

UV irradiation 및 Plasma treatment를 이용한 PP 중공사막의 친수화에 관한 연구

김현일, 이종화, 김성수, 전배혁*

경희대학교 공과대학 화학공학과, 연세대학교 자동차기술연구소*

Hydrophilization of PP Hollow Fiber Membrane by UV Irradiation and Plasma Treatment

Hyun-il Kim, Jin Ho Kim, Sung Soo Kim

Department of chemical Engineering, Kyung-Hee university,

1. 서론

PP hollow fiber membrane은 일반적으로 TIPS공정을 이용하여 제조되며 우수한 내용매성, 내약품성, 내열성 등이 뛰어난 결정성 고분자를 소재로 하여 막성능이 극히 우수한 다공성 고분자 분리막이라 할 수 있다. 하지만 소재 자체의 강한 소수성 때문에 수처리공정에 적용하고자 할 때에는 친수화 과정이 필요하게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 ethylvinylalcohol(EVOH)을 PP 중공사막의 표면에 코팅하여 일시적으로 친수화를 부여하는 방법을 사용하고 있다. 하지만, 이 방법은 EVOH coating 층이 PP의 표면에 물리적으로 결합이 되어있는 상태이므로 분리막의 수명단축 및 차후 건조 시 수투과를 비롯한 전반적인 성능이 저하될 수 있다는 문제점을 안고 있어 개선이 필요하다.

2. 이론

일반적으로 저온플라즈마 공정은 표면에 여러 polar component를 도입함으로써 처리물질의 부착력을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 표면에서의 다른 기능기와의 상호작용을 위한 기능기 부여, 표면 에너지의 증가, 친수성 또는 소수성의 증가, 표면 가교도를 증가시키는 등의 여러 가지 목적으로 이용되고 있다. PP 중공사막에 코팅한 EVOH는 물리적으로 흡착되어 있는 상태이기 때문에 장기간 사용하였을 때 코팅층이 박리되는 문제점이 있으나, 이를 저온플라즈마 처리함으로써 장기간동안 안정된 물리적 성질을 부여할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 EVOH

coating된 PP 중공사막의 성능 및 coating layer의 부착성을 향상시키기 위하여 저온플라즈마 처리하였으며 이의 영향을 투과유량에 따른 수투과 및 투과 압력의 변화, 그리고 표면구조 변화를 통해 알아보았다.

고분자 표면에 UV light를 조사하면 chain scission, radical formation 등의 여러 가지 반응이 일어나게 되는데 이 때 형성된 radical들은 공기중의 물이나 산소 등과 반응하거나 혹은 고분자 자체적으로 intermolecular 및 intramolecular crosslinking을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 가교화 반응들은 내용매성을 증가시키거나 팽윤도를 감소시키는 결과를 가져오게 된다. 본 실험에서는 PP 중공사막의 표면에 coating된 EVOH의 표면을 UV 조사함으로써 가교를 유도하여 좀더 향상된 물성을 부여하고자 하였으며 위의 플라즈마 처리와 비교 검토하였다.

3. 실험

1) 저온플라즈마 처리

본 실험에 사용된 플라즈마 처리 장치는 내경이 190mm이고 길이가 700mm인 tubular type의 reactor에 external moving electrodes를 사용하였으며 플라즈마 형성에 필요한 에너지를 공급하기 위해 advanced energy industries 사의 RF power supply (RFX 600 generator, 13.56MHz)와 matching network를 이용하였다. 플라즈마 처리조건은 공급 power를 10W, gas flow rate를 0.6 cm³/min으로 일정하게 유지하였다.

2) UV 조사

UV-grafting 반응에 사용한 UV lamp는 Oriol 社의 350 W 고압수은 램프를 사용하였으며 sample과의 거리는 18cm로 일정하게 유지하였으며 PP 중공사막의 양면을 각각 처리하였다. 또한, 고분자 표면에서의 UV 광조사에 의한 활성도를 높이기 위해 표면에 benzophenone을 분산시켰다.

3) 분리막의 성능측정

분리막의 성능측정은 PP 중공사막 50가닥을 acryl tube에 module을 제작하여 실험하였으며 침지형태로 실험하였다. 투과용매는 증류수를 사용하였으며 1 시간간격으로 수투과도의 변화를 관찰하였다. 투과 유량을 7~380LMH까지 변화시켜 가며 이의 영향을 살펴보았으며 수투과도 측정이 끝난 분리막을 overnight 동안 건조한 후 다시 그 성능을 측정하여 EVOH 코팅층이 박리 혹은 팽윤에 의한 변형으로 인한 수투과도의 변화를 관찰하였다.

4. 결과 및 토론

1) 투과유량에 따른 성능의 변화

분리막을 통한 투과 유량에 따른 성능의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 투과 유량이 증가함에 따라 시간에 따른 투과도의 감소폭이 심하게 나타났다. 이는 투과 유량이 증가하면 EVOH coating층의 박리 현상 및 변형에 의한 기공막힘이 가속화되기 때문이며 이는 분리막의 표면 image를 SEM을 통해 관찰할 수 있었다. 이러한 투과도의 감소는 EVOH coating층의 가교도를 증가시킴으로써 줄일 수 있는데 플라즈마 처리를 이용하여 표면개질한 sample에 대한 결과를 Fig. 1의 (b)에 나타내었다. 플라즈마 처리하지 않은 경우와 비교하여 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

2) 표면처리 방법에 따른 성능의 비교

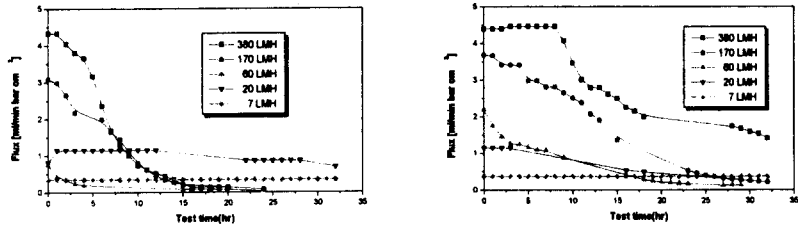
EVOH coating층의 가교도를 증가시키기 위한 방법으로는 여러 가지 방법이 있으며 이 중에서 UV 조사와 플라즈마 처리를 이용한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 플라즈마 처리의 경우에 가장 안정된 성능을 보여주었으며 UV 조사는 EVOH coating만 한 경우보다 약간 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

3) 건조 전후의 성능변화

20일까지 각 기간별로 증류수에 침지 시킨 다음 건조시켜 다시 수투과도를 측정된 결과를 표 1에 나타내었다. 수투과 및 흡입압력의 변화가 관찰되었으며 플라즈마 처리한 경우에 수투과도의 감소가 거의 없었다. 20일이 지난 후에는 건조후의 성능을 살펴본 결과 EVOH coating only의 경우 플라즈마 처리한 경우보다 더 높은 흡입압력을 나타내었다. 이는 EVOH coating된 증공사막의 경우 수투과에 의해 coating 층이 박리되어 떨어져 나갔기 때문에 수투과가 감소하는 결과를 가져온 것으로 추정되며 플라즈마 처리를 해줌에 따라 이러한 현상을 줄일 수 있었던 것으로 판단된다.

표.1 건조에 따른 EVOH coating된 PP 증공사막의 성능의 변화

Test time(day) Membrane	0	10	15	20
EVOH coating only	0.42	0.42	0.42	0.13
EVOH coating followed by plasma treatment	0.46	0.46	0.46	0.31



a) EVOH coating only b)EVOH coating followed by plasma treatment
 Fig. 1 분리막을 통한 투과유량에 따른 성능의 변화

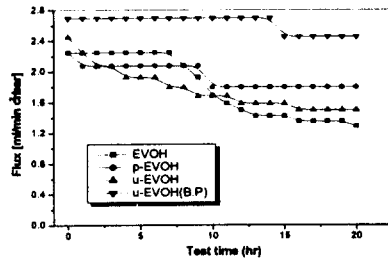


Fig. 2 표면개질 방법에 따른 성능의 변화

5. 참고문헌

1. C. M. Chan, "Polymer surface modification and characterization", Hanser Publishers, Munich Vienna New York, (1994).
2. H. Yasuda, "Plasma polymerization", Academic Press, (1985).
3. J. Kamo, T. Hirai, H. Takahashi, K. Kondo, "Porous polyethylene hollow fiber membrane of large pore diameter, production process thereof, and hydrophilized porous polyethylene hollow fiber membranes" U.S. Patent 5,294,338 (1994)