멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 32 No. 1 February 2022, 50-56

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2021.32.1.50

고분자 소재와 용매특성에 따른 유기용매 나노여과막 성능 분석

최 지 현 · 김 정†

인천대학교 에너지화학공학과
(2022년 1월 2일 접수, 2022년 1월 30일 수정, 2022년 2월 7일 채택)

Effects of Polymer Material and Solvent Properties on the Performance of Organic Solvent Nanofiltration Membranes

JiHyun Choi and Jeong F. Kim†

Energy and Chemical Engineering Department, Incheon National University, Republic of Korea
(Received January 2, 2022, Revised January 30, 2022, Accepted February 7, 2022)

요 약: 본 연구에서는 유기용매용 나노여과막 (Organic Solvent Nanofiltration, OSN)의 유기용매 투과 및 분리성능을 분석하였다. 비극성용매에 적합한 Puramem (PM) 시리즈 분리막의 소재를 분석한 후 다양한 유기용매 분위기에서의 투과성능을 데드엔드셀로 측정하였다. PM 시리즈 분리막은 극성용매 대비 비극성용매에서 더 높은 투과도를 보였으며, 용질의 종류 및 분자량에 따라 매우 독특한 배제성능을 보이는 것을 확인하였다. 이는 기존 수처리에 적용되는 Solution-diffusion 투과모델이 OSN 투과모델에는 적합하지 않다는 것을 알 수 있으며, solvent-solute-membrane 간의 상관관계를 더 정확하게 반영할 수 있는 새로운 인자가 필요하다는 결론을 낼 수 있다.

Abstract: In this work, the solvent permeation and separation performance of organic solvent nanofiltration (OSN) membranes were evaluated. Particularly, the PuraMem (PM) series developed for nonpolar solvents were analyzed and tested in dead-end filtration system. PM membranes exhibited higher permeance for nonpolar solvents compared to polar solvents, and their rejection data did not follow conventional trends with respect to solute size. The data showed that simple solution-diffusion model is not suitable to describe the OSN membrane behavior, and a better solvent-solute-membrane interaction parameter must be developed.

Keywords: *organic solvent nanofiltration, OSN, solvent, nanofiltration, solvent resistant nanofiltration*

1. 서 론

화학 및 제약관련 제품생산과정에서 분리공정에 40~70%의 비용과 에너지가 소비된다[1]. 최근 지구온난화와 더불어 빠르게 고갈되는 희소자원문제에 대응하기 위해 친환경적이며 지속가능한 저에너지소비형 분리공정 기술수요가 증가하고 있다. 일반적으로 열에너지와 상변화를 활용하는 타 분리공정(e. g. 증류, 재결정) 대비 상변화 없이 물질의 크기차이를 활용하는 분리막 공정은 대표적인 저에너지소비형 분리기술로 주목받고 있다[2].

분리막 기술은 주로 기공크기로 분류되며 나노여과(Nanofiltration, NF) 기술은 일반적으로 100~2,000 Da의 분획분자량(molecular weight cutoff, MWCO)를 보이는 1~3 nm의 기공크기를 갖는 분리막을 뜻한다[3]. 다만 대부분의 NF 분리막은 수용액 분위기에서만 적용이 가능하며 유기용매를 활용하는 석유화학, 정밀화학, 의약 및 제약분야로의 확장이 불가능하였다[4]. 이는 분리막의 낮은 내용매성으로 인해 막의 성능이 용매분위기에서는 유지되지 못하기 때문이다.

최근 연구되고 있는 유기용매용 나노여과막(Organic

†Corresponding author(e-mail: JeongKim@inu.ac.kr; http://orcid.org/0000-0002-5575-4374)

Solvent Nanofiltration, OSN) 기술은 내용매성이 확보된 나노여과막을 활용하여 다양한 유기용매분위기에서 적용되고 있다[5]. 대표적으로 사용 후 폐기되는 용매를 친환경적으로 재활용하는 공정이 연구되고 있으며, 촉매반응 후 균일촉매를 안정적으로 회수하는 공정 또한 많은 관심을 얻고 있다. OSN 기술을 통해 기존 수처리 공정에서 벗어나 정유공정, 석유화학공정, 촉매공정, 제약 및 의약공정에서 기존 분리공정과 융합되어 새로운 기술 지평선을 개척해 나가고 있다[6].

용매가 물로 일정한 수처리공정 대비 OSN 공정에선 용매에 따라 분리막의 투과도와 분리성능이 매우 달라진다. 이는 용매-용질-분리막 소재 간의 상호작용의 함수이며 예측하기가 매우 까다롭다[7]. 용매는 크게 극성용매(Polar solvent)와 비극성용매(nonpolar solvent)로 분류되며 추가적으로 할로겐(halogenated)이나 수소결합 가능여부(protic vs aprotic)도 중요한 인자로 작용한다.

초기 OSN막은 대부분 Loeb-Sourirajan으로 불리우는 Phase Inversion 기법으로 제조되었으며, 주로 integrally skinned asymmetric (ISA) 구조를 갖는다[8]. ISA 구조의 분리막은 투과도와 선택도를 제어하는데 한계가 있으며, 제조할 수 있는 소재가 한정적이라는 단점이 있다[9]. 따라서 최근에는 보다 정교한 전략으로 계면중합(Interfacial Polymerization, IP)을 통한 박막복합막 형태(Thin Film Composite, TFC)의 분리막 또한 많이 연구되고 있다[10].

현재 상용화된 OSN 분리막에서 DuraMem 시리즈 분리막은 극성용매에 조금 더 특화되어 있으며 PuraMem 시리즈 분리막은 비극성용매에 더 적합하다고 보고되고 있다[11,12]. 보고된 자료에 따르면 DuraMem 시리즈 분리막은 crosslinked polyimide 소재이며 PuraMem 시리즈 분리막은 가교되지 않은 polyimide 소재의 분리막이다. 추가적으로 PuraMem 분리막 표면에 PDMS (polydimethylsiloxane)을 코팅한 박막형 분리막(PuraMem S)이 있다. 적용하는 용매에 따라서 부직포 지지체의 소재 또한 영향도 무시할 수 없으나 본 연구에선 깊게 다루지 않도록 한다.

본 연구에선 PuraMem 시리즈의 분리막의 OSN 성능을 평가해보았으며, 에탄올(EtOH) 용매와 더불어 비극성용매인 톨루엔(toluene)과 헥산(n-hexane) 용매에서의 성능을 dead-end 시스템에서 정밀하게 분석해보았다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 상용 PM280 (MWCO 280 Da)과 PMS600 (MWCO 600 Da) 분리막 (Evonik MET Ltd, United Kingdom)을 활용하였다. 실험에 사용된 용질은 Rose Bengal (1017 Da), Brilliant blue (825 Da), Bromothymol blue(624 Da), Janus green (511 Da), Crystal violet (407 Da), Chrysolidine G (248 Da), PPG (Polypropylene glycol, 425 Da, 725 Da, 1000 Da), HPB (Hexaphenylbenzene, 535 Da)은 Sigma-Aldrich (South Korea)에서 구매하였다. 에탄올(EtOH), 톨루엔, 헥산 용매는 삼전화학(South Korea)에서 구매하여 추가 정제 없이 사용하였다.

2.2. 분리막 특성분석

분리막의 화학적 특성은 ATR-FTIR (attenuated total reflectance – fourier transform infrared spectroscopy, Shidmadzu IR Tracer-100, Japan)을 활용하여 분석하였으며, 표면과 단면 형상은 pt 코팅 후 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)로 분석하였다. 분리막의 친수성 및 소수성 특성은 접촉각 장비(Theta Flex TF300 Contact Angle Apparatus, Sweden)로 분석하였다.

2.3. 분리막 성능 평가

분리막의 성능을 측정하기 위해 먼저 pore preservative (polyethylene glycol)을 에탄올에 침지하여 제거하였다. 분리막의 성능은 직접 제작한 데드엔드셀에서 측정하였으며 유효막면적은 19.62 cm^2이다. PPG의 용액은 2 g/L의 농도로 제작하였으며 나머지 용질은 10 ppm의 농도로 맞춰 사용하였다. 측정은 15 bar 압력(transmembrane pressure)에서 진행하였으며 초기 압밀화 과정을 거친 후 안정화된 투과도를 측정하였다. PPG 외의 용질의 배제율 측정을 위해 permeate 용액과 retentate 용액의 농도를 calibrated된 UV-vis spectrometer (IR Tracer-100)로 측정하였다. 톨루엔과 헥산 용매로 진행한 실험에서는 가시광선 범위에서 흡광도가 없었으므로 에탄올로 용매교환을 한 후 측정하였다.

PPG 용질의 농도를 분석하기 위해 HPLC (High performance liquid chromatography, YL9100 Plus, South

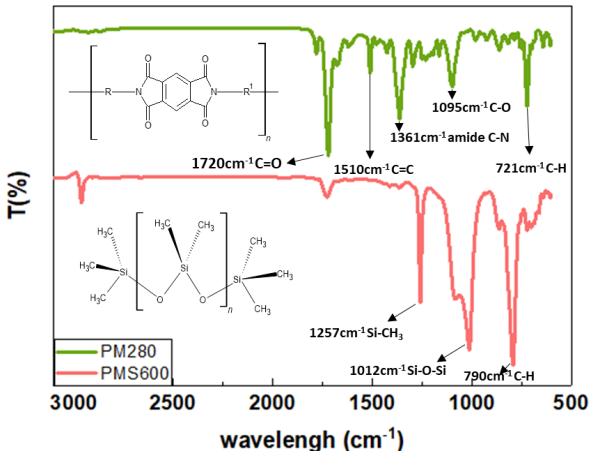

Fig. 1. FTIR Spectra of PM280 and PMS600 membranes.

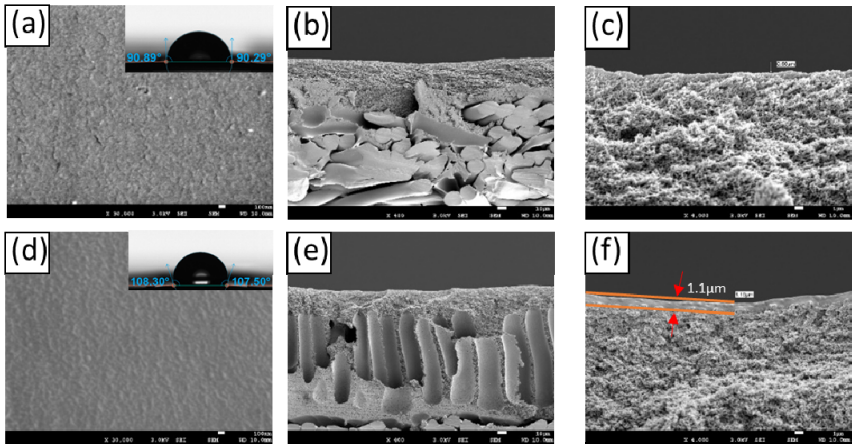

Fig. 2. Surface and cross-sectional SEM images of (a-c) PM280 membrane and (d-f) PM S600 membrane.

Korea)를 활용하였다. 이동상은 water-acetonitrile gradient, 고정상으로는 C18 RP Column (4.6 × 150 mm, 5 micrometer)를 사용하고 ELSD (evaporative light scattering detector) 로 분석하였다. 정밀한 calibration curve를 얻은 후 다음과 같은 공식으로 배제율을 계산하였다.

$$R(\%) = (1 - \frac{C_P}{C_R}) \times 100\% \quad \text{(Equation 1)}$$

C_P와 C_R은 각각 Permeate와 Retentate의 농도를 의미한다.

3. 실험 결과

3.1. 분리막 특성막 특성화

현재 상용화된 OSN 분리막 중 비극성용매에 특화된 분리막은 PuraMem (PM) 280과 PuraMem (PM) S600 분리막이 있다. 공개된 자료에 따르면 PM 소재는 P84 polyimide이며 PM S600은 PDMS인것을 알 수 있다. 실제로 FTIR을 분석해보면 Fig. 1에서 보이는 것처럼 PM280 소재는 대표적인 polyimide peak인 1,720cm^{-1} (C=O), 1,511 cm^{-1} (C=C), 1,361 cm^{-1} (C-N), 1,097 cm^{-1} (C-O), 723 cm^{-1} (C-H)가 측정되었으며, PM S600에서는 Si와 결합을 갖는 peak — 1,259 cm^{-1} (Si-CH_3), 1,010 cm^{-1}(Si-O-Si), 792 cm^{-1}(C-H) —를 확인할 수 있었다.

다음으로 분리막의 표면과 단면을 FE-SEM으로 분석해 보았다(Fig. 2). 먼저 PM280 분리막은 integrally skinned asymmetric (ISA) 형태인 것을 쉽게 확인할 수 있다. Polypropylene (PP) 부직포 표면에 polyimide 용액을 도포한 후 상전이법을 통해 제조한 분리막으로 판단된다. SEM상으로는 표면 기공크기를 확인할 수 없었

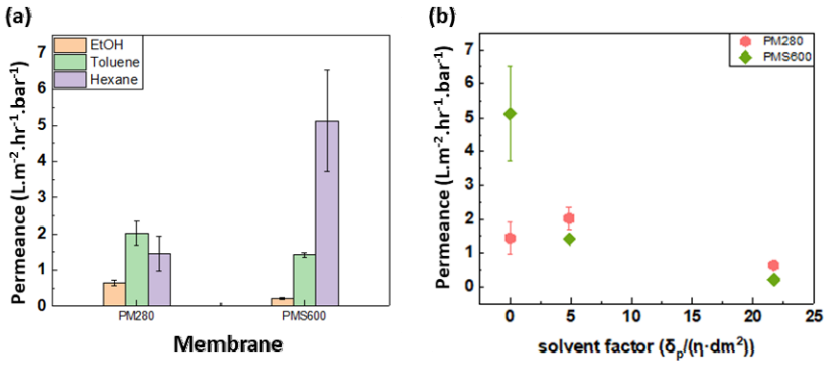

Fig. 3. (a) Solvent permeance, (b) solvent permeance vs solvent factor data.

Table 1. Chemical Properties of Organic Solvents

Solvent	Molecular weight (g/mol)	Density (g/ml)	Viscosity (mPa s)	Surface tension (mN/m)	Dielectric constant	Solubility parameter ($MPa^{0.5}$)
EtOH	46.1	0.79	1.2	22.3	25.0	15.8
Toluene	92.1	0.87	0.59	28.5	2.4	18.2
Hexane	86.2	0.66	0.31	18.4	1.9	14.9

으며 단면구조에선 macrovoid가 없는 dense한 구조인 것을 보았을 때 MWCO 280 Da급 기공크기를 얻기 위해 용액의 고분자 농도가 높았을 것으로 추측해볼 수 있다.

반면 PM S600 분리막에선 매우 다른 구조를 확인할 수 있었다. 대표적으로 표면에 1.1 μm 두께의 PDMS 층을 확인할 수 있었으며, polyimide 중간층 표면에 형성되어 있음을 확인하였다. 이 polyimide 중간층의 단면은 macrovoid가 많은 것으로 보아 상대적으로 loose한 중간층인 것으로 보인다. 정리하자면 이 분리막은 PP 부직포 표면에 상대적으로 loose한 polyimide 중간지지층을 상전이법으로 제조한 후 표면에 PDMS 박막을 형성한 것으로 판단된다.

두 분리막의 표면 water contact angle (접촉각)은 PM 280의 경우 대략 90°, PM S600의 경우 대략 108°로 측정되었다. SEM결과에서 유추하였을 때 두 분리막의 표면은 상대적으로 매끄러우므로 (상전이법 및 코팅법으로 제조된 dense 분리막 표면은 매끄러운 편이다) 두 분리막은 화학적으로 소수성 특성을 보인다는 것을 유추해볼 수 있다. 추가적으로, PDMS 소재가 polyimide 소재 대비 더 소수성 특성을 보인다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 분리막 성능 평가

먼저 분리막의 순수용매 투과성능을 측정해 보았다. 본 연구에선 3종의 유기용매(에탄올, 톨루엔, 헥산) 분위기에서 분리막의 투과 및 분리성능을 분석하였다. 극성용매인 에탄올 용매는 비교군으로 선정하였고, 대표적인 비극성용매인 톨루엔과 헥산의 성능을 측정하는 것을 주 목적으로 하였다.

톨루엔과 헥산을 유기용매로 선정한 이유는 톨루엔은 aromatic 비극성 용매이며, 헥산은 aliphatic 비극성 용매이기 때문에 이와 같은 차이점에서 변화하는 양상을 비교분석 하기 위해 선정하였다. 용매의 투과도는 용매와 소재간의 물리화학적 상관관계뿐만 아니라 용매 자체의 점도 및 크기 등도 큰 영향을 미친다. 테스트한 유기용매의 물리화학적 특성은 Table 1에 정리하였다.

비극성 용매와 에탄올을 비교하기 전, 에탄올 용매를 이용하여 Puramem 분리막과 극성 용매에 좋은 효율을 보이는 Duramem 분리막의 데이터를 비교하였다. Duramem 시리즈 중에서 DM200, DM500의 배제율은 99% 이상으로 거의 모든 색소가 배제되는 것을 볼 수 있었다. PM분리막에서도 마찬가지로 95% 이상의 색소가 배제됨을 보였고, Permeance는 DM과 PM 모두에서 1 $L.m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ 미만의 값이 측정되었다.

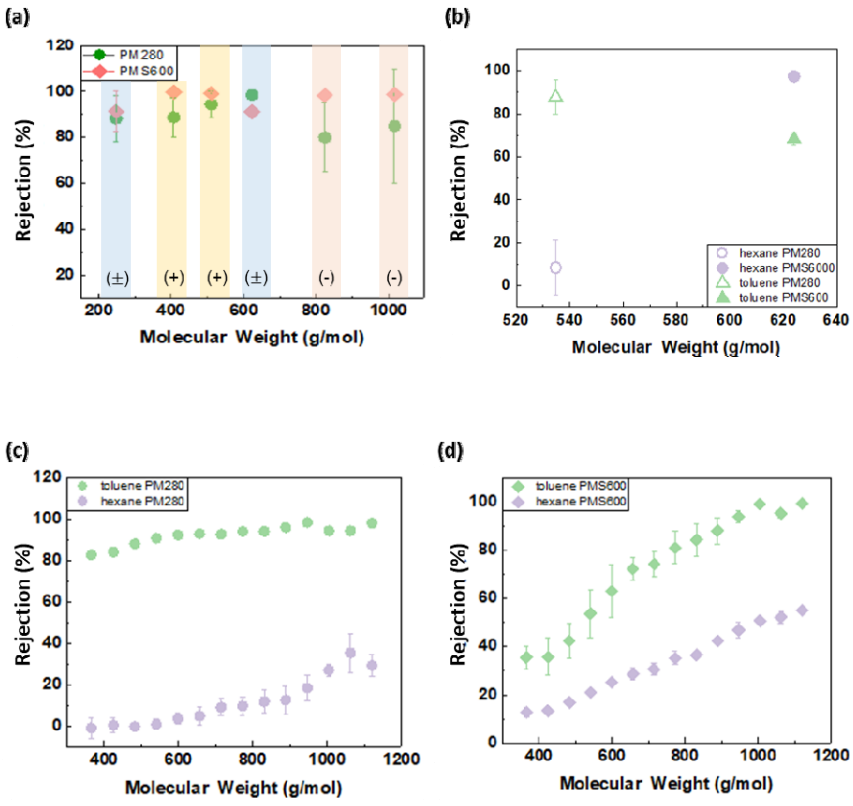

Fig. 4. (a) membrane solute rejection in EtOH, (b) membrane solute rejection in nonpolar solvents, (c) PM 280 membrane PPG rejection, and (d) PM S600 membrane PPG rejection.

Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 두 분리막 모두 에탄올 용매 대비 비극성용매인 톨루엔과 헥산의 투과도가 더 높은 것을 확인하였다. 특히 소수성이 더 높은 PM S600의 경우 에탄올의 투과도가 PM 280 대비 더 낮은 것도 확인하였다. 톨루엔의 경우 PM280의 투과도가 높았지만 헥산의 경우 PDMS 소재인 PM S600에서 월등히 높게 나타났다. 물론 두 분리막의 소재와 MWCO가 다르므로 직접적으로 투과도의 절대값을 비교하는 것은 의미가 없으며, 상대적인 추세를 비교하는 것이 필요하다.

이를 현상학적으로 표현한 공식을 solvent factor (Equation 2)라고 하며 2015년 처음 보고되었다[13].

$$\text{Solvent factor}(\Psi) = \frac{\delta_p}{\eta \cdot d_m^2} \qquad \text{(Equation 2)}$$

위 공식에서 δ_p는 polar solubility parameter, η는 viscosity, d_m은 용매의 molar diameter를 뜻한다.

이 공식을 활용하여 solvent factor를 계산하고 분리막의 투과도를 도표하였을 때 주목할 만한 추세가 나타난다. 통상 대부분의 분리막에서 solvent factor와 solvent permeance는 positive correlation을 보이지만, 비극성용매에 특화된 PM 280, 특히 PM S600의 경우에는 특수하게 negative correlation을 보이는 것을 알 수 있다. 그 의미는, solvent factor가 낮은, 즉, 비극성용매일수록 오히려 투과도가 높다는 것을 뜻한다.

Fig. 4에서는 PM 시리즈 분리막의 용질 배제율 및 선택도 성능을 정리하였다. 본 연구에서는 다양한 화학적 특성과 분자량을 갖는 용질을 테스트해 보았다. 먼저 Fig. 4(a)에서는 에탄올 분위기에서 여러 charged 색소용질의 배제율을 확인해보았다. 이 테스트를 통해 분리막의 기초 배제성능과 defect의 유무를 확인할 수 있었다. 두 분리막 모두 모든 용질에서 80% 이상의 배제율을 보였으며, PM 280의 경우 negative solute에서만 배제율이 유의미하게 낮아진 것을 확인하였다. 이는 polyimide 고분자와 negative solute 간의 특수한 상호

작용으로 인한 영향으로 판단되나 정확한 이유를 이해하기 위해선 추가적인 연구가 필요하다. 다음으로는 톨루엔과 헥산 분위기에서 neutral solute의 배제율을 테스트해보았다[Fig. 4(b)]. 두 분리막 모두 톨루엔에서는 neutral solute의 배제율이 높게 유지되었으나 헥산에서는 PM 280의 배제율이 급격히 낮아진 것을 확인하였다.

Fig. 4(c), (d)에서는 각각 PM 280와 PM S600의 PPG 용질 배제율 데이터를 정리하였다. 동일한 용매, 동일한 용질을 활용하여 동일한 조건에서 측정을 진행했을 경우에만 두 분리막의 MWCO 값을 실제로 비교해볼 수 있다. 톨루엔 분위기에서 두 분리막의 성능을 비교해 보았을 때 PM 280의 분리막이 더 높은 배제율을 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 공개된 MWCO 수치와 어느 정도 일치하는 것을 알 수 있다. 실험적으로 측정된 PM 280의 MWCO값은 500 Da, PM S600의 경우 대략적으로 800 Da이었다. 물론 MWCO 값은 용매마다 조금씩 달라질 수 있으므로 상대적인 비교가 중요하다. 반면 헥산 용매분위기에서는 PPG 용질의 배제율이 매우 낮게 나타났다. 이는 PPG 용질의 특수성 때문인 것으로 보이며 톨루엔 분위기 대비 헥산 분위기에서 PPG의 molecular conformation이 linear해지기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용 OSN 분리막인 PM 시리즈 분리막의 용매 투과 성능을 분석하였다. 특히, 비극성용매에 특화되어 있는 분리막의 성능을 톨루엔과 헥산 분위기에서 평가해 보았으며, 다양한 용질들의 배제성능을 비교분석하였다. 공개된 자료와 동일하게 PM 280 분리막은 polyimide 소재 기반의 integrally skinned asymmetric (ISA) 분리막으로 분석되었으며, PM S600 분리막은 PI 소재 표면에 얇은 PDMS 박막층이 형성된 박막복합막 구조인 것으로 확인되었다. PI 소재 대비 PDMS의 접촉각이 높은것으로 보아 더 높은 소수성 특성을 보이는 것으로 보이며, 실제로 PM S600 분리막의 헥산 투과도가 월등히 높은 것을 확인할 수 있었다. 두 분리막 모두 비극성용매 분위기에서 독특한 배제성능을 보였으며, 단순히 MWCO와 용질의 크기정보만으로는 쉽게 예측할 수 없다는 것을 다시 한 번 확인하였다.

감 사

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임 (20202020800330, 정밀화학산업 반응-분리·정제 에너지절감 공정 기술 개발 및 실증)

Reference

1. A. Stephen, B. Earl, B. Paul, R. sharon, and W. Jack, “Vision 2020:2000 Separations Roadmap”, *EERE Publication and Product Livbrary*, Washington, D.C. (2000).
2. E. Cséfalvay, P. M. Imre, and P. Mizsey, “Applicability of Nanofiltration and Reverse Osmosis for the Treatment of wastwater of Different Origin”, *Cent. Eur. J. Chem.*, **6**, 277-283 (2008).
3. A. W. Mohammad Y. H. Teow W. L. Ang Y. T. chung, D. L Oatley-Radcliffe, and N. Hila, “Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects”, *Desalination*, **356**, 226-254 (2015).
4. Z. X. Low and J. Shen, “Determining stability of organic solvent nanofiltraion membranes by cross-flow aging”, *Sep. Purif. Technol.*, **256**, 117840 (2021).
5. P Marchetti, M. F. Jimenez Solomon, G. Szekely, and A. G. Livingston., “Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review”, *Chem. Rev.*, **114**, 10735-10806 (2014).
6. 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 environment”, *J. Membr. Sci.*, **457**, 62-72 (2014).
7. P. Vandezande, L. E. M Gervers and I. F. J. Vankelecom, “solvent resistant nanofiltration : separating on a moleculer level”, *Chem. Soc. Rev*, **37**, 365-405 (2008).
8. M. Fernanda, J. Solomon, Y. Bhola, and A. G. Livingston, “High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)Interfacial polymerization with solvent activation”, *J. Membr. Sci.*, **423-424**,

371-382 (2012).
9. R. J. Petersen, “Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *J. Membr. Sci*., **83**, 81-150 (1993).
10. J. Hu, C. Kim, P. Halasz, J. F. Kim, J. Kim, and G. Szekely, “Artificial intelligence for performance prediction of organic solvent nanofiltration membranes”, *J. Membr. Sci.*, **619**, 118513 (2015).
11. K. Vanherck, G. Koeckelberghs, and I. F. J. Vankelecom, “Crosslinking polymides for membrane applications: A review”, *Prog. Polym. Sci*. **38**, 874-896 (2013).
12. J. Shen, K. Beale, I. Amura, and E. A. C. Emanuelsson, “Ligand and solvent selection for enhanced separation of palladium catalysts by organic solvent nanofiltration”, *Front. Chem*. (2020).
13. S. Karan, Z. Jiang, and A. G. Livingston, “Sub-10 nm polymide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation”, *Science*, **348**, 1347-1351 (2015).