

유기용매 저항성 Polyketone 중공사 분리막의 제조

박 예 지* · 장 원 기** · 최 진 원** · 우 윤 하* · 후 건**,*† · 전 성 일*,† · 변 홍 식**,†

*주식회사 멤브레어, **계명대학교 화학공학과, ***Zibo Vocational Institute
(2021년 10월 20일 접수, 2021년 10월 28일 채택)

Fabrication of Organic Solvent Resistant Polyketone Hollow Fiber Membranes

Yeji Park*, Wongi Jang**, Jinwon Choi**, Yunha Woo*, Jian Hou**,*†, Sungil Jeon*,†, and Hongsik Byun**,†

*MEMBRARE Co., Ltd., 51 Seongseongdan-ro 25gil, Dalseo-gu, Daegu 42705, Korea

**Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095, Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu, 42601, Korea

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

(Received October 27, 2021, Accepted October 27, 2021)

요약: 본 연구에서는 유기용매에 저항성이 뛰어난 소재인 polyketone 고분자를 사용하여 열유도 상분리법(TIPS)으로 유기용매 저항성 중공사 분리막을 제조하였다. 희석제는 green solvent로 알려진 PEG300, DMSO₂, glycerine을 사용하였으며, 이때 사용된 diluent에 따라 나타나는 구정형 구조를 가지는 고-액 상분리와 bicontinuous한 구조를 가지는 액-액 상분리를 관찰하였다. 전반적인 분리막의 특성은 SEM, 수투과도, 기계적 강도, 내화학실험을 사용하여 고찰하였으며, 본 연구에서는 다양한 희석제가 적용된 polyketone 중공사 분리막의 제조와 그 상호관계에 대해 심도 있게 연구하였다.

Abstract: Organic solvent resistant hollow fiber membranes were fabricated via a thermally induced phase separation (TIPS) method using Polyketone polymer, a material with excellent resistance to organic solvents. The PEG300, DMSO₂ and Glycerine called the “green solvents” were used as diluents for TIPS method. The spherulite structure was formed with DMSO₂ by S-L phase separation behavior whereas the bicontinuous structures were formed with PEG300 and Glycerine, respectively. The morphology of the PK hollow fiber membranes was investigated using SEM. The pure water permeability and the durability test were conducted to understand the permeation properties of PK hollow fiber membranes. The tensile strength test was conducted for the property of mechanical strength. In this study, the fabrication of PK hollow fiber membranes with various diluents was discussed to understand the correlation between diluent and polymer in detail.

Keywords: polyketone, hollow fiber membrane, TIPS, organic solvent resistant

1. 서론

정밀화학산업에서 분리 및 정제 농축 공정은 전체 운반비용의 10~70%를 차지할 만큼 매우 중요한 부분을 차지하고 있다. 이러한 분리 기술로 널리 알려져 있는 증류, 흡착, 추출 등은 많은 에너지가 소비되고 가격대비 공정 효율이 좋지 않은 단점을 가지고 있는 반면 분리막 기술은 분리막에 가해지는 압력에 의해 분리되는 공정으로 소비되는 에너지가 다른 분리 공정에 비해 적

기 때문에 저렴하고 간단한 공정구성으로 에너지 절감을 할 수 있다[1,2]. 하지만 다양한 유기용매를 사용하는 정밀화학산업에서 고분자 분리막은 유기용매에 의해 녹거나 팽윤되는 단점을 가지고 있어 대표적 정밀화학산업 분야인 반도체, 제약 산업 등의 분리 공정에 적용이 어렵다.

현재 유기용매는 바이오, 정유, 촉매, 반도체, 제약산업과 같이 다양한 고부가가치 산업 분야에서 물질 합성을 하거나 공정상의 분리, 정제, 농축 등에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 유기용매를 주로 사용하는 정밀화학

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

산업 분야에서 기존의 수처리 고분자 분리막을 적용하면 유기용매에 의해 발생하는 막의 팽윤 혹은 경화 현상 때문에 막 성능이 현저히 낮아진다. 최근 이러한 문제점을 해결하고 다양한 정밀화학산업에 적용가능한 유기용매 저항성 분리막(Organic Solvent Nanofiltration, OSN)이 학계 및 산업계의 관심을 얻고 있는 추세이다. OSN은 분리 및 정제 공정의 새로운 기술로써 용매에 대한 저항성이 높은 고분자를 사용하며, 200~1,000 g/mol인 용질이나 화합물을 유기용매로부터 분리하는 기술이다. 유기용매 저항성 분리막을 다양한 정밀화학산업에 적용할 경우 값비싼 유기용매의 재활용, 유기용매로부터 다양한 원료의 분리 및 입자의 회수 등이 가능할 것으로 판단된다[3-5].

고분자 분리막을 제조하는 방법에는 크게 비용매상 전이법(Non-solvent Induced Phase Separation, NIPS)과 열유도상전이법(Thermally Induced Phase Separation, TIPS)이 알려져 있다. TIPS 방법으로 제조된 막은 주로 정밀 여과막(Microfiltration, MF)과 한외여과막(Ultrafiltration, UF)으로 NIPS 방법으로 제조된 막에 비해 거대기공이 형성되지 않고, 고분자의 농도와 냉각 온도에 의해 쉽게 분리막 구조 형성 거동을 설명할 수 있다는 이점을 가지고 있다[6]. TIPS 방법에 적용할 수 있는 고분자는 PP (polypropylene), PE (polyethylene), PVDF (polyvinylidene fluoride), CA (cellulose acetate), ECTFE [poly(ethylene-chlorotrifluoroethylene)], PK (polyketone) 등이 있다[7-10]. 이러한 방법에서는 주로 PEG, PC, GTA, TEP, Glycerine 등의 Green solvent 계열이나 phthalate 계열인 DMP (dimethyl phthalate), DEP (diethyl phthalate), DBP (dibutyl phthalate), DOP (dioctyl phthalate) 등을 희석제로 사용하고 있다[11].

OSN분야에 주로 사용되는 고분자들은 기본적으로 유기용매에 대한 저항성이 높은 특성을 가져야 하지만 대부분의 고분자는 유기용매에 녹기 때문에 코팅을 하거나 계면중합 반응 혹은 가교 반응을 통해 고분자의 내화학성을 높인다. 개질에 사용되는 물질들은 대부분 비싼 첨가제가 사용되며, 개질 반응시간이 길어 분리막을 제조하는 공정의 비용 상승 및 품질관리가 매우 어렵다[12,13].

본 연구에서 사용된 고분자인 PK는 일반적으로 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ 의 반복 단위의 에틸렌과 일산화탄소로 구성된 반결정성 열가소성 수지이다. 이러한 결정구조는 강한 분자 내 및 분자 간 상호작용을 촉진하여 유기용

매에 대한 내성이 뛰어나다는 강점을 가지고 있다. 이는 유기용매 저항성 분리막의 제조에 있어 가장 중요한 부분인 용매에 의한 막의 팽윤을 억제하는데 도움이 되는 것으로 판단된다[12,14,15]. 또한 PK는 기존 엔지니어링플라스틱 소재로 사용되는 polyamide, polyester 등에 비해 화학적, 기계적 특성이 뛰어난 고분자로서 유기용매 저항성 분리막을 제조하기 위한 적합한 신소재 고분자로 주목받고 있다. 본 연구에서는 기공 크기의 균일함과 기계적 강도의 우수성을 얻기 위해 TIPS 방법으로 PK 유기용매 저항성 중공사 분리막을 제조하였고, 분리막으로의 활용가능성을 조사하였다. 또한, 다양한 희석제를 적용함으로써 이에 따른 분리막의 특성도 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

중공사 분리막을 제조하기 위해 사용된 고분자인 PK는 효성의 제품 중 M330A를 사용하였다. 또한 희석제 및 내부 용액으로는 polyethylene glycol 300 (PEG300) (100%, SAMCHUN)과 dimethyl sulfone (DMSO₂) (> 99.0%, Tokyo Chemical Industry Co., LTD.), Glycerine (> 99.0%, DAEJUNG)을 사용하였다. 실험에 사용된 물은 초순수 제조 장치를 통해 자체적으로 사용하였다.

2.2. PK 중공사 분리막의 제조

Fig. 1은 중공사막 제조 장치의 모식도를 나타내었다. 제조 장치의 반응기 안에 고분자와 희석제를 농도에 맞춰 넣은 후 6시간 동안 210°C에서 교반 하였으며, 질소 분위기 속에서 dope solution을 제조하였다. 준비된 dope solution은 방사하기 1시간 전에 교반 속도를 최소화하여 용액 내에 존재하는 기포를 제거한 후 사용되었으며, 제조된 dope solution은 기어펌프를 통해 중공사 노즐로 이동하여 방사되었다. 중공사를 제조하는 데 필요한 내부 용액은 모든 조건에서 동일하게 PEG300을 사용되었으며, dope solution과 함께 기어펌프를 통해 중공사 노즐로 이동하여 방사되었다. 노즐로부터 방사되어진 중공사 분리막은 고형화와 분리막 내부의 희석제 추출을 유도하는 냉각 수조를 거쳐 권취기에 권취되었으며, 이후 초순수에 담지하여 보관하였다. 본 연구에서 제조된 중공사 분리막의 자세한 방사조건은 Table 1에 나타내었다.

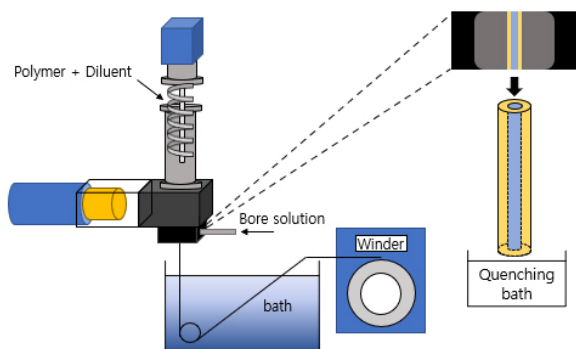


Fig. 1. A schematic diagram of hollow fiber membrane preparation.

Table 1. Spinning Condition of PK Hollow Fiber Membranes

Preparation Spinning Condition	
Polymer concentration (wt%)	26
Diluents	PEG300, DMSO ₂ , Glycerine
Mixing temperature (°C)	200
Spinning temperature (°C)	200
Bore solution / pump rpm	PEG300 / 8
Bath temperature	Room temperature
Winding speed rpm	80

2.3. PK 중공사 분리막의 표면 특성 분석

TIPS법으로 제조된 PK 중공사 분리막의 내, 외부 표면과 단면의 구조를 관찰하기 위해 scanning electron microscope (S5410, JEOL)을 사용하였다. 정확한 단면 분석을 위해 액화질소에 분리막을 넣어 파단하였고, 준비된 시료를 40초 동안 gold coating하여 샘플에 전처리를 한 후 분석하였다.

2.4. PK 중공사 분리막의 수투과도 특성 분석

중공사 분리막의 수투과도 분석은 cross-flow filtration 방식을 이용하여 측정하였다. 초순수에 보관되어 있던 분리막을 14~16 cm 사이의 길이로 만들어 진행하였으며, 약 2.4 cm²의 유효면적이 되도록 절단하였다. 투과실험 장치에 연결하기 알맞은 크기로 분리막을 설정한 후 같은 조건에서 세 번 이상 실시하여 그 평균값을 사용하였다. 이때 수투과도 J_w (Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹) 값은 다음 식에 대입하여 계산하였다.

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta P}$$

V : 분리막에서 투과된 총 투과수의 양(L)

A : 측정에 사용된 분리막의 유효면적(m²)

Δt : 물이 투과되는 데 걸리는 시간(h)

ΔP : 측정 압력(bar)

2.5. PK 중공사 분리막의 기계적 특성 분석

PK 중공사 분리막의 기계적 특성은 만능인장강도시험기(tensometer 2020)를 이용하여 분석되었으며, 50 mm의 일정한 크기의 중공사 분리막을 사용하여 50 mm/min의 속도로 잡아당겨 파단되는 순간 인장강도와 연신율을 측정하였다. 이때 분석된 결과는 세 번 이상 반복 실험을 통해 재현성을 확인하였다.

2.6. PK 중공사 분리막의 내화학성 분석

유기용매 저항성 분리막의 가장 중요한 요소인 용매에 대한 내화학성 실험을 진행하였다. 모든 중공사 분리막은 건조기에 넣어 충분히 건조한 후 같은 무게로 샘플화 하였으며, 강한 유기용매로 알려진 DMAc, DMF, DMSO, NMP 안에 보관하였다. 용매 안에 보관된 샘플은 1주일 단위로 꺼내어 잔존하는 유기물을 초순수로 세척하여 제거한 후 24시간 이상 충분히 건조하여 무게 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면 특성분석을 통한 상분리도

상분리도는 고분자와 희석제 사이에 나타나는 냉각에 따른 상분리 거동을 이해하는 데 매우 중요한 연구이며, 이 상분리 거동은 분리막 구조를 결정하는 중요한 역할을 한다. TIPS 방법에서는 고분자의 농도와 고분자/희석제 간의 친화력에 따라 고-액 상분리와 액-액 상분리 거동이 일어난다.

고분자와 희석제가 고온에서 하나의 상으로 존재하다가 준불안정 영역을 지나 냉각하게 되면 핵이 생성되고, 상분리가 이루어지는 동안 생성된 핵이 성장하면서 분리막의 구조가 구정형을 가지게 된다. 이 경우 고-액 상분리 거동이 일어나게 되며, 분리막 구조의 예측이 쉽다는 장점이 있지만 냉각속도, 고분자 농도, 고분자와 희석제 간의 상호작용이 바뀔으로써 제어되므로 충분한

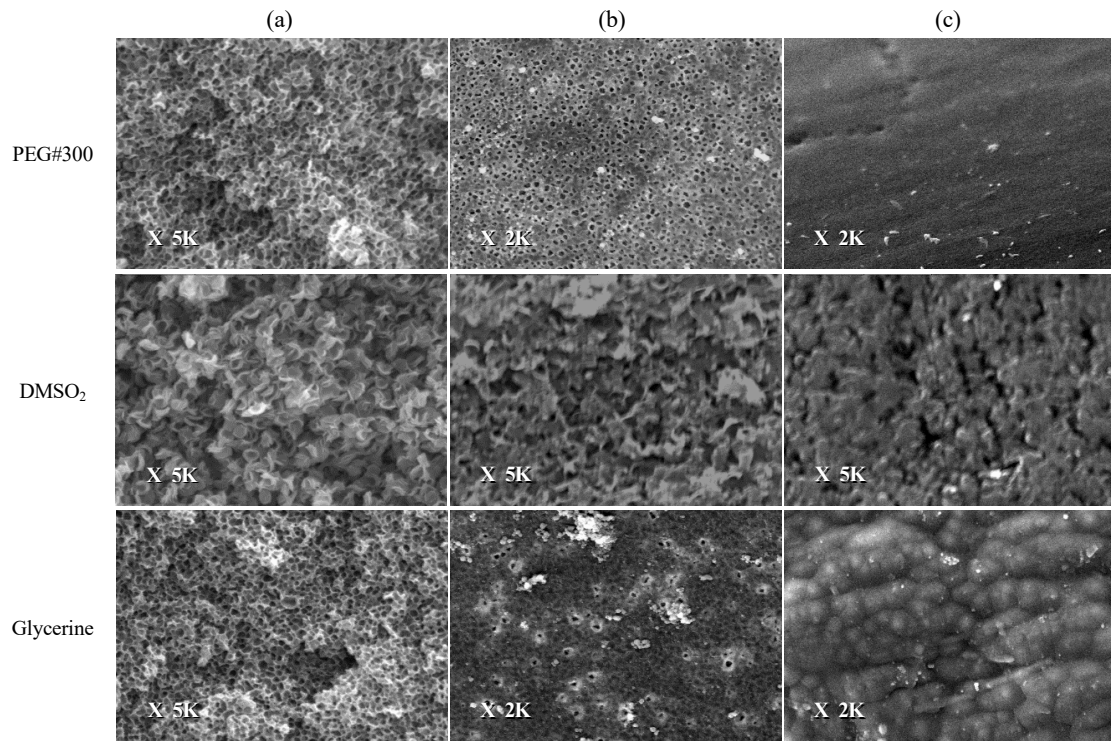


Fig. 2. SEM images of PK hollow fiber membranes fabricated using different diluents; (a) cross-section, (b) inner surface, (c) outer surface.

최적화가 필요하게 된다. 이와 반대로 불안정 영역을 지나 냉각하게 되면 스피노달 분해기작에 의해 핵이 생성되지 않고 서로 연결된 구조를 지닌 채 상분리가 일어나게 되며, 시간이 지남에 따라 계속적으로 구조정장이 진행되어 서로 연결된 분리막의 구조를 가지게 된다. 이 경우 액-액 상분리 거동이 일어나며, 매우 porous한 기공을 가지는 bicontinuous 또는 cellular 구조가 형성될 수 있다[6, 16-21].

Fig. 2는 PK 중공사 분리막 제조에 사용되는 희석제의 종류에 따른 cross-section과 내표면 및 외표면의 구조를 나타내었다. Fig. 2(a)를 보게 되면 희석제 중 PEG300과 glycerine을 사용했을 때 단면의 기공이 서로 연결되어 있는 스폰지 모양의 구조를 지니고 있으며, 액-액 상분리 거동이 일어나는 것을 확인하였다. 그리고 DMSO₂의 경우에는 단면의 구조에서 확연하게 구정형 구조가 나타나는 것을 알 수 있으며, 다른 두 희석제를 통해 제조된 분리막과 다르게 고-액 상분리 거동에 의해 막이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 2(b, c)는 희석제에 따른 중공사 내표면과 외표면의 표면분석결과를 보여준다. TIPS 공정에서 polymer dope solution

(polymer A/diluent B)이 solution C (bore solution 또는 quenching bath)와 접촉할 때 polymer A와 solution C 또는 diluent B와 solution C 사이의 compatibility가 매우 중요하다. 이에 대한 compatibility 비교를 Fig. 3에 도식화하였으며, polymer A와 solution C가 diluent B와 solution C보다 상용성이 더 높으면 계면에서 polymer와 solution C가 더 잘 접촉하여 이 부분에 dense한 고분자 층이 형성된다. 반면에 diluent B와 solution C의 compatibility가 polymer A와 solution C보다 높다면 diluent가 solution C와 더 많이 접촉하고 계면의 polymer 농도가 감소하여 다공성 구조가 형성되게 된다[6, 22]. PEG300과 glycerine의 내표면의 경우 diluent와 내부 bore solution의 상용성이 더 높아 균일한 기공이 형성된 것을 알 수 있다. 또한 glycerine보다 PEG300으로 제조한 중공사막의 내표면 기공이 좀 더 많이 열린 것으로 보여지며, 이는 수투과도 결과를 통해 확인가능할 것으로 판단된다. 반면에 외표면의 경우에는 polymer와 solution C (quenching bath) 사이의 상용성이 더 높아 외부 계면에 polymer가 모이는 dense한 표면구조가 나타난다. DMSO₂를 통해 제조된 중공사막은 앞선

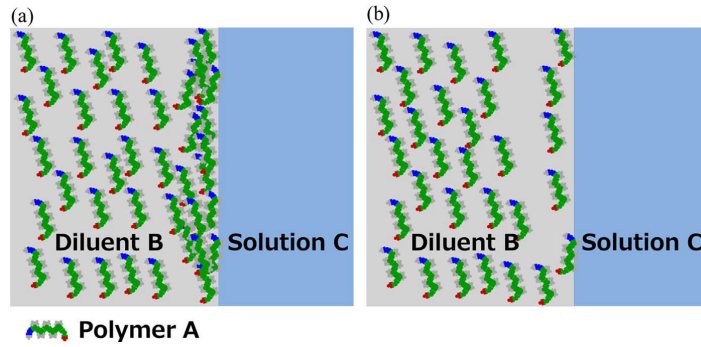


Fig. 3. Schematic of polymer membrane formation behavior in TIPS process at interface between polymer dope solution and other solution; (a) high compatibility between polymer A and solution C, (b) high compatibility between diluent B and solution C.

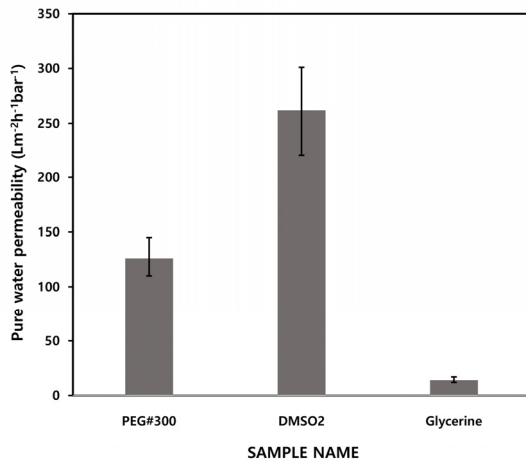


Fig. 4. Pure water permeability of PK hollow fiber membrane prepared using different diluents.

두 분리막과 다르게 고-액 상분리 거동에 의해 구정형의 구조를 보이는 것으로 확인되었다. 내표면의 경우 서서히 냉각되므로 상분리 시간이 충분히 porous한 형태가 관찰되며, 급속 냉각되는 외부는 내부에 비해 약간 조밀한 형태의 표면이 관찰되었다.

3.2. 수투과도 분석

각각 다른 조건에서 만들어진 PK 중공사 분리막의 순수투과도 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 그래프를 통해 알 수 있듯이, PEG300로 제조된 막은 약 130 LMH이고 DMSO₂의 경우 가장 높은 약 250 LMH, glycerine은 가장 낮은 약 15 LMH의 투과도 결과를 보였다. 가장 높은 투과도가 나온 DMSO₂를 제외하고 PEG300와 glycerine으로 제조된 PK 중공사의 구조를 나타낸 결과는 서로 연결되어 있는 스폰지 구조를 나타내는 동

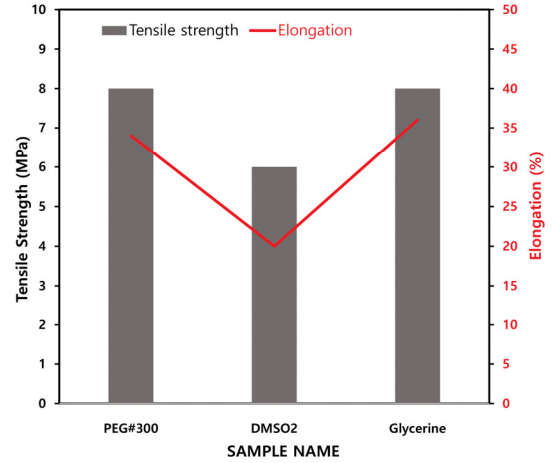


Fig. 5. Tensile strength and elongation of PK hollow fiber membranes prepared using different diluents.

일한 모습을 보이며, 단면, 외표면, 내표면 모두 비슷한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 하지만 Fig. 2(b)의 내표면을 비교했을 때 PEG300이 glycerine보다 bore solution과 상용성이 좋아 더 많고 균일한 기공이 형성된 것을 알 수 있으며, 이를 통해 PEG300을 통해 제조된 PK 중공사의 투과도 값이 더 높은 것으로 판단된다.

3.3. 기계적 특성 분석

분리막 공정을 적용하는 다양한 산업에서 장기운전 및 성능에 영향을 주는 중요한 요소 중의 하나가 기계적 특성이며, 이러한 기계적 특성은 재료의 종류, 농도, 분리막의 구조, 기공 등에 의해 결정된다. Fig. 5는 본 연구에서 제조된 PK 중공사 분리막의 파단강도 및 인장율을 보여준다. 각각의 희석제에 해당하는 인장강도는 8 MPa, 6 MPa, 8 MPa이며, 인장율은 약 35, 20,

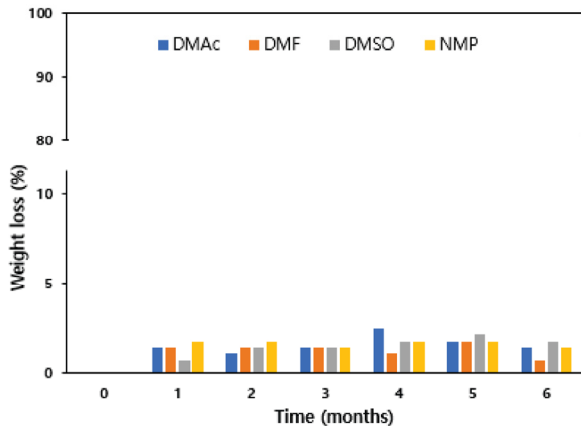


Fig. 6. Chemical resistant test of PK hollow fiber membrane in toxic organic solvents.

35%의 결과를 얻었다. 이는 Fig. 2의 SEM 특성 분석 및 TIPS 공정에 의한 상분리 거동에 의해 알 수 있듯이, 기공들이 서로 균일하게 연결되어 있는 PEG300, glycerine 샘플이 더 높은 파단강도와 인장율을 가지는 것으로 판단된다.

3.4. 내화학성 분석

Fig. 6, 7, 8은 제조된 PK 중공사 분리막에 유기용매를 적용시켰을 때 나타나는 다양한 특성분석결과를 나타냈으며, 위의 결과를 토대로 스폰지 구조를 가지는 분리막 중 투과도성능이 더 좋은 PEG300으로 제조된 막을 사용하였다. 먼저 Fig. 6는 제조된 PK 중공사 분리막이 가지는 유기용매에 대한 내화학성 분석결과에 대한 그래프이다. 유기용매 저항성 분리막으로 활용하기 적합한지 알아보기 위해 6개월 동안 장기적으로 평가하였으며, 본 실험에 사용된 유기용매는 DMAc, DMF, DMSO, NMP로 분리막산업 뿐만 아니라 정밀화학산업에서 주로 사용되어지는 독성 용매들이다. 결과적으로 제조된 PK 분리막의 유기용매에 대한 내화학성을 평가하였을 때 네 종류의 용매 모두 2.5% 이내의 무게 감소율을 보였다.

이어서 Fig. 7은 위의 장기 내화학성 평가를 진행한 막의 기계적 강도를 측정된 결과이다. 네 종류의 유기용매에서 머물러 있던 분리막을 세척한 후 건조하여 평가하였으며 6개월 동안의 변화를 관찰하였다. 결과적으로 파단강도의 경우 장기간 용매에 노출되었지만 6개월의 평가기간 동안 초기 시료인 약 8 MPa의 강도를 꾸준히 유지하는 것으로 확인된다. 인장율은 1달 동안 유

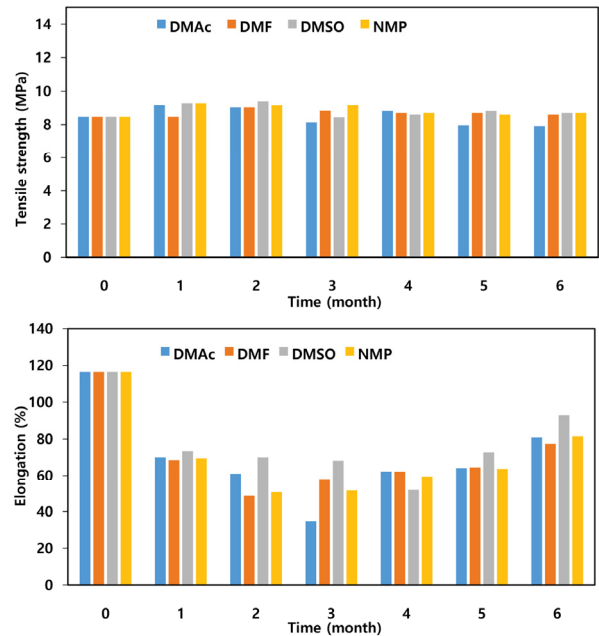


Fig. 7. Tensile strength and elongation of long term chemical resistant test sample.

기용매에 노출될 경우 초기시료의 절반 정도의 인장율을 보이고 있으며, 그 후에는 순차적으로 감소하지 않고 떨어진 인장율의 값을 그대로 유지하는 것을 확인하였다. 고분자 분리막이 유기용매에 노출될 경우 시간이 흐를수록 유기용매에 의해 경화되기 때문에 분리막이 쉽게 파단되는 결과가 나타났다고 판단된다. 이러한 결과를 통해 유기용매 저항성 분리막으로 적용하기 알맞은 성능을 확인하였고, 특히 파단강도의 경우 장기간의 유기용매 속에서도 별다른 영향을 받지 않고 초기 시료와 같은 결과를 유지하였기 때문에 뛰어난 평가결과를 나타내는 것으로 보인다.

마지막으로 Fig. 8은 4달 동안 유기용매에 노출된 PK 중공사 분리막의 수투과도 분석 결과를 나타냈다. 초기 투과도의 경우 약 106 LMH의 값이 측정되었으며, 동일한 조건의 샘플을 자연건조 한 뒤 다시 측정하여 약 96 LMH의 결과를 얻었다. 이는 제조된 PK 중공사 분리막이 건조가 되면서 형성된 기공들이 수축영향을 받은 것으로 판단되며, 초순수에 젖어 있던 초기 투과도와 큰 차이는 없는 것으로 확인된다. 비교 샘플은 4달 동안 각각의 4가지 유기용매에 담지시킨 상태로 유지했으며, 측정을 위해 샘플을 꺼낸 뒤 초순수로 세척하고 건조하여 분석을 진행하였다. 사용된 유기용매인 DMAc, DMF, DMSO, NMP의 순서로 약 98, 80, 99,

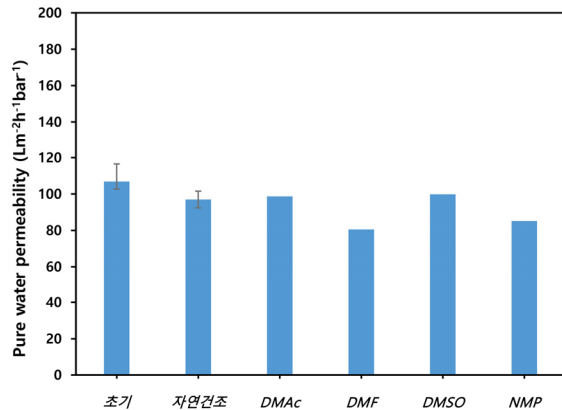


Fig. 8. Pure water permeability of chemical resistant test sample after 4 months.

85 LMH의 순수투과도 결과가 측정되었다. DMAc와 DMSO는 기존 샘플의 투과도 값보다 약 2~3% 떨어진 오차범위 내의 값을 나타냈으며, DMF와 NMP의 경우 기존 값보다 약 15~20% 떨어진 수치의 투과도 결과를 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 PK 중공사막을 TIPS 방법에 의해 제조하였으며 여러 희석제를 적용한 경우에 따라 분리막의 구조, 순수투과도, 기계적 특성, 내화학특성 등에 대해 조사하였다. PK 중공사막을 제조함에 있어 PEG300과 glycerine을 희석제로 사용하였을 때 액-액 상분리가 일어나 전체적으로 기공간에 연결 되어있는 스폰지 구조를 가지는 것으로 확인되었다. 반면에 DMSO₂를 희석제로 사용한 경우에는 고-액 상분리가 일어나 분리막 구조가 구정형의 모습을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 구정형의 분리막 구조로 인해 DMSO₂로 제조된 막의 순수투과도가 가장 높게 측정되었으며, PEG300, glycerine 순으로 투과도가 떨어진 결과가 나타났다. 하지만 구정형의 구조를 가지는 분리막은 기공과 기공이 연결된 스폰지 구조의 분리막보다 기계적 특성이 현저히 떨어지는 단점을 가지게 되므로, DMSO₂로 제조된 막이 가장 낮은 기계적 특성 값을 나타내었다. 유기용매 저항성 분리막의 역할을 가지기에 가장 중요한 부분인 내화학성 평가 결과에서는 제조된 PK 중공사막이 독성 유기용매 속에서 6개월간 약 2%의 무게감소를 측정되었고, 내화학성 평가에서 얻어진 분리막을

통한 추가적인 투과도 및 기계적 특성 분석 또한 유기용매 저항성 분리막으로 사용하기에 충분히 뛰어난 결과를 가지는 것으로 나타났다.

분리막을 적용하는 여러 정밀화학산업의 공정에서는 투과도, 기계적 강도, 내화학성 등 장기운전에 필요한 다양한 부분을 충족하는 분리막이 필요하다. 본 연구에 사용된 PK는 소재자체의 물리적, 화학적 특성도 뛰어나며, 위의 다양한 평가특성을 만족시킬 만큼 충분한 성능을 가지기 때문에 유기용매를 사용하는 다양한 산업에 적용하기에 적합하다고 판단된다.

Reference

1. I. B. Valtcheva, S. C. Kumbharkar, J. F. Kim, Y. Bhole, and A. G. Livingston, "Beyond polyimide: Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments", *J. Membr. Sci.*, **457**, 62-72 (2014).
2. S. Jeon, A. Nishitani, L. Cheng, L-F. Fang, N. Kato, T. Shintani, and H. Matsuyama, "One-step fabrication of polyamide 6 hollow fibre membrane using non-toxic diluents for organic solvent nanofiltration", *RSC Adv.*, **8**, 19879 (2018).
3. S. H. Kim, K. S. Im, J. H. Kim, H. C. Koh, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of nanofiltration membrane for recycling alcoholic organic solvent", *Membr. J.*, **31**, 228-240 (2021).
4. J. Aburabic, P. Neelakanda, M. Karunakaran, and K-V. Peinemann, "Thin-film composite crosslinked polythiosemicarbazide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)", *React. and Funct. Polym.*, **86**, 225-232 (2015).
5. M. H. D. A. Farahani, and T-S. Chung, "Solvent resistant hollow fiber membranes comprising P84 polyimide and amine-functionalized carbon nanotubes with potential applications in pharmaceutical, food, and petrochemical industries", *Chem. Eng. J.*, **345**, 174-185 (2018).
6. J. Hou, J. Yun, S. Jeon, K. Y. Chung, and H. Byun, "Preparation and fundamental characterization of EVOH hollow fiber membranes via thermally in-

- duced phase separation (TIPS)", *Membr. J.*, **28**, 395-405 (2018).
7. G. B. A. Lim, S. S. Kim, Q. Ye, Y. F. Wang, and D. R. Lloyd, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. IV. Effect of isotactic polypropylene crystallization kinetics on membrane structure", *J. Membr. Sci.*, **64**, 31-40 (1991)
 8. H. Matsuyama, H. Okafuji, T. Maki, M. Teramoto, and N. Kubota, "Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation", *J. Membr. Sci.*, **223**, 119-126 (2003).
 9. S. Rajabzadeh, D. Ogawa, Y. Ohmukai, Z. Zhou, T. Ishigami, and H. Matsuyama, "Preparation of a PVDF hollow fiber blend membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method using new synthesized zwitterionic copolymer", *Desalination and Water Treat.*, **54**, 2911-2919 (2015).
 10. H. Matsuyama, K. Ohga, T. Maki, M. Teramoto, and S. Nakatsuka, "Porous cellulose acetate membrane prepared by thermally induced phase separation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3951-3955 (2003).
 11. X. Fu, T. Maruyama, T. Sotani, and H. Matsuyama, "Effect of surface morphology on membrane fouling by humic acid with the use of cellulose acetate butyrate hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.*, **320**, 483-491 (2008).
 12. C. Liu, R. Takagi, T. Shintani, L. Cheng, K-L. Tung, and H. Matsuyama, "Organic liquid mixture separation using an aliphatic polyketone-based organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 7586-7594 (2020).
 13. M. K. Jeong and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of organic solvent-resistant polybenzimidazole membranes", *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 420-426 (2017).
 14. 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).
 15. Y. C. Xu, X. Q. Cheng, J. Long, and L. Shao, "A novel monoamine modification strategy toward high-performance organic solvent nanofiltration (OSN) membrane for sustainable molecular separations", *J. Membr. Sci.*, **497**, 77-89 (2016).
 16. H. Karhaneechi, S. Rajabzadeh, E. D. Nicolò, H. Usuda, A. R. Shaikh, and H. Matsuyama, "Preparation and characterization of ECTFE hollow fiber membranes via thermally induced phase separation (TIPS)", *Polym.*, **97**, 515-524 (2016).
 17. D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, "Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation", *J. Membr. Sci.*, **52**, 239-261 (1990).
 18. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation", *J. Membr. Sci.*, **64**, 1-11 (1991).
 19. C. Fang, S. Rajabzadeh, W. Liu, H-C. Wu, N. Kato, Y. Sun, S. Jeon, and H. Matsuyama, "Effect of mixed diluents during thermally induced phase separation process on structures and performances of hollow fiber membranes prepared using triple-orifice spinneret", *J. Membr. Sci.*, **596**, 117715 (2020).
 20. S. S. Kim and D. R. Lloyd, "Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes", *J. Membr. Sci.*, **64**, 13-29 (1991).
 21. M. Park, J. Kim, M. Jang, and S. S. Kim, "Preparation of PVDF hollow fiber membrane via TIPS (Thermally Induced Phase Separation) and stretching", *Membr. J.*, **24**, 158-166 (2014).
 22. S. Jeon, H. Karkhaneechi, 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).