

## 친수화된 poly(vinylidene fluoride)막의 표면 전하에 따른 영향

한만재, Garry Baroña, 김한승, 정범석  
명지대학교 환경생명공학과

### Effect of surface charge on hydrophilically modified poly(vinylidene fluoride) membrane for microfiltration

Man Jae Han, Garry Baroña, Hanseung Kim, Bumsuk Jung  
Department of Environmental Engineering and Biotechnology, Myongji University

#### 1. Introduction

Membrane fouling 은 microfiltration에서 공정저해 요인들 중 하나이다. Fouling의 원인으로는 membrane과 foulant 사이의 소수성 및 전기적 물리 현상 등을 말할 수 있다. [1-3] 본 실험에서는 화학물질 및 부식물에 뛰어난 내성을 가지고 있는 소수성 Poly(vinylidene fluoride) 다공성막을 화학적 개질 과정 (defluorination, sulfonation) 을 통해 친수화 시켰으며, 친수화된 PVDF막 표면 전하가 fouling 현상에 미치는 영향을 연구하였다.

#### 2. Experiment

##### 2.1. 탈불소화 및 술폰화를 이용한 막 표면의 개질

소수성의 PVDF막들을 각각 다른 농도의 30%(v/v) alcoholic KOH 용액에 60°C에서 1시간동안 반응 시킨 후 3차 증류수를 이용하여 24시간 동안 세척하였다. 그 후, defluorinated membrane을 순수한 1,4-dioxane에 1분동안 담근뒤 10%(v/v) chlorosulfonic acid 와 90%(v/v) 1,4-dioxane 이 혼합된 용액에 40°C에서 19시간 동안 반응 시켰다. 표면에 과잉 함유된 산을 제거하기 위하여 1,4-dioxane으로 세척한 후, 24시간동안 3차 증류수를 이용하여 세척하였다.

##### 2.2. X-ray photoelectron spectroscopy 분석

표면 개질된 막의 화학성분을 분석하기 위하여 X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS)를 이용하였다.

### 2.3. Membrane의 surface charge 분석

순수 PVDF 막 표면과 개질된 막 표면의 zeta potential를 분석하기 위해 streaming potential을 이용하였다.

### 2.4 Fouling test

Fouling 실험은 Polystyrene latex solution을 이용하여 수행되었으며 Particle size는  $0.1\mu\text{m}$  이고  $-24.71\text{mV}$ 의 전하를 띄고 있다. latex solution 5 (mg/l)를 3차 증류수에 녹인후 NaOH를 이용하여 pH7로 적정하였다.

## 3. Results and discussion

### 3.1. 표면 개질

기존의 막과 개질 후의 막 표면의 성분 분석과 degree of substitution을 Table 1에 명시하였다. 술폰화 전과 후의 막 표면의 degree of substitution에 따른 술폰기의 spectra의 변화는 그림. 1에서 관찰할 수 있다. 술폰기의 binding energy인 168.8 eV에서 DS가 증가된 막일 수록 술폰기의 intensity 증가를 볼 수 있다.

Table 1

Degree of substitution에 따른 개질 전 막과 개질 후 막 표면의 성분분석

	$C_1S$	$O_1S$	$F_1S$	$S_2P$	F/C	DS(%)
PVDF-0	48.84	0.00	51.16	0.00	2.1	0
PVDF-1	50.28	1.77	47.87	0.08	1.9	0.32
PVDF-2	53.6	4.12	41.94	0.34	1.57	1.27
PVDF-3	54.53	5.99	38.92	0.57	1.43	2.09
PVDF-4	55.48	7.28	36.4	0.83	1.31	2.99

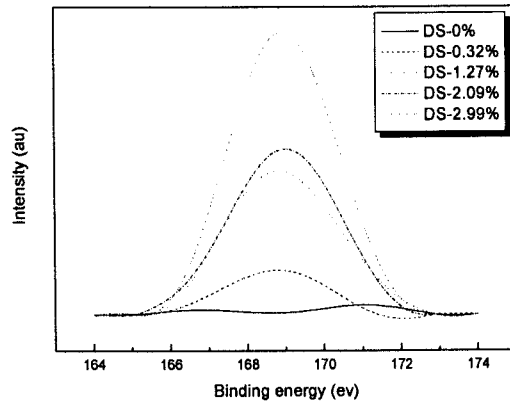


Fig. 1. 막의 degree of substitution에 따른 sulfur intensity의 변화

### 3.2. Membrane의 surface charge 분석

pristine막과 개질된 막의 pH에 따른 zeta potential값을 streaming potential을 이용하여 측정하였다. 그림. 2에서 볼 수 있듯이 모든 막들은 pH가 증가함에 따라 전하량의 절대값이 증가하였으며, 모든 pH 범위에서는 개질된 막의 전하량이 기존의 막보다 음전하를 띠었다. 또한, pH 6 - 11 범위에서는 DS가 증가 할수록 음전하량이 증가하는 결과를 보였다. 특히, pH 11에서 개질전 막의 전하량(-5.92mV)과 개질후 막의 전하량(-25.14mV)을 비교하면 약 4배정도의 차이를 보였다.

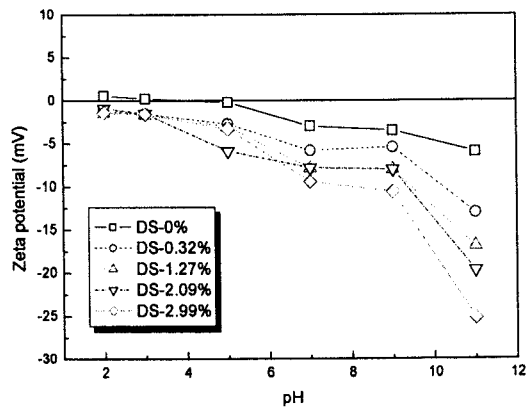


Fig. 2. pH에 따른 pristine막과 개질된막의 전하량 변화

### 3.3 Fouling test

음전하를 띄고 있는 polystyrene latex suspension을 이용하여 개질된 막의 fouling 의 영향을 고정된 flux 조건하에 수행되어졌다. 시간이 지남에 따라 particle의 pore blocking 및 cake층 형성에 의해 flux가 감소함을 볼수 있다. 또한, 개질된 막의 flux 감소율이 순수한 막의 flux 감소율보다 적음을 보였다. 이러한 현상은 Foulant의 크기가 막 기공의 크기보다 작음에도 불구하고 개질된 막 표면과 전하를 띄고 있는 particle사이의 전기적 반발력의 영향으로 해석 할 수 있다.

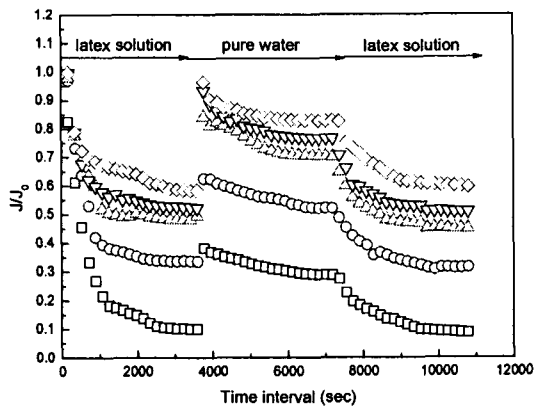


Fig. 3. 개질된 막의 시간에 따른 flux 변화량 ; J : polystyrene latex suspension(5ppm)의 fouling flux,  $J_0$  : fixed flux (2000LMH); pristine PVDF (□), 0.32% 개질된 PVDF (○) 1.27% 개질된 PVDF (△), 2.09% 개질된 PVDF (▽), 2.99% 개질된 PVDF (◇)

## 4. Conclusion

본 연구에서는 화학적인 개질을 통하여 소수성의 PVDF막을 친수화 시켰다. 또한, XPS분석을 통하여 개질된 막 표면의 sulfur group 이 증가함을 알 수 있었으며, 그에 따른 개질된 막의 친수화 정도 및 막 표면 전하량의 영향을 연구하였다. Surface charge density가 증가할 수록 water flux, water uptake는 증가 하였으며, fouling은 막 표면과 foulant 사이의 전기적 반발력이 커지면서 감소하였다.

## 5. Reference

1. Garry Nathaniel B. Baroña, Bong Jun Cha, Bumsuk Jung, "Negatively charged poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation", *Journal of Membrane Science*, 290, 46-54 (2007)
2. B. Jung, "Preparation of hydrophilic polyacrylonitrile blend membranes for ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, 229, 129-136 (2004)
3. D. Elzo, I. Huisman, E. Middelink, V. Gekas, "Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process", *Colloids and Surface*, 138, 145-159 (1998)
4. Jeong pil Shin, Bong Jun Chang, Jeong Hoon Kim, Soo Bok Lee, Dong Hack Suh, "Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes", *Journal of Membrane Science*, 251, 247-254 (2005)