

친수성 아민화된 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) 고분자 분리막 제조 및 투습도 특성평가

손태양·김지현·박치훈*·남상용†

경상대학교 나노신소재융합공학과 공학연구원, *경남과학기술대학교 에너지공학과
(2017년 8월 25일 접수, 2017년 8월 28일 수정, 2017년 8월 29일 채택)

Preparation and Characterization of Hydrophilic Aminated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) Polymer Membrane

Tae Yang Son, Ji Hyun Kim, Chi Hoon Park*, and Sang Yong Nam†

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

*Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH),
Jinju 52725, Korea

(Received August 25, 2017, Revised August 28, 2017, Accepted August 28, 2017)

요약: 요즘 건물 내에서의 생활이 많아진 현대인에게 실내공기의 질은 매우 중요한 개념이고, 새롭게 생각을 해 보아야 하는 문제이다. 실내공기의 질은 실내공기의 온도, 습도 등으로 결정이 된다. 그리고 실내공기 개선을 위해서는 에너지 소비가 심하다는 단점이 있다. 그리하여, 전열교환을 이용하여 이러한 문제를 해결하려는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 전열교환 분리막 적용을 위하여, poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) 고분자에 친수성 치환기인 암모늄을 도입하여 아민화된 SEBS 고분자를 합성하였고, 합성고분자에 대한 특성평가를 진행하였다. 암모늄을 도입하기 위하여 클로로메틸화 반응과 아민화 반응을 통하여 합성을 진행하였다. 결과적으로 합성고분자는 반응용제의 함량이 높아질수록 함수율, 이온교환용량이 증가하였고, 전열교환 분리막에서 중요한 투습도 또한 증가함을 확인할 수 있었다.

Abstract: These days, the quality of indoor air is a very important concept for modern people who have lived in building and is a matter of new thinking. The quality is determined by the temperature and humidity of indoor air. In addition, there is a disadvantage in that energy consumption is severe for indoor air improvement. Therefore, researches on methods to solve such problems using total heat exchange have been actively conducted. So, in this study, aminated poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) polymers were synthesized by introducing a hydrophilic substituent, ammonium, into main chain and the properties of synthesized polymers were evaluated. The synthesis was carried out through chloromethylation and amination reactions to introduce ammonium into main chain. As a result, the water uptake and the ion exchange capacity of the synthesized polymers increased as the content of the reaction reagent solution increased. It was confirmed that the important data at the total heat exchange membrane, water vapor transmission rate also increased according to temperature, equivalent.

Keywords: SEBS, A-SEBS, chloromethylation, amination, hydrophilic, anion exchange membrane, Total heat exchange

1. 서 론

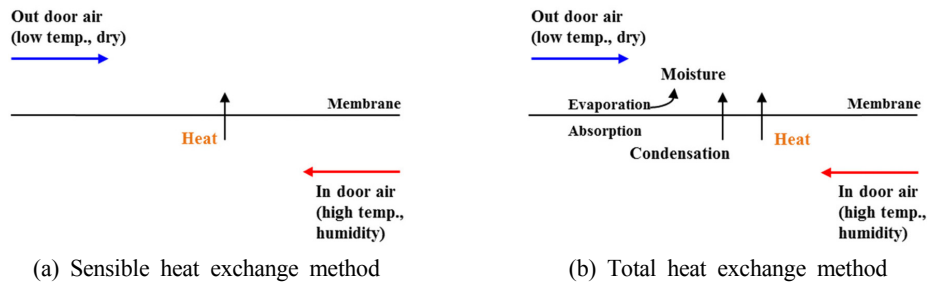
건물 내에서 못 견딜 정도로 줄렀던 경험, 겨울철에

실내 습도가 낮아 목과 코가 건조하고 감기에 잘 걸렸던 경험, 새 건물에서 나는 페인트나 접착제 냄새로 머리가 아팠던 경험 등, 실내공기와 관련된 불편한 사항

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

Table 1. Comparison of Heat Recovery Effect with Different Methods

		Sensible heat exchange method		Total heat exchange method	
		Effect of heat exchange	Function	Effect of heat exchange	Function
Summer	Sensible heat	○	Heat recovery	○	Heat recovery
	Latent heat	×	-	○	Dehumidification
Winter	Sensible heat	○	Heat recovery	○	Heat recovery
	Latent heat	×	-	○	Dehumidification

**Fig. 1.** Schematic explanation for mechanism of sensible heat exchange method and total heat exchange method.

들을 많이 접하게 된다. 이렇게 실내에서의 적당한 습기는 인간이 살아가는데 이로운 부분이 많다. 하지만, 습기가 너무 많으면 곰팡이나 세균이 번식하기 쉬운 환경으로 변하여, 이로 인한 문제로 질병이 쉽게 유발될 수 있어서 습기를 조절하는 기술이 필요로 한다. 특히 우리나라는 반도로 삼면이 바다로 쌓여있고, 장마철의 많은 습기로 인하여 곰팡이와 세균의 번식, 제품 품질 저하, 식품안전 문제, 전기 안전 문제 등의 많은 문제가 있다[1-3]. 그리고, 건물 냉난방을 위한 에너지 소비를 줄이기 위하여 건축물의 고단열화와 고기밀화로 창문을 통한 자연환기가 어려워지고 있어, 실내공기질이 악화되고 있다. 따라서, 실내공기질의 개선을 위하여 신선한 바깥공기를 유입하여야 한다. 하지만, 여름철의 고온다습한 실외공기를 실내로 유입할 때 냉방으로 인한 에너지 소비가 커지고, 겨울철의 차가운 공기의 실내 유입은 난방 에너지 사용으로 인한 에너지 소비가 크다는 문제점이 있다[4]. 그리고, 건강한 건물 조건에는 실외의 신선한 공기를 이용하여 온도와 습도가 제어되어야 한다는 것이 있다. 따라서, 그중 온도와 습도를 제어하는 기술에서 전열교환을 사용하는 기술로서, HVAC (heating, ventilation, air conditioning) 시스템, 즉 난방, 환기, 냉방 이들을 통합한 ‘공기조화설비’는 실내 및 자동차 환경의 안락을 위해 쓰이는 기술이 있다. 이 시스템에서는 습하고 신선한 공기를 실내로 제공하고 건물 내의

공기를 대기로 배출하는 것이 주요 기능이며, 건물 내로 새로 유입하기 전의 신선한 공기를 배기 공기의 온도 및 습도와 거의 동일하게 조정하는 기술이 필요하다. 하지만, 기존 HVAC 시스템에서의 습도 조절은 냉각코일, 고정 흡착 베드, 흡착탑 및 회전식 휠 건조제 등을 포함하기 때문에 부피가 크고, 또 액체로부터 증기로 상변환 에너지 및 건조제 재생에 따른 에너지가 많이 소비된다는 단점이 있다. 그래서 이러한 전통적인 기술에 대한 새로운 대안으로 전열교환 분리막을 적용하는 방법이 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 분리막 기반의 공기 제습기술은 긴 수명과 낮은 에너지 소비를 결합한 안정적이고 지속적인 작동 시스템을 제공하여 많은 관심을 끌고 있다[5-7].

이러한 기술에 사용하기 위한 전열교환 분리막으로 물분자와 우수한 친화도를 가지는 친수성 고분자를 다양하게 사용하고 연구하고 있다. 실제로 poly(arylene ether ketone), poly(ether ether ketone), poly(ether sulfone), poly(benzimidazole), poly(phenylene oxide), Poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) 등과 같은 상용화된 고분자에 친수성 치환기를 도입하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[8-15]. 친수성 치환기로는 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-NH_3^+$, $-NRH^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_3^+$, (R_1R_2N) , $(R_3R_4N)C=N-R_5$ 등의 치환기가 많이 연구되어지고 있다[16-22].

Table 2. Designation of the A-SEBS Membranes Prepared

Sample	Equivalent (eq)			
	SEBS	Paraformaldehyde	Chlorotrimethylsilane (CTMS)	Tin(IV) Chloride SnCl ₄
SEBS	1	0	0	0
A-SEBS_0.50 eq	1	0.50	0.50	0.48
A-SEBS_0.75 eq	1	0.75	0.75	0.48
A-SEBS_1.00 eq	1	1.00	1.00	0.48

Table 3. Water Vapor Transmission Rate Property of the A-SEBS Membranes : (a) WVTR Data of the A-SEBS Membranes with Various Equivalents (b) WVTR Data of Various Samples (30°C, 90%RH)

Sample	WVTR (g/m ² d)(90%RH)			
	25°C	40°C	60°C	80°C
SEBS	0.3	1.8	2.1	2.5
A-SEBS_0.50 eq	4224	4416	5280	6240
A-SEBS_0.75 eq	4800	4944	5712	6720
A-SEBS_1.00 eq	5616	5616	6336	7536

(a)

30°C 90%RH	Sample					
	SEBS	SSEBS21	SSEBS67	A-SEBS_0.50 eq	A-SEBS_0.75 eq	A-SEBS_1.00 eq
WVTR (g/m ² d)	0.9	875	2885	4320	4848	5088

(b)

본 논문에서는 많은 상용화 고분자 중에서 값이 저렴하고, 우수한 물성을 가지는 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) 고분자를 이용하고 친수성 치환기로 암모늄기를 도입하여 친수성 고분자로 합성하였고, 합성 고분자를 이용하여 분리막을 제조한 후 전열교환 분리막으로의 가능성을 확인하기 위한 특성평가를 진행하였다. 특성평가로는 흡수율, 이온교환용량, 투습도 그리고 기계적 강도 등의 특성평가를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 주쇄 고분자로는 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)(SEBS, A1535HU, Kraton, USA)로 styrene 함량이 57% 되는 제품을 사용하였다. 용매로는 chloroform (99.5%, Samchun chemical, Korea)을 사용하였다. 그리고 클로로메틸화 반응을 위한 반응용제로 paraformaldehyde (PFA, 95%, Sigma-Aldrich)와 chlorotrimethylsilane (CTMS, > 98%, TCI)을 사용

하였다. 또, 반응을 위한 촉매로 Tin (IV) chloride (SnCl₄, 98%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 침전 및 세척 용매로는 메탄올(Methanol, Samchun chemical, Korea)을 사용하였다. 다음으로, 아민화 반응을 통해서 암모늄을 도입하기 위해서 trimethylamine solution (TMA, ~45 wt% in H₂O, Sigma-Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 클로로메틸화 SEBS (CM-SEBS)의 제조

먼저, 클로로메틸화 반응을 진행하기 위하여 고분자 용액을 제조하였다. 고분자용액은 SEBS 고분자와 chloroform 용매를 이용하여 환류용축기를 결합한 3구 둥근바닥플라스크에 용해하여 제조하였다. 다음으로 PFA를 제조된 고분자 용액에 끌고루 분산을 시켜준 후, CTMS를 PFA와 동일한 당량으로 반응기에 넣어준 후 교반시켜주었다. 다음으로, 온도를 65°C까지 승온하였고, 촉매인 SnCl₄를 천천히 부여하여 반응을 12시간 동안 진행하였다. 충분한 반응이 진행된 뒤, 반응이 종료된 용액을 메탄올을 이용하여 침전하였다. 그리고 동일하게 메탄올을 사용하여 세척을 한 후 60°C 진공오븐 하에

건조를 진행하였다. 클로로메틸화 용제는 고분자에 대하여 0.50, 0.75, 1.00당량 비율로 반응을 진행하였다.

2.3. 아민화 SEBS (CM-SEBS) membrane의 제조
합성 후 건조를 마친 CM-SEBS를 chloroform에 완전히 용해시켜 5 wt% 용액을 제조하였다. 완전히 용해가 이루어진 용액을 페트리 디시에 부어 상온 후드 안에서 용매를 휘발시켜 막을 제조하였다. 제조가 이루어진 CM-SEBS membrane을 아민화 반응하여 아민화된 SEBS membrane으로 제조하기 위해서 trimethylamine solution에 24시간 이상 함침을 하여 충분히 암모늄을 치환시킨다. 충분히 치환시킨 A-SEBS membrane을 증류수에 수차례 세척을 진행한 후 특성평가 진행하기 전 증류수에 보관하였다.

3. 특성평가

3.1. FT-IR

본 연구에서 개발된 고분자의 합성 여부를 확인하고 치환기의 도입 여부를 확인하기 위해서 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, NICOLET IR 200, thermoscientific)을 이용하여 구조 분석하였다.

3.2. 흡수율(Water uptake, WU)

흡수율을 측정하기 위해서 제조된 분리막을 증류수에 24시간 동안 함침하여 충분히 팽윤시킨다. 그 후 표면의 수분을 제거하고 분리막의 무게(W_{wet})를 측정하고, 60°C 진공오븐에서 건조하여 건조된 무게(W_{dry})를 측정하였다. 이 측정된 두 분리막의 무게로 아래의 식을 이용하여 흡수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

3.3. 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)은 분리막에 도입된 치환기의 양을 나타내는 지표이다. 따라서, 이온교환용량을 확인하기 위해서 역적정방법(back-titration)으로 측정하여 계산하였다. 분리막에 대한 이온교환용량을 측정하기 전에 1M potassium hydroxide (KOH) solution에 함침하여 치환기 말단에 OH⁻기로 치환하였다. 그 후 적정량의 분리막을 0.01M hydro-

chloric acid (HCl) solution에 함침하여 H⁺기와 중화시키고, 남은 H⁺기를 0.01M 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.

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{(V_{HCl} \times N_{HCl}) - (V_{NaOH} \times N_{NaOH})}{W_{dry}} \quad (2)$$

3.4. 기계적 강도

제조된 분리막에 대한 기계적 강도를 측정하기 위해서 ASTM D638 시편 제조기를 이용하여 샘플을 제조하였다. 그리고 샘플을 제조한 후 LLOYD사의 Universal Test Machine (UTM) LR10K를 이용하여 시험속도 10 mm/min로 측정하였다.

3.5. 투습도(Water vapor transmission rate, WVTR)

현재, expanded polytetrafluoroethylene (e-PTFE)를 이용하여 상업적으로 개발하고 있는 투습섬유로 고어텍스(Gore-Tex)가 있다. 고어텍스는 의류 섬유로써 사용이 많이 되고 있다. 쾌적함을 유지하기 위해서 땀 증기가 외부로 배출되어야 하는데, 고어텍스는 이러한 투습성이 뛰어나 착용 중 쾌적함을 제공하며, 약 12,000 g/m²d의 투습도를 나타낸다. 이러한 투습도를 측정하는 방법은 여러 가지가 있으며, 본 연구에서는 분리막을 통한 투습도를 측정하기 위하여 중량접시법(ISO 2528)을 사용하여 측정하였다. 테프론 중량접시에 염화칼슘을 넣고 분리막을 이용하여 중량접시 입구를 막아 투습도 측정셀을 제조하였다. 그 후 측정셀을 항온항습조에 넣은 후 염화칼슘의 무게변화를 측정하였다. 그리고 측정셀에서의 단위면적을 이용하여 투습도를 계산하였다[23].

$$\text{Water vapor transmission rate} = \frac{24 \times \text{mass change (g/h)}}{\text{membrane area (m}^2\text{)}} \quad (3)$$

4. 결과 및 고찰

4.1. FT-IR 스펙트럼 분석

본 연구에서 제조한 고분자의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그중 Fig. 2의 (a)에서는 클로로메틸화 용제의 함량을 조절하여 합성한 CM-SEBS의 FT-IR 스펙

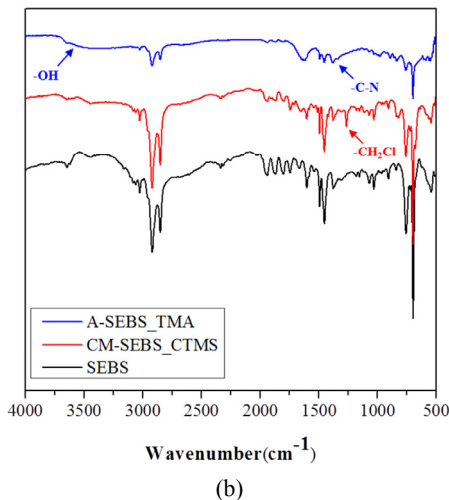
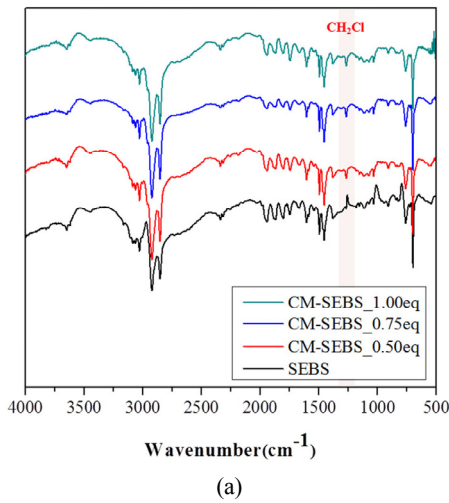


Fig. 2. FT-IR spectra of membranes prepared : (a) chloromethylated SEBS with various equivalents (b) Pure SEBS, chloromethylated SEBS, and aminated SEBS.

트럼을 나타내었고, 기존의 SEBS 고분자에서 나타나지 않았던 약 1250 cm^{-1} 에서의 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -의 특성 피크를 확인할 수 있었다. 이때 나타난 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ - 특성피크는 클로로메틸화 용제의 함량에 따라 미세한 크기의 증가 또한 확인할 수 있었다. 다음으로, (b)에서 아민화 반응까지 마친 최종 A-SEBS 고분자 합성까지 확인할 수 있었다. 먼저 암모늄으로 치환이 일어났기 때문에, 클로로메틸화된 SEBS에서 존재하던 1250 cm^{-1} 에서의 특성피크가 사라졌고, 3000 cm^{-1} 이상에서 $-\text{OH}$ 기의 피크, $1371\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C-N 스트레칭 피크를 확인하여 암모늄이 성공적으로 도입된 것을 확인할 수 있었다[24].

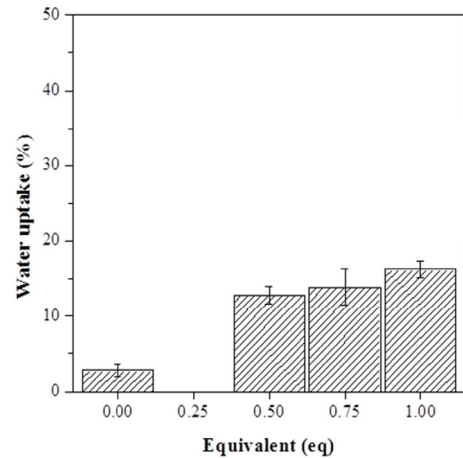


Fig. 3. Water uptake of A-SEBS membranes prepared.

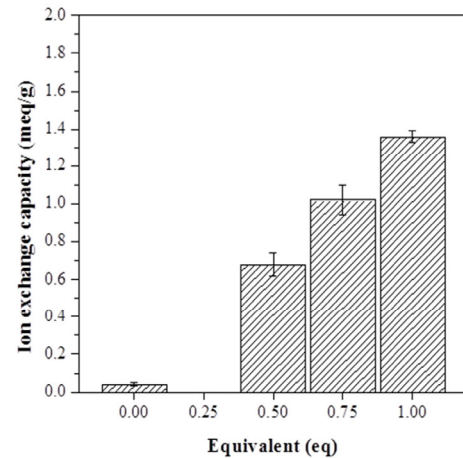


Fig. 4. Ion exchange capacity of A-SEBS membranes prepared.

4.2. 함수율(WU)

고분자 분리막과 용액 간의 삼투현상은 고분자 분리막에 친수성 치환기가 고정되어 있기 때문에 발생하고, 치환기가 많을수록 삼투현상이 증가하여 함수율이 증가하게 된다[25]. Fig. 3를 통하여 알 수 있듯이, 반응용제 함량에 따라서 함수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 반응용제 함량이 증가하여 치환기가 많이 도입되어 삼투현상이 증가하여 함수율이 증가함을 알 수 있었다.

4.3. 이온교환용량(IEC)

이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)은 고분자 내에 고정되어 있는 치환기의 양을 알 수 있는 지표로써,

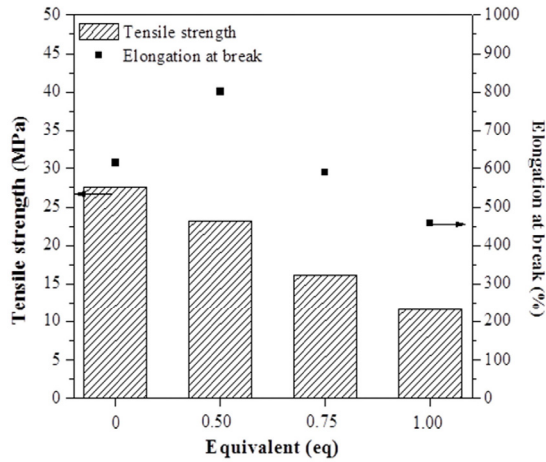


Fig. 5. Mechanical properties of A-SEBS membranes prepared.

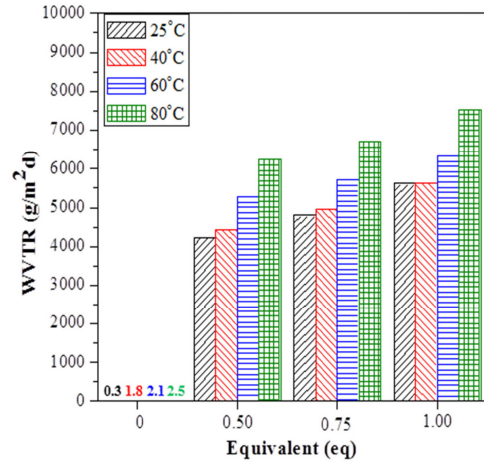
높은 IEC 값을 가지는 고분자는 많은 치환기를 포함하고 있다는 것을 의미한다[25]. Fig. 4에서 알 수 있듯이, 이온교환용량은 반응용제의 함량에 비례하는 경향을 알 수 있었다. 이 결과를 통해서 반응용제 함량이 증가할수록 치환기가 많이 도입되었다는 것을 알 수 있고, 또한 반응용제를 조절하여서 이온교환용량을 조절할 수 있다는 것을 보여준다. 이어서, 이온교환용량 결과는 앞서 제시된 함수율 결과와 거의 동일한 경향을 나타내었다.

4.4. 기계적 강도

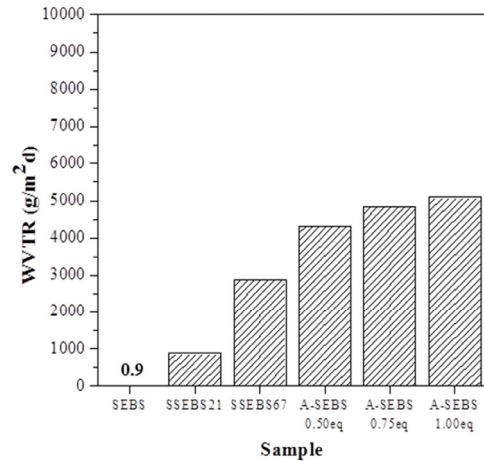
전체적으로 기계적 강도는 반응용제 함량에 반비례하는 결과를 나타내었고, Fig. 5에 도시화하였다. 이는 반응용제의 함량이 증가할수록 고분자에 많은 치환기가 도입되었고, 그에 따른 함수율이 증가하여 수화현상으로 인한 기계적 강도의 감소가 나타남을 알 수 있었다. 인장강도의 경우 23.24 MPa에서 11.7 MPa까지 감소하였고, 신율은 800.7%에서 457.8%까지 감소함을 확인할 수 있었다.

4.5. 투습도(WVTR)

투습도 측정을 위해서 측정셀을 제조하여 항온항습조에 넣은 후 염화칼슘의 무게변화를 측정하여 계산하였다. 측정온도는 25, 40, 60, 80°C, 그리고 측정 상대습도는 90% RH에서 투습도를 측정하였다. 먼저, 친수성 치환기가 도입되면서 -OH기 말단에서 수소결합으로 인한 채널이 생성되어 수증기가 투습되는 현상이 생긴다. Fig. 6에서 보면 알 수 있듯이, 투습도는 전체적으



(a)



(b)

Fig. 6. Water vapor transmission rate of A-SEBS membranes prepared: (a) WVTR data of the A-SEBS membranes with various equivalents (b) WVTR data of various samples (30°C, 90%RH).

로 반응용제의 함량, 온도에 비례하는 경향을 나타내었다. A-SEBS_1.00 eq 샘플의 경우 80°C, 90% RH에서 7536 g/m²·d에서 최대값을 나타내었다. 추가로 동일 고분자인 SEBS 고분자에 술폰화를 진행하여 술폰화된 SEBS (S-SEBS)를 이용하여 30°C, 90%RH에서 측정된 WVTR 결과보다 아민화된 SEBS (A-SEBS)의 결과 값이 전체적으로 우수한 것을 확인할 수 있었다[23]. 이 결과는 친수성 치환기가 많이 도입되고, 고온에서의 물 분자의 활발해진 운동성 때문으로 판단되어진다.

5. 결 론

아민화된 SEBS 분리막을 chlorotrimethylsilane과 paraformaldehyde를 이용하여 서로 다른 함량의 반응용제로 합성을 성공적으로 진행하였다. 그리고 FT-IR을 통해서 치환기 도입이 성공적으로 이루어짐을 확인하였다. 반응용제 함량이 증가할수록 친수성 치환기가 많이 도입되어 흡수율과 이온교환용량이 증가하는 결과를 확인할 수 있었다. 이 결과로 반응용제로 조절로 치환기 도입 또한 조절됨을 확인할 수 있었다. 이어서, 말단의 -OH기와 물분자 사이의 수소결합으로 인한 채널로 투습도가 향상되는 결과 또한 확인할 수 있었다. A-SEBS_1.00 eq 샘플의 경우 16.3%의 흡수율, 80°C, 90%RH에서 7536 g/m²d의 투습도를 나타내었고, 전열교환 분리막으로 사용할 수 있는 훌륭한 친수성 재료가 될 수 있다고 판단되어진다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015M1A2A2058028).

Reference

1. S. Park, "Understanding and application of desiccant dehumidification system", *KJACR*, **35**, 44 (2006).
2. H. Q. Li and L. W. Jin, "Analysis on the operating characteristics of a household dehumidifier", *IRACC*, **1**, 676 (2004).
3. A. Kodama, T. Hirayama, M. Goto, T. Hirose, and R. E. Critoph, "The use of psychrometric charts for the optimization of a thermal swing desiccant wheel", *Appl. Thermal Engng.*, **21**, 1657 (2001).
4. K. Y. Kim and C. I. Baek, "Ventilation system technology for indoor air quality improvement", *Magazine of the SAREK*, **31**, 38 (2002).
5. J. J. Kim, J. Y. Yu, D. W. Cho, J. S. Park, and K. D. Song, "Research on HVAC system operating schemes for pressurization to reduce stack effect problems in elevator halls of high-rise office building", *JAIK*, **30**, 239 (2014).
6. Y. K. Kim and T. W. Lee, "An analysis of the energy saving effect through the retrofit and the optimal operation for HVAC systems", *J. Air-Cond. Refrig. Eng.*, **24**, 343 (2012).
7. T. Y. Um and S. H. Lee, "Criteria on energy efficiency and initial cost of HVAC equipment in Korea", Proceedings of the SAREK 2016 winter annual conference, B. H. kang, pp. 217, Seoul, Korea (2016).
8. S. J. Kim, S. W. Yang, and D. J. Kim, "Poly(arylene ether ketone) with pendant pyridinium groups for alkaline fuel cell membranes", *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 12496 (2017).
9. D. J. Kim, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Characterization of a soluble poly(ether ether ketone) anion exchange membrane for fuel cell", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 7649 (2016).
10. K. H. Gopi, S. G. Peera, S. D. Bhat, P. Sridhar, and S. Pitchumani, "Preparation and characterization of quaternary ammonium functionalized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) as anion exchange membrane for alkaline polymer electrolyte fuel cells", *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 2659 (2014).
11. X. Yan, G. He, S. Gu, X. Wu, L. Du, and H. Zhang, "Quaternized poly(ether ether ketone) hydroxide exchange membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **375**, 204 (2011).
12. Q. Zhang, S. Li, and S. Zhang, "A novel guanidinium grafted poly(aryl ether sulfone) for high-performance hydroxide exchange membranes", *Chem. Commun.*, **46**, 7495 (2010).
13. W. G. Jang, S. H. Ye, S. K. Kang, J. T. Kim, and H. S. Hong, "Preparation and characterization of ion-exchange membrane using sPEEK for fuel cell application", *Membr. J.*, **21**, 270 (2011).
14. H. S. Cheon, M. Oh, and S. U. Hong, "Preparation and their characterization of blended polymer electrolyte membranes of polysulfone and sulfonated poly(ether ether ketone)", *Membr. J.*, **13**, 47 (2003).

15. D. H. Lee, S. J. Kim, S. Y. Nam, and H. J. Kim, "Synthesis and ion conducting properties of anion exchange membranes based on PBI copolymers for alkaline fuel cell", *Membr. J.*, **20**, 217 (2010).
16. M. K. Jeong and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of organic solvent-resistant poly-benzimidazole membranes", *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 420 (2017).
17. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes", *J. Membr. Sci.*, **238**, 143 (2004).
18. M. Yoshikawa, T. Yukoshi, K. Sanui, and N. Ogata, "Selective separation of water-ethanol mixture through synthetic polymer membranes having carboxylic acid as a functional group", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **24**, 1585 (1986).
19. C. Stone, T. S. Daynard, L. Q. Hu, C. Mah, and A. E. Steck, "Phosphonic acid functionalized proton exchange membranes for pem fuel cells", *J. New. Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 45 (2000).
20. J. H. Choi and C. M. Park, "Fabrication and electrochemical characterization of ion-selective composite carbon electrode coated with sulfonated poly(ether ether ketone)", *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 247 (2013).
21. R. M. Pacia, S. W. Pyo, and Y. S. Ko, "Synthesis and adsorption characteristics of guanidine-based CO₂ adsorbent", *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 473 (2017).
22. S. Shishatskiy, J. R. Pauls, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, "Quaternary ammonium membrane materials for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **359**, 44 (2010).
23. H. Y. Hwang, H. C. Koh, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties", *Desalination*, **233**, 173 (2008).
24. R. Vinodh, A. Ilakkiya, S. Elamathi, and D. Sangeetha, "A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: Synthesis and characterization", *Mater. Sci. Eng., Part B*, **167**, 43 (2010).
25. H. S. Choi, C. H. Rhyu, S. U. Lee, C. S. Byun, and G. J. Hwang, "Study on anion exchange membrane for the alkaline electrolysis", *Trans. Korea. Hydrog. New. Energy. Soc.*, **22**, 184 (2011).