

폴리케톤(PK) 지지체를 이용한 유기용매 역삼투(OSRO) 분리막의 제조 및 특성 평가

김 성 우 · 홍 승 희 · 박 희 민 · 이 용 택[†]

경희대학교 화학공학과

(2024년 8월 5일 접수, 2024년 8월 20일 수정, 2024년 8월 20일 채택)

Preparation and Characterization of Organic Solvent Reverse Osmosis (OSRO) Membranes Using Polyketone (PK) Supports

Seungwoo Kim, Seunghee Hong, Hee Min Park, and Yong Taek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received August 5, 2024, Revised August 20, 2024, Accepted August 20, 2024)

요 약: 본 연구는 폴리케톤(PK) 지지체를 이용한 유기용매 역삼투(OSRO) 분리막 제조를 목적으로 하였다. 비용매 유도 상분리 방법(NIPS)을 통해 PK 지지체를 제작하였고, PK 지지체 위에 polyamide layer를 계면 중합하여 thin-film composite (TFC) 형태로 OSRO 분리막을 완성하였다. 이후 OSRO 분리막의 표면과 단면 구조 및 표면의 화학적 구조를 분석하였고 수 투과도와 염 제거율은 각각 약 1.28 LMH/bar와 99.0%의 결과를 얻었다. 또한 OSRO 분리막의 polyamide layer는 유기용매 침지 1일 동안 매우 안정적이었고, 단일 유기용매 투과도 경향성은 유기용매 나노여과(OSN) 분리막의 투과도 모델과 일치하였다. OSRO 분리막의 MWCO는 MeOH 상에서 240 g/mol이었다. OSRO 분리막의 MeOH-toluene 혼합용액에 대한 투과도와 separation factor는 상용 OSN 분리막보다 각각 200%와 60%의 높은 결과를 얻었다.

Abstract: The purpose of this paper was to preparation of organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane using a polyketone (PK) support. The PK support was prepared by non-solvent induced phase separation (NIPS) method, and a polyamide layer was interfacially polymerized on the PK support to fabricate OSRO membrane in the form of thin-film composite (TFC). After that, the surface and cross-sectional morphology of the OSRO membrane were analyzed, and the surface chemical structure of the membrane was analyzed. The water permeance and salt rejection of the OSRO membrane were about 1.28 LMH/bar and 99.0% respectively. The polyamide layer of the OSRO membrane was very stable during 1 day of organic solvent immersion, and the single organic solvent permeance trend was consistent with the organic solvent nano-filtration (OSN) membrane permeance model. The MWCO of the OSRO membrane is 240 g/mol in MeOH. The permeance and separation factor of the OSRO membrane for MeOH-toluene mixture were 200% and 60% higher than those of the commercial OSN membranes respectively.

Keywords: polyketone (PK) support, thin-film composite (TFC), organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane, MeOH-toluene mixture separation, separation factor

1. 서 론

유기용매 분리는 제약 산업과 같은 정밀화학산업에 필수적인 공정이다. 증류, 흡착, 추출, 크로마토그래피 같은 분리 기술이 유기용매의 분리에 주로 이용되고 있

으나 해당 분리 기술들은 에너지를 많이 사용하고 별도의 순수한 유기용매 및 화학물질을 사용함으로 경제적 측면과 환경적 측면에서 효율이 떨어진다[1]. 반면 분리 막은 막에 가해지는 압력을 driving force로 하여 분리를 진행함으로 앞선 공정들보다 에너지 효율이 높고 별도의 유기용매 및 화학물질을 사용하지 않음으로 경제

[†] Corresponding author(e-mail: yongtlee@khu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0003-4421-5794>)

적 측면과 환경적 측면에서 모두 유리하다[2].

유기용매 나노여과(Organic Solvent Nanofiltration, OSN) 분리막은 유기용매에 분산된 물질을 정제, 분리하거나 용질과 유기용매를 분리함으로써 유기용매를 회수하고 재활용하기 위한 수단으로 많은 정밀화학산업에서 이용되고 있다[3,4]. 그러나 OSN 분리막을 이용해 유기용매 혼합물을 분리하고 유기용매를 재활용하는 것은 제한적인데 OSN 분리막의 MWCO (Molecular Weight Cutoff)가 200~1000 Da 정도로 유기용매 분자보다 크기 때문이다. 따라서 현재 증류와 같이 열을 이용한 에너지 소비가 큰 분리 기술을 유기용매 혼합물 분리에 주로 이용하고 있다[5].

분리막을 이용해 유기용매 혼합물을 분리하기 위해선 MWCO가 100 Da 이하로 dense한 유기용매 역삼투(Organic Solvent Reverse Osmosis, OSRO) 분리막을 이용해야 한다. 고분자 분리막인 cellulose acetate 막이 OSRO 분리막으로 처음 활용되었는데 유기용매 혼합물의 분리가 진행됨에 따라 분리막이 유기용매에 의해 swelling되어 손상되는 문제점으로 인해 이용이 제한적이었다[6]. 이외에도 silica-zirconia 막[7] 같은 무기 분리막과 PIM-1과 metal oxide로 제작한 혼합 매질 분리막[8]을 OSRO 분리막으로 활용했지만 투과도와 선택도 사이의 trade off 문제 및 분리막 제조 과정의 복잡함으로 인해 생산 현장에서 사용이 제한되었다. 계면중합(Interfacial Polymerization, IP)을 통하여 지지체 위에 polyamide layer를 합성하여 제작한 thin-film composite (TFC) 분리막은 제작 과정이 간단하고 지지체의 유기용매 저항성이 우수한 경우 OSRO 분리막으로 활용이 가능하다. 하지만 뛰어난 성능과 경제적 효율성 및 모듈 가공성을 갖춘 TFC 분리막을 찾기가 어려운 실정이다[9].

일반적으로 Polyketone (PK)은 내화학성이 높은 고분자로 유기용매 저항성이 우수할 뿐만 아니라 TFC 분리막의 polyamide layer와의 상호작용도 우수하여 TFC 분리막의 지지체로 매우 적합한 소재이다[10, 11]. 이에 본 연구에서는 비용매 유도 상분리 방법(NIPS)을 통해 폴리케톤(PK) 지지체를 제작하였고, PK 지지체 위에 polyamide layer를 계면 중합하여 TFC 형태로 OSRO 분리막을 완성하였다. 이후 HR-FE SEM을 이용하여 OSRO 분리막의 표면과 단면 구조를, XPS와 FT-IR을 이용하여 OSRO 분리막 표면의 화학적 구조를 분석하였다. OSRO 분리막의 성능 평가는 수투과도, 염 제거

율, 유기용매 저항성, 단일 유기용매 투과도, 그리고 바이오, 의약품, 페인트 산업 등 다양한 정밀화학산업에서 광범위하게 사용되는 극성 유기용매인 MeOH[12]을 주요한 유기용매로 선정하여 분리막의 MWCO 평가와 MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능 평가를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Hyosung Corps (South Korea)에서 제공받은 polyketone copolymer (Mw of 1,010 K g/mol, PK copolymer)와 polyester nonwoven fabric을 각각 PK 지지체의 단량체와 부직포로 사용하였다. PK 지지체를 제작하기 위한 lithium chloride (LiCl)는 Honjo Chemical (Japan)에서, calcium chloride (CaCl₂), hydrochloric acid (35.0 wt%, HCl), zinc chloride (ZnCl₂)는 DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO. (South Korea)에서 구매하였다. Polyamide layer 계면중합을 위한 sodium lauryl surface (SDS), triethylamine (99.0 wt%, TEA), D(+)-10-camphorsulfonic acid (CSA)는 DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO. (South Korea)에서, m-phenylenediamine (MPD), 1,3,5-benzentricarbonyl trichloride (TMC)는 Sigma-Aldrich에서 구매하여 정제 없이 사용하였다.

OSRO 분리막의 수투과도 및 염 제거율 평가의 feed 용액은 DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO. (South Korea)에서 구매한 sodium chloride (NaCl)를 3차 증류수에 용해한 수용액을 사용하였다. OSRO 분리막의 성능 평가에 사용된 유기용매인 methyl alcohol (99.5 wt%, MeOH), ethyl alcohol (99.9 wt%, EtOH), acrylonitrile (99.5 wt%, ACN), acetone (99.5 wt%), toluene (99.5 wt%), n-hexane (98.5 wt%)은 DAEJUNG CHEMICALS & METALS CO. (South Korea)에서, 염료인 methylene blue (319.85 g/mol)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다.

2.2. PK 지지체 및 OSRO 분리막 제작

PK 지지체 제작은 PK 용액 제조와 PK 용액을 부직포 위에 캐스팅하는 과정으로 이루어진다. PK copolymer에 남아 있는 수분을 최소화하기 위해 사용 전 60°C의 convection oven에서 24시간 동안 건조하였다. PK copolymer를 녹이기 위한 금속 염화물 수용액은 상

온 조건에서 교반하여 제조하였고 조성은 Table 1과 같다. 금속 염화물 수용액은 사용 전 진공여과를 통해 불순물과 잔류염을 제거하는 공정을 거쳤다. 상온 조건에서 30분 동안 교반하여 4.0 wt%의 PK copolymer를 금속 염화물 수용액에 분산시켰고, 60°C 조건에서 2시간 동안 교반하여 PK copolymer를 완전히 용해 시켰다. 이후 60°C 조건에서 2시간 동안 bath sonication 함으로써 PK 용액 내 기포를 완전히 제거하고 PK 용액을 완성하였다. 부직포를 가열된 편평한 유리판 위에 고정하고 준비된 PK 용액을 위에 부었다. 이후 400 μm 두께로 조정된 캐스팅 나이프를 사용하여 PK 용액을 부직포 위에 캐스팅하였다. 30초의 증발 시간 후 PK 용액-유리판을 25°C 수돗물이 담긴 수조에 30분 동안 담가 비용매 유도 상분리 방법(NIPS)으로 비용매를 제거하였다. 유리판에서 분리한 PK 지지체를 60°C의 0.05 M HCl 용액에 10분 동안 담그고 3차 증류수에서 20분 동안 헹구으로써 PK 지지체에 존재하는 잔류 금속 염화물 이온을 완전히 제거하였고, 60°C의 convection oven에서 12시간 이상 건조시켜 PK 지지체를 완성하였다.

PK 지지체 위에 polyamide layer를 계면 중합하여 TFC 형태로 OSRO 분리막을 제작하였다. 먼저 2.0 wt% MPD, 2.0 wt% TEA, 4.0 wt% CSA, 0.25 wt% SDS로 이루어진 MPD 용액을 PK 지지체 위에 붓고 5분 동안 기다려 MPD 용액을 PK 지지체에 충분히 흡수시킨다. PK 지지체를 MPD 용액에서 꺼내고 실리콘 롤러로 과량 흡수된 MPD 용액을 제거하였다. 이후 0.15 wt% TMC를 포함한 n-hexane 용액을 PK 지지체 위에 붓고 2분 동안 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 PK 지지체의 n-hexane 용액을 제거하고 n-hexane으

Table 1. Composition of Metal Chloride Aqueous Solution

Metal chloride aqueous solution			
LiCl	CaCl ₂	ZnCl ₂	D.I water
10 wt%	30 wt%	22 wt%	38 wt%

로 헹군 후 100°C의 convection oven에 넣어 열처리하여 OSRO 분리막을 완성하였다. 분석 및 성능 평가 전까지 완성된 OSRO 분리막 3차 증류수에 넣어 냉장 보관하였다.

2.3. PK 지지체 및 OSRO 분리막 분석

HR-FE SEM (MERLIN (Carl Zeiss)) 분석을 통해 PK 지지체와 PK-OSRO 분리막의 표면 및 단면 구조를 확인하였다. XPS (K-Alpha+ (Thermo Electron)) 분석을 통해 분리막 표면의 화학적 구조를 확인하였다. 또한 FT-IR (Spectrum 100 (Perkin Elmer)) 분석을 통해 OSRO 분리막의 유기용매 저항성을 평가하였다.

2.4. OSRO 분리막의 성능 평가

2.4.1. 수투과도 및 염 제거율 평가

수투과도 및 염 제거율 평가는 cross-flow filtration을 사용하고 feed 용액은 2000 ppm의 NaCl 수용액을 사용하였다. Cross-flow filtration 평가 장치는 Fig. 1(a)에 나타내었고 20 L의 feed 탱크, 순환 펌프, 냉각수 펌프, 유효 투과 면적 27.01 cm² 평판형 투과 셀로 구성된다. OSRO 분리막의 수투과도 및 염 제거율을 평가하기 위해 앞서 15.5 bar의 운전 압력과 25°C의 온도 조건에서 2시간 안정화 단계를 거쳤다. 안정화 이후 1시간 간격으로 permeate를 취하고 총 8시간 동안 평가를 진행하였

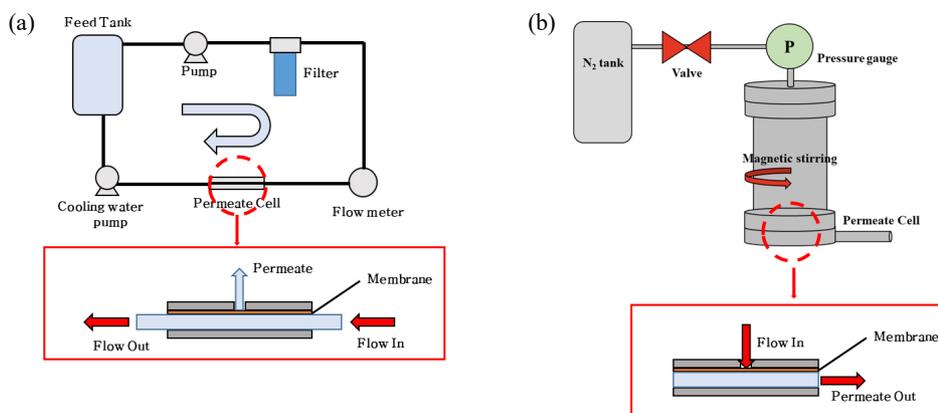


Fig. 1. Scheme of (a) Cross-flow filtration, and (b) Dead-end filtration apparatus.

다. OSRO 분리막의 염 제거율 계산을 위한 feed와 permeate의 전기전도도 (uS/cm)는 conductivity (Istek, 460CP)를 이용하여 측정하였다. OSRO 분리막의 수 투과도와 염 제거율은 각각 식 (1)과 식(2)에 대입하여 계산하였다.

$$Permeance = \left(\frac{\text{permeate volume (L)}}{\text{area (m}^2\text{)} \times \text{time (h)}} \right), (LMH) \quad (1)$$

$$Rejection = \left(1 - \frac{C_{\text{permeate}}}{C_{\text{feed}}} \right) \times 100, (\%) \quad (2)$$

C_{permeate} 와 C_{feed} 는 각각 전기전도도 값을 통해 얻은 permeate와 feed의 염 농도를 의미한다.

2.4.2. 유기용매 저항성 평가

OSRO 분리막의 유기용매 저항성 평가에는 MeOH, toluene, acetone을 사용하였다. 분리막을 각 유기용매에 침지한 후 1일, 5일, 10일 경과했을 때 꺼내어 FT-IR 분석을 위한 샘플을 채취한 뒤 유기용매에 다시 침지하였다. 채취한 샘플은 60°C의 convection oven에서 1일 이상 건조하여 샘플에 존재하는 유기용매를 모두 증발시킨 후 FT-IR 분석을 진행하였다.

2.4.3. 단일 유기용매 투과도 평가

OSRO 분리막의 단일 유기용매 투과도 평가는 dead-end filtration을 사용하고 feed 용액은 각 유기용매를 구입한 후 별도의 정제 없이 사용하였다. Dead-end filtration은 Fig. 1(b)에 나타냈고 300 mL의 feed 탱크, 자석 교반기, 유효 투과 면적 14.6 cm² 평판형 투과 셀로 구성된다. Dead-end filtration의 압력은 압축 질소를 사용하여 조절하였다. 각 유기용매에 대한 투과도는 안정화되어 일정하게 유지될 때 측정하였으며 식 (1)에 대입하여 계산하였다.

2.4.4. MeOH 상에서 MWCO 평가

MeOH 상에서 OSRO 분리막의 MWCO 평가는 단일 유기용매 투과도 평가와 마찬가지로 dead-end filtration을 사용하고 feed 용액은 MeOH에 50 ppm 농도의 methylene blue를 용해하여 사용하였다. 분리막의 methylene blue에 대한 제거율은 30 bar 조건에서 feed 용액을 투과한 후 분리막의 투과도가 안정화될 때 취한 permeate를 기준으로 하였다. UV 분광계(Agilent 8453)

를 사용하여 feed 용액과 permeate 용액의 664 nm 파장대의 흡광도를 측정하였고, 식(2) 및 식(3)을 이용하여 분리막의 methylene blue에 대한 제거율을 계산하였다. MeOH 상에서 OSRO 분리막의 toluene에 대한 제거율은 MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능 평가 결과와 식(2)를 사용하여 계산하였다.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (3)$$

A는 흡광도, ϵ 는 몰 흡광 계수 (M⁻¹cm⁻¹), c는 농도 (M), 그리고 l은 빛의 이동 거리 (cm)를 의미한다.

2.4.5. MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능 평가

OSRO 분리막의 MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능 평가는 단일 유기용매 투과도 평가와 마찬가지로 dead-end filtration을 사용하고 feed 용액은 MeOH 90 wt%와 toluene 10 wt%으로 이루어진 MeOH-toluene 혼합용액을 사용하였다. MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능을 평가하기에 앞서 OSRO 분리막의 투과도가 안정화될 때까지 30 bar 조건에서 MeOH을 투과하였다. 안정화 이후 MeOH-toluene 혼합용액으로 feed를 교체하고 30 bar 조건에서 1시간 간격으로 permeate를 취하고 총 3시간 동안 평가를 진행하였다. 이때 MeOH-toluene 혼합용액의 농도 분극을 최소화하기 위해 300 rpm 조건으로 혼합용액을 자석 교반하였다. OSRO 분리막의 separation factor 계산을 위한 feed와 permeate의 조성은 Gas Chromatograph (GC, HP 6890N)을 통해 분석하였다. OSRO 분리막의 투과도와 separation factor는 각각 식 (1)과 (4)에 대입하여 계산하였다.

$$Separation\ factor = \frac{[C_{\text{solvent}}/C_{\text{solute}}]_{\text{permeate}}}{[C_{\text{solvent}}/C_{\text{solute}}]_{\text{feed}}} \quad (4)$$

C_{solvent} 와 C_{solute} 는 각각 solvent와 solute의 몰분율을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PK 지지체 및 OSRO 분리막의 분석

3.1.1. HR-FE SEM을 이용한 표면 및 단면 구조 분석
PK 지지체와 OSRO 분리막의 표면 및 단면의 구조와 결합을 확인하기 위해 HR-FE SEM 분석을 진행하

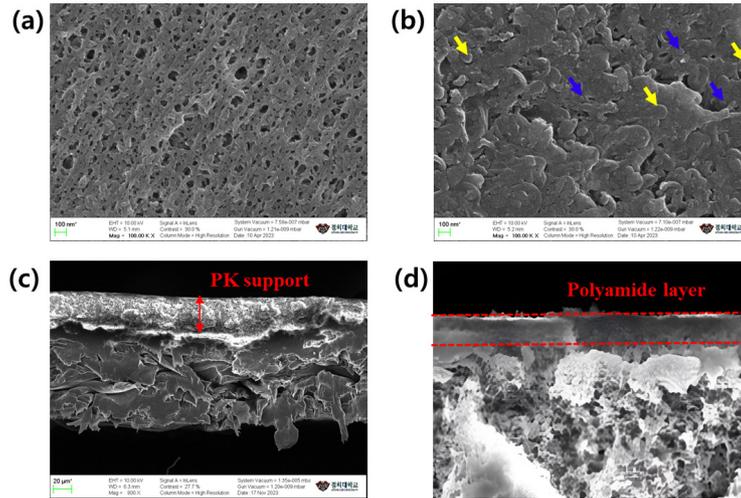


Fig. 2. HR-FE SEM image of surface and cross section : (a), (c) PK support, and (b), (d) OSRO membrane.

였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)를 보았을 때 부직포 위에 100~150 nm 정도로 균일한 크기의 기공이 형성된 PK support가 합성되었음을 확인하였다. Fig. 2(b)를 보았을 때 OSRO 분리막의 polyamide layer 표면에 결함이 없음을 확인할 수 있고 계면중합으로 인한 ridge-and-valley 구조를 확인하였다[13]. 또한 OSRO 분리막의 polyamide layer 표면에는 leaf-like 구조(노란 화살표)와 작은 globular nodule 구조(파란 화살표)도 확인되는데, 해당 구조들은 분리막의 높은 염 제거율과 수투과도를 의미한다[14]. Fig. 2(c)를 통해 합성된 PK support의 두께가 약 40 μm , Fig. 2(d)를 통해 OSRO 분리막의 polyamide layer 두께가 약 100 nm로 균일하게 합성되었음을 확인하였다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 역삼투막의 polyamide layer 두께가 100~200 nm임을 고려했을 때 OSRO 분리막의 polyamide layer가 올바르게 형성되었다고 판단된다[15].

3.1.2. XPS와 FT-IR을 이용한 표면의 화학적 구조 분석

PK support와 OSRO 분리막의 polyamide layer가 올바르게 합성되었는지 확인하기 위해 XPS와 FT-IR을 이용하여 화학적 구조를 분석하였고, 그 결과를 Fig. 3과 Table 2, 그리고 Fig. 4에 각각 나타내었다. PK support의 Fig. 3(a)와 (e)에서 PK 사슬로 인한 sp^3 C-C (284.6 eV), C=O (287.2 eV), aliphatic C=O (531.7 eV) 결합 피크를 확인할 수 있었고 N1s 그래프인 (c)에서는 결합 피크가 나타나지 않았다[16]. Fig. 3(b), (d), 그리고 (e)에서 polyamide layer의 amide 결합과 벤젠고리의

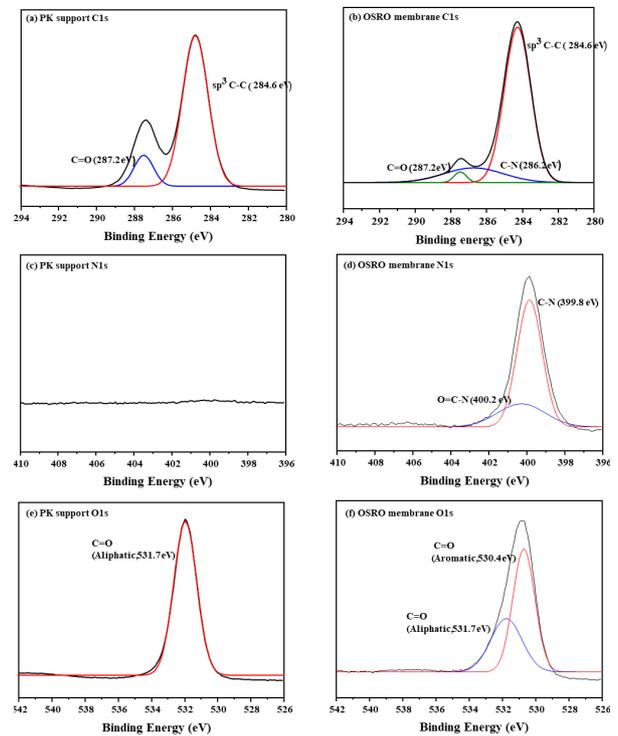


Fig. 3. The C1s, N1s, and O1s curve fitting of XPS data of PK support : (a), (c), and (e) and OSRO membrane : (b), (d) and (f).

Table 2. Element Component Ratios of PK Support and OSRO Membrane

Sample	C	O	N
PK support	79.41	20.59	-
OSRO membrane	78.45	11.97	9.57

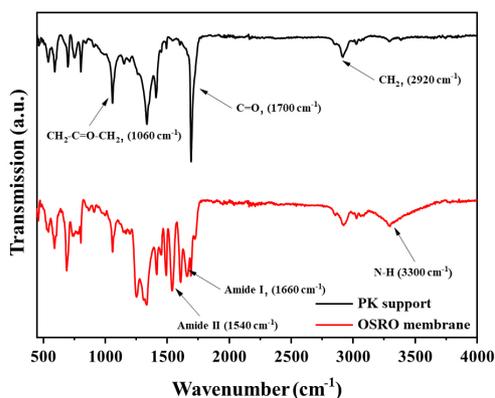


Fig. 4. FT-IR spectrum of PK support and OSRO membrane.

존재로 인한 C-N (286.2 eV), C-N (399.8 eV), O=C-N (400.2 eV), aromatic C=O (530.4 eV) 결합 피크를 확인할 수 있었다[17]. Table 2에서 PK support와 OSRO 분리막의 표면 원소 비율을 비교했을 때 OSRO 분리막에서만 질소가 측정되어 polyamide layer 때문이라고 생각된다.

Fig. 4의 PK support 그래프에서 PK 사슬로 인한 $\text{CH}_2\text{-C=O-CH}_2$ (1060 cm^{-1}), C=O (1700 cm^{-1}), CH_2 (2920 cm^{-1}) 결합 피크를 확인하였다[18]. Fig. 4의 그래프에서 polyamide layer로 인한 amide II (1540 cm^{-1}), amide I (1660 cm^{-1}), N-H (3300 cm^{-1}) 결합 피크를 확인하였다[19]. Fig. 3과 Table 2 그리고 Fig. 4의 결과를 종합했을 때 PK support와 OSRO 분리막의 polyamide layer가 올바르게 합성되었다고 판단된다.

3.2. OSRO 분리막 성능 평가

3.2.1. 수투과도 및 염 제거율 평가

OSRO 분리막의 polyamide layer에 결합이 존재하지 않음을 확인하기 위해 수투과도와 염 제거율 평가를 진행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 역삼투막의 polyamide layer에 결합이 존재하면 수투과도는 크게 증가하고 염 제거율은 크게 감소한다[20]. Fig. 5를 보았을 때 평가 3시간 후부터 분리막의 수투과도는 약 1.28 LMH/bar, 염 제거율은 약 99.0% 정도로 일정하며 이는 상용화된 역삼투막의 기준과 유사한 성능이다. 이를 통해 OSRO 분리막의 polyamide layer에 결합이 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 한편, 수투과도는 평가 2시간까지 약 0.19 LMH/bar 감소하고 염 제거율은 약 0.2% 상승하는데 이는 높은 압력으로 인한 분리막

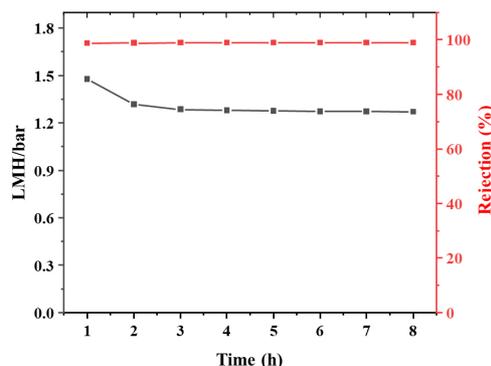


Fig. 5. The water permeance and salt rejection of OSRO membrane.

의 compaction으로 분리막에 대한 유체의 투과저항이 증가했기 때문으로 판단된다[21].

3.2.2. 유기용매 저항성 평가

일반적으로 OSRO 분리막으로 활용하기 위해선 유기용매에 대한 저항성 확인이 선행되어야 한다. OSRO 분리막을 일정 기간 유기용매에 침지하고 건조한 후 FT-IR 분석을 진행하여 OSRO 분리막에 발생하는 화학적 구조 변화를 분석해 유기용매에 대한 내구성을 확인하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 유기용매 내구성 평가에는 MeOH과 acetone과 toluene을 사용하였다[11,22]. Fig. 6(a)에서 유기용매에 침지한 모든 OSRO 분리막에서 polyamide layer와 관련된 amide II (1540 cm^{-1}), amide I (1660 cm^{-1}), N-H (3300 cm^{-1}) 결합 피크가 잘 나타났고, 이는 유기용매 침지 1일 동안 polyamide layer에 결합이 생기지 않았음을 의미한다. Fig. 6(b)의 MeOH에 침지한 OSRO 분리막에서는 polyamide layer와 관련된 amide II (1540 cm^{-1}), amide I (1660 cm^{-1}), N-H (3300 cm^{-1}) 결합 피크가 잘 유지되었지만, toluene과 acetone에 침지한 OSRO 분리막은 amide II (1540 cm^{-1})와 amide I (1660 cm^{-1}) 결합 피크가 감소하였다. 또한 acetone에 침지한 OSRO 분리막은 PK support와 관련된 C=O (1700 cm^{-1})와 $\text{CH}_2\text{-C=O-CH}_2$ (1060 cm^{-1}) 결합 피크가 나타났다. 이를 통해 침지 5일 동안 toluene과 acetone이 polyamide layer에 존재하는 amide 결합을 끊어 결합을 발생시켰고, acetone은 그 정도가 심해 분리막 표면에 PK support를 노출시켰음을 알 수 있었다. Polyamide layer의 amide 결합이 끊어지는 이유는 유기용매로 인해 poly-

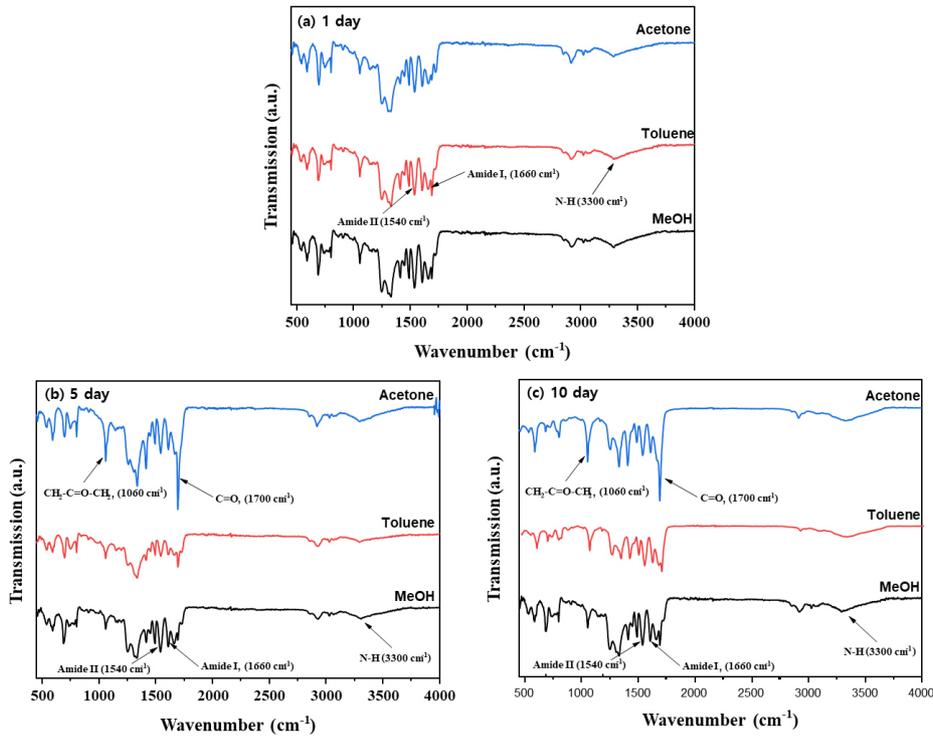


Fig. 6. FT-IR spectrum of OSRO membrane in resistance for organic solvents : (a) 1 day, (b) 5 day, and (c) 10 day.

amide layer가 swelling되고 이에 따라 cross-linking 정도가 낮은 polyamide layer가 유기용매에 용해되기 때문으로 판단된다[22, 23]. 특히, acetone은 polar aprotic solvent의 일종으로 TFC 분리막을 swelling시키는 정도가 매우 크다[24]. 이에 따라 toluene보다 acetone에 침지한 OSRO 분리막의 polyamide layer가 swelling되는 정도가 더 크고, 그 결과 결합도 심한 것으로 판단된다. Fig. 6(c)를 보았을 때 유기용매 침지 10일까지 MeOH에 침지한 OSRO 분리막의 polyamide layer 화학적 구조에는 결합이 생기지 않았다. 그러나 toluene과 acetone에 침지한 OSRO 분리막의 polyamide layer 화학적 구조에는 결합이 더욱 심화되었는데, 이는 cross-linking 정도가 낮은 polyamide layer의 용해가 지속되고 있기 때문이라고 판단된다[22].

3.2.3. 단일 유기용매 투과도 평가

투과 시간에 따른 OSRO 분리막의 MeOH 투과도 변화를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 초기 MeOH 투과도는 약 1.25 LMH/bar였고 투과가 진행됨에 따라 투과도는 점차 감소하여 초기 투과도보다 약 30% 감소한 0.85 LMH/bar로 유지되었다. 이러한 투과도 감소는 높은 압

력으로 인한 분리막의 compaction으로 분리막에 대한 유체의 투과저항이 증가했기 때문으로 판단된다[21].

OSRO 분리막을 산업적으로 활용하기 위해선 용매에 따른 OSRO 분리막의 투과도 성능을 예측할 수 있어야 한다. Karan *et al.*[4]는 용매의 투과도와 용매의 특성 사이 관계를 정의할 수 있는 개념을 제시하여 OSN 분리막의 용매 투과도 경향성을 설명하였고, 관련된 식은 (5)와 같다.

$$\text{Solvent factor}, \psi = \left(\frac{\delta_p}{\eta \cdot d_m^2} \right), P_{s,i} = K_i \cdot \psi \quad (5)$$

δ_p 는 용매 s의 polar 용해도지수, η 는 용매 s의 점도, d_m 은 용매 s의 molar diameter, $P_{s,i}$ 는 용매 s에 대한 분리막 i의 투과도, K_i 는 분리막 i에 대한 비례상수를 의미한다. OSRO 분리막의 유기용매에 따른 투과도를 Fig. 7(b)에 나타내었고, 사용한 유기용매들의 특성 값들은 Table 3에 정리하였다. 식 (5)에 따르면 용매에 따른 분리막의 투과도는 용매의 solvent factor에 비례하여 두 변수는 선형관계이다. Fig. 7(b)에서 OSRO 분리막의 유기용매에 따른 투과도는 용매의 solvent factor

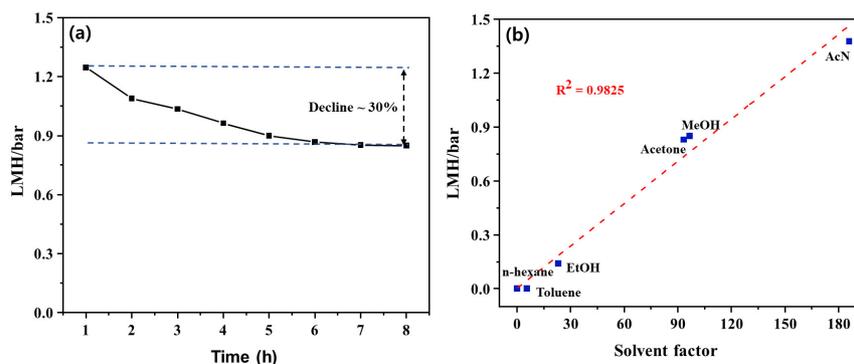


Fig. 7. The single organic solvent permeance of OSRO membrane: (a) MeOH, and (b) Plot of organic solvent permeance against the solvent factor.

Table 3. Physicochemical Properties of Organic Solvents

Solvent	Molar diameter, d_m (nm)	Viscosity, η (mPa s)	Hansen solubility parameter, δ_p (MPa ^{0.5})
MeOH	0.51	0.54	12.3
AcN	0.55	0.34	18.0
EtOH	0.57	1.08	8.8
Acetone	0.62	0.32	10.4
n-hexane	0.75	0.29	0
Toluene	0.70	0.56	1.4

와 선형관계임을 확인할 수 있는데, 이는 OSN 분리막과 마찬가지로 OSRO 분리막의 용매 투과도 성능도 식 (5)를 통해 예측할 수 있음을 의미한다.

3.2.4. MeOH 상에서 MWCO 평가

OSRO 분리막의 MWCO를 확인하기 위해 MeOH 상에서 분리막의 MWCO 평가를 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. OSRO 분리막의 methylene blue에 대한 제거율은 약 99.60%, 그리고 toluene에 대한 제거율은 약 69.75%였다. 해당 값들을 통해 분자량에 대한 분리막의 제거율 그래프를 도출하고, 제거율 90%일 때의 분자량 값을 분리막의 MWCO로 결정하였으며 그 값은 240 g/mol이었다. OSRO 분리막의 toluene에 대한 제거율이 낮아 분리막의 MWCO 값이 예상보다 크게 결정되었다. MeOH과 toluene 사이의 상호작용과 MeOH의 투과를 따라 toluene의 convection transport가 발생하여 toluene이 OSRO 분리막을 투과하기 때문에 분리막의 toluene에 대한 제거율이 낮은 것

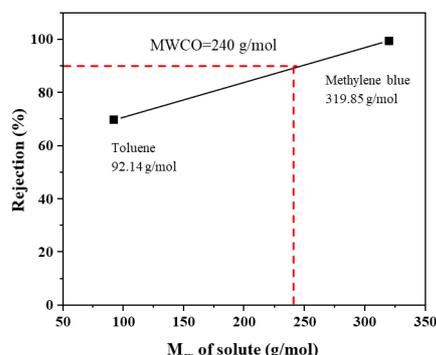


Fig. 8. The MWCO of OSRO membrane in MeOH : Plot of OSRO membrane rejection against the molecular weight (M_w).

으로 판단된다[11]. Polyketone 지지체 위에 AF2400을 스핀 코팅하여 제작한 OSRO 분리막에서도 유기 용매 간의 상호작용으로 인해 분리막의 제거율이 낮아지는 현상이 나타났다[25].

3.2.5. MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능 평가

OSRO 분리막으로의 가능성을 확인하기 위해 MeOH-toluene 혼합용액 분리 성능 평가를 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 9(a)에 나타내었다. MeOH-toluene 혼합용액에 대한 분리가 진행됨에 따라 분리막의 투과도는 약 0.44 LMH/bar로 일정하게 유지되었지만, separation factor는 3.20에서 2.65로 감소하였다. 단일 유기 용매 투과도 결과를 참고했을 때 MeOH은 분리막을 투과하고 toluene은 투과하지 못하므로 MeOH-toluene 혼합용액에 대한 OSRO 분리막의 separation factor는 매우 높을 것이라고 예상하였다. 그러나 예상과 달리

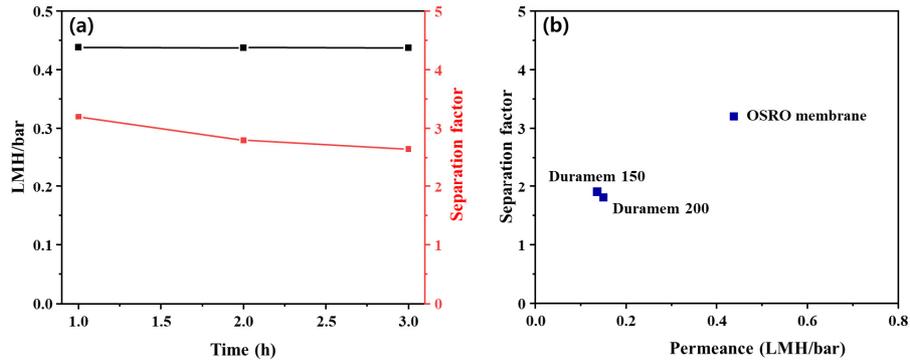


Fig. 9. MeOH-toluene solvent mixture separation performance of OSRO membrane: (a) permeance and separation factor, and (b) Comparison with the commercial OSN membranes.

MeOH-toluene 혼합용액에 대한 separation factor는 1 시간 permeate 기준 3.20이었다. 이는 MeOH과 toluene 사이의 상호작용뿐만 아니라 분리막에 작용되는 압력으로 인한 MeOH의 투과를 따라 toluene의 convection transport가 발생하여 toluene이 OSRO 분리막을 투과하기 때문으로 판단된다[11]. MeOH-toluene 혼합용액에 대한 분리가 진행됨에 따라 separation factor가 감소하는 이유는 feed에 존재하는 toluene의 비율이 점차 높아지고, 분리막 표면의 농도 분극 현상이 심해지기 때문으로 생각된다[9,11,26].

MeOH-toluene 혼합용액에 대한 분리 성능을 상용 OSN 분리막(Duramem 200 그리고 Duramem 150)과 비교한 결과를 Fig. 9(b)에 나타내었다. Duramem 200과 Duramem 150의 MeOH-toluene 혼합용액에 대한 분리 성능은 Li *et al.* 등의 문헌[27]을 참고하였다. Duramem 200과 Duramem 150의 투과도는 각각 0.15와 0.14 LMH/bar이고, separation factor는 2.0을 넘지 못했다. OSRO 분리막의 투과도와 separation factor는 1시간 permeate 기준 0.44 LMH/bar와 3.20이다. 이는 상용 OSN 분리막과 비교했을 때 각각 200%와 60% 높은 수치로, 분리막이 OSRO 분리막으로 충분히 사용될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PK 지지체를 비용매 유도 상분리 방법(NIPS)을 통해 제작했고, PK 지지체 위에 polyamide layer를 계면중합하여 TFC 형태로 OSRO 분리막을 완성하고, 분리막의 특성과 성능을 살펴보았다.

PK 지지체는 약 40 μm 두께로 합성되었고 100~150 nm의 균일한 기공을 가지고 있었다. OSRO 분리막의 polyamide layer는 약 100 nm 두께로 합성되었고 표면에 결함이 존재하지 않았다. PK 지지체에서는 PK 사슬로 인한 화학 결합들이 확인되었고, OSRO 분리막에서는 polyamide layer로 인한 화학 결합들이 확인되었다.

OSRO 분리막의 수투과도와 염 제거율은 각각 약 1.28 LMH/bar와 99.0%이고, MeOH에 대한 저항성은 매우 우수하였으나, acetone과 toluene에 대한 저항성은 조금 떨어지는 결과를 나타내었다. OSRO 분리막의 단일 유기용매 투과도는 Karan *et al.*이 제시한 OSN 분리막 투과도 모델을 통해 예측이 가능하였다. MeOH 상에서 OSRO 분리막의 MWCO는 240 g/mol이었다. MeOH-toluene 혼합용액에 대한 OSRO 분리막의 분리 성능은 1시간 permeate 기준 투과도와 separation factor가 각각 약 0.44 LMH/bar와 3.20이었다. 이는 상용 OSN 분리막과 비교했을 때 각각 200%와 60% 높은 수치로, PK 지지체를 사용한 TFC막이 OSRO 분리막으로 충분히 사용될 수 있음을 확인하였다.

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. G. Székely, M. Gil, B. Sellergren, W. Heggie, and F. C. Ferreira, "Environmental and economic anal-

- ysis for selection and engineering sustainable API degenotoxification processes”, *Green Chem.*, **15**, 210-225 (2013).
3. P. Marchetti, M. F. J. Solomon, G. Szekely, and A. G. Livingston, “Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review”, *Chem. Rev.*, **114**, 10735-10806 (2014).
 4. S. Karan, Z. Jiang, and A. G. Livingston, “Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation”, *Science*, **348**, 1347-1351 (2015).
 5. C. Liu, G. Dong, T. Tsuru, and H. Matsuyama, “Organic solvent reverse osmosis membranes for organic liquid mixture separation: A review”, *J. Membr. Sci.*, **620**, 118882 (2021).
 6. J. Kopecek, “Performance of porous cellulose acetate membranes for the reverse osmosis separation of mixtures of organic liquids”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Devel.*, **9**, 5-12 (1970).
 7. T. Tsuru, M. Miyawaki, T. Yoshioka, and M. Asaeda, “Reverse osmosis of nonaqueous solutions through porous silica-zirconia membranes”, *AIChE J.*, **52**, 522-531 (2006).
 8. E. K. McGuinness, F. Zhang, Y. Ma, R. P. Lively, and M. D. Losego, “Vapor phase infiltration of metal oxides into nanoporous polymers for organic solvent separation membranes”, *Chem. Mater.*, **31**, 5509-5518 (2019).
 9. C. Liu, R. Takagi, D. Saeki, L. Cheng, T. Shintani, T. Yasui, and H. Matsuyama, “Highly improved organic solvent reverse osmosis (OSRO) membrane for organic liquid mixture separation by simple heat treatment”, *J. Membr. Sci.*, **618**, 118710 (2021).
 10. Y. S. Jung, A. Canlier, and T. S. Hwang, “An efficient and facile method of grafting Allyl groups to chemically resistant polyketone membranes”, *Polymer*, **141**, 102-108 (2018).
 11. 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).
 12. L. Cseri, M. Razali, P. Pogany, and G. Szekely, “Organic solvents in sustainable synthesis and engineering”, *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, pp. 513-553, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2018).
 13. Y.-N. Kwon, S. Hong, H. Choi, and T. Tak, “Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement”, *J. Membr. Sci.*, **415**, 192-198 (2012).
 14. X. Song, B. Gan, Z. Yang, C. Y. Tang, and C. Gao, “Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes”, *J. Membr. Sci.*, **582**, 342-349 (2019).
 15. C. Liu, C. Wang, Y. Guo, J. Zhang, Y. Cao, H. Liu, Z. Hu, and C. Zhang, “High-performance polyamide membrane with tailored water channel prepared via bionic neural networks for textile wastewater treatment”, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 6695-6707 (2019).
 16. J. You, H.-H. Choi, Tae Ann Kim, Min Park, Jeong Sook Ha, Sang-Soo Lee, and Jong Hyuk Park, “High-performance polyketone nanocomposites achieved via plasma-assisted mechanochemistry”, *Compos. Sci. Technol.*, **183**, 107800 (2019).
 17. J. Ortiz-Medina, H. Kitano, A. Morelos-Gomez, Z. Wang, T. Araki, C.-S. Kang, T. Hayashi, K. Takeuchi, T. Kawaguchi, A. Tanioka, R. Cruz-Silva, M. Terrones, and M. Endo, “Nanostructured carbon-based membranes: nitrogen doping effects on reverse osmosis performance”, *NPG Asia Mater.*, **8**, e258 (2016).
 18. 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).
 19. H. S. Lee, S. J. Im, J. H. Kim, H. J. Kim, J. P. Kim, and B. R. Min, “Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles”, *Desalination*, **219**, 48-56 (2008).
 20. X. Song, S. Qi, C. Y. Tang, and C. Gao,

- “Ultra-thin, multi-layered polyamide membranes: Synthesis and characterization”, *J. Membr. Sci.*, **540**, 10-18 (2017).
21. Y. Li, E. Wong, Z. Mai, and B. Van der Bruggen, “Fabrication of composite polyamide/Kevlar aramid nanofiber nanofiltration membranes with high permselectivity in water desalination”, *J. Membr. Sci.*, **592**, 117396 (2019).
22. L. Jin, L. Hu, S. Liang, Z. Wang, G. Xu, and X. Yang, “A novel organic solvent nanofiltration (OSN) membrane fabricated by Poly (m-phenylene isophthalamide)(PMIA) under large-scale and continuous process”, *J. Membr. Sci.*, **647**, 120259 (2022).
23. S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Té llez, J. Coronas, and A. G. Livingston, “High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15201-15208, (2013).
24. M. F. J. Solomon, Y. Bhole, and A. G. Livingston, “High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)—Interfacial polymerization with solvent activation”, *J. Membr. Sci.*, **423**, 371-382 (2012).
25. Y. Yoshiwaka, T. Kitagawa, T. Shintani, K. Nakagawa, T. Yoshioka, and H. Matsuyama, “AF2400/polyketone composite OSRO membrane for organic solvent mixture separation”, *Sep. Purif. Technol.*, **320**, 124150 (2023).
26. D. A. Patterson, L. Yen Lau, C. Roengpithya, E. J. Gibbins, and A. G. Livingston, “Membrane selectivity in the organic solvent nanofiltration of trialkylamine bases”, *Desalination*, **218**, 248-256 (2008).
27. J. Li, M. Wang, Y. Huang, B. Luo, Y. Zhanga, and Q. Yuan, “Separation of binary solvent mixtures with solvent resistant nanofiltration membranes Part A: investigation of separation performance”, *RSC Adv.*, **4**, 40740-40747 (2014).