

전기방사법의 제조 조건에 따른 폴리케톤 마이크로/나노섬유 분리막 제조 및 우수 분리 적용

후 건^{*,**,***} · 윤재한^{*,**} · 박찬주^{*} · 최진원^{*} · 전성일^{****} · 이창현^{**} · 변홍식^{*,†}

*계명대학교 화학공학과, **단국대학교 에너지공학과,

쓰보직업대학 재료화학공학과, *주식회사 멤브레어

(2021년 11월 15일 접수, 2021년 12월 8일 수정, 2021년 12월 8일 채택)

Preparation of Polyketone Micro/nanofiber Membrane based on Electrospinning Condition and Its Application in Oil-Water Separation

Jian Hou^{*,**,***}, Jaehan Yun^{*,**}, Chanju Park^{*}, Jinwon Choi^{*}, Sungil Jeon^{****}, Chang Hyun Lee^{**}, and Hongsik Byun^{*,†}

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

**Department of Energy Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea

***School of Material and Chemical Engineering, Zibo Vocational Institute, Zibo 255314, China

****Membrane Co. Ltd., Daegu 42705, Korea

(Received November 15, 2021, Revised December 8, 2021, Accepted December 8, 2021)

요약: 본 연구에서는 polyketone (PK)을 이용하여 전기방사 조건에 따른 섬유 형상의 특성 변화와 우수분리 가능성을 확인해 보았다. 고습과 저습 조건에서는 마이크로 직경의 섬유가 형성되었으며, 특히 고습에서는 섬유의 표면이 거칠게 변한 것이 확인되었다. 섬유 직경을 micro에서 nano로 변경하기 위하여 방사용액에 염을 추가하였으며, 그 결과 섬유 직경이 약 90% 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 제조된 rPK-LNC와 PK-H로 우수분리 특성을 확인하기 위해 oil/water 에멀션으로 중력 조건에서 우수분리를 진행하였으며 total organic carbon (TOC)와 탁도를 측정하여 특성을 분석하였다. 제거율 확인결과 탁도가 TOC와 동일한 경향성을 나타내는 것이 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 고분자의 방사조건과 염의 유무에 따른 분리막의 섬유 형상과 물리적 특성변화와 이를 이용한 우수분리 특성에 대해 연구하였다.

Abstract: In this study, a novel material polyketone (PK) was chosen and PK micro/nano fiber membranes were fabricated via electrospinning method under various conditions. After that, the potential application in oil-water separation was thoroughly investigated. The surface of microfiber membrane formed under high humidity especially became much rougher than that formed under low humidity. When salt was added to the spinning solution, the diameter of fibers was reduced up to 90% and the nanofiber membranes could be formed. The oil/water emulsions were prepared and separated under gravity condition using the manufactured rPK-LNC and PK-H membranes. The separation characteristics was evaluated by measuring total organic carbon (TOC) and turbidity. Meanwhile, the changes in the physical properties of fiber membranes under various conditions and with or without salt, as well as the changes in oil water separation characteristics were also studied.

Keywords: polyketone, electrospinning, micro/nano fiber membrane, oil-water separation

1. 서론

해상(海上)을 통한 물류 운송량이 증가하면서 선박

사고로 인한 해양 기름유출 사고(테안, 모리셔스, 스리랑카 등)가 증가하고 있으며, 석유, 식품, 섬유, 철강 산업 등 산업분야에서 배출되는 함유폐수(含油廢水, oily wastewater)로 인해 생태계에 위협이 되고 있다[1,2].

[†]Corresponding author(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0001-8955-8075>)

함유페수는 섞이지 않은 기름/물 혼합물(immiscible oil/water mixture), 에멀션 상태의 기름/물 혼합물(emulsified oil/water mixture), 계면활성제로 안정화된 에멀션(surfactant-stabilized emulsions)으로 3가지로 구분된다[3-5]. 이러한 함유페수는 부유(flotation), 응집(coagulation), 생물학적 처리(biological treatment), 막 분리(membrane separation) 등으로 정수처리를 하고 있으며, 그 중 분리막을 이용한 처리는 다른 방법보다 우수한 분리효율, 적은 에너지 소모, 낮은 운영비용 등의 장점으로 향후 기대되는 기술이다. 대중적으로 사용되는 제거기술은 부유, 응집, 생물학적 처리 외 원심분리(centrifugation), 초음파 분리(ultrasonic separation), 증류(distillation) 등의 방법도 있으나 에너지 소모가 크고 2차 오염을 유발할 수 있으며, 물과 기름이 혼합된 상태가 아니거나 물 또는 기름 입자가 20~50 μm 인 상태의 분리에 한정적이다[6-9]. 유수 분리(oil/water separation)에 사용되는 분리막(membrane)은 기름 흡수 및 발수성(water-repellent)을 가지므로 기름 성분에 대한 오염(fouling)으로 인한 투과도(flux)가 감소하게 된다[10,11]. 오염을 제거하기 위해 화학적 처리방법을 이용하고 있으나 분리막의 수명과 재활용성 감소로 작동 비용이 증가하는 것을 해결하기 위한 방법으로 습윤성(special wettability)이 뛰어난 분리막이 연구되고 있다[12-15].

폴리케톤(polyketone)의 단량체는 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ 이며 반결정성 플라스틱으로 높은 내화학적 및 기체 차단성, 내화학적, 내마모성, 난연성, 무해성 등의 특성을 가진다. 이러한 특성으로 인해 자동차 연료 시스템, 전자 제품, 기어, 섬유, 필름 등 여러 분야에 적용되고 있다[16-18]. 폴리케톤의 우수한 내화학적성은 유기 용제 저항성 막(organic solvent-resistant membrane)이나 유수 분리막(oil-water separation membrane)에 적합하다는 논문과 연구결과가 발표되고 있다[19]. 폴리케톤 분리막은 비용매유도 상분리(NIPS; non-solvent induced phase separation) 방식으로 제조되나, NIPS는 비대칭(asymmetric) 구조로 이루어져 있어 오염수의 침투성이 낮아 분리의 효율이 낮은 단점이 있다[20,21]. 이러한 문제를 개선하기 위해 열유도 상분리(TIPS; thermally induced phase separation)나 전기방사법(electrospinning)을 활용한 연구가 진행되고 있다[12,22,23].

전기방사법(electrospinning method)은 나노섬유(nanofiber)를 제조하는 방법 중 대표적이며 액상으로 용해된 고분자에 고압의 전기를 인가하여 바늘(tip)과 수집기

(collector)사이의 전압차를 이용해 섬유를 제조하는 방법이다. 인가전압, 바늘 사이즈(tip size), 바늘과 수집기 사이의 거리(TCD; Tip to Collector Distance), 용액의 점도 등을 변화시켜 섬유의 직경 또는 형상을 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 나노섬유로 구성된 분리막은 우수한 표면적과 기공도를 가지고 있어 다양한 분야에 적용할 수 있다[24-27]. 하지만 폴리케톤의 경우 우수한 내화학적성으로 인해 용매의 선택폭이 좁아 나노섬유 제조에 대한 연구가 제한적이다.

따라서, 본 연구에서는 내화학적성이 우수한 폴리케톤을 전기방사 조건에 따른 섬유형상을 확인하고 마이크로섬유와 나노섬유로 구성된 각각의 분리막을 제조하고 특성분석을 진행하였다. 또한 다양한 오일 또는 유기물을 이용한 유수 에멀션 분리 실험을 통해 유수 에멀션 분리막으로 활용 가능성을 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

방사용액은 기질 고분자로 폴리케톤(PK, $M_w = 180,000 \text{ g/mol}$, Hyosung corporation)을 사용하였고, 용매로 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP, Daejung Chemical & Metals Co., Ltd.)과 methanol (Daejung Chemical & Metals Co., Ltd.)을 사용하였다. 첨가제로 sodium chloride (NaCl, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), 분리막 환원제 sodium borohydride (NaBH_4 , Daejung Chemical & Metals Co., Ltd.)를 사용하였다. 환원 후 분리막 세척은 n-Hexane (Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)과 acetone (Deajung Chemical & Metals Co., Ltd.)을 사용하였다. 유수 에멀션의 기름 성분으로 toluene (Junsei Chemical Co., Ltd.), soybean oil (Deajung Chemical & Metals Co., Ltd.)을 사용하였으며, 계면활성제로 sodium dodecyl sulfate (SDS), TWEEN-80, SPAN-80을 sigma-aldrich 제품을 사용하였다. 증류수(Deionized water, D. I. water)는 초순수 제조장치(Human Power I+, Human Science)를 이용하여 제조하였으며, 모든 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 폴리케톤 분리막 제조

마이크로 섬유 분리막(PK-L, PK-H)은 폴리케톤 비드(beads) 0.88 g (8 wt%)을 HFIP 10.12 g (92 wt%)에 용해시켰으며, 나노섬유 분리막(PK-LNC, rPK-LNC)은

Table 1. Electrospinning Conditions of PK Membrane (TCD: Tip to Collector Distance)

| Samples | Voltage (kV) | Flow rate (mL/h) | TCD (cm) | Time (hr) | Humidity (%) | Tip size (Gauge) |
|---------|--------------|------------------|----------|-----------|--------------|------------------|
| PK-L | 6 | 0.8 | 15 | 6 | 30 | 26 |
| PK-H | 6 | 0.8 | 15 | 6 | 70 | 26 |
| PK-LNC | 15 | 0.8 | 15 | 6 | 30 | 30 |

폴리케톤 0.531 g (5.9 wt%)을 HFIP 혼합용액[94.1 wt%; HFIP 7.614 g (89.7 wt%), methanol 0.846 g (10.2 wt%), sodium chloride 0.009 g (0.1 wt%)]에 넣고 180 rpm으로 12시간 이상 교반하여 완전히 용해시켰다. 용해된 용액은 5 mL 주사기에 넣고 기포를 제거하기 위해 수직으로 세워 최소 30분 방치하였다. 실린지 펌프 (KDS100, KD Scientific Inc.)를 이용하여 0.8 mL/h로 방사속도를 조절하였으며, tip에 고전압발생기(DC high voltage generator, CPS-60K02VIT, CHUNGPA EMT Co., Ltd.)를 연결하여 인가전압을 조절하였다. Table 1에 각 시료에 따른 최적 방사조건을 나타내었다. 방사 후 잔여 용매를 제거하기 위해 40°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조를 마친 분리막은 Table 2의 조건으로 프레스(heating press, DHP-2, Dad Heung Science, South Korea)를 이용한 후처리를 통해 8 layers로 제조한 후 특성 평가를 진행하였다. 그리고 0.5 wt% NaBH₄ 수용액을 진공펌프 0.3 bar에서 30초간 PK-LNC에 투과시켜 환원된 분리막을 rPK-LNC이라 명명하였다. 환원이 완료된 rPK-LNC는 D. I. water, acetone 그리고 n-hexane 순서로 세척 후 상온에서 12시간 이상 완전건조 하였다[28].

2.3. 분리막 특성분석

폴리케톤 분리막의 기공 특성은 capillary porometer (Porolux 1000, IB-FT GmbH)에 직경 2.5 cm으로 절단된 원형 시료를 porewick (16.0 dynes/cm) 용액에 30분간 함침 후 질소가스(99.99%)를 이용하여 wet down/dry down 방식으로 분석하여 평균 기공 크기(average pore size)를 측정하였다. 기공도(porosity)는 시료를 40 mm × 40 mm 크기로 준비하고 건조 상태의 무게와 digital thickness gauge (ABS Digimatic Thickness Gauge, Mitutoyo Corp.)로 두께를 측정하여 부피를 계산하였다. 그 후, 시료를 n-butanol에 1시간 동안 함침 후 꺼내어 수직으로 세운 유리판에 시료의 양 면을 각각 30초간 붙여 n-butanol을 흘려보낸 후 젖은 상태의 무게를

Table 2. Treatment Conditions of PK Membranes

| Samples | Pressure (psi) | Temperature (°C) | Duration (s) |
|---------|----------------|------------------|--------------|
| PK-L | 6,000 | 25 | 5 |
| PK-H | 6,000 | 25 | 5 |
| PK-LNC | 10,000 | 40 | 5 |

측정하여 식 (1)로 porosity를 계산하였다.

$$Porosity(\%) = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{(\rho \times V_{dry})} \times 100 \quad (1)$$

W_{wet} = 젖은 상태의 샘플 무게(g)

W_{dry} = 건조된 상태의 샘플 무게(g)

ρ = n-butanol의 밀도(g/cm³)

V_{dry} = 건조된 상태의 샘플 부피(cm³)

기계적특성은 20 mm × 80 mm 크기로 준비한 시료를 만능인장시험기(Tensometer 2020, Myungji tech)의 클램프에 상·하단 각각 10 mm 샘플을 고정시키고, 절단도(cut off level) 100%, 측정 속도 500 mm/min 조건에서 인장강도 및 연신율을 측정하였다.

2.4. 유수 에멀션 분리성능 측정

유수 에멀션 분리성능을 확인하기 위해 2 종류의 oil-in-water 에멀션과 1 종류의 water-in-oil 에멀션을 제조하여 사용하였다. 최적화된 유수 에멀션의 조성비를 확보하기 위하여 계면활성제의 함량 및 시간에 따른 분산안정성을 조사하였다[20,29,30]. 준비한 용액을 1,000 rpm에서 12시간 동안 교반하여 에멀션을 제조하고 12시간 뒤 관찰하여 분산안정성을 확인하였으며 최적화된 유수 에멀션의 비율을 Table 3에 나타내었다.

분리막의 유수분리 실험은 소수성인 PK-H와 친수성인 rPK-LNC를 이용하여 dead-end mode로 진행하였다 (Fig. 1). 11.34 cm²의 유효 면적을 가지는 분리막을 수

Table 3. Preparation of Oil-in-Water & Water-in-Oil Emulsion

| Emulsion name | Oil | D. I. water | Surfactant |
|----------------------|------------------|-------------|------------------|
| Toluene-in-water | Toluene / 5 mL | 495 mL | TWEEN-80 / 0.1 g |
| Soybean oil-in-water | Soybean / 5 mL | 495 mL | SDS / 0.5 mg |
| Water-in-toluene | Toluene / 228 mL | 2 g | SPAN-80 / 0.6 g |

직으로 세운 두 개의 유리관 사이에 위치하고 테플론 테이프를 이용하여 밀봉하였다. 그 후, D. I. water 또는 준비한 에멀션을 위쪽 유리관에 부어 용액의 높이가 10 cm(약 0.01 bar)가 유지되도록 하였다. 모든 분리 실험은 상온에서 진행하였으며 인공적인 가압을 하지 않고 오직 중력(수압)에서 총 10분간 분리를 진행하였다.

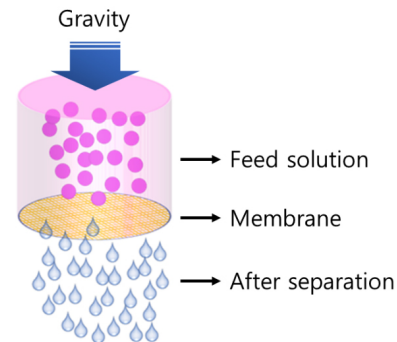
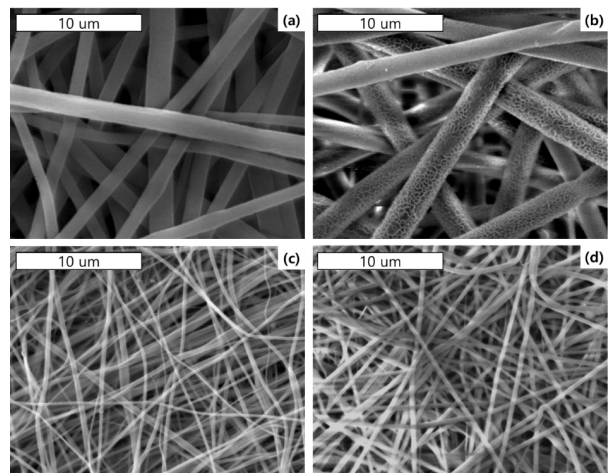
분리 전과 후의 에멀션의 오일 함량은 총 유기탄소 분석기(TOC; total organic carbon analyzer, TOC-L, Shimadzu)를 이용하여 측정하였으며, 총 탄소(TC; total carbon)에서 무기탄소(IC; inorganic carbon)를 제외한 총 유기탄소를 구하였다. 또한 제거 특성을 보충하기 위해 탁도계(HI83414, HANNA instrument)를 이용하여 분리 전과 후 용액의 탁도(turbidity)를 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 구조 및 표면 분석

SEM 이미지를 통해 전기방사법으로 제조한 폴리케톤 마이크로 및 나노섬유 분리막의 표면 및 섬유 직경을 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 낮은 습도(30% 이하)에서 제조한 PK-L [Fig. 2(a)]와 달리 높은 습도(70% 이상)에서 제조한 PK-H [Fig. 2(b)]는 섬유 표면이 거칠게 형성된 것이 관찰되었다. 이러한 현상은 tip을 통해 섬유 형성으로 수집기로 방사되는 과정에서 상대적으로 용매 함량이 높은 부분(solvent rich regions)이 물 입자와 접촉하여 비용매 기상 전이(non-solvent vapor-induced phase separation)가 일어남에 따라 거친 섬유 표면이 형성된 것으로 예상된다.

Fig. 2(c)와 (d)는 PK-LNC와 환원을 진행한 rPK-LNC를 나타내었다. 염을 첨가 후 PK-H와 PK-L과 동일한 방사조건에서 비드(bead)가 형성되고 섬유의 수집량이 감소하는 것이 확인되었으나 인가전압과 tip size를 조절하여 최적의 방사조건을 확립하였다(Table 1). 염을 첨가한 후 섬유의 직경이 약 2,990 nm (PK-L)에서 약 271 nm (PK-LNC)로 90.0% 감소하는 것이 확인되었으며,

**Fig. 1.** The schematic diagram of dead-end mode filtration.**Fig. 2.** SEM images (x 5,000) and fiber diameters of PK micro & nano fiber membranes; (a) PK-L, (b) PK-H, (c) PK-LNC, (d) rPK-LNC.

이는 용액에 인가되는 전압이 PK-L보다 증가한 것으로 상대적으로 표면장력이 빠르게 깨져 섬유 형성시간이 증가하게 되어 직경이 감소한 것으로 판단된다.

기공 특성을 확인하기 위해 기공 크기와 기공도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2 (a)와 (b)에서 PK-H와 PK-L은 유사한 섬유 직경을 가지나 PK-H가 PK-L보다 기공크기가 50% 감소하였으며 기공도 또한 PK-H (61.1%)가 PK-L (82.2%)보다 25% 감소한 것으

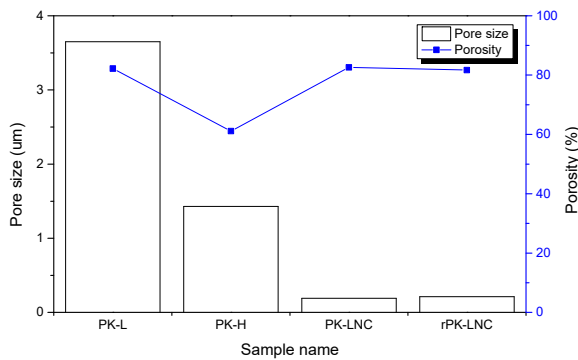


Fig. 3. Pore size and porosity of PK micro/nanofiber membranes.

로 확인되었다. 이는 PK-H의 거친 섬유 표면[Fig. 2(b)]이 마치 기어처럼 서로 맞물리게 되어 기공 크기와 기공도를 감소시키는 것으로 사료된다. 나노 직경을 가지는 PK-LNC를 환원시킨 rPK-LNC는 표면처리를 하였으나 두께(PK-LNC: 58 um, rPK-LNC: 57 um)와 기공도(PK-LNC: 82.6%, rPK-LNC: 81.7%)의 큰 변화는 없으나 기공 크기(PK-LNC: 0.192 um, rPK-LNC: 0.213 um)가 소폭 증가한 것이 확인되었다. 이는 Fig. 2(c), (d)에서 확인할 수 있듯이 환원으로 인해 섬유의 직경이 소폭 증가하였고, 환원 후 분리막에 미세한 swelling이 발생하여 layer와 layer 사이에 공간이 발생하여 기공 크기가 증가한 것으로 예상된다. 이러한 현상은 환원 시간을 더 연장할 경우(30초에서 3분) 분리막의 swelling이 명확해지고, layer의 분리를 더욱 뚜렷하게 볼 수 있었으나, 기공크기와의 관계는 더 자세히 연구되어야 할 부분이다.

3.2. 기계적 특성 분석

폴리케톤 분리막의 기계적 특성을 확인하기 위해 인장강도와 연신율을 측정하였으며 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PK-LNC는 PK-L과 PK-H보다 인장강도는 우수하였으나 연신율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PK-L과 PK-H의 섬유 직경이 PK-LNC보다 굵기 때문에 연신이 잘 일어나지만, 인장강도의 경우 상대적으로 섬유 밀집도가 낮아 감소한 것으로 판단된다. 환원을 진행한 rPK-LNC의 경우 Fig. 2(c), (d)에서 섬유의 형상 변화는 발생하지 않았으나 PK-LNC보다 인장강도와 연신율이 약 20% 감소하는 것이 확인되었다. 이는 기공크기 변화와 같이 환원하는 과정에서 발생하는 swelling 현상이 섬유 표면에 손상을 가하게 되고, 섬유

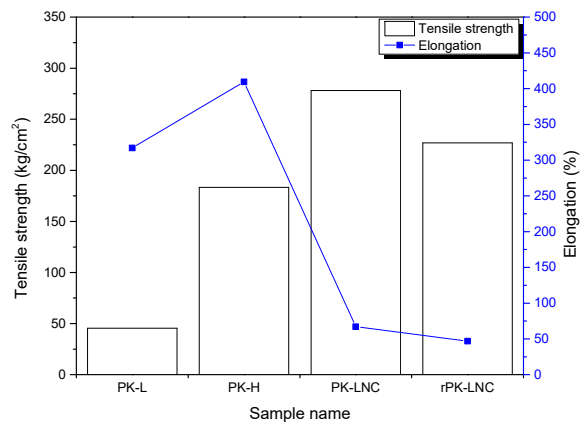


Fig. 4. Tensile strength of PK micro/nanofiber membranes.

사이 및 layer와 layer 사이에서 결합을 약화시키는 변화가 있었을 것이라 예상된다. PK-H의 인장강도의 경우 비슷한 섬유 굵기를 가지는 PK-L보다 400% 우수한 강도를 나타내었다. 이는 Fig. 2(b)에서 PK-H가 섬유 표면의 맞물림 현상으로 인해 PK-L보다 상대적으로 섬유 간의 결합이 강하게 작용했기 때문으로 판단된다.

3.3. 폴리케톤 분리막의 유수분리 실험

유수분리 실험은 마이크로 직경을 가지는 PK-H와 수백나노 직경을 가지는 rPK-LNC의 분리막의 표면 특성을 고려하여 진행하였다[31]. 환원처리를 통해 초 친수성을 띄는 rPK-LNC의 유수 에멀션 분리 능력을 알아보기 위하여 toluene-in-water, soybean oil-in-water 분리를 진행하였으며, Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 분리 전 용액(feed solution)은 불투명하였으나 분리 후 용액(filtrate solution)은 투명하게 변한 것을 통해 계면활성제로 분산되어 있던 기름성분이 제거된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 정량적 분석을 위해 분리 전과 후 용액의 TOC와 turbidity를 측정한 결과를 나타내었다. TOC의 경우 toluene-in-water는 90.6%, soybean oil-in-water는 81.1%의 제거율이 확인되었고, turbidity의 경우 toluene-in-water 96.9%, soybean oil-in-water 99.9%로 TOC 결과와 유사한 경향성을 나타내는 것을 알 수 있었다. TOC는 수용액 내에 포함되어 있는 총 유기탄소를 분석하는 방법으로 oil뿐만 아니라 잔여하는 계면활성제도 분석되지만 turbidity는 에멀션화 되어있는 oil 입자의 수에 의해 결정됨으로 TOC보다 제거율이 높게 분석된 것으로 판단된다.

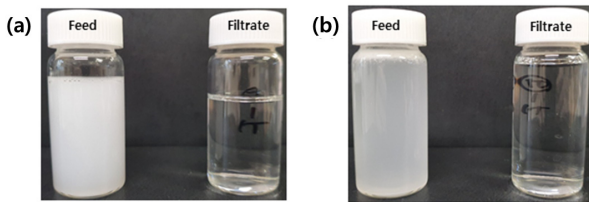


Fig. 5. Photographs of oil-in-water emulsions before and after filtration using rPK-LNC; (a) toluene-in-water, (b) soybean oil-in-water.

PK-H 분리막은 환원처리를 진행하지 않아 소수성을 나타내므로 water-in-toluene 분리를 진행하였으며 용액 관찰결과와 turbidity를 이용한 제거율을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 water-in-toluene도 toluene-in-water [Fig. 5(a)]와 동일하게 안정적으로 에멀션화 되어 있는 것을 볼 수 있었으며 필터 후 분리 전 용액이 투명하게 변한 것을 확인할 수 있었다. 또한, turbidity를 이용하여 제거율을 측정할 결과 96%의 제거율을 보여줌으로써 마이크로 섬유를 이용한 오일 내 물의 분리도 가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사법 조건에 따라 폴리케톤 마이크로섬유 분리막과 나노섬유 분리막을 제조하였으며, 특성 평가를 통해 우수 에멀션 처리용 분리막으로의 활용 가능성을 조사하였다.

저습도 환경에서 제조된 마이크로섬유(PK-L)는 매끈한 섬유 표면이 형성된 반면, 고습도 환경에서 제조된 마이크로섬유(PK-H)는 거친 섬유 표면이 형성되었다. PK-H의 거친 섬유 표면으로 인해 PK-L과 다른 기계적 특성을 확인할 수 있었다. 나노섬유 분리막(PK-LNC)의 SEM 결과에서 섬유의 굵기가 마이크로 섬유에 비해 약 10분의 1 크기로 감소하였다. PK-LNC의 기공크기는 PK-L이나 PK-H 보다 작았으나, 기공도는 PK-L과 유사하였으며 환원 후에도 기공도의 80% 이상이 유지되었다.

우수 에멀션 처리용 분리막으로의 활용 가능성을 확인하기 위해 우수 에멀션을 제조하고 dead-end mode로 중력 하에서 분리 실험을 진행하였다. 환원을 통해 친수성인 rPK-LNC는 oil-in-water 분리에 있어 TOC 제거율이 최소 81%에서 최대 90.6% 제거되는 것을 확인하였으며

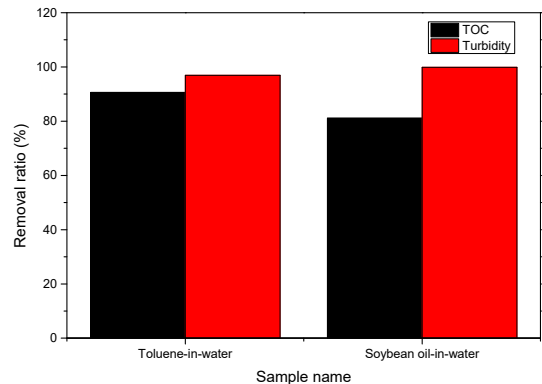


Fig. 6. Removal ratio of TOC and turbidity corresponding oil-in-water emulsions.

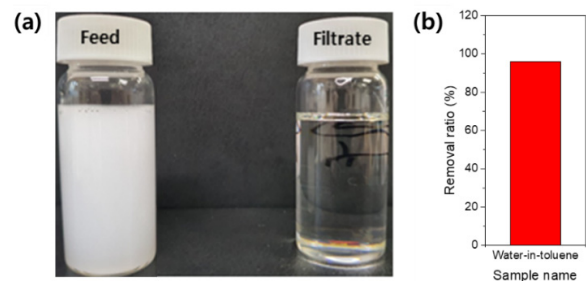


Fig. 7. Photograph of water-in-toluene emulsion before and after filtration using PK-H; (a) photograph, (b) removal ratio.

turbidity 또한 90% 이상 감소하였다. 소수성인 PK-H의 water-in-oil 분리에 있어도 turbidity가 95% 이상 감소한 결과를 얻었다.

결론적으로, 비용대 유도 상분리법으로 국한되어 있던 기존 폴리케톤 분리막의 제조법을 전기방사법으로 확장하였고 우수 에멀션 분리막으로써 활용 가능성을 확인하였다. 이러한 연구를 통해 폴리케톤 섬유를 기반으로 한 분리막 연구의 기초자료로 활용할 수 있을 것이라 기대된다.

감 사

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20012133 / 1415173356). 또한 (주) 멤브레어의 과제 지원에 감사드립니다.

Reference

1. C. H. Peterson, S. D. Rice, J. W. Short, D. Esler, J. L. Bodkin, B. E. Ballachey, and D. B. Irons, "Long-Term Ecosystem Response to the Exxon Valdez Oil Spill", *Science*, **302**, 2082-2086 (2003).
2. R. P. Schwarzenbach, T. Egli, T. B. Hofstetter, U. Von Gunten, and B. Wehrli, "Global water pollution and human health", *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **35**, 109-136 (2010).
3. M. Cheryan and N. Rajagopalan, "Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction", *J. Membr. Sci.*, **151**, 13-28 (1998).
4. P. H. H. Duong and T. S. Chung, "Application of thin film composite membranes with forward osmosis technology for the separation of emulsified oil-water", *J. Membr. Sci.*, **452**, 117-126 (2014).
5. A. K. Kota, G. Kwon, W. Choi, J. M. Mabry, A. Tuteja, "Hygro-responsive membranes for effective oil-water separation", *Nat. Commun.*, **3**, 1025 (2012).
6. Z. Shi, W. Zhang, F. Zhang, X. Liu, D. Wang, J. Jin, and L. Jiang, "Ultrafast separation of emulsified oil/water mixtures by ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube network films", *Adv. Mater.*, **25**, 2422-2427 (2013).
7. Y. Dou, D. Tian, Z. Sun, Q. Liu, N. Zhang, J. H. Kim, L. Jiang, and S. X. Dou, "Fish Gill Inspired Crossflow for Efficient and Continuous Collection of Spilled Oil", *ACS Nano.*, **11**, 2477-2485 (2017).
8. S. Jamaly, A. Giwa, and S. W. Hasan, "Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities", *J. Environ. Sci.*, **37**, 15-30 (2015).
9. L. Yu, M. Han, and F. He, "A review of treating oily wastewater", *Arab. J. Chem.*, **10**, S1913-S1922 (2017).
10. A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, and G. H. McKinley, "R. E. Cohen, Designing superoleophobic surfaces", *Science*, **318**, 1618-1622 (2007).
11. X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, and Z. Wang, "Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application", *J. Mater. Chem.*, **18**, 621-633 (2008).
12. W. Ma, Q. Zhang, D. Hua, R. Xiong, J. Zhao, W. Rao, S. Huang, X. Zhan, F. Chen, and C. Huang, "Electrospun fibers for oil-water separation", *RSC Adv.*, **6**, 12868-12884 (2016).
13. Y. Peng and Z. Guo, "Recent advances in biomimetic thin membranes applied in emulsified oil/water separation", *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 15749-15770 (2016).
14. J. Ge, D. Zong, Q. Jin, J. Yu, and B. Ding, "Biomimetic and Superwetable Nanofibrous Skins for Highly Efficient Separation of Oil-in-Water Emulsions", *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1-10 (2018).
15. B. Lee and R. Patel, "Review on Oil/Water Separation Membrane Technology", *Membr. J.*, **30**, 359-372 (2020).
16. O. Ohsawa, K. H. Lee, B. S. Kim, S. Lee, and I. S. Kim, "Preparation and characterization of polyketone (PK) fibrous membrane via electrospinning", *Polymer*, **51**, 2007-2012 (2010).
17. J. M. Lagaron, A. K. Powell, and N. S. Davidson, "Characterization of the structure and crystalline polymorphism present in aliphatic polyketones by Raman spectroscopy", *Macromolecules.*, **33**, 1030-1035 (2000).
18. C. Wu, Y. Otani, N. Namiki, H. Emi, K. H. Nitta, and S. Kubota, "Development of high-strength fibers from aliphatic polyketones by melt spinning and drawing", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1794-1815 (2001).
19. L. Cheng, A. R. Shaikh, L. F. Fang, S. Jeon, C. J. Liu, L. Zhang, H. C. Wu, D. M. Wang, and H. Matsuyama, "Dual Superlyophobic Aliphatic Polyketone Membranes for Highly Efficient Emulsified Oil-Water Separation: Performance and Mechanism", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 7586-7594 (2018).
20. L. Zhang, L. Cheng, H. Wu, T. Yoshioka, and H. Matsuyama, "One-step fabrication of robust and anti-oil-fouling aliphatic polyketone composite membranes for sustainable and efficient filtration of oil-in-water emulsions", *J. Mater. Chem. A.*, **6**, 24641-

- 24650 (2018).
21. C. Liu, R. Takagi, T. Shintani, L. Cheng, K. L. Tung, and H. Matsuyama, "Organic Liquid Mixture Separation Using an Aliphatic Polyketone-Supported Polyamide Organic Solvent Reverse Osmosis (OSRO) Membrane", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **12**, 7586-7594 (2020).
 22. M. Mulder and J. Mulder, "Basic principles of membrane technology", Springer Science & Business Media (1996).
 23. S. Jeon, H. Karkhanechi, L. F. Fang, L. Cheng, T. Ono, R. Nakamura, and H. Matsuyama, "Novel preparation and fundamental characterization of polyamide 6 self-supporting hollow fiber membranes via thermally induced phase separation (TIPS)", *J. Membr. Sci.*, **546**, 1-14 (2018).
 24. J. Hou, J. Yun, and H. Byun, "Fabrication and Characterization of Modified Graphene Oxide/PAN Hybrid Nanofiber Membrane", *Membranes.*, **9**, 122 (2019).
 25. R. S. Barhate, C. K. Loong, and S. Ramakrishna, "Preparation and characterization of nanofibrous filtering media", *J. Memb. Sci.*, **283**, 209-218 (2006).
 26. J. Lin, F. Tian, Y. Shang, F. Wang, B. Ding, and J. Yu, "Facile control of intra-fiber porosity and inter-fiber voids in electrospun fibers for selective adsorption", *Nanoscale.*, **4**, 5316-5320 (2012).
 27. W. Jang, J. Hou, H. Byun, and J. Y. Lee, "Preparation of PVdF/Fe₃O₄-GO (MGO) Composite Membrane by Using Electrospinning Technology and its Arsenic Removal Characteristics", *Membr. J.*, **26**, 480-489 (2016).
 28. L. Cheng, A. R. Shaikh, L. F. Fang, S. Jeon, C. J. Liu, L. Zhang, H. C. Wu, D. M. Wang, and H. Matsuyama, "Fouling-Resistant and Self-Cleaning Aliphatic Polyketone Membrane for Sustainable Oil-Water Emulsion Separation", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 44880-44889 (2018).
 29. W. Zhang, Z. Shi, F. Zhang, X. Liu, J. Jin, and L. Jiang, "Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux", *Adv. Mater.*, **25**, 2071-2076 (2013).
 30. J. Wu, Y. Ding, J. Wang, T. Li, H. Lin, J. Wang, and F. Liu, "Facile fabrication of nanofiber-and micro/nanosphere-coordinated PVDF membrane with ultrahigh permeability of viscous water-in-oil emulsions", *J. Mater. Chem. A.*, **6**, 7014-7020 (2018).
 31. J. Hou, C. Park, W. Jang, and H. Byun, "Facile fabrication and characterization of aliphatic polyketone (PK) micro/nano fiber membranes via electrospinning and a post treatment process", *RSC Adv.*, **11**, 678-683 (2020).