

열유도 상분리법을 이용한 순수 투과 성능이 우수한 폴리에테르 에테르 케톤 분리막 제조와 모폴로지 분석 및 특성평가

임광섭^{*,**} · 장성준^{***} · 임채홍^{***} · 남상용^{*,**,***,†}

*경상국립대학교 나노신소재융합공학과, **경상국립대학교 그린에너지융합연구소,
***경상국립대학교 나노신소재공학부 고분자공학과
(2024년 3월 27일 접수, 2024년 4월 30일 수정, 2024년 5월 3일 채택)

Polyether Ether Ketone Membrane with Excellent Pure Permeability Using Thermally Induced Phase Separation Method and Morphology Analysis with Characterization

Kwang Seop Im^{*,**}, Seong Jun Jang^{***}, Chae Hong Lim^{***} and Sang Yong Nam^{*,**,***,†}

**GNU Intelligent Advanced Materials Center for Research Pioneers, Jinju 52828, Republic of Korea*

***Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea*

****Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea
(Received March 27, 2024; Revised April 30, 2024; Accepted May 3, 2024)*

초 록

PEEK는 우수한 열안정성, 내화학성 및 높은 기계적 강도를 가져 분리막에서 많이 이용된다. 하지만 높은 용융온도로 인해 성형이 어렵고 적합한 용매를 찾기 어렵다는 단점을 지닌다. 따라서 본 연구에서는 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수한 분리막을 제조하기 위하여 폴리에테르에테르케톤(polyether ether ketone, PEEK)과 벤조페논(diphenyl ketone, DPK)을 희석제로 사용하여 분리막을 제조하였다. 분리막은 PEEK의 단점을 보완하기 위해 열 유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)을 이용하여 분리막을 제조하였으며 이후 특성평가를 진행하였다. 먼저 분리막 제조 조건을 알아보기 위하여 고분자 함량에 따른 결정화 온도, cloud point를 이용하여 상평형도 작도를 하여 최적의 분리막 제조 조건을 확인하였다. 이후 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통하여 고분자와 희석제의 함량에 따른 분리막의 모폴로지 변화를 확인하였고, 고분자 함량이 증가할수록 분리막의 두께가 증가하는 경향을 확인하였다. 분리막으로서 성능을 평가하기 위해 인장 강도와 DI-water 투과도 테스트를 진행하였다. 앞선 특성평가를 통해 PEEK를 사용한 분리막의 우수한 기계적 강도와 투과성능을 확인하였다.

Abstract

Polyether ketone (PEEK) has been widely used in membranes because of its excellent thermal stability, chemical resistance, and significant mechanical strength. However, the melting temperature is very high, making it difficult to find suitable solvents. Therefore, in this study, PEEK and benzophenone (DPK) were used as diluents to prepare a membrane with excellent mechanical strength and chemical stability using the thermally induced phase separation (TIPS) method to compensate for the shortcomings of PEEK membrane preparation and achieving the highest performances. The optimal membrane manufacturing conditions were confirmed through the crystallization temperature and cloud point according to the polymer content through the phase diagram. Subsequently, the morphological changes of the membrane, influenced by the polymer and diluent content, were confirmed through scanning electron microscopy (SEM). Additionally, the membrane thickness tended to increase with higher polymer content. Tensile strength and DI-water permeability tests were conducted to confirm the mechanical strength and permeability of the membrane. Through the previous characteristic evaluation, it was confirmed that the membrane using PEEK had excellent mechanical strength and permeability.

Keywords: Thermal induced phase separation, Polyetheretherketone, Diphenylketone, Permeance, Phase diagram

1. 서 론

오늘날 분리막 기술은 환경, 에너지, 전자, 화학, 생명공학 등과 같은 다양한 산업 분야에서 광범위하게 적용되고 있다[1-2]. 특히 기존의 분리막 성능을 개선하는 데 중점을 두고 있으며, 방오성을 강화하여 미립자나 불순물의 통과를 효과적으로 차단하고, 높은 기계적 강

† Corresponding Author: Gyeongsang National University
Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Department of
Materials Engineering and Convergence Technology, Jinju 52828, Republic of
Korea
Tel: +82-55-772-1657 e-mail: walden@gnu.ac.kr

도를 확보하여 강한 압력이나 가혹한 환경에서 원활하게 작동할 수 있도록 연구하고 있다. 또한 우수한 화학적 안정성을 갖춰 화학적인 부식이나 변화에 대한 저항성을 향상시키도록 노력하고 있다[3].

PEEK는 방향족 골격구조를 갖춘 다용도 고분자로서, 압출 및 성형 부품의 엄격한 기준을 충족시킬 수 있는 뛰어난 능력을 지닌다[4]. 반 결정 열가소성 수지인 PEEK는 우수한 열안정성, 내화학성을 가지고 있으며, 동시에 높은 기계적 강도, 내충격성 및 치수 안정성을 가지고 있고, 전기적 특성 또한 우수하여 분리막 분야의 대표적인 지지체 중 하나이다[5-7]. 이러한 장점을 바탕으로 PEEK를 사용하여 분리막 제조를 진행하고자 한다. 분리막 제조 공정은 주로 3가지 방법으로 나뉘게 되는데 비용매 유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS), 열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS), 기상 유도 상분리법(vapor induced phase separation, VIPS)으로 구분된다[8].

비용매 유도 상분리법(non-solvent induced phase separation, NIPS)은 비용매를 상전이 유도 매개체로 활용하는 가장 일반적인 방법이다. 이 방법은 먼저 고분자를 용매에 녹여 고분자 용액을 형성한 후 형태를 만든 뒤 비용매에 담가 고분자와 용매 사이의 상호작용을 제어하여 다공성 분리막을 제조한다. 적절한 용매에 용해된 고분자 용액을 비용매에 노출시켜 용매와 비 용매 간의 상호 교환을 통해 상분리를 유도하면서 다공성 구조를 형성하여 높은 투과도 및 선택도를 제공하는 장점을 가지고 있다. 그러나 이 방법은 제막 시 주변 환경 요인인 온도나 습도에 따라 막의 구조가 달라지기 때문에 막의 재현성이 떨어진다 단점이 존재한다. 또한, 내화학성 및 내열성이 뛰어난 고분자를 분리막 재료로 선택하고자 할 때 해당 고분자를 용해시킬 수 있는 용매의 부재로 재료 선택에 제한이 발생한다. NIPS 공정으로 제조된 분리막은 일반적으로 RO 및 NF 공정에 적합한 비대칭 형태의 조밀한 표면을 나타내게 된다[9-10]. 최근 연구에서는 2020년에 NIPS 공정을 통해 제조된 PEEK 분리막이 우수한 투과도와 선택도를 가져 분리 및 정제 분야에 응용되었던 사례가 있다[11]. 더불어 2024년에는 NIPS 공정과 산 가수분해를 통해 PEEK 분리막을 제조하였는데, 이는 초친수성 고분자를 중합하여 방오성과 내용제성이 우수한 분리막으로 제조되었으며, 이러한 분리막은 오일 분리에 응용되었다[12].

열유도 상분리법(thermally induced phase separation, TIPS)은 1980년대 Castro가 발명한 상 반전을 기반으로 한 분리막 제조 공정으로 결정성 고분자를 분리막 소재로 활용하기 위한 방법이다[13]. 고분자의 용융점을 상회하는 온도에서 고분자와 희석제를 용융 혼합하여 균일한 단일상의 dope 용액을 형성한 후, 이를 냉각시켜 상분리를 유도하여 다공성 구조를 형성하는 방법이다[14-15]. TIPS 공정은 재현성이 높고 결함 발생이 덜한 공정이다[16]. TIPS 공정은 고분자, 희석제, 첨가제 등을 높은 온도에서 교반하여 분리막을 제조한다[17]. 이로써 기존 결정성 고분자와 같은 적절한 용매가 없어 다루기 어려운 소재들을 사용할 수 있으며 고온의 영향으로 인해 희석제와 고분자 간의 호환성이 향상되어 이를 활용해 광범위한 고분자 소재 선택 및 기존의 중공사 제조 방식보다 더 높은 함량의 고분자를 지닌 중공사를 제조할 수 있다. 결과적으로 내열성, 내화학성 및 기계적 강도가 뛰어난 고강도의 분리막을 제조할 수 있다. 최근 연구에서는 2019년에 TIPS 공정을 통해 DPS를 희석제로 사용하여 PEEK 분리막을 제조하여, 내열성과 기계적 강도가 우수한 텐드라이트 방지 및 내열 리튬이온 배터리를 분리막을 개발하였다[18]. 이어서 2022년에는 TIPS 공정을 통해 LPEEK를 제조하여, 우수한 열안정성과 전해질 습윤성을 갖춘 리튬이온 전지용 분리막을 개발하였다[19].

기상유도 상분리법(vapor induced phase separation, VIPS)은 수증기

와 같은 증기를 비용매상으로 사용하여 비 용매 증기 하에서 상분리를 일으켜 다공성 구조를 형성하는 방법이다. VIPS 공정은 응고조에 담그기 전에 일정 시간동안 dope 용액을 비 용매 증기에 노출시키는 데 증기의 온도 및 노출 시간, 상대 습도 등의 변수를 적절히 조절하여 표면에 큰 기공을 가진 분리막을 제조하여 막 성능 저하에 도움을 줄 수 있다[20-21]. 최근 연구에서 2021년에 VIPS 공정을 통해 PEEK-WC 분리막을 제조하였다. 이 분리막은 Ru로 도핑하여 안정성이 우수한 바이오 오일 모델 화합물의 수소화반응에 응용되는 분리막을 제조하였다[22].

PEEK는 용융온도가 340 °C에 이르는 고 내열성 고분자로 200 °C 이하에서 일반적인 용매에 녹지 않는다. 따라서 NIPS 공정을 이용하여 PEEK 분리막을 제조하게 될 경우 메탄술폰산(MSA)이나 황산(H₂SO₄)과 같은 강산을 용매로 사용해야 한다. 하지만 이는 고분자의 설폰화를 초래하여 과도한 팽윤 성향으로 인해 기계적, 형태학적 특성을 저해할 수 있어 PEEK에 적합한 공정이 아니다[23-24]. 또한 VIPS 공정을 이용해서 분리막을 제조할 경우 용매를 이용하여 고분자 용액을 만들어 진행해야 하지만 앞서 설명한 이유와 같이 적합한 용매가 없어 용액으로 만드는 데에 어려움이 있어 적합한 공정이라고 하기 어렵다[25].

이에 따라 본 연구에서는 TIPS 방법을 이용해 분리막을 제조하고자 하였다. 분리막 제조에 앞서 PEEK를 희석제와 함께 녹여 dope 용액을 제조한 후 열적 특성 및 cloud point 관찰을 통해 상평형도를 작도하여 최적의 분리막 제조 조건을 확인하였다. 이를 바탕으로 분리막을 제조한 뒤 전자주사현미경(scanning electron microscope, SEM: AIS 2300C, Korea)을 이용해 모폴로지를 분석하였다. 이후 기계적강도, DI-water 투과도를 통해 물리적 안정성과 투과성능 평가를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서는 polyether ether ketone (PEEK: 한화킴파운드, Korea)를 고분자로서 pellet 형태로 사용하였다. PEEK는 고온에서도 유지되는 우수한 기계적 및 화학적 저항성을 지닌 반결정성 열가소성 수지로서 162 °C 열변형온도에서도 수치안정성, 인장강도를 유지하고 각종 유기 용제, 알칼리에 대한 저항성이 우수하고 넓은 온도 범위 및 농도에서도 강도를 유지하므로 재료로서 선정하여 사용하였다[26-27]. PEEK와 함께 사용할 희석제로는 benzophenone (DPK: SIGMA ALDRICH, Korea)를 사용하였다. DPK는 고분자 소재와 용융 시 끓는점이 높아 균일한 Dope 용액을 제조할 수 있고, 향상된 기계적 특성을 지닌 막을 제조할 수 있어 희석제로 선정하여 사용하였다[28]. 희석제를 제거하기 위한 용매로서 아세톤(acetone: SAMCHUN, Korea)을 사용하여 제거하였다.

2.2. 고분자 용액 제조

고분자와 희석제의 비율을 Table 1과 같이 2:8에서 4:6까지 고분자의 비율을 증가시켜서 고분자용액을 제조하였다. 3구 플라스크에 고분자와 희석제를 넣어준 뒤 2개의 구멍을 고무마개로 막아주었고 sand bath에 3구 플라스크를 넣어준 뒤 mechanical stirrer (RW 20 digital, IKA, German)와 체결하여 340 °C에서 30분 동안 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 제조하는 과정에서 플라스크 내부의 산화를 방지하기 위하여 질소 풍선을 제조하여 플라스크 내부로 질소 대기 상태를 만들어 주었다[29]. 단일상이 된 용액을 고형화 하여 보관하기

Table 1. Sample Designation of Polymer/Diluent System

Sample name	Polymer : Diluent
20 wt% PEEK	2.0 : 8.0
25 wt% PEEK	2.5 : 7.5
30 wt% PEEK	3.0 : 7.0
35 wt% PEEK	3.5 : 6.5
40 wt% PEEK	4.0 : 6.0

위하여 액체 질소를 담을 수 있는 사기그릇에 액체질소를 먼저 그릇의 약 1/3 부피로 채운 뒤 은박지를 그릇 내부 형태에 알맞게 성형하여 덮어주고 다시 액체 질소를 1/3 부피로 넣어준 뒤 고온의 단일상 용액을 부어서 급냉시켜 고형화 된 시료를 얻어주었고 이를 냉동 보관하였다[30].

2.3. DSC 특성 평가

상평형도 작도를 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용해 비율을 달리하여 제조한 용액의 결정화 온도(crystallization temperature, T_c)를 측정하고자 하였다. 냉동 보관한 시료를 바이알 병에 넣어준 뒤 오븐에서 약 8시간 동안 시료의 물기를 제거하였다. 물기를 제거한 시료를 샘플링해준 뒤 질소 대기 하에서 온도를 10~500 °C로 설정하여 실험을 진행하였다. 불순물에 의한 데이터 생성을 방지하기 위해 40 °C/min의 속도로 1, 2차 순환을 진행하여 열적 특성평가를 진행하여 결정화온도를 파악하였다.

2.4. Cloud point 관찰 및 상평형도 작도

상평형도 작도를 위하여 hot stage (FP90 Central processor, FP82HT Hot Stage, METTLER TOLEDO)와 Nikon 광학현미경(OPTIPHOT-100, Nikon)을 이용하여 cloud point 관찰을 진행하였다.

Cloud point란 TIPS 공정에서 균일하게 용해된 고분자 용액을 냉각할 경우 열역학적으로 불안정해져 고분자와 희석제로 상이 분리되는 지점을 말한다. Cloud point는 다음과 같이 측정하였는데 0.2 mm 두께의 실리콘 가이드를 사각형(2 cm × 3 cm) 사이즈로 자른 뒤 시료가 들어갈 만큼의 구멍을 실리콘 가이드에 뚫어주었다. 그 후 슬라이드 글라스에 얹어주고 급냉 보관한 고분자 시료를 내부 구멍에 넣어준 뒤 커버 글라스를 덮어주어 희석제의 손실로 인한 상분리를 방지하였다. 이후 hot stage의 온도를 310 °C로 설정하여 고형 시료를 균일한 용액상이 되도록 가열하였다. 시료가 용액이 된 것을 확인한 뒤 310 °C에서 30초 동안 온도를 유지시킨 뒤 10 °C/min의 속도로 온도를 냉각시키면서 250~300 °C에서 1 °C 단위로 hot stage를 중지시켜 상이 흐려지는 cloud point를 광학현미경에 연결된 컴퓨터를 통해 관찰하였다. 그 후 관찰된 cloud point와 DSC를 통해 얻어진 결정화 온도를 이용하여 상평형도를 작도하였다.

2.5. 분리막 제조

3구 플라스크에 PEEK, DPK를 Table 1과 같은 비율로 혼합하여 앞서 설명한 방식으로 고분자 용액을 제조하였다. 그 후 hot press (대호테크 LMR-3300, Korea) 위에 유리판과 닥터 블레이드를 올린 후 hot press 온도를 320 °C로 설정한 뒤 유리판 온도가 280 °C 이상이 되도록 유지시킨다. 그 후 고분자 용액을 유리판 위에 부어 캐스팅을 진행하였다. 이때 막의 두께를 100~150 μm를 기준으로 일정하게 캐스팅을 하였다. 그 후 유리판을 물에 넣어 냉각시킨 후 분리막을 유리판에

서 분리하였다. 이후 분리막을 아세톤에 침지시켜 4 시간 간격으로 2회 아세톤을 교체해주면서 희석제를 추출하는 과정을 통해 희석제가 추출된 부분에 기공이 형성되어 다공성을 형성하였다.

2.6. SEM을 통한 모폴로지 관찰

제조한 분리막의 모폴로지를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM: AIS 2300C, Korea)을 통해 관찰하였다. 제조된 분리막의 단면을 관찰하기 위하여 분리막을 물에 담가 막 내부에 수분을 머금게 한 뒤 액체 질소를 이용하여 분리막을 급냉시킨 후 순간적으로 부러뜨린 후 측정하려는 단면을 이온 코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공하에서 100 초 동안 10 mA로 금 코팅을 한 후 시료의 모폴로지를 관찰하였다. 고분자 함량에 따른 분리막의 모폴로지를 관찰하기 위해 5000배, 10000배 확대하여 표면을 관찰하였고, 단면의 두께를 확인하기 위해 600배 확대하여 측정 후 마이크로미터(μm) 단위로 두께를 표시하였다[31]. 또한 고분자 함량에 따른 기공의 특성을 파악하기 위해 기공도(porosity)를 다음과 같은 계산식을 통해서 확인하였다.

$$porosity(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{V_{dry} \times \rho_{water}} \times 100(\%) \quad (1)$$

W_{wet} 은 DI-Water에 담이둔 후 측정된 분리막의 무게이고, W_{dry} 는 젖은 분리막을 건조시킨 후 측정된 분리막의 무게이다. V_{dry} 는 분리막의 부피, ρ_{water} 는 DI-Water의 밀도를 의미한다. W_{wet} 은 고분자 함량에 따른 분리막들을 동일한 크기(1 cm × 2 cm)로 자른 후에 DI-Water를 담은 바이알 병에 24 시간 동안 동일하게 담이둔 후에 막의 무게를 측정하여 기록하였다. W_{dry} 의 경우 젖은 막을 꺼내어 와이프올로 감싼 뒤 60 °C의 오븐에서 완전히 건조시킨 후에 막의 무게를 측정하여 기록하였다. V_{dry} 는 동일하게 자른 막의 면적(1 cm × 2 cm)과 digimatic thickness (Mitutoyo, Japan)를 이용해 삼중점에서 측정된 막의 두께를 통해 계산하였다. ρ_{water} 는 DI-Water의 밀도로 상온에서 증류수의 밀도인 0.9971 g/ml의 값을 사용하였다[32].

2.7. 기계적 특성 평가

제조한 다공성 분리막의 고분자 함량에 따른 기계적 강도를 측정하기 위해 인장강도를 측정하였다. 인장강도 측정에 앞서 제조한 고분자 함량에 따른 분리막을 ASTM D638-5 규격 시편에 맞추어 5 개의 시편을 만든 후 30 wt% KOH 용액이 담긴 바이알 병에 시편을 침지시킨 뒤 100 시간 뒤에 꺼내 주고 이를 universal testing machine (UTM: LR10K, LLOYD instruments, UK)를 이용하여 10 mm/min의 속도로 측정하여 평균적인 인장강도를 측정하였다.

2.8. DI-water 투과도 테스트

제조한 다공성 분리막의 구동 능력을 측정하기 위해 DI-water를 이용하여 투과도를 측정하였다. 제조한 분리막을 DI-water에 3분 동안 투과시켜 안정화시간을 가진 후 1 분 동안 투과시켜 흘러나온 KOH 용액의 투과량의 무게를 측정하여 투과도를 확인하였다. 투과도는 아래의 식을 이용하여 계산하였다[33].

$$Permeance = \frac{L}{m^2 h bar} \quad (2)$$

Table 2. Effect of Polymer Concentration on Crystallization Temperature of PEEK/DPK Mixtures

Polymer contents	Crystallization temperature (°C)
20 wt%	272.35
25 wt%	274.08
30 wt%	276.84
35 wt%	277.30
40 wt%	280.09

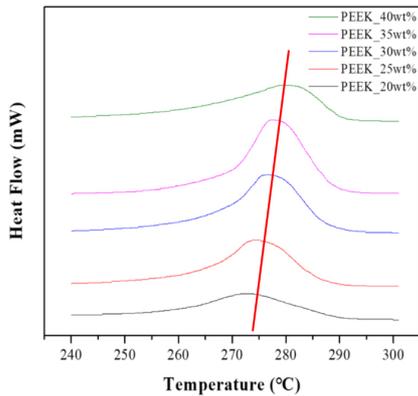


Figure 1. Crystallization temperature for each polymer ratio of PEEK and diluent mixture.

L은 투과한 DI-water의 부피이며, m^2 은 유효 막면적을 나타내고, h는 투과 시간, bar는 가해진 압력을 나타내고 1 bar를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 용액 제조

PEEK와 DPK의 비율을 3:7을 기준으로 하여 고분자와 희석제의 함량에 따른 변화를 확인하기 위하여 PEEK 함량 비율을 20~40 wt%까지 5 wt%씩 변경하여 용액을 제조하였다. 고분자의 함량이 낮은 20~30 wt%의 비율로 제조한 용액은 액체 질소가 담긴 사기그릇에 부었을 때 점도가 낮아 빠르게 흘러내려왔으나 35~40 wt% 비율로 제조한 용액은 용액이 천천히 흘러내려 점도가 높아짐을 확인하였다. 이는 고분자의 함량의 증가에 따라 분자 당 얽힘의 수도 증가하기 때문이다[34]. 이로 인해 PEEK의 함량이 높은 용액에서 점도가 증가함을 확인하였다.

3.2. DSC 특성 평가

DSC를 이용해 PEEK와 DPK의 비율을 달리한 용액의 고체 시료의 결정화 온도를 측정하였다. Table 2에는 각 비율 별 시료의 결정화 온도를 나타내었으며 Figure 1에는 결정화 온도를 곡선 그래프로 나타내었다. 그래프에 추세선을 나타내어 PEEK의 함량이 증가함에 따라 결정화 온도가 증가하는 경향을 나타냄을 확인하였다. 이는 Yang *et al.*의 연구에 따르면 희석제의 함량이 증가할수록 PEEK/DPK 이원 혼합물의 화학적 포텐셜이 낮아져 결정화 온도와 용융 온도가 감소한다는 것을 확인하였다[35].

3.3. Cloud Point 관찰 및 상평형도 작도

상평형도 작도를 위하여 hot stage를 이용하여 고분자 함량에 따른

Table 3. Effect of Polymer Concentration on Cloud Point of PEEK/DPK Mixtures

Polymer contents	Cloud point (°C)
20 wt%	282.85
25 wt%	279.85
30 wt%	277.85
35 wt%	274.85
40 wt%	272.85

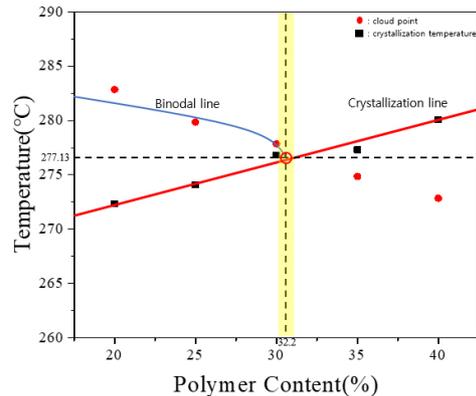


Figure 2. Phase diagram of PEEK/diluent mixtures via TIPS process.

용액의 cloud point를 확인하였고 Table 3에 측정된 cloud point를 나타내었다. Table 3에서 고분자 함량이 증가함에 따라 cloud point가 282.85 °C에서 272.85 °C로 점점 감소함을 확인할 수 있었고 이는 희석제의 함량이 많을수록 고분자인 PEEK와 희석제인 DPK 사이의 상호작용이 낮아져서 cloud point가 높은 것으로 확인할 수 있었다[36]. 측정된 cloud point와 결정화 온도를 이용하여 cloud point를 이어준 곡선을 binodal line, 결정화 온도를 이어준 곡선을 crystallization line으로 나타내어 Figure 2에 상평형도를 작도하였다.

TIPS 공정에는 주로 고체-액체, 액체-액체 상분리가 존재한다. 고체-액체 상분리는 결정성 고분자나 희석제가 냉각에 의해 상분리가 일어나는 것이고, 액체-액체 상분리의 경우 균일한 용액이 냉각 시에 고분자와 희석제가 서로 다른 상으로 상분리가 일어나는 것이다. 결정성 고분자의 경우 결정화도 곡선이 존재하여 바이노달 라인과 결정화도 라인이 결합된 상평형도를 나타나게 된다. 이때 일정 농도 이하에서는 바이노달 라인 내부로의 온도 강하 시 액-액 상분리가 발생하고, 일정 농도 이상에서는 고-액 상분리가 발생하게 된다. Figure 2에서 PEEK의 농도가 32.2 wt%, 온도가 277.13 °C에서 바이노달 라인과 결정화도 라인이 접하는 지점이 존재하는데, 이 지점의 농도 즉 32.2 wt% 이하에서는 액-액 상분리와 고-액 상분리가 모두 일어나게 되며, 32.2 wt% 이상에서는 고-액 상분리가 일어나게 된다. 결정화 온도보다 낮은 온도에서는 교반이 제대로 이루어지지 않고, cloud point보다 낮은 온도에서는 상분리가 일어나 막을 제조하기 어렵다. 따라서 PEEK의 함량이 32.2 wt%, 277.13 °C 이상에서 안정적인 분리막을 제조할 수 있다는 것을 확인하였다[37].

3.4. SEM을 통한 모폴로지 관찰

제조한 다공성 분리막을 SEM을 통해 모폴로지 분석을 진행하였으며 분리막 표면과 단면 구조를 Figures 3-5에 나타내었다. PEEK의 중

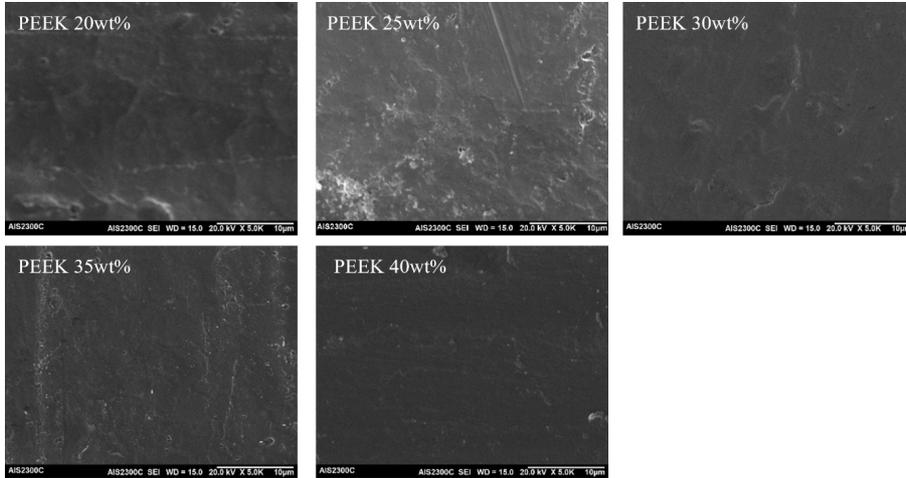


Figure 3. Morphology according to each polymer ratio of PEEK and diluent mixture (x5000).

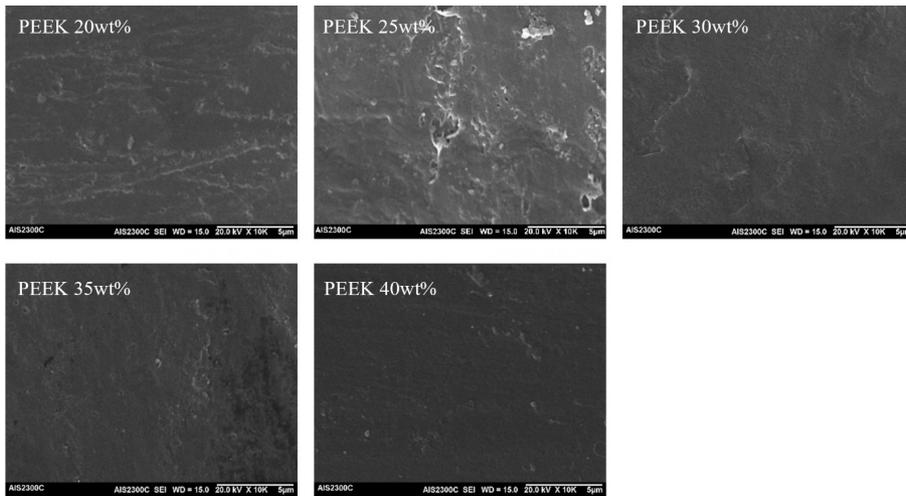


Figure 4. Morphology according to each polymer ratio of PEEK and diluent mixture (x10000).

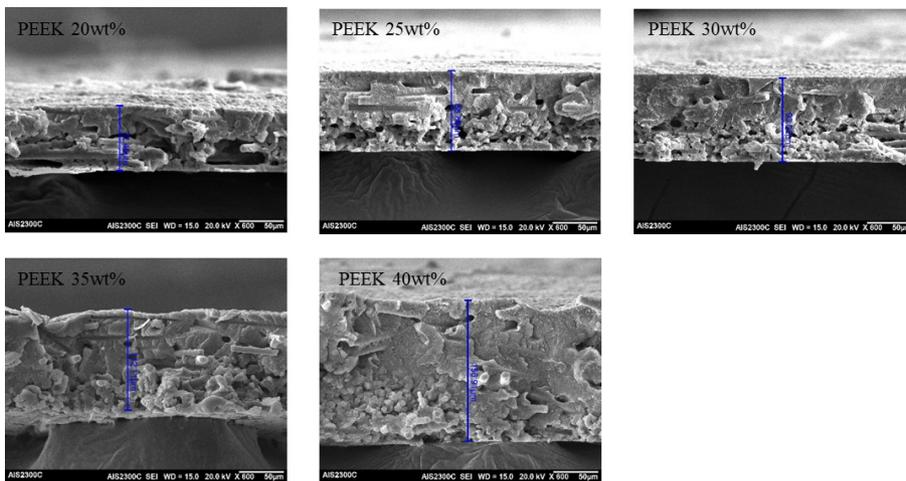


Figure 5. Morphology according to each polymer ratio of PEEK and diluent mixture.

랑비가 증가함에 따라 분리막의 단면 두께가 증가하는 경향을 지님을 확인하였다. PEEK의 중량비가 40 wt%일 때 단면의 두께가 156.91 µm로 가장 두껍고 20 wt%일 때 단면의 두께가 72.46 µm로 가장 얇

은 것을 확인하였다. 분리막 표면을 5000배의 배율로 확대하였을 시 기공이 관찰되지 않았고 10000배 확대 시 작은 기공을 지님을 확인하였다.

Table 4. Thickness and Porosity as a Function of Polymer Ratio

Polymer contents	Thickness (μm)	Porosity (%)
20 wt%	90	50.15
25 wt%	112	46.56
30 wt%	122	43.57
35 wt%	130	35.10
40 wt%	145	25.59

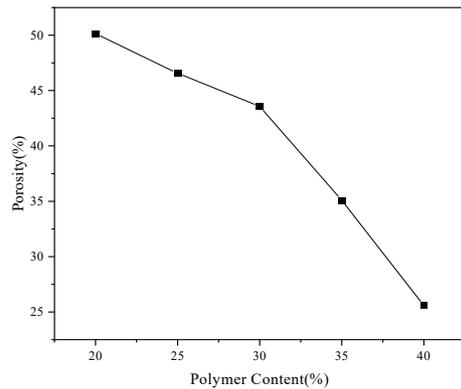


Figure 6. Porosity for each polymer ratio of PEEK and diluent mixture.

본 연구를 통해 PEEK의 기공도를 계산하였고, 측정된 막의 두께를 Table 4에 나타내었고 고분자 함량에 따른 기공도를 Figure 6에 나타내었다. 측정 결과 고분자 함량이 높은 40 wt%의 경우 25.59%로 나타났고, 20 wt%의 경우 50.15%로 고분자 함량이 증가함에 따라 기공도는 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 분리막의 고분자 함량이 증가할수록 희석제의 함량이 감소하여 아세톤에 의해 제거되어 생성되는 기공이 감소하는 현상으로 인해 기공도가 감소하였다.

3.5. 기계적 특성 평가

제조한 분리막의 기계적 특성을 평가하기 위하여 각 중량비의 분리막을 30 wt% KOH 수용액이 담긴 바이알 병에 침지시킨 후 오븐에 넣어 120 °C에서 100 시간을 보내준 뒤 꺼내서 인장강도를 측정할 후 Table 5와 Figure 7의 결과로 나타내었다. 측정 결과에 따르면 고분자 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보였으며, PEEK의 함량을 40 wt%로 제조한 분리막이 55.34 MPa로 가장 높은 인장강도를 보여주었다. 이는 규칙적인 구조와 높은 강도를 지닌 PEEK 함량의 증가로 인해 기계적 강도가 높아지는 것임을 확인하였다. 또한 PEEK의 함량이 증가할수록 희석제인 DPK의 함량이 감소하여 기공의 수가 감소하게 된다. 이 결과로 PEEK 함량이 증가할수록 기계적 강도가 더욱 높아지는 것을 확인하였다[38]. 30 wt% 수용액에서 100 시간 동안 침지 시켰음에도 PEEK의 중량비가 30 wt% 이상으로 제조한 분리막은 20 MPa 이상의 높은 인장강도를 나타내었고 이는 TIPS 방법으로 제조한 PEEK 분리막의 기계적 강도가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

3.6. DI-water 투과도 테스트

제조한 분리막의 DI-water 투과도를 알아보기 위하여 DI-water를 이용하여 투과도 실험을 진행하였다. 3 분의 안정화 시간을 거친 후

Table 5. Tensile Strength According to the Polymer Ratio of PEEK and Diluent Mixture

Polymer ratio	Tensile strength (Mpa)
20 wt%	8.10
25 wt%	6.54
30 wt%	20.09
35 wt%	27.49
40 wt%	55.34

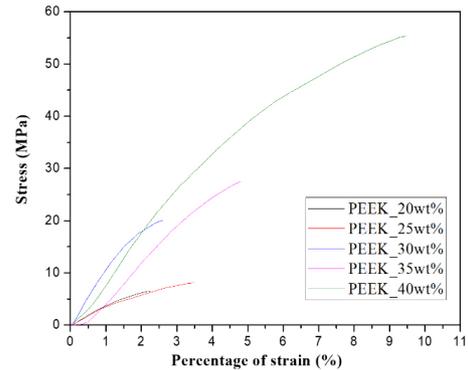


Figure 7. Tensile strength according to the polymer ratio of PEEK and diluent mixture.

Table 6. Permeance of Each Polymer Ratio in DI-Water

Polymer ratio	Permeance ($\text{L}/\text{m}^2\text{h bar}$)
20 wt%	3918.17
25 wt%	3817.85
30 wt%	3779.62
35 wt%	3551.27
40 wt%	3311.46

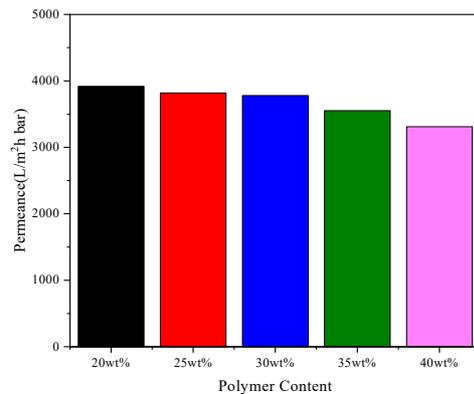


Figure 8. Permeance of each polymer ratio in DI-water.

1 분 동안 흘러나온 DI-water의 무게를 측정할 후 Permeance 계산을 통하여 Table 6과 Figure 8에 나타내었다. PEEK의 중량비가 20 wt% 일 때 3918.17 $\text{L}/\text{m}^2\text{h bar}$ 로 가장 높은 투과도를 지녔고, 40 wt%일 때 3311.46 $\text{L}/\text{m}^2\text{h bar}$ 로 가장 낮은 투과도를 지닌 것을 확인하였다. 따라서 고분자 함량이 증가할수록 DI-water의 투과도가 감소하는 경향을

확인할 수 있었다, 분리막을 제조할 때 아세톤에 희석제를 추출하여 다공성을 형성하게 되는데 이때 제거할 희석제의 비율이 감소함에 따라 막의 다공성 또한 줄어들게 된다. 이로 인해 기공도가 감소하게 되어 DI-water 투과도 또한 줄어든 것으로 확인하였다[39]. 가장 높은 중량비로 제조한 40 wt%의 PEEK 분리막 또한 높은 투과도를 보였고 따라서 TIPS 방법을 통해 제조한 PEEK 분리막이 안정적으로 구동이 가능하다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적, 화학적 안정성이 뛰어난 분리막을 제조하기 위한 연구로서 내열성, 내화학성이 우수한 PEEK를 고분자로 사용해 열 유도 상분리법을 적용하여 분리막을 제조하였다. PEEK와 함께 사용한 희석제로는 dope 용액 제조 및 막 제조 시 좋은 기계적 특성을 지니는 DPK를 사용하였고 고분자의 함량을 20 wt%, 25 wt%, 30 wt%, 35 wt%, 40 wt%로 용액을 제조하여 상평형도 작도, 모폴로지 분석, 기계적 강도, DI-water 투과도를 통하여 특성평가를 진행하였다. 상평형도 작도를 위하여 dope 용액을 제조하여 액체 질소를 통해 급냉시킨 뒤 고체 시료를 얻어주었고 이를 DSC, hot stage 측정에 사용해 결정화 온도, cloud point를 확인하였다. 그 후 상평형도를 작도하여 결정화 온도 지점과 cloud point를 각각 이은 곡선인 crystallization line과 binodal line이 만나는 지점이 분리막 제조 시 가장 이상적인 지점이고 그 지점의 농도가 32.2 wt%, 온도는 277.13 °C임을 확인하였다. 그 후 고분자 함량에 따른 분리막을 제조하여 모폴로지 분석, 인장강도, DI-water 투과도 테스트를 진행하였다. 분리막의 기공도 측정을 통해 고분자의 함량이 증가할수록 기공도가 감소하는 것을 확인하였다. 인장강도 측정을 통해 고분자 중량비가 증가함에 따라 기계적 강도가 높아지는 점을 확인하였다. 고분자 함량이 30 wt% 이상인 분리막에서 인장강도가 20 Mpa 이상으로 우수한 기계적 특성을 보이고, 특히 고분자 함량이 40 wt%에서는 55.34 Mpa의 매우 높은 강도를 갖는다는 것을 확인하였다. DI-water 투과도 테스트에서는 고분자 함량이 증가함에 따라 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 가장 좋은 성능을 보인 20 wt% 분리막의 경우, 3918.17 L/m²h bar로 높은 투과도를 보여 PEEK 분리막의 뛰어난 DI-water 투과 성능을 확인하였다.

감 사

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 3단계 산학연협력 선도대학 육성사업(LINC 3.0)의 연구결과입니다. 또한, 이 논문은 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입(No.2020R1A6A03038697)

References

1. K. S. Im, T. Y. Son, K. Kim, J. F. Kim, and S. Y. Nam, Research and development trend of electrolyte membrane applicable to water electrolysis system, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 389-398 (2019).
2. D. J. Kim, D. Y. Oh, M. K. Jeong, and S. Y. Nam, Recent trends in composite materials for aircrafts, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 252-258 (2016).
3. D. J. Kim, C. H. Park, and S. Y. Nam, Characterization of a soluble poly (ether ether ketone) anion exchange membrane for fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 7649-7658 (2016).
4. T. Y. Son, D. J. Kim, V. Vijayakumar, K. Kim, D. S. Kim, and S. Y. Nam, Anion exchange membrane using poly (ether ether ketone) containing imidazolium for anion exchange membrane fuel cell (AEMFC), *J. Ind. Eng. Chem.*, **89**, 175-182 (2020).
5. B. Lakshmanan, W. Huang, D. Olmeijer, and J. W. Weidner, Polyether ether ketone membranes for elevated temperature PEMFCs, *ESL*, **6**, A282 (2003).
6. B. da Silva, J. L. Peeva, and A. Livingston, Negligible ageing in poly (ether-ether-ketone) membranes widens application range for solvent processing, *J. Membr. Sci.*, **525**, 48-56 (2017).
7. M. K. Jeong and S. Y. Nam., Preparation and characterization of organic solvent-resistant polybenzimidazole membranes, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 420-426 (2017).
8. S. Woo, J. Kim, J. Lee, and J. Bang, Fabrication of block copolymer membranes via SNIPS process, *Korean J. Chem. Eng.*, **55**, 214-219 (2017).
9. J. T. Jung, J. F. Kim, H. H. Wang, E. Di Nicolo, E. Drioli, and Y. M. Lee, Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS), *J. Membr. Sci.*, **514**, 250-263 (2016).
10. J. W. Lee and S. Y. Nam, Effect of heat capacity of coagulant on morphology of PVDF-silica mixture through tips process for the application of porous membrane, *Membr. J.*, **27**, 458-467 (2017).
11. N. Cao, Y. Sun, J. Wang, H. Zhang, J. Pang, and Z. Jiang, Strong acid-and solvent-resistant polyether ether ketone separation membranes with adjustable pores, *J. Chem. Eng.*, **386**, 124086 (2020).
12. F. Yang, S. Li, H. Qi, W. Sun, J. Li, M. Zhang, Z. Chen, J. Pang, and Z. Jiang, Preparation and properties of PEEK-g-PNIPAm separation membranes with thermo-responsiveness for emulsion and organic liquid separation, *J. Membr. Sci.*, **693**, 122322 (2024).
13. W. Ma, Z. Zhou, N. Ismail, E. Tocci, A. Figoli, M. Khayet, T. Matsuura, Z. Cui, and N. Tavajohi, Membrane formation by thermally induced phase separation: Materials, involved parameters, modeling, current efforts and future directions, *J. Membr. Sci.*, **669**, 121303 (2023).
14. S. Lee and S. S. Kim, Structural changes of PVDF membranes by phase separation control, *Korean J. Chem. Eng.*, **54**, 57-63 (2016).
15. D. Li, W. B. Krantz, A. R. Greenberg, and R. L. Sani, Membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS): Model development and validation, *J. Membr. Sci.*, **279**, 50-60 (2006).
16. K. S. Im, J. W. Lee, T. Y. Son, V. Vijayakumar, J. Y. Jang, and S. Y. Nam, Evaluation of antifouling and chemical resistance of flower membrane prepared using thermally induced phase separation (TIPS) process, *Desalin. Water Treat.*, **188**, 1-9 (2020).
17. J. Liu, Y. Mo, S. Wang, S. Ren, D. Han, M. Xiao, L. Sun, and Y. Meng, Ultrastrong and heat-resistant poly (ether ether ketone) separator for dendrite-proof and heat-resistant lithium-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3886-3895 (2019).
18. L. Li, R. Xiong, X. Wang, M. Zhou, S. Sun, G. Shen, L. Song, Y. Zhang, and H. Zhou, Lithiated poly (ether ether ketone) separators with excellent thermal stability and electrolyte wettability for lithium-ion battery, *J. Mater. Sci.*, **57**, 18980-18992 (2022).
19. H. Matsuyama, B. Stephane, and R. L. Douglas, Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation, *Polymer*, **40**, 2289-2301 (1999).
20. N. Ismail, A. Venault, J. P. Mikkola, D. Bouyer, E. Drioli, and N. T. H. Kiadeh, Investigating the potential of membranes formed by

- the vapor induced phase separation process, *J. Membr. Sci.*, **597**, 117601 (2020).
21. G. Bagnato, A. Figoli, R. Garbe, F. Russo, F. Galiano, and A. Sanna, Development of Ru-PEEK-WC catalytic membrane using a more sustainable solvent for stable hydrogenation reactions, *Fuel Process. Technol.*, **216**, 106766 (2021).
 22. V. P. Khare, A. R. Greenberg, and W. B. Krantz., Vapor-induced phase separation—Effect of the humid air exposure step on membrane morphology: Part I. Insights from mathematical modeling, *J. Membr. Sci.*, **258**, 140-156 (2005).
 23. S. L. Aristizábal, L. Upadhyaya, G. Falca, A. Y. Gebreyohannes, M. O. Aijaz, M. R. Karim, and S. P. Nunes, Acid-free fabrication of polyaryletherketone membranes, *J. Membr. Sci.*, **660**, 120798 (2022).
 24. M. Dalwani, G. Bargeman, S. S. Hosseiny, M. Boerrigter, M. Wessling, and N. E. Benes, Sulfonated poly (ether ether ketone) based composite membranes for nanofiltration of acidic and alkaline media, *J. Membr. Sci.*, **381**, 81-89 (2011).
 25. A. Venault, Y. Chang, D. M. Wang, and D. Bouyer, A review on polymeric membranes and hydrogels prepared by vapor-induced phase separation process, *Polym. Rev.*, **53**, 568-626 (2013).
 26. S. Verma, N. Sharma, S. Kango, and S. Sharma, Developments of PEEK (polyether ether ketone) as a biomedical material: A focused review, *Eur. Polym. J.*, **147**, 110295 (2021).
 27. H. Abid and M. Javaid, Polyether ether ketone (PEEK) and its 3D printed implants applications in medical field: An overview, *Clin. Epidemiol. Glob. Health*, **7**, 571-577 (2019).
 28. B. Pang, Q. Li, Y. Tang, B. Zhou, T. Liu, Y. Lin, and X. Wang, Fabrication of cellulose acetate ultrafiltration membrane with diphenyl ketone via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym.*, **132**, 41 (2015).
 29. H. Ding, Q. Zhang, Y. Tian, Y. Shi, and B. Liu, Preparation of porous structure in the system of PEEK/PPS/diphenyl ketone via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym.*, **104**, 1523-1530 (2007).
 30. S. J. Kim, J. W. Lee, and S. Y. Nam, Study of thermally induced phase separation of polyvinylidene fluoride-silica mixture for the preparation of porous polymeric membrane, *Membr. J.*, **27**, 189-198 (2017).
 31. Y. Takahashi, Y. Isono, I. Noda, and M. Nagasawa, Zero-shear viscosity of linear polymer solutions over a wide range of concentration, *Macromolecules*, **18**, 1002-1008 (1985).
 32. S. M. Han, K. S. Im, H. N. Jeong, D. H. Kim, and S. Y. Nam, Preparation and evaluation of hybrid porous membrane for the application of alkaline water electrolysis, *Membr. J.*, **31**, 443-455 (2021).
 33. K. S. Im, J. W. Lee, J. Y. Jang, and S. Y. Nam, Hydrophilic coating and characterization of PVDF membrane with flower type cross-section made from thermally induced phase separation, *Membr. J.*, **29**, 362-376 (2019).
 34. Y. H. Park and S. Y. Nam, Characterization of water treatment membrane using various hydrophilic coating materials, *Membr. J.*, **27**, 60-67 (2017).
 35. F. Yang, C. Liu, F. Yang, M. Xiang, T. Wu, and Q. Fu, Effects of diluent content on the crystallization behavior and morphology of polyethylene membrane fabricated via thermally induced phase separation process, *Polymer*, **255**, 125104 (2022).
 36. J. F. Kim, J. T. Jung, H. H. Wang, S. Y. Lee, T. Moore, A. Sanguineti, and Y. M. Lee, Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods, *J. Membr. Sci.*, **509**, 94-104 (2016).
 37. S. J. Kim, J. W. Lee, and S. Y. Nam, Characterization of PVDF-DBP materials for thermally induced phase separation, *Membr. J.*, **26**, 449-457 (2016).
 38. Q. Zhao, L. Wang, J. Liu, G. Xu, H. Jiang, X. Jie, and Y. Cao, Preparation of nano-porous poly (ether ether ketone) hollow fiber membrane and its performance for desalination in vacuum membrane distillation, *Desalination*, **551**, 116417 (2023).
 39. Q. Zhou, Z. Wang, H. Shen, Z. Zhu, L. Liu, L. Yang, and L. Cheng, Morphology and performance of PVDF TIPS micro-filtration hollow fiber membranes prepared from PVDF/DBP/DOP systems for industrial application, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **91**, 1697 (2015).

Authors

Kwang Seop Im; Ph.D., Senior Researcher, GNU Intelligent Advanced Materials Center for Research Pioneers, Jinju 52828, Republic of Korea; rhkd685@naver.com

Seong Jun Jang; Undergraduate Student, Student Researcher, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea; jangseongjun10@naver.com

Chae Hong Lim; Undergraduate Student, Student Researcher, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea; ghddl2703@naver.com

Sang Yong Nam; Ph.D., Professor, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea; walden@gnu.ac.kr