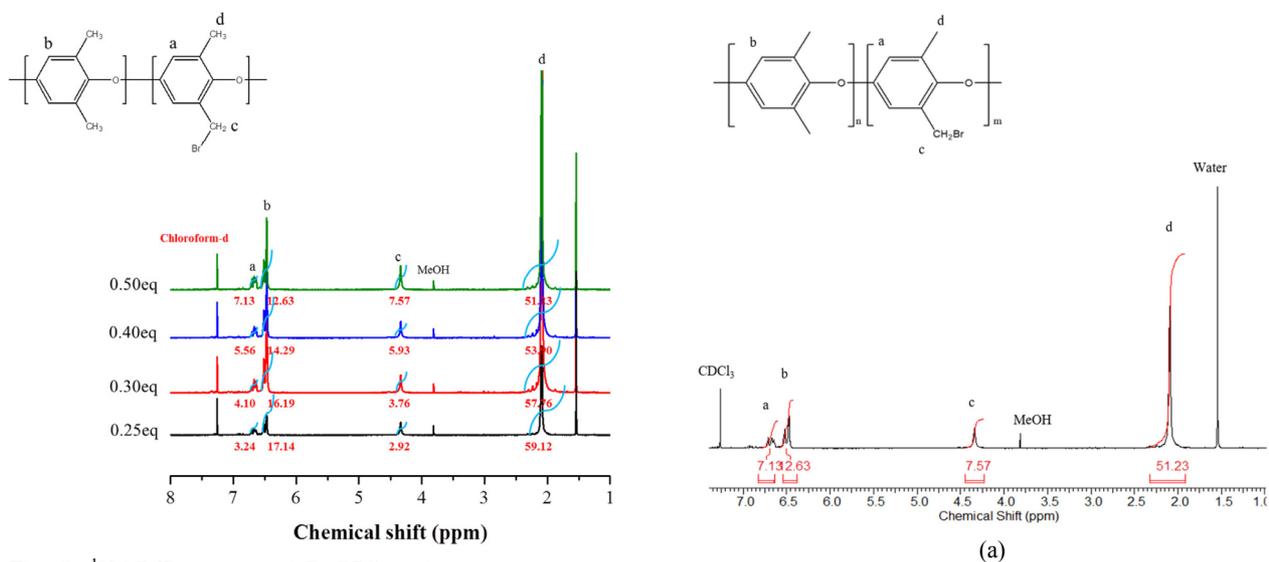


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of Br-PPO with various amount of functional group.

4. 결과 및 고찰

4.1. $^1\text{H-NMR}$

Fig. 1은 이미다졸륨을 포함하는 PPO 고분자(Im-PPO)의 합성과정을 나타내고 있고, 이러한 합성이 잘 이루어졌는지 확인하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정해서 분석하였다. 이미다졸륨을 도입하기 위해서 브롬화반응을 거쳤고, 서로 다른 함량의 작용기를 갖는 Br-PPO의 $^1\text{H-NMR}$ spectra를 Fig. 2에 표시하였다. 그림으로 알 수 있듯이, 4.45 ppm에서 PPO 고분자의 methyl group에서 Br로 치환된 부분의 수소 피크(2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$)를 보여주고 있다. 치환이 이루어진 PPO 고분자의 벤젠 고리 수소의 피크(1H, Ar-H)는 6.50 ppm에서, 치환이 이루어지지 않은 PPO 고분자의 벤젠 고리 수소의 피크(1H, Ar-H)는 6.40 ppm에서 나타났다. 위 그림에서 볼 수 있듯이, 6.50 ppm과 4.45 ppm에서의 수소 피크 면적은 당량비에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 다음으로,

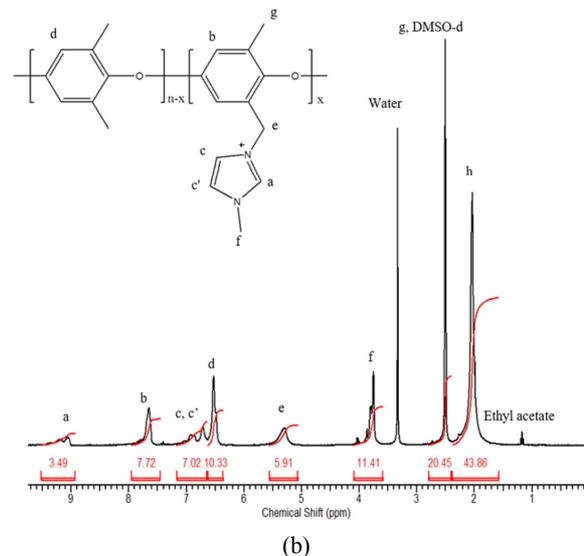


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of Br-PPO_{0.50eq} and Im-PPO_{0.50eq}.

Br-PPO에 1-methylimidazole을 이용하여 imidazolium으로 치환되어 $^1\text{H-NMR}$ spectra의 변화를 Fig. 3으로

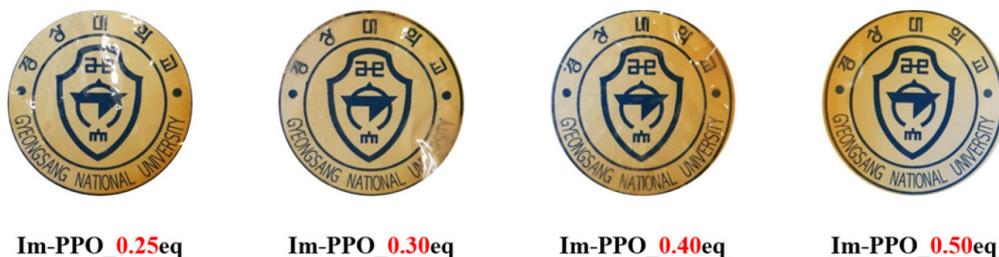


Fig. 4. Photographs of Im-PPO membrane samples.

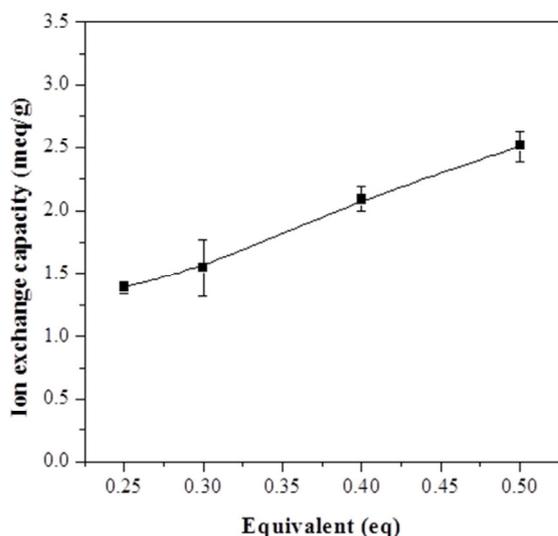


Fig. 5. Ion exchange capacity of Im-PPO polymer membranes.

도시하였다. Imidazolium이 도입됨에 따라서 4.45 ppm에 위치하던 $-CH_2-$ 수소의 피크가 5.30 ppm으로 이동하는 것을 나타내었고, 또한 3.78 (3H, $N-CH_3$), 6.60 (1H, $-N-CH=CH-$), 6.80 (1H, $-N-CH=CH-$), 9.12 (1H, $-N=CH-N-$) ppm에서의 수소 피크 생성을 확인할 수 있었다[21,22]. 이를 토대로 브롬화반응을 통하여 도입된 Br가 imidazolium으로 모두 치환이 이루어져 Im-PPO 고분자 합성이 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 이렇게 합성 확인이 이루어진 고분자를 이용하여 제조한 분리막의 사진을 Fig. 4로 나타내었다.

4.2. 이온교환용량(IEC)

이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)은 고분자 내에 고정되어 있는 치환기의 양을 알 수 있는 지표로써, 높은 IEC 값을 가지는 고분자는 많은 치환기를 포함하고 있다는 것을 의미한다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, 이온교환용량은 반응 당량 비에 비례하는 경향을

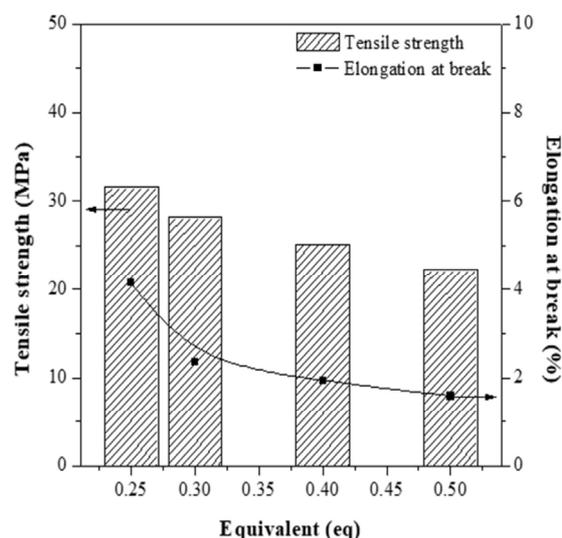


Fig. 6. Mechanical properties of Im-PPO polymer membranes.

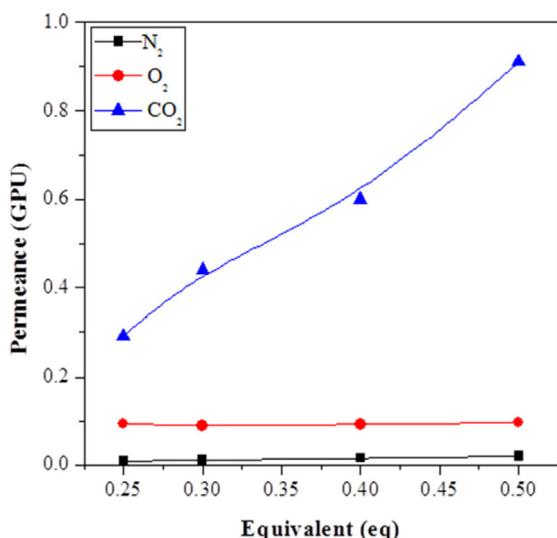
알 수 있었다. 이 결과를 통해서 작용기 함량이 증가할수록 이온교환용량이 증가하는 것을 알 수 있고, 또한 당량 비를 조절하여서 이온교환용량을 조절할 수 있다는 것을 보여준다.

4.3. 기계적 강도

전체적으로 기계적 강도는 당량 비에 반비례하는 결과를 나타내었다. 즉, 반응 당량이 증가하여, 작용기가 많이 도입됨에 따라 기계적 강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 이 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 이는 당량 비 함량이 증가할수록 고분자에 많은 작용기가 도입되었고, 그에 따른 작용기의 공기 중 수분을 더욱 끌어들여서 고분자의 수화현상으로 인한 기계적 강도의 감소가 나타남을 알 수 있었다. 인장강도의 경우 31.5 MPa에서 22.2 MPa까지 감소하였고, 신율은 4.2%에서 1.6%까지 감소함을 확인할 수 있었다.

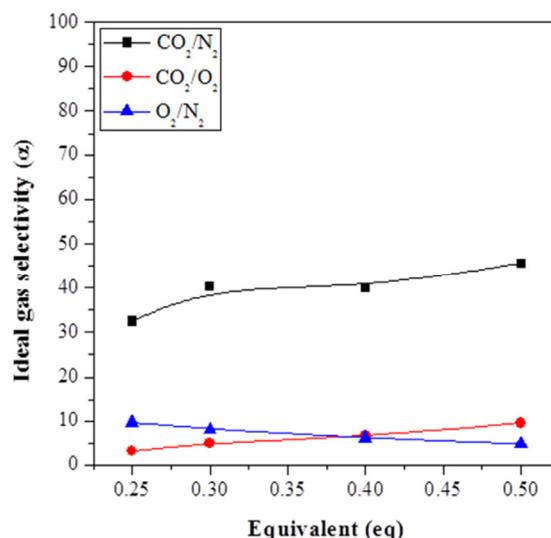
Table 2. Gas Permeation Properties of Im-PPO Polymer Membranes

Sample	Permeability (GPU)		
	N ₂	O ₂	CO ₂
Im-PPO_0.25eq	0.009	0.093	0.292
Im-PPO_0.30eq	0.011	0.089	0.442
Im-PPO_0.40eq	0.015	0.092	0.600
Im-PPO_0.50eq	0.020	0.096	0.911

**Fig. 7.** Gas permeance of Im-PPO polymer membranes.

4.4. 기체투과특성평가

PPO에 imidazolium을 도입한 고분자 분리막을 이용하여 기체투과도 실험을 진행하였고, Table 2와 Fig. 7을 통하여 정리하여 나타내었다. 기체 특성평가는 질소, 산소, 이산화탄소에 대한 기체투과실험을 수행하였다. Imidazolium의 도입으로 인하여 질소, 산소의 투과도는 거의 변하지 않았고, 이산화탄소의 투과도가 미세하지만 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이산화탄소의 경우 0.318 GPU에서 0.911 GPU까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 imidazolium의 이산화탄소에 대한 친화도가 높아서 투과도가 향상된 것으로 예상되며, 당량 비가 증가할수록 PPO 고분자에 도입된 imidazolium 작용기가 많아지기 때문에 비례하는 것으로 판단된다. 기체 선택도에 대하여 Fig. 8로 도시하였고, O₂/N₂ 선택도는 거의 변화가 없고, CO₂/O₂ 선택도의 경우 미세하지만 증가하고 있고, CO₂/N₂ 선택도의 경우 전체적으로 보면 당량 비에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 동일하게 imidazolium의 도입으로 인한

**Fig. 8.** Ideal gas selectivity of Im-PPO polymer membranes.

효과로 판단된다[23].

5. 결론

Poly(phenylene oxide) 고분자에 N-bromosuccinimide와 azobisisobutyronitrile를 이용하여 bromination을 진행하였고, 다음으로 할로젠 원소를 1-methylimidazole을 이용하여 imidazolium을 도입하여 Im-PPO 고분자를 합성하였다. 그리고 ¹H-NMR을 이용하여 합성이 성공적으로 이루어짐을 확인하였고, 당량 조절에 따라 imidazolium 그룹이 조절됨이 성공적으로 이루어짐을 확인하였다. 그리고 imidazolium의 함량에 따라서 이온교환용량이 증가함을 알 수 있었고, 기계적 강도는 고분자의 수화현상으로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로 위와 같이 제조된 분리막을 이용하여 기체특성평가를 진행하였고, imidazolium 그룹의 함량에 따라서 투과도는 감소하지만, 선택도는 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 imidazolium의 도입으로 인한 효과

로 해석되고, imidazolium의 도입으로 이산화탄소 분리에 대한 기대효과를 확인할 수 있었다고 판단된다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015K2A1B8065971).

Reference

1. J. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization and preparation of PEG-polyimide copolymer asymmetric flat sheet membrane for carbon dioxide separation", *Membr. J.*, **25**, 547 (2015).
2. S. J. Kim, H. E. Kim, W. J. Cho, and S. Y. Ha, "Membrane process development for CO₂ separation of flaring gas", *Membr. J.*, **23**, 384 (2013).
3. J. M. Lee, M. G. Lee, S. J. Kim, H. C. Koh, and S. Y. Nam, "Characterization of gas permeation properties of polyimide copolymer membranes", *Membr. J.*, **25**, 223 (2015).
4. H. J. Lee, M. J. Koh, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Effect of non-ionic additive on morphology and gas permeation properties of polysulfone hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **22**, 224 (2012).
5. C. H. Park, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Molecular dynamics (MD) study of polymeric membranes for gas separation", *Membr. J.*, **24**, 341 (2014).
6. T. H. Kim, J. C. Jeong, J. M. Park, and C. H. Woo, "A numerical analysis of direct contact membrane distillation for hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **20**, 267 (2010).
7. H. K. Lee and M. J. Kang, "Gas separation properties of poly(ethylene oxide) and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blended membranes", *Membr. J.*, **27**, 147 (2017).
8. S. R. Park, H. S. Ahn, and J. H. Kim, "Preparation of asymmetric PES hollow fiber gas separation membranes and their CO₂/CH₄ separation properties", *Membr. J.*, **21**, 367 (2011).
9. T. A. Barbari and S. S. Datwani, "Gas separation properties of polysulfone membranes treated with molecular bromine", *J. Membr. Sci.*, **107**, 263 (1995).
10. P. K. Gantzel and U. Merten, "Gas separations with high-flux cellulose acetate membranes", *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **9**, 331 (1970).
11. D. Sen and H. Kalipcilar, "Gas separation performance of polycarbonate membranes modified with multifunctional low molecular-weight additives", *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 1813 (2006).
12. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Research and development trends of polyimide based material for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **23**, 393 (2013).
13. H. B. Park and B. D. Freeman, "Gas separation properties and their applications of high permeable amorphous perfluoropolymer membranes", *Membr. J.*, **17**, 81 (2007).
14. D. H. Shin and J. W. Rhim, "Gas permeation properties of aminated polyphenylene oxide membranes", *Membr. J.*, **25**, 488 (2015).
15. B. S. Lee, D. H. Kim, and J. W. Rhim, "Studies on the gas permeation behaviors using the surface fluorinated poly(phenylene oxide) membranes", *Membr. J.*, **20**, 106 (2010).
16. T. Sakaguchi, K. Kameoka, and T. Hashimoto, "Synthesis of sulfonated poly(diphenylacetylene)s with high CO₂ permselectivity", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 6463 (2009).
17. T. Y. Son, D. H. Choi, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Preparation and electrochemical characterization of membranes using submicron sized particles with high ion exchange capacity for electroadsorptive deionization", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 7743 (2017).
18. B. A. Langowski and K. E. Uhrich, "Microscale plasma-initiated patterning", *Langmuir*, **21**, 10509 (2005).
19. W. Hellmich, J. Regtmeier, T. T. Duong, R. Ros, D. Anselmetti, and A. Ros, "Poly(oxyethylene) based surface coatings for poly(dimethylsiloxane)

- microchannels”, *Langmuir*, **21**, 7551 (2005).
20. Y. Berdichevsky, J. Khandurina, A. Guttman, and Y. Lo, “UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels”, *Sens. Actuators B: Chem.*, **97**, 402 (2004).
21. C. Pugh and V. Percec, “Miscible blends from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and poly(epichlorohydrin) containing pendant electron-donor and electron-acceptor groups”, *Macromolecules*, **19**, 65 (1986).
22. J. Wang, H. Wei, S. Yang, H. Fang, P. Xu, and Y. Ding, “Constructing pendant imidazolium-based poly(phenylene oxide)s for anion exchange membranes using a click reaction”, *RSC Adv.*, **5**, 93415 (2015).
23. B. J. Gye, I. kammakakam, H. L. You, S. Y. Nam, and T. H. Kim, “PEG-imidazolium-incorporated polyimides as high-performance CO₂-selective polymer membranes: The effects of PEG-imidazolium content”, *Sep. Purif. Technol.*, **179**, 283 (2017).