

자가가교형 P(GMA-g-PPG)-co-POEM) 분리막의 이산화탄소/질소 분리 성능에 대한 PVP의 영향

김 나 운 · 박 병 주 · 박 민 수 · 김 중 학[†]

연세대학교 화공생명공학과
(2018년 4월 17일 접수, 2018년 4월 17일 수정, 2018년 4월 26일 채택)

Effect of PVP on CO₂/N₂ Separation Performance of Self-crosslinkable P(GMA-g-PPG)-co-POEM) Membranes

Na Un Kim, Byeong Ju Park, Min Su Park, and Jong Hak Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu,
Seoul 120-749, Korea

(Received April 17, 2018, Revised April 17, 2018, Accepted April 26, 2018)

요 약: 무분별한 이산화탄소 배출로 인한 지구온난화는 이상기후와 생태계 파괴 등을 초래함으로써 인간의 삶에 심각한 영향을 미치고 있다. 이러한 문제의 근본 원인인 이산화탄소 배출을 저감하는 방법으로 본 연구에서는 자가-가교 성질이 있는 P(GMA-g-PPG)-co-POEM) (SP) 공중합체와 상용 고분자인 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 혼합하여 블렌드 고분자 분리막을 제조하는 방법을 제시하였다. PVP 함량에 따른 분리막의 이산화탄소/질소 투과 특성을 확인하였으며, PVP의 함량이 증가할수록 투과도는 감소하고 선택도는 증가하는 결과를 보였다. 특히 PVP 함량이 30 wt%인 경우, 투과도는 순수 SP 고분자의 CO₂ 투과도인 72.9 GPU에서 12.6 GPU로 감소하였으나, CO₂/N₂ 선택도는 28.1에서 50.4로 약 79% 증가하였다. 이는 SP 공중합체와 PVP 사이의 수소결합으로 인해 고분자 사슬이 더욱 조밀하게 배열되기 때문인 것으로 볼 수 있으며, 이를 FT-IR, TGA, XRD, SEM을 통해 분석하였다. 따라서, 본 연구에서는 SP/PVP 고분자 블렌드 내 PVP의 함량을 조절함으로써 분리막의 투과도 및 선택도를 손쉽게 조절할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Global warming due to indiscriminate carbon dioxide emissions has a profound impact on human life by causing abnormal climate change and ecosystem destruction. As a way to reduce carbon dioxide emissions, in this study, we presented a polymeric membrane prepared by blending a self-crosslinkable P(GMA-g-PPG)-co-POEM (SP) copolymer and commercial polymer polyvinylpyrrolidone (PVP). As the content of PVP increased, it was observed that the gas permeance decreased and CO₂/N₂ selectivity increased. At 30 wt% PVP content, the CO₂ permeance of the membrane decreased from 72.9 GPU of pure SP polymer to 12.6 GPU, while CO₂/N₂ selectivity improved by 79% from 28.1 to 50.4. It results from the hydrogen bonding between the SP copolymer and PVP, leading to more compact structure of the polymer chains, which was confirmed by FT-IR, TGA, XRD and SEM analysis. Therefore, we suggest that the permeance and selectivity of the membranes can be easily adjusted as desired by controlling the PVP content in the SP/PVP polymer blend.

Keywords: self-cross-linkable copolymer, PVP, gas separation, CO₂ capture, blend membrane

1. 서 론

자원과 에너지에 대한 수요가 꾸준히 증가함에 따라 지구온난화는 점차 가속화되어 인간의 삶에 막대한 영

향을 주고 있다. 이에 따라 지구온난화의 주범인 온실 가스의 약 60%를 차지하는 이산화탄소를 분리 및 포집하는 기술이 주목을 받아 왔다[1]. 이산화탄소 분리 기술에는 흡수법, 흡착법, 막분리법 등이 있으며, 지난 수

[†]Corresponding author(e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5858-1747>)

십 년 동안은 연소 후 CO₂ 포집 기술로서 아민 흡수법이 주로 이용되어 왔다[2-5]. 그러나 흡수법은 CO₂를 분리하는 데 상당히 높은 에너지 비용이 들고 과량의 흡수제 사용으로 인한 환경 문제를 수반하기 때문에 이를 대체할 수 있는 공정으로서 막분리법이 최근 활발히 연구되고 있다[6,7].

막분리법은 공정 설계 및 운용이 매우 단순하고 모듈화가 가능하기 때문에 경제적이며 흡수법에 비해 친환경적이라는 장점을 가진다[8,9]. 그러나, 고분자 분리막의 경우에는 기체 투과도와 선택도 사이의 상충(trade-off) 관계로 인한 문제점을 수반하는데, 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 연구가 진행되어 왔다[10,11]. 그 예로, 이산화탄소 친화도가 높은 작용기를 고분자 내에 도입하거나, 이산화탄소와 상호작용 할 수 있는 고분자나 무기물을 물리적으로 혼합하여 막을 제조하는 등의 방법이 주로 연구되었다[12-18].

Polyvinylpyrrolidone (PVP)는 일상 생활에서 널리 사용되는 상용 고분자로 가격이 매우 저렴하며 극성 및 친수성의 특성을 가진다. 따라서 PVP는 물이나 알코올과 같은 극성 용매에 잘 용해되며, 분자 내에 아마이드 카보닐기(amide carbonyl group)를 가지기 때문에 CO₂ 또는 금속 이온 등과 상호작용할 수 있다. PVP는 흔히 한외여과막(ultrafiltration membrane) 제조 시 기공 형성 물질로 사용되거나 올레핀/파라핀 분리막 등의 연구에서 사용되어 왔지만, 낮은 기체 투과도로 인해 CO₂/N₂ 분리에서는 크게 연구가 진행되지 않았다[19-23].

본 연구에서는 이산화탄소 친화적이며 자가-가교 성질을 가지는 P(GMA-g-PPG)-co-POEM (SP) 공중합체를 자유 라디칼 중합법(free-radical polymerization)을 통해 합성하고, 이를 PVP와 다양한 비율로 혼합하여 폴리설폰 지지체 위에 코팅한 복합막(composite membrane)을 제조하였다. 고분자 분리막의 PVP의 함량에 따른 이산화탄소/질소 분리 특성을 살펴보고, 그 결과를 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA), X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD), 주사전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 등을 통해 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

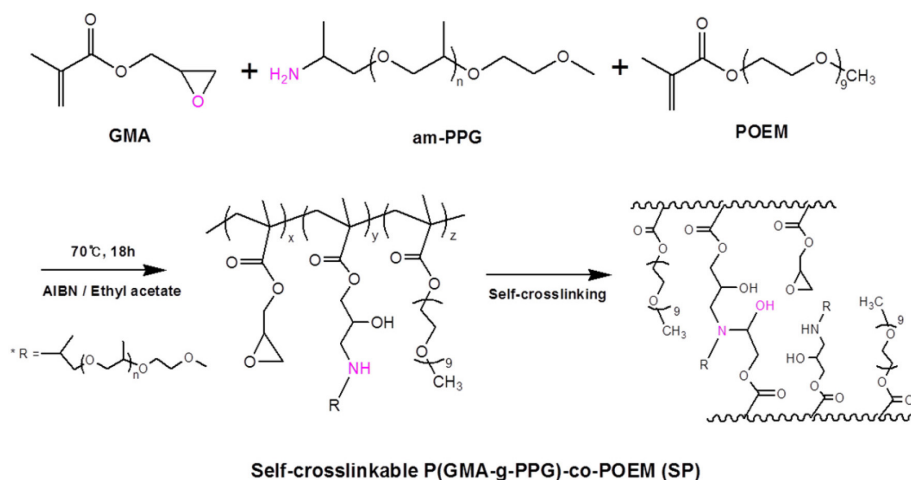
고분자 합성 시 단량체로 사용된 Glycidyl methacrylate (GMA), O-(2-aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl) poly(propylene glycol) (am-PPG, Mn = 600 g mol⁻¹), 그리고 poly(oxyethylene methacrylate)(POEM, Mn = 500 g mol⁻¹)와 첨가제로 사용된 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mn = 40,000 g mol⁻¹)는 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 자유 라디칼 중합 과정에서 개시제로 사용된 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)(AIBN, 98%)는 Acros Organics사에서 구입하였다. Poly(1-(trimethylsilyl-1-propyne))(PTMSP, SSP-070, > 95%)는 Gelest사에서 구입하였으며 복합막의 거터층(gutter layer)으로 사용되었다. 고분자의 합성 용매인 ethyl acetate (HPLC grade)는 J. T. Baker사에서 구매하였으며, 합성된 고분자 및 첨가제의 용매로 사용된 ethyl alcohol (absolute, 99.9%)는 DUKSAN (Korea)에서 구매하였다. 복합막의 지지체로 사용된 폴리설폰(polysulfone)은 도레이케미칼(Korea)에서 제공받았다. 모든 시약 및 재료는 별도의 정제 과정 없이 사용되었다.

2.2. 고분자 제조

1 g의 GMA와 1 g의 POEM, 그리고 4.2 g의 am-PPG를 ethyl acetate에 용해하여 50% 중량비의 고분자 용액을 제조하였다. 준비된 용액에 0.02 g의 AIBN 개시제를 첨가한 후, 마그네틱 교반기를 사용하여 교반하며 70°C의 오일 배스에서 18시간 동안 반응을 진행하였다. 중합반응이 종료된 고분자 용액을 과량의 n-hexane에 강한 교반과 함께 흘려주며 침전하였다. 이와 같은 정제 과정을 세 번 반복하여 남아있는 미반응 단량체가 완전히 제거되도록 하였다. 회수한 고분자는 자가-가교 성질을 가지기 때문에 건조 과정을 거치지 않고 에탄올에 10%의 중량비로 즉시 용해하였다. 합성된 고분자(self-cross-linkable P(GMA-g-PPG)-co-POEM)는 SP로 표기하였다.

2.3. 분리막 제조

첨가제로 사용된 PVP를 10% 중량비로 에탄올에 용해하고, 10% 중량비의 SP 용액과 각각 0 : 10, 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7의 비율로 혼합하였다. PVP 첨가로 인한 영향을 살펴보기 위하여 각 샘플의 표기 방법을 SP/PVP-X (X =



Scheme 1. Synthesis and self-crosslinking reaction of P(GMA-g-PPG)-co-POEM (SP) copolymer.

전체 고분자 대비 PVP의 중량)로 나타내었다. SP/PVP 혼합 용액을 PTMSP가 코팅된 폴리설폰 지지체 위에 RK Control coater (Model 101, Control RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)를 이용하여 코팅하였다. 이때, PTMSP 용액은 1.5%의 중량비로 cyclohexane에 용해하여 사용하였다. 제조된 복합막은 상온에서 하루 동안 건조한 후 고분자 사이 잔존 용매를 완전히 제거하기 위해 50°C의 진공오븐에서 하루 더 건조하였다.

2.4. 기체 투과 실험

제조된 고분자 복합막의 기체 투과 특성을 단일 기체 (N₂, CO₂)에 대해 constant pressure/variable volume 방법으로 측정하였다. Airrane사(Korea)에서 제조한 측정 기기를 사용하였으며, 투과되는 기체의 유량은 bubble flow meter를 사용하여 측정하였다. 투과 실험은 유효 면적인 10.2 cm²인 투과 셀을 사용하여 진행하였고, 모든 샘플은 25°C, 2 bar의 온도 및 압력 조건에서 측정되었다. 투과도의 단위로는 gas permeation unit (GPU) (1 GPU = 10⁻⁶ cm³ (STP)/(s cm² cmHg))를 사용하였으며, 선택도는 두 기체의 투과도의 비로 계산하였다.

2.5. 분석 장비

각 고분자 샘플의 작용기는 FT-IR (Spectrum 100, PerkinElmer, USA)을 이용하여 4000-500 cm⁻¹의 파수 범위에서 측정 및 분석하였다. PVP 첨가에 따른 고분자 혼합물의 열적 안정성은 TGA (Q50, TA Instrument, USA) 분석을 통해 확인하였으며, 20°C min⁻¹의 승온 속도로 air 분위기에서 측정되었다. 고분자 혼합물의

XRD 패턴은 Cu K α radiation ($\lambda = 0.154$ nm)을 사용하는 high-resolution X-ray diffractometer (SmartLab, Rigaku, Japan) 장비로 5°-60°의 2 θ 범위에서 분석하였다. 복합막의 단면 형태는 FE-SEM (JSM-7001F, JEOL Ltd., Japan) 장비를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체 합성 및 상호작용 분석

SP 공중합체의 합성 및 자가-가교 매커니즘을 Scheme 1에 나타내었다. 자유 라디칼 중합반응을 통해 얻어진 SP 공중합체는 하나의 분자 내에 2차 아민기(secondary amine group)와 에폭사이드기(epoxide group)를 동시에 가지며, 에폭사이드-아민 반응에 의해 상온에서 자가-가교하는 특성을 가진다[24]. 또한 SP 분자 내에는 PVP의 C=O 결합과 수소결합을 할 수 있는 O-H기와 N-H기가 존재하기 때문에, Fig. 1에 나타난 도식과 같이 두 고분자가 상호작용함으로써 분리막의 투과 특성에 영향을 줄 것으로 예상하였다.

다양한 PVP 함량의 SP/PVP 고분자 블렌드를 FT-IR을 통해 분석하였다(Fig. 2). SP의 스펙트럼에서 1630 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 C=C 이중 결합에 의한 밴드가 관측되지 않은 것으로 보아 고분자 합성 및 침전 과정이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 1094 cm⁻¹에서 나타나는 강한 흡수 밴드는 SP에 존재하는 C-O-C 신축에 의한 것으로, 이러한 ether 작용기는 CO₂ 분자와의 루이스 산-염기 상호작용을 통해 고분자 내 CO₂의 용해도를 높이는 데 기여한다[25-27]. PVP의 경우,

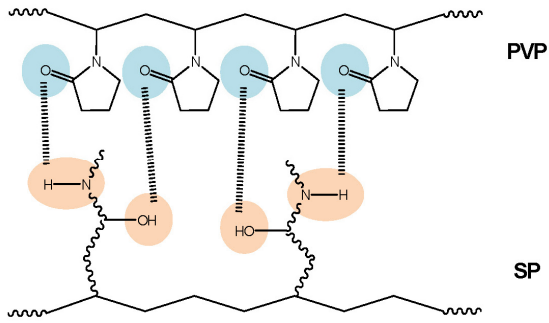


Fig. 1. Hydrogen bonding between SP copolymer and PVP.

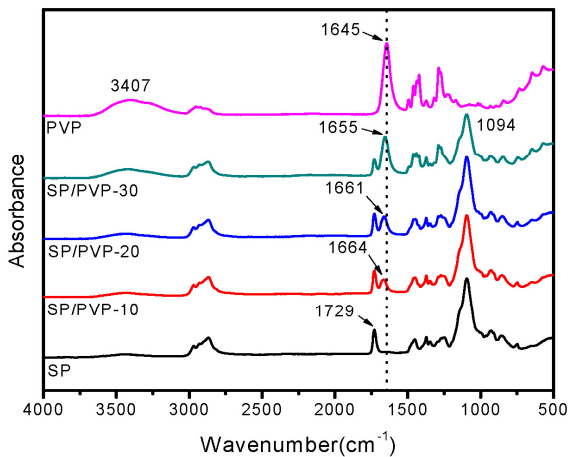


Fig. 2. FT-IR spectra of SP copolymer and SP/PVP polymer blends with different PVP contents.

3047 cm^{-1} 에서 나타나는 넓은 밴드는 O-H 신축에 의한 것이며 1645 cm^{-1} 에서 관측되는 강한 흡수 피크는 C=O 결합의 신축 진동에 의해 발생한다[28]. SP에 PVP를 도입함에 따라 이 피크는 더 높은 파수(wavenumber)로 이동하는 양상을 보이는데 이는 SP에 존재하는 O-H 또는 N-H 작용기와 PVP의 C=O 작용기 사이에 수소결합이 형성된 것으로 해석할 수 있다. 이러한 수소결합은 두 고분자의 혼화성(miscibility)을 증가시키고 고분자 사슬 간의 거리에 영향을 미침으로써 기체 분리 성능을 좌우한다[29].

3.2. 열적 특성 및 구조 분석

SP/PVP 분리막의 열적 안정성을 TGA 분석을 통해 확인하였다(Fig. 3) 순수 SP 공중합체와 SP/PVP 고분자 블렌드의 경우, 300°C 이전에 약 5%의 무게 손실을 보였으며, 이는 고분자 내에 남아있던 수분 또는 용매의 증발로 인한 것으로 보인다. 300°C부터 가시적으로

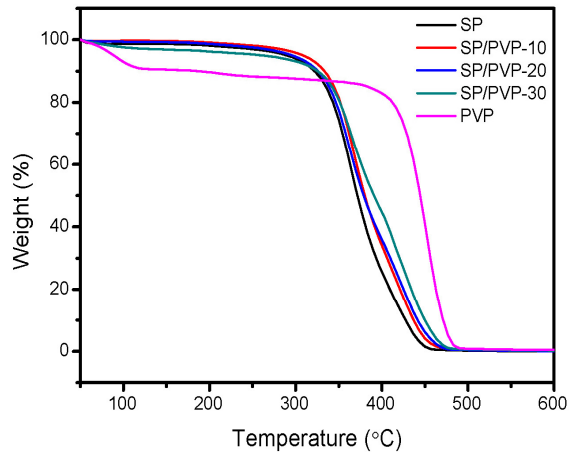


Fig. 3. TGA curves of SP/PVP polymer blends with different PVP contents.

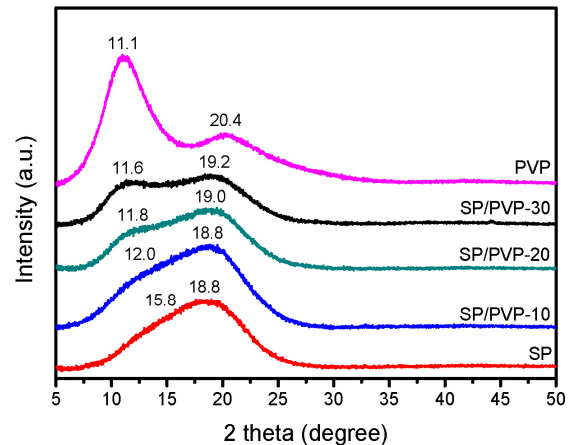


Fig. 4. XRD patterns of SP/PVP polymer blends with different PVP contents.

열분해 되기 시작하며 비율에 따라 450-500°C 사이에서 완전히 분해되었다. PVP의 경우에는 100°C 부근에서 약 13% 정도의 수분 증발에 의한 초기 무게 손실을 보였다. 또한 400°C에서부터는 열분해에 의한 급격한 무게 손실을 보였는데 이는 문헌 값과 일치한다[30,31]. SP/PVP 고분자 블렌드 내의 PVP의 함량이 증가함에 따라 350-450°C의 고온에서 열적 안정성이 다소 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 고온에서의 열적 안정성 증가는 두 고분자 사이의 수소결합에 의한 강한 상호작용에 기인한 것으로 보인다.

XRD를 통해 SP/PVP 고분자 블렌드의 구조를 분석하였다(Fig. 4). Bragg의 원리에 의해 XRD의 피크의 위치로부터 고분자 사슬 간 평균 거리를 의미하는

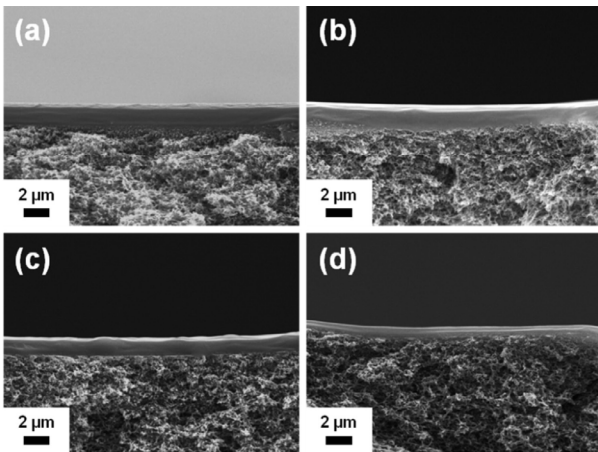


Fig. 5. Cross-sectional SEM images of SP/PVP composite membranes: (a) SP, (b) SP/PVP-10, (c) SP/PVP-20, and (d) SP/PVP-30.

d-spacing을 계산할 수 있다. 면간거리(d-spacing)는 기체 분자가 고분자 사슬 사이를 통과해 확산될 수 있는 공간의 크기를 의미하기 때문에 고분자 분리막의 기체 분리 특성과 밀접한 관련이 있다. SP의 XRD 패턴을 보면 두 개의 넓은 무정형 피크가 나타나는데, 각의 피크에 해당하는 d-spacing 값을 계산하면 5.6 Å ($2\theta = 15.8$)와 4.7 Å ($2\theta = 18.8$)이다. 이때, 큰 값은 자가-가교에 의해 형성된 고분자 사슬 네트워크 간의 거리를 의미하며, 작은 값은 곁사슬(side chain) 간의 거리를 의미하는 것으로 해석할 수 있다[24]. PVP 또한 두 개의 뚜렷한 비결정성 밴드를 관찰할 수 있는데, 이러한 패턴은 주로 펜던트 그룹(pendant group)을 가진 고분자에서 나타난다[32,33]. Windle 그룹이 제안한 super-chain 모델에 의하면 $2\theta = 11.1$ 에서 나타나는 피크의 경우 PVP의 긴 폴리에틸렌(-CH₂-CH₂-) 주사슬 사이의 거리를 의미하며, $2\theta = 20.4$ 에서 나타나는 피크는 vinylpyrrolidone pendant group 사이의 거리에 기인한다[34]. PVP의 함량이 증가함에 따라 주사슬 사이 거리는 5.6 Å에서 7.6 Å으로 크게 증가하는 반면, 곁사슬 간의 거리는 4.7 Å에서 4.6 Å으로 점차 감소한다. 이는 PVP의 도입으로 인해 자가-가교 반응이 방해받지 않아 주사슬 간의 거리는 다소 증가하지만, 앞에서 FT-IR 분석을 통해 확인한 SP와 PVP 사이의 수소결합에 의해 곁사슬 간에 더욱 치밀한 구조가 형성되는 것으로 해석할 수 있다. 이는 PVP 도입에 의해 고분자 사슬이 보다 조밀한 구조를 가지게 되었음을 시사하며, 다음에 설명할 분리막의 투과도 감소 및 선택도 증가를 설명할 수 있다.

3.3. 분리막 제조 및 기체 분리 특성 평가

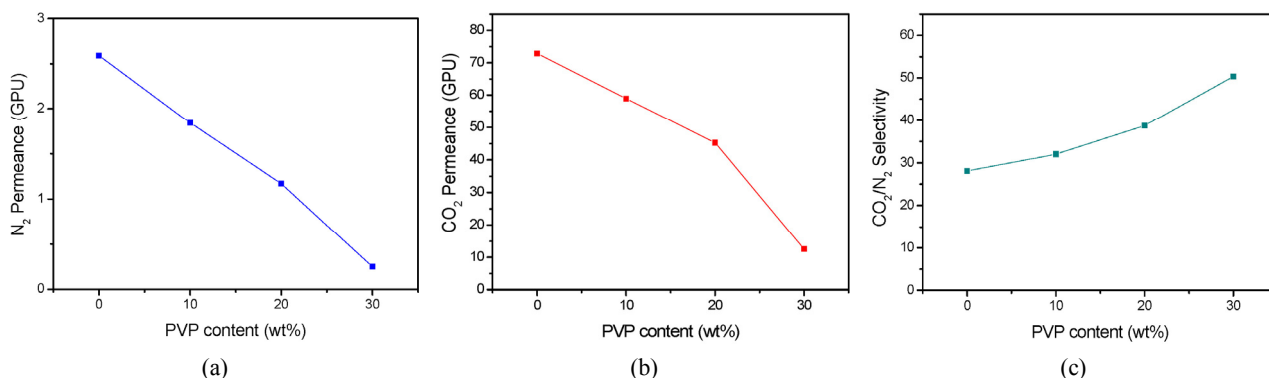
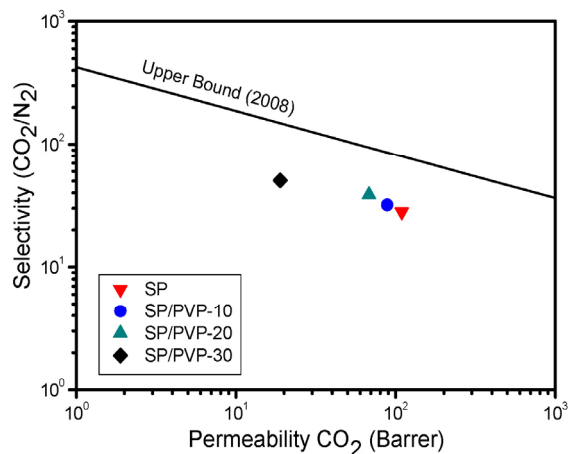
서로 다른 비율로 혼합한 SP/PVP 고분자 블렌드 용액을 PTMSP가 코팅된 폴리설폰 다공성 지지체 상에 RK 코터 기기를 사용하여 코팅하였다. PTMSP는 매우 높은 투과도를 보이는 고분자로서 복합막 제조 시에 코팅 용액이 다공성 지지체의 내부로 침투하는 것을 방지하는 거터층(gutter layer)으로 널리 사용되고 있다. 본 연구에서 PTMSP는 1.5 wt% 농도의 희박한 용액을 사용하여 코팅하였으므로 분리막의 투과도에 거의 영향을 미치지 않는다.

SEM을 통해 SP/PVP 복합막의 단면을 분석하였다(Fig. 5). SP/PVP 분리막은 1.1~1.5 μm 두께의 선택층을 나타내었으며, PVP 함량이 증가할수록 두께가 다소 감소하는 경향을 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 SP/PVP 선택층은 PTMSP가 코팅된 폴리설폰 다공성 지지체 상에 결함(defect) 없이 접착되어 있는 것을 확인하였다.

PVP 함량에 따른 SP/PVP 분리막의 CO₂/N₂ 기체 분리 특성을 Table 1과 Fig. 6에 나타내었다. 각 단일 기체의 투과 성능은 상온(25°C)에서 2 bar의 압력을 일정하게 유지하며 측정되었다. 순수 SP 분리막의 경우 72.9 GPU의 CO₂ 투과도와 28.1의 CO₂/N₂ 선택도를 보였으며, 거터층과 선택층의 두께 증가에 의해 선행 연구[24]보다 다소 높은 선택도를 나타낸 것으로 보인다. 같은 조건의 순수 PVP 분리막은 기체 투과도가 0.1 GPU 이하로 매우 낮아 정확한 기체 분리 성능을 얻을 수 없었다. SP/PVP 분리막의 CO₂ 투과량은 고분자 블렌드 내 PVP의 함량이 증가함에 따라 72.9 GPU에서 12.6 GPU로 점차 감소하였으며, N₂ 투과량 또한 2.59 GPU에서 0.25 GPU로 감소하였다. 반면, 두 기체 투과도의 비인 CO₂/N₂ 선택도는 PVP 함량이 높아질수록 28.1에서 50.4로 두 배 가까이 증가하여 Trade-off 경향을 나타내었다. 앞서 XRD 분석을 통해서 PVP 증가에 따라 고분자 사슬이 더욱 촘촘하게 배열되는 것을 확인하였는데, 이는 기체 분자가 통과할 수 있는 자유 부피(free volume)가 감소한 것을 의미한다. 따라서, 분자 크기(kinematic diameter)가 더 큰 N₂의 투과량이 더욱 큰 비율로 감소하게 되어 CO₂/N₂ 선택도의 증가를 야기한 것으로 해석할 수 있다[35]. 또한 PVP의 경우에도 SP의 ether기와 같이 CO₂에 친화적인 아마이드 카보닐기(amide carbonyl group)를 가지기 때문에 고분자 내 CO₂ 용해도 감소에 의한 선택도의 손실을 크게 나

Table 1. Pure Gas Separation Performance of SP/PVP Composite Membranes

	SP	SP/PVP-10	SP/PVP-20	SP/PVP-30	PVP
CO ₂ permeance (GPU)	72.9	58.9	45.3	12.6	not measurable
N ₂ permeance (GPU)	2.59	1.84	1.17	0.25	not measurable
Selectivity (CO ₂ /N ₂)	28.1	32.0	38.7	50.4	-

**Fig. 6.** (a) N₂ permeance, (b) CO₂ permeance and (c) CO₂/N₂ selectivity of SP/PVP composite membranes with various PVP contents.**Fig. 7.** Plot of CO₂ permeability vs. CO₂/N₂ selectivity of SP/PVP membranes.

타내지 않은 것으로 예상할 수 있다[19].

Fig. 7에 SP/PVP 분리막의 선택도 및 투과도를 Robeson upper bound (2008)와 함께 나타내었다[11]. 본 연구에서 제시한 SP/PVP 분리막은 upper bound에 비교적 근접한 CO₂/N₂ 분리 성능을 나타내었으며, PVP의 함량이 증가함에 따라 upper bound line과 일정한 간격을 유지하며 이동하는 경향을 보였다. 이 고분자에 투과도가 높은 다공성 무기물 filler를 도입하여 혼합매

질분리막(mixed-matrix membrane)을 제조할 경우 upper bound를 뛰어넘는 높은 분리 성능을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO₂ 친화적인 SP 공중합체에 상용 고분자인 PVP를 혼합하여 SP/PVP 복합막을 제조하고 PVP 함량에 따른 CO₂/N₂ 분리 특성을 분석하였다. SP 공중합체는 자유 라디칼 중합 반응을 통해 경제적이고 손쉽게 제조가 가능하며, 상온에서 에폭사이드-아민 반응을 통해 자가-가교하는 특성을 가진다. FT-IR 분석을 통해 SP의 O-H기 또는 N-H기와 PVP의 C=O기 사이에 수소결합이 존재하는 것을 확인하였으며, 이러한 수소결합에 의해 고분자 사슬이 더욱 조밀한 구조를 가지게 됨을 TGA, XRD, SEM 등의 분석을 통해 확인하였다. 고분자 구조의 변화는 SP/PVP 분리막 내의 기체 확산도에 크게 영향을 주어 PVP 함량이 증가함에 따라 기체 투과도는 점차 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 보였다. PVP 함량이 30 wt%인 경우, CO₂ 투과도는 순수 SP 고분자의 CO₂ 투과도인 72.9 GPU에서 12.6 GPU로 감소하였으나, CO₂/N₂ 선택도는 28.1에서 50.4로 증가하는 것을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서는

SP/PVP 고분자 블렌드 내의 PVP 함량을 조절함으로써 분리막의 투과도 및 선택도를 손쉽게 조절할 수 있다는 결론을 도출하였다. 또한, SP 고분자의 경우 우수한 필름 형성 능력을 보이기 때문에, SP/PVP 복합막의 선택층 두께를 더욱 얇게 조절할 경우 높은 선택도를 유지하면서 더욱 향상된 투과도를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

감 사

본 연구는 과학기술정보통신부 기초연구실지원사업과 기후변화대응기술개발사업 및 이공학 개인기초연구 지원사업으로부터 지원받아 수행되었음(과제번호 : NRF-2017R1A4A1014569, NRF-2017M1A2A2043448, NRF-2017R1D1A1B06028030).

Reference

1. N. MacDowell, N. Florin, A. Buchard, J. Hallett, A. Galindo, G. Jackson, C. S. Adjiman, C. K. Williams, N. Shah, and P. Fennell, "An overview of CO₂ capture technologies", *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1645 (2010).
2. M. Oschatz and M. Antonietti, "A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents", *Energy Environ. Sci.*, **11**, 57 (2018).
3. D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture: Prospects for new materials", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058 (2010).
4. M. Binns, S.-Y. Oh, D.-H. Kwak, and J.-K. Kim, "Analysis of hybrid membrane and chemical absorption systems for CO₂ capture", *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 383 (2015).
5. C. Song, Q. Liu, N. Ji, S. Deng, J. Zhao, Y. Li, Y. Song, and H. Li, "Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes-A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **82**, 215 (2018).
6. C. E. Powell and G. G. Qiao, "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases", *J. Membr. Sci.*, **279**, 1 (2006).
7. P. Luis and B. Bruggen, "The role of membranes in post-combustion CO₂ capture", *Greenh. Gases*, **3**, 318 (2013).
8. K. W. Ki and S. W. Kang, "1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/Al₂O₃ composite membrane for CO₂ separation", *Membr. J.*, **27**, 226 (2017).
9. M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A. A. Alomair, A. Pérez, and M. S. Rana, "Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review", *Sep. Purif. Technol.*, **188**, 431 (2017).
10. L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
11. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
12. S. Zulfiqar, M. I. Sarwar, and D. Mecerreyes, "Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges", *Polym. Chem.*, **6**, 6435 (2015).
13. S. S. Swain, L. Unnikrishnan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Effect of nanofillers on selectivity of high performance mixed matrix membranes for separating gas mixtures", *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2119 (2017).
14. P. Guan, J. Luo, W. Li, and Z. Si, "Enhancement of gas permeability for CH₄/N₂ separation membranes by blending SBS to Pebax polymers", *Macromol. Res.*, **25**, 1007 (2017).
15. Y. Choi and S. W. Kang, "Effect of 4-hydroxybenzoic acid on CO₂ separation performance of poly(ethylene oxide) membrane", *Macromol. Res.*, **24**, 1111 (2016).
16. C. H. Park, J. P. Jung, J. H. Lee, and J. H. Kim, "Enhancement of CO₂ permeance by incorporating CaCO₃ in Mixed Matrix Membranes", *Membr. J.*, **28**, 55 (2018).
17. X. Zhu, C. Tian, C. L. Do-Thanh, and S. Dai, "Two-dimensional materials as prospective scaffolds for mixed-matrix membrane-based CO₂ separation", *ChemSusChem*, **10**, 3304 (2017).

18. G. Guerrero, M.-B. Hägg, G. Kignelman, C. Simon, T. Peters, N. Rival, and C. Denonville, "Investigation of amino and amidino functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS®) nanoparticles in PVA-based hybrid membranes for CO₂/N₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **544**, 161 (2017).
19. S. H. Yeon, S. H. Ahn, J. H. Kim, K. B. Lee, Y. Jeong, and S. U. Hong, "Synthesis and gas permeation properties of poly(vinyl chloride)-graft-poly(vinyl pyrrolidone) membranes", *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 516 (2012).
20. J. H. Kim, B. R. Min, J. Won, and Y. S. Kang, "Complexation mechanism of olefin with silver ions dissolved in a polymer matrix and its effect on facilitated olefin transport", *Chem.-Eur. J.*, **8**, 650 (2002).
21. S. W. Kang, J. Hong, J. H. Park, S. H. Mun, J. H. Kim, J. Cho, K. Char, and Y. S. Kang, "Nanocomposite membranes containing positively polarized gold nanoparticles for facilitated olefin transport", *J. Membr. Sci.*, **321**, 90 (2008).
22. S. Jeong and S. W. Kang, "Effect of Ag₂O nanoparticles on long-term stable polymer/AgBF₄/Al(NO₃)₃ complex membranes for olefin/paraffin separation", *Chem. Eng. J.*, **327**, 500 (2017).
23. H. Basri, A. F. Ismail, and M. Aziz, "Polyethersulfone (PES)-silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity", *Desalination*, **273**, 72 (2011).
24. N. U. Kim, B. J. Park, Y. Choi, K. B. Lee, and J. H. Kim, "High-performance self-cross-linked PGP-POEM comb copolymer membranes for CO₂ capture", *Macromolecules*, **50**, 8938 (2017).
25. C. H. Park, J. H. Lee, J. P. Jung, B. Jung, and J. H. Kim, "A highly selective PEGBEM-g-POEM comb copolymer membrane for CO₂/N₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **492**, 452 (2015).
26. J. H. Lee, C. H. Park, J. P. Jung, J.-H. Kim, and J. H. Kim, "Dual-phase all-polymeric membranes with graft copolymer filler for CO₂ capture", *Chem. Eng. J.*, **334**, 939 (2018).
27. S. Luo, K. A. Stevens, J. S. Park, J. D. Moon, Q. Liu, B. D. Freeman, and R. Guo, "Highly CO₂-selective gas separation membranes based on segmented copolymers of poly(Ethylene oxide) reinforced with pentyptcene-containing polyimide hard segments", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 2306 (2016).
28. N. Şahiner, N. Pekel, and O. Güven, "Radiation synthesis, characterization and amidoximation of N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks", *React. Funct. Polym.*, **39**, 139 (1999).
29. H. Wu, X. Fang, X. Zhang, Z. Jiang, B. Li, and X. Ma, "Cellulose acetate-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures", *Sep. Purif. Technol.*, **64**, 183 (2008).
30. W. N. W. Salleh and A. F. Ismail, "Carbon hollow fiber membranes derived from PEI/PVP for gas separation", *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 541 (2011).
31. A. A. Baqer, K. A. Matori, N. M. Al-Hada, A. H. Shaari, E. Saion, and J. L. Y. Chyi, "Effect of polyvinylpyrrolidone on cerium oxide nanoparticle characteristics prepared by a facile heat treatment technique", *Results Phys.*, **7**, 611 (2017).
32. J. P. Jung, C. H. Park, J. H. Lee, Y.-S. Bae, and J. H. Kim, "Room-temperature, one-pot process for CO₂ capture membranes based on PEMA-g-PPG graft copolymer", *Chem. Eng. J.*, **313**, 1615 (2017).
33. S. Choi, J. H. Kim, and Y. S. Kang, "Wide-angle X-ray scattering studies on the structural properties of polymer electrolytes containing silver ions", *Macromolecules*, **34**, 9087 (2001).
34. G. R. Mitchell and A. H. Windle, "Structure of polystyrene glasses", *Polymer*, **25**, 906 (1984).
35. B. D. Freeman, "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes", *Macromolecules*, **32**, 375 (1999).