

열중합 Lamination 공정에 의한 PVDF 분리막의 표면 친수화

이 세 민 · 변 영 진 · 김 진 호* · 김 성 수[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과 지역혁신센터, *(주) 에코니티 기술연구소
(2013년 4월 8일 접수, 2013년 6월 16일 수정, 2013년 6월 19일 채택)

Surface Hydrophilization of PVDF Membrane by Thermal Polymerization Lamination Process

Se-Min Lee, Young-Jin Byun, Jin-Ho Kim*, and Sung Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Regional Innovation Center, Kyung Hee University
Gyeonggi-do 446-701, Korea

*R&D Technology Center, Econity Co., Ltd. Gyeonggi-do 449-825, Korea

(Received April 8, 2013, Revised June 16, 2013, Accepted June 19, 2013)

요 약: 친수성 단량체를 polyvinylidene fluoride (PVDF) 분리막 표면에 열중합으로 lamination하여 분리막을 친수화하였다. 친수화 처리 후 접촉각은 95°에서 55°까지 감소하였고 수투과량은 10배 이상 증가하였으며 bovine serum albumin (BSA) 흡착량은 1/4 수준으로 감소하였다. 열중합 공정에서 각 공정변수별 영향을 조사하였고 이를 최적화하였다. 단량체 중 dimethyl oxobutyl acrylamide (DOAA)가 친수성이 높아 다른 단량체에 비하여 친수화 효과가 우수하였다. 단량체의 농도가 증가함에 따라 성능이 향상되었으나 30 wt% 이상의 경우 homopolymerization을 유발하여 성능을 저하시켰다. 개시제로 사용되었던 azobis (isobutyronitrile)(AIBN)의 활성화 온도 범위가 benzoyl peroxide (BPO)의 활성화 온도 범위보다 넓기 때문에 높은 친수화 효율을 나타내었다. 개시제를 먼저 도포시켜주고 단량체를 나중에 첨가하는 2단계 lamination 방식이 일괄 공급하는 1 단계 방식보다 친수화도는 크게 향상됐지만 pore blocking 현상이 나타나면서 순수투과도는 매우 감소하였다.

Abstract: Hydrophilic monomers were polymerized for lamination on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane surface for hydrophilization of the membranes. Hydrophilization reduced the contact angle from 95° to 55° and enhanced the water flux by 10 times while it reduced the bovine serum albumin (BSA) adsorption amount to 1/4 level. Thermal polymerization process was optimized by examining several operation parameters. Dimethyl oxobutyl acrylamide (DOAA) showed the best effect due to its better hydrophilicity than others. Increase of amount of monomer enhanced the performance until the optimum concentration of 30 wt%, beyond which excess amount of monomer resulted in homopolymerization to deteriorate the performance. Azobis (isobutyronitrile)(AIBN) initiator has greater activation temperature range than benzoyl peroxide (BPO) and it showed better hydrophilization performance. Two stage lamination process, application of initiator followed by monomer addition, was more effective than one stage process, addition of initiator and monomer at once, which still reduced the contact angle but also reduced the water flux by pore blocking phenomena.

Keywords: surface modification, thermal polymerization, lamination, poly (vinylidene fluoride) membrane

1. 서 론

수도법이 개정되고, 녹색에너지 기술개발이 대두됨에 따라, 수처리 분야에서 분리막의 사용은 그 영역을 더욱 확장하게 되었다. 다양한 분리막 소재가 개발되었고

그중 polyvinylidene fluoride (PVDF)는 내열성, 내구성 및 내화학성이 다른 고분자에 비해 우수하며, 내염소성이 뛰어나다는 장점을 갖고 있어서 수처리용 분리막의 소재로 각광받고 있다[1-3]. 그러나 PVDF는 소수성을 띄고 있고, 이로 인해 수투과도의 저하 및 심각한 막 오염 및 수명단축을 초래하고 있다[4-6]. 따라서 PVDF 막의 친수성을 향상시키기 위한 연구가 이루어져 왔다

[†] 교신저자(e-mail: sungkim@khu.ac.kr)

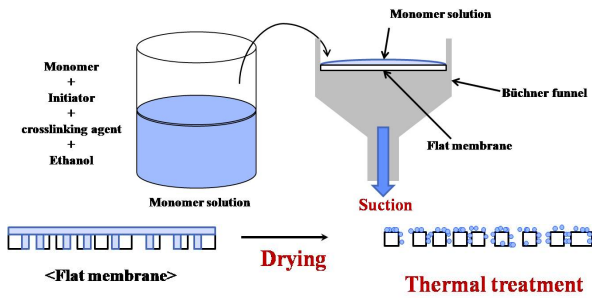


Fig. 1. One-stage lamination mode.

[7,8]. PVDF 막이 갖고 있는 기존의 여러 장점을 유지하며 표면에만 친수성으로 개질시켜주는 것이다.

고분자막의 표면을 친수화시키는 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나누어진다[9]. 물리적 친수화의 경우 내구성이 떨어지므로 화학적 친수화가 더 유리하며 그 중에서도 표면 그래프트 방식이 가장 유망한 것으로 판단된다[10]. 그래프트 표면 개질의 경우 막표면에 다양한 관능기를 도입할 수 있는 장점도 있다[11]. 그래프트 방법 중 플라즈마와 UV 조사를 통한 방법은 에너지 집적도 면에서 효과가 크다는 장점이 있지만 플라즈마를 이용한 방법은 진공 공정이라는 한계가 있고, UV 조사를 이용한 방법은 장시간 조사될 경우 분리막에 손상을 일으킬 가능성이 있다. 또한 분리막을 친수화시킬 때, 분리막의 표면뿐 아니라 기공 내부까지 친수성으로 개질시킬 필요가 있는데, 플라즈마와 UV는 빛의 형태로 에너지를 공급하기 때문에 기공 내부까지 친수화시키는데 한계가 있다. 열중합 방법은 반응에 필요한 에너지를 열의 형태로 공급하기 때문에 기공 내부까지 친수화시킬 수 있고 인체에 해롭지 않은 장점이 있다.

막 표면에 친수성 고분자를 그래프트하는 방법 외에 단순히 코팅이나 라미네이션하는 공정은 내구성 측면에서 다소 불리하지만 공정이 간단하고 공정단가가 낮아서 실제 산업용 친수화 공정에 이용되고 있다[12]. 본 연구에서는 각종 친수성 단량체를 사용하여 열중합 lamination 공정에 의하여 PVDF 막의 표면을 친수화 하였다. 또한 열중합용 개시제의 종류에 따른 친수화 효과도 조사하였다. 또한 열중합에 의한 친수화 효과가 표면에만 제한되지 않고 기공 내부까지 친수화가 이루어질 수 있도록 공정을 개발하여 최적화하였다.

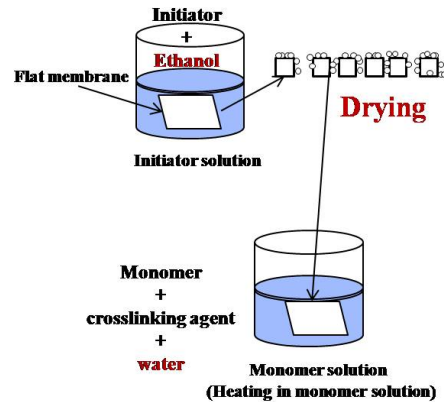


Fig. 2. Two-stage lamination mode.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용된 PVDF 분리막은 Millipore Co.의 평판형 PVDF 정밀여과막으로 평균 기공 크기는 약 0.22 μm 이고 두께는 200 μm 이다. 친수성 단량체로 acrylic acid (AA, Aldrich Co.), methacrylic acid (MAA, Aldrich Co.), dimethyl oxobutyl acrylamide (DOAA, TCI Co.)를 사용하였고, 가교도를 높여주기 위해 crosslinking agent로 hydromethyl acrylamide (HMA, Aldrich Co.)를 사용하였다. 열 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO, Acros Co.)와 azobis (isobutyronitrile) (AIBN, Junsei Chemical Co.)을 사용하였고 시약의 혼합을 위한 용매로 ethyl alcohol anhydrous (Carlo Erba Co.)을 이용하였다. 표면 개질된 분리막의 내오염성 측정을 위해 bovine serum albumin (BSA, A2153, Aldrich Co.)을 사용하였다.

2.2. 열중합 Lamination 공정

PVDF 분리막의 표면을 친수화시키기 위해 열중합 lamination 공정을 수행하였다. 실험에 있어서 단량체의 종류와 농도, 개시제의 종류, lamination mode 등을 공정변수로 잡고 실험을 진행하였다. 개시제의 도포 방법에 따라 one-stage와 two-stage lamination mode를 적용하여 비교하였다. One-stage lamination mode에서는 단량체, 개시제, 가교제 등을 용매인 에탄올에 한 번에 넣고 분리막의 중합이 일어나도록 하는 방식이며(Fig. 1) two-stage lamination mode에서는 개시제를 먼저 분리막 표면에 물리적으로 코팅시킨 후 용매를 증발시킨 후, 단량체와 가교제를 개시제 용매와 섞이지 않는 용

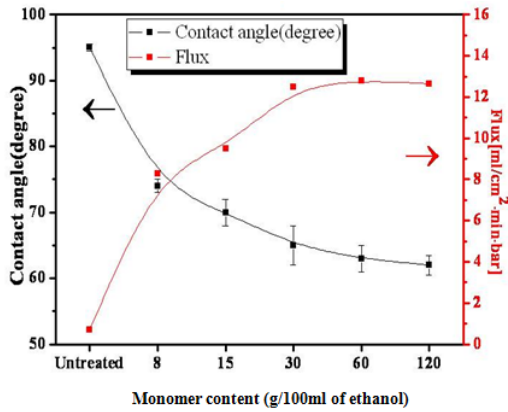


Fig. 3. Effect of monomer concentration on hydrophilization (AA / HMA / AIBN / Ethanol = x g / 1 mL / 1 g / 100 mL, polymerization temperature = 70°C).

매에 녹인 후 증 기면에서 중합이 일어나게 하는 방식이다(Fig. 2).

2.3. 분리막의 특성평가

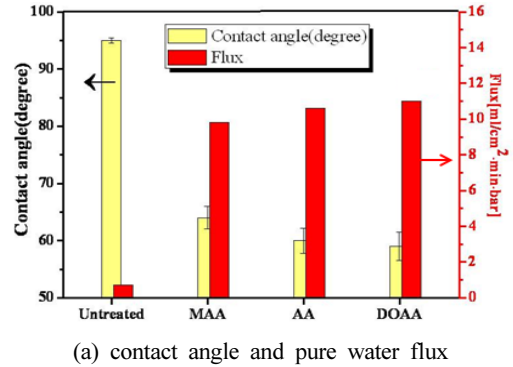
표면이 개질된 PVDF 분리막의 친수화도를 측정하기 위해 접촉각을 측정하였는데 접촉각 측정장치를 사용하여(Phoenix 300, SEO) 증류수 방울과 분리막 표면이 이루는 각을 측정하였다. 순수투과도를 측정하기 위해 자체 제작한 60 mL용 membrane test cell을 사용하였고, cell 내부를 증류수로 채운 후 질소 가스를 1 bar로 주입하여 30분 동안 안정화시킨 후 투과된 증류수의 양 (mL)을 측정하였다. 순수투과도를 측정하기 전에, PVDF 분리막에 일시적 친수화를 부여하기 위해 ethyl alcohol 에 5분간 담가 두어 표면 및 기공내부에 에탄올이 soaking 처리시켜 주었다.

순수투과도는 다음과 같이 정의하였다.

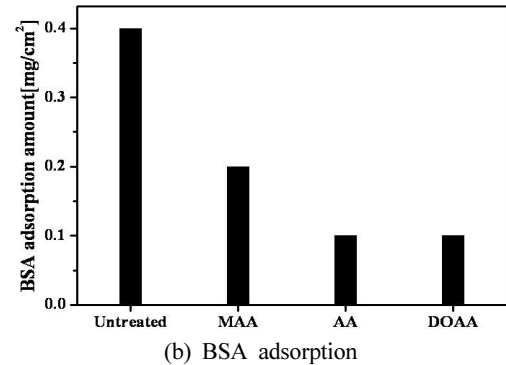
$$\text{순수투과도} \{ \text{mL} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}) \} = \frac{Q}{A \times T \times P}$$

- Q : 투과수의 부피(ml)
- A : 막의 단면적(cm²)
- T : 투과 시간(min)
- P : 압력(bar)

친수화된 분리막의 표면 구조 변화는 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, Stereoscan 440)으로 관찰하였다. 표면의 화학적 구조변화 특성을 알아보기 위하여 FT-IR ATR (attenuated total reflection,



(a) contact angle and pure water flux



(b) BSA adsorption

Fig. 4. Comparison of various monomers (Monomer / HMA / AIBN / Ethanol = 60 g / 1 mL / 1 g / 100 mL, polymerization temperature = 70°C).

FT/IR-6200, Jasco)을 사용하였다. ATR을 통한 spectra 는 4 cm⁻¹의 resolution으로 16회 스캔된 후 평균값을 통해 얻어졌다. 내오염성 측정은 0.2 wt% 농도의 BSA 용액에 PVDF 분리막 샘플을 넣고 12시간 동안 교반시켜준 후 건조시킨 후 샘플의 질량변화를 측정하여 PVDF 막의 단위 면적당 BSA의 흡착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 친수성 단량체의 농도와 종류의 영향

열중합 공정 시 단량체 농도의 영향을 알아보기 위하여 열 그래프트 온도, 시간 및 개시제 농도 등을 고정한 후 실험을 진행하였다. 분리막 샘플을 단량체 용액에 침시켜 기공 내부로 용액이 스며들게 한 후 완전 건조 시킨 다음 오븐에서 70°C로 한 시간 동안 열처리 해 주었다.

친수성 단량체의 농도를 ethanol 100 mL 당 8 ~ 120 g 으로 변화시켜가며 접촉각과 수투과량 변화를 측정하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 단량체의 농도 30 g가

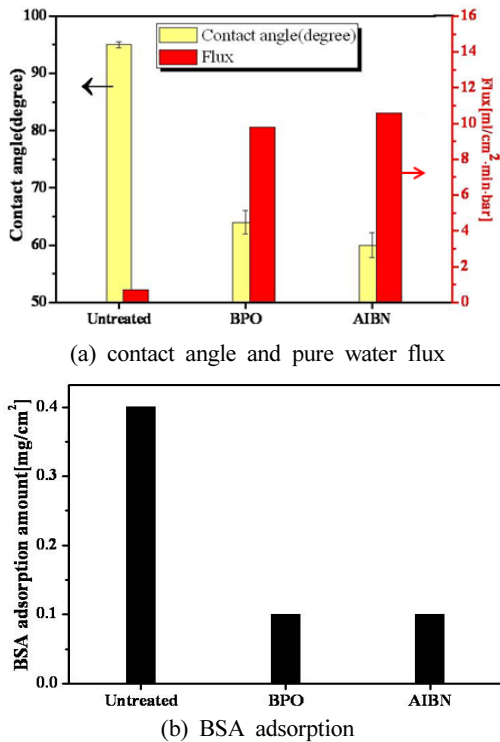


Fig. 5. Comparison of initiators (AA / HMA / AIBN / Ethanol = 60 g / 1 mL / 1 g / 100 mL, polymerization temperature = 70°C).

지는 표면의 친수성이 증가하며 순수투과도 역시 눈에 띄게 증가하지만 이 이상의 농도에 대해서는 더 이상 접촉각의 감소나 순수투과도의 향상이 크게 변화하지 않았다. 이것은 열중합 공정 시 반응에 참여하는 단량체의 양이 30 g에서 포화가 되었고 그 이상의 단량체 농도에서는 lamination polymerization 보다 단량체끼리의 homopolymerization이 우세하게 일어나기 때문이다[13].

단량체 종류에 따른 친수화도의 비교는 Fig. 4에 나타내었는데 접촉각 측정, 순수투과도 측정, BSA 흡착량 비교를 통해 알아보았다. 실험 결과 DOAA가 가장 좋은데, 이것은 단량체 분자를 이루고 있는 원자 중에 N, O같은 친수성을 띄는 원자의 비율이 높기 때문이다.

3.2. 개시제의 종류 비교

Fig. 5에 열중합 공정 시 개시제로 BPO와 AIBN을 비교하였다. AIBN의 친수화 정도가 BPO의 친수화도 보다 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 활성 온도범위에 영향을 받기 때문인데, BPO의 경우 활성 온도가 65~75°C 범위인데 비해, AIBN의 경우 활성 온도가 50°C

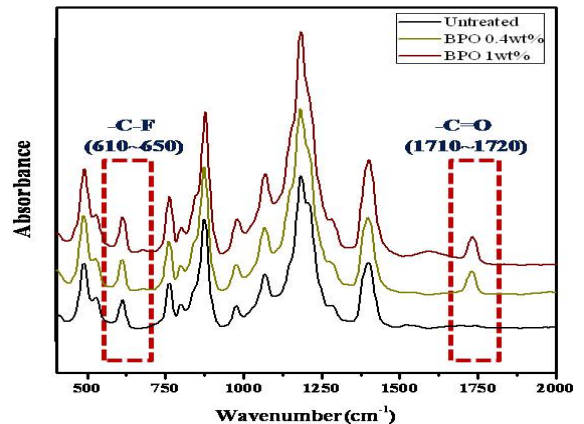


Fig. 6. ATR spectra of AA laminated PVDF membrane (AA / HMA / AIBN / Ethanol = 60 g / 1 mL / 1 g / 100 mL, polymerization temperature = 70°C).

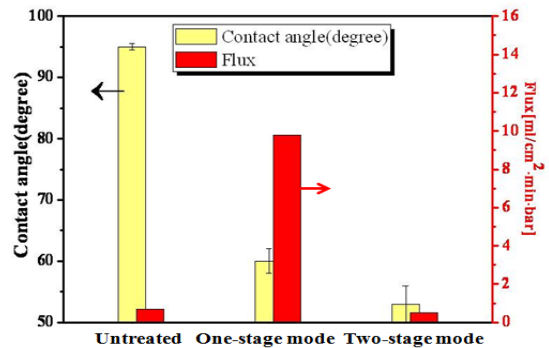


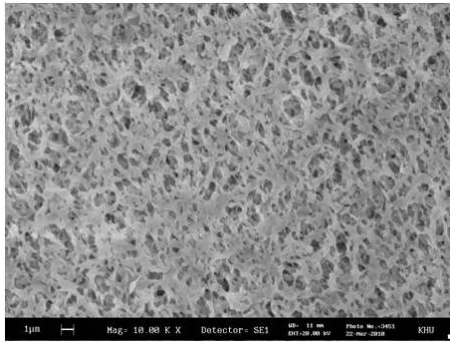
Fig. 7. Effect of lamination mode on contact angle and water flux (AA / HMA / AIBN / Ethanol = 60 g / 1 mL / 1 g / 100 mL, polymerization temperature = 70°C).

부터 시작하기 때문에 라디칼 반응이 일어날 수 있는 온도의 범위가 더 넓기 때문이라고 판단된다.

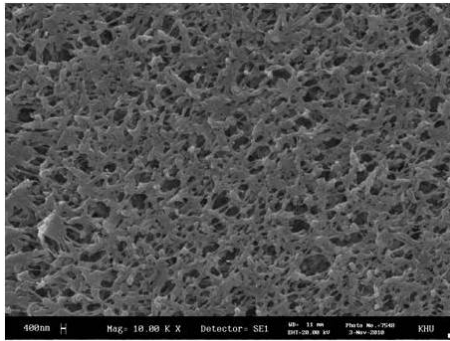
Fig. 6은 acrylic acid를 열중합시킨 PVDF 분리막의 표면을 ATR을 통해 분석한 결과이다. 1,720 cm^{-1} 에서 단량체 acrylic acid 분자 내에 포함되어 있던 carbonyl stretching peak이 확인되었으며, BPO의 농도가 증가하자 absorbance 역시 증가한 것을 볼 수 있다[13-15].

3.3. Lamination Mode의 영향

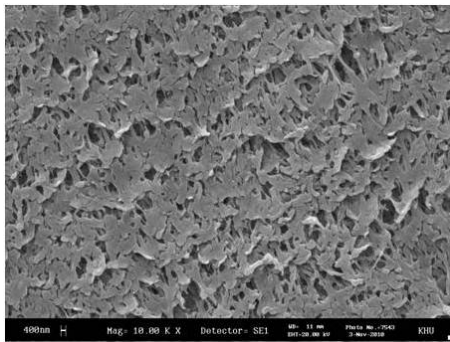
Lamination mode에 따른 영향을 Fig. 7에 나타내었다. One-stage mode에 비하여 two-stage mode의 경우가 접촉각이 매우 낮게 나타나서 친수화가 매우 잘 되었음을 확인할 수 있다. 하지만 친수화가 잘 되었음에도 불구하고 two-stage mode의 수투과도가 매우 낮게 나타나고 있다. 이는 친수화 lamination이 지나치게 일



(a) Untreated membrane



(b) One-stage mode



(c) Two-stage mode

Fig. 8. Effect of lamination mode on surface morphology (AA / HMA / AIBN / Ethanol = 60 g / 1 mL / 1 g / 100 mL, polymerization temperature = 70°C).

어나 기공이 blocking 된 것으로 판단된다[14,16,17]. 이를 확인하기 위하여 친수화 처리 전 sample, one-stage mode로 처리한 sample, two-stage mode로 처리한 sample의 표면을 SEM을 통해 확인하였다(Fig. 8). 처리하지 않은 PVDF 분리막의 경우 기공이 고르게 분포되어 있고 다공도도 높아 보인다. One-stage mode의 경우 눈에 띄는 큰 변화가 보이지 않는 반면 two-stage mode의 경우 표면이 lamination 층으로 덮혀서 기공도 많이 막혀 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 접촉각이 매우

낮게 나와 친수화는 많이 이루어졌으나 기공이 blocking 됨으로써 순수투과도는 감소하게 되었다. 따라서 적절한 lamination 공정이 요구됨을 확인하였다.

4. 결 론

친수성 단량체에 의한 열중합 lamination 공정에 의하여 PVDF 분리막의 친수성을 향상시켜 접촉각을 낮추었고, 수투과도를 향상시켰다. DOAA는 다른 두 단량체인 AA와 MAA에 비해 친수성을 갖는 원소가 많아 PVDF 분리막의 친수성 향상 효과가 더 우수하였다. 용액 중 단량체 농도의 증가는 일정 농도 이후에 분리막의 성능 향상에 큰 영향을 끼치지 못했다. 그 이유는 단량체들의 분리막의 표면에 그래프트 중합되는 양과 단량체들끼리 결합되는 양이 비슷해지기 때문이다. AIBN은 BPO보다 그래프트 중합에서 더 높은 성능을 보였는데 AIBN의 활성 온도 범위가 BPO의 활성온도 범위보다 넓기 때문에, 더 낮은 온도에서부터 반응을 시작할 수 있기 때문이다. 친수성 단량체를 분리막의 표면에 열중합 lamination 시킴으로써 막 오염을 감소시킬 수 있었다. Lamination mode 중 two-stage mode가 one-stage mode에 비하여 친수화가 친수화 효과는 우수하였지만 pore blocking 현상이 심하게 일어날 경우 수투과도는 오히려 감소하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 부품·소재기술개발사업인 “정수처리용 불소계 고분자 중공사막 및 모듈 개발” 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. S. Oh, H.Y. Jang, J. Cho, S. Lee, L. E. Lee, I. S. Kim, T. M. Hwang, and J. W. Kang, “Effect of ozone on microfiltration as a pretreatment of seawater reverse osmosis”, *Desalination*, **238**, 90 (2009).
2. J. Liu, P. L. Li, Y. D. Li, L. X. Xie, S. C. Wang, and Z. Wang, “Preparation of PET threads reinforced PVDF hollow fiber membrane”, *Desalination*, **249**, 453 (2009).

3. H.S. Choi and H. H. Park, "Preparation of Higher Reinforced PVDF Hollow Fiber Microfiltration Membrane", *Membrane Journal*, **20**, 320 (2010).
4. J. Mueller and R. H. Davis, "Protein fouling of surface-modified polymeric microfiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **116**, 47 (1996).
5. J. Wei, G. S. Helm, N. Corner-Walker, and X. L. Hou, "Characterization of a non-fouling ultrafiltration membrane", *Desalination*, **192**, 252 (2006).
6. J. H. Choi, J. B. Lee, and I. C. Kim, "Development of MBR system commercialization technology using a membrane with a good fouling resistance", *Membrane Journal*, **18**, 35 (2008).
7. J. F. Hester, P. Banerjee, Y. Y. Won, A. Akthakul, M. H. Acar, and A. M. Mayes, "ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives", *Macromolecules*, **35**, 7652 (2002).
8. Y. C. Chiang, Y. Chang, A. Higuchi, W. Y. Chen, and R. C. Ruaan, "Sulfobetaine-grafted poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes exhibit excellent antifouling property", *J. Membr. Sci.*, **339**, 151 (2009).
9. Y. Chang, Y. J. Shih, R. C. Ruaan, A. Higuchi, W. Y. Chen, and J. Y. Lai, "Preparation of poly (vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surfacecopolymerized poly (ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility", *J. Membr. Sci.*, **309**, 165 (2008).
10. C. Makhoulouf, S. Marais, and S. Roudesli, "Graft copolymerization of acrylic acid onto polyamide fibers", *Surface Science*, **253**, 5521 (2007).
11. A. Bhattacharya and B. N. Misra, "Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767 (2004).
12. E. H. Cho, S. I. Cheong, and J. W. Rhim, "Study on the fouling reduction of the RO membrane by the coating with an anionic polymer", *Membrane Journal*, **22**, 481 (2012).
13. W. Yang and B. Ranby, "Radical Living Graft Polymerization on the Surface of Polymeric Materials", *Macromolecules*, **29**, 3308 (1996).
14. H. Wang, Y. Yin, S. Yang, and C. Li, "Surface modification of polypropylene microporous membrane by grafting acrylic acid using physisorbed initiators method", *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3728 (2009).
15. M. Zhang, Q. T. Nguyen, and Z. Ping, "Hydrophilic modification of poly (vinylidene fluoride) microporous membrane", *J. Membr. Sci.*, **327**, 78 (2009).
16. M. Taniguchi, J. Pieracci, W. A. Samsonoff, and G. Belfort, "UV assisted graft polymerization of synthetic membranes: Mechanistic studies", *Chem. Mater.*, **15**, 3805 (2003).
17. Z. Xu, J. Wang, L. Shen, D. Men, and Y. Xu, "Microporous polypropylene hollow fiber membrane-Part I. Surface modification by the graft polymerization of acrylic acid", *J. Membr. Sci.*, **196**, 221 (1002).